INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

"ESTUDO DO TRANSPORTE DE CARGA EM AMOSTRAS DE TEFLON FEP SOB DESCARGA CORONA NO AR E NO NITROGÊNIO".

Osvaldo Novais de Oliveira Junior

Dissertação apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos, para a obtenção do Título de Mestre em Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Guilherme Fontes Leal Ferreira

São Carlos
1984

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE ____

OSVALDO NOVAIS DE OLIVEIRA JUNIOR

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM *14* DE *novembro* DE 198*4*.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. *Guilherme Fontes Leal Ferreira* - Orientador

Dr. *José Alberto Giacometti*

Dr. *Yoshio Kawano*

DEDICATÓRIA

À minha mãe Zilda e à memória do meu pai Osvaldo.

Aos meus irmãos Auxiliadora, Luiz Antonio, Tiago, Silvana e Paulinho

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Guilherme Fontes Leal Ferreira - meu orientador, não só pelo apoio científico, mas também pela sua inestimável ajuda na minha formação como ser humano.

Ao Prof. José Alberto Giacometti (Lençois) - verdadeiro colaborador neste trabalho e meu orientador na iniciação científica, pelo valioso auxílio no trabalho experimental, bem como pela amizade da qual muito me orgulho.

Ao Prof. Bernhard Gross pelas discussões e sugestões e pelo magnífico exemplo de humildade que sempre nos proporcionou.

Aos Professores Milton Campos, René Moreno, Roberto Faria, Mariangela e a todos os colegas da pós graduação e iniciação científica do Grupo de Eletretos, pelo excelente clima de trabalho.

À Yvone Biason pelo trabalho de datilografia desta dissertação.

Aos técnicos Dante Chinaglia e Marcos Semenzato pela colaboração na parte técnica.

Ao Valdeci Massaro e Valdir C. Milchior pelo auxílio na utilização do computador.

Ao Luiz Carlos Pacola Sobrinho pela colaboração nos programas de computação.

Este trabalho foi realizado com o apoio financeiro da FAPESP e da TELEBRÁS.

ÍNDICE

Lista de Ilustrações I

Lista de Tabelas III

Resumo IV

Abstract V

Capítulo I - INTRODUÇÃO 1

Capítulo II - MONTAGEM EXPERIMENTAL 5

2.1 - Modificações feitas no sistema original 5

2.2 - Resumo das dificuldades experimentais do triodo de corona 12

Capítulo III - TEORIA DE MEDIDA 17

Capítulo IV - CORONA EM GASES ELETRO E NÃO ELETRONEGATIVOS 22

4.1 - Introdução 22

4.2 - Limiar da corona 24

4.3 - Diferentes regimes da descarga 25

4.3.1 - Corona positiva 25

4.3.2 - Corona negativa 28

4.4 - Tipos de íons 30

4.5 - Características I(V) 31

4.6 - Corona em gases não eletronegativos ... 32

4.7 - Desempenho do sistema com gases não eletronegativos 34

Capítulo V - TRANSPORTE DE CARGA EM POLÍMEROS 39

5.1 - Conceitos gerais 39

5.2 - Corona positiva 42

5.3 - Corona negativa 43

5.4 - Relação L.N.O..... 45

Capítulo VI - FEP 12 μm CARREGADO COM CORONA POSITIVA 49
6.1 - Introdução 49
6.2 - Medidas em que foi observada a L.N.O. 51
6.2.1 - Subida do potencial de superfície .. 52
6.2.2 - Decaimento do potencial de superfície 54
6.2.3 - Resultados experimentais 55
6.2.4 - Conclusão 60
6.3 - Medidas em que não foi observada a L.N.O. 61
Capítulo VII - FEP 12μm CARREGADO COM CORONA NEGATIVA 66
7.1 - Introdução 66
7.2 - Resultados experimentais 67
7.3 - Teoria 71
7.4 - Análise numérica 78
7.5 - Conclusão 81
Capítulo VIII - FEP 25 μm CARREGADO COM CORONA POSITIVA NO AR E NO NITROGÊNIO..... 82
8.1 - Introdução 82
8.2 - Carga de FEP com corona no ar e no nitrogênio 82
8.3 - Decaimento do potencial de superfície no ar e no nitrogênio 84
8.4 - Segunda subida do potencial de superfície 88
8.5 - Teoria do Schubweg constante 89
8.6 - Discussão 91
Capítulo IX - CONCLUSÃO 95
Referências Bibliográficas 98

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura II.1 - Desenho da montagem experimental 6

Figura II.2 - Suporte de medidas 8

Figura II.3 - Bastidor e Amostra com uma face metalizada. 8

Figura II.4 - Esquema do triodo de corona com as ligações para troca de gases..... 9

Figura II.5 - Triodo de corona e circuito associado.....11

Figura III.1 - Esquema da geometria simplificada do triodo de corona 18

Figura III.2 - Curva de calibração do lock in 20

Figura IV.1 - Característica IxV para corona positiva e negativa no nitrogênio.....35

Figura IV.2 - Característica IxV para corona positiva e negativa no argônio 36

Figura IV.3 - Circuito utilizado para medir o sinal que chega ao circuito de medidas da Fig.II.5...37

Figura V.1 - Exemplo de medida em que a L.N.O. não é observada experimentalmente porque $V_{qf} < \Delta V$..47

Figura V.2 - Exemplo de violação da L.N.O. quando $t_o \ll \Delta t$ 48

Figura VI.1 - Curva de carga de uma amostra de FEP 25 μm carregada com $I_o = +1{,}0 \times 10^{-9}$ A 50

Figura VI.2 - Curvas de subida e decaimento de potencial de uma amostra de FEP 12μm carregada no ar 56

Figura VI.3 - Primeira e segunda subidas do potencial de superfície de uma amostra de FEP 12μm..... 59

FIGURA VI.4 - Curvas de subida e decaimento do potencial de superfície para amostra em que não foi observada a L.N.O. 63

Figura VI.5 - Curvas de $\frac{dV}{dt}(td^+) x V(t)$ para duas amostras. 64

Figura VI.6 - Curvas de $\frac{dV}{dt}(td^+) x \left| \frac{dV}{dt}(0) - \frac{dV}{dt}(td^-) \right|$..... 65

Figura VII.1 - Curva de carga com $I_o = -1{,}0 \times 10^{-9}$ A de uma amostra de FEP 12 μm 68

Figura VII.2 - Amostra carregada com pulso de corona negativa no ar 69

Figura VII.3 - Amostra carregada com pulso de corona negativa no nitrogênio..... 70

Figura VII.4 - Medida do centróide de cargas de uma amostra de 12 μm 71

Figura VII.5 - Gráficos de $\frac{V-V_c}{t}$ x t para várias correntes de carga 78

Figura VII.6 - Curva de subida de potencial de uma amostra carregada com $I_o = -5 \times 10^{-10}$ A, com pontos teóricos 80

Figura VIII.1 - Curvas de subida e decaimento do potencial para uma amostra de 25 μm carregada no ar .. 83

Figura VIII.2 - Subida do potencial em amostra carregada no nitrogênio e curvas de decaimento no nitrogênio e no ar 85

Figura VIII.3 - Decaimento do potencial de amostras carregadas com corrente constante e pulso de corrente 86

Figura VIII.4 - Curvas de decaimento de amostras carregadas com pulsos de corona no ar úmido, ar seco e nitrogênio 87

Figura VIII.5 - Primeira e segunda subidas do potencial de amostra carregada no nitrogênio 89

LISTA DE TABELAS

Tabela VI.1 - Parâmetros $\mu\tau$ e k usados para reproduzir curvas experimentais de diversas amostras de 12μm 57

Tabela VII.1 - Valores de V_C, V_O, ρ_{T_O} obtidos de resultados experimentais e parâmetro $\mu\tau$ usado na reprodução teórica destes resultados..... 79

Tabela VIII.1 - Valores médio de $\bar{R}$ e $\overline{\frac{dV}{dt}}(0)$ de 3 subidas consecutivas, obtidos de uma série de medidas com várias amostras de 25μm 94

RESUMO

O Triodo de corona com corrente constante foi utilizado em medidas da evolução do potencial de superfície de amostras de FEP 12 e 25 μm , carregadas com corona positiva e negativa no ar e no nitrogênio. Estas medidas permitem concluir que não há diferença a nível de transporte de cargas entre os resultados com os dois gases. Apenas a umidade é importante para a subida e o decaimento do potencial de superfície.

A subida do potencial de superfície de amostras de FEP 12 μm carregadas com corona negativa foi interpretada por meio da justaposição de dois modelos teóricos. No material só existem armadilhas profundas, em número finito, tanto na superfície quanto no volume; sendo que as de volume estão uniformemente distribuidas. Nenhum decaimento significativo de potencial é observado.

A superfície desempenha um papel predominante na captura e injeção de portadores nas amostras de 12 μm carregadas com corona positiva. Um modelo teórico que supõe schubweg dependente do campo médio reproduz os resultados experimentais.

ABSTRACT

The corona triode with constant current was used to measure the evolution of surface potential of FEP 12 and 25 μm samples, charged with positive and negative corona in air and in nitrogen. No difference in the transport properties in thin samples was observed when the gas was changed and this allowed us to conclude that electrons and holes are the carriers responsible by the transport of charge in the material. Only the moisture is important to the build up and decay of surface potential.

The build up of surface potential of 12 μm samples charged with negative corona was interpreted by means of a deep fast trapping model in the beginning, followed by an increase of the trapping time when saturation is approached. Surface traps are also present. No significative potential decay is observed.

The surface performs an important role in the trapping and injection of carriers into the bulk of 12 μm samples charged with positive corona. A theoretical model that assumes schubweg dependent on mean electric field fits the experimental results.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O transporte de carga elétrica em dielétricos, notadamente naqueles que apresentam propriedades de Eletreto, tem sido extensivamente estudado face à grande aplicabilidade destes materiais, principalmente os polímeros sintéticos na forma de filmes finos. Eletreto é um dielétrico que consegue armazenar cargas elétricas por um longo tempo, sendo a grosso modo, o equivalente do magneto na eletricidade. As aplicações comerciais mais importantes dos eletretos são transdutores eletro-acústicos, xerografia, dosimetria, filtros, chaves comutadoras, motores, etc. O livro Electrets[1], apresenta uma análise histórica do desenvolvimento dos eletretos, suas propriedades fundamentais, as técnicas usadas na sua obtenção, além de suas aplicações comerciais.

No Brasil, em particular, existe um grande interesse por parte da TELEBRÁS na produção de microfones de eletretos para substituir os atuais microfones de carvão empregados nos telefones brasileiros. Um projeto desenvolvido pelo Grupo de Eletretos "Prof. Bernhard Gross" do IFQSC-USP sob o patrocínio da TELEBRÁS já fabricou protótipos destes microfones, sendo que atualmente tem lugar à transferência de tecnologia para uma indústria nacional. Este trabalho foi motivo da tese de Mestrado de Joaquin R.Jaime[2], sob a orientação do Prof. Milton S. de Campos.

As técnicas mais comumente empregadas na produção de eletretos são: irradiação com um feixe de elétrons[3], deposição de ions por descarga corona produzida no ar[4], aplicação de radiação ionizante[5], aplicação de campo elétrico[6], termoeletretos[7], etc.

Alguns trabalhos mais recentes trazem inovações como eletretos de resina de silicone[8], estabilização de cargas positivas

no FEP (Fluoretileno Propileno)[9]. Efeitos de modificação química da superfície[10], corrente de transmissão em polímeros irradiados com feixe eletrônico[11], também foram tratados em trabalhos publicados no presente ano.

A técnica de produção de eletretos por descarga corona é bastante utilizada pois sua montagem e operação são muito simples. Além disso propicia a possibilidade de se fazer pesquisa básica. Inicialmente, as amostras do material a ser estudado eram carregadas com um pulso de corona e analisado o decaimento do potencial de superfície. Moreno[12] desenvolveu um Triodo de Corona em que pela primeira vez pode ser estudado o processo de carga da amostra. Posteriormente Giacometti[13] aperfeiçoou o método introduzindo o controle da corrente de carga, sendo que estas técnicas foram idealizadas pelo Prof. Bernhard Gross. O melhoramento realizado por Giacometti tornou a técnica altamente poderosa.

As vantagens do Triodo de Corona com COrrente Constante são que além de controlar a carga de uma maneira independente do sistema de carga, facilita a análise teórica. Caso a corrente não fosse constante, dificilmente seria possível a proposição de modelos com solução analítica e mais do que isso, as dificuldades encontradas nos modelos mais complexos seriam muito maiores. O fato deste método de medida ser muito poderoso fez com que tentássemos dar continuidade às pesquisas realizadas por Giacometti.

Nosso objetivo inicial era de estudar o comportamento de polímeros submetidos à Corona em gases não eletronegativos, tendo em vista a possibilidade de carregar amostras com elétrons de baixa energia. Para isso fizemos algumas modificações na montagem experimental original construída por Giacometti. Alguns resultados foram obtidos a partir de medidas com descarga em Nitrogênio, que é um gás não eletronegativo, mas como nenhuma diferença fundamental a nível de processos de transporte de cargas foi notada,

passamos depois a fazer estudos com o FEP carregado no ar. Esta última escolha se deveu à possibilidade de interação com outros trabalhos que foram realizados em nosso grupo de pesquisa, além de que foi observado um comportamento bastante interessante do FEP 12 μm carregado negativamente (alta estabilidade de cargas).

A parte experimental do Triodo de Corona foi amplamente discutida em[13]. Fazemos, então, no Capítulo II uma pequena descrição do sistema de medidas com as modificações introduzidas, que foi nossa contribuição no que tange à montagem experimental. Além disso, um resumo das principais dificuldades experimentais surgidas ao longo do trabalho, com suas prováveis causas e soluções, é feito no final do Capítulo II. A teoria de medida do potencial de superfície foi também bastante discutida em[12] e[13], o que fez com que nós só apresentássemos um sumário do essencial, sem nos atermos ao desenvolvimento dos cálculos teóricos que advêm do método de medida. Isto é feito no Capítulo III.

Esta é a primeira vez que se utiliza descarga Corona em gases não eletronegativos para se carregar amostras de dielétricos, o que tornou necessário fazer-se um estudo a respeito da descarga Corona em tais gases. Para familiarizar o leitor com a nomenclatura usada em Corona, apresentamos no Capítulo IV um resumo dos fenômenos fundamentais que ocorrem neste tipo de descarga, abordando principalmente alguns aspectos importantes para o nosso trabalho, como o tipo de ions que estão presentes na descarga, além de analisar o desempenho do nosso sistema de medidas perante estas novas condições experimentais.

O interesse nas medidas com FEP surgiu da possibilidade da comparação com os resultados obtidos por Giacometti em[13] e de verificação dos resultados de Von Seggern e outros[14], ex

traídos de outras técnicas experimentais. Assim apresentamos no Capítulo VI os nossos resultados conseguidos com amostras de FEP 12 μm carregadas com Corona Positiva no ar. Um paralelo é feito com as medidas de Giacometti (Capítulo VI de 13) e é proposto um modelo teórico para reproduzir nossos resultados experimentais.

No Capítulo VII são mostrados os resultados para FEP 12 μm carregado com Corona Negativa, onde também são desenvolvidos modelos teóricos que explicam as medidas feitas. Interessantes conclusões são obtidas a partir de processos de carga de amostras submetidas à Corona no ar atmosférico e no nitrogênio.

A proposição de modelos teóricos para explicar nossos resultados experimentais gerou a necessidade de se introduzir alguns conceitos que são fundamentais para o transporte de cargas em dielétricos, mais especificamente no FEP. Este é o objetivo do Capítulo V, em que também é feita uma discussão a respeito de uma relação teórica obtida pelo Prof. Luiz N. de Oliveira concernente à conservação da corrente de condução no material no instante em que se desliga a Corona.

Um modelo baseado nos resultados de [14], adaptado às nossas condições de medida é apresentado no Capítulo VIII juntamente com os resultados obtidos com Corona Positiva no ar seco, ar úmido (umidade ambiente) e no nitrogênio para amostras de FEP 25 μm Uma análise qualitativa é feita comparando-se os resultados no ar e no N_2, em que é verificado um efeito da umidade do gás em que se faz a descarga corona.

No capítulo IX apresentamos a conclusão dos resultados obtidos neste trabalho, bem como sugestões para futuros trabalhos.

CAPÍTULO II

MONTAGEM EXPERIMENTAL

A montagem utilizada ao longo deste trabalho é a que foi construída quando da tese de doutoramento do Prof. Giacometti[13]. Algumas modificações foram introduzidas no aparelho original, principalmente no que tange à possibilidade de troca de gases, sugeridas pelo próprio Prof. Giacometti.

Como a descrição completa da montagem está feita em[13], preocupou-nos aqui detalhar apenas as modificações realizadas, e resumir as principais dificuldades experimentais encontradas na operação do Triodo de corona e suas possíveis soluções.

2.1- Modificações Feitas no Sistema Original

No aparelho original a amostra era mantida em contato elétrico com o eletrodo de medida por meio de sucção feita por uma bomba de vácuo. Giacometti havia observado, no entanto, que não era possível fazer troca de gases utilizando este sistema de sucção da amostra. Assim eliminamos a saída do tubo que sustenta o suporte de medidas para a bomba de vácuo. A Figura II.1 mostra um corte da montagem experimental do Triodo de Corona já com as alterações feitas para troca de gases. O sistema é constituido de duas câmaras cilíndricas superpostas. A câmara superior tem 21 cm de altura e 16 cm de diâmetro e no seu interior são montados a ponta de corona (P), o suporte da amostra (S) e a grade metálica (G) que tem 10 cm de diâmetro. A ponta de corona tem uma agulha de costura em sua extremidade. A grade é fixada na câmara através de três isoladores de Teflon (H) e dos parafusos (PS). Esta grade foi especialmente construída para fazer com que a amostra seja carregada de maneira uniforme durante todo o processo de

carga. Porisso ela é dupla, sendo uma das grades de forma abobada da; chegou-se a esta configuração por tentativas. A proteção de forma toroidal (T), condutora, colocada sobre a grade tem como objetivo manter os ions numa determinada região do sistema, melhorando com isso a uniformidade da deposição de cargas sobre a amostra.

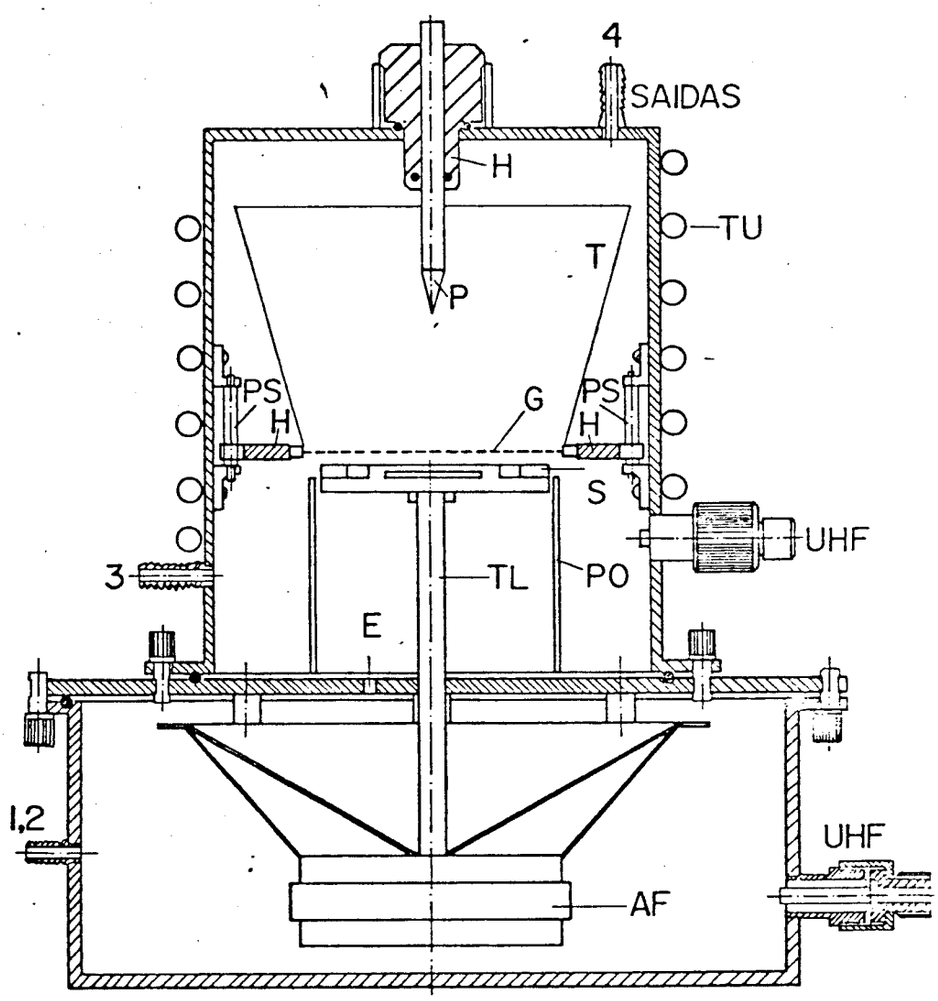

FIG. II.1 - Desenho da montagem experimental. S - Suporte da amostra, P - Ponta metálica, G - grade metálica especial, H - Isoladores elétricos de Teflon, PS - Parafusos de fixação da grade, T - Proteção Toroidal, PO - Protetor do suporte de medidas, TL - Tubo de lucite, E - Passagem entre as câmaras, TU - Tubos para circulação de água, AF-Alto falante, UHF - Conectores elétricos.

A figura II.1 corresponde à Figura II.1 da referência (13), página 16, onde o tubo metálico que sustenta o suporte da amostra foi substituido por um tubo de lucite e o suporte foi trocado por um mais leve e sem orifícios para sucção; agora usamos a amostra em um bastidor que a deixa plana e em contacto com o eletrodo de medida.

