UTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS — USP
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

DECAIMENTO DO POTENCIAL DE SUPERFÍCIE EM MONOCRISTAIS DE NAFTALENO

JOSÉ ALBERTO GIACOMETTI

Dissertação apresentada ao Depto. de Física e Ciência dos Materiais, para obtenção do título de Mestre em FÍSICA

Orientador:

Prof. Dr. MILTON SOARES DE CAMPOS

SÃO CARLOS

agosto, 1977

DECAIMENTO DO POTENCIAL DE SUPERFÍCIE EM MONOCRISTAIS DE NAFTALENO

José Alberto Giacometti

Trabalho apresentado ao Instituto de Física e Química de São Carlos, USP, para obtenção do título de Mestre em Física

Orientador:

Prof.Dr.Milton Soares de Campos

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS

- 1 9 7 7 -

Dedico esta dissertação à minha
esposa e
meus pais

Este trabalho foi realizado com o apoio financeiro da FAPESP e do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico.

I N D I C E

Resumo..... I
Abstract..... II
Agradecimentos..... III

CAPÍTULO I
I.1 Objetivos do trabalho..... 1
I.2 Semicondutores orgânicos..... 4
I.3 Cargas espaciais..... 6
I.4 Mobilidade de portadores..... 8
I.5 Descarga corona..... 11

CAPÍTULO II
II.1 Preparação das amostras..... 13
II.2 Sistemas de medidas..... 16
II.2.1 Sistema para descarga corona..... 18
II.2.2 Medida do potencial de superfície..... 21
II.2.3 Teoria para medida do potencial..... 25
II.2.4 Calibração do sistema de medidas..... 28
II.2.5 Medidas de corrente termo estimuladas..... 30

CAPÍTULO III - MODELO TEÓRICO..... 32
III.1 Cálculo de Rudenko..... 33
III.1.1 Dielétrico sem armadilhas..... 38
III.1.2 Dielétrico com armadilhas..... 42
III.2 Cálculo de Reiser e colaboradores..... 52

CAPÍTULO IV
IV.1 Medidas de decaimento..... 56
IV.1.1 Uniformidade da deposição das cargas..... 56
IV.1.2 Reprodutibilidade das medidas..... 57
IV.1.3 Considerações gerais sobre os decaimentos.. 58
IV.1.4 Análise teórica..... 61
IV.1.5 Ajuste do modelo teórico..... 62
IV.1.6 Efeito de impurezas na mobilidade..... 69
IV.1.7 Medidas para identificação dos portadores.. 70

IV.1.8 Medidas da mobilidade em função da temperatura..... 72
IV.1.9 Resultados da aplicação do cálculo aproximado de Reiser..... 73

IV.2 Medidas de Corrente Termo Estimuladas..... 75
IV.2.1 Considerações gerais..... 75
IV.2.2 Determinação da profundidade energética das armadilhas..... 79
IV.2.3 Profundidade energética em função do tempo de armazenamento da amostra carregada..... 81

CAPÍTULO V - DISCUSSÃO E CONCLUSÕES..... 83

V.1 Medidas de decaimento..... 83
V.2 Contribuição da difusão no movimento dos portadores. 85
V.3 Validade da aplicação do modelo teórico..... 88
V.4 Cálculo da seção de captura..... 91
V.5 Resumo geral..... 93

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... 94

BIBLIOGRAFIA..... 95

RESUMO

Usando a técnica de decaimento do potencial de superfície e de correntes termo estimuladas, foi investigado em cristais de naftaleno, o movimento de cargas elétricas injetadas por uma descarga corona. Os resultados obtidos nas medidas de decaimento, foram explicados satisfatoriamente usando um modelo teórico de transporte de cargas, na presença de armadilhas rasas e profundas. A partir desse modelo foram calculadas; a mobilidade modulada dos portadores, o tempo de captura das armadilhas profundas e estimada a sua seção de captura. Nas medidas de corrente termoestimuladas, foram identificadas as armadilhas rasas e profundas e determinada as suas profundidades energéticas.

ABSTRACT

Using the method of surface potential decay, and thermal stimulated currents, it was possible to study the motion of electrical charges, injected in naphthalene single crystals , by a negative corona discharge in the air. The results obtained in the measurements of the decay, were explained by using a theoretical model of transport of charges in the presence of shallow and deep traps. With the help of this model, the trap modulated mobility of the carriers, the trapping time of the deep traps, and the capture cross section were calculated. In the measurements of thermal stimulated currents, it was possible to identify the deep and shallow traps and also to calculate their activation energies.

AGRADECIMENTOS

Meus agradecimentos para:

Dr.Milton S.de Campos por ter proposto a idéia fundamental, orientado e dado o seu apoio durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao grupo de Eletretos do Departamento de Física: professores René, Guilherme, Gross e Carrano, que sempre sanaram as minhas dúvidas e colaboraram para que esse trabalho fôsse realizado da melhor maneira possível.

Também agradeço a Luiz Nunes por ter realizado os cálculos teóricos desta dissertação.

Aos amigos: Mergulhão, Gatão, Faria e Pablo, que sempre me acompanharam durante a minha formação.

Pillegi, Paulinho, Loreni e Sanches pela amizade e por terem colaborado na elaboração dessa dissertação.

Todos os professores deste Instituto que foram os responsáveis pela minha formação acadêmica.

Todos os técnicos e funcionários deste Departamento que prestaram seus serviços profissionais.

CONTRIBUIÇÕES ORIGINAIS

1- aplicação do método de descarga corona a cristais moleculares;

2- cálculo da mobilidade modulada;

3- identificação dos portadores responsáveis pelo decaimento do potencial;

4- cálculo da profundidade energética das armadilhas.

CAPÍTULO I

I.1 OBJETIVOS DO TRABALHO

Mott e Gurney[1] propuseram que a carga produzida na superfície de um dielétrico por descargas elétricas, é resultante da captura de portadores em armadilhas do material. Apesar de investigações de cargas superficiais usando os mais diferentes processos, como a técnica de figuras de Lichtenberg[2], e mais recentemente trabalhos de Perlman[3], não foi obtida nenhuma evidência direta do processo de captura.

O estudo do decaimento do potencial de superfície em função do tempo, mostrou ser uma ferramenta muito poderosa na investigação do comportamento de cargas superficiais em dielétricos e dos processos de transporte de cargas elétricas em isolantes de baixa condutividade. Para obter o decaimento do potencial da superfície, o procedimento usual é carregar o isolante numa das suas faces por uma descarga corona[4]. A face oposta à da descarga normalmente é colocada sobre um eletrodo ligado à terra, enquanto que o lado carregado, sem eletrodo, é exposto a uma prova eletrostática, para que a voltagem seja medida. Neste método a grandeza medida é a diferença de potencial nas amostras em circuito aberto. Do fato de que, após o processo de carga, os portadores são injetados no material pela superfície livre, com a consequente diminuição do potencial de superfície em função do tempo, pode-se em princípio, determinar o parâmetro que controla o deslocamento dos portadores na amostra, ou seja, a mobilidade. Nos bons isolantes devido a baixa mobilidade e efeito das armadilhas, o decaimento do potencial em função do tempo geralmente é lento e a partir da forma dessa variação, pode-se conjeturar sobre o movimento dos portadores e a natureza das armadilhas.

A mobilidade poderá ser determinada, a priori, pela derivada do decaimento inicial, desde que experimentalmente seja possível depositar a carga "instantaneamente" e medir o potencial logo após a deposição. Outra maneira que pode ser usada com sucesso em materiais em que a captura por armadilhas é desprezível,

como é o caso do selenio[5], é ajustar às curvas experimentais de decaimento o modelo teórico, determina-se assim o único parâmetro que é a mobilidade. Entretanto se o material apresenta efeitos de armadilhas é difícil de fazer o ajuste, pois além dos modelos teóricos apresentarem soluções muito complexas é ainda também mais difícil ajustar as condições da teoria às condições experimentais.

Tal técnica será utilizada em nosso trabalho, onde procuraremos verificar se o comportamento da carga superficial em monocristais de naftaleno, é consistente com um processo de captura das cargas por armadilhas. Para isso o potencial de superfície será medido em função do tempo e da temperatura, usando a técnica de indução[6]. Para verificar que os ions negativos provenientes da descarga negativa no ar, não retem seus eletrons, e que estes provavelmente são injetados no material, será usado argônio e nitrogênio, pois uma descarga nesses gases produz somente eletrons livres[7].

A profundidade energética das armadilhas, será determinada a partir das medidas de corrente termo estimuladas, de amostras previamente carregadas por descarga corona. Para o cálculo da energia será usado o método descrito no trabalho de Nicholas e Woods[8], de subida inicial da corrente, em função da temperatura. Procuraremos também calcular sua seção transversal de captura.

Nosso objetivo também será o cálculo da mobilidade modulada dos portadores assim como suas possíveis dependências com o campo elétrico e temperatura. É importante salientar que essa técnica de descarga corona e consequente medida de variação do potencial da superfície para cálculo da mobilidade está sendo empregada pela primeira vez em semicondutores orgânicos. Tal fato foi ressaltado em Congresso do Institute of Electrical and Electronics Engineers, realizado em Chicago (USA) em Outubro de 1976, onde parte dos resultados desta dissertação foram apresentados.

Nos tópicos seguintes deste capítulo faremos um apanhado resumido de alguns itens que julgamos importante, para que

o leitor não familiarizado com o campo, possa ter facilidade para entender o nosso trabalho.

No capítulo II são descritas as técnicas experimentais utilizadas. No III os modelos teóricos que serão empregados. Os capítulos IV e V, são reservados para os resultados obtidos e as conclusões finais do trabalho.

I.2 SEMICONDUTORES ORGÂNICOS

Os cristais moleculares caracterizam-se por uma energia de rede relativamente pequena, sendo a força de ligação entre as moléculas do tipo van der Waals. Essas características limitam o número de materiais orgânicos que permitem a obtenção de monocristais. No caso do naftaleno, há a formação de cristais do tipo monoclinico, com duas moléculas em cada célula unitária, como é mostrado na figura I.1.

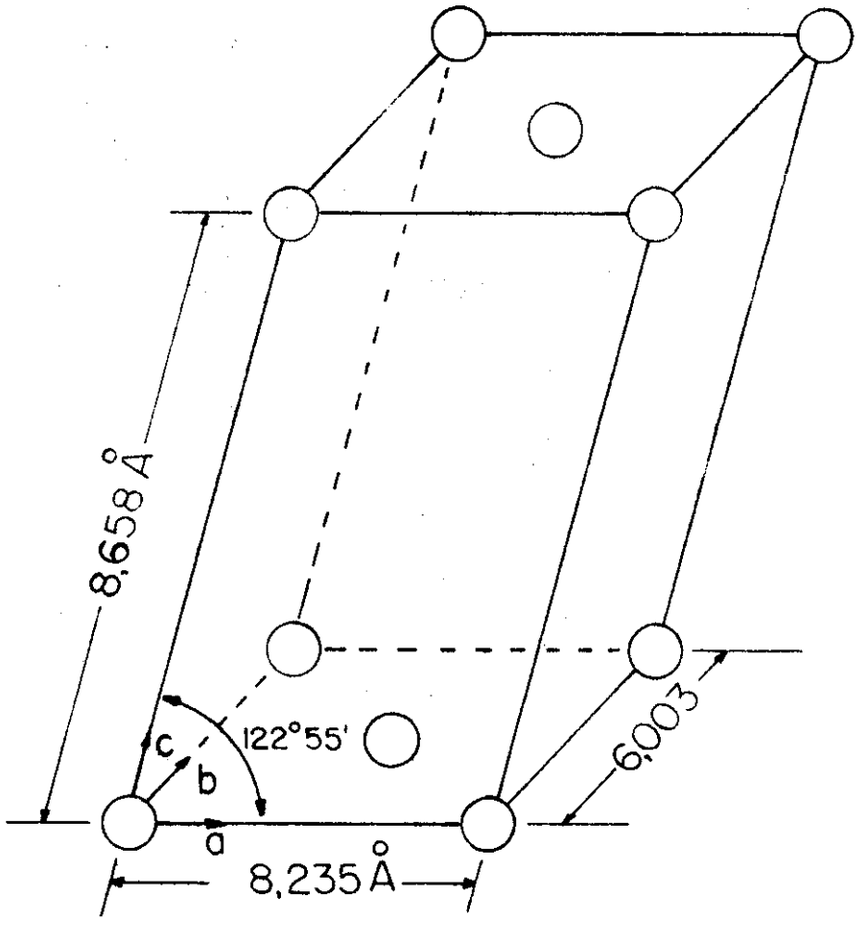

Fig.I.1 Célula unitária do naftaleno. Cada esfera representa uma molécula.

Na temperatura ambiente as condutividades caracteristicas dos metais é da ordem de 10^4 a $10^6 \Omega^{-1} cm^{-1}$, para os materiais isolantes entre 10^{-22} a $10^{-10} \Omega^{-1} cm^{-1}$ e para os semicondutores entre 10^{-9} a $10^3 \Omega^{-1} cm^{-1}$. Entretanto os orgânicos como o antraceno e naftaleno, cujas condutividades são da ordem de $10^{-18} \Omega^{-1} cm^{-1}$ são considerados como semicondutores orgânicos. Isso porque seu comportamento se aproxima de um semicondutor normal sendo uma de suas semelhanças a dependência exponencial da condutividade com a temperatura[9,10].

Grandes esforços tem sido feitos para esclarecer os mecanismos físicos responsáveis pelos efeitos de condução em orgânicos, que é ainda um problema em aberto. Muitos autores tem usado os modelos de tunelamento e "hopping", pelas barreiras de potenciais, para explicar como num cristal orgânico os portadores passam de uma molécula para sua vizinha. Essas investigações tem-se restringido a substâncias que possuem estrutura simples e conhecida, possíveis de serem obtidas com certo grau de pureza e na forma de monocristais. Por essas razões tem sido muito usado o antraceno e o naftaleno.

Uma das grandes dificuldades em semicondutores orgânicos é também explicar o significado de E na expressão da condutividade $\sigma=\sigma_0 \exp(-E/kT)$. Isso porque os valores encontrados para E são muito diferentes da banda de energia. Para o naftaleno foi mostrado que é válido supor o modelo de bandas, mas o valor da banda é muito estreito e da ordem de kT conforme foi encontrado por Katz, Rice, Choi e Jortner[11].

I.3 CARGAS ESPACIAIS

Efeitos de correntes limitadas por cargas espaciais (SCLC) são importantes no estudo de cargas elétricas em dielétricos em geral, pois os portadores injetados são independentes do processo de geração e dependerá somente do seu transporte e captura por armadilhas.

Usando-se contatos ohmicos, a relação corrente-voltagem é linear para baixos campos e não linear para altos valores de campo elétrico aplicado na amostra. Este comportamento é devido principalmente a dois efeitos.

a) Para valores altos da densidade de corrente, que corresponde a altos campos, existirá uma concentração relativamente grande de portadores junto ao eletrodo coletor. Estes portadores em trânsito geram uma carga espacial, que corresponde em exata analogia as cargas espaciais encontradas em diodos a vácuo.

b) A outra causa é devida a existência de armadilhas no material. Elas são devidas principalmente a impurezas, defeitos da rede cristalina, falhas de estrutura,etc., e dão origem a centros de captura de eletrons ou buracos. Nos cristais orgânicos esses centros geralmente correspondem a uma variação localizada do potencial da rede, dando origem a um poço de potencial e podem estar localizadas em toda a banda de energia, entre a banda de condução e a de valência. Elas podem ser classificadas como profundas ou rasas, sendo várias as definições utilizadas para distingui-las. Se a distância do nível de energia da armadilha ao fundo da banda de condução é grande comparado a kT, são classificadas como profundas e caso contrário em rasas. Uma outra maneira, talvez mais conveniente, é considerar que uma armadilha é profunda quando um portador capturado não é liberado durante o tempo de medida, e será rasa quando liberar o portador.

O efeito principal das armadilhas rasas é reduzir a mobilidade dos portadores, pois tem-se uma captura temporária,

reduzindo a velocidade média de cada portador. O efeito das profundas, será reter os portadores tornando a amostra carregada mesmo longo tempo após a injeção das cargas.

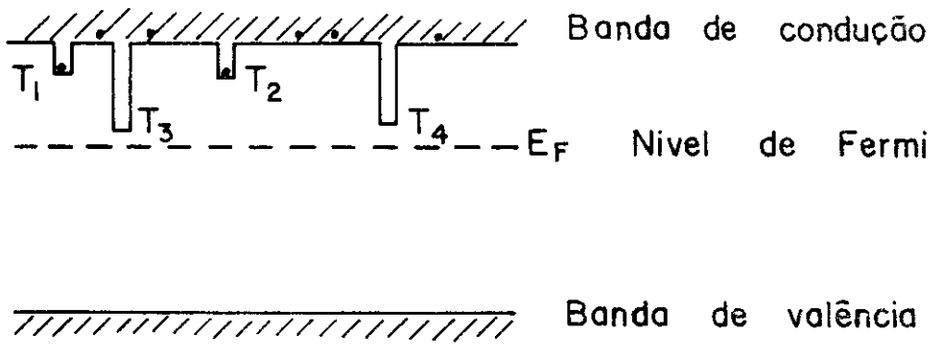

Fig.I.2 Diagrama dos níveis de energia de um semicondutor com armadilhas. As armadilhas T_1 eT_2 podem ser rasas, enquanto que T_3 e T_4 são mais profundas.

I.4 MOBILIDADE DE PORTADORES

O transporte de eletrons e buracos nos isolantes é muito semelhante ao transporte nos semicondutores e metais. Por outro lado, há vários fatores importantes nos isolantes que estão ausentes nos semicondutores e metais, ou que desempenham um papel menos importante. Entre eles, há o espalhamento por fonons, efeitos de bandas estreitas como no caso do naftaleno e efeitos de armadilhas. Um estudo detalhado desses processos é encontrado no livro de Lyons e Gutmann[12].

Uma das maneiras de considerar o efeito das armadilhas rasas, é definir uma mobilidade modulada μ que representa a velocidade média do movimento das cargas num campo elétrico. Supondo que o portador fica uma fração θ de sua vida caminhando livremente e $(1-\theta)$ preso na armadilha, isso significa dizer que num dado instante a mesma fração numérica θ dos portadores estão livres. Consequentemente a mobilidade é reduzida pela fração θ em relação a mobilidade μ_o que teria um portador que percorresse livremente a amostra. Deste fato tem-se que a mobilidade medida em amostras nas quais é considerada a presença de armadilhas rasas, é a mobilidade modulada por essas armadilhas, e relacionada com a mobilidade livre pela relação

$$\mu=\mu_o\theta \qquad (I.1)$$

Entretanto na presença de armadilhas profundas, não se pode falar de velocidade modulada, pois neste caso o portador se desloca uma certa distância na direção do campo elétrico E e então é capturado, não sendo liberado durante o processo de medida. A quantidade experimental aqui, é a distância média ω que o portador percorre durante sua vida livre. Esta distância é chamada "schubweg" e relaciona-se ao tempo de captura T_t pela relação

$$\omega= \mu_o E T_t \qquad (I.2)$$

Na presença de ambos os tipos de armadilhas, os portadores se movem em um equilíbrio térmico com as rasas, até que sejam imobilizados nas profundas, ou eliminados da amostra. Neste caso, a mobilidade será a modulada e o tempo de captura T_t terá também a contribuição da fração de tempo em que os portadores são imobilizados nas armadilhas rasas. Neste caso também poderemos determinar o "Schubweg" pela relação:

$$\omega = \mu \; E \; T_t \qquad (I.3)$$

Uma das técnicas utilizadas para a medida da mobilidade, é a medida do "tempo de voo" dos portadores na amostra[13]. O cristal é colocado entre dois contatos bloqueantes, aos quais é aplicado uma tensão contínua V. Um pulso de portadores é produzido por um pulso de luz, ou por um feixe de elétrons. Do instante em que o pulso de portadores gerados começa a se mover, até que alcance o eletrodo oposto, a corrente elétrica ficará constante. Alcançando o eletrodo, os portadores saem do cristal iniciando uma variação na forma da corrente, ficando então determinado o tempo gasto para percorrer a amostra. Esse tempo t_T é chamado de "tempo de voo" e é relacionado com a mobilidade e a espessura L da amostra por:

$$\mu_o = \frac{L^2}{t_T V} \qquad (I.4)$$

Se o efeito das armadilhas é desprezível, o pulso inicial injetado não é deformado. Entretanto se o efeito é importante, o pulso detetado será muito deformado, sendo difícil determinar o instante em que a corrente começou a variar. No caso de altas concentrações de armadilhas, esta técnica dificilmente poderá ser usada. Nesses materiais torna-se necessário usar outros métodos de medidas, como por exemplo, a técnica do movimento dos portadores injetados devido ao campo elétrico da própria carga espacial. Um estudo detalhado das várias técnicas empregadas na determinação

de mobilidades em cristais, pode ser encontrado no livro de R. Williams[14].

I.5 DESCARGA CORONA

Para a deposição de cargas nas superfícies das amostras, os métodos atualmente mais utilizados são o bombardeamento por um feixe de eletrons no vácuo[15] e a descarga corona[16], que foi empregado em nosso trabalho. A descarga corona é produzida num gás devido aos campos elétricos altamente elevados que se conseguem nas vizinhas de pontas metálicas, chegando a ionizar o gás. Colocando-se adequadamente o isolante próximo da ponta, é possível levar os ions gerados até a superfície da amostra que se deseja carregar.

Gases em geral praticamente não contém ions ou eletrons livres quando em condições normais, e por isso quando um potencial elétrico moderado é aplicado entre dois eletrodos imersos em um gás, a corrente elétrica que flui entre eles é praticamente nula. Por outro lado, se esse potencial é aumentado suficientemente para que haja ionização do gás e um aumento de condutividade, há a passagem do estado de isolante para um estado de condução elétrica que é chamada "descarga elétrica" no gás. Devido aos vários tipos possíveis de ionização, as descargas apresentam várias características diferentes, por exemplo, faíscas, descargas luminosas e coronas.

Na descarga corona, o processo predominante de produção de ions, é a ionização das moléculas por impacto de eletrons livres, acelerados pelo campo elétrico aplicado. Investigações de Townsend[17] sobre a ionização de gases por eletrons mostraram ser válido o conceito de avalanche de eletrons, em que cada eletron livre existente vai gerar novos pares eletrons-ions positivos por ionização de impacto. Entretanto para que esse processo ocorra, os eletrons aceleradosdeverão ter uma certa quantidade mínima de energia, para poder ionizar uma molécula ou um átomo. Essa energia é chamada energia de ionização e para a maioria dos átomos e moléculas, varia entre 10 a 25eV.

Além do fato dos eletrons possuirem um grande po -

der de ionização, eles também têm a propriedade de serem capturados por vários tipos de moléculas e átomos formando ions negativos (electron attachment). Gases que possuem uma grande afinidade por eletrons vão agir, durante a descarga, como armadilhas para os eletrons. Como exemplo de gases com grande afinidade por elétrons, citamos o cloro, oxigênio, tetracloreto de carbono, dióxido de enxofre, etc. Entretanto em gases como nitrogênio, argônio, neônio e hélio que não possuem afinidade por eletrons, não haverá a formação de ions negativos. Portanto nesses gases, uma descarga negativa somente produzirá eletrons livres[7].