A câmara inferior do triodo contém o alto falante (AF) ao qual é rigidamente preso o tubo de lucite (TL) que vibra mecanicamente o suporte da amostra na câmara superior. O tubo TL é colocado sobre um disco de alumínio com perfurações (para ficar mais leve) colocado horizontalmente sobre o Alto Falante e fixado por uma luva de lucite para evitar variações na amplitude de vibração da amostra, problema que impedia a realização de medidas longas com precisão. Foi observado que essa luva evita movimentos do tubo em torno do eixo vertical.

O novo suporte é mostrado na Figura II.2 e é formado de uma máscara de lucite sobre a qual são colados o eletrodo de medida e o anel de guarda, ambos de alumínio, cuja separação entre eles é de ar, para diminuir a capacitância parasita que se forma nesta região. A substituição do tubo metálico e do suporte anterior por peças mais leves melhorou a qualidade do sinal medido, pois esse conjunto (tubo mais suporte da amostra) tem uma inércia menor na vibração pelo Alto Falante.

O uso do bastidor traz grandes vantagens como a de permitir que a amostra seja retirada da câmara de corona sem contacto físico, podendo ser imediatamente utilizada para medidas em outros sistemas de medidas em nossos laboratórios como TSC (Técnica de Corrente Termo Estimulada), por exemplo, além de que melhora consideravelmente o contacto elétrico com o eletrodo de medida. O bastidor é semelhante ao utilizado por Yoshida[15] que é mostrado na Figura II.3.

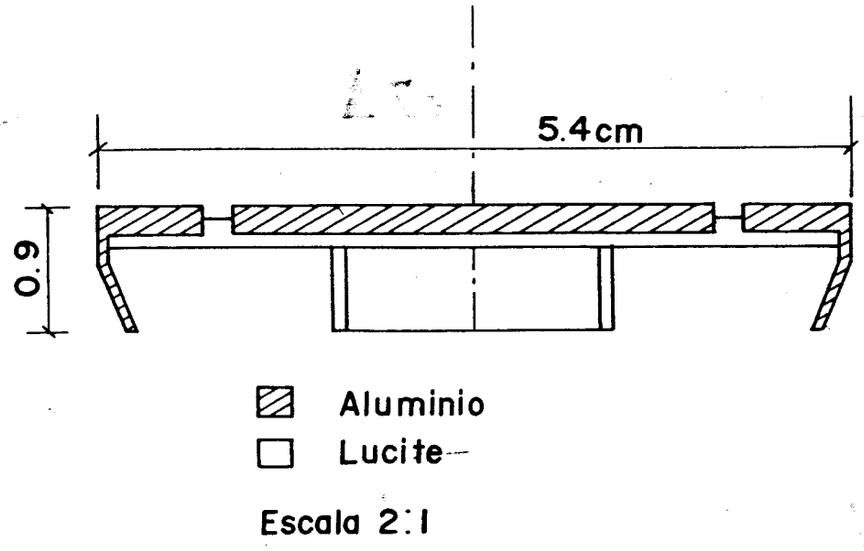

FIG. II.2 - Suporte de Medidas

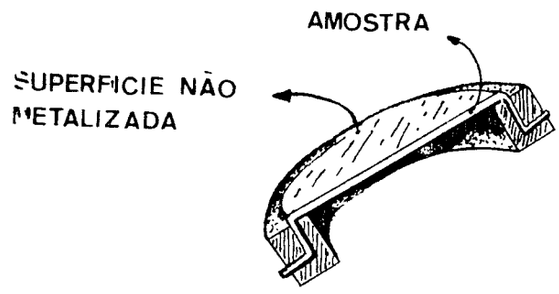

FIG. II.3 - Bastidor e Amostra com uma face metalizada.

Apesar do projeto inicial do triodo de corona ter pre - visto troca de gases, as entradas com conectores UHF não estavam vedadas, o que foi feito com conectores especiais para vácuo.

Na Figura II.4 é mostrado um esquema do triodo com as ligações para troca de gases. A saída 2 é ligada a uma bomba de vácuo mecânica por intermédio de uma válvula. As saídas 1 e 3 são interligadas para que se possa fazer vácuo nas duas câmaras em

paralelo. Observe-se que a saída 2 não aparece no corte da Figura II.1 por estar no mesmo plano de saída 1. Já a saída 4 é ligada a um T que dá acesso ao manômetro e ao tubo de gás, via válvula.

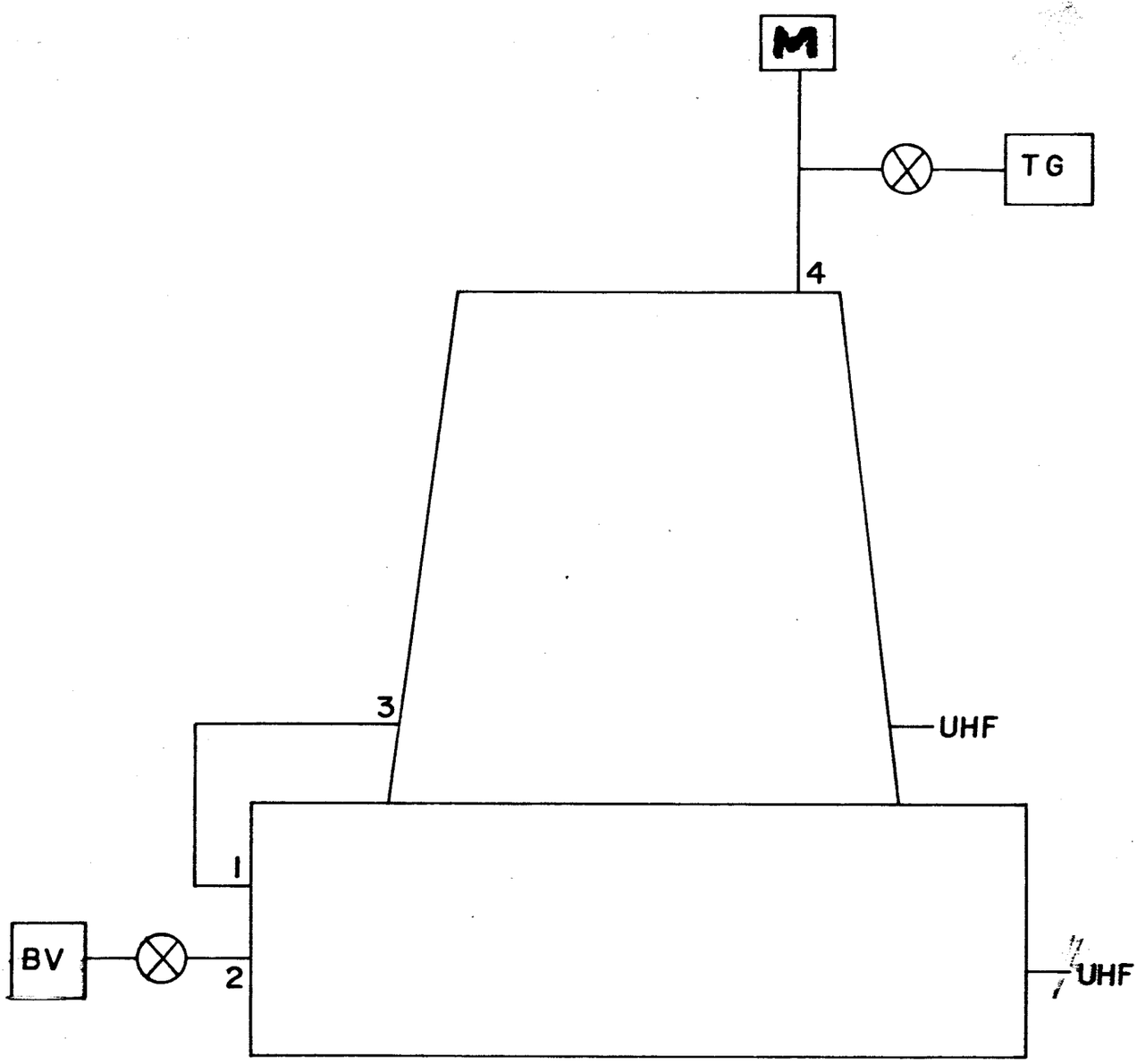

FIG. II.4 - Esquema do triodo de corona com as ligações para troca de gases. M - Manômetro, BV - Bomba de Vácuo, TG - Tubo de gás, UHF - Conectores elétricos.

É feito vácuo primário no triodo (até 2E-2 Torr) e depois injetado o gás desejado. Depois este processo é repetido duas a três vezes para que o gás sobre o qual vai se aplicar a corona seja bastante puro. Esta condição é necessária como veremos no Capítulo IV (item 4.6).

O sistema completo, triodo de corona com corrente de carga constante mais o sistema de medidas do potencial de superfície e corrente de carga é mostrado na Figura II.5. O controle da corrente de carga é possível com o uso da fonte Coronatrol da Monroe Electronics, Inc., que permite a realimentação da tensão de corona de forma a manter constante a corrente de carga. Esta figura é a reprodução da Figura II.6 da referência (13) página 21, mas com alguns componentes do circuito de medidas trocados.

Ocorre que na montagem de Giacometti, a corrente de carga oscilava bastante em torno do valor desejado, devido ao RC do circuito de medida que não era o mais adequado. Retirou-se um dos dois resistores de 10 Mega Ohm da montagem original e trocou-se o capacitor de 16 nF por um de 820 pF. Isto fez com que se diminuisse consideravelmente o RC de carga e descarga, de 0,32s para 8.2E-3s, o que produz uma corrente bem mais estável. O capacitor, no entanto, não pode ser muito pequeno porque devemos manter a impedância do ramo A.C. bem menor do que a do ramo D.C. para que todo o sinal A.C. seja detectado pelo Lock In. Com os novos valores do circuito o ramo A.C. tem impedância /Z/ = 0.63 Mega Ohm, cerca de 20 vezes menor do que o ramo D.C..

Como será mostrado no Capítulo III, o potencial de superfície é medido pelo Lock In Amplifier (LA), modelo 124 A da Princeton Applied Research, sobre a resistência de 0,5 MΩ, cujo sinal é registrado por um registrador (Re) da ECB, modelo RB 102. O sinal de referência do Lock In é enviado ao amplifi

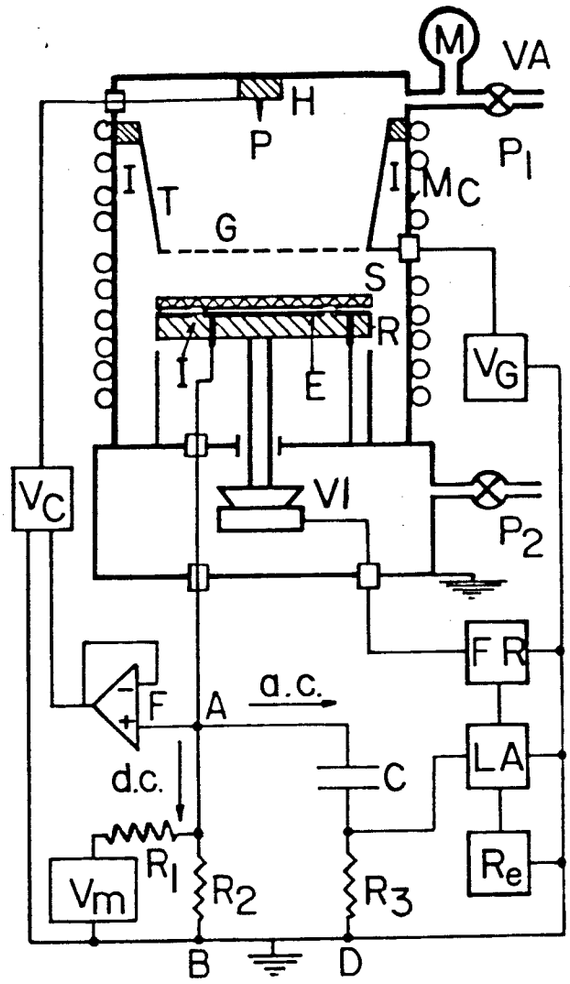

FIG. II.5 - Triodo de corona e circuito associado. Mc - Câmara de metal, P1 - saída para tubo de gás, P2 - Ligação para bomba de vácuo, M - Manômetro, VA - Válvula, P - Ponta de Corona, G-T - grade metálica associada ao tronco de cone (metálico) S - Amostra, E - Eletrodo de medida, R - Anel de Guarda, I - Isolador, VI - Alto Falante, Vg - Fonte que fornece a tensão da grade, Vc - Fonte de corona, A → B - Ramo d.c. para medida de corrente, F - Circuito de realimentação da fonte de corona, A → D - Ramo A.C. para medida do potencial de superfície da amostra, Vm - Eletrômetro Keithley, FR - Amplificador, LA - Lock In Amplifier, Re- Registrador, Resistores: R1-700 MΩ, R2-10 MΩ, R3-0,5 MΩ, Capacitor: C - 820 pF.

cador (FR) fabricado no laboratório de Eletrônica do Departamento de Física e Ciências dos Materiais do IFQSC-USP que é ligado a um Alto falante (VI), responsável pela vibração da amostra.

No ramo D.C. é colocado um eletrômetro (V_m) Keithley, modelo 610C que mede a corrente de carga pela queda de potencial na resistência de 10 Mega Ohm. O resistor de 700 Mega Ohm tem a função de evitar que o ramo D.C. seja curto circuitado quando se fecha o eletrômetro (resistência de 500 kΩ) na posição "lock".

O circuito seguidor de tensão (F) é um casador de impedâncias de realimentação da fonte V_c, que é a Coronatrol já citada. A polarização da grade é feita por uma fonte (V_g) da Fluke , modelo 410B que permite variações na tensão de até 1 V.

2.2- Resumo das Dificuldades Experimentais do Triodo de Corona

Neste ítem faremos um retrospecto das principais dificuldades experimentais encontradas durante o trabalho com triodo de corona, bem como suas prováveis causas e soluções. Nosso intuito é enumerar uma série de experiências do dia a dia que possam ser úteis a quem vai usar o triodo de corona do nosso laboratório ou para quem se interessar, eventualmente, na construção de um sistema semelhante.

Os problemas mais comumente enfrentados na medida do potencial de superfície são:

1) Ruídos nas Medidas
2) Instabilidade da Calibração
3) Sinal Espúrio no Lock In quando $[V_g - V(t)]$ é nulo.
4) Não Uniformidade na Deposição da Carga na Amostra.

Passamos, então, a discutir separadamente cada ítem acima.

1) Os ruídos nas medidas do potencial podem ser causados por problemas mecânicos de vibração, grade acesa (os fios da grade passam a emitir), amostra submetida a campos muito intensos (pré rupturas) e mau contacto. Para maior clareza trataremos de cada caso como sub ítem:

1a) Os problemas mecânicos podem ser identificados retirando-se a amostra do sistema e polarizando-se a grade a um potencial qualquer. O sinal medido no Lock In deve ficar constante, caso contrário fica evidenciada a existência de algum problema na vibração. Para sanar este tipo de problema devemos:

i) verificar se o suporte da amostra e a haste de lucite estão bem limpos ou ainda se não existe algum empecilho para livre vibração da amostra. A limpeza do suporte é feita com um cotonete umedecido com metanol que retira os resquícios de sujeira que possam estar no anel de guarda, no eletrodo de medida ou entre eles, sendo que a secagem é muito importante para que não se tenha fuga de corrente. Para isso usamos um secador de cabelo, em que tomamos o cuidado, também, de não deixar fios de algodão sobre o suporte. Uma medida que costuma dar bons resultados é vibrar intensamente a amostra com baixas frequências logo após efetuada a limpeza.

ii) verificar se a haste de lucite está bem colada ao alto falante e perpendicular à base da câmara superior.

1b) Grade Acesa - Quando a grade começa a emitir notamos uma corrente de carga I_0 não nula, mesmo com a fonte de corona desligada. Além disso, a medida do potencial de superfície apresentam ruídos, ou até mesmo o Lock In deixa de medir corretamente, devido a sobrecargas na amplificação do aparelho. A grade pode acender se o seu potencial for muito alto, o suficien -

te para que a rigidez dielétrica do gás seja atingida. Outro problema enfrentado é se a ddp entre a ponta e a grade (com a fonte de corona desligada) for maior que o limiar da corona (potencial de threshold), obtemos corona cuja corrente que chega na amostra é de polaridade oposta à da grade. Isto não é desejável pois traz sérias dificuldades na medida do potencial de superfície e se constitui numa das limitações de regiões de trabalho com o Triodo de corona. Ou seja, existe um Vg máximo com o qual se pode operar o sistema para cada gás.

Outro motivo que faz a grade acender é sujeira nos fios da grade ou entre eles. Qualquer impureza como fio de algodão, poeira, pode ser a causa disto. Para evitar este problema nós limpamos a grade com pincel, com o cuidado dele não deixar pelo, e álcool. Usamos, depois, um secador de cabelos para eliminar a umidade e resquícios de sujeira.

Quando é aplicada uma corrente muito alta a grade sempre acende tornando impossível a medida do potencial de superfície. Ainda mais, nestes casos o sinal que chega ao Lock In provoca sobrecargas no pré-amplificador e mesmo que não houvesse nenhum problema com a grade, a medida não seria possível.

1c) Quando a amostra é submetida a campos elétricos muito intensos, o que é comum quando se trabalha com amostras de 12 e 6 Micra, aparece uma série de ruídos na medida do potencial, devido talvez a pequenas rupturas elétricas na amostra. Se se deseja trabalhar com altos campos, é inevitável este tipo de ruído, que não interferem na medida do potencial pois a perda de carga nestas rupturas é desprezível.

1d) Como não poderia deixar de ser, maus contatos também ocasionam problemas. Quando há mau contato entre a fonte de corona e a ponta, ruídos e sobrecargas surgem na medida do Lock In. Em geral, qualquer mau contato deve ser eliminado, pois podem causar além de ruídos, a medição incorreta do potencial de

superfície. Quando os terras do circuito de medida não são bem feitos, aparecem também problemas de ruídos.

2) A instabilidade do sinal para medidas de longa duração ocorria frequentemente, sendo originária de problemas mecânicos. Isto é detetado pela mudança da calibração da medida. Com a modificação introduzida na maneira de colar o suporte no alto falante conseguiu-se superar este problema. O que se fez foi colar um disco de alumínio com perfurações (para ficar mais leve) no alto falante e a haste foi colada a este disco, protegida por uma luva também de lucite, para que ficasse sempre na vertical.

3) O sinal espúrio que aparece mesmo quando $[Vg - V(t)]$ é nulo (a amostra está no mesmo potencial da grade), é um dos problemas mais crônicos do sistema. As causas deste sinal podem ser indução eletromagnética da bobina do alto falante nos cabos coaxiais ou, o que é mais frequente, mau contato amostra-suporte de medida. Os males causados por este sinal espúrio são calibração e medida do potencial de superfície $V(t)$ incorretas, principalmente para altos valores de $V(t)$. Temos utilizado alguns expedientes para eliminar este problema, como pingar uma gota de tinta de prata no eletrodo central e no anel de guarda para melhorar o contato e procurar a frequência de vibração da amostra com menor razão sinal espúrio/sinal de medida. A indução nos cabos, por outro lado, é mais facilmente evitada usando-se cabos curtos e em boas condições.

4) Algumas vezes se observa em uma medida cujo crescimento de potencial deveria ser linear, a formação de um calombo (crescimento superlinear) que desaparece no fim da medida. A experiência indica que isto é devido à não uniformidade da deposição de cargas na superfície da amostra, causada por condições experimentais inadequadas, como por exemplo, peque -

na distância ponta-grade ou uma grande distância grade-amostra . O calombo seria explicado pela medida do Lock In de um potencial superior por causa de uma maior concentração de cargas no centro da amostra, o que foi verificado em medidas de uniformidade do potencial de superfície. Este problema, no entanto, é facilmente resolvido desde que se mantenha as dimensões adequadas, pois a grade do triodo de corona, como já foi dito, foi projetada de forma a propiciar uma deposição uniforme de cargas.

É importante salientar que podemos fazer medidas para avaliar se o sinal espúrio e não uniformidade estão acarretando erros. Isto é feito carregando-se amostras de FEP (Fluoretileno Propileno) de 50 ou 75 μm negativamente, cuja carga à corrente constante é linear no tempo. Assim, se a subida não for linear podemos inferir que tipo de problema existe, sendo que em geral uma subida sublinear indica haver sinal espúrio e uma superlinear indica não uniformidade de cargas (como discutido no parágrafo anterior).

CAPÍTULO III

TEORIA DE MEDIDA

O sistema de medidas do triodo de corona utiliza uma variante do método da compensação ou de Kelvin[16]. A montagem recebe o nome de capacitor vibrante, onde a grade do triodo desempenha o papel de placa fixa e o suporte de medida mais a amostra, o de placa vibrante. Este método foi utilizado por Moreno[12] e as técnicas de medida advindas deste princípio são discutidas por Giacometti[13].

Passamos, então, a apresentar o esquema usado por Moreno para discussão do princípio de medida. A Figura III.1 é bastante ilustrativa no sentido de propiciar o entendimento do circuito de medida bem como mostrar os elementos básicos que compõem o triodo de corona:

i) Uma ponta metálica(P), na qual se aplica uma alta voltagem para gerar os íons positivos ou negativos por descarga corona.

ii) Um suporte metálico (EV) sobre o qual coloca-se o filme a ser estudado.

iii) Uma grade metálica (G) colocada entre o suporte e a ponta que pode ser polarizada a uma certa voltagem.