Uma descarga corona negativa ou positiva pode ser obtida, usando-se um eletrodo em forma de ponta, um fio fino ou bordas afiadas ao qual se aplica uma voltagem suficientemente alta, para criar um alto campo elétrico perto desse eletrodo, que irá transferir a energia mínima necessária para que os eletrons ionizem o gás por impacto. Distinções entre corona positivas e negativas, foi observada por vários pesquisadores; Zeleny[18] descreve a aparência dessas descargas, sendo que a corona positiva aparece como um brilho difuso e sem movimento perto do eletrodo da corona, enquanto que a corona negativa aparece como um brilho localizado exatamente sobre o eletrodo, espalhando-se em forma de uma fonte numa região da ordem de milimetros.

Vários pesquisadores supõem que no ar, o ion produzido por uma descarga negativa é O_2^-. Entretanto Sahin[19], analisou com medidas espectroscópicas de massa, os constituintes gerados pela descarga no ar, e encontrou que os íons CO_3^- aparecem em maior quantidade.

CAPÍTULO II
TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo faremos um apanhado geral dos sistemas experimentais e técnicas utilizadas no decorrer do trabalho.

II.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Monocristais de naftaleno podem ser crescidos utilizando-se técnicas de solução, fusão e solidificação lenta, a partir do vapor e por técnica de solidificação lenta, utilizando um germen monocristalino, análogo aos métodos empregados para a obtenção de cristais iônicos. Várias são as citações bibliográficas referentes à obtenção desses monocristais, como por exemplo, Lipset[20], Sangster e Irvine[21], Yun e Beyer[22], Datt e Verma[23], Mark[24]. Entretanto esses processos são relativamente complicados, além de fornecerem cristais com dimensões bastante reduzidas.

Em nossas medidas preferimos usar amostras crescidas pela técnica de fusão, descrita por Dias Tavares[25] e já utilizada em nosso Laboratório por Mascarenhas[26] e M.Campos[27,28]. Esse método além de ser extremamente simples tem a vantagem de evitar a impurificação do cristal por solventes, o que pode ocorrer por exemplo no crescimento por solução. Permite também a obtenção de amostras de boa qualidade e com espessura variando entre 0.4 a 0.1cm e área até $6cm^2$; dimensões que não podem ser obtidas usando-se outros métodos. Tem ainda a grande vantagem de fornecer uma série de amostras no mesmo processo de crescimento, o que é muito importante na reprodutibilidade de valores obtidos com amostras diferentes.

Pelo método de Tavares, os monocristais são obtidos usando-se um bequer no qual é fundido o naftaleno. Após a fusão completa do material, o bequer é colocado em um isolante térmico para que o resfriamento seja mais rápido a partir da superfí-

cie. Esse resfriamento faz com que apareçam germens monocristalinos na superfície do líquido, que irão dar origem as placas monocristalinas. Após as placas atingirem as espessuras adequadas , são destacadas nas bordas e o naftaleno ainda líquido é retirado para outro recipiente. Depois disso retira-se a placa superficial deixando-a resfriar muito lentamente, até a temperatura ambiente, colocando-a em um sistema isolado termicamente para que não apareçam defeitos e tensões, evitando-se também que apareçam trincas nas amostras. Esta placa é examinada com luz polarizada e as regiões monocristalinas separadas e usadas posteriormente na preparação das amostras. As dimensões desejadas para cada amostra, são obtidas lixando e polindo com álcool as placas cristalinas.

Os cristais obtidos por esse método sempre apresentam o plano cristalográfico ab coincidente com o plano da superfície do líquido[26]. Isso implica que as amostras obtidas, terão apenas as dimensões do plano cristalográfico ab apreciáveis. Esse fato determinou então, que todas as medidas realizadas nesse trabalho fossem sempre perpendiculares ao plano ab. Todos os cristais foram obtidos usando-se naftaleno adquirido de uma mesma firma comercial, para que pudessemos trabalhar com amostras que supostamente contivessem as mesmas impurezas. Para a purificação desse naftaleno, usamos o processo de várias sublimações, aquecendo o material a temperatura somente necessária para fundi-lo. Observou-se que se a temperatura for muito elevada, o processo de sublimação deixa de ser um processo de purificação[27]. Medidas de corrente limitada por carga espacial[28] realizadas com naftaleno bisublimado mostraram a existência de uma densidade de armadilhas da ordem de 10^{17} cm^{-3}.

Para verificar o efeito de impurezas nas medidas , também foram crescidos monocristais dopados com beta naftol. A técnica de crescimento é também a de Tavares que já foi descrita. Esses monocristais foram obtidos a partir do naftaleno comercial ressublimado, ao qual foi adicionada uma certa quantidade de beta naftol. Medida da concentração de impurezas de beta naftol presentes

nas amostras utilizadas, foi feita utilizando-se o método de absorção ótica, desenvolvido por M.Campos[29]. Também foram utilizadas amostras, crescidas após a purificação por zona, nas quais a quantidade de impurezas químicas é muito menor que as obtidas a partir do naftaleno bi-sublimado. Esses cristais foram gentilmente cedidos pelo Dr.C.Braun do Dartmouth College-USA.

II.2 SISTEMAS DE MEDIDAS

Após a preparação das amostras, é pintado em uma de suas superfícies um eletrodo com tinta de prata, enquanto a outra superfície é mantida livre, sem pintura. Como já foi dito no capítulo anterior, a deposição de cargas na superfície livre, será realizada por uma descarga corona negativa no ar, a temperatura ambiente e umidade controlada.

Vários são os métodos utilizados para a deposição de cargas em dielétricos por descarga corona. Perlman e Creswell [15] descrevem um sistema, em que o eletrodo de corona em forma de faca, é usado para carregar filmes de polímeros, que são deslocados sob essa faca. Esse sistema foi usado para o estudo do armazenamento de cargas, e para a produção de filmes carregados para a aplicação em equipamentos eletro-acústicos. Esse método porém não oferece distribuição de carga bastante uniforme, pois é difícil pensar que a superfície da faca seja totalmente regular e que não existem pontos de descarga que predominem sobre os outros, como ocorre por exemplo com descarga corona quando é utilizado uma série de pontas. Com um eletrodo em forma de ponta colocado diretamente sobre a amostra, Sessler e West[30] observaram que a distribuição das cargas depositadas também não era uniforme. Em trabalhos posteriores[31] foi verificado que colocando uma grade metálica entre o eletrodo e a amostra as deposições eram de uma uniformidade bem melhor. Isso porque, apesar de que em todos os processos utilizados com grade, não seja aplicada tensão na grade, ficando esta sempre aterrada, ela muda a distribuição do campo elétrico local. Isso faz com que os ions provenientes da descarga corona se distribuam de forma uniforme sobre a superfície da amostra. Apesar do uso da grade ter sido redescoberto por Murphy para polímeros, a grade já havia sido utilizada anteriormente por R. Williams[32].

Nas medidas realizadas neste trabalho foi usado o sistema com eletrodo em forma de ponta e a grade. Conforme foi pos

sível observar no decorrer do trabalho a deposição foi bastante uniforme, além do que com esse método foi possível controlar o fluxo de deposição.

II.2.1 Sistema para descarga corona

O sistema para descarga corona é montado dentro de um criostato de forma cilindrica com 11,5cm de altura de 12,5 de diâmetro. No interior do criostato é colocado um suporte para a amostra, através do qual é possível variar a temperatura por uma resistência elétrica. O sistema permite também medidas a diferentes temperaturas mantidas constantes, desde que a parte inferior do criostato seja colocada em um banho térmico a temperatura desejada. Na figura II.1 é mostrado o criostato detalhado onde pode ser vista a posição da amostra sobre o suporte, e todos os mecanismos necessários para a realização da descarga corona e medida do potencial.

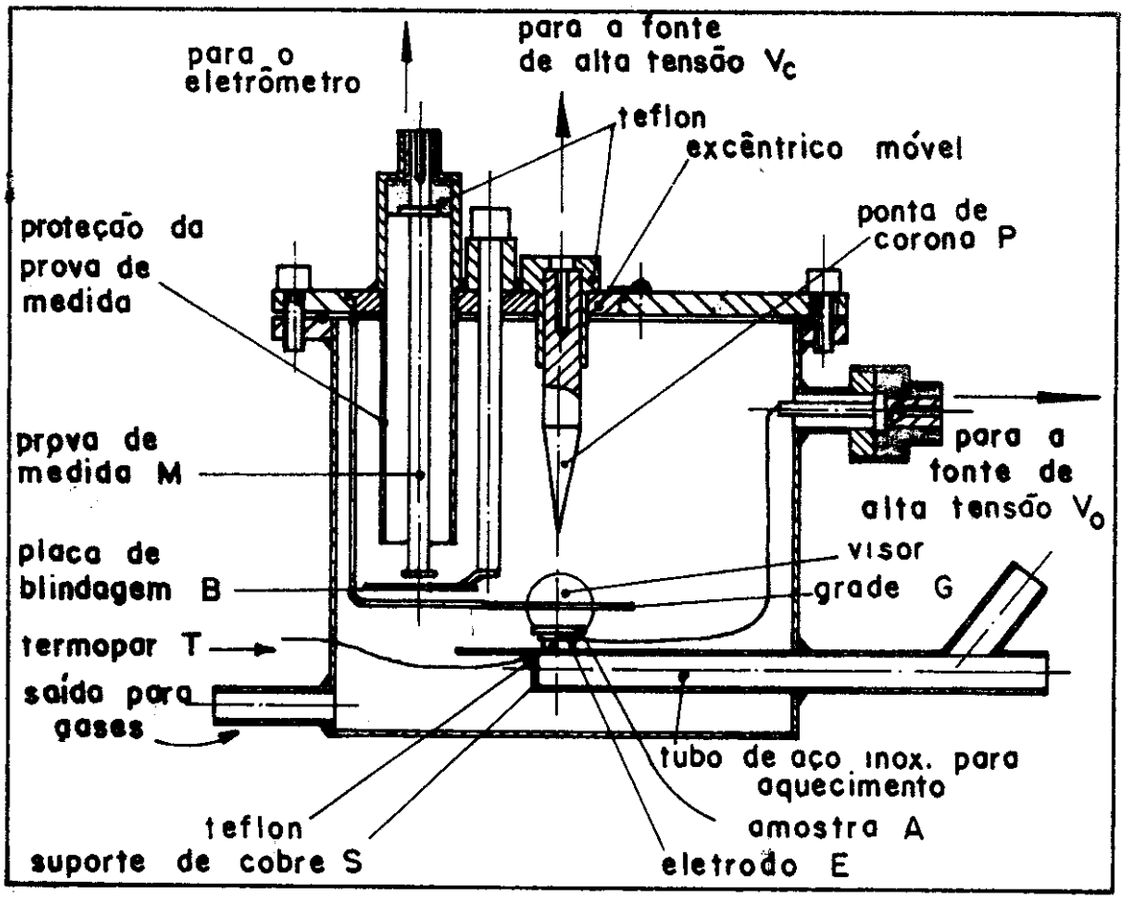

Fig.II.1 Desenho detalhado do criostato

A temperatura é medida pelo termopar T colocado no suporte S. O controle da temperatura permite que o potencial de superfície seja também medido em função da temperatura. Duas entradas no criostato, permitem a troca do gás interior do sistema, para que a descarga corona possa ser realizada com atmosfera controlada, o que permitira estudar a importância do ion no processo de carga. Na Fig.II.2 é mostrado um diagrama do circuito utilizado durante a descarga corona.

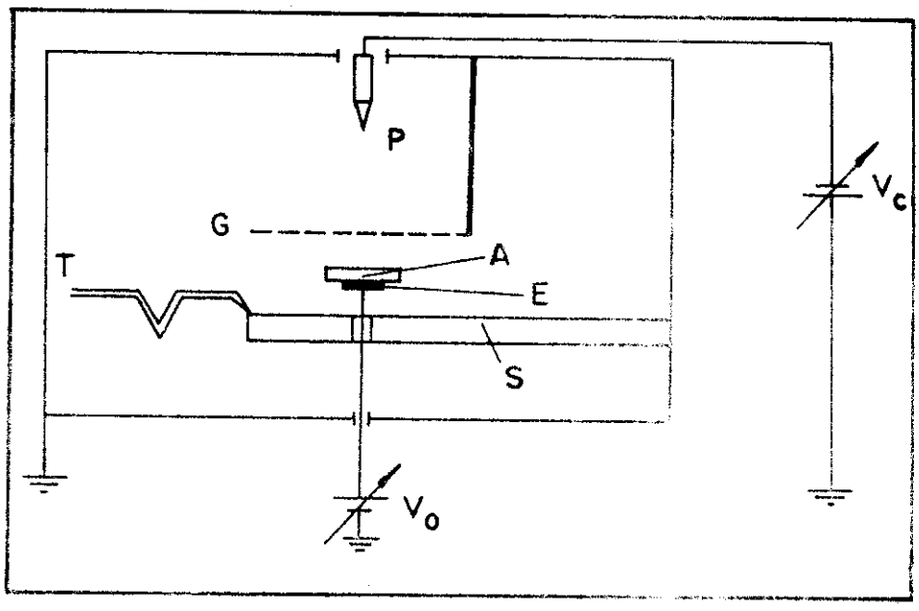

Fig.II.2 Diagrama do circuito usado durante a descarga corona

Usamos o eletrodo P para corona em forma de ponta ligada à fonte de alta tensão V_c que pode fornecer uma voltagem dc máxima de 10 kilovolts. A grade G para uniformizar a deposição é ligada à terra e colocada a distância de 2cm abaixo do eletrodo P e 0,5 acima do eletrodo E em que é presa a amostra A. A tensão V_o aplicada ao eletrodo E permite em conjunto com a grade o controle do fluxo de ions, ou seja, possibilita a escolha do potencial a ser colocado na superfície da amostra. Quando é aplicada uma voltagem V_o ao eletrodo E, surge uma diferença de potencial da grade para a amostra, fazendo com que os ions negativos que chegam à gra

de, sejam acelerados para a superfície da amostra. A partir do instante em que as cargas depositadas gerarem um potencial superficial $-V_o$, a diferença de potencial grade-amostra desaparecerá não permitindo que os ions negativos sejam acelerados e depositados na amostra. Esse mecanismo serve para interromper a deposição, no instante em que o potencial superficial for igual a $-V_o$. Apesar disso, se o potencial aplicado no eletrodo de corona for muito alto, os ions saem do eletrodo de descarga, com uma velocidade suficientemente alta para atravessarem por inércia a região de campo nulo entre a grade-amostra, indo se depositar na amostra, gerando assim um potencial maior que o previsto. Este inconveniente é evitado, usando-se um baixo potencial de corona, para que os ions não sejam violentamente acelerados para a grade.

II.2.2 Medida do potencial de superfície

A medida do potencial de superfície da amostra em função do tempo pode ser realizada por vários métodos. A técnica modificada de Kelvin[33], que utiliza um eletrodo oscilante colocado a uma certa distância acima da amostra, tem sido muito utilizada[34] e já foi empregada em nosso laboratório[35]. Outros métodos mais elaborados usando interferometria ótica[36], medida da força eletrostática das cargas[37,38], métodos de indução de cargas[39,40,41] são descritos nas referências. Recentemente foi desenvolvido por Moreno e Gross[42], um método de medida que permite a determinação do potencial de superfície e da corrente de condução, durante e após a deposição das cargas pela corona.

Neste trabalho é usada a técnica de indução, em que um eletrodo é colocado a certa distância sobre a amostra. Neste método as cargas superficiais, induzirão uma certa quantidade de cargas no eletrodo, que será medida em um circuito externo.

Após o término da descarga corona para a medida do potencial uma ponta de prova mostrada na Fig.II.1 é colocada sobre a amostra. Ao mesmo tempo a voltagem V_0 é desligada mantendo se um potencial nulo no eletrodo E. Para que a medida do potencial seja feita imediatamente após o término da descarga, a grade, a ponta de corona e a prova de medida foram montados em suportes presos à um excêntrico móvel colocado na tampa do criostato. Para maior esclarecimento, na Fig.II.3 é mostrado a disposição do excêntrico na tampa do criostato e a localização da prova de medida. É também visto as possíveis posições da placa metálica de blindagem cuja função será explicada a seguir.

A rotação do excêntrico permite colocar sobre a amostra, que está localizada exatamente no centro do criostato, a grade e o eletrodo P de descarga durante o processo de carga, ou a prova para medida do decaimento do potencial após a descarga. Com esse sistema, foi possível medir o potencial de superfície, 10

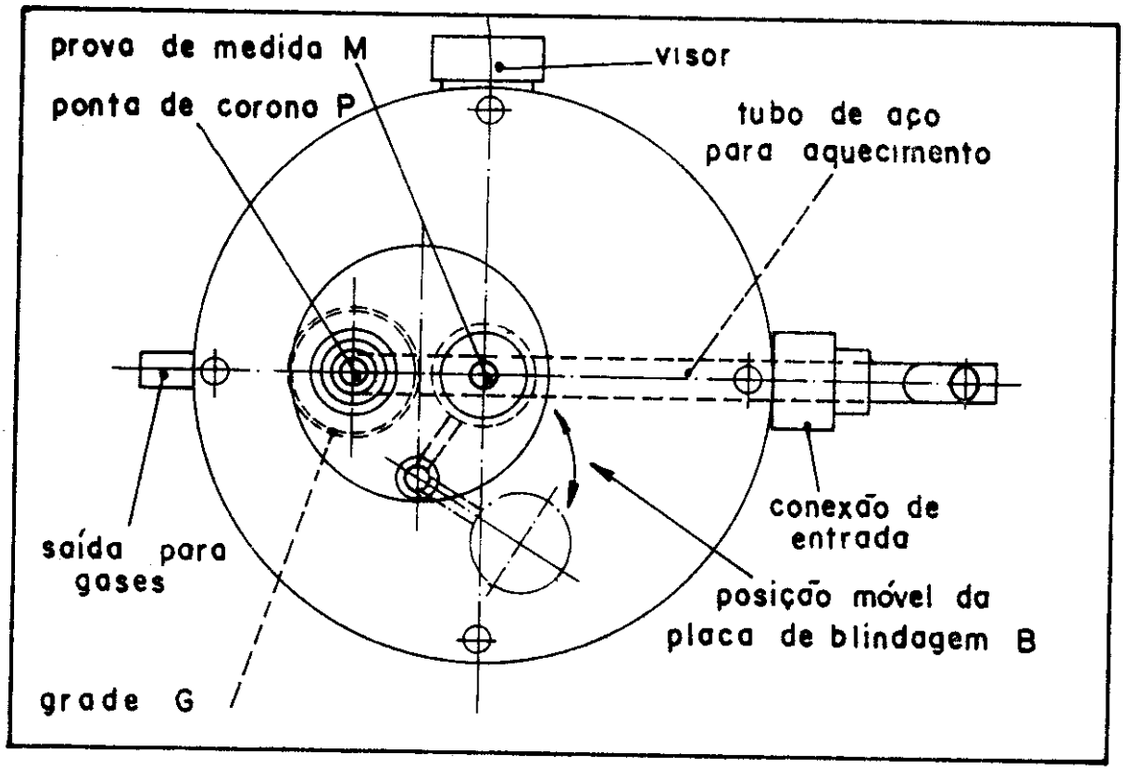

Fig.II.3 Desenho detalhado da tampa do criostato mostrando o excêntrico móvel.

segundos após o processo de carga da amostra. Na Fig.II.4 é mostrado um diagrama esquemático do circuito usado na medida do potencial.

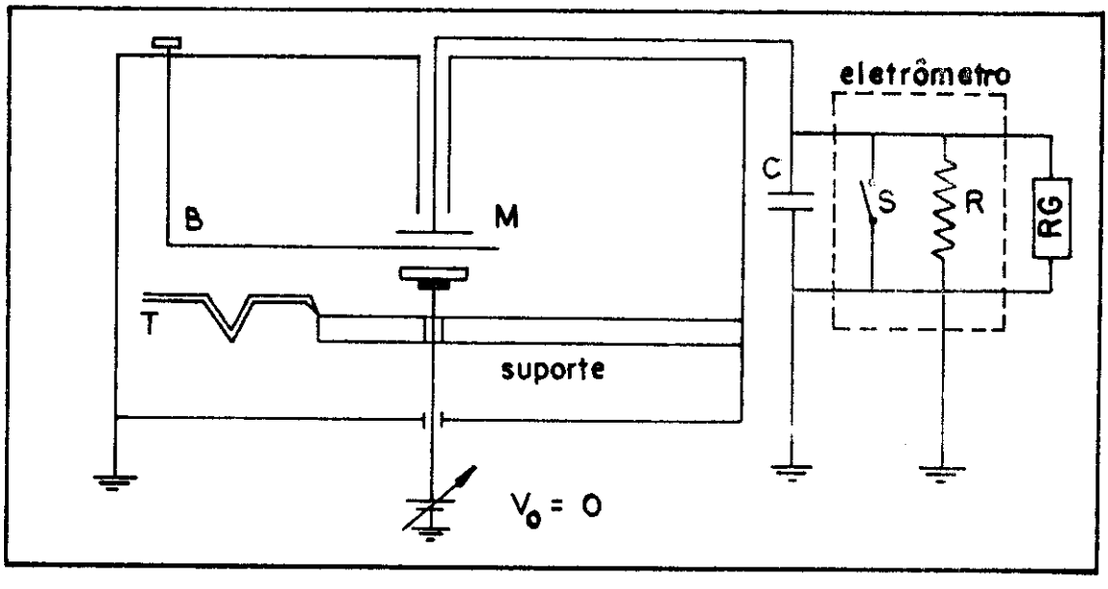

Fig.II.4 Diagrama do circuito usado durante a medida do decaimento, onde C≅12pF: $R=10^{14}\Omega$.

Neste sistema a prova de medida M é uma placa metálica circular com área de $1cm^2$, colocada em paralelo com a amostra a uma certa distância d_1 que pode ser variada e nas medidas foi escolhida aproximadamente igual a 1cm. A prova é ligada a um capacitor de ≅12pF conforme é mostrado na Fig.II.4. A voltagem no capacitor é medida utilizando-se um eletrômetro (Keitley 610C) de alta impedância de entrada ($10^{14}\Omega$). A chave S possibilita colocar em curto circuito o capacitor, eliminando assim cargas do circuito. No sistema construído, o capacitor C é a capacitância interna do eletrômetro (10pF), mais a capacitância dos cabos de conexão (~2pF), isso significa que a constante RC do circuito de medida é da ordem de 10^3 segundos.

Foi usada também uma placa metálica, designada por (B) na Fig. II.4, de forma circular e com área de $3cm^2$ que pode ser colocada ou retirada da posição entre a amostra e a prova. A placa é ligada à terra e serve como blindagem para interromper a exposição da prova de medida ao campo elétrico do eletreto.

A medida do potencial pela técnica de indução é feita com a prova sobre a amostra, mas com a blindagem interrompendo a indução de cargas. Depois de abrir a chave S, a blindagem é retirada expondo a prova ao campo elétrico. Com a indução de cargas na prova haverá o aparecimento de uma voltagem V(t) no capacitor C que deverá ser medida pelo eletrômetro num tempo muito menor que o RC do circuito. Devido ao fato de que essa constante de relaxação é da ordem de 10^3 segundos, podemos medir o potencial durante um intervalo de tempo da ordem de minutos, sem que haja perda de cargas através do circuito, usando o registrador denotado por RG na Fig.II.4, acoplado ao eletrômetro registra-se em função do tempo a variação do potencial de superfície. Após um intervalo de tempo que variava de 30 segundos a 1 minuto, interrompia-se a indução de cargas com a blindagem e colocava-se em curto circuito a chave S. O processo de medida era então reiniciado para que se tivesse registrada a curva do decaimento do potencial. Na Fig.II.5 mostramos como exemplo a forma das curvas de decaimento, onde os traços

verticais, correspondem a interrupção da indução. Pode-se observar dessa figura, que durante os intervalos de medidas, não houve perda de cargas pelo circuito.

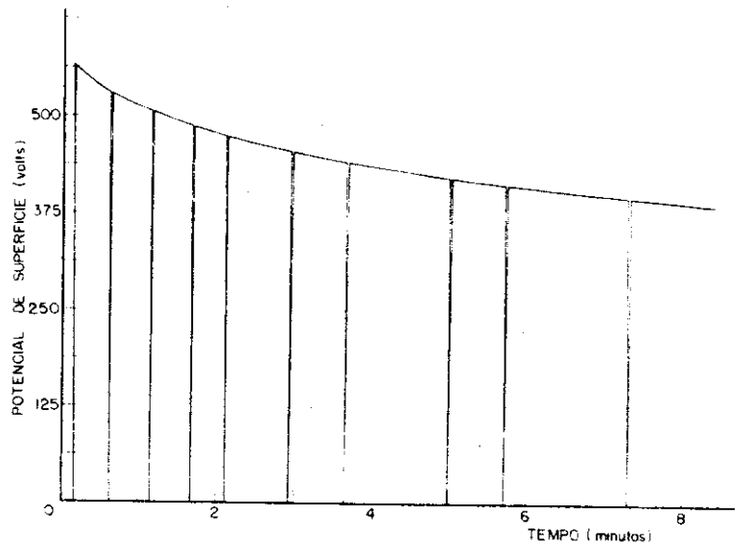

Fig.II.5 Forma da curva de decaimento traçada no registrador.

II.2.3 Teoria para medida do potencial

Como pode ser observado no circuito mostrado na Fig.II.4, o que é medido é o potencial no capacitor. Devemos procurar então, uma relação entre esse potencial e o potencial na superfície da amostra.

Como será mostrado, a voltagem V(t) medida no capacitor C, pode ser linearmente relacionada com a voltagem superficial da amostra. Na Fig.II.6 são mostrados em detalhe a disposição da amostra-prova e o circuito elétrico equivalente para a medida.

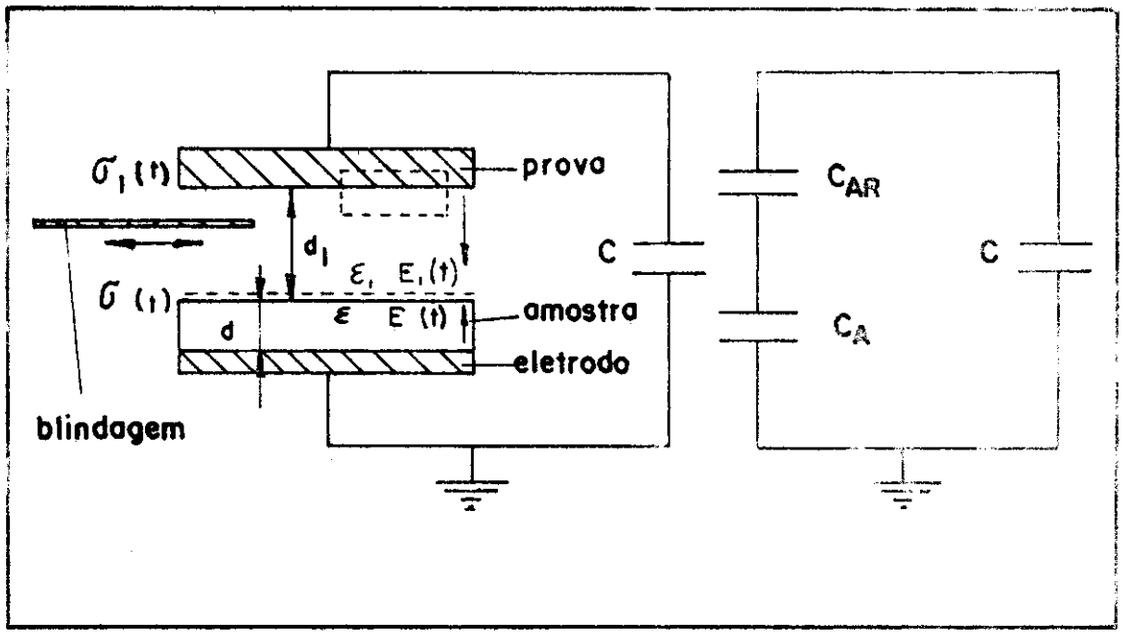

Fig.II.6 Desenho esquemático mostrando a disposição da prova-amostra. Os símbolos σ,d,E,ε são respectivamente as densidades de carga, espessura, campo elétrico e constante dielétrica. À direita é visto o circuito equivalente de medida.

Após retirar a blindagem, a expressão para o campo elétrico acima do eletreto pode ser obtida a partir da descontinui-

dade do campo elétrico na superfície da amostra e o fato de que a integral de linha do campo elétrico deve ser nula no circuito:

$$\varepsilon E(t)+\varepsilon_1 E_1(t) = -\sigma(t) \qquad (II.1)$$

$$E_1(t)d_1-E(t)d = V(t) \qquad (II.2)$$

eliminando-se E(t) dessas duas equações temos então que:

$$E_1(t) = \frac{V(t) - \frac{\sigma(t)d}{\varepsilon}}{d_1 + d\,\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon}} \qquad (II.3)$$

onde $\sigma(t)$ é a densidade equivalente de cargas na superfície da amostra e os outros símbolos estão representados na Fig.II.6.

A relação entre a densidade de carga equivalente na amostra e a voltagem V(t) pode ser obtida da seguinte maneira: traça-se uma gaussiana passando pela superfície da prova, que é mostrada na Fig.II.6 em linhas tracejadas, obtendo-se a relação $\varepsilon_1 E_1(t)=\sigma_1(t)$. Usando então o fato de que a carga total induzida no capacitor é, em módulo, a mesma que a carga da prova temos que $V(t)C=-\sigma_1(t)A_1$, onde A_1 é a área da prova. Dessas duas relações elimina-se a densidade $\sigma_1(t)$ e com o uso da expressão (II.2), tem-se:

$$\sigma(t) = \frac{\varepsilon V(t)}{d}\left|C\left(\frac{d_1}{A_1\varepsilon_1} + \frac{d}{A_1\varepsilon}\right) + 1\right| \qquad (II.4)$$

O potencial de superfície $V_s(t)$ e a voltagem V(t), são relacionados usando o fato de que para a amostra carregada, a carga total equivalente pode ser escrita como:

$$Q(t)=C_A V_S(t)=A|\sigma(t)-\sigma_1(t)| \qquad (II.5)$$

onde A é a área da amostra e $C_A=A\varepsilon/d$ é a capacitância da amostra .

Considerando que para a condição de circuito aberto é necessário que $d_1 >> d$, isso implicará que a densidade de carga $\sigma_1(t)$ induzida na prova, é muito menor que na superfície do dielétrico, portanto podemos reescrever a equação (II.5) como:

$$C_A V_S(t) \cong A\ \sigma(t) \qquad (II.6)$$

Eliminando $\sigma(t)$ dessa relação tem-se finalmente que

$$V(t) = V_S(t) \left| C\left(\frac{1}{C_{AR}} + \frac{A}{A_1 C_A}\right) + 1 \right|^{-1} \qquad (II.7)$$

onde $C_{AR} = A_1 \varepsilon_1 / d_1$ pode ser considerado como a capacitância entre a prova e a amostra, desde que seja desprezado o efeito de borda. Resultados similares foram obtidos por Sessler e West[40], Davies[43] e Wintle[44]. Da última relação realmente verifica-se que a voltagem no capacitor dará uma medida relacionada linearmente com a voltagem na superfície do dielétrico, desde que as condições de medida se aproximem das de circuito aberto ($d_1 >> d$). A relação entre as voltagens pode ser reescrita na forma:

$$V(t) = K\ V_S(t) \qquad (II.8)$$

onde K é a constante dada pela equação (II.7) e que deverá ser determinada experimentalmentalmente em cada medida.

II.2.4 Calibração do sistema de medidas

Inicialmente a amostra é colocada no suporte S e fixada com tinta de prata. Após isso o criostato é fechado e com a utilização do excêntrico da tampa, a prova de medida é colocada sobre a amostra e também são feitas as conexões elétricas necessárias.

Aplicando um potencial de valor conhecido V_o ao eletrodo E haverá a indução de cargas na prova e consequentemente aparecerá uma voltagem no capacitor C. A relação entre essas voltagens dará o valor da constante de calibração K.

O valor dessa constante pode ser comprovado de outra maneira durante a medida do decaimento, usando a técnica modificada de Kelvin, que se baseia no princípio de anular o campo elétrico acima do eletreto por aplicação de um potencial ao eletrodo E. Nesse método a voltagem V_o é aplicada durante um breve intervalo de tempo, que é necessário para anular a voltagem V(t) no capacitor, e a relação entre essas voltagens fornece o valor de K. Nas medidas realizadas foi observado que os valores encontrados pelos dois métodos são bastante próximos, dentro de um erro de 5%.

Na Fig.II.7 é mostrada uma curva de calibração realizada antes de uma medida, para a amostra de 0.12cm de espessura e 1.5cm^2 de área. Como é visto desta figura existe uma relação linear entreo potencial de superfície e a voltagem V(t), mostrando que a relação (II.8) é válida experimentalmente.

Para baixos potenciais vemos que os pontos de afastam ligeiramente da reta, mas esse fato é explicado levando em conta que esses potenciais correspondem à densidades de cargas muito pequenas e portanto comparáveis a cargas residuais do sistema. Esse efeito é minimizado pintando todo o interior do criostato com tinta de prata para evitar a formação de camadas oxidadas que podem agir como depósito de cargas. Também a prova de medida foi protegida por uma blindagem, conforme é mostrado na Fig.II.1. Devemos lembrar também que os potenciais medidos sempre foram muito maio -

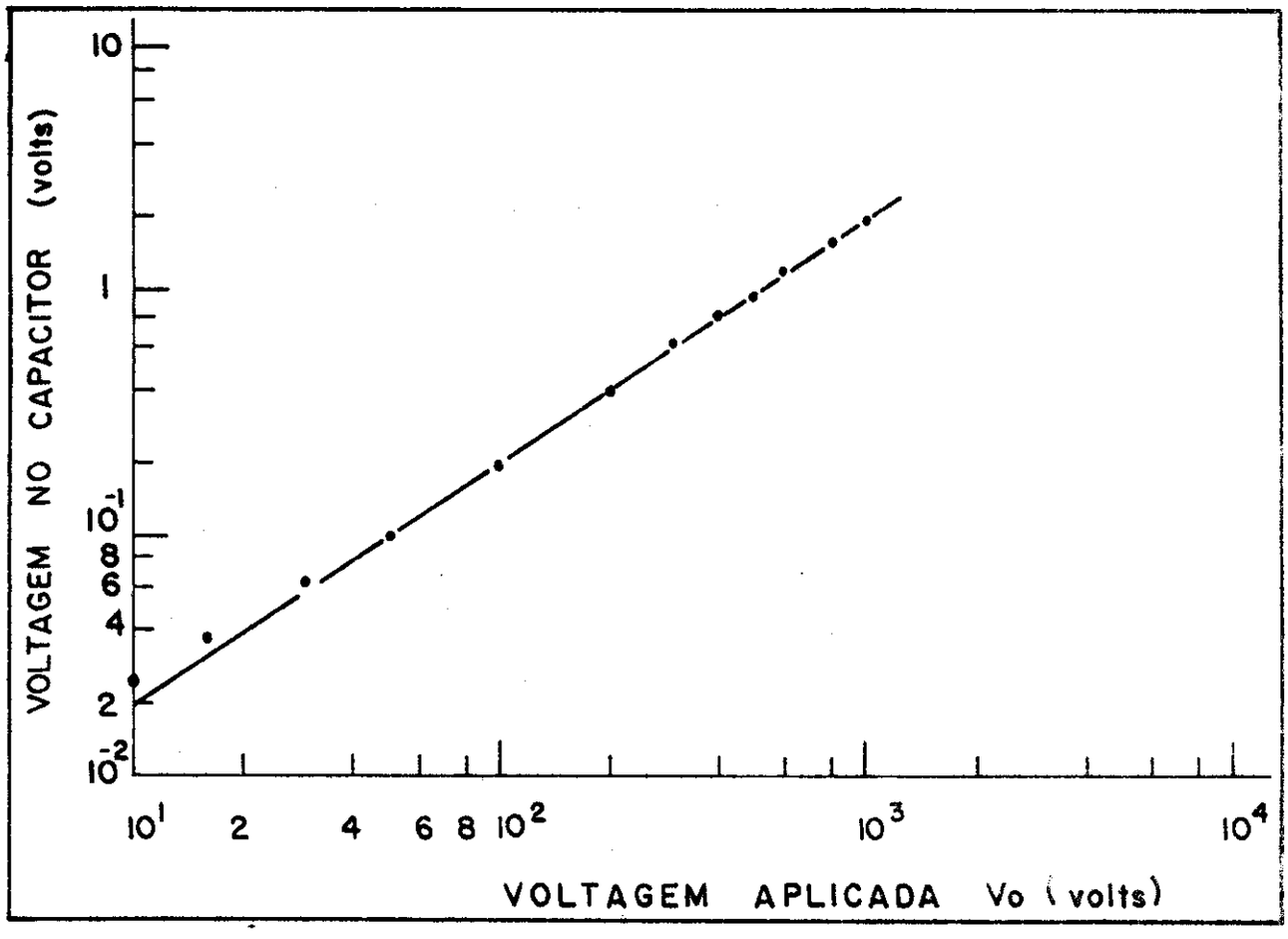

Fig.II.7 Curva de calibração do potencial de superfície com a voltagem no capacitor.

res que esses pequenos valores, tornando esse efeito sem importância para as nossas medidas.

Procuramos comprovar ainda por um outro processo, a relação encontrada na expressão (II.8). Para isso, realizamos um outro tipo de teste em que a amostra era simulada por uma de metal com as dimensões usuais. Aplicando potenciais conhecidos, pudemos verificar que a relação entre o potencial aplicado e o medido é linear.

II.2.5 Medidas de corrente termo-estimuladas

A técnica de corrente termo-estimulada, tem sido amplamente usada na determinação dos parâmetros de relaxação dipolar[45] ou parâmetros das armadilhas, no caso de cargas espaciais[8]. Neste método geralmente as amostras são previamente polarizadas por aplicação de um campo elétrico externo[43] por uma descarga corona[16] ou também por irradiação[46,47] com eletrons. Os resultados obtidos nas medidas, são interpretados em termos de despolarização, devido a reorientação dipolar, ou de correntes devido ao campo elétrico das cargas espaciais.

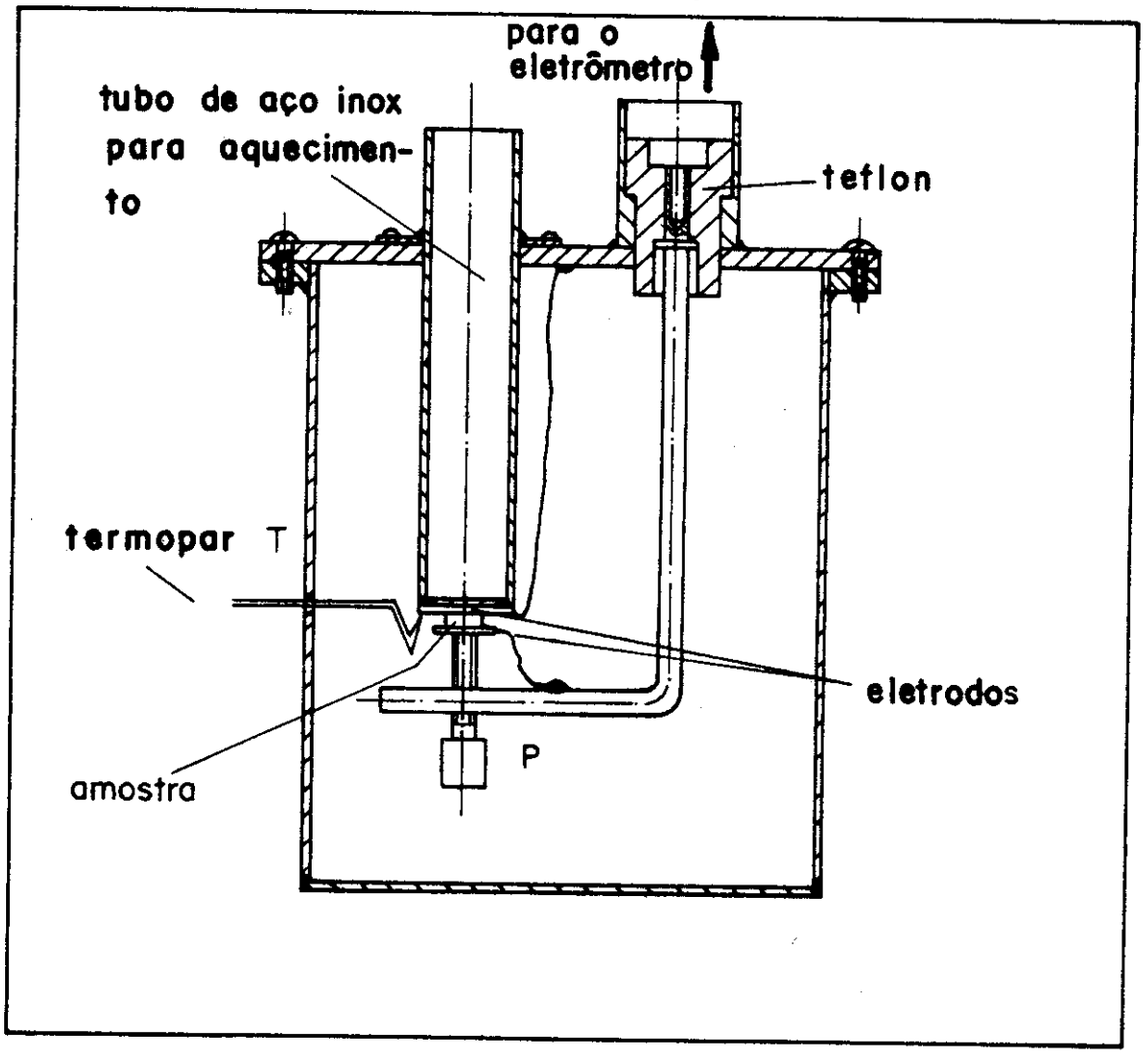

Fig.II.8 Desenho do criostato utilizado para as medidas de corrente termo-estimuladas.

O sistema usado em nossas medidas é mostrado na Fig.II.8. A amostra é colocada entre dois eletrodos e fixada pelo parafuso P.

Um dos eletrodos é ligado à terra e preso a um tubo de aço inox que permite o resfriamento com nitrogênio líquido ou o aquecimento da amostra através de uma resistência elétrica que é introduzida no tubo. A temperatura é medida pelo termopar T. Nestas medidas a amostra tem inicialmente um contato pintado com tinta de prata em uma de suas superfícies e carregadas por uma descarga corona negativa no ar, na superfície sem pintura. Após um determinado tempo de carga o outro contato é pintado e depois de seca a tinta de prata, a amostra é colocada no sistema de medida e aquecida em curto sem aplicação de um campo elétrico externo, com uma razão de aquecimento constante β (graus ^{o}C / seg). A corrente de despolarização é medida por um eletrometro (Keithley 610C), ao qual é acoplado um registrador, medindo-se simultaneamente corrente elétrica e temperatura. Como essa técnica é amplamente conhecida e utilizada em nossos laboratórios, não será discutida em detalhes.

CAPÍTULO III
MODELO TEÓRICO

Neste capítulo é feita uma análise geral do problema do decaimento do potencial de superfície, em amostras que contém no seu volume, armadilhas profundas.

Duas teorias serão desenvolvidas com bastante detalhes, pois serão usadas para explicar os resultados experimentais obtidos.

No caso especial da configuração em circuito aberto, o problema foi tratado por vários autores. Reiser, Lock e Knight[48] calculam a evolução temporal da voltagem na superfície da amostra, mas considerando apenas o caso em que haja captura de uma pequena porção de portadores. Essa consideração permite desprezar o campo elétrico, devido aos portadores imobilizados nas armadilhas. Kanazawa e Batra[49] obtém a solução, para um tempo de medida muito maior que o tempo de captura das cargas pelas armadilhas. Com isso a densidade de carga livre é muito menor que a densidade nas armadilhas, podendo então ser omitida da equação de Poisson, o que torna a solução bem mais simplificada. Posteriormente a esses dois trabalhos, Rudenko[50] apresentou a solução exata do problema, usando condições iniciais de forma generalizada. Entretanto apesar do autor ser claro ao apresentar as condições e as equações básicas que regem o problema, não são mostradas as passagens matemáticas, o que constitue a grande dificuldade do trabalho. Também não é calculada a grandeza mensurável experimentalmente, ou seja, a voltagem na amostra em função do tempo.

Em nosso trabalho procuramos sanar essas falhas, reproduzindo as soluções de Rudenko mas mostrando todos os detalhes matemáticos, baseado nos cálculos realizados por Luis N. de Oliveira[51]. É também calculada a evolução temporal do potencial de superfície, e discutida a aplicação do modelo no problema do decaimento do potencial, em amostras carregadas por descarga corona. Além disso mostramos a maneira elegante e simples utilizada por Reiser e colaboradores para seus cálculos, usando a aproximação já

mencionada anteriormente. São obtidas as curvas universais do decaimento e o potencial residual, para vários tempos de captura, tanto para os cálculos de Rudenko e o de Reiser e colaboradores.

III.1 Cálculo de Rudenko

Consideremos o dielétrico sendo uma placa de espessura L $(0<x'<L)$ com uma das superfícies $(x'=L)$ metalizada e ligada à terra, enquanto que a outra superfície $(x'=0)$ que é mantida sem contato, pode ser carregada de forma muito rápida a um determinado potencial inicial. É suposto que existe somente condução por um único tipo de portador, as cargas dos portadores sendo q, a sua mobilidade μ e constante dielétrica ε. O modelo assume que as armadilhas sejam profundas, ou seja, nenhuma carga consegue ser liberada novamente para a banda de condução. Essas armadilhas são caracterizadas pelo tempo de captura T_t, que será definido posteriormente.

O pulso de carga depositado na superfície $x'=0$ da amostra em $t'=0$, dará origem a um campo elétrico E'_o. Vamos supor que apenas uma densidade de carga σ_o, é instantaneamente injetada. Essas condições são as mesmas tratadas por vários autores e representam o problema da eficiência de injeção dos portadores[52], e também observado em descarga de materiais fotocondutores[5,53].

Após a injeção e consequente transporte através da amostra, certa porção dos portadores livres ficarão imobilizados nas armadilhas e estes serão os responsáveis pela voltagem residual na amostra.