O campo elétrico entre a grade e a amostra é dado por (ref. 12, pag. 3):

$$E(t) = (V(t) - V_g) / (d + \ell\varepsilon_0/\varepsilon) \qquad \text{(III.1)}$$

onde:

$V(t)$ é o potencial de superfície

d é a distância amostra-grade

ℓ é a espessura da amostra

$\varepsilon, \varepsilon_0$ são constantes dielétricas

V_g é o potencial de grade.

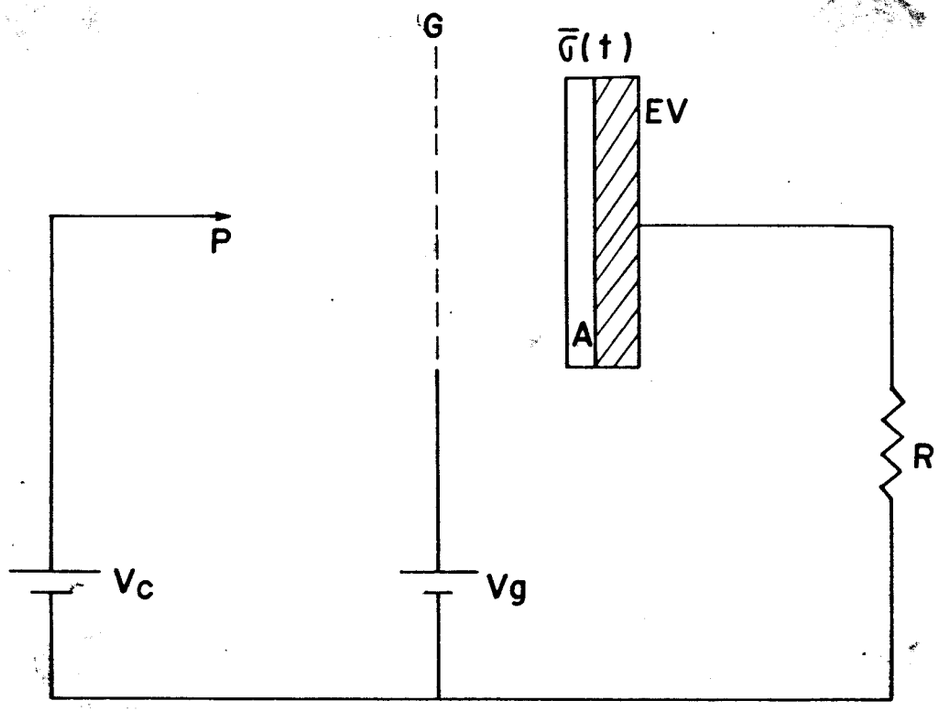

FIG. III.1 - Esquema da geometria simplificada do triodo de corona utilizada para cálculo do potencial de superfície. A = área da amostra $\bar{\sigma}(t)$ = densidade superficial equivalente.

Neste tratamento a grade é assemelhada a uma placa plana, mas mesmo com esta aproximação pode-se calcular o sinal sobre o resistor (R) corretamente. A amostra vibra co-senoidalmente em torno de uma posição de equilíbrio d_0, com uma amplitude δ e frequência angular ω. A voltagem Vr sobre o resistor na aproximação de do >> δ é dada por[12]:

$$V_r = IR + \frac{RA\varepsilon_0}{dk}\frac{dV(t)}{dt} + \frac{RA\varepsilon_0\delta\omega}{dk^2}\left[V_g - V(t)\right]\cos\omega t - \frac{RA\varepsilon_0\delta}{dk^2}\frac{dV(t)}{dt}\operatorname{sen}\omega t \qquad \text{(III.2)}$$

onde $dk = do + \varepsilon_0 \ell/\varepsilon$

A = área da amostra

O primeiro termo do segundo membro de (III.2) é devido à corrente que atravessa a região entre a grade e a amostra durante a carga. O segundo termo é devido à corrente de deslocamento provocada pela variação do potencial de superfície. Os outros dois correspondem ao sinal alternado, cuja amplitude está relacionada com o potencial de superfície da amostra.

Apesar da geometria simplificada da Fig. III.1, o cálculo feito por Moreno é aplicável ao nosso sistema de medidas (mostrado completamente na Fig.II.5). O sinal é medido por um Lock In Amplifier no modo "Band Pass", só detectando sinais com frequência em torno do valor de ω, ditada no sinal de referência do próprio Lock In.

Inicialmente, a medida de Vr era feita em fase com o campo E(t), ou seja, pelo termo em $\cos\omega t$ da equação (III.2). Como o sinal fora de fase $\frac{RA\varepsilon_0\delta}{dk^2}\, dV(t)/dt \; \operatorname{sen}\omega t$ é muito menor do que o sinal em fase $\frac{RA\varepsilon_0\delta\omega}{dk^2}\,[V_g - V(t)]\cos\omega t$, uma vez que $\omega\,[V_g - V(t)]$ é algumas ordens de grandeza maior que $dV(t)/dt$, não é necessário utilizar-se o Lock In no modo normal (que só mede o sinal em fase). Para exemplificar, fizemos uma estimativa dos valores limites encontrados usualmente na experiência:

$dV(t)/dt = 8.3$ V/s se o potencial sobe $\cong 500$ V em 60 s, que é uma taxa bastante alta.

$\omega[V_g - V(t)] = 2544$ V/s se tomamos o final do processo de carga em que $[V_g - V(t)] = 1$ V e tomando $\omega = 2544$ rad/s, valor comumente usado. O erro é de 0.3 por cento neste caso que pode ser considerado limite, já que valores tão pequenos de $[V_g - V(t)]$ não são usuais (o erro de medida corresponde a valores da ordem de 20 V). Assim, atualmente usamos o Lock In como voltímetro A.C.

(ACVM na nomenclatura do aparelho) e o valor eficaz da voltagem é:

$$V_r' = \frac{AR\varepsilon_0\delta\omega}{\sqrt{2}\ dk^2}\left[V_g - V(t)\right] \qquad \text{(III.3)}$$

Esta última expressão mostra que a leitura do "lock in" é proporcional à diferença de potencial entre a grade e a superfície da amostra. Como ilustração mostramos a curva de calibração do sistema sem corona aplicada, na Figura III.2.

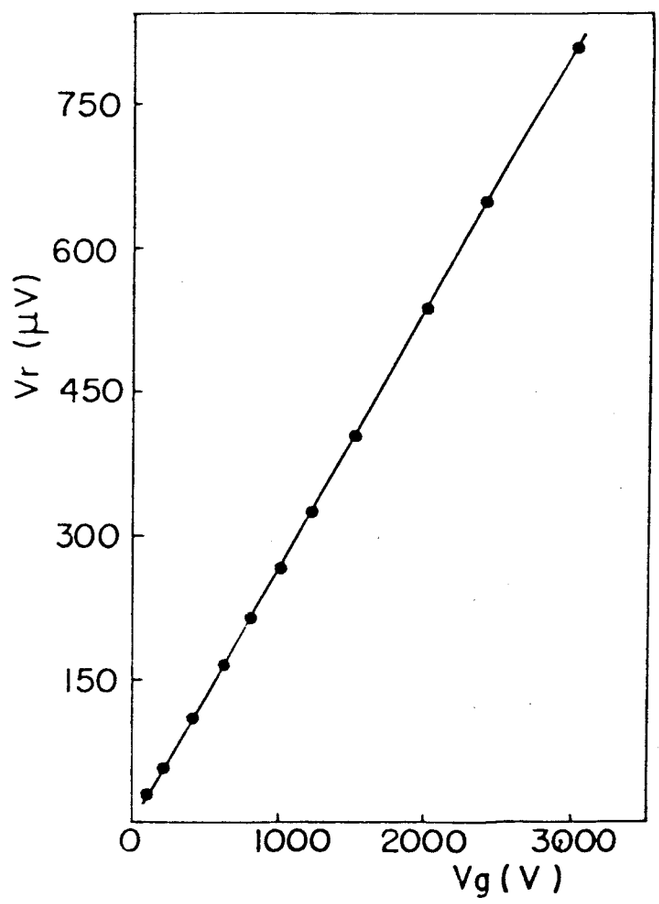

FIG. III.2 - Curva de calibração do Lock In (V_r' x V_g) sem amostra no triodo e sem corona aplicada.

Quando é aplicada a corona e $[V_g - V(t)]$ se tornar pequeno (até aproximadamente 100 V), surgem efeitos de carga espacial que estão discutidos nos trabalhos de Moreno[12] e Giacometti[13]. Recentemente, estes efeitos foram explicados com a constatação de uma região de carga espacial na faixa de potencial citada[17]. No entanto, não levamos este fato em conta, pois evitamos trabalhar com valores pequenos de $[V_g - V(t)]$.

CAPÍTULO IV

CORONA EM GASES ELETRO E NÃO ELETRONEGATIVOS

O principal objetivo deste capítulo é introduzir algumas idéias básicas e nomenclaturas específicas a respeito de Descarga Corona. É de nosso interesse também, tentar produzir um resumo dos principais aspectos de importância para o nosso trabalho, uma vez que muitos artigos na área discutem especificidades que julgam relevantes (geralmente de difícil compreensão para quem não lida diretamente com o assunto), o que torna difícil o entendimento global dos fenômenos. Frise-se que não existe literatura sobre descarga corona em português, pelo menos que seja do nosso conhecimento.

Trataremos, aqui, apenas da Descarga Corona produzida por tensões contínuas com a qual trabalhamos. A corona produzida por tensões alternadas apresenta novas facetas devido a não formação de carga espacial no"gap"entre os eletrodos, mas em geral comporta-se de maneira similar à corona com tensão contínua (DC).

4.1- Introdução

A Descarga Corona é uma descarga auto mantida (não precisa de agentes ionizantes externos), unipolar, estável (resistência diferencial positiva), tendo o campo elétrico como fator determinante, que ocorre entre dois eletrodos, tais como fio-cilindro, ponta-plano, esfera plano; quando submetidos a uma diferença de potencial (ddp) relativamente alta. Pode ser classificada como uma descarga luminescente (glow), mas cuja região de ionização é bem menor do que a região de condução. Ou seja, apenas uma pequena região do espaço entre os eletrodos fica luminescente.

O nome corona é oriundo da similaridade entre a luminescência da descarga e a corona do sol, que só é vista durante eclipses totais. Descargas coronas não são produto do homem somente. A natureza produz coronas entre nuvens eletricamente carregadas. Segundo uma teoria de eletrificação de nuvens[18], a corona seria não só o efeito mas também uma das causas do aparecimento de nuvens carregadas e consequentemente dos raios e trovões em uma tempestade.

A descarga corona tem várias aplicações industriais como precipitadores eletrostáticos[19], eletrofotografia[20], xerografia[21], impressão eletrostática[22], produção de eletretros[4], e detectores e contadores de radiação[23]. No entanto, existem as descargas coronas indesejáveis como aquelas que ocorrem em linhas de transmissão e em antenas. Na aviação de alta altitude os problemas com corona são mais frequentes, pois estas descargas são favorecidas pela baixa densidade do ar.

Devido ao grande número de aplicações a descarga corona tem sido extensivamente estudada desde o final do século passado. Loeb e sua escola são os principais responsáveis pelo entendimento dos processos físicos básicos da corona e seu livro publicado em 1965[24] sumariza os conhecimentos até então. Posteriormente outros resumos[25-27] foram publicados na literatura. Embora os estudos sobre corona estejam sendo feitos há quase um século e um grande número de trabalhos tenham sido publicados, existem problemas não resolvidos neste assunto, principalmente porque as dificuldades teóricas são enormes devido ao fato da presença de campos elétricos altamente não uniformes.

4.2- Limiar da Corona (Threshold)

Para que haja descarga corona é necessário que o campo elétrico no gap seja assimétrico, ou seja, o campo em um dos eletrodos deve ser muito maior do que no outro. Porisso só temos corona em geometrias que favorecem tal condição. Além disso, a corona é uma descarga controlada, pois os portadores têm baixa mobilidade (íons positivos ou negativos).

O início da descarga corona é dependente do aparecimento de uma avalanche de elétrons (chamados "triggering eletrons"). Os elétrons são agentes ionizantes eficazes, pois transferem toda energia cinética para as moléculas quando colidem inelasticamente (ionizando-as ou excitando-as).

A ionização por colisões de elétrons é responsável pelo mecanismo primário da produção de íons. Entretanto, para que a descarga se auto mantenha, a produção de elétrons responsáveis pela ionização deve ser realimentada. Isto ocorre por um ou mais dos seguintes processos:

1) Impacto de íons positivos que retira elétrons do cátodo.
2) Emissão fotoelétrica do cátodo por radiação U.V. do gás.
3) Foto ionização do gás por U.V.
4) Ionização de átomos meta-estáveis .

O limiar da corona, a partir do qual tem-se uma descarga auto-mantida e estável, é marcado por um aumento abrupto da corrente de corona (algumas ordens de grandeza). O potencial em que ocorre este limiar é chamado de potencial limite (threshold) (V_t) . Antes disso a corrente existente é devido à ionização de moléculas do gás por radioatividade natural e raios cósmicos em menor escala.

4.3- Diferentes Regimes da Descarga

4.3.1- Corona Positiva

Na corona positiva, os elétrons primários produzidos na região luminescente (glow) são atraídos para o eletrodo positivo e geram em suas trajetórias novos pares elétron-ion positivo pelo impacto com as moléculas do gás. A fonte mais provável de elétrons primários necessária para manter a descarga é a liberação de elétrons das moléculas do gás por radiação U.V. da luminescência. A liberação de elétrons do eletrodo passivo (cátodo) por impacto de ions positivos é energeticamente impossível para campos baixos como na vizinhança do cátodo .

O anodo (chamado eletrodo ativo para corona positiva) é um mero coletor de elétrons e não realiza nenhuma função de ionização, pois não emite elétrons. Então, a corona positiva é fundamentalmente um processo inteiramente do gás, com a ionização ocorrendo apenas por libertação fotoelétrica das moléculas do gás.

Alguns autores[27] atribuem à corona positiva três diferentes regimes de voltagem, a saber:

a) Auto estabilização

b) Corona Luminescente Contínua (Glow)

c) Pulsos (Breakdown Streamers)

Esta divisão não é rigorosa e alguns autores subdividem estas regiões, incluindo regiões de potencial inferior ao limiar e regiões de transição à faisca (Spark).

Só ocorre os três diferentes regimes numa simetria com dimensões adequadas. No caso da ponta-plano (simetria a qual nos fixamos) se o gap não for suficientemente grande, a descarga vai do limiar à faísca , ou então passa por um ou 2 regimes diferentes para distâncias crescentes.

a) Auto-Estabilização - Este regime ocorre quando do surgimento de streamers antes do limiar (pre-onset streamers) e pulsos de ruptura (burst pulsos). Streamers são fitas bipolares de cargas (íons positivos e negativos) que se formam no anodo, região de campo alto, dando origem a pulsos de corrente de grande amplitude. Pulsos de ruptura são de menor amplitude que aparecem quando o campo no anodo não é suficientemente alto para gerar streamers. Como o próprio nome diz, esta é uma região de estabilização, uma vez que a corona positiva, como todas as outras descarga , é instável em seu limiar. Isto ocorre porque as avalanches de elétrons criadas neste regime são fenômenos estatísticos e algumas delas não conseguem criar streamers, além de que a ionização primária depende exponencialmente do campo elétrico, sendo bastante sensitiva a pequenas variações de voltagem.

Qualitativamente, estes fenômenos podem ser interpretados da seguinte maneira: Quando o campo é suficientemente alto, a streamer é formada, e se desenvolve a partir da ponta na forma de um filamento ao longo do eixo do gap. Enquanto a carga espacial positiva formada perto do anodo diminui o campo elétrico, este só permite a formação de pulsos de menor amplitude (burst pulsos), acompanhado por uma luminescência permanente que envolve a ponta.

b) Corona Luminescente Positiva (Glow) - Este regime é caracterizado por correntes da ordem de 1μA a 100μA, um campo essencialmente constante na ponta, muito fraco, incapaz de formar streamers; e uma luminescência permanente localizada na ponta.

A luminescência positiva é interessante, pois:

i) Diminui a magnitude e o número de flutuações da corrente com a correspondente redução de ruídos.

ii) A luminescência é a mais estável e reprodutiva forma de descarga auto sustentada em condições atmosféricas normais.

iii) A luminescência permite examinar o processo de ionização melhor que as streamers.

Com respeito à luminescência (glow) da corona positiva é que existem as maiores controvérsias em descarga corona. Alguns autores[25] afirmam que só pode existir tal regime de corona positiva, se houver a presença de íons negativos em torno da ponta. Segundo esta tese, os íons negativos acumulados na ponta (anodo) aumenta o campo nesta região, ao passo que o campo na região exterior fica muito fraco, não permitindo a formação de streamers ; daí a conversão da descarga para o regime luminescente. Entretanto, recentemente esta idéia foi combatida por Goldman[27] e outros que inclusive obtiveram evidências experimentais da não necessidade da presença de íons negativos para a formação da luminescência. Eles produziram descarga corona positiva em gases não eletronegativos (que não formam íons negativos) e verificaram a existência da luminescência.

c) Pulsos - Neste regime os pulsos de corrente tem as mesmas características do regime a). Visualmente nota-se a presença de streamers (agora chamadas breakdown streamers) além da luminescência. O aparecimento destas novas streamers é explicado pelo alto campo elétrico prevalente e estas streamers produzem pulsos de amplitude maior do que as streamers iniciais.

Quando a resistência diferencial da descarga torna-se negativa, esta descarga fica instável até atingir o spark (faisca). Em outras palavras o campo é muito intenso, a ponto de produzir streamers que cruzam todo o espaço entre os eletrodos (gap).

4.3.2- Corona Negativa

Como na corona positiva, a ionização ocorre por colisão de elétrons na região próxima do eletrodo ativo (cátodo, agora). Entretanto, em claro contraste com a corona positiva, o eletrodo ativo desempenha importante papel como fonte de realimentação de elétrons para ionização primária. É por este fato que as correntes negativas são, para o mesmo potencial, maiores do que as positivas.

Dois tipos de ionização secundária, responsáveis pela realimentação dos elétrons, são os mais frequentes na corona negativa: liberação de elétrons do cátodo por colisão de íons positivos ou por efeito fotoelétrico devido à radiação U.V. É difícil de distinguir qual dos dois processos predomina, sendo que pode ocorrer um ou ambos simultaneamente.

Obedecendo à mesma sistemática empregada para corona positiva, dividiremos o processo em 3 regimes diferentes, sendo que novamente não serão enunciados na divisão, por simplicidade, fenômenos antes do limiar e na transição à faisca.

Os 3 regimes são:

a) Auto Estabilização

b) Pulsos Trichel Regulares

c) Descarga com Corrente Contínua.

a) Auto Estabilização - Corresponde ao mesmo regime da corona positiva . É constituido de pulsos irregulares, repetidos aleatoriamente com frequência em torno de uma frequência principal.

b) Pulsos Trichel Regulares - O nome Trichel é devido ao autor[28] que foi o primeiro a estudar sistematicamente estes pulsos. A frequência dos pulsos é da ordem de kilohertz e aumenta linearmente com a corrente de corona[29] . Os pulsos são for-

mados por avalanches de elétrons que se transformam pela formação de uma nuvem de íons negativos, varrida para o anodo pelo campo . Isto restabelece a condição inicial, uma nova avalanche de elé - trons se transforma em uma nova nuvem de carga espacial e assim por diante. À medida que se aumenta o potencial da corona, no - vas nuvens são formadas antes de que uma anterior atinja o ano - do[30] até que todo o espaço entre os eletrodos seja preenchi - do por nuvens de carga espacial, onde se inicia um novo regime.

c) Descarga com corrente contínua - Se o gap for suficientemente grande, deve-se aumentar o potencial de corona para que a carga espacial preencha todo o gap. A corrente de corona agora já não é mais pulsada. Como no caso da corona positiva, se o campo elétrico na ponta for intensificado, tem-se uma região, instável com streamers atravessando o gap até se atingir o spark.

O potencial de spark da corona negativa é sempre maior do que o da positiva. De acordo com a teoria das"streamers"[31], a faísca ocorre pela formação de uma streamer no anodo. Na corona positiva, o anodo é uma região de campo alto. No entanto, na corona negativa o campo no anodo é baixo (eletrodo passivo),por isso é necessário um potencial maior para a formação desta streamer do que na corona positiva.

É importante ressaltar que dos regimes discutidos, os de maior relevância (e que compreendem nossa região de trabalho) são a luminescência na corona positiva e os pulsos Trichel Regu - lares na corona negativa. A aparência visual destes processos é bem diferente. Enquanto na corona negativa há um foco (spot) de emissão na ponta, na forma de um pincel de barbear; na corona positiva há a formação de uma luminescência difusa ocupando uma região muito maior,em torno da ponta, do que o spot da corona negativa. Quando a ponta é grossa e o potencial de corona alto, pode haver mais de um spot na corona negativa que podem emitir alternadaou

simultaneamente[32].

Embora tenhamos nos fixado na discussão dos regimes na geometria ponta-plano, eles são válidos para outras geometri - as também. Além disso todas as discussões até aqui seguiriam de forma similar trocando-se a geometria. Foi suposto tratar-se de corona aplicada no ar (gás eletronegativo), a pressão e temperatura ambiente, ou seja, de uma descarga em um gás em que ocor - re captura (attachment) de elétrons pelas moléculas do gás, formando íons negativos.

4.4- Tipos de Ions

Alguns estudos sobre os tipos de íons presentes na corona positiva e negativa são encontrados na literatura. Quanto à corona positiva, Shahin[33] realizou um trabalho obtendo informações dos tipos de íons na descarga por meio de estudos espectrométricos de massa.