Desprezando a componente da corrente devido a difusão dos portadores as equações básicas que descrevem o problema, considerando geometria planar são dadas por:

$$\varepsilon \frac{\partial E'(x',t')}{\partial x'} = \rho'(x',t') + \rho'_T(x',t') \qquad \text{(III.1)}$$

$$J_c'(x',t') = \mu\rho'(x',t')E'(x',t') \qquad \text{(III.2)}$$

$$\frac{\partial J_c'(x',t')}{\partial x'} = -\frac{\partial}{\partial t'}\left|\rho'(x',t')+\rho_T'(x',t')\right| \qquad \text{(III.3)}$$

onde (III.1) é a equação de Poisson (III.2) é a lei de condução e (III.3) a equação da continuidade. Nestas equações $E'(x',t')$, $J_c'(x',t')$, $\rho'(x',t')$ e $\rho_T'(x',t')$ representam respectivamente a intensidade do campo elétrico, a corrente de condução, a densidade de cargas livres e a densidade de cargas presas nas armadilhas. É suposto também que a mobilidade μ não depende do campo elétrico.

Para a configuração de circuito aberto a densidade total de corrente $J'(t')$ deve ser nula, portanto:

$$J'(t')=J_c'(x',t')+\varepsilon\frac{\partial E'(x',t')}{\partial t'} = 0 \qquad \text{(III.4)}$$

As armadilhas existentes no dielétrico são de um único tipo e caracterizadas por uma seção de captura S_c e pela concentração N_T, que é considerada uniforme. A probabilidade para que a armadilha capture um portador é dada por:

$$P=v_T S_c\left|N_T-n_T'(x',t')\right| \qquad \text{(III.5)}$$

onde $n_T'(x',t')$ é a concentração de portadores imobilizados nas armadilhas e v_T a velocidade térmica. Assumindo que $N_T \gg n_T'(x',t')$, então a probabilidade é constante e dada por:

$$P = \frac{1}{T_t} = N_T S_c v_T \qquad \text{(III.6)}$$

onde T_t é o tempo de captura, ou seja, é o tempo médio que uma carga permanece livre para se mover no dielétrico.

Usando o fato de que as armadilhas são suficientemente profundas, para que não haja devolução de portadores para a

banda de condução, a razão em que a densidade de cargas livres e presas muda com o tempo é dada por:

$$\frac{\partial \rho_T'(x',t')}{\partial t'} = \frac{\rho'(x',t')}{T_t} \qquad \text{(III.7)}$$

As condições iniciais para as densidades de cargas livres e presas, são escritas lembrando-se que no instante $t'=0$ a parte σ_o é liberada instantaneamente, e localizada em uma camada com espessura infinitesimal junto a superfície, e que não existe ainda nenhuma carga presa nas armadilhas. Portanto tem-se:

$$\begin{aligned} \rho'(x',0) &= \sigma_o \delta(x') \\ \rho_T'(x',0) &= 0 \end{aligned} \qquad 0<x'<L \qquad \text{(III.8)}$$

As condições de contorno para o campo elétrico são obtidas, usando o fato de que no instante $t'=0$ todas as cargas ainda estão localizadas junto à superfície e que para tempos posteriores a quantidade σ_o já se encontra no interior do material, portanto:

$$\begin{aligned} E'(x',0) &= E_o' \\ E'(0,t') &= E_o' - \frac{\sigma_o}{\varepsilon} \end{aligned} \qquad \text{(III.9)}$$

No caso limite de $E_o'=\sigma_o/\varepsilon$, o campo na superfície será sempre nulo e o pulso deslocar-se-á sob o efeito de seu próprio campo elétrico e sua parte traseira ficará tocando sempre a superfície $x'=0$.

Por conveniência de cálculo as variáveis usadas até este instante, serão transformadas para suas correspondentes unidades reduzidas e da maneira já utilizadas por Many e Rakavy[54], ou seja

$$E(x,t) = \frac{E'(x',t')}{E'_o} \quad ; \quad x = \frac{x'}{L} \quad ; \quad t = t'\left(\frac{\mu E'_o}{L}\right) \quad ,$$

$$\alpha = \frac{\sigma_o}{\varepsilon E'_o} \quad ; \quad \tau = T_t\left(\frac{\mu E'_o}{L}\right) \quad ; \quad \rho(x,t) = \rho'(x',t')\left(\frac{L}{\varepsilon E'_o}\right) \quad ;$$

$$\rho_T(x,t) = \rho'_T(x',t')\left(\frac{L}{\varepsilon E'_o}\right) \qquad \text{(III.10)}$$

Com estas unidades reduzidas, as equações básicas e as condições iniciais e de contorno são dadas por:

$$\frac{\partial E(x,t)}{\partial x} = \rho(x,t) + \rho_T(x,t) \qquad \text{(III.11)}$$

$$\frac{\partial |\rho(x,t)E(x,t)|}{\partial x} = -\frac{\partial}{\partial t}\,|\rho(x,t) + \rho_T(x,t)| \qquad \text{(III.12)}$$

$$\frac{\partial \rho_T(x,t)}{\partial t} = \frac{\rho(x,t)}{\tau} \qquad \text{(III.13)}$$

$$\rho(x,t)E(x,t) + \frac{\partial E(x,t)}{\partial t} = 0 \qquad \text{(III.14)}$$

$$\rho(x,0) = \alpha\delta(x) \qquad \text{(III.15)}$$

$$\rho_T(x,0) = 0 \qquad \text{(III.16)}$$

$$E(0,t) = 1-\alpha \qquad \text{(III.17)}$$

$$E(x,0) = 1 \qquad \text{(III.18)}$$

onde $\delta(x)$ é a função delta.

As soluções dessas equações, são obtidas usando-se o método das características, em que é seguida a evolução temporal das grandezas, ao longo das linhas de corrente, definidas pela relação:

$$\frac{dx(t)}{dt} = E(x(t),t) \qquad \text{(III.19)}$$

Com o uso dessa definição, a posição de uma carga ao longo da linha de corrente escolhida, dependerá do tempo.

A equação que relaciona o campo elétrico e a densidade de cargas presas, é obtida tomando-se a derivada do campo em função do tempo, ou seja:

$$\frac{dE(x,t)}{dt} = \frac{\partial E(x,t)}{\partial x}\frac{dx}{dt} + \frac{\partial E(x,t)}{\partial t} \qquad \text{(III.20)}$$

Usando a equação de Poisson (III.11), a equação (III.19) e o valor de $\partial E(x,t)/\partial t$ obtido da condição de circuito aberto dado por (III.14), temos a partir da equação (III.20) que:

$$\frac{dE(x,t)}{dt} = \rho_T(x,t)E(x,t) \qquad \text{(III.21)}$$

A variação da densidade de carga livre ao longo de uma linha de corrente pe obtida de forma análoga, ou seja:

$$\frac{d\rho(x,t)}{dt} = -\rho(x,t)\left[\rho(x,t)+\rho_T(x,t)+\frac{1}{\tau}\right] \qquad \text{(III.22)}$$

Uma outra relação, que facilitará a solução do problema, é uma equação diferencial que relaciona o campo elétrico e a densidade de carga presa:

$$\frac{\partial E(x,t)}{\partial t} + \tau E(x,t)\frac{\partial \rho_T(x,t)}{\partial t} = 0 \qquad \text{(III.23)}$$

III.1.1 Dielétrico sem armadilhas

No caso particular em que não existem armadilhas no dielétrico, o problema pode ser tratado impondo-se as condições de que não existirá cargas presas nas armadilhas ($\rho_T=0$) e que o tempo de captura seja infinito ($\tau\to\infty$). Com isso as equações tornam-se simplificadas, ou seja:

$$\frac{dE(x,t)}{dt} = 0 \qquad \text{(III.24)}$$

$$\frac{d\rho(x,t)}{dt} = -|\rho(x,t)|^2 \qquad \text{(III.25)}$$

Integrando-se a equação (III.24) tem-se que:

$$E(x,t) = \gamma \qquad \text{(III.26)}$$

onde γ é uma constante que deve ser escolhida entre o valor máximo e mínimo permitido para o campo, ou seja, entre 1 e $1-\alpha$.

A integração da equação (III.25) nos dará a distribuição da densidade de carga livre dentro do pulso, portanto:

$$\frac{1}{\rho(x,t)} - \frac{1}{\rho(0,0)} = t \qquad \text{(III.27)}$$

Usando o fato de que a densidade é infinita no instante t=0, que é a condição dada pela equação (III.15), tem-se que:

$$\rho(x,t) = \frac{1}{t} \qquad \text{(III.28)}$$

Considerando que na parte frontal e traseira do pulso o campo é constante e dado pela equação (III.26), as posi -

ções das frentes de cargas, são obtidas integrando-se a equação (III.19):

$$x(t) = \gamma t \qquad \text{(III.29)}$$

Conforme já foi visto, γ deverá ter valores entre 1 e $1-\alpha$; isso significa que o pulso é limitado espacialmente à esquerda por $x_f=(1-\alpha)t$, e à direita por $x_{IN}=t$. Dentro dessa região a densidade de carga livre é dada pela equação (III.28), enquanto que o campo elétrico é determinado pelas equações (III.26) e (III.29), ou seja:

$$E(x,t) = \frac{x(t)}{t} \qquad \text{(III.30)}$$

No instante em que a frente toca no eletrodo oposto, as cargas começam a amostra, na qual a carga não é mais conservada. Esse instante é especificado por $x_{in}(t)=1$. Portanto temos que $t_{IN}=1$ é o tempo de trânsito dos portadores. Para $t>t_{IN}$ a fração do pulso restante é limitado à direita por $x(t)=1$ e à esquerda por $x(t)=x_f(t)=(1-\alpha)t$.

Portanto para $t=t_f=1/1-\alpha$ a parte traseira do pulso toca o eletrodo oposto, significando que todos os portadores livres já abandonaram a amostra, deixando aí um campo uniforme dado pelas cargas não injetadas no volume.

Na figura III.1 são mostradas a distribuição da densidade de carga livre e do campo elétrico no interior da amostra num instante que todo pulso se encontra no interior da amostra. Nesta figura pode ser visto que o pulso tem forma de caixa e atravessa a amostra sem se deformar.

O potencial na superfície da amostra para um tempo menor que o tempo de trânsito pode ser calculado dividindo-se a integral sobre o campo em três parcelas:

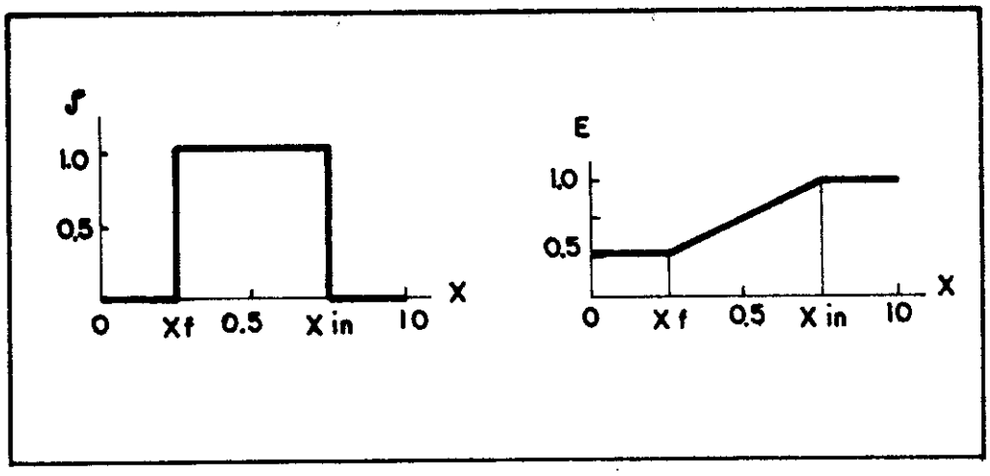

Fig.III.1 Perfis da distribuição da carga e do campo elétrico para α=0.5 e t=0.5.

$$V(t)=\int_0^1 E(x,t) = \int_0^{x_f} (1-\alpha)\,dx + \int_{x_f}^{x_{IN}} \frac{x(t)}{t}\,dx + \int_{x_{IN}}^{1} dx \qquad \text{(III.31)}$$

que é imediatamente calculada:

$$V(t) = 1 + \frac{\alpha}{2}(\alpha-2)t \qquad 0 \leq t \leq 1 \qquad \text{(III.32)}$$

Para $1 \leq t \leq t_f$, o potencial é calculado de maneira similar:

$$V(t)=\int_0^1 E(x,t)\,dx = \int_0^{x_f} (1-\alpha)\,dx + \int_{x_f}^{1} \frac{x(t)}{t}\,dx \qquad \text{(III.33)}$$

Portanto:

$$V(t) = \frac{1}{2t} + \frac{(1-\alpha)^2 t}{2} \qquad 1 \leq t \leq t_f \qquad \text{(III.34)}$$

Para $t \geq t_f$, todas as cargas livres já abandonaram a amostra e o potencial fica dado apenas pelas cargas retidas na superfície, ou seja:

$$V(t) = \int_0^1 (1-\alpha)dx = (1-\alpha) \qquad \text{(III.35)}$$

A razão da variação do potencial para $0<t<1$ é obtida derivando-se a equação (III.32):

$$\frac{dV(t)}{dt} = + \frac{\alpha}{2} (\alpha-2) \qquad \text{(III.36)}$$

Vemos deste resultado que a razão de variação do potencial até o tempo de trânsito é constante. Portanto esse fato pode ser usado na determinação do tempo de trânsito e consequentemente a mobilidade dos portadores, pois experimentalmente pode-se medir a razão da variação do potencial.

Os resultados aqui obtidos para o potencial são similares aos encontrados por Perlman e Sonnonstine[52], Wintle[55, 56] e Batra e colaboradores[5,53]. Quando todos os portadores são injetados, o problema pode ser analisado, introduzindo-se nas equações o fato de que α seja igual a unidade.

III.1.2 Dielétrico com armadilhas

Na presença de armadilhas , o sistema de equações a serem resolvidas, serão as equações (III.21), (III.22) e (III . 23). Integrando-se a equação (III.23) tem-se a relação entre o campo elétrico e a densidade de cargas presas nas armadilhas:

$$e^{\tau\rho_T(x,t)}\ E(x,t)=f(x) \qquad \text{(III.37)}$$

onde f(x) é uma função independente do tempo, e pode ser determinada usando o fato de que na frente de cargas ($x(t)=x_{IN}(t)$) a densidade de cargas presas é nula e que o campo nessa frente tem valor unitário. Portanto:

$$\rho_T(x,t)= -\frac{1}{\tau}\ \ell n\ E(x,t) \qquad \text{(III.38)}$$

A solução para E(x,t) é obtida, substituindo-se o valor de $\rho_T(x,t)$ na equação (III.21), resultando:

$$\frac{dE(x,t)}{dt} = -\frac{1}{\tau}\ E(x,t)\ \ell n\ E(x,t) \qquad \text{(III.39)}$$

que integrada fornece:

$$\ell n|\ell nE(x,t)|= \beta-\frac{t}{\tau} \qquad \text{(III.40)}$$

onde β é a constante de integração, cujo valor depende da linha de corrente tomada, mas com limites definidos pelos valores extremos de E(x,t),

$$\ell n|\ell n(1-\alpha)|= \beta_f>\beta>\beta_{IN} = -\infty \qquad \text{(III.41)}$$

onde β_{IN} e β_f são as constantes correspondentes aos campos elétricos junto a primeira e a última frente de carga do pulso.

Usando o fato de que E(x,t)<1 a equação (III.40) po

de ser reescrita na forma:

$$E(x,t)=\exp|-\exp(\beta-\frac{t}{\tau})| \qquad \text{(III.42)}$$

A posição x(t) correspondente a frente de cargas integrando-se a equação (III.19). Usando uma mudança de variável dada por

$$\mu=\exp(\beta-\frac{t}{\tau})$$

tem-se que:

$$x(t) = -\tau \int_{e^{\beta}}^{e^{\beta-t/\tau}} \frac{\exp(-\mu)}{\mu}\, d\mu \qquad \text{(III.43)}$$

Introduzindo a representação de integrais exponenciais[57] dada por $E_1(x)=\int_x^{\infty}\frac{e^{-\mu}}{\mu}\,d\mu$, reescrevemos a equação (III.43) na forma:

$$x(t)=\tau|E_1(e^{\beta-t/\tau})| - E_1(e^{\beta})| \qquad \text{(III.44)}$$

que em termos do campo elétrico toma a forma:

$$x(t)=\tau\{E_1|-\ell nE(x,t)|-E_1|-e^{t/\tau}\ell n\ E(x,t)|\} \qquad \text{(III.45)}$$

A partir dessa expressão calcula-se o valor do tempo de trânsito dos portadores, fazendo $x(t)=x_{IN}(t)=1$ e usando o valor do campo na primeira frente, $E(x,t)=1$, tem-se então que $t_{IN}=1$. Devemos salientar que nesse cálculo foi usada a expansão assintótica para $E_1(x\to 0)$[58]. Desse resultado vemos que o tempo de trânsito dos portadores é independente do fato de existirem ou não armadilhas profundas, pois o campo na primeira frente é constante e de valor unitário em ambos os casos.

Entretanto para a última frente x_f do pulso de carga, o comportamento não será o mesmo que no caso sem armadilhas. Neste caso o campo não será apenas devido as cargas retidas na su

perfície, mas também haverá a contribuição das cargas presas nas armadilhas, após a passagem do pulso.

A determinação da distribuição da densidade de carga livre é obtida, reescrevendo-se a equação de Poisson na forma:

$$\rho(x,t)=\frac{\partial E(x,t)}{\partial x} - \rho_T(x,t) \qquad \text{(III.46)}$$

onde o segundo termo do lado direito da equação, é obtido a partir das equações (III.38) e (III.42), enquanto que o primeiro é determinado derivando-se a expressão (III.45) em relação ao campo elétrico e depois usando-se a relação $\partial E(x,t)/\partial x=1/\partial x/\partial E(x,t)$. Tem-se finalmente que

$$\rho(x,t)=\frac{1}{\tau}\ \exp(\beta-\frac{t}{\tau})\{\exp|(e^{t/\tau}-1)e^{\beta-t/\tau}|-1\}^{-1} \qquad \text{(III.47)}$$

Desse resultado podemos ver que na presença de armadilhas, a distribuição da carga livre não manterá a forma de caixa.

Na região por onde a última frente de carga já passou, $x(t)<x_f(t)$, a densidade de carga livre é nula, o campo elétrico bem como a densidade de carga presa nas armadilhas é independente do tempo. O campo nessa região, está relacionado com sua evolução ao longo da última linha de corrente, que é especificada pela condição

$$\beta=\beta_f = \ln|\ln(1-\alpha)| \qquad \text{(III.48)}$$

Substituindo-se essa condição na equação (III.44), temos uma relação implícita para o campo elétrico na região $x(t)<x_f(t)$,

$$x(t)=\tau\{E_1|-\ln(1-\alpha)|-E_1|-\ln E(x,t)|\} \qquad \text{(III.49)}$$

O tempo de trânsito t_f da última frente de carga é encontrado usando-se $x_t = x_f(t) = 1$ na equação (III.44),

$$1 = \tau\{E_1|-\ln(1-\alpha)| - E_1|-e^{t_F/\tau}\ln(1-\alpha)|\} \qquad \text{(III.50)}$$

Para $t > t_F$ não existe mais carga livre no interior da amostra. O campo elétrico fica descrito pela equação (III.49) e a densidade de cargas presas é imediatamente relacionada pela equação (III.38). Na figura III.2 é mostrado o perfil da densidade de carga livre onde pode ser observado que o pulso não possui a forma de caixa, como já foi mencionado. Também é mostrado, em linhas cheias, a distribuição do campo elétrico e a densidade de carga presa, no instante $t = 0.5\tau$ e para $\alpha = 0.5$. Em linhas tracejadas são mostradas as distribuições finais para o campo elétrico e a densidade de carga presa.

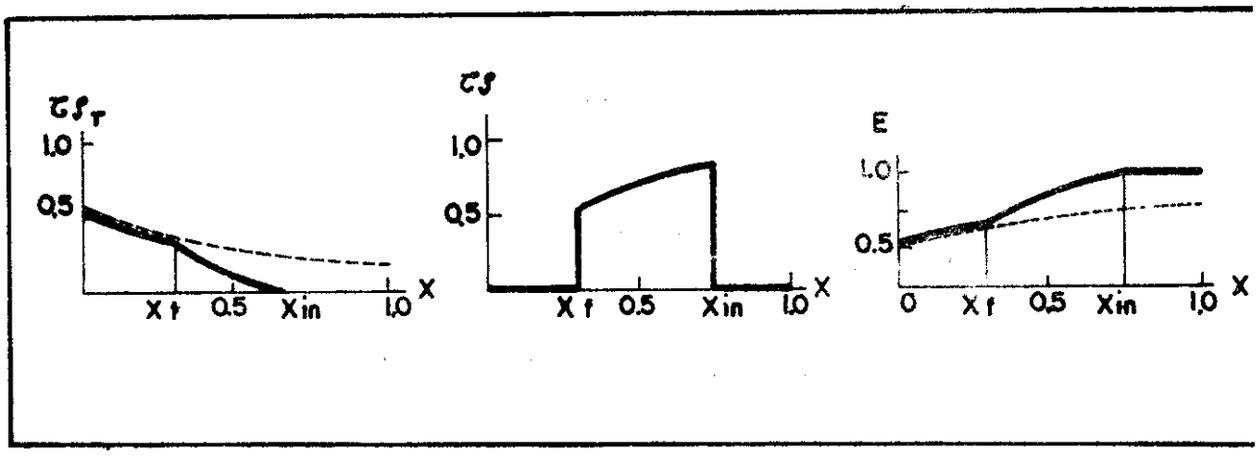

Fig.III.2 Em linhas cheias são mostrados o campo elétrico, a densidade de cargas livres e presas para o instante $t = 0.5\tau$ e $\alpha = 0.5$. Em linhas tracejadas são mostrados o campo elétrico e a densidade de cargas presas para t .

Os resultados obtidos até aqui para as distribuições de carga e do campo elétrico, tem bastante interesse sob o ponto de vista teórico, mas não representam a grandeza medida experi -

mentalmente, ou seja, a voltagem na superfície da amostra.