Resumiremos, aqui, os principais resultados encontra - dos por ele que interessam diretamente a nós, ou seja, descar - ga corona no ar e no N_2 a pressão de 1 atm. Para o ar com 20% de umidade (a máxima por ele usada) os principais íons são os do tipo $(H_2O)_n H^+$, sendo que a maior quantidade de íons ocorre para $n = 6$. Para o ar seco com umidade da ordem de 1.7×10^{-2} mole% os íons mais frequentes são do tipo $(NO^+)(H_2O)_n$ e $(NO_2^+)(H_2O)_n$ on - de n varia de 0 a 3.

Para o N_2 com baixa umidade (1.7×10^{-2} mole%) os íons mais comuns são $(H_2O)_n H^+$ em que o máximo ocorre para $n = 3$; $(NO^+)(H_2O)_n$ com $n = 0$ e 1 e N_4^+ em proporção um pouco menor. Como se vê pelos tipos de íons é assumido uma certa quantidade de impurezas no gás.

Estes resultados mostram que a umidade é muito importan

te quanto ao tipo de íons que se formam na corona positiva, e que para baixa umidade os íons frequentes no ar e no N_2 não são muito diferentes.

Para a corona negativa no O_2 e pressão atmosférica, segundo Lécuiller et. alii [34], os tipos de íons mais frequentes são O_3^-, CO_3^-, O_2^- ' O_4^-, CO_4^-' $N_2^-O_2^-$ acoplados a moléculas neutras, notavelmente H_2O.

4.5- Características I(V)

Embora a descarga corona seja um fenômeno bastante complexo, uma relação empírica bastante simples tem sido usada para a característica I(V). Warburg [35], trabalhando com a geometria ponta-plano descobriu a relação parabólica chamada aqui relação TI

$$I = AV(V - V_o) \qquad \text{(TI)}$$

onde A e V_o são constantes determinadas experimentalmente. Verificou-se que uma relação similar é válida para geometria cilíndrica [36], para a qual uma dedução aproximada foi feita por Townsend [37]. É importante ressaltar que TI é comumente chamada de relação de Townsend.

Uma outra relação, muito menos usada, aparece na literatura e foi por nós chamada relação TII

$$I = K(V - V_o)^2 \qquad \text{(TII)}$$

onde K = constante que depende da geometria.

Um fator comum de todas as relações usadas é que elas devem ser válidas para as duas polaridades, obviamente com o ajuste

de parâmetros que dependam da polaridade. Em particular, a corrente de corona deve ser proporcional à mobilidade dos portadores. Porém foi verificado em nosso laboratório[38] que o coeficiente A^+/A^- quando usamos TI para fitar as características I(V) é dependente da distância ponta-plano (dpp) ao invés de ser uma constante (quociente das mobilidades μ^+/μ^-).

Após uma série de medidas, nós verificamos que a relação TII permite um melhor ajuste dos resultados experimentais para corona negativa, especialmente para distâncias dpp < 1,5 cm.

Entretanto para corona positiva a relação TI reproduz melhor os resultados, embora para dpp > 1,5 cm, novamente as duas relações sejam aplicáveis.

4.6- Corona Em Gases Não Eletronegativos

A principal diferença entre a Descarga Corona em tais gases e a corona nos gases eletronegativos (como o ar) está na não formação de íons negativos (não há "attachment" de elétrons), na corona em gases não eletronegativos. Na corona positiva, não há quase nenhuma alteração dos processos em relaçao à corona no ar. As diferenças estão, principalmente, nos valores do potencial de threshold, que é uma característica de cada gás.

Na corona negativa as mudanças comportamentais da descarga são muito maiores. Como não há attachment (captura) de elétrons pelas moléculas do gás, não se formam íons negativos e os elétrons, atraídos para o anodo, produzem uma corrente bastante alta, uma vez que a mobilidade dos elétrons é muito maior que a mobilidade iônica. Mais do que isso, não havendo carga espacial no gap, não existe o regime de Pulsos Trichel. Nesse ponto, o processo não está totalmente esclarecido. Praticamente todos os autores afirmam não existir corona negativa em gases não eletrone

gativos e que a descarga iria do threshold ao spark imediatamente. Entretanto, muitos deles[19] apresentam curvas características I X V de corona negativa para esses gases, embora façam tal afirmação.

Um dos principais trabalhos em corona em gases não eletronegativos é de Weissler[39] que estudou corona positiva e negativa em N_2, H_2 e Argônio. Suas principais conclusões quanto à corona negativa foram:

i) Não há formação de pulsos Trichel em nenhum dos gases estudados, quando puros.

ii) O potencial do limiar (V_t) da descarga é bem menor do que o da corona positiva para estes gases. A diferença entre os potenciais V_t da corona positiva e negativa é muito maior do que no ar.

iii) A descarga é bastante instável e mais cedo ou mais tarde ocorre a faisca, precedida de um aumento de cerca de 10^3 vezes na corrente de corona.

iv) A adição de cerca de 0,1 a 1% de O_2 em quaisquer dos gases (hélio, nitrogênio e argônio) imediatamente estabelece a formação de pulsos Trichel e a descarga passa a ser estável.

Como vimos, a pureza é fundamental para a descarga corona. Porisso fizemos medidas para as nossas condições específicas, já que não conseguimos manter um gás com grau de pureza tão alto (mais de 99,9%) em nosso sistema, cuja construção não permite tal precisão.

Utilizamos N_2 de pureza nominal igual a 99,5% produzido em nossos laboratórios de baixa temperatura e Argônio SB da White Martins de pureza nominal igual a 99,997%. Nessas medidas usamos apenas a câmara superior do triodo de corona (sem tronco de cone e sem grade) para servir como recipiente do gás, apoiada numa pla -

ca de latão aterrada. A ponta é de aço, bastante fina e a distância ponta-plano (dpp) foi fixada.

Nas figuras IV.1 e IV.2 apresentamos os resultados para Nitrogênio e Argônio, respectivamente, das características I(V) para corona positiva e negativa. Em ambos os gases, a corrente de corona negativa é bem maior do que a positiva, resultado este que comparado aos encontrados na literatura e aos obtidos por nós em descarga no ar[38], evidenciam a presença da componente eletrônica preponderante na corona negativa . Se fosse iônica, a corrente seria mais baixa.

Assim, podemos carregar amostras com elétrons, desde que apliquemos corona negativa em gases não eletronegativos.

4.7- Desempenho do Sistema com Gases não Eletronegativos

Tão logo iniciamos medidas com corona negativa em Argônio, notamos que o "lock in"do sistema não conseguia medir o sinal desejado. Testes foram feitos com outros gases, e em todos eles (N_2, He) o sistema não funciona para corona negativa . Observando com osciloscópio,o sinal que chega ao circuito de medida do nosso sistema, notamos uma série de pulsos irregulares , o que impossibilita qualquer medida pelo Lock In do nosso sistema (vide Figura II.5).

Para que se pudesse fazer um estudo mais sistemático, , com o intuito de descobrir a causa da não operação do sistema , montamos um esquema mostrado na Figura IV.3. Neste esquema observamos com osciloscópio o sinal que chega ao eletrodo de medida com uma resistência de 10 KΩ. O RC do circuito de medida é bem menor que o período dos pulsos comumente encontrados nas descargas, o que viabiliza a medida.

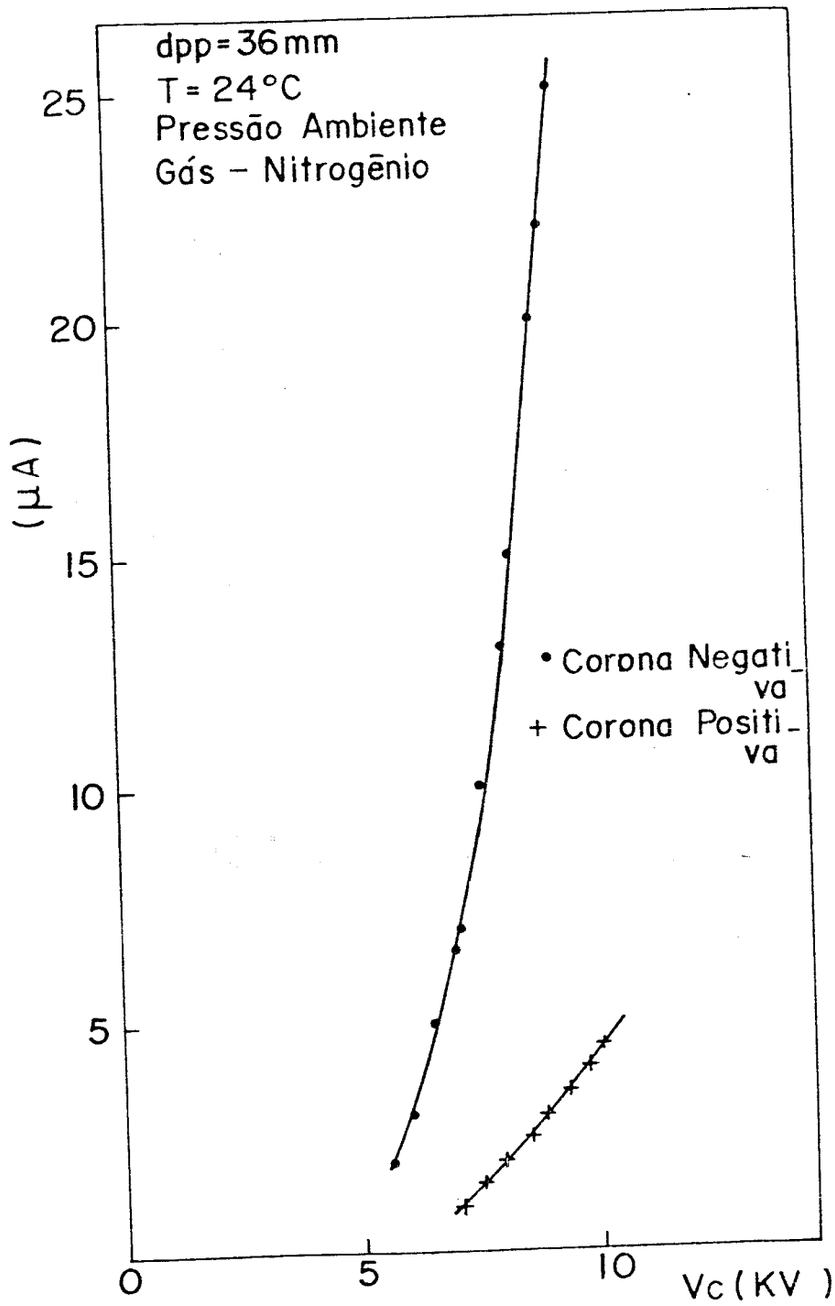

FIG. IV.1 - Característica I X V para corona positiva e negativa no Nitrogênio.

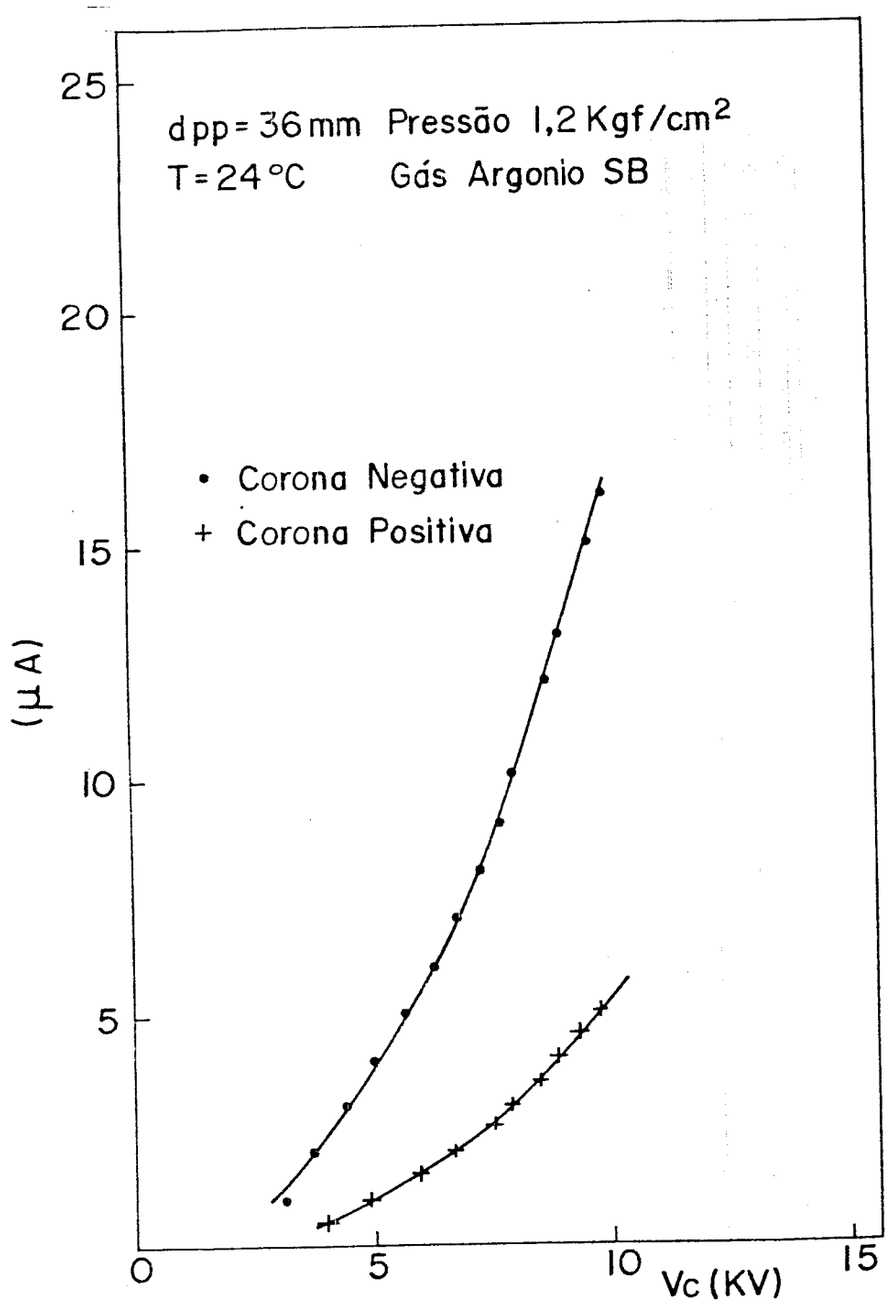

FIG. IV.2 - Característica I X V para corona positiva e negativa no Argônio.

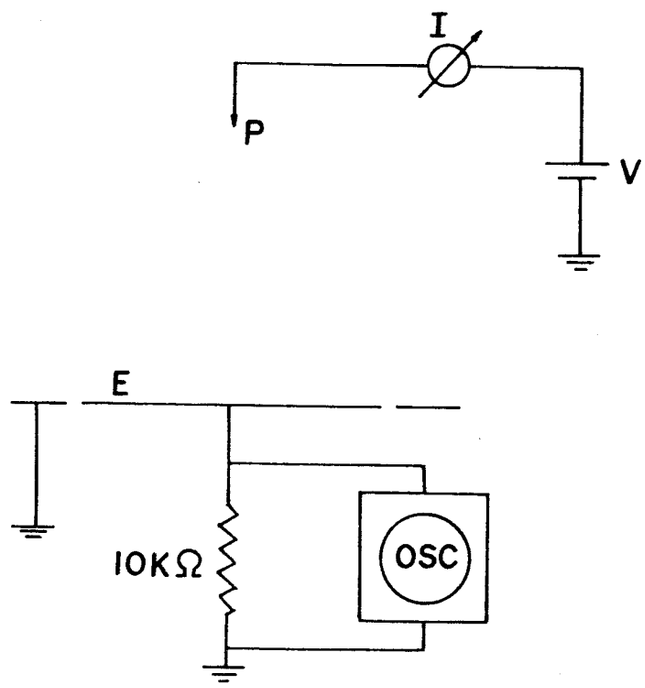

FIG. IV.3 - Circuito utilizado para medir o sinal que chega ao circuito de medidas da Fig. II.5.

Para corona positiva, tanto no N_2 como no ar, o sinal medido no osciloscópio é um sinal d.c. Mesmo que retiremos a grade do sistema, o sinal medido é d.c.

Entretanto,para corona negativa, obtemos resultados diferentes com e sem a grade.

Sem a grade: No ar obtivemos pulsos com amplitude de até 10 mV, com as seguintes condições: I = 7μA , dpp = 58mm.

No N_2, pulsos de até 200 mV sob as condições I = 10μA , dpp = 58mm.

Com a grade: No ar o sinal medido é d.c.

No N_2 o sinal medido é pulsado, com pulsos irregulares

de amplitude até 50 mV, sob as condições:

dpg = 52 mm (distância ponta-grade)

dag = 6 mm (distância placa-grade)

I = 5μA, Vg = 50V.

Notamos, então, que mesmo com a grade, para o N_2 o sinal que chega ao osciloscópio é pulsado. Por esta razão, o "lock in" não conseque medir corretamente, e o sistema é inoperável para corona negativa em gases não eletronegativos. Isto significa que a corrente deve ser eletrônica.

Existe um potencial de grade máximo de trabalho para cada gás, pois pode haver rompimento da rigidez dielétrica do gás. No hélio, por exemplo, não se pode usar Vg > 1000V.

O gás que se mostrou mais adequado aos nossos objetivos é o N_2, no qual a grade só começa a acender para Vg > 3 KV. Como o threshold dos gases não eletronegativos é menor do que o do ar, mais uma limitação é imposta às condições de trabalho do sistema, como discutido em 2.2. Para distâncias ponta-grade e grade-amostra normalmente utilizadas em nossas medidas pode-se trabalhar com N_2 até Vg = 2KV, sem problemas. Por estas razões escolhemos o N_2 para as medidas com gás não eletronegativo, uma vez que apresentou melhor desempenho do que o argônio e o hélio.

CAPÍTULO V

TRANSPORTE DE CARGAS EM POLÍMEROS

Neste Capítulo será feita uma breve introdução dos principais conceitos quanto ao transporte de cargas em polímeros, especialmente no FEP, que serão utilizados nos modelos teóricos apresentados nos capítulos VI e VIII quando da análise dos resultados obtidos com Corona Positiva e no capítulo VII na interpretação de medidas do potencial de superfície de amostras de FEP carregadas com descarga corona negativa. Além disso procura-se discutir aspectos gerais do transporte de carga, como a relação deduzida pelo Prof. Luiz Nunes de Oliveira (chamada por nós relação L. N.O.) a partir da continuidade da corrente de condução dentro do material após desligada a corona. No ítem 5.4 apresentamos um resumo dos casos em que a L.N.O. é observada experimentalmente.

5.1- Conceitos Gerais

A maneira mais simples de tratar problemas de transporte é assumir que os portadores de carga são livres, onde o conceito de portador livre inclui portadores movendo-se na banda de condução (ou valência) mais aqueles que são capturados em armadilhas rasas que estão em equilíbrio térmico com os estados das bandas[40]. Armadilhas (traps) são estados nos quais os portadores ficam presos durante um certo tempo, dependendo da profundidade destas armadilhas. A densidade de corrente de condução, neste caso, seria dada por:

$$I = \mu \rho_f E \qquad (1)$$

onde μ = mobilidade dos portadores modulada pelos traps rasos.

ρ_f = densidade volumétrica de carga livre

E = campo elétrico.

Dentro da validade desta relação, os portadores são móveis enquanto houver campo elétrico.

Embora tenhamos definido carga livre e armadilhas em termos de uma teoria de bandas, é importante frisar que se a condução for por pulos (hopping) estes conceitos continuam válidos para os nossos propósitos e as duas teorias (bandas e hopping) são indistinguíveis quanto ao transporte de cargas em polímeros.

No entanto, os resultados com o FEP (Fluoretileno Propileno) obtidos neste trabalho mostraram que a carga livre no material é muito pequena, o que sugere a presença de armadilhas profundas, em que os portadores são liberados após um tempo superior ao de medida. Para solucionar problemas de transporte de carga envolvendo armadilhas profundas utiliza-se frequentemente o conceito de "schubweg", que no nosso caso é a distância média percorrida pelos portadores a partir da superfície da amostra antes de serem capturados permanentemente ou quase. Usaremos o conceito de schubweg conjugado ao de transporte rápido, o que permite grandes simplificações, como seja, ignorar a carga livre em trânsito. Apesar desta aproximação, em geral o uso adequado do Schubweg leva ao cálculo do potencial de superfície da amostra de maneira eficiente. Sua representação matemática é:

$$s = \mu E \tau \qquad (V.2)$$

onde τ = tempo de captura (trapping).

A corrente que atravessa a amostra é dada por:

$$I(t) = A\varepsilon\frac{\partial E}{\partial t} + I_c(x,t) \qquad (V.3)$$

onde I_C = corrente de condução

ε = constante dielétrica

Como a diferença de potencial entre a superfície da amostra e o eletrodo traseiro é:

$$V(t) = \int_0^{\ell} E(x,t)\,dx \qquad (V.4)$$

e levando-se em conta que o nosso triodo de corona mantém a corrente de carga constante I_O, (V.3) fica:

$$I_O = C\frac{dV}{dt} + \bar{I}_C \qquad (V.5)$$

sendo C a capacidade geométrica da amostra($C = \varepsilon A/\ell$), em que A, ℓ são a área e espessura da amostra, respectivamente. $\bar{I}_C$ é a corrente de condução média, definida como $\bar{I}_C = \frac{A}{\ell}\int_0^{\ell} i_C(x,t)\,dx$.

De (V.5) podemos obter o valor de C, desde que a corrente de condução seja nula. Isto ocorre quando toda a carga que chega na amostra é capturada na superfície sem injeção para o volume, o que provoca uma subida linear do potencial de superfície V(t) e consequentemente inferência do valor de C pelo coeficiente angular.

Nossos modelos teóricos tentam, portanto, encontrar uma expressão aproximada para a corrente de condução média que simplifique matematicamente a resolução do problema e obviamente consiga reproduzir os resultados experimentais. De uma maneira geral, a variação do potencial de superfície com o tempo, devido à componente de condução (injeção de portadores para o volume da amostra, em outras palavras) é expressa como:

$$\frac{dV}{dt} = -\frac{dq}{dt}\frac{s}{\varepsilon} \qquad (V.6)$$

onde q = densidade superficial de cargas que são injetadas para o volume

s = schubweg destas cargas.

Trataremos, a seguir, de peculiaridades das teorias para o FEP quando carregado com corona positiva e negativa.

5.2- Corona Positiva

As experiências realizadas neste trabalho suportam a suposição da existência de armadilhas rasas na superfície do FEP, o que permite assumir que a variação da carga injetada em relação ao tempo dq/dt em (V.6) seja proporcional à densidade de carga na superfície σ. A constante de proporcionalidade é a frequência de escape (k) dos portadores presos nestas armadilhas rasas. Assim (V.6) ficaria:

$$\frac{dV}{dt} = -\frac{k\sigma s}{\varepsilon} \qquad (V.7)$$

Esse modelo considera que todas as cargas que chegam à superfície são capturadas e posteriormente injetadas para o volume com frequência k. Como a superfície participa do processo de injeção, é necessário definir a dinâmica das cargas na superfície. Utilizamos a mesma expressão de Giacometti (Pag. 95 da ref. 13), em que a variação temporal da densidade de carga na superfície é dada pela densidade de corrente que chega à amostra menos a variação devido à injeção, ou seja:

$$\frac{d\sigma}{dt} = J_o - k\sigma \qquad (V.8)$$

Uma vez estabelecida a dinâmica do transporte de cargas na superfície, restaria exprimir de maneira adequada o schubweg

s. As teorias tradicionais consideram como constantes a mobilidade dos portadores e o tempo de captura, o que resulta num schubweg linearmente dependente do campo elétrico, pois $s = \mu\tau E$. Entretanto, recentemente Gross[41] sugeriu um modelo de schubweg constante, o que aconteceria com τ dependente de $1/E$, para explicar resultados com FEP 25 Micra carregado com corona positiva.

A hipótese de schubweg constante é compatível com a teoria de condução unidimensional[42,43], recentemente desenvolvida. Segundo esta teoria, a distância média percorrida pelo portador antes de ser capturado é constante. Esta distância corresponde à separação entre as armadilhas em uma linha de condução, sobre a qual o portador se move, já que a condução em outras direções é desprezível. A tese de mestrado de Tardivo Delben[44] trata deste assunto, inclusive com discussão de processos de carga de isolantes de comportamento unidimensional por descarga corona.

Embora o polímero não seja de condução unidimensional (no sentido acima exposto), ele pode apresentar schubweg constante pela própria estrutura do material. Este seria constituído por placas cujas interfaces teriam grande probabilidade de captura de cargas, sendo igualmente espaçadas,o que simularia schubweg constante.

O desenvolvimento completo dos modelos usados para ajustar nossos resultados será feito no Capítulo VI que trata de descarga corona positiva em FEP 12 Micra. No capítulo VIII é desenvolvido o modelo de Schubweg independente do campo elétrico.

5.3- Corona Negativa

Nos filmes de FEP utilizados neste trabalho ficou evidenciada a existência somente de armadilhas profundas. Desta forma a superfície não participa da injeção de portadores para o volu -

me que só ocorre quando há saturação das armadilhas de superfície. Os elétrons são apontados como os portadores de carga negativa nos dielétricos (como veremos no Capítulo VII) e é sabido que o tempo de captura (ou de trapping) para um elétron no FEP é extremamente pequeno[45]. Porisso quando são formados pares elétron-buraco por irradiação do FEP, a condução é sempre atribuida aos buracos, uma vez que os elétrons são imediatamente capturados.

O fato de haver captura instantânea dos elétrons dá origem ao modelo chamado de Captura Rápida, no qual também é assumido um número finito de armadilhas de superfície e de volume, sendo estas últimas distribuidas uniformemente. Neste caso, o cálculo do potencial de superfície segue imediatamente da integração do campo elétrico, obtido facilmente pela equação de Poisson

$$\varepsilon \frac{\partial E}{\partial x} = \rho_{To} \qquad (V.9)$$

já que a densidade de cargas nas armadilhas ρ_{to} é uma constante. No ítem 7.3 é feito este cálculo em detalhe.

O tempo de captura efetivo dos elétrons τ' torna-se não nulo quando se está próximo da saturação, sendo dado por:

$$\frac{1}{\tau'} = \frac{1}{\tau}\left(1 - \frac{\rho_T}{\rho_{To}}\right) \qquad (V.10)$$

onde ρ_T é a densidade de carga presa nas armadilhas.

Quando isso ocorre, não mais é válida a Captura Rápida e os elétrons podem se mover dentro do dielétrico. Um novo modelo é desenvolvido, então, no ítem 7.3 que leva em conta este fato.

5.4- Relação L.N.O.

A continuidade da corrente de condução no material no instante em que se desliga a corona é a base do raciocínio que levou o Prof. Luiz à relação que apresentaremos a seguir.

Trataremos, pois, do caso de corrente de carga constante, ou seja, a amostra de dielétrico é carregada com descarga corona e a corrente que chega à amostra é constante. Seja I_o a corrente de carga, $dV/dt\ (td^-)$ a derivada do potencial de superfície com relação ao tempo, no instante imediatamente anterior ao de se desligar a corona e $\bar{I}c(td^-)$ a corrente de condução média neste mesmo instante. Portanto vale a expressão:

$$I_o = C\frac{dV}{dt}(td^-) + \bar{I}c(td^-) \qquad (V.11)$$

onde C = capacidade da amostra.

No momento imediatamente posterior ao da corona ser desligada a corrente de condução média será $\bar{I}c(td+)$ e a derivada do potencial $dV/dt(td+)$. Como agora não mais existe a corrente de carga I_o (a corona foi desligada), temos:

$$0 = CdV/dt\ (td+) + \bar{I}c(td+) \qquad (V.12)$$

Supondo a continuidade da corrente de condução em td , o que é sempre verdade dentro do tempo de trânsito t_o dos portadores, de (V.11) e (V.12) obtemos:

$$C(dV/dt\ (td^-) - dV/dt\ (td+)) = I_o \qquad (V.13)$$

Podemos dizer que a relação (V.13), aqui chamada L.N.O., é sempre válida, pois trata-se de uma relação concernen -

te à conservação de carga. No entanto, ela pode não ser observada experimentalmente, sob algumas condições que discutiremos depois.

A relação L.N.O. é sempre observada experimentalmente quando a superfície do dielétrico captura todos os portadores que chegam na amostra, independentemente se a superfície emite, ou não, cargas para o volume. Para exemplificar, no caso da não emissão de cargas para o volume, o que significa que todas as cargas estão sendo presas em armadilhas profundas na superfície, não há corrente de condução e $CdV/dt\ (td^-) = I_o$, verificando a expressão (V.13), pois não há queda de potencial depois de desligada a corona ($dV/dt\ (td+) = 0$).

Se depois de capturar toda a carga da corrente incidente, a superfície injetar cargas para o volume, $\bar{I}_c$ será não nula, mas sua continuidade em td será observada experimentalmente porque a fonte de I_c, que é a superfície, atua mesmo depois da corona desligada, já que ela continua emitindo cargas para o volume. (Existe a possibilidade da injeção da superfície se esgotar em um tempo muito pequeno, mas isso geralmente não ocorre). Este último argumento apresentado leva-nos a concluir que a condição necessária, mas não suficiente, para que a L.N.O. não seja observada é que cargas da corrente incidente passem diretamente para o volume, sem serem capturadas pela superfície.

Quando há injeção direta de portadores para o volume, para que a L.N.O. seja observada é preciso que a contribuição da carga livre ao potencial de superfície V_{qf} seja mensurável, isto é $V_{qf} > \Delta V$, onde ΔV é a resolução do sistema de medidas ($\Delta V \simeq 20V$).

Os casos de violação mais frequentes são aqueles em que a contribuição de $V_{qf} < \Delta V$, quando há injeção direta para o volume, como já foi discutido. Mesmo que o tempo de trânsito seja da ordem do tempo de resolução do sistema de medidas (ΔT), não é

observada a L.N.O. como ilustra a Figura V.1, em um caso que o potencial de superfície já havia atingido o estado estacionário.

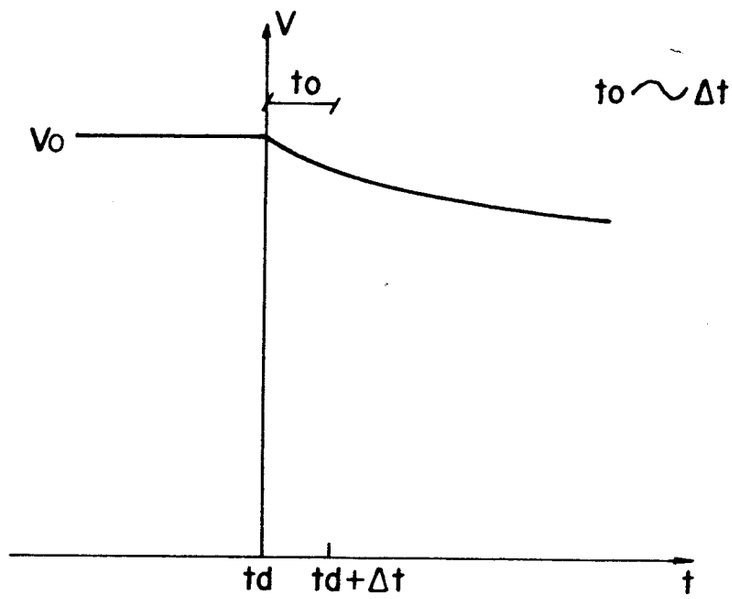

FIG. V.1- Exemplo de um caso em que a L.N.O. não é observada experimentalmente porque Vqf < ΔV.

Como exemplo podemos citar que $V_{qf} < \Delta V$ foi o motivo da não observação da L.N.O. para o FEP 12 μm para algumas medidas feitas com corona positiva, como será visto no ítem 6.3, e para as medidas com corona negativa (vide Capítulo VII). Pode ocorrer ainda, que embora V_{qf} seja maior que ΔV, não seja possível medir corretamente a derivada do potencial logo após desligada a corona ($dV/dt\ (td^+)$), caso o tempo de trânsito dos portadores seja muito pequeno comparado com o tempo de resolução do sistema de medidas (ΔT). Ficaria, então, muito difícil a verificação da L.N.O., como mostra a Figura V.2, pois a queda de potencial de superfície seria muito brusca.

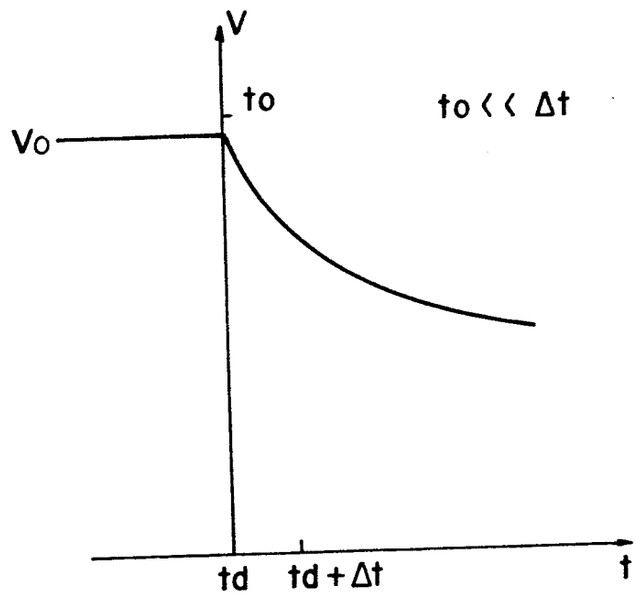

FIG. V.2 - Exemplo de violação da L.N.O. quando o tempo de trânsito é muito menor que Δt.

CAPÍTULO VI

FEP 12 μm CARREGADO COM CORONA POSITIVA

6.1- Introdução

Experiências com Teflon FEP 25 Micra carregado positivamente com descarga corona com corrente constante (Capítulo VI da ref.13) mostraram o seguinte comportamento da subida do potencial de superfície:

A curva de subida é caracterizada por 3 fases distintas. A primeira apresenta uma subida inicial linear com derivada dV/dt(0) constante até aproximadamente 300V. A partir deste ponto a derivada começa a diminuir até atingir o potencial de cerca de 1500 V. Na última fase, acima de 1500 V, o potencial sobe novamente com derivada constante $dV/dt(td^-)$, mas com $dV/dt(td^-) < dV/dt(0)$. A figura VI.1 mostra uma curva experimental obtida por Giacometti (pag.88 da Ref.13).

Estes resultados indicam a presença de efeitos de superfície e de volume. A interpretação de Giacometti foi de haver 2 níveis de armadilhas na superfície, sendo um de armadilhas rasas e outro de profundas; e um nível de armadilhas profundas no volume do material. A subida linear inicial é devida à captura de portadores na superfície. À medida que a deposição continua, o campo elétrico na frente dos portadores aumenta, sendo iniciado o processo de injeção de cargas para o volume, o que dá lugar a segunda fase da subida do potencial.

Na última fase as armadilhas rasas já entraram em equilíbrio, ou seja, a carga capturada é igual à liberada por elas. Estes portadores liberados já não são capturados no volume, pois o tempo de trânsito tr, neste estágio, é muito pequeno com relação ao tempo de captura τ. Como as armadilhas continuam a ser preenchidas pela fração de corrente não capturada pelas armadilhas ra-

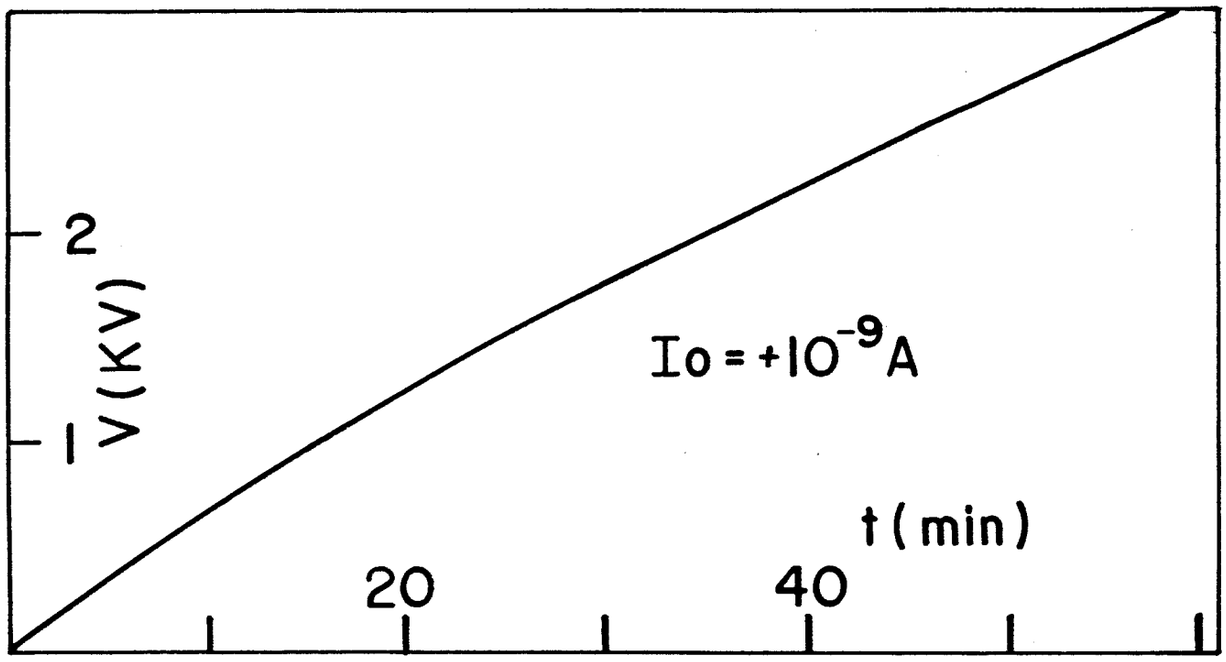

FIG. VI.1 - Curva de carga de uma amostra de FEP 25μm, carregada com corrente constante igual a $+1,0x10^{-9}$A.

sas, a subida do potencial é linear outra vez, mas com uma derivada menor do que a inicial em que todos os portadores ficavam na superfície.

De acordo com a discussão da relação L.N.O. em 5.4, esta relação deve ser sempre observada experimentalmente quando há captura total dos portadores na superfície. Isto realmente ocorreu nas medidas de Giacometti (pag. 98 da Ref. 13).

Recentemente Gross e outros[41] propuseram uma outra explicação para os resultados do Capítulo VI de[13], na qual há um nível de armadilhas rasas na superfície e um de armadilhas profundas no volume. Os portadores são injetados pela superfície e

o schubweg é independente do campo (s=constante), o que equivale a uma camada de armadilhas, provocando uma subida linear do potencial no fim do processo de carga.

Nossas medidas com amostras de 12 Micra do mesmo material, mas fabricante diferente, não concordam com os resultados obtidos por Giacometti, pois não se verifica uma subida linear no final da carga. Neste capítulo é proposto um novo modelo em que o schubweg é dependente do campo elétrico como nos modelos tradicionais, e pressupõe a validade da relação L.N.O.. A dinâmica das cargas na superfície é a mesma utilizada em[41].

Entretanto obtivemos medidas em que a relação L.N.O. não foi verificada. Isto nos fez dividir a apresentação dos resultados em dois ítens independentes, que são:

Toda a carga é capturada na superfície, sendo parte dela injetada para o volume.

Uma fração da corrente é injetada diretamente para o volume da amostra, sem participação da superfície.

Não é feito neste trabalho o desenvolvimento de um modelo que reproduzisse os resultados experimentais em que não foi observada a L.N.O., pois a partir das evidências experimentais não foi possível concluir o que provocava a injeção direta para o volume, de forma a propiciar subsídios com significado físico para feitura deste novo modelo. Portanto, apresentamos neste capítulo o modelo teórico e resultados experimentais para as medidas onde é observada a L.N.O. em 6.2, além de uma discussão qualitativa a respeito das medidas em que não foi observada a L.N.O., em 6.3.

6.2- Medidas em que foi Observada a L.N.O.

A princípio pensamos que a L.N.O. somente fosse observa

da para medida em que o campo elétrico na amostra fosse relativamente baixo (até cerca de 1 MV/cm, aproximadamente). Observamos depois que em alguns casos pode ser atingido campos mais altos, sem no entanto, violar a L.N.O.. Mas os resultados apresentados aqui são para campos até 1 MV/cm, onde é certo que não haverá violação, independentemente de quaisquer outras condições. É importante dizer que este campo a que nos referimos, é um campo médio, calculado a partir da divisão pura e simples do potencial de superfície da amostra por sua espessura ($E = V/\ell$).

Como já citamos, a hipótese de que o schubweg seja independente do campo não é válida para nossos resultados experimentais, uma vez que ela prevê uma subida linear do potencial de superfície com o tempo no fim do processo de carga, quando já há injeção de cargas para o volume, o que não foi observado por nós. A seguir apresentamos os cálculos da subida e do decaimento do potencial, segundo o modelo de Schubweg dependente do campo médio.

6.2.1- Subida do potencial de superfície

No início do processo de carga a subida é linear com o tempo, o que evidencia uma componente capacitiva no potencial de superfície. Usando o mesmo princípio para a variação do potencial de superfície devido às cargas injetadas, citado em 5.2, obtemos a seguinte expressão:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{J_o \ell}{\varepsilon} - \frac{k\sigma s}{\varepsilon} \qquad \text{(VI.1)}$$

onde V = potencial de superfície

ℓ = espessura da amostra

J_o = densidade de corrente de carga

ε = constante dielétrica do material

σ = densidade de cargas na superfície da amostra

k = frequência de escape dos portadores das armadilhas superficiais

s = schubweg

Inicialmente propusemos $s = \mu\sigma\tau/\varepsilon$, onde μ é a mobilidade dos portadores e τ o tempo de captura, ou seja, colocamos o campo elétrico como sendo o mesmo da superfície. Mas esta suposição leva a uma subida linear de VXt no final do processo de carga, tal como no caso de s independente de E. Tentativamente, então, assumimos para o schubweg uma dependência linear com o campo médio $E = V/\ell$. Assim

$$s = \mu\tau V/\ell \qquad \text{(VI.2)}$$

A equação (VI.1) fica, desta forma,

$$\frac{dV}{dt} = \frac{J_o\ell}{\varepsilon} - \frac{k\sigma\mu\tau V}{\varepsilon\ell} \qquad \text{(VI.3)}$$

Ainda resta definir a dinâmica das cargas na superfície, a qual usamos a mesma proposta por Giacometti (pag. 95 da ref.13)

$$\frac{d\sigma}{dt} = J_o - k\sigma \qquad \text{(VI.4)}$$

cuja solução é:

$$\sigma = \frac{J_o}{k}(1 - e^{-kt}) \qquad \text{(VI.5)}$$

Portanto, a equação diferencial que determina a variação do potencial de superfície com o tempo durante a carga é:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{J_o \ell}{\varepsilon} - \frac{\mu \tau J_o V}{\varepsilon \ell}(1 - e^{-kt}) \qquad \text{(VI.6)}$$

A solução desta equação linear é:

$$V(t) = \frac{J_o \ell}{\varepsilon} \exp\{-\frac{\mu \tau J_o}{\varepsilon \ell}\left[t + \frac{1}{k}(e^{-kt} - 1)\right]\} \int_0^t \exp\{\frac{\mu \tau J_o}{\varepsilon \ell}\left[t + \frac{1}{k}(e^{-kt} - 1)\right]\} dt \qquad \text{(VI.7)}$$

Como a integral não é calculada facilmente sem o auxílio do computador, preferimos integrar numericamente a expressão (VI.6) pelo método Rungekutta de ordem 4. Pode-se notar que está implícito neste modelo que todas as cargas são capturadas na superfície, sendo posteriormente injetadas para o volume com frequência k, o que faz com que a L.N.O. seja sempre observada experimentalmente.