Para $0 \leq t \leq 1$ a voltagem $V(t)$ é calculada em três parcelas:

$$V(t) = \int_0^1 E(x,t)dx = \int_0^{x_f} E(x,t)dx + \int_{x_f}^{x_{IN}} E(x,t)dx + \int_{x_{IN}}^{1} E(x,t)dx \qquad \text{(III.51)}$$

A primeira integral é obtida mudando a variável de integração para o campo elétrico, e usando o fato de que não existe carga livre nessa região, que já foi atravessada pelo pulso de carga, podendo-se então escrever a equação de Poisson na forma $\partial E(x,t)/\partial x = \rho_T(x,t)$, ou seja:

$$\int_0^{x_f} E(x,t)dx = \int_{1-\alpha}^{E(x_f)} E(x,t) \frac{dx(t)}{dE(x,t)} dE(x,t) =$$

$$= \int_{1-\alpha}^{E(x_f)} \frac{E(x,t)dE(x,t)}{\rho_T(x,t)} \qquad \text{(III.52)}$$

Usando a equação (III.38) e a representação de integral exponencial, temos que:

$$\int_0^{x_f} E(x,t)dx = \tau\{ E_1| -2e^{-t/\tau}\ell n(1-\alpha)| - E_1| -2\ell n(1-\alpha)|\} \qquad \text{(III.53)}$$

A segunda integral, que corresponde à região no interior do pulso é obtida usando o artifício de mudança de variável de integração para β ,

$$\int_{x_f}^{x_{IN}} E(x,t)dx = \int_{\beta_f}^{\beta_{IN}} E(x,t) \frac{dx}{d\beta} d\beta \qquad \text{(III.54)}$$

onde $dx/d\beta$ é obtido da equação (III.43). Temos então que:

$$\frac{dx}{d\beta} = \tau|\exp(-e^{\beta})-\exp(-e^{\beta-t/\tau})| \qquad \text{(III.55)}$$

que substituindo na integral (III.53) resulta:

$$\int_{x_f}^{x_{IN}} E(x,t)dx = -\tau|E_1(2e^{\beta_f-t/\tau})-E_1(2e^{\beta_{IN}-t/\tau})|$$

$$-\tau\{E_1|e^{\beta_f}(1+e^{-t/\tau})| - E_1|e^{\beta_{IN}}(1+e^{-t/\tau})|$$

$$+\tau\{E_1|e^{\beta_f}(1+e^{-t/\tau})|-E_1(2e^{\beta_f-t/\tau})| +$$

$$+\tau\{E_1|e^{\beta_{IN}}(1+e^{-t/\tau})|-E_1(2e^{\beta_{IN}-t/\tau})| \qquad \text{(III.56)}$$

Introduzindo os valores de $\beta_{IN}=-\infty$ e $\beta_F=\ln|\ln(1-\alpha)|$, temos o aparecimento de uma indeterminação, que poderá ser facilmente levantada usando a expansão assintótica de $E_1(x\to 0)$ [58]. Temos então que:

$$\int_{x_f}^{x_{IN}} E(x,t)dx=\tau\{E_1|-2e^{-t/\tau}\ln(1-\alpha)|-E_1|(1+e^{-t/\tau})\ln(1-\alpha)|$$

$$+ \ln\frac{(1+e^{t/\tau})}{2} \qquad \text{(III.57)}$$

A última integral de(III.51) é facilmente calculada, pois corresponde a região na frente do pulso, onde o campo elétrico é constante, portanto:

$$\int_{x_f}^{1} E(x,t)dx = (1-x_{IN})=(1-t) \qquad \text{(III.58)}$$

Somando os resultados obtidos nas equações (III.53), (III.57) e (III.58), temos a evolução do potencial até o tempo de trânsito $t_{IN}=1$,

$$V(t)=1-t+\tau\ell n\left(\frac{1+e^{t/\tau}}{2}\right)+\tau E_1|-2\ell n(1-\alpha)|-\tau E_1|(1+$$

$$+e^{-t/\tau})\ell n(1-\alpha)| \qquad 0\leqslant t\leqslant 1 \qquad \text{(III.59)}$$

Para o intervalo $1\leqslant t\leqslant t_f$, em que já não existe região livre de carga, a voltagem é obtida somando as integrais (III.53) e (III.57), mas usando como limite $x_{IN}(t)=1$, portanto:

$$V(t)=\tau\{E_1(2e^{\beta-t/\tau})-E_1|e^{\beta}(1+e^{-t/\tau})|-E_1|-$$

$$-2e^{-t/\tau}\ell n(1-\alpha)|+E_1|-(1+e^{-t/\tau})\ell n(1-\alpha)|\}$$

$$1\leqslant t\leqslant t_f \qquad \text{(III.60)}$$

onde β fica determinado pela equação (III.44) com $x(t)=1$:

$$\frac{1}{\tau}=E_1(e^{\beta-t/\tau})-E_1(e^{\beta}) \qquad \text{(III.61)}$$

Para $t\geqslant t_f$, a voltagem atinge o valor estacionário, pois todas as cargas livres já abandonaram a amostra. Neste caso a tensão é especificada pela integral (III.53) com $x_f(t)=1$, ou seja:

$$V(t)=\tau\{E_1|-2e^{-t_F/\tau}\ell n(1-\alpha)|-E_1|-2\ell n(1-\alpha)|\}$$

$$t\geqslant t_F \qquad \text{(III.62)}$$

As expressões (III.60), (III.61) e (III.62) forne -

cem o valor do potencial de superfície em função do tempo, para o caso geral proposto no problema. Com esses resultados pode ser tratado o problema de foto injeção em materiais que possuem armadilhas profundas e também o problema de injeção parcial instantânea, muito analisado por Perlman.

Quando é admitido que todos os portadores depositados participam do processo de condução, até que caiam em armadilhas profundas, o valor de α deve ser forçosamente escolhido igual a unidade. Neste caso, como é visto pela condição (III.17), o campo elétrico na superfície x=0 será sempre nulo, implicando que a parte traseira do pulso ficará sempre tocando essa superfície. Esse significa que o tempo de trânsito t_F dessa última frente será infinito.

Introduzindo $\alpha=1$ nas equações, escrevemos a voltagem em função do tempo como:

$$V(t)=1-t+\tau\ln\left(\frac{1+e^{t/\tau}}{2}\right) \qquad 0\leq t\leq 1 \qquad \text{(III.63)}$$

$$V(t)=\tau\{E_1(2e^{\beta-t/\tau})-E_1|e^{\beta}(1+e^{-t/\tau}|\} \qquad t\geq 1 \qquad \text{(III.64)}$$

onde β continua sendo determinado pela equação (III.61).

A razão de variação do potencial, para $0\leq t\leq 1$, é facilmente obtido derivando-se a expressão (III.63):

$$\frac{dV(t)}{dt} = \frac{-1}{1+e^{t/\tau}} \qquad \text{(III.65)}$$

que para t=0 se torna

$$\left.\frac{dV(t)}{dt}\right|_{t=0} = -\frac{1}{2} \qquad \text{(III.66)}$$

Desse resultado e do obtido com o cálculo sem arma

dilhas, podemos ver que a variação inicial do potencial, é independente da existência de armadilhas no material. A determinação da derivada inicial do decaimento, a partir das curvas de potencial, é um método comumente utilizado, na determinação da mobilidade dos portadores mesmo na presença de armadilhas, pois a relação (III.66) reescrita em unidades normais é dada por

$$\left.\frac{dV_s(t')}{dt'}\right|_o = -\frac{1}{2}\,\mu E_o'^2$$

Na figura III.3 é mostrado em linha cheia, as curvas universais obtidas do cálculo sem aproximação, para vários tempos de captura. Para pequenos valores de τ, as cargas permanecem durante um pequeno intervalo de tempo, livres na banda de condução, sendo imediatamente presas nas armadilhas próxima a superfície e por isso o potencial decai muito pouco. Para valores grandes de τ, as cargas permanecem livres durante um grande período de tempo, podendo mesmo atravessar a amostra sem serem capturadas, variando rapidamente o potencial da superfície. Na figura III.4 mostramos o potencial residual na amostra, após um período de medida muito longo ($t\to\infty$). Esses resultados para o cálculo exato, mostrado também em linhas cheias, são coincidentes com os encontrados por Batra[49]. Como foi mostrado por Batra, o potencial residual é completamente independente do processo de injeção e depende somente do tempo de captura. Usando essas considerações para a voltagem residual, podemos então a partir dos dados experimentais calcular o valor do tempo de captura, ou seja, iniciando a medida com um potencial inicial V_o, espera-se que a amostra descarregue até o potencial residual V_R. A razão V_R/V_o permite determinar diretamente da figura III.4 o tempo de captura τ. Entretanto para usar esse método devemos ter certeza que durante o período de medida, as armadilhas sejam profundas, como é assumido pelo modelo.

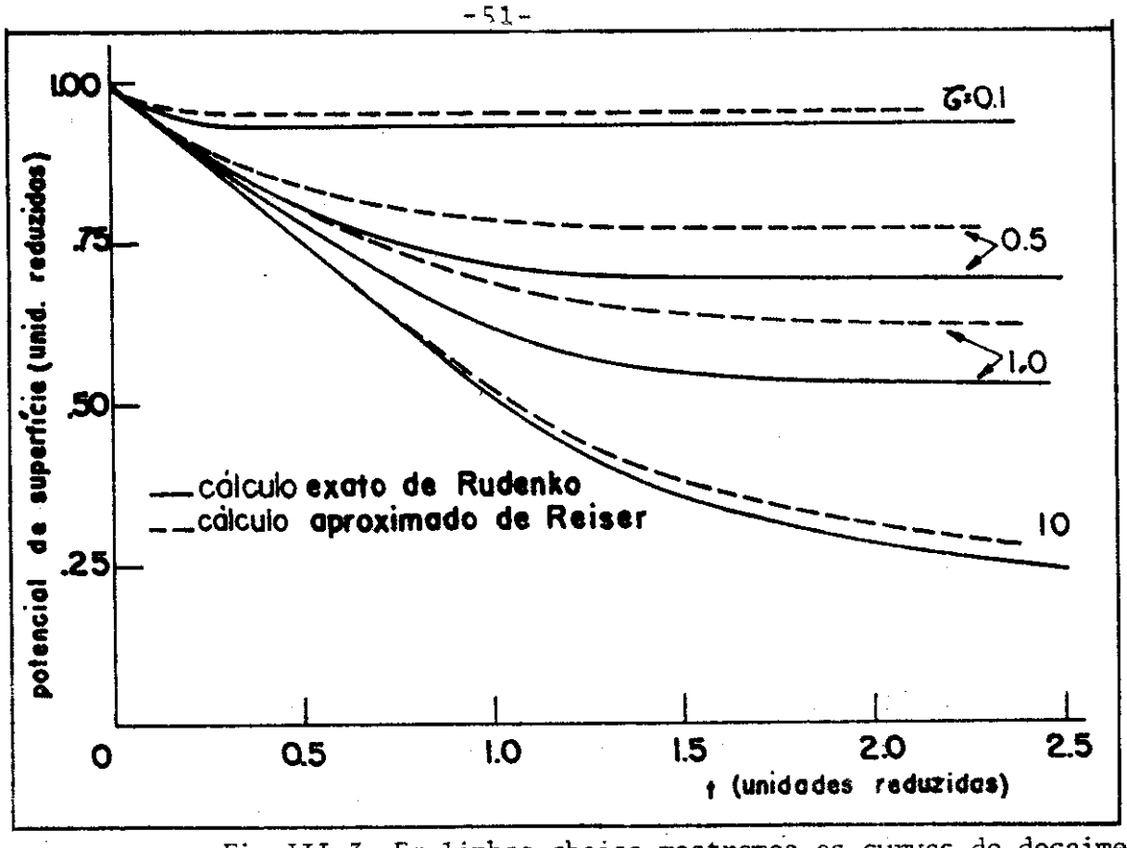

Fig.III.3 Em linhas cheias mostramos as curvas de decaimento para vários tempos de captura para o cálculo de Rudenko. Em linhas tracejadas temos os resultados do cálculo de Reiser que será visto a seguir.

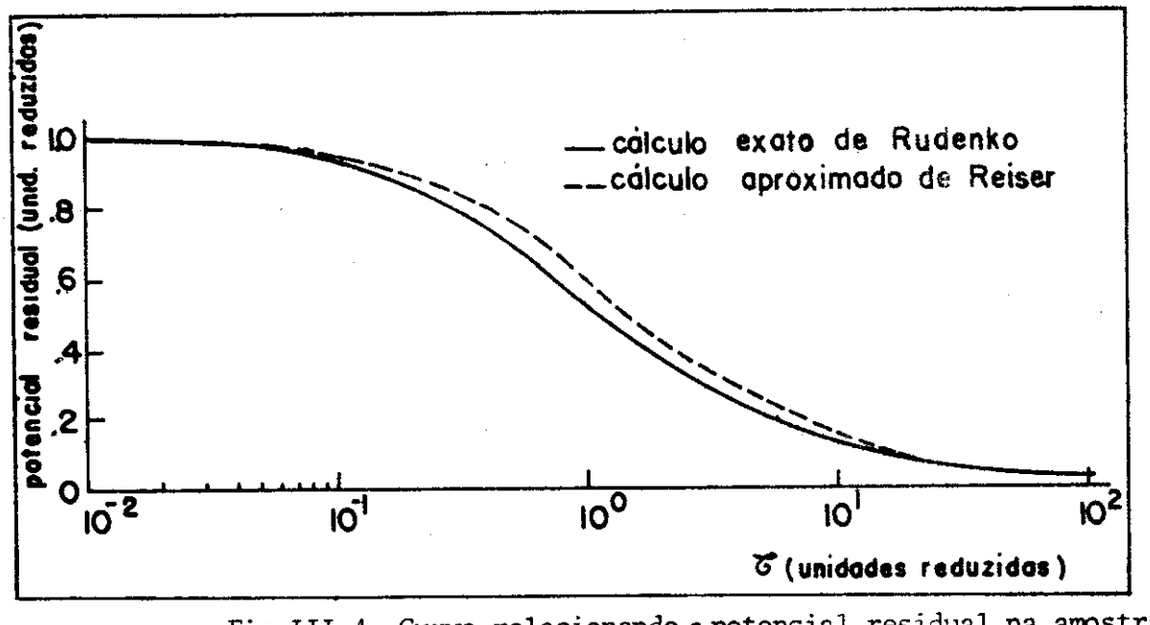

Fig.III.4 Curva relacionando o potencial residual na amostra, em função do tempo de captura.

III.2 CÁLCULO DE REISER E COLABORADORES

Os resultados obtidos até aqui representam a solução exata do problema e as expressões obtidas para o potencial são muito complexas, necessitando o auxílio de um computador para que possam ser comparadas com os resultados experimentais. Por esse motivo reproduzimos também os cálculos de Reiser e colaboradores, que apresentam expressões bem mais simples e obtidas de um modo elegante e simplificado, sem que os resultados obtidos se afastam muito dos valores corretos.

As condições do problema são as mesmas, só que é considerado o caso particular do cálculo de Rudenko em que $\alpha=1$, ou seja todos os portadores são injetados no material.

A genialidade da solução apresentada consiste em dividir o pulso de cargas, que atravessa a amostra, em camadas e cada uma levando a mesma carga Q_γ tal que $\Sigma Q_\gamma = Q$ (carga total). O índice γ indica a posição relativa de cada camada no pulso e varia entre o intervalo de 0 a 1. Chamaremos as cargas móveis na camada de Q_γ^m e as presas nas armadilhas de Q_γ^P. Desde que a variação do potencial é devido ao transporte das cargas móveis, então a contribuição da camada γ será:

$$dV'_\gamma(t') = -\frac{4\pi}{\varepsilon} Q_\gamma^m(t') \frac{dx'_\gamma}{dt'} dt' \qquad \text{(III.67)}$$

onde x' é a distância percorrida pelas cargas móveis da camada γ na direção do campo elétrico. Considerando que o número de portadores que permanecem livres em cada camada, diminui em função do tempo, pode-se introduzir a probabilidade de captura P pela equação:

$$dQ_\gamma^P = dQ_\gamma^m = -P\, Q_\gamma^m\, dt' \qquad \text{(III.68)}$$

Essa probabilidade de captura representa o inverso do tempo de captura T_t. Portanto podemos escrever que

$$Q_\gamma^m = Q_\gamma \exp(-t'/T_t) \qquad \text{(III.69)}$$

A velocidade dx'_γ/dt' de um portador na camada γ é proporcional ao campo local E_γ que atua nas cargas da camada. Assumindo que o campo local, é independente do tempo e função linear de γ,

$$E_\gamma = \frac{V_o}{L}(1-\gamma) \qquad \text{(III.70)}$$

onde V_o é o potencial inicial.

Isto é verdade no caso em que não há captura, e aproximado para uma pequena densidade de portadores nas armadilhas profundas. Quando a densidade é grande, as cargas móveis da camada γ, além de se deslocarem sob o efeito do campo devido as cargas das camadas, sentirão um campo devido as cargas presas, deixadas pelas camadas frontais. A velocidade de deslocamento de um portador da camada γ é expressa por:

$$\frac{dx'_\gamma}{dt'} = \mu \frac{V_o}{L}(1-\gamma) \qquad \text{(III.71)}$$

e sua posição na amostra num instante t' por

$$x'_\gamma = \mu \frac{V_o}{L}(1-\gamma)t' \qquad \text{(III.72)}$$

Usando as equações (III.69) e (III.71), a equação (III.67) pode ser reescrita na forma:

$$\frac{dV'(t')}{dt'}d\gamma = -\frac{4\pi}{\varepsilon} Q \mu \frac{V_o}{L} \exp(-\frac{t'}{T_t})(1-\gamma)d\gamma \qquad \text{(III.73)}$$

Integrando essa equação em relação ao índice γ e depois no tempo , temos que a dependência do potencial em função do tempo é dada por:

$$V(t')=V_o-\frac{1}{2}\mu\, T_t\,\left(\frac{V_o}{L}\right)^2\left|1-\exp\left(-\frac{t'}{T_t}\right)\right|$$

$$0\leq t'\leq\frac{L^2}{\mu V_o} \qquad \text{(III.74)}$$

Para tempos maiores que o tempo de trânsito t_T a expressão é obtida integrando-se (III.73) de $\underline{\gamma}$ até 1, e após integra-se no tempo t_T até t'. Tem-se então:

$$V'(t')=\frac{1}{2}\,\frac{L^2}{\mu}\left|\frac{1}{t'}\exp\left(-\frac{t'}{T_t}\right)+\frac{1}{T_t}E_1\left(\frac{t'}{T_t}\right)\right|+V_R$$

$$t'\geq L^2/\mu V_o \qquad \text{(III.75)}$$

onde V_R é o potencial residual devido as cargas presas e dado por

$$V_f=\frac{V_R}{V_o}=1-\frac{T_t}{2t_T}-\frac{1}{2}\left(1-\frac{T_t}{t_T}\right)\exp\left(-\frac{t_T}{T_t}\right)-$$

$$-\frac{1}{2}\,\frac{t_T}{T_t}E_1\left(\frac{t_T}{T_t}\right) \qquad \text{(III.76)}$$

Para comparação com os resultados obtidos por Rudenko, transformamos essas soluções para as equivalentes em unidades reduzidas, definidas por (III.10),

$$V(t)=1-\frac{\tau}{2}\left[1-\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right] \qquad 0\leq t'\leq 1 \qquad \text{(III.77)}$$

$$V(t)=\frac{1}{2}\left[\frac{1}{t}\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)-\frac{1}{\tau}E_1\left(\frac{t}{\tau}\right)\right]+V_f \qquad t\geq 1 \qquad \text{(III.78)}$$

onde V_f é dado por:

$$V_f=1-\frac{\tau}{2}-\frac{1}{2}(1-\tau)\exp\left(-\frac{1}{\tau}\right)+\frac{1}{2\tau}E_1\left(\frac{1}{\tau}\right) \qquad \text{(III.79)}$$

A derivada do potencial inicial para o instante t= 0 reproduz o resultado mostrado na equação (III.66) obtido no cálculo exato.

Na figura (III.3) e (III.4) são também mostradas em linhas tracejadas, as curvas de decaimento e o potencial residual em função do tempo de captura, calculados a partir das equações (III.77) e (III.78). Como é visto, os resultados obtidos usando o cálculo aproximado, não se afastam de uma maneira drástica do cálculo exato. O potencial residual encontrado é maior, pois é desprezada a contribuição do campo elétrico devido as cargas imobilizadas, o que causa uma redução da velocidade dos portadores e consequentemente um aumento da probabilidade de captura. Se essa teoria for usada o efeito será o de aumentar ligeiramente o valor do tempo de captura. Da figura (III.3) podemos ver que para pequenos valores do tempo de captura, há um afastamento menor das curvas. Isso pode ser explicado pelo fato de que os portadores são imediatamente capturados após a injeção, em uma camada muito delgada próxima à superfície, tornando pequeno o efeito do campo das cargas imobilizadas. Para valores altos do tempo de captura, as curvas também são bastante próximas. Nesse caso a probabilidade de captura é muito pequena, o que torna pequena a densidade de portadores imobilizados, de acordo com as hipóteses feitas inicialmente.

CAPÍTULO IV

IV.1 MEDIDAS DE DECAIMENTO

Nesta seção serão apresentados os resultados obtidos com medidas de decaimento do potencial de superfície nas amostras de naftaleno. As medidas do decaimento em função do tempo foram feitas no escuro e à temperatura ambiente, com exceção da determinação da mobilidade dos portadores, que foi feita em função da temperatura. As amostras foram sempre carregadas por uma descarga corona negativa, e as dimensões foram de áreas variando entre 1 a $2cm^2$ e espessuras da ordem de 0.1cm, como já foi dito na parte experimental. Procuraremos ainda mostrar que a teoria apresentada no capítulo III, pode ser satisfatoriamente aplicada aos resultados obtidos, mas as discussões serão de carater geral.

IV.1.1 Uniformidade da deposição das cargas

Nas medidas de decaimento, a não uniformidade das cargas de superfície da amostra é altamente indesejável, pois levaria a uma interpretação errônea dos resultados. Como já foi mencionado no capítulo II, foi usado no sistema para descarga uma grade metálica acima do isolante, com o objetivo de tornar a deposição das cargas o mais uniforme possível. Para verificar essa uniformidade, colocamos no lugar da amostra de naftaleno uma de Teflon, com dimensões iguais as normalmente usadas. É importante observar que esse material tem mobilidade muito baixa. Na temperatura ambiente é da ordem de $10^{-17} cm^2/V$ seg.[59], e quando carregado, as cargas permanecem praticamente na superfície por tempos muito longos comparados com o tempo de medida. Por essa razão se prestam muito bem, para o estudo da distribuição da carga na sua superfície. Para este teste a medida do potencial foi feita usando o voltímetro eletrostático Monroe 144S-4, que permite medir o potencial de superfície em uma área correspondente ao círculo de 2,5mm de diâmetro.

Medindo-se então o potencial em vários pontos so - bre a superfície dessa "amostra", pudemos constatar que existem variações da ordem de 5% na uniformidade, o que não prejudicará de maneira muito sensível a análise dos resultados. Uma avaliação teórica dos efeitos da não uniformidade da distribuição da carga no potencial medido, pode ser encontrada na página 38 da Tese de R.A. Moreno[60].

IV.1.2 Reprodutibilidade das medidas

Outro problema que enfrentamos durante o trabalho foi a reprodutibilidade das medidas. Tentamos solucionar essa dificuldade, aquecendo o cristal antes de cada medida, durante vá - rias horas na temperatura de 50°C. Foi conseguida uma boa reprodutibilidade, desde que se usasse a mesma amostra. Entretanto abandonamos este método pelo inconveniente de o naftaleno evaporar durante o aquecimento. Tentativas de aquecer as amostras em temperaturas mais baixas não surtiram efeito.

Como já havia sido observado anteriormente por M. Campos[27], a iluminação da amostra com luz ultra-violeta, faziam com que as medidas de corrente limitada por carga espacial, se tornavam bastante repetitivas. Por essa razão usamos este técnica e pudemos observar que também no nosso caso as medidas de decaimento eram repetitivas, desde que as amostram fossem iluminadas du - rante 10 minutos, através da superfície sem pintura. Uma das grandes vantagens do método de iluminação é que não é necessário esperar várias horas para utilizar novamente a amostra. Observou - se também que se a amostra apresentasse um potencial de superfí - cie, mesmo pequeno comparado ao potencial inicial a ser aplicado, os resultados não eram repetitivos. Para nos assegurarmos que a amostra estava totalmente "descarregada" adotou-se o critério de sempre eliminar o potencial residual, ou seja, repetia-se a iluminação até o seu desaparecimento.