6.2.2- Decaimento do potencial de superfície

Após desligada a corona, a equação da dinâmica das cargas na superfície se torna:

$$\frac{d\sigma}{dt} = - k\sigma \qquad \text{(VI.8)}$$

cuja solução é:

$$\sigma = \frac{J_o}{k} e^{-kt} \qquad \text{(VI.9)}$$

Também a expressão (VI.3) fica modificada, pois na ausência da corrente de carga, não há a contribuição $J_o \ell/\varepsilon$. Assim, usando (VI-9) em (VI.3) já modificada, temos:

$$\frac{dV}{dt} = - \frac{\mu \tau J_o V}{\varepsilon \ell} e^{-kt} \qquad \text{(VI.10)}$$

A integração de (VI.10) fornece o potencial de superfície no decaimento:

$$V(t) = V_f \exp\left[-\frac{\mu\tau J_o}{k\varepsilon\ell}(1 - e^{-kt})\right] \qquad \text{(VI.11)}$$

onde V_f é o potencial no instante que se desliga a corona (td), sendo td tomado como a origem do tempo.

6.2.3- Resultados experimentais

As medidas foram feitas com amostras de espessura nominal de 12 Micra de FEP da Sheldahl, com a área do eletrodo igual a 10 cm^2, sendo já metalizada pelo fabricante. A separação do eletrodo do anel de guarda foi feita por um estilete que retirava o metal circunscrevendo o eletrodo de medida. Usamos correntes de carga constante de diferentes valores, variando de 2.5 E-10 A a 1.5 E-9 A, à temperatura e pressão ambiente. Nenhum controle foi feito quanto à umidade do ar em que se fez a descarga corona, umidade esta que variava entre 50 e 60 por cento.

As amostras, em geral, têm espessuras diferentes devido a não uniformidade do filme. Para minimizar os erros nos cálculos dos parâmetros, extraímos a capacidade de cada amostra pela subida inicial do potencial, em que a corrente de condução é nula e $I_o = CdV/dt$. Assim, fixando a constante dielétrica no valor conhecido $\varepsilon = 1.77E - 13$ F/cm, obtivemos a espessura de cada amostra. Esta capacidade assim encontrada não corresponde ao valor exato, como veremos depois, pois foi verificado que as cargas positivas são injetadas um pouco para o volume, ou como se a superfície tivesse uma pele (espessura não nula). Isto provoca um desvio de aproximadamente 3 por cento na medida da capacidade.

Na figura VI.2 mostramos as curvas de carga e decaimento da amostra 1 carregada com I_o = 5E-10A. Os círculos representam as curvas teóricas calculadas a partir da integração numérica de (VI.6) (na subida), e da Equação (VI.11) (para o decaimento). As curvas com traço cheio são experimentais. Nota-se que a curva teórica para o decaimento só se ajusta aos resultados experimentais até um certo tempo, que é da ordem de 1/k. Isto já era esperado, pois na nossa teoria não é prevista a liberação de portadores do volume que eventualmente passa a ser importante, produzindo um decaimento mais rápido do que o previsto pela teoria.

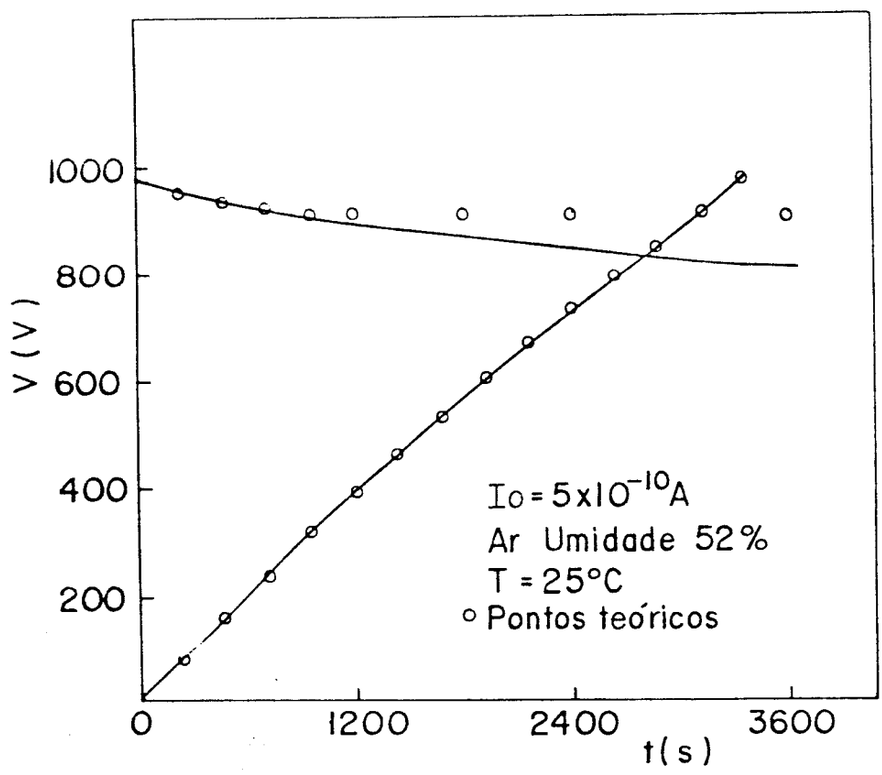

FIG. VI.2 - Curvas de subida e decaimento de potencial de uma amostra de FEP 12μm, carregada com corrente de $+5{,}0 \times 10^{-10}$A. Os círculos representam pontos teóricos obtidos do modelo apresentado em 6.2.1 e 6.2.2 .

Dois parâmetros foram ajustados na integração numérica de (VI.6); o produto $\mu\tau$ e a frequência de escape k. Estes valores foram, depois, utilizados para calcular a curva teórica do decaimento. Foi observada dispersão entre os valores obtidos destes parâmetros para várias amostras, como mostra a Tabela VI.1, sendo que a dispersão chegou a atingir uma ordem de grandeza em alguns casos.

Preocupados com este fato, carregamos uma amostra com duas correntes de carga diferentes, ou melhor, carregamos inicialmente com I_o = 1E-9 A e na metade do processo de carga mudamos a corrente para 7.5E-10 A, e os parâmetros que ajustam a curva de subida de potencial não foram alterados. Este resultado aliado à não sistematicidade da dispersão quanto às condições de carga, faz-nos crer que esta dispersão é devida às características de cada amostra (não homogeneidade do filme).

TABELA VI.1

AMOSTRA	I_o (A)	$\mu\tau$ (cm^2/V)	k (1/s)
1	5.0E-10	7.0E-10	1.6E-3
2	1.0E-9	7.5E-10	2.3E-3
3	2.5E-10	5.0E-10	1.6E-3
4	1.5E-9	1.0E-10	1.0E-4
5	5.0E-10	4.3E-10	1.6E-3
6	7.5E-10	1.8E-10	1.0E-3
7	1.0E-9	4.6E-10	1.7E-3
8	5.0E-10	3.0E-10	1.0E-3
9	1.0E-9 7.5E-10	7.2E-10	2.8E-4

Uma outra experiência foi feita cancelando-se o potencial de superfície após o processo de carga com a aplicação de

corona negativa e carregando-se novamente a amostra com corona positiva até o mesmo potencial da primeira carga. O objetivo desta nova experiência era sondar a possibilidade de se utilizar uma mesma amostra várias vezes, se as subidas de potencial fossem reprodutíveis. Verificamos, porém, que isto não acontece porque a amostra não volta à condição inicial após o cancelamento do potencial de superfície, já que as cargas positivas que ficaram no volume da amostra quando da primeira carga não são liberadas e é necessário que se carregue negativamente a superfície para compensar estas cargas que estão no volume. Assim, quando se faz a segunda carga, os primeiros portadores simplesmente cancelam as cargas negativas remanescentes na superfície e o processo de injeção para o volume fica retardado, o que faz com que na segunda subida o potencial seja maior, para o mesmo tempo de carga, do que na primeira subida.

Dentro deste raciocínio, a segunda carga deveria reproduzir a primeira carga, desde que se descontasse o tempo gasto para o cancelamento das cargas negativas. Mas isto não acontece como mostra a Figura VI.3. A nossa interpretação para este fato é de que a derivada inicial dV/dt (0) aumenta para a segunda carga, o que ficou evidenciado numa série de medidas com cargas consecutivas nas amostras de 12 e 25 Micra (os resultados com as amostras de 25 Micra serão discutidos no Capítulo VIII). Esta alteração equivale a uma diminuição da capacidade da amostra.

Se utilizamos para os cálculos do potencial de subida os mesmos parâmetros empregados para a primeira subida e o novo valor de dV/dt (0) conseguimos reproduzir a segunda subida do potencial. As curvas da Figura VI.3, por exemplo, foram reproduzidas com os parâmetros $\mu\tau$ = 7E-10 cm^2/V e k = 4.5E-4 s-1. Entretanto, as capacidades usadas foram 1.28E-9 F para a

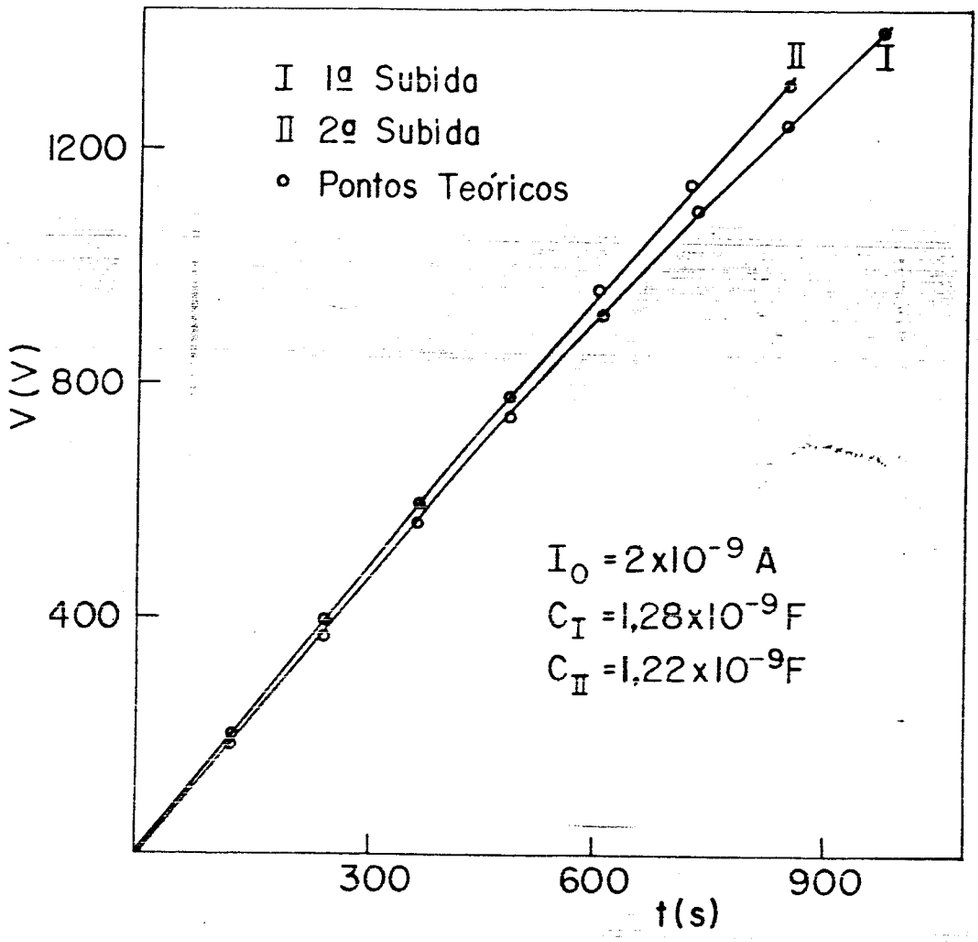

FIG. VI.3 - Primeira e segunda subidas do potencial de superfície de uma amostra de FEP 12μm carregada com $+2x10^{-9}$A. Os círculos representam pontos teóricos.

primeira subida e 1,22E-9 F para a segunda subida. A integração da equação (VI.6) foi feita a partir do tempo ti = 35 s, para a segunda subida, que foi o tempo necessário para que se cancelasse as cargas negativas que estavam na superfície da amostra. Na figura VI.3 os círculos representam os pontos obtidos da integração de (VI-6).

6.2.4- Conclusão

A suposição de haver captura e liberação de portadores por parte da superfície da amostra mostrou ser adequada aos nossos resultados para FEP 12 μm carregados positivamente, assim como o foi para as medidas de Giacometti (Capítulo VI da ref. 13). Entretanto, como no final do processo de carga a subida do potencial das nossas amostra não foi linear, não pudemos nos utilizar do modelo de dois níveis de armadilhas como proposto por Giacometti, nem do modelo de schubweg constante apresentado por Gross em[41]. Reproduzimos, outrossim, nossas medidas através de um modelo com o schubweg dependente do campo médio na amostra ($E = V/\ell$).

Embora a hipótese de s dependente do campo médio só possa ser considerada uma aproximação, a verdade é que o modelo conseguiu explicar a subida do potencial de superfície de maneira bastante satisfatória, e reproduziu a curva de decaimento até um tempo esperado devido às limitações do modelo. O fato de não se reproduzir os resultados no decaimento, possivelmente devido à liberação de portadores pelas armadilhas profundas, mostra que o modelo deve ser incompleto também durante a carga. Entretanto, não pudemos verificar este ponto.

A nossa intenção foi propor um modelo o mais simples possível e podemos dizer que esta foi bem sucedida, uma vez que somente foram ajustados dois parâmetros para reproduzir as curvas experimentais. Com relação aos valores dos parâmetros encontrados, observamos que o produto $\mu\tau$ é uma ordem de grandeza menor do que o obtido por Giacometti (pag.104 da ref.13), o que seria explicado pela diferente procedência das amostras; enquanto que o valor de k concorda com seus resultados. A dispersão de uma amostra para outra não é surpreendente, pois tem ocorri -

do em outros trabalhos com polímeros.

Quanto ao fato da segunda e posteriores subidas indica - rem que a capacidade da amostra tenha diminuido, verificamos não se tratar de mudança de capacidade. Medimos para uma amostra a capacidade com uma ponte de capacitância da General Radio Mode - lo 716 C, antes e depois de uma primeira carga e nenhuma diferença foi notada. Isto nos permite concluir que as cargas positi - vas penetram um pouco na amostra na primeira carga, o que gera um efeito semelhante ao da diminuição da espessura. Entretanto is - to não acontece nas demais cargas, pois nestes casos as cargas positivas neutralizam as negativas que estão realmente na superfí - cie da amostra. Tentamos estatisticamente comparar valores de capacidades obtidas de várias cargas positivas e negativas em amostras virgens, mas nada pudemos concluir por causa da grande dis - persão existente em amostras diferentes.

Assim, as capacidades utilizadas nos cálculos não de - vem ser os valores exatos das amostras. Entretanto, como a dife - rença é pequena e a superfície pode ser suposta como tendo uma espessura, a interpretação dos fenômenos físicos não fica prejudicada. Salientamos que Moreno[12] já havia verificado que as cargas positivas penetram um pouco no PTFE.

6.3- Medidas Em Que Não Foi Observada a L.N.O.

Medidas com amostras diferentes afastaram a possibilidade de se definir qual condição experimental é fundamental para que se viole a L.N.O., se campos altos ou correntes de carga altas. Isto porque obtivemos medidas, não muitas a bem da verdade, nas quais atingiu-se campos na amostra bem altos ($V/\ell = 1.4$ MV/cm), e ainda assim observou-se a L.N.O., Por outro lado, dentre estas medidas havia algumas com correntes relativamente altas (2.0E-9A). Como a segunda e posteriores medidas com uma amostra já apresen -

tam fatores novos (como já foi discutido), pois não há meios de se retornar à condição inicial, nada pudemos concluir a respeito.

A única evidência experimental que emergiu, independentemente das amostras, é que a L.N.O. não é observada se a injeção for muito grande (o que equivale, na prática, a um grande afastamento da subida linear capacitiva). Mas isto não é nada conclusivo, mesmo porque já sabemos que a L.N.O. somente é violada em alguns casos em que há injeção direta para o volume, isto é, sem interferência da superfície.

Diante destas dificuldades resolvemos abandonar a idéia de se propor um modelo que pudesse reproduzir a subida do potencial de superfície para estas medidas, pois pensamos ser difícil elaborar um modelo teórico de significado físico, na ausência de evidências experimentais dos fenômenos que realmente ocorrem. Assim, apresentamos a seguir alguns resultados com uma discussão qualitativa.

Na Figura VI.4 são mostradas curvas de subida e decaimento do potencial de superfície para uma amostra, sendo que ao final do processo de carga não foi observada a L.N.O. O erro porcentual $E\% = [dV/dt\ (0) - dV/dt\ (td^-) - dV/dt\ (td+)] / [dV/dt\ (0)]$ foi de 28 por cento.

Uma outra experiência foi feita interrompendo-se várias vezes o processo de carga para verificar, naqueles pontos de interrupção, a L.N.O.. Então, pudemos graficar $dV/dt\ (td+)$ X V, mostrado na Figura VI.5 e também $[dV/dt(0) - dV/dt(td^-)]$. Na Figura VI.6 apresentamos o gráfico de $[dV/dt\ (0) - dV/dt(td^-)]$ X $dV/dt\ (td+)$.

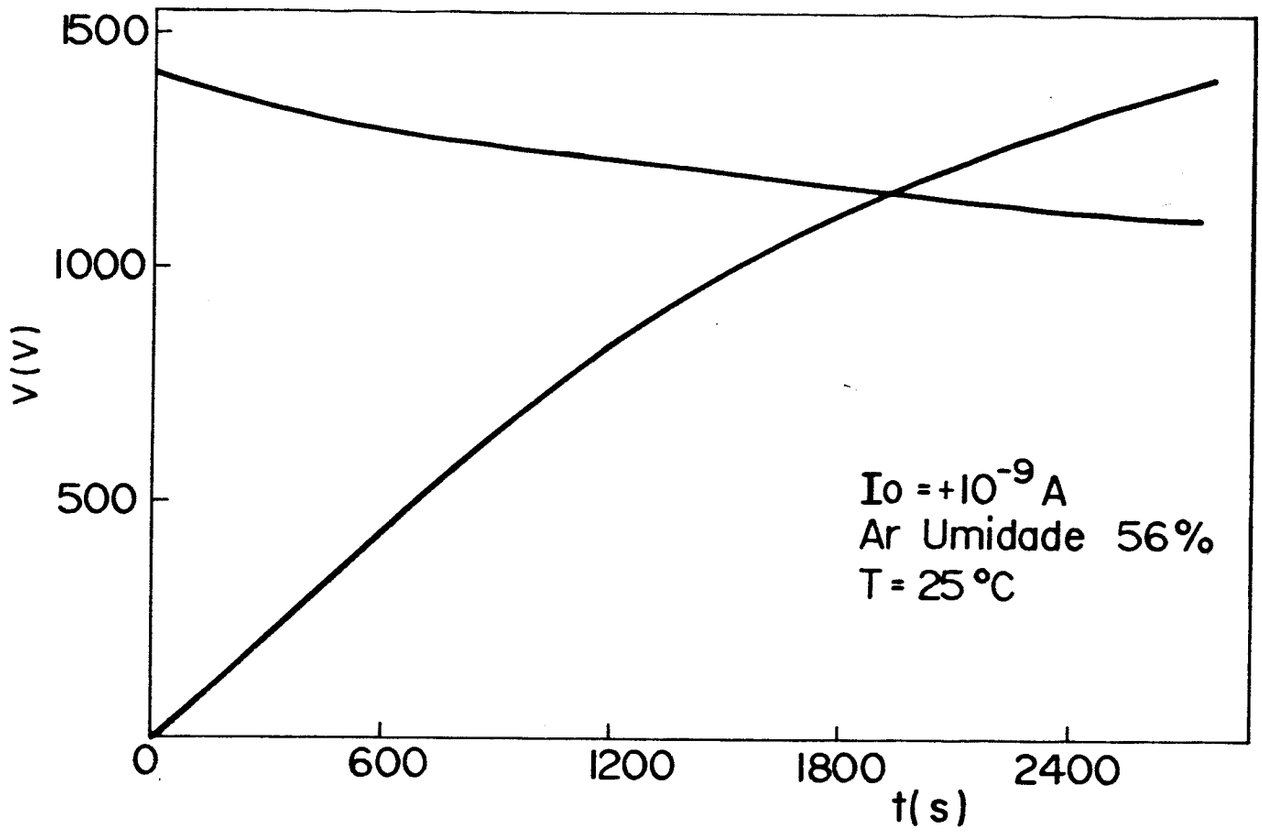

FIG. VI.4 - Curvas de subida e decaimento do potencial de superfície para uma amostra em que não foi observada a L.N.O.

Podemos observar da Figura VI.5 que, em média, a taxa de decaimento inicial aumenta com o potencial de superfície, fato este que é incompatível com a teoria de schubweg independente do campo. Como a queda do potencial é devido à carga σ que continua a ser injetada no volume com frequência k, temos $dV/dt\ (td+) = -k\sigma s/\varepsilon$. Se s fosse constante, teríamos $dV/dt\ (td+)$ independente do potencial final, considerando-se que ao final da carga σ já atingiu o valor estacionário J_o/k.