IV.1.3 Considerações gerais sobre os decaimentos

Devido a característica experimental do sistema construído para a descarga corona, as cargas não podiam ser depositadas na amostra, na forma de um pulso instantâneo, como é suposto pelas teorias existentes na literatura. Para evitar essa dificuldade, procuramos fazer a deposição no menor intervalo de tempo possível, e que deverá ser muito menor que o tempo que os portadores demoram para percorrer a amostra (tempo de trânsito). Com isso não se perde grandes informações do transiente inicial do decaimento, que será crucial no ajuste das curvas com os resultados teóricos. Nas medidas preliminares realizadas no sistema, observou-se usando-se potenciais de coronas adequados, que 20 segundos são o suficiente para se aplicar os potenciais iniciais desejados, que variam entre 200 a 800 volts. Além disso, conforme será visto a seguir esse intervalo representa apenas 1% de 10% do tempo de trânsito para os potenciais usados. Isso significa, para efeitos práticos, que os portadores no instante em que é iniciada a medida, ainda estão localizados muito próximos à superfície.

Para se verificar o comportamento geral das curvas de decaimento no naftaleno, carregamos as amostras com vários potenciais iniciais. Na figura IV.1 é mostrado o decaimento característico de uma amostra com espessura de 6×10^{-2}cm, onde podemos observar que o potencial decresce lentamente em função do tempo, sem que as curvas para os vários potenciais iniciais se cruzem. Ou seja, não foi observado no naftaleno o "cross over", que foi notado primeiramente por Ieda e colaboradores[61] em amostras de polietileno. As curvas de decaimento parecem indicar, como pode ser observado na figura IV.1, que o potencial de superfície não converge para zero, mas sim para um potencial residual. Para verificar esse fato foram realizadas medidas durante um longo período de tempo, como é mostrado na figura IV.2, onde realmente se observou que o potencial tende a convergir para um valor não nulo. Uma possível

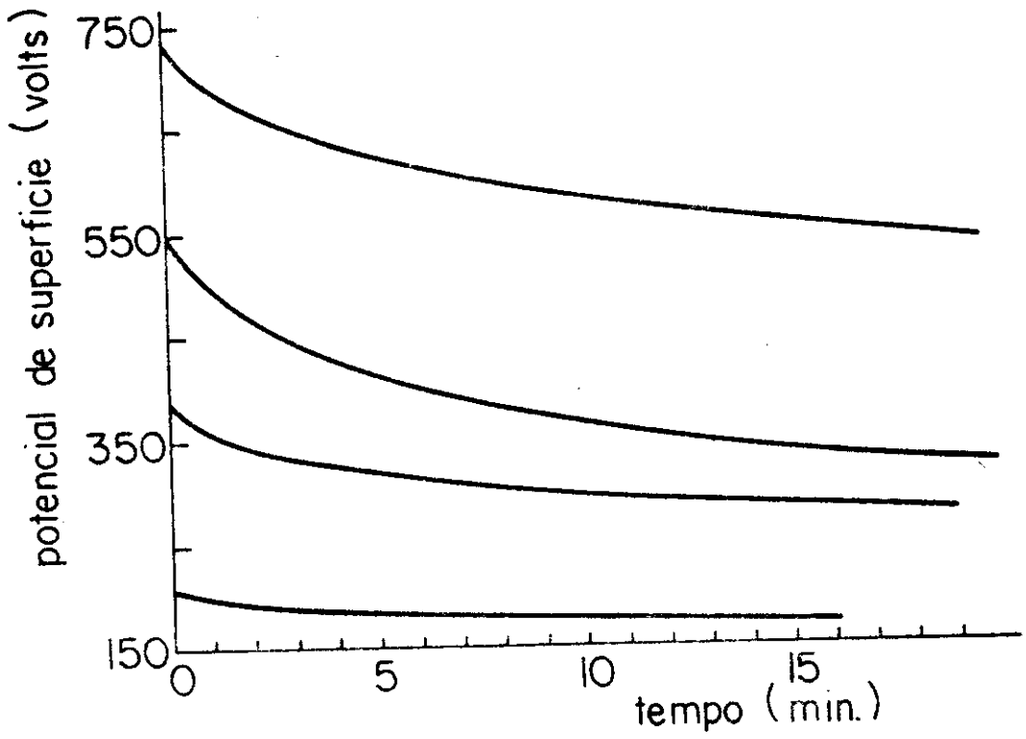

Fig.IV.1 Decaimentos característicos para uma amostra de naftaleno de espessura 0.6cm, carregada com vários potenciais iniciais.

explicação para esse fato, seria a de que a variação do potencial é devido ao movimento de portadores extrínsecos injetados na amostra. Por isso o potencial residual observado, pode ser atribuído às cargas que foram imobilizados na superfície ou no volume do material. Para verificar esse fato, uma amostra foi carregada várias vezes consecutivas com o mesmo potencial inicial, permitindo que a carga livre abandonasse a amostra entre cada processo de carga. Na figura IV.3 está mostrado o potencial residual em função do número de descargas, onde podemos ver que cada

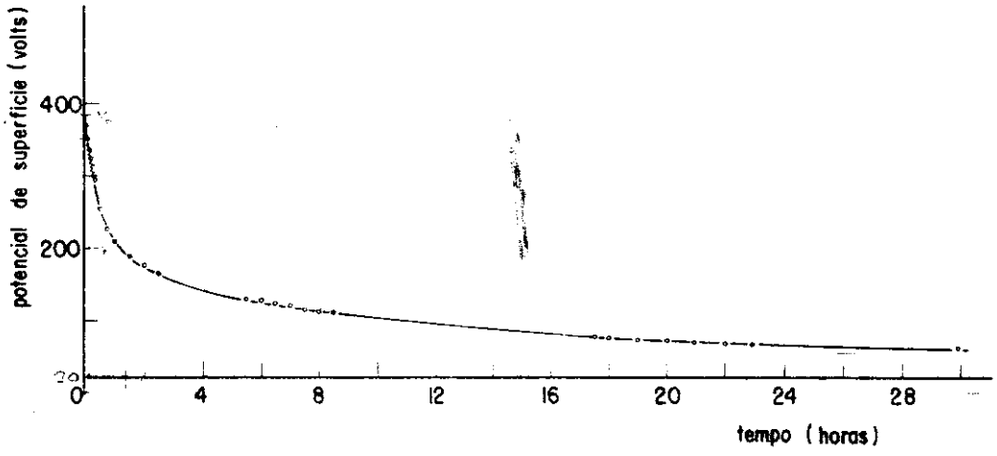

Fig.IV.2 Medida do decaimento durante um longo período de tempo, mostrando a existência de um potencial residual. Espessura da amostra 0.11cm.

descarga resulta num aumento do potencial residual, indicando assim que são novos portadores extrínsecos que estão sendo imobilizados.

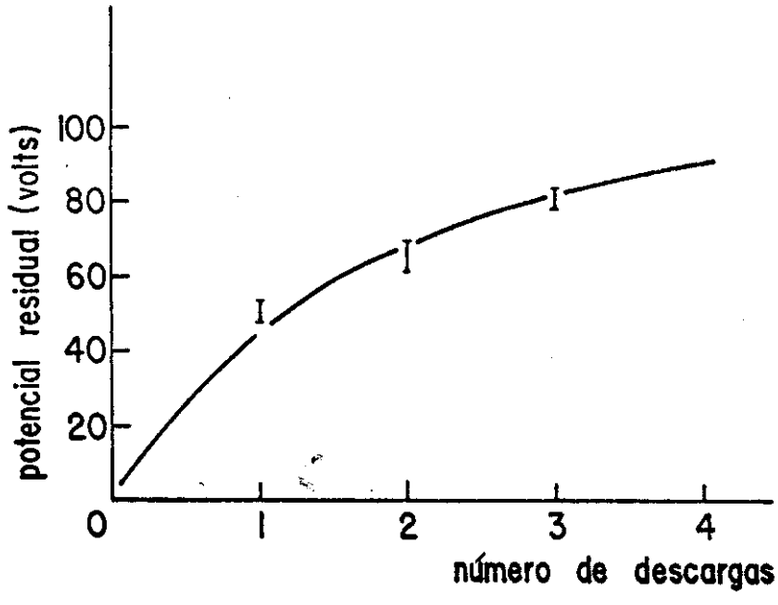

Fig.IV.3 Efeito no potencial devido a várias descargas consecutivas.

Como muitos dos resultados, foram obtidos em função do modelo teórico do decaimento do potencial, faremos aqui uma análise teórica.

IV.1.4 Análise teórica

Procuraremos nesta seção mostrar qual o modelo teórico aplicável aos resultados obtidos até aqui, para a variação do potencial em função do tempo. O modelo mais simples a ser considerado seria o caso em que o material não apresenta armadilhas, cujos cálculos e resultados estão mostrados no Capítulo III. Entretanto devemos lembrar que no naftaleno a mobilidade livre, na direção que estamos considerando é de $0.4 cm^2/V$ seg.[62]; e o fato da variação do potencial observada experimentalmente ser muito lenta, parece indicar que deve existir algum processo que reduz drasticamente a mobilidade dos portadores. Uma das possibilidades é a presença de armadilhas rasas, o que nos daria uma mobilidade modulada. A partir dessas considerações podemos concluir que o modelo de decaimento livre também poderia ser satisfatoriamente aplicado ao caso com armadilhas rasas, só que a mobilidade medida será a modulada por essas armadilhas. Surge então o problema da escolha da teoria que melhor se adapte aos resultados experimentais.

As expressões (III.32), (III.34) e (III.35) nos dão a evolução do potencial em função do tempo, para o caso do decaimento livre. Para $\alpha<1$, em que há uma injeção parcial dos portadores, podemos ver da expressão (III.35) que há a previsão de um potencial residual, indicando a possibilidade da aplicação do modelo. Por outro lado a expressão (III.32), que fornece o decaimento até o tempo de trânsito, apresenta uma variação linear do potencial em função do tempo, o que nunca foi observado experimentalmente. Isso elimina a possibilidade da aplicação de teorias de decaimento livre ou na presença de armadilhas rasas unicamente.

Uma outra teoria que poderia ser aplicável, é a baseada no princípio de que os portadores depositados pela descarga

corona, são capturados por armadilhas superficiais e liberados termicamente para serem injetados no isolante[52]. A hipótese feita é que a densidade superficial de carga $\sigma(t)$ varie de acordo com a expressão:

$$\sigma(t) = \sigma_o \exp(-\beta t) \qquad \text{(IV.1)}$$

onde σ_o é a densidade de cargas no instante t=0 e β a razão de injeção. Este modelo prevê variações lentas do potencial que explicaria nossas medidas (desde que β seja pequeno). Apesar de usarmos a mobilidade e a razão de injeção β como parâmetros, não conseguimos ajustar as curvas teóricas às experimentais o que nos levou a eliminar também a aplicação desse modelo. Além disso não explica o potencial residual, pois para um tempo suficientemente longo $\sigma(t)$ tende ao valor zero.

A outra possibilidade que resta, é a de que os portadores imobilizados não se localizam junto a superfície, e sim presos em armadilhas profundas no volume. Como será mostrado a seguir, a teoria de decaimentos na presença de armadilhas profundas é aplicável ao mesmo caso, pois além de explicar o potencial residual pelas cargas capturadas, as curvas teóricas se ajustam satisfatoriamente às experimentais.

IV.1.5 Ajuste do modelo teórico

Como já foi mostrado no Capítulo III as expressões (III.63) e (III.64) fornecem a evolução do potencial de superfície em materiais que possuem armadilhas profundas, no caso particular em que todos os portadores depositados pela descarga são injetados no material. Entretanto para a comparação desses resultados com os experimentais, é necessário transformá-los para as unidades mensuráveis. Usando então as relações definidas por (III.10) temos que:

$$V(t)=V_o-\mu\left(\frac{V_o}{L}\right)^2 t+\mu\left(\frac{V_o}{L}\right)^2 T_t \ \ell n\left(\frac{1+e^{t/T_t}}{2}\right)$$

$$0\leqslant t\leqslant\frac{L^2}{\mu V_o} \qquad \text{(IV.2)}$$

$$V(t)=V_o T_t\left(\frac{V_o}{L}\right)^2 \{E_1(2e^{\beta-t/T_t})-E_1|e^{\beta}(1+e^{-t/T_t})|\}$$

$$t\geqslant\frac{L^2}{\mu V_o} \qquad \text{(IV.3)}$$

onde β é determinado por:

$$\frac{L^2}{T_t \mu V_o^2} = E_1(e^{\beta-t/T_t})-E_1(e^{\beta}) \qquad \text{(IV.4)}$$

Calculando a derivada da expressão (IV.2) no instante t=0, temos que:

$$\left.\frac{dV(t)}{dt}\right|_{t=0} = -\frac{1}{2}\mu\left(\frac{V_o}{L}\right)^2 \qquad \text{(IV.5)}$$

O primeiro passo para justificar a validade da aplicação da teoria, foi verificar se experimentalmente é obedecida a relação (IV.5). Essas investigações foram feitas em duas experiências diferentes. Na primeira, a espessura da amostra é mantida constante e o potencial inicial em que é carregada a amostra é variado. A derivada inicial é determinada a partir da inclinação inicial das curvas potencial-tempo. Na figura IV.4 é mostrado o resultado das medidas em uma amostra de espessura 0.1cm onde a derivada inicial em função do potencial inicial $\underline{V_o}$, apresenta a dependência de $\underline{V_o^2}$.

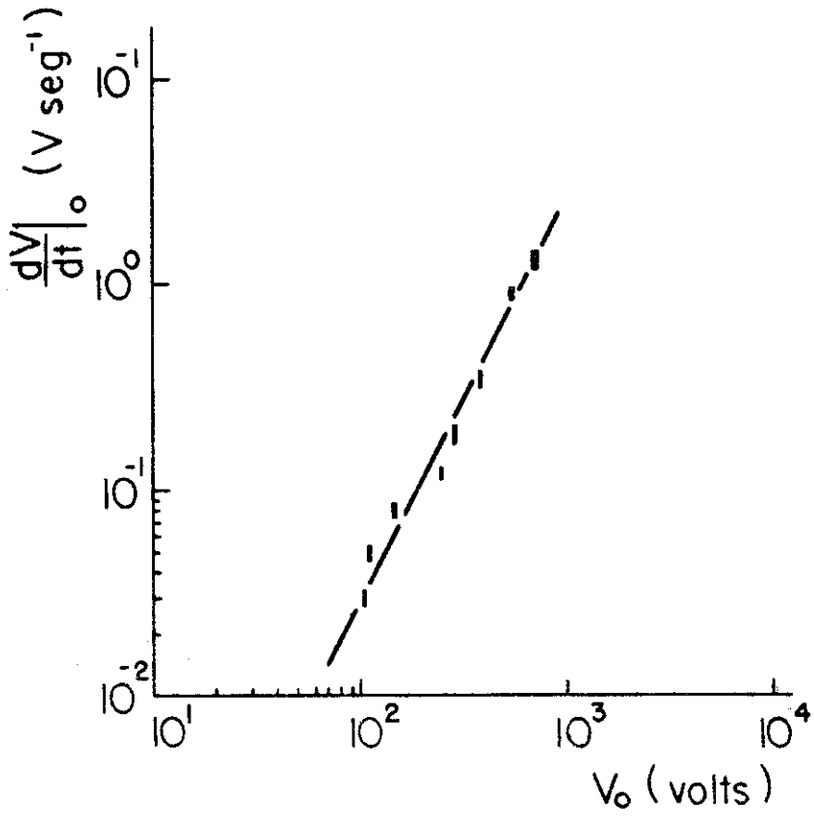

Fig.IV.4 Derivada inicial do decaimento em função do potencial inicial aplicado para uma mesma amostra. A reta traçada é a prevista pela teoria .

Na segunda série de medidas, carregamos amostras de diferentes espessuras com o mesmo potencial inicial. Na figura (IV.5) em que lançamos $1/V_o^2 \; dV(t)/dt|_{t=0}$ em função do inverso do quadrado das espessuras, podemos ver que novamente a relação (IV.5) é satisfeita.

Isso significa que usando esses resultados, podemos calcular, a partir da derivada do decaimento inicial, a mobilidade nas amostras. Nas medidas realizadas com o naftaleno o valor encontrado foi da ordem de 10^{-8} cm^2/V seg. A utilização deste método, tem o inconveniente de apresentar resultados com um erro relativamente grande, porque existe uma grande dificul-

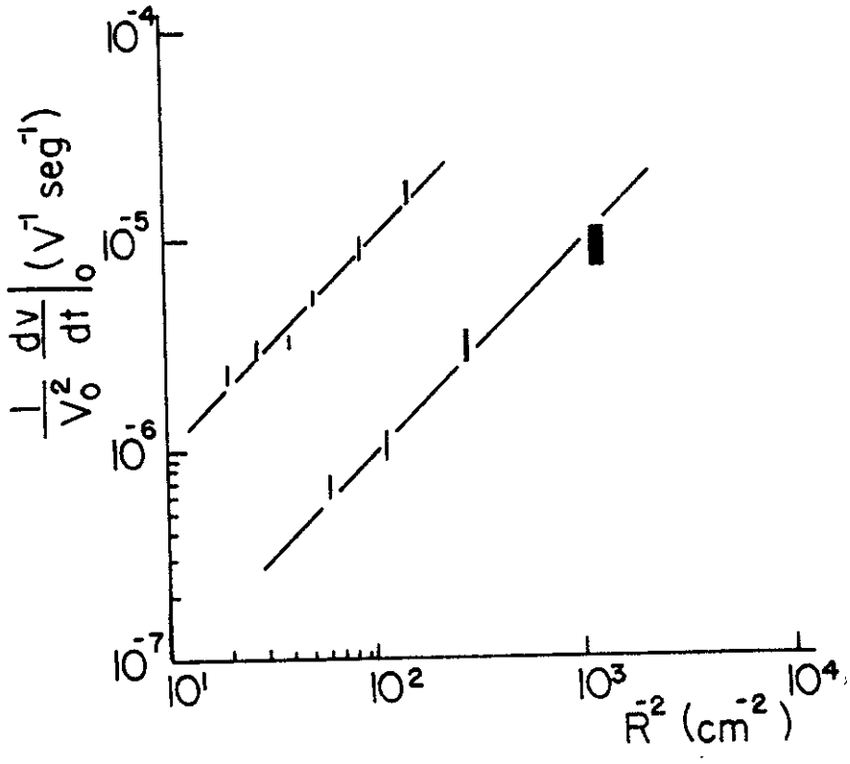

Fig.IV.5 $\frac{1}{V_o^2}\left.\frac{dV(t)}{dt}\right|_{t=o}$ em função do inverso do quadrado da espessura da amostra. As retas traçadas são as previstas pela teoria.

dade no traçado das tangentes no início da curva experimental.

Para evitar esse inconveniente e testar mais profundamente a validade da aplicação do modelo teórico, procuramos ajustar as curvas de decaimento teóricas às experimentais, pois com isso pode-se obter o valor da mobilidade com mais exatidão e também determinar o tempo de captura T_t que dará a caracterização da armadilha.

Nas tentativas preliminares do ajuste, observou-se uma surpreendente coincidência das curvas experimentais e teóricas até um certo tempo de medida. O procedimento posterior para se ajustar as curvas foi o de usar como ponto de partida, a mobilidade determinada pelo método da derivada inicial como parâme -

tro fixo, e o tempo de captura T_t como variável. Após conseguido um ajuste razoável, faz-se pequenas variações nos dois parâmetros até que seja obtido a melhor adaptação entre as curvas. Com isso elimina-se o erro na determinação da mobilidade que era em grande parte devido a dificuldade de se traçar as tangentes.

Seguindo esse procedimento verificamos que um bom ajuste das curvas podem ser obtidos até um intervalo de tempo da ordem de 5 minutos, após o término da descarga. Como é mostrado na figura IV.6. O ajuste é obtido para as curvas com vários potenciais iniciais, obtidas com o uso da mesma amostra, e de tal maneira que os parâmetros μ e T_t não variem além do valor médio obtido para uma série de medidas. Os parâmetros obtidos para os vários potenciais são apresentados na tabela I, onde são representados os valores médios de uma série de três medidas para cada potencial inicial. Estes valores comprovam que o modelo é aplicável independentemente do potencial inicial.

TABELA I

AMOSTRA 4 - ESPESSURA 0.135cm- ÁREA $1cm^2$

Pot.Inicial VOLTS	Mobilidade($\times 10^{-8}$) cm^2/V seg.	Tempo de captura seg.
207±3	7.2±0.6	120±8
396±6	6.7±0.4	110±10
560±10	8.0±0.5	113±5
820±20	5.4±0.7	116±5

Outra verificação feita, foi quanto a variações de espessuras das amostra. Como já dissemos e foi mostrado na figura IV.5 o modelo deve ser válido mesmo quando se varia as espessuras. Quanto ao ajuste das curvas novamente obtivemos bons resultados independentemente das espessuras das amostras.

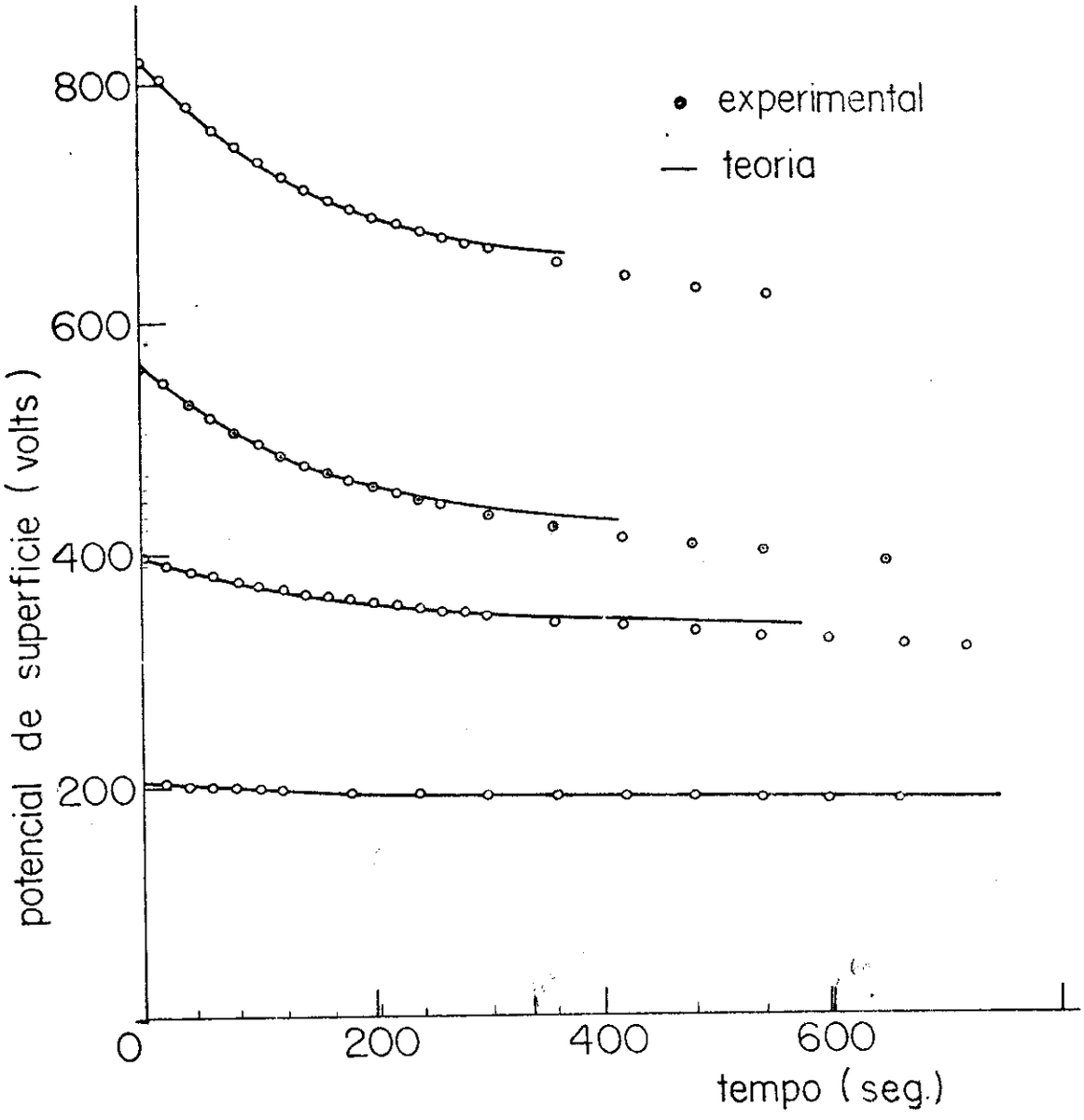

Fig.IV.6 Ajuste das curvas teóricas às experimentais, para uma amostra de 0.13cm de espessura, carregada a diferentes potenciais iniciais.