Se a L.N.O. fosse observada experimentalmente deveríamos obter uma reta de coeficiente angular igual a 1 na figura VI.6. Mas isto não ocorre, principalmente quando [dV/dt (0)-

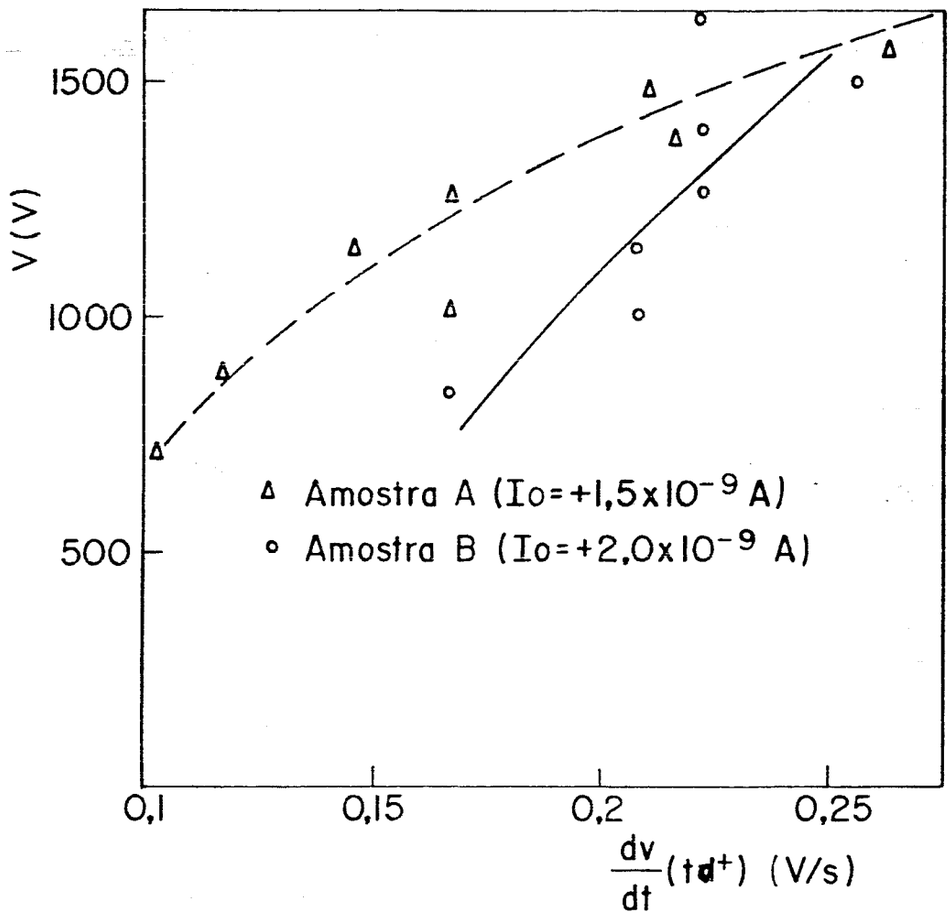

FIG. VI.5 - Curvas da derivada inicial do decaimento do potencial de superfície $\frac{dV}{dt}(td+)$ contra o potencial de superfície para duas amostras diferentes.

dV/dt (td^-)] se torna muito grande, ou seja, quando há uma grande injeção de portadores para o volume da amostra.

A precisão das medidas das derivadas apresentadas nas Figuras VI.5 e VI.6 é sofrível, tornando difícil qualquer análise quantitativa. Este obstáculo reforçou nossa decisão de não tentar uma abordagem numérica dos resultados com FEP 12 Micra carregado com corona positiva em que não é observada a L.N.O.

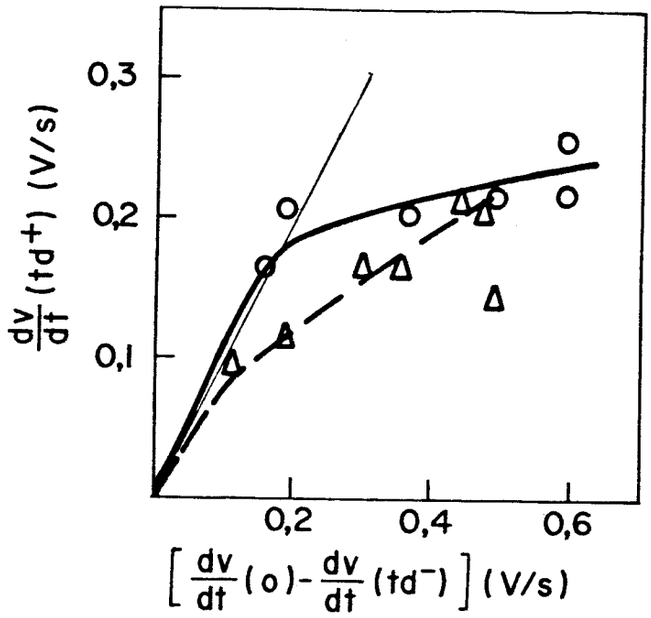

FIG. VI.6 - Curvas da derivada inicial do decaimento ($\frac{dV}{dt}(td+)$) contra a diferença entre as derivadas no início [$\frac{dV}{dt}(0)$] e no final da subida do potencial de superfície ($\frac{dV}{dt}(td^-)$) para as mesmas amostras da Fig. VI.5. Quando é verificada a L.N.O. obtem-se a reta traçada.

Δ Amostra A

o Amostra B

CAPÍTULO VII

FEP 12 μm CARREGADO COM CORONA NEGATIVA

7.1- Introdução

Os resultados obtidos com as amostras de FEP 12μm carregadas negativamente são particularmente interessantes, pois além deste material se constituir num eletreto de estabilidade de cargas excelente , seu comportamento quanto ao transporte de cargas está de acordo, de uma maneira geral, com teorias[46,47,48] desenvolvidas em nosso grupo.

Como veremos no ítem de resultados experimentais, a saturação das armadilhas, tanto de superfície como de volume e uma captura muito rápida (fast trapping) no início do processo de carga são as principais características do FEP 12μm. No fim do processo de carga, próximo ao preenchimento de todas as armadilhas, o transporte de cargas é rápido e o tempo de captura (trapping) já não é nulo como suposto no modelo de captura rápida.

Duas teorias, então, são apresentadas neste trabalho com a finalidade de explicar as duas fases do processo de carga, bem como a ausência de decaimento do potencial de superfície depois de desligada a corona. É possível extrair do confronto dos resultados experimentais com a teoria, os valores do produto $\mu\tau$ (mobilidade dos portadores vezes o tempo de captura) quando o transporte é rápido (final da carga), a densidade de carga na superfície σ e a densidade de cargas no volume do material.

Medidas foram feitas com corona negativa no N_2, em que praticamente só chegam elétrons na amostra, sendo que estes resultados foram importantes para se inferir qual tipo de portador (íon ou elétron) é absorvido na superfície do dielétrico, como será discutido depois. Uma medida do centroíde das cargas foi feita

por meio da técnica do pulso térmico[15].

7.2- Resultados Experimentais

A Fig. VII.1 mostra a subida do potencial de superfície de uma amostra carregada com uma corrente constante de $-1,0x10^{-9}$A. A subida linear no início do processo de carga indica que há preenchimento de armadilhas de superfície enquanto a posterior subida sublinear é devido à injeção de portadores para o volume da amostra. Apesar de se aproximar potencial do estado estacionário, este não chega a ocorrer na medida apresentada. Isto acontece porque o tempo de captura passa a ser relevante no final do processo, perto do preenchimento total, e um tempo bastante longo (cerca de 5 ou 6 horas aproximadamente) seria necessário para que se atingisse a saturação.

Entretanto, nosso sistema de medidas não consegue operar corretamente por um tempo tão longo, quando o campo elétrico na amostra torna-se muito alto, talvez devido a pré-rupturas na amostra.

Assim, resta-nos verificar a saturação de uma outra maneira. Carregamos uma amostra virgem com um pulso de corrente bem alta e observa-se que após algum tempo de carga o potencial de superfície não mais aumenta. Mesmo que em seguida se aplique um outro pulso, vê-se que o potencial continua constante, o que indica saturação das armadilhas de superfície e volume. O fato de se atingir o estado estacionário poder-se-ia ser atribuido ao equilíbrio entre captura e liberação de cargas das armadilhas da amostra, mas o decaimento do potencial de superfície é praticamente desprezível, o que mostra ser pequeno ou quase inexistente a liberação (detrapping). Após algumas horas o potencial de-

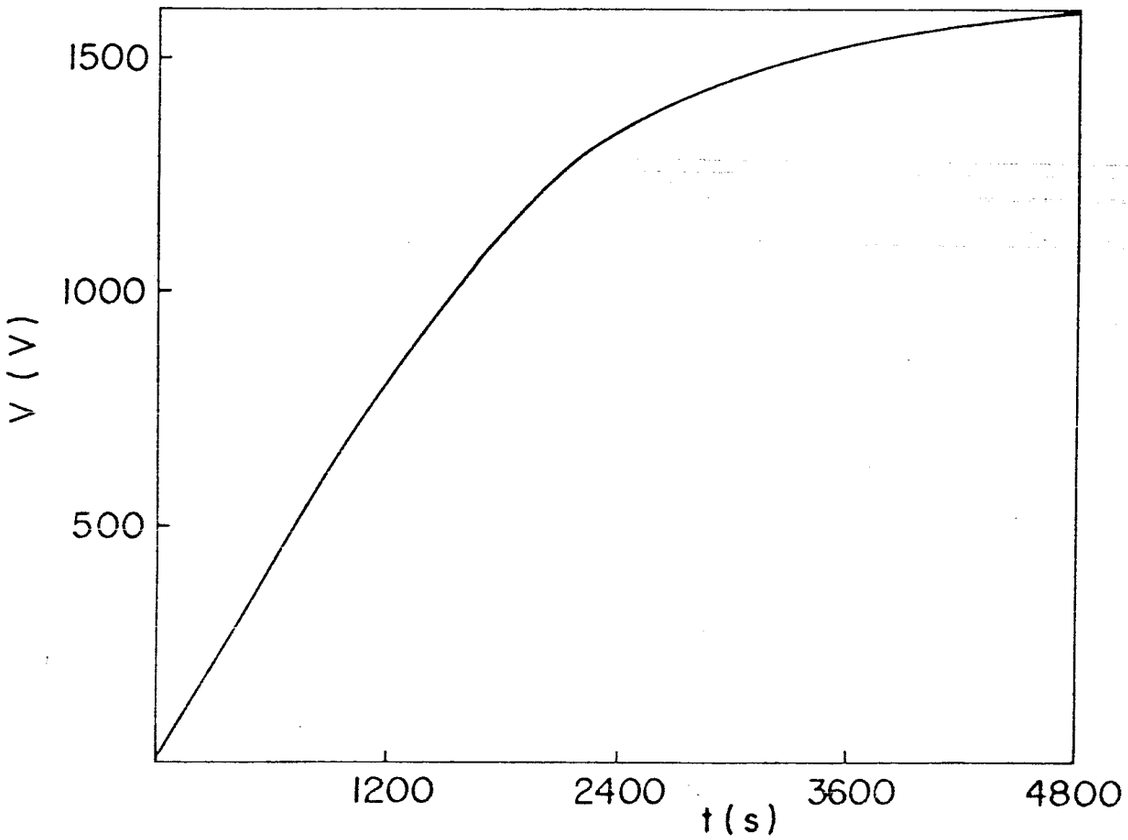

FIG. VII.1 - Curva de carga negativa com corrente de -1.0×10^{-9}A de uma amostra de 12μm de FEP.

cai menos do que 10% do potencial final de carga. Os resultados de pulsos no ar são mostrados na Fig. VII.2.

Aproveitando a possibilidade de se produzir descarga corona em outros gases, que não o ar, carregamos negativamente uma amostra com um pulso de corona no Nitrogênio. Podemos considerar que esta amostra foi carregada com um pulso de elétrons, uma vez que a corrente na corona negativa em gases não eletronegativos, como o N_2, tem uma grande componente eletrônica (Vide 4.6). Observamos o mesmo comportamento das amostras carregadas no ar, a menos do tempo de carga que é muito menor no pulso eletrônico porque a mobilidade dos elétrons é cerca de mil vezes maior.

O tempo de carga é da ordem de segundos, até atingir a

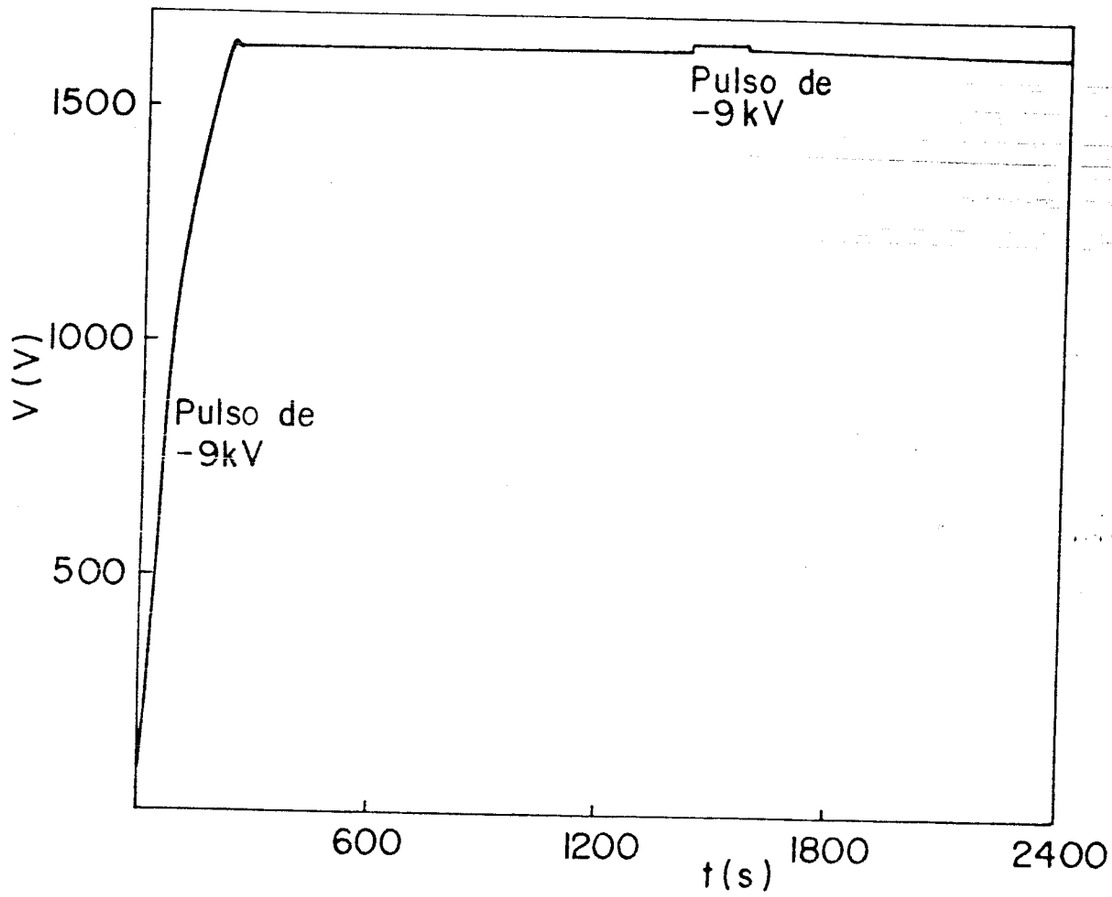

FIG. VII.2 - Amostra carregada com um pulso de corona negativa no ar.

saturação e não detectamos decaimento significativo, conforme pode ser visto na figura VII.3.

Uma medida com a técnica do pulso térmico[50] foi feita para se encontrar o valor do centróide das cargas no volume. O centróide fornece a posição média da distribuição de cargas na amostra. É definido[51] por:

$$\gamma(t) = \int_0^{\ell} x\ \rho(x,t)dx / \int_0^{\ell} \rho(x,t)dx \qquad \text{(VII.1)}$$

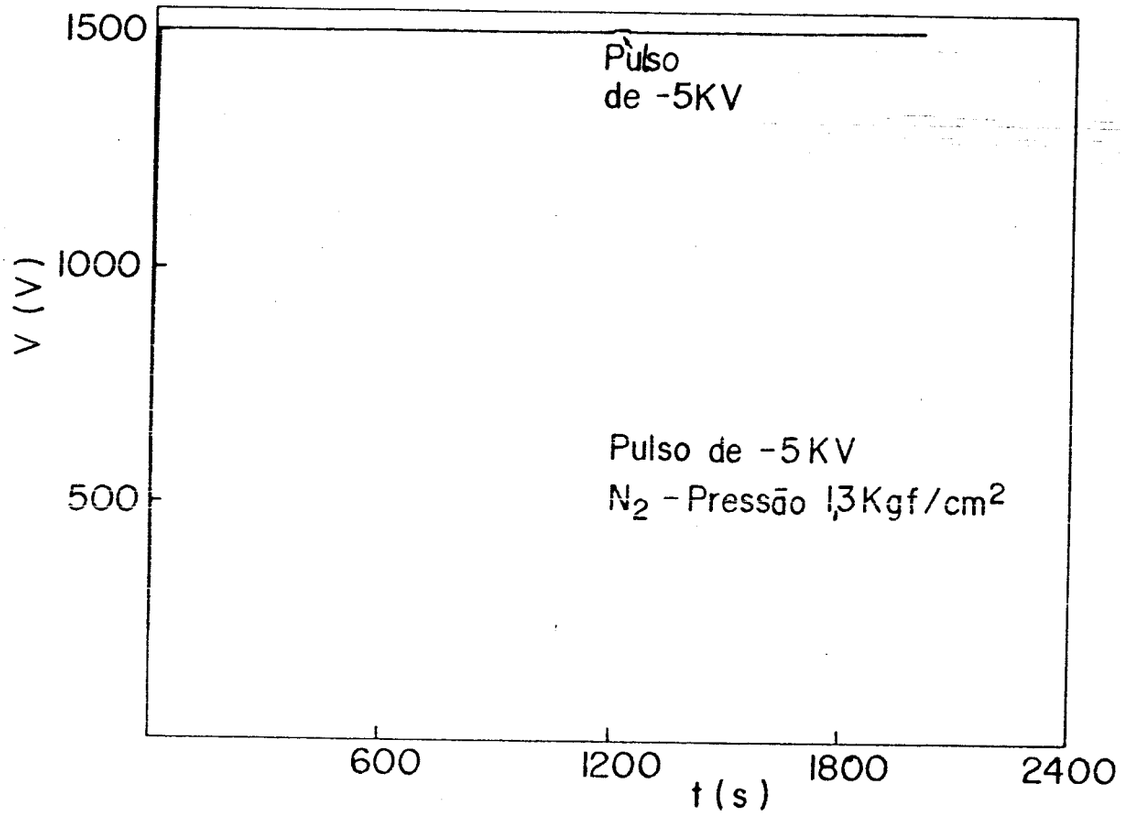

FIG. VII.3 - Amostra carregada com um pulso de corona negativa no Nitrogênio.

Segundo Collins[50], o centróide na medida do pulso térmico é:

$$\gamma = \ell \frac{\Delta V(t \simeq T)}{\Delta V(0)} \qquad \text{(VII.2)}$$

onde $\Delta V(t \simeq T)$ é o sinal obtido após o tempo de relaxação (T) da amostra, que é o tempo necessário para o pulso de calor se espalhar por toda a amostra. O sinal inicial é $\Delta V(0)$. Na Fig.VII.4 mostramos uma medida com uma amostra carregada negativamente, que teve cancelada sua carga superficial. O circuito de medidas empregado é o mesmo construído por Yoshida[15], e a medida foi feita com a colaboração do mestrando Celso X.Cardoso.

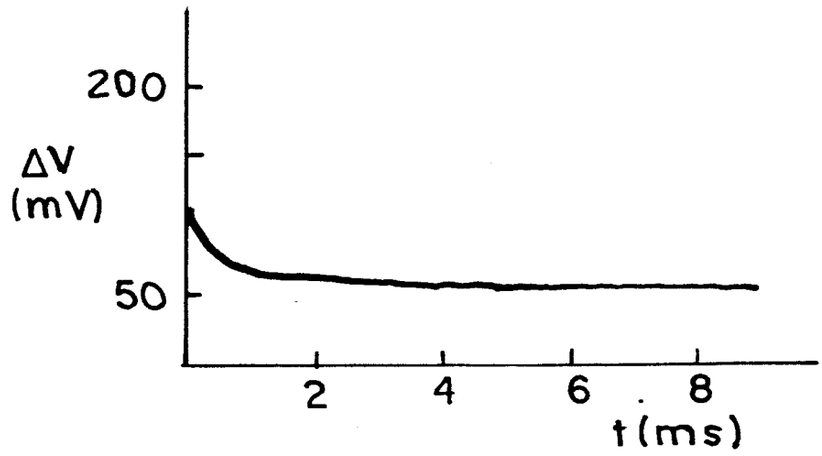

FIG. VII.4 - Medida com a técnica do pulso térmico para uma amostra carregada negativamente que teve a sua carga de superfície cancelada.

Como só há cargas no volume do material, esperava-se que o centróide se localizasse próximo da metade da amostra. Obtivemos $\gamma \hat{=} 0{,}5\ell$, sendo a distância contada a partir da superfície metalizada. Em nossa medida não foi atingido o preenchimento total das armadilhas de volume, o que significa que o centróide deveria ser maior que $0{,}5\ell$. Entretanto acreditamos que o nosso resultado comprova a hipótese de distribuição caixa das armadilhas de volume, mesmo porque a medida apresentou ruídos que podem ter modificado um pouco o resultado correto. Estes ruídos ocorreram pela alta sensibilidade do aparelho de medida que registra a presença de qualquer não uniformidade na deposição da carga.

7.3- Teoria

Como dissemos na introdução, dois modelos diferentes são usados para reproduzir os resultados experimentais, a saber:

1 - Captura Rápida em Armadilhas Profundas - Captura imediata de todos os portadores em armadilhas profundas, tanto na superfície quanto no volume.

2 - Transporte Rápido com tempo de captura não nulo dos portadores que são injetados no volume, quando se aproxima da saturação.

Passamos, a seguir, a apresentar os dois modelos:

1 - Captura Rápida em Armadilhas Profundas (Deep Fast Trapping) - Este modelo foi desenvolvido anteriormente[46] e será dividido em duas fases. Na primeira consideramos somente o preenchimento de armadilhas de superfície profundas, não injetando cargas para o volume. Seja V_c o potencial em que todas as armadilhas de superfície já foram preenchidas. Igualando a corrente total I_o(constante) à corrente de deslocamento $C\frac{dV}{dt}$ mais a corrente de condução que é nula, pois nenhuma carga está sendo injetada, obtemos facilmente:

$$V_c = \frac{I_o t_c}{C} \qquad \text{(VII.3)}$$

onde t_c = tempo de carga necessária para a saturação dos traps de superfície.

C = capacitância da amostra.

Na segunda fase do processo de carga supomos haver injeção total dos portadores para o volume da amostra, uma vez que as armadilhas de superfície estão saturadas. O tempo de captura, ou de trapping, é assumido como sendo nulo (daí o nome captura rápida), enquanto que a distribuição espacial das armadilhas profundas de volume é suposta uniforme (distribuição caixa).

Como a posição x_f da frente dos portadores é determinada apenas pelo preenchimento das armadilhas, a velocidade da frente é dada por:

$$\frac{dx_f}{dt} = \frac{I_o}{A\rho T_o} \qquad \text{(VII.4)}$$

onde : A é a área da amostra

ρ_{T_o} = densidade de armadilhas no volume

A integração desta equação fornece:

$$x_f = \frac{I_o t}{A\rho T_o} \qquad \text{(VII.5)}$$

O campo elétrico no interior do dielétrico durante o processo de carga é dado por:

$$E = \frac{\rho_{T_o} x}{\varepsilon} \quad \text{para} \quad 0 < x < x_f$$

$$E = \frac{\rho_{T_o} x_f}{\varepsilon} \quad \text{para} \quad x_f < x < \ell \qquad \text{(VII.6)}$$

onde ε é a constante dielétrica do material e ℓ a sua espessura. O potencial de superfície, obtido pela integração do campo elétrico será:

$$V_1(t) = \frac{I_o t}{C}\left(1 - \frac{I_o t}{2A\rho_{T_o}\ell}\right) \qquad \text{(VII.7)}$$

em que $V_1(t)$ é o potencial devido somente às cargas no volume. A origem, agora, é deslocada sendo o tempo contado a partir de t_c e $V(0) = V_c$.

O potencial de superfície total (devido às cargas na superfície e no volume da amostra) é dado pela soma de $V_c + V_1$. Logo:

$$V(t) = \frac{I_o t_c}{C} + \frac{I_o t}{C}\left(1 - \frac{I_o t}{2A\rho T_o \ell}\right) \qquad \text{(VII.8)}$$

Como a origem dos tempos foi deslocada, fazemos por sim

plicidade:

$$\frac{V(t) - V_c}{t} = \frac{I_o}{C}\left(1 - \frac{I_o t}{2A\rho_{T_o}\ell}\right) \qquad \text{(VII.9)}$$

Se fazemos o gráfico de $\frac{V-V_c}{t}$ x t obtemos uma reta, cujo coeficiente angular permite calcular ρ_{T_o}.

Sabemos que esta estimativa é aproximada por baixo, porque até onde vale a relação (VII.9) não foi atingida a saturação.

As expressões (VII.7) - (VII-9) são válidas até o tempo em que a frente dos portadores tocam o eletrodo traseiro (chamado tempo de trânsito t_r). Para $t > t_r$ o potencial de superfície entra em regime estacionário, pois todas as armadilhas foram preenchidas e as cargas que chegam à amostra são imeditamente eliminadas no eletrodo traseiro.

2 - Transporte Rápido com Tempo de Captura não Nulo.

Os resultados experimentais mostraram que o modelo de captura imediata dos portadores por armadilhas profundas não mais é válido a partir de um certo momento porque o tempo de captura torna-se não nulo.

Utilizamos, então, o modelo proposto por Giacometti e outros[48]. A corrente total I_o pode ser dividida em duas correntes dentro do material, na suposição de que não há liberação dos portadores das armadilhas.

$$I_o = \bar{I}_c + C\frac{dV}{dt} \qquad \text{(VII.10)}$$

onde $\bar{I}_c$ é a corrente de condução

$C\frac{dV}{dt}$ é a corrente de deslocamento

A densidade da corrente de condução é:

$$i_c(x) = \mu\rho_F E(x) \qquad \text{(VII.11)}$$

μ = mobilidade dos portadores

ρ_F = densidade de carga livre

O campo elétrico E(x), por sua vez é

$$E(x) = \frac{V_c}{\ell} + \frac{x\rho T}{\varepsilon} \qquad \text{(VII.12)}$$

onde ρ_T = densidade de carga presa nas armadilhas de volume.

Para escrever a equação da continuidade lembramos que

$$\frac{d_{ic}}{dx} = \frac{\partial i_c}{\partial x} + \frac{1}{\mu E}\frac{\partial i_c}{\partial t} \qquad \text{(VII.13)}$$

onde se usou que :

$$\frac{dx}{dt} = \mu E \qquad \text{(VII.14)}$$

expressão esta utilizada no método das características[49].

O termo $\frac{1}{\mu E}\frac{\partial i_c}{\partial t} = \frac{\partial \rho_F}{\partial t} + \frac{\rho_F}{E}\frac{\partial E}{\partial t}$ é muito pequeno comparado com $\frac{\partial i_c}{\partial x}$, pois tem a ordem de grandeza, a grosso modo, de ρ_F que é praticamente desprezível.

Assim podemos fazer:

$$\frac{d_{ic}}{dx} \simeq \frac{\partial i_c}{\partial x} \qquad \text{(VII.15)}$$

com isto, a equação da continuidade será:

$$-\frac{d_{ic}}{dx} = \frac{\partial \rho T}{\partial t} + \frac{\partial \rho_F}{\partial t} \qquad \text{(VII.16)}$$

Novamente podemos desprezar o termo $\frac{\partial \rho_F}{\partial t}$, e usamos uma equação de balanço para calcular $\frac{\partial \rho_T}{\partial t}$. Segundo Giacometti[48]:

$$\frac{\partial \rho_T}{\partial t} = \frac{\rho_F}{\tau'} \qquad \text{(VII.17)}$$

Portanto, a equação da continuidade é escrita, usando - se (VII.11), da forma:

$$\frac{d i_c}{dx} = \frac{- i_c}{\mu \tau' E(x)} \qquad \text{(VII.18)}$$

τ' é o tempo de trapping efetivo, ou seja,

$$\frac{1}{\tau'} = \frac{1}{\tau} \left(1 - \frac{\rho_T}{\rho_{T_o}}\right) \qquad \text{(VII.19)}$$

em que τ é o tempo de captura. A substituição de E(x) da expressão (VII.12) em (VII.18) fornece:

$$\frac{d i_c}{i_c} = - dx\left[\mu \tau' \left(\frac{V_c}{\ell} + \frac{x \rho_T}{\varepsilon}\right)\right]^{-1} \qquad \text{(VII.20)}$$

que uma vez integrada,

$$i_c(x) = i_o\left[1 + \frac{x \rho_T \ell}{V_c \varepsilon}\right]^{-\varepsilon/\mu \tau' \rho_T} \qquad \text{(VII.21)}$$

Fizemos a integração de (VII.20) supondo ρ_T constante, que é uma aproximação. Embora ρ_T seja independente de x (distribuição caixa das armadilhas), ela depende do tempo, já que ainda não foi atingido o estado estacionário. Mas como este modelo é utilizado quando as armadilhas estão praticamente preenchidas, esta é uma boa aproximação.

Introduzindo o valor médio

$$\bar{I}_c = \frac{A}{\ell}\int_0^{\ell} i_c(x)\,dx \qquad \text{(VII.22)}$$

temos:

$$\bar{I}_c = \frac{(I_o \varepsilon V_c/\rho_T \ell^2)}{(1-\varepsilon/\mu\tau'\rho_T)}\left|\left(1 + \frac{\rho_T \ell^2}{V_c \varepsilon}\right)^{1-\varepsilon/\mu\tau'\rho_T} - 1\right| \qquad \text{(VII.23)}$$

Supondo que a carga está distribuida uniformemente no volume, como também é uniforme a distribuição de armadilhas, é fácil mostrar que:

$$\rho_T = \frac{2\varepsilon}{\ell^2}(V - V_c) \qquad \text{(VII.24)}$$

$$\rho_{T_o} = \frac{2\varepsilon}{\ell^2}(V_o - V_c) \qquad \text{(VII.25)}$$

onde V_o é o potencial de saturação. Usando (VII.24), (VII.25) e (VII.19) em (VII.23) obtemos:

$$\bar{I}_c = \frac{I_o V_c/2(V - V_c)}{1 - \dfrac{\ell^2 - 2\varepsilon(V-V_c)/\rho_{T_o}}{2\mu\tau(V - V_c)}}\left[\left(1 + \frac{2(V-V_c)}{V_c}\right)^{1 - \frac{\ell^2 - 2\varepsilon(V-V_c)\rho_{T_o}}{2\mu\tau(V - V_c)}} - 1\right]$$

(VII.26)

Para o cálculo de $\bar{I}_c$ em (VII.26), não mais usamos a aproximação de ρ_T constante, mas sim o valor correto de (VII.24), o que acreditamos diminuir os erros de aproximação.

A integração numérica de (VII.10) já utilizando (VII.26) permite o cálculo de V(t) para a região de carga em questão.

7.4- Análise Numérica

A Figura VII.5 mostra os resultados obtidos com amostras carregadas com diferentes corrente de carga I_o , lançados em gráficos de $\frac{(V-V_c)}{t}$ x t.

Podemos notar que após um determinado tempo os pontos experimentais se afastam da reta prevista pelo modelo 1, quando passa a valer o modelo Nº 2 de Transporte Rápido com o tempo de Captura não nulo. Isto não ocorre em algumas curvas, pois provavelmente o tempo de carga mostrado na figura não foi suficiente para atingir a região onde não vale o modelo de captura rápida em traps profundos.

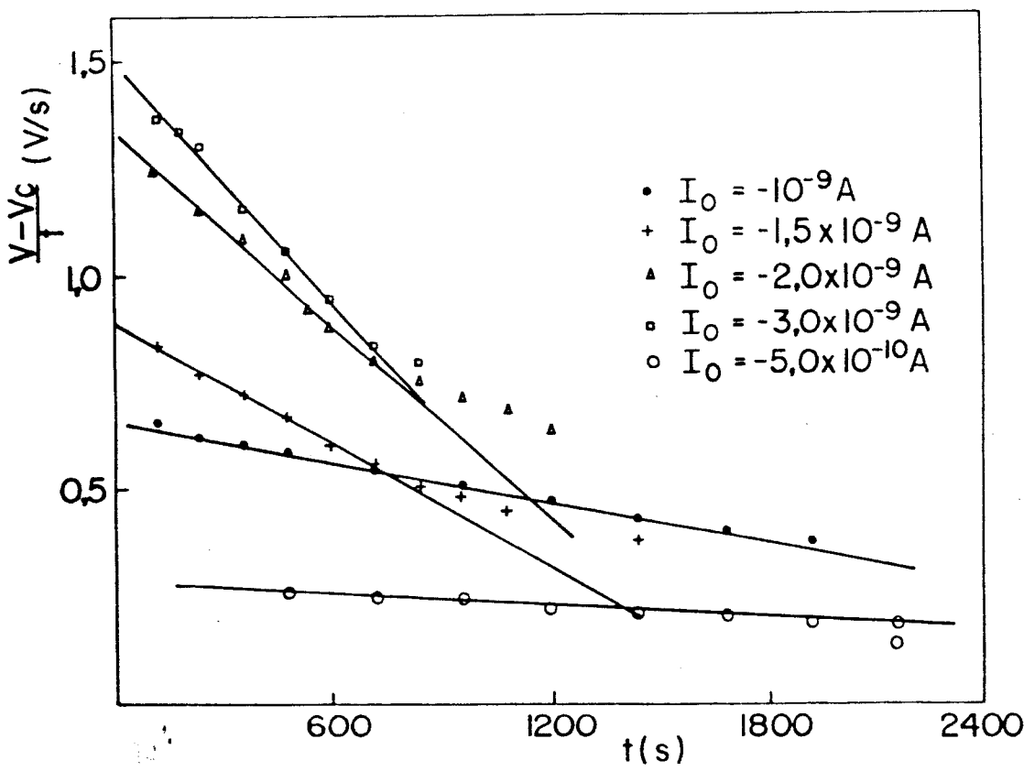

FIG.VII.5 - Gráficos de $\frac{V-V_c}{t}$ x t para várias correntes negativas de carga. O tempo t é contado a partir de t_c onde $V(0) = V_c$.

Do coeficiente angular destas retas é possível inferir um valor aproximado por baixo de ρ_{T_o}, o qual chamamos ρ_{T_o}' (Vide Tabela VII.1). O valor correto de ρ_{T_o} é calculado a partir da Eq. (VII.25), dentro da suposição de distribuição uniforme de armadilhas no volume, conforme mostra a tabela VII.1.

A partir do instante que não se aplica mais a relação (VII.9) reproduzimos a curva experimental V(t) através da expressão (VII.10) usando (VII.26). Para fazer os cálculos teóricos necessitamos dos valores de $\mu\tau$, V_c, C e ρ_{T_o}. A capacidade C é obtida da subida linear inicial do potencial, onde $I_o = C\frac{dV}{dt}$, V_c é o potencial limite em que a corrente de condução ainda é nula, correpondendo ao ponto máximo em que a subida é linear. Para saber o valor de ρ_{T_o} é necessário o conhecimento do potencial de saturação V_o, para poder aplicar (VII.25). Como com correntes baixas não atingimos V_o, aplicamos pulsos de corona após o processo de carga até verificar a saturação. O único parâmetro ajustado quando da integração numérica de (VII.10) pelo método do Rungekutta de 4a. ordem é o produto $\mu\tau$. Na tabela VII.1 são apresentados os valores de $\mu\tau$ para diferentes amostras, assim como: V_c, V_o, ρ_{T_o}' e ρ_{T_o}

TABELA VII.1

AMOSTRA	$\mu\tau$ (cm^2/V)	V_c (V)	V_o (V)	$\rho T_o'$ (C/cm^3)	ρT_o (C/cm^3)
1	4.5×10^{-10}	780	1600	$2,20 \times 10^{-4}$	$2,7 \times 10^{-4}$
2	5.5×10^{-10}	730	1600	$1,54 \times 10^{-4}$	$2,21 \times 10^{-4}$
3	6.0×10^{-10}	700	1630	$1,32 \times 10^{-4}$	$2,07 \times 10^{-4}$

A dispersão nos valores da tabela VII.1 é pequena, e é interessante notar que o produto $\mu\tau$ e ρ_{T_0} têm a mesma ordem de grandeza obtida anteriormente por Giacometti[48].

A Fig. VII.6 mostra a curva de subida experimental do potencial de superfície da Amostra 1 carregada com $I_o=-5x10^{-10}A$, assim como os pontos teóricos calculados a partir dos modelos apresentados, com a delimitação da validade de cada um. Tempo limite t_L é o tempo a partir do qual não mais vale captura rápida (fast trapping).

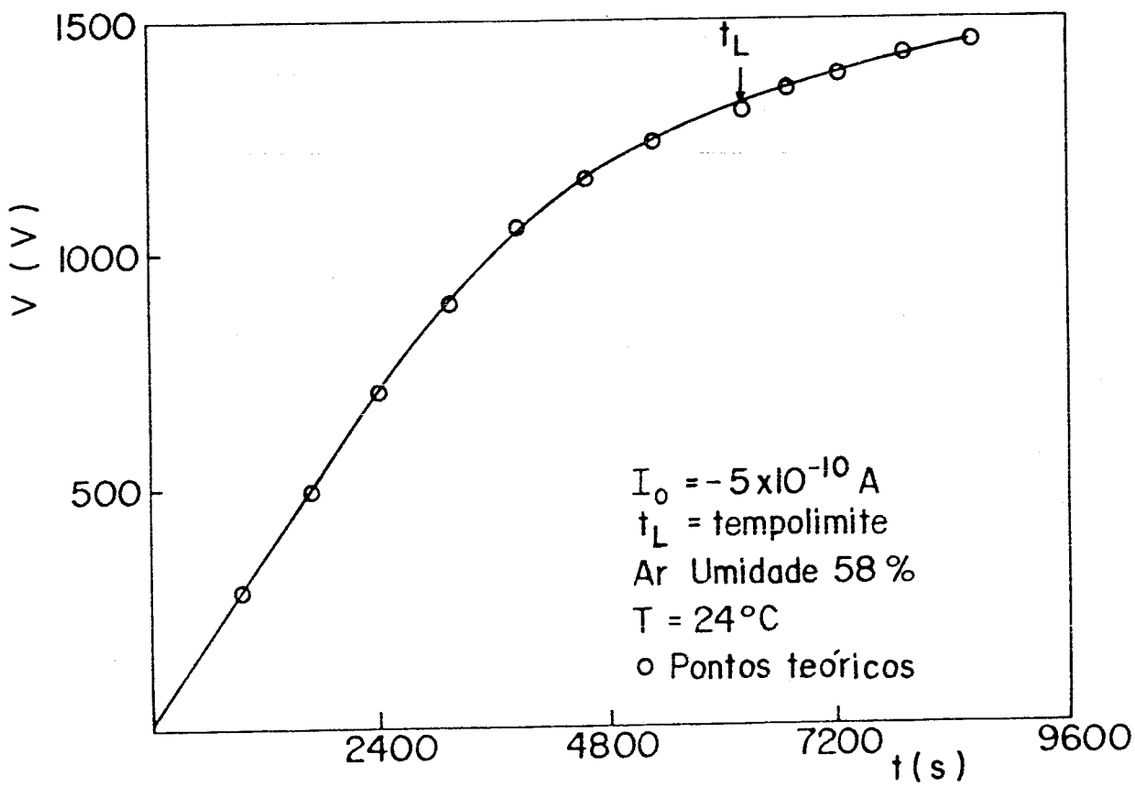

FIG. VII.6 - Curva de subida de potencial de uma amostra carregada com corrente de $-5x10^{-10}A$ com os pontos teóricos calculados a partir dos dois modelos apresentados em 7.3.

7.5- CONCLUSÃO

Este lote de amostra de FEP 12μm da SHELDAHL mostrou qualidades excepcionais para fabricação de eletretos, uma vez que o detrapping é muito pequeno e consequentemente a estabilidade de cargas é ótima. A justaposição de modelos já conhecidos foi capaz de explicar toda a curva de subida de potencial de superfície. Como não há significativo decaimento de potencial, quando se interrompe a corona em qualquer fase do processo de carga, a relação L.N.O. só é observada no início da subida (até $V \simeq V_c$). Quando começa haver injeção a relação L.N.O. não mais é observada porque os portadores são injetados diretamente para o volume.

A carga livre é muito pequena e não contribui para queda do potencial após desligada corona, embora seja responsável por uma corrente de condução apreciável.

Uma conclusão importante pode ser tirada da comparação entre as medidas com pulso de corona negativa no ar e no nitrogênio. Como mencionado no ítem de Resultados Experimentais, nenhuma diferença foi notada entre os dois tipos de medida, a não ser o tempo necessário para se chegar à saturação, que é muito menor para o N2 porque a corrente é maior neste último caso. (corrente eletrônica).

Isto evidencia o fato de que os portadores que são capturados na superfície ou injetados para o volume são sempre elétrons, não importando o que chega à superfície da amostra, se ions (caso da corona no ar) ou elétron (corona negativa no N2). Giacometti e outros[48] já haviam chegado a esta conclusão através de outras evidências experimentais.

A hipótese de distribuição caixa das armadilhas profundas de volume foi comprovada por uma medida com pulso térmico do centroide das cargas.

CAPÍTULO VIII

FEP 25 μm CARREGADO COM CORONA POSITIVA NO AR E NO NITROGÊNIO

8.1- INTRODUÇÃO

Neste capítulo são apresentadas as medidas de subida e decaimento do potencial de superfície de amostras de FEP 25 μm carregadas com corona positiva no ar e no nitrogênio; possibilitando a comparação entre resultados com tipos de íons e umidade diferentes. As curvas podem ser explicadas por duas teorias diferentes, uma idêntica à empregada para 12 μm e outra onde o Schubweg é constante.

O comportamento geral do FEP não se altera quando se utiliza o N2 ao invés de ar, sendo que apenas a injeção de portadores para o volume é menor e o decaimento do potencial de superfície mais lento.

A escolha do N_2 como gás não eletronegativo emprègado foi devida ao fato de que este gás permitiu melhores condições de trabalho do sistema com relação aos gases testados. No ítem 4.7 apresentamos as experiências feitas através das quais chegamos a esta conclusão.

8.2- Carga de FEP com Corona no Ar e no Nitrogênio

As amostras usadas nestas medidas, assim como as utilizadas nas medidas com N2, são de FEP 25 μm da SHELDAHL (USA) com uma face já metalizada. A separação do eletrodo de medida do anel de guarda foi feita com um estilete que circunscrevia o eletrodo, retirando a parte metalizada e consequentemente isolando o anel de guarda.

Na Figura VIII-1 mostramos a curva de carga e decaimento de potencial de uma amostra submetida à Corona no ar. Sempre que

nos referirmos a medidas no ar é subentendido que é no ar úmido (umidade ambiente). Será dito explicitamente quando a medida for feita com ar seco. O comportamento