Na Tabela II mostramos os parâmetros obtidos em várias amostras diferentes, onde cada valor é o valor médio de três a cinco medidas.

TABELA II

	Espessura (cm)	Mobilidade (cm^2/V seg.)	Tempo captura T_t
amostra 1	0.062	$(3.0\pm0.5)\times10^{-8}$	120±10
amostra 2	0.069	$(8.0\pm0.7)\times10^{-8}$	110±10
amostra 3	0.096	$(6.0\pm0.5)\times10^{-8}$	115±8
amostra 4	0.135	$(7.2\pm0.8)\times10^{-8}$	114±5
amostra 5	0.070	$(8.0\pm0.6)\times10^{-9}$	117±5

Entretanto devemos observar que a mobilidade parece variar de amostra para amostra, de forma bem acentuada, enquanto que o tempo de captura permanece constante. Essa discrepância não invalida a aplicação do modelo, pois a mobilidade determinada é a modulada e está relacionada com a densidade de armadilhas rasas, quantidade essa que provavelmente varia ligeiramente de amostra para amostra. A presença de armadilhas rasas, além das profundas como foi proposto, será verificada em medidas de corrente termo-estimuladas.

O fato de que após o tempo da ordem de 5 minutos, as curvas teóricas decaem mais lentamente que as experimentais, como é mostrado na figura IV.6, nos dá a evidência de que as armadilhas não são suficientemente profundas como é proposto teoricamente. A liberação das cargas das armadilhas profundas será devido a efeitos térmicos, e causará uma variação mais rápida do potencial de superfície da amostra. Essa hipótese de liberação concorda com o fato de que o tempo de ajuste das curvas conseguido é mais ou menos independente da espessura da amostra e do poten -

cial inicial.

Esse resultado foi observado praticamente em todas as amostras usadas e podemos dizer então que o tempo de um bom ajuste das curvas, está relacionado com o tempo de liberação dos portadores, que é uma característica das armadilhas.

IV.1.6 Efeito de impurezas na mobilidade

Como já dissemos, na seção (II.1) sobre a preparação das amostra, o naftaleno no estado de fusão combina facilmente com os componentes do ar para formar novos compostos. Isso significa que toda vez que o mesmo naftaleno é aquecido para se crescer os cristais por fusão, novas impurezas estão sendo adicionadas ao material.

Observamos que quando os cristais eram retirados dos primeiros processos de fusão, com o mesmo naftaleno, a mobilidade encontrada era sempre próxima a $5\times10^{-8}cm^2/V$ seg. Entretanto se as amostras eram crescidas com o naftaleno restante, a mobilidade era sempre menor e da ordem de 10^{-9} cm^2/V seg.

Esses resultados nos levam a crer, que as armadilhas rasas que modulam a mobilidade, são em parte devidas a presença das impurezas químicas existentes no naftaleno. Para verificar isso foram feitas medidas em quatro tipos diferentes de amostras:

1) as normalmente usadas e crescidas a partir do naftaleno ressublimado.

2) crescidas a partir de naftaleno dopado com 1% de -naftol.

3) as crescidas pela técnica de refinamento por zona.

4) obtidas com naftaleno impuro.

Das curvas obtidas pudemos nos certificar que a teoria também é aplicável em todos os tipos de amostras das cate-

gorias acima. Os valores dos parâmetros obtidos mostrados na tabela III, indicam que o efeito das impurezas é diminuir a mobilidade modulada, mas sem variar sensivelmenteo tempo de captura.

TABELA III

TIPO AMOSTRA	MOBILIDADE (cm^2/V seg.)	TEMPO DE CAPTURA (seg.)
Dopada	$(2.9\pm0.3)\times10^{-8}$	120±5
Normal	$\sim 5\times10^{-8}$	~ 110
Zona	$(3.0\pm0.5)\times10^{-7}$	125±10
Impuro	$(8.0\pm0.6)\times10^{-9}$	117±5

IV.1.7 Medidas para identificação dos portadores

Até agora efetuamos diversos cálculos para a mobilidade dos portadores, sem entretanto saber qual é o portador.

Como já foi discutido, na seção sobre descarga corona no Capítulo I, em gases como o argônio e nitrogênio uma descarga negativa vai gerar apenas elétrons livres, se não existirem impurezas. A partir desse fato, utilizamos esses gases no interior do criostato no instante dadescarga e medimos os decaimentos para uma mesma amostra. Desses resultados poderemos ter alguma evidência se os portadores que atravessam a amostra são eletrons ou os ions CO_3^- depositados pela descarga negativa no ar.

Duas são as possibilidades para explicar a variação do potencial superficial nas amostras; submetidas a uma descarga negativa no ar:

1) os ions que chegam à superfície, migram para o interior do material.

2) os ions depositados na superfície perdem os

seus elétrons e estes penetram no material.

Na figura IV.7 mostramos os decaimentos característicos para a mesma amostra, carregada durante o mesmo tempo, a temperatura ambiente, na presença dos vários gases. Podemos observar que são similares e para nos certificarmos dos parâmetros obtidos, várias medidas foram realizadas. As curvas teóricas também foram calculadas e comparadas com os decaimentos experimentais, como é mostrado na figura IV.7. Como pode ser observado dessa figura, o ajuste das curvas, não depende do gás utilizado os parâmetros encontrados com os ajustes de tais curvas, são mostrados na tabela IV.

TABELA IV

AMOSTRA (5) - ESPESSURA 0.07cm

Atmosfera	Mobilidade	Tempo de captura
Ar	$(8.0\pm0.5)\times10^{-9}$	115±5
Argônio	$(8.3\pm0.6)\times$	120±6
Nitrogênio	$(8.2\pm0.6)\times$	118±4

Os valores obtidos são repetitivos para as várias atmosferas usadas, o que evidencia que os portadores que penetraram no volume, são os eletrons perdidos pelos ions negativos.

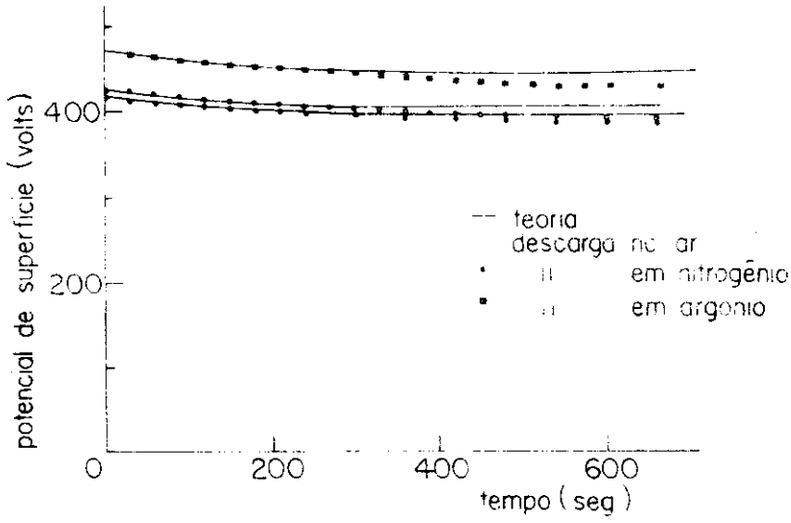

Fig.IV.7 Curvas experimentais e teóricas obtidas de medidas em que a amostra foi carregada na presença dos vários gases. Espessura 6.9×10^{-2}cm.

IV.1.8 Medidas da mobilidade em função da temperatura

Com o objetivo de determinar a energia de ativação E, para o transporte dos portadores, foram realizadas medidas da mobilidade para várias temperaturas. Durante a medida do potencial a temperatura T da amostra é mantida constante, e das curvas de decaimento obtidas determina-se a mobilidade. Entretanto só foi possível medir em temperaturas acima da ambiente, pois quando se resfriava o sistema, a umidade do ambiente se condensava sobre a amostra o que causava uma condução pela superfície. Medidas no vácuo parcial, que poderia sanar essa dificuldade, não foram realizadas, pois teríamos que entender melhor a descarga corona a baixa pressão, para poder compará-la com os resultados obtidos à pressão atmosférica. Para ter-se absoluta certeza nos resultados restringimo-nos às temperaturas compreendidas entre a ambiente e temperatura de fusão do naftaleno.

A dependência encontrada segue a equação de Arrhenius, dada por

$$\mu = A \exp(-\frac{E}{kT}) \qquad (IV.6)$$

onde A e k são respectivamente uma constante e a constante de Boltzmann, Como é mostrado na figura IV.8, em que é lançado o logaritmo da mobilidade em função de 1/kT. A energia de ativação encontrada é da ordem de 0.6eV e independente da amostra. Esse valor é o mesmo encontrado nas medidas de corrente limitada por carga espacial[28].

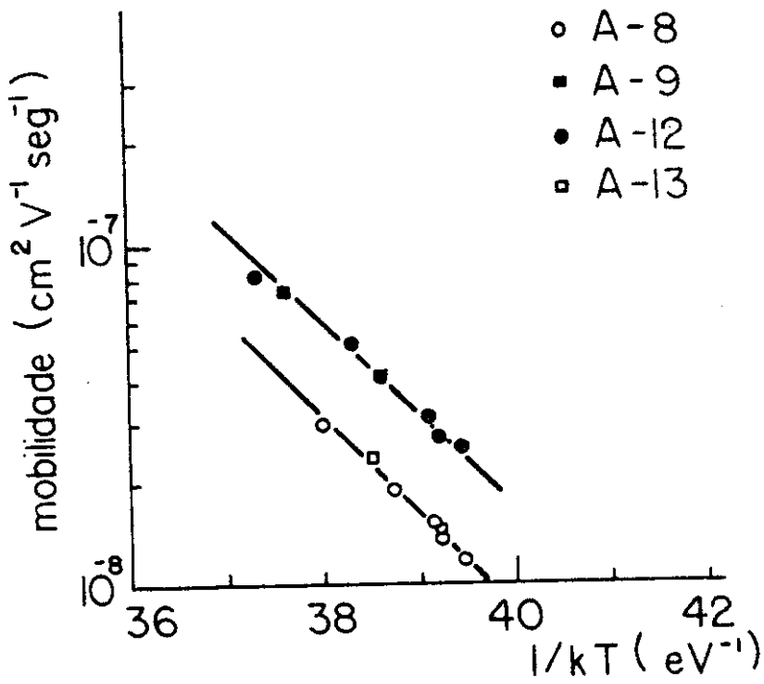

Fig.IV.8 Mobilidade em função da temperatura para várias amostras. As energias de ativação são 0.60eV para a curva superior e 0.64eV para a inferior.

IV.1.9 Resultados da aplicação do cálculo aproximado de Reiser

Como já foi discutido no Capítulo III o cálculo a

proximado pode ser aplicado, sem que os resultados obtidos se afastem de maneira significativa dos valores corretos.

Observou-se que as curvas teóricas são ajustáveis as experimentais, usando-se como parâmetro fixo, a mobilidade determinada pelo método da derivada inicial. Para o tempo de captura, o valor determinado pelo ajuste foi da ordem de 140seg. Esse valor é ligeiramente maior, que o determinado usando-se a teoria exata.

Desses resultados podemos ver que a teoria obtida com aproximações de cálculo, pode ser aplicada sem que os valores obtidos sejam considerados ruins comparados com o valor exato.

IV.2 MEDIDAS DE CORRENTE TERMO-ESTIMULADAS

Este técnica foi usada com o objetivo de tornar mais claro o processo de condução nas amostras de naftaleno, carregadas por uma descarga corona. Dos resultados obtidos anteriormente verificamos que o valor da ordem de $10^{-8} cm^2/V.seg.$ encontrado para a mobilidade nas medidas de decaimento, é devido a existência de armadilhas na material. Procuraremos identificar essas armadilhas, tanto em relação a sua densidade, como profundidade energética.

Para essas medidas as amostras foram carregadas também por uma descarga corona negativa. Como já mencionamos na seção II.2.5, após o processo de carga é aplicado o outro contato de tinta de prata, sendo então a amostra aquecida a partir da temperatura ambiente a uma razão de aquecimento constante de aproximadamente $1.5^{o}C$ por minuto. Todas as medidas de corrente, foram realizadas logo após o processo de carga, em exceção das medidas discutidas na seção IV.2.3.

IV.2.1 Considerações Gerais

Uma análise teórica das curvas obtidas, poderia ser feita usando a teoria de Perlman e Creswell[16], que supõe que as cargas seriam capturadas numa camada próxima a superfície de injeção, com uma distribuição de carga do tipo caixa.

Entretanto como já vimos, os resultados obtidos nas medidas de decaimento podem ser explicados pela teoria que considera a existência de armadilhas profundas. Nesse modelo teórico, como é mostrado na figura III.2, a distribuição de cargas presas, após a passagem do pulso, difere muito de uma distribuição do tipo caixa. Por esse motivo, a aplicação da teoria de Perlman, provavelmente nos levaria a uma análise incorreta dos resultados.

Do fato de não existir na literatura um modelo adequado ao nosso caso, procuramos carregar as amostras até um estado estacionário, para se ter o máximo possível de armadilhas preenchidas. Com isso foi possível pelo menos estimar as suas densidades. Para conseguir esse preenchimento, carregávamos as amostras

durante um longo período de tempo e alto potencial de superfície. Com esse procedimento garantia-se um movimento intenso de portadores para o preenchimento das armadilhas. Os potenciais iniciais elevados, foram facilmente obtidos, não usando a grade de controle durante a descarga, uma vez que sua função é limitar o potencial de superfície na amostra.

De todas as medidas de corrente em função da temperatura realizadas, sempre tivemos evidência de que havia a existência de dois picos de corrente elétrica, que correspondem a diferentes armadilhas com níveis de energia distintos. O pico correspondente a menor profundidade energética tem o seu máximo a temperatura de 35°C, enquanto que o mais profundo ocorria em temperaturas próximas a 55°C.

Observou-se que as temperaturas em que ocorriam os máximos dos dois picos de corrente, eram reprodutíveis e independentes tanto da amostra, como de sua espessura, do tempo da descarga corona e do potencial de superfície em que era carregada a amostra.

Entretanto a maior dificuldade encontrada neste tipo de medida foi a não reprodutibilidade da carga liberada no aquecimento da amostra. Nas medidas realizadas, apesar das formas características das curvas serem similares de amostra para amostra, a área calculada sob a curva não foi reprodutível, nas amostras carregadas nas mesmas condições. Além disso observou-se que a intensidade do primeiro pico variava muito para cada amostra, enquanto que o segundo aparecia de forma bastante nítida. Este efeito pode ser visto na figura IV.9. Observamos também que em algumas amostras, o primeiro pico era praticamente desprezível em relação a intensidade do segundo.

Atribuimos a não reprodutibilidade das medidas, à aplicação do contato após o processo de carga, pois além do solvente da tinta de prata atacar a superfície da amostra, tem-se o risco da neutralização de uma parte das cargas depositadas. Esses

inconvenientes poderiam ser evitados se as variações do potencial fossem medidos em função da temperatura, mas em circuito aberto , onde não é aplicado o contato após o processo de carga da amostra. Esta técnica de medida fica como sugestão para trabalho futuro.

Outro problema foi o de não podermos comparar os resultados obtidos, em uma amostra com mesma espessura. Isso porque após cada medida, o contato tinha que ser retirado e a amostra polida novamente com álcool, o que causava uma redução da espessura. Esse processo era necessário pois, como já dissemos anteriormente, a descarga corona era realizada na superfície sem eletrodo. Também tem-se o efeito da evaporação das bordas do cristal, pois a temperatura em que ocorre o máximo do segundo pico, é próxima ao ponto de fusão do naftaleno.

O segundo pico das curvas de corrente termo estimuladas, foi estudado separadamente, fazendo-se a limpeza térmica do primeiro, isto é, aquecia-se até a temperatura do máximo do primeiro, resfriava-se até a temperatura ambiente, e então novamente aquecia-se para obter a corrente correspondente ao segundo pico . Dessas medidas pudemos verificar que a carga liberada para o segundo pico, variou entre 10^{-8} a 10^{-10} Coulombs.

Supondo que conseguimos preencher todas as armadilhas e que não houve cancelamento de parte das cargas durante a medida, teremos que a densidade das armadilhas profundas são da ordem de 10^{10} a 10^{12} por cm^3, pois as dimensões das amostras usadas eram geralmente de $1cm^2$ de área e 0.1cm de espessura.

Esse valor é muito aproximado, uma vez que devido as dificuldades de reprodutibilidade, não foi possível comparar as medidas para ter a certeza de que foi atingido uma condição de saturação de preenchimento, apesar de que os tempos de descarga corona em todas as medidas foram longos, e da ordem de meia a uma hora.

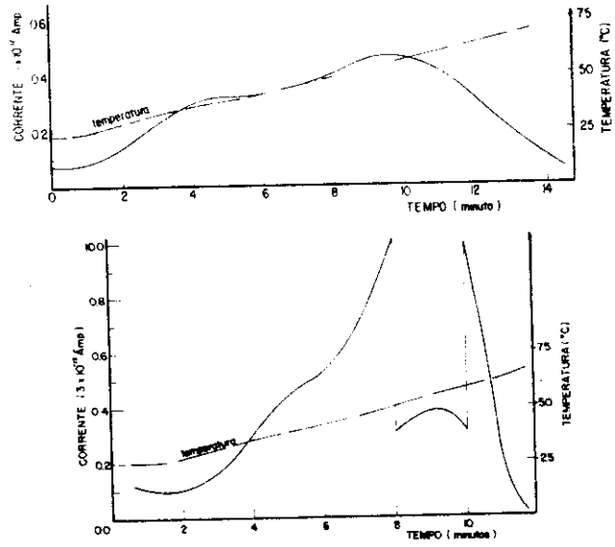

Fig.IV.9 Curvas de corrente termo estimuladas para duas amostras. Destas figuras pode-se observar as variações da intensidade do primeiro pico de corrente.

IV.2.2 Determinação da profundidade energética das armadilhas

Como tínhamos interesse de determinar as profundidades energéticas das armadilhas para identificá-las em relação as medidas de decaimento, usamos a técnica de Garlick e Gibson[63] que é descrita no trabalho de Nicholas e Woods[8]. Este método não depende do processo cinético de recombinação dos portadores e pode ser facilmente utilizada.

A equação básica que descreve teoricamente as correntes termo estimuladas é do tipo:

$$j(T) = A \exp\left(-\frac{E}{kT} - \int_{T_o}^{T} f(T)dT\right) \qquad \text{(IV.7)}$$

onde A, T_o são respectivamente, uma constante, a temperatura inicial de aquecimento e $f(T)$ uma função da temperatura T que dependerá do processo.

Se considerarmos o início da curva teremos $E/kT >> \int_{T_o}^{T} f(T)dT$, pois T é bem próximo de T_o. Como consequência disso pode-se escrever a equação (IV.7) como:

$$j(\text{inicial}) = A \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \qquad \text{(IV.8)}$$

essa equação sumariza a técnica de Garlick e Gibson, em que a energia pode ser facilmente determinada do gráfico logaritmico da corrente em função de 1/T.

Usando então o método da subida inicial, pudemos verificar que a profundidade energética correspondente ao primeiro pico era praticamente independente da amostra usada. Das várias medidas realizadas, o valor encontrado foi de (0.7 ± 0.1)eV. Na figura IV.10 é mostrado a corrente inicial em função de 1/T para o primeiro pico. Esse valor é aproximadamente o mesmo valor que foi obtido para a energia de ativação para o transporte dos portadores nas medidas de decaimento. Isto evidencia que essas armadilhas, são em parte as responsáveis pela modulação da mobilida

de, apesar de sua profundidade ser relativamente grande.

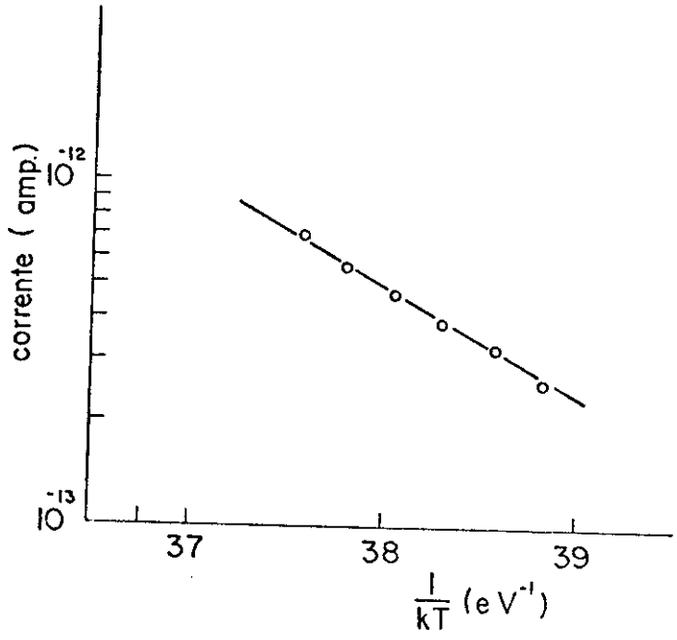

Fig.IV.10 Subida inicial da corrente em função da temperatura, mostrando a dependência exponencial. O valor da energia nessa medida é 0.71eV.

Para a determinação da energia das armadilhas correspondentes ao segundo pico tivemos que fazer a limpeza térmica do primeiro. A profundidade encontrada foi de (0.90±0.06)eV, determinada em uma série de medidas. O interessante desses resultados é que nas medidas de correntes termo estimuladas em amostras de naftaleno polarizado por aplicação de um campo elétrico, não há o preenchimento dessas armadilhas. Entretanto no trabalho de Dresner, Campos e Moreno[64] é mostrada a possibilidade dessas armadilhas serem preenchidas e o valor estimado para a energia foi de 0.95eV, o que está de acordo com as nossas medidas.

IV.2.3 Profundidade energética em função do tempo de armazenamento da amostra carregada

Para identificar se as armadilhas com energia de 0.9eV se comportam como profundas durante um longo período de tempo, as amostras eram carregadas e armazenadas com um contato ligado à terra e a outra superfície livre. Observou-se que o pico devido às armadilhas de 0.7eV praticamente desapareceria enquanto o correspondente a 0.9eV continuava presente mesmo que o tempo de armazenamento fosse de dias. Entretanto esses picos apresentavam uma subida inicial da corrente muito mais rápido, que nas medidas realizadas logo após a descarga corona. Como a profundidade energética das armadilhas, era calculada pela subida inicial da corrente, esse fato evidencia que as armadilhas que ficaram preenchidas tem profundidade energética maior.

Para estudar esse comportamento foram feitas medidas variando-se o tempo de armazenamento. Para 9 horas após a corona encontrou-se a energia de (1.12±0.07)eV, enquanto para 20 horas o valor foi de (1.3±0.1)eV. Na figura IV.11 são mostradas as subidas iniciais da corrente para essas medidas, que foram carregadas durante o mesmo intervalo de tempo.

Esses resultados mostram que não há apenas um nível de energia para as armadilhas, mas uma distribuição de diferentes níveis.

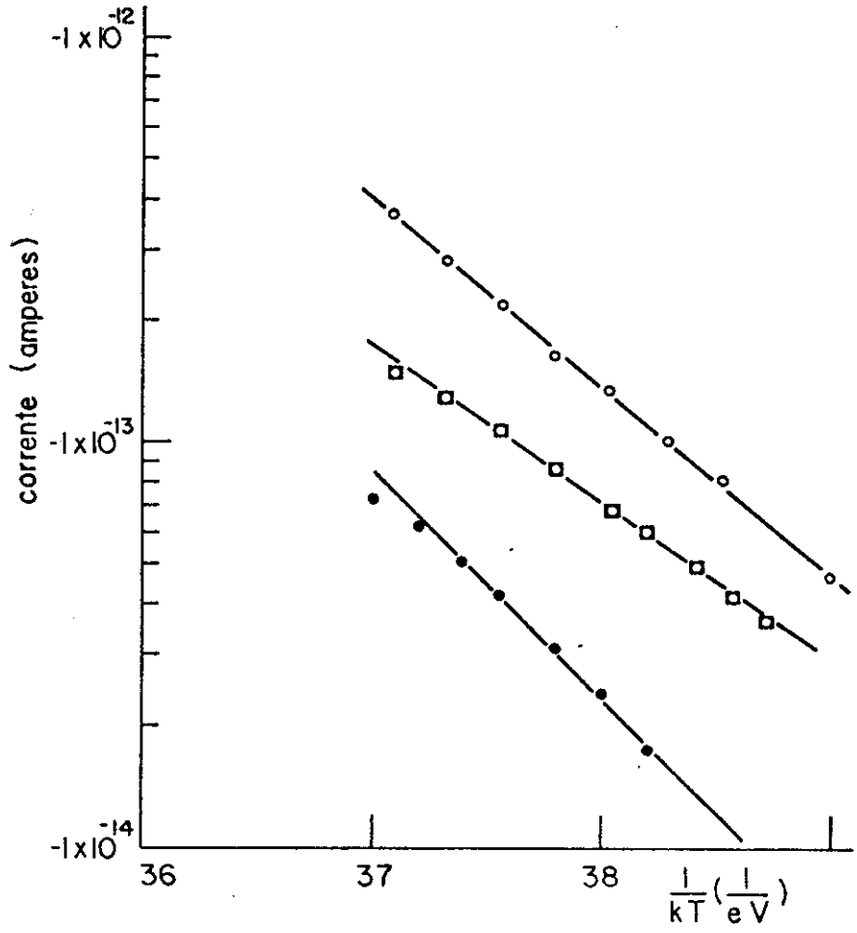

Fig.IV.11 Subida inicial da corrente em função da temperatura para vários períodos de armazenamento da amostra carregada.

Curva superior- Tempo de 9 horas. E=1.1eV

Curva do meio - Tempo de 10 minutos. E=0.9eV

Curva inferior- Tempo de 20 horas. E=1.3eV

CAPÍTULO V
DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

A finalidade deste capítulo, é fazer uma discussão geral sobre as condições experimentais e a validade do modelo teórico proposto para as medidas de decaimento. Também é feito um resumo e uma análise de uma maneira conjunta, de todos os resultados.

V.1 MEDIDAS DE DECAIMENTO

Como já foi mencionado, a teoria usada supõe que a carga é depositada instantaneamente na superfície da amostra. Entretanto essa condição não pode ser experimentalmente cumprida, e o que procuramos fazer foi realizar a deposição num intervalo bem menor que o tempo de trânsito dos portadores. O tempo de descarga usado nas medidas foi de 20 segundos e para se ter uma comparação com o tempo de trânsito consideremos a amostra 4 (veja Tabela I). O trânsito para o menor e maior potencial aplicados são respectivamente 1200 e 410 seg. Considerando então o tempo de descarga, vemos que ele representa no máximo 5% do tempo que os portadores gastam para atravessar a amostra, o que permite a aplicação da teoria sem distanciar muito da condição de deposição instantânea. A condição de circuito aberto nas medidas, ($d \gg d_1$), pode ser avaliada se considerarmos que as espessuras das amostras foram da ordem de 0.1cm e a distância entre a prova de medida e amostra de 1cm. Portanto temos $d/d_1 \approx 10$, o que não satisfaz plenamente a condição $d \gg d_1$. Apesar disso não foi observado desvio significativo nos parâmetros encontrados, quando se usavam amostras finas e grossas. Uma prova disso é que nas medidas de $dV(t)/dt|_{t=0}$ em função da espessura, mostrado na figura (IV.5), não observamos o afastamento dos pontos experimentais em relação a curva teórica prevista pelo modelo. Além disso, em todas as curvas de calibração que foram feitas para várias amostras com espessuras diferentes nunca observamos nenhum afastamento da condição de circuito aberto.

Os erros encontrados nas determinações da mobilidade pelo ajuste das curvas são associados a não uniformidade da distribuição das cargas na superfície da amostra, ao erro na medida do potencial de superfície e também a não reprodutibilidade perfeita do comportamento de condução da amostra.

Uma análise teórica das curvas experimentais para potenciais maiores que 800 Volts, não foi possível de ser realizada, pois o sistema construído para a descarga corona, com o controle da grade, não permitiu atingir potenciais altos num tempo muito menor que o tempo de trânsito.

V.2 CONTRIBUIÇÃO DA DIFUSÃO NO MOVIMENTO DOS PORTADORES

Como foi proposto teoricamente o movimento dos portadores por difusão é desprezado no cálculo. Para verificar se essa aproximação é válida nas experiências, faremos uma estimativa da sua contribuição.

Vamos supor que a densidade de carga Ne depositada pela corona, aumenta durante o período de carga, para uma distribuição volumétrica descrita por

$$\rho = \frac{Ne}{\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(\frac{x^2}{-4Dt}\right) \qquad (V.1)$$

onde N é o número de cargas depositadas por cm^2, e é a carga do eletron e D o coeficiente de difusão. Pela equação de Poisson e a condição de que o campo é nulo acima da distribuição, o campo elétrico é dado por

$$E = \frac{4\pi}{\varepsilon} \int_0^x \rho dx \qquad (V.2)$$

O fluxo de cargas devido a difusão é dada por:

$$f_1 = -D \frac{d\rho}{dx} \qquad (V.3)$$

enquanto que o fluxo devido ao campo elétrico é:

$$f_2 = \mu\rho E \qquad (V.4)$$

Usando a relação de Einstein, entre a mobilidade e o coeficiente de difusão, dada por:

$$De = \mu kT \qquad (V.5)$$

temos que

$$\frac{f_1}{f_2} = \frac{\varepsilon kT}{4\pi\ Ne^2\sqrt{Dt}} \left(\frac{z}{erfz}\right) \qquad (V.6)$$

onde $z=x/2\sqrt{Dt}$ e erfz é a função erro.

Se considerarmos o intervalo $0<z<2$, é fácil verificar pela expressão (V.1), que toda carga está praticamente localizada nesse intervalo. Esse fato permite escrever a expressão (V.6) na forma

$$\frac{f_1}{f_2} \cong \frac{\varepsilon kT}{4\pi\ Ne^2\sqrt{Dt}} \qquad (V.7)$$

pois no intervalo $0<z<2$ a função z/erfz varia no intervalo de 0.88 a 2.01.

O coeficiente de difusão é obtido da relação de Einstein. Usando $\mu=5\times10^{-8}cm^2/V.seg$ e à temperatura ambiente tem-se:

$$D = 1.3\times10^{-9}cm^2/seg \qquad (V.8)$$

O valor de N foi estimado, considerando que nos instantes iniciais, a carga depositada estava próxima à superfície, ou seja:

$$N= \frac{Q}{eA} = \frac{\varepsilon V_o}{ed} = 9.8\times10^{10}cm^{-2} \qquad (V.9)$$

para a amostra de 0.13cm de espessura e V_o=800 Volts.

Usando os valores obtidos para D,N e t=20seg, temos que:

$$\frac{f_1}{f_2} = 0,02 \qquad (V.10)$$

Portanto durante o período de carga, quando o e -

feito da difusão é maior, a sua contribuição é da ordem de 2% do transporte de cargas por campo elétrico. A estimativa feita para potenciais menores, em que o efeito da difusão é maior, mostrou que a porcentagen da contribuição é da ordem de 5%.

V.3 VALIDADE DA APLICAÇÃO DO MODELO TEÓRICO

Como foi mostrado no Capítulo IV, as medidas experimentais de decaimento, podem ser satisfatoriamente explicadas pelo modelo teórico, independentemente da amostra, sua espessura e o potencial inicial aplicado. Isso mostra o bom comportamento dos resultados experimentais em relação à teoria, apesar de que as curvas experimentais após um tempo da ordem de 5 minutos decaem mais rapidamente que as teóricas. Esse tempo de ajuste também mostrou ser independente dos parâmetros de medidas, o que evidencia que a teoria não prevê algum processo cinético que está ocorrendo no volume do cristal. Esse comportamento pode ser explicado pela liberação de portadores das armadilhas apesar de serem bem profundas na energia (0.9eV). É possível que os portadores sejam liberados para a banda de condução até que caiam novamente nas armadilhas. Essa hipótese desde que aceita, explicará as variações mais rápidas do potencial medido.

Como mostramos, o valor encontrado para a mobilidade no naftaleno ressublimado, foi da ordem de $5\times10^{-8}cm^2/V.seg$. Esse valor pequeno para a mobilidade, é devido a redução da velocidade dos eletrons pelas armadilhas rasas.

Quanto ao mecanismo básico de condução é evidente que os portadores, identificados como eletrons, são injetados no material movendo-se em equilíbrio térmico com as armadilhas rasas existentes, até que sejam capturados pelas armadilhas profundas, ou eliminados da amostra pelo contato ligado à terra.

Os vários níveis de energia para as armadilhas foram determinados pelas medidas de corrente termo estimuladas. Mostramos nessas medidas que armadilhas profundas tem uma profundidade energética da ordem de 0.9eV. Associamos as armadilhas rasas com as de energia de 0.6eV.

Para verificar que as armadilhas de 0.6eV se comportam como rasas, apesar de ser sua profundidade relativamente grande, é interessante estimar o tempo $_T$ que um eletron fica imobiliza

do nessa armadilha. O tempo τ_T é dado pela relação:

$$\tau_T = \frac{1}{\nu} \exp\left(\frac{E}{kT}\right)$$

onde ν é a frequência de escape. Usando $\nu=10^9 seg^{-1}$ [28] e E=0.6eV temos que $\tau_T \cong 10$ seg. Apesar desse valor ser uma estimativa, podemos ver que no tempo de ajuste das curvas de decaimento, elas de fato se comportam como rasas. Esse mesmo cálculo para as armadilhas de 0.9eV mostrou que o parâmetro τ_T será fatalmente muito maior que 100 seg., isso porque esse valor foi obtido usando-se o valor máximo da frequência de escape, ou seja $\nu=10^{13}$ seg.$^{-1}$, que é a frequência de vibração de um fonon ótico.

Como foi visto, a mobilidade modulada é relacionada com a livre, pela relação (I.2) ou seja

$$\mu = \mu_o \theta$$

usando o valor de $\theta=5\times10^{-8}$, determinado por medidas de corrente limitada por carga espacial [27,28,64], temos que a mobilidade livre será da ordem de $1cm^2/V.seg.$, que é muito próxima ao valor aceito de $0.4cm^2/V.seg.$ Isso mostra que os valores obtidos para a mobilidade modulada, determinada pelas medidas de decaimento leva a resultados compatíveis com os valores das mobilidades medida por tempo de voo.

Para avaliar se o valor encontrado para o tempo de captura é coerente, é interessante calcular o schubeg, definido pela relação (I.3) e compará-lo com a espessura da amostra. Consideremos a amostra 4, Tabela I, carregada ao potencial inicial de 820 volts. Portanto temos que:

$$\omega = \mu T_t \frac{V_o}{L} \cong 3.8\times10^{-2} cm$$

Esse valor representa o caminho médio percorrido por um eletron, até cair numa armadilha profunda. Portanto temos coe -

rência com o modelo proposto, pois as cargas são capturadas no interior do volume das amostras.

V.3 CÁLCULO DA SEÇÃO DE CAPTURA

De acordo com a definição introduzida para o tempo de captura T_t podemos calcular a seção de captura S_c das armadilhas, ou seja:

$$S_c = \frac{1}{T_t N_t v_T}$$

onde v_T, N_T são respectivamente a velocidade térmica do eletron e a densidade de armadilhas.

Antes do cálculo devemos discutir qual o significado exato do tempo de captura determinado nas medidas. Pela sua definição vimos que é o tempo médio em que o portador caminha livremente até cair numa armadilha profunda. Entretanto no nosso caso, temos também as armadilhas rasas, que capturam os portadores temporariamente, permitindo, que ele fique livre apenas uma fração θ de sua vida. Isso significa que a probabilidade de captura será também proporcional ao tempo que o portador permanece livre, portanto tem-se:

$$P = \frac{1}{T_t} = N_T S_c v_T \theta$$

A seção de captura da armadilha profunda é dada por

$$S_c = \frac{1}{N_T v_T T_t \theta}$$

Como já vimos na seção IV.2.1, foi estimada uma densidade N_T de armadilhas profundas da ordem de 10^{10} a $10^{12} cm^{-3}$. Entretanto esse valor é muito pequeno comparado com os valores comumente encontrados, para outros materiais. Como esses valores para o naftaleno, não são reportados na literatura, e nosso método de medida pela carga liberada, é muito aproximado, apresentamos na tabela V, a seção de captura em função de uma série de possíveis va-

lores para a densidade de armadilhas. Nesse cálculo utilizamos $\theta=5\times10^{-8}$, $T_t=110$ seg. e $v_T=10^7$ cm/seg.

TABELA V

$N_T(cm^{-3})$	$S_c(cm^2$
10^{12}	1.8×10^{-14}
10^{13}	1.8×10^{-15}
10^{14}	1.8×10^{-16}
10^{15}	1.8×10^{-17}
10^{16}	1.8×10^{-18}

V.4 RESUMO GERAL

De todos os resultados observados, podemos então resumir aquilo que julgamos mais importante. Pudemos observar que uma descarga corona negativa no ar, gera ions de CO_3^-, que se depositam na superfície do material. Esses ions perde seus eletrons, que são injetados no material, dai então a variação do potencial de superfície observado. Esses eletrons vão ser capturados em dois níveis de armadilhas, situadas e 0.6eV e 0.9eV. Essa captura dos eletrons pelas armadilhas, irá modular o valor da mobilidade encontrada que foi da ordem de $10^{-8} cm^2/V.seg.$ muito diferente dos valores obtidos em medidas de tempo de voo. O decaimento do potencial da superfície, pode ser explicado satisfatoriamente, por teoria de injeção, que levam em consideração a presença de armadilhas. Os portadores puderam ser identificados, com descargas em diferentes gases, onde tínhamos certeza da não existência de íons. O tempo de trânsito dos portadores, assim como o schubeg, puderam ser calculados.

Foi observado também que a mobilidade modulada encontrada nas medidas, depende muito da quantidade de impurezas existente na amostra, mostrando que as armadilhas rasas são provavelmente devidas a essas impurezas.

SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

1) Medir os decaimentos para descargas corona positiva;

2) Medir os decaimentos para várias temperaturas, mantidas constante;

3) Medir a variação do potencial, em função da temperatura, em circuito aberto;

4) Medir a variação do potencial, em função do comprimento de onda da luz incidente sobre a amostra;

5) Medir os decaimentos em amostras carregadas durante um longo período e verificar se nesse caso existe o "cross over";

6) Medir a corrente em função do potencial de superfície no estado estacionário, onde a tensão é mantida por descarga corona.

BIBLIOGRAFIA

(1) N.F.Mott and R.W.Gurney. "Electronic processes in Ionic Crystals". Dover Publications Inc., N.York.

(2) A.M.Thomas. Brit.J.Appl.,2,98(1951).

(3) M.M.Perlman. Annual Report Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena. 1970.

(4) Harry J.White. "Industrial Electrostatic Precipitation". Addison Wesley Publ.Company, Palo Alto,1963.

(5) I.P.Batra, K.K.Kanazawa and H.Seki. J.Appl.Phys.,41,3416 (1970).

(6) D.K.Davies. J.Sci.Instrum.44,521(1967).

(7) L.B.Loeb. "Basic processes of gaseous electronics". University of California, Press, Berkeley(1955).

(8) K.H.Nicholas and J.Woods. Brit.J.Appl.Phys.,15,783(1964).

(9) S.C.Datt, J.K.D.Verma and B.D.Nag. J.Sci.Indus.Res.,25,455, (1967).

(10) L.E.Lyons. J.and Proc.Roy.Soc. New South Wales,101,4(1967).

(11) J.I.Katz, S.A.Rice, S.Choi and J.Jortner. J.Chem.Phys.,39, 1683(1963).

(12) F.Gutman and J.E.Lyons. "Organic semiconductors". John Wiley, New York (1967).

(13) R.G.Kepler. Phys.Rev.119, 1226(1960).

(14) R.Williams. "Física dos isolantes". Departamento de Física da EESC/USP (1970).

(15) G.M.Sessler and J.E.West. J.Polym.Sci.B7,367(1969).

(16) R.A.Creswell and M.M.Perlman. J.Appl.Phys.,41,2365(1970).

(17) J.S.Townsend. Philos.Mag.,6,358(1903).

(18) J.Zeleny. Phys.Rev.,24,255(1924).

(19) M.M.Sahin. Photogr.Sci.and Eng.,15,322(1971).

(20) F.R.Lipset. Rev.Sci.Instrum.,29,423(1958).

(21) R.C.Sangster and J.W.Irvine Jr. J.Chem.Phys.,24,670(1956).

(22) S.S.Yun and R.T.Beyer. J.Chem.Phys.,40,2538(1964).

(23) S.C.Datt and J.K.D.Verma. Indian J.Pure and Appl.Phys.,6, 96(1968).

(24) P.Mark. Z.Naturforch,16a,950(1961).

(25) A.D.Tavares. An.Acad.Brasil Ci.,25,53(1953).

(26) S.Mascarenhas. Tese para Concurso de Professor Catedrático EESC/USP (1958).

(27) M.Campos. Tese para Doutoramento, Depto. de Física e Ciência dos Materiais, USP (1970).

(28) M.Campos. Mol.Cryst.Liq.Crystals,18,105(1972).

(29) O naftaleno reage com os componentes do ar formando novos compostos.

(30) G.M.Sessler and J.E.West. Annual Report Conference Electrical Insulator and Dielectric Phenomena, Washington, D.C.(1971).

(31) J.V.Murphy. U.S.Parlent 370 24993(1972).

(32) R.Williams and A.Willis. J.Appl.Phys.,39,3731(1968).

(33) W.A.Zisman. Rev.Sci.Instr.,3,367(1932).

(34) C.W.Reedyk and M.M.Perlman. J.Electrochem.Soc.115,49(1968).

(35) R.Williams and M.Campos. J.Appl.Phys.,41,4138(1970).

(36) E.A.Ballik. J.Appl.Phys.,43,302(1972).

(37) G.M.Sessler. J.Appl.Phys.,43,405(1973).

(38) J.van Turnhot. Adv.Static Elec.,1,56(1971).

(39) B.Gross. Charge storage in dielectrics. Elsevier, N.York (1964).

(40) G.M.Sessler and J.E.West. Rev.Sci.Instr.,42,15(1971).

(41) Medidas eletrostáticas de cargas. Manual do Eletrômetro 610C. Keithley.

(42) R.A.Moreno and B.Gross. J.Appl.Phys.,47,3397(1976).

(43) D.K.Davies. J.Sci.Instr.,44,521(1967).

(44) H.J.Wintle. J.Appl.Phys.,3,334(1970).

(45) C.A.Bucci and R.Fieschi. Phys.Rev.Lett.,12,16(1964).

(46) J.Hirsch and E.H.Martin. J.Appl.Phys.,43,1008(1972).

(47) M.M.Perlman and S.Unger. J.Phys.D: Apl.Phys.,5,2115(1972).

(48) A.Reiser, M.W.Lock and J.Knight. Trans.Faraday Soc.,65,2168 (1969).

(49) K.K.Kanazawa and I.P.Batra. J.Appl.Phys.,43,1845(1972).

(50) A.I.Rudenko. Sov.Phys.Solid State 14,2706(1973).

(51) L.N.Oliveira. Circulação Interna do Departamento de Física e Ciência dos Materiais- USP.

(52) M.M.Perlman and T.J.Sonnonstine. J.Appl.Phys.,46,3975(1975).

(53) I.P.Batra, K.K.Kanazawa, B.H.Schechtman and H.Seki. J.Appl. Phys.,42,1124(1971).

(54) A. Many and G.Rakavy. Phys.Rev.,126,1980(1962).

(55) H.J.Wintle. J.Appl.Phys., 41,4004(1970).

(56) H.J.Wintle. J.Appl.Phys.,43,2927(1972).

(57) M.Abramowitz and I.A.Stegun. "Handbook of Mathematical Functions". Dover Publ.,Inc., N.York(1964).

(58) $E_1(x\to 0) \cong -\gamma-\ell nx+$ termos de ordem superior, onde γ é a constante de Euler-Mascheroni.

(59) G.M.Sessler and J.West. J.Appl.Phys.,47,3480(1976).

(60) R.A.Moreno. Tese de Doutoramento, Depto. de Física e ciência dos Materiais- USP (1977).

(61) M.Ieda, G.Sawa and U.Shinohara. Japan J.Appl.Phys.,6,793, (1967).

(62) Silver,M., J.R.Rho, D.Olness and J.C.Jarnagin. J.Chem.Phys., 38,3030(1963).

(63) G.F.I.Garlick and A.F.Gibson. Proc.Phys.Soc.,60,574(1948).

(64) J.Dresner, M.Campos and R.A.Moreno. J.Appl.Phys.,44,3708 (1973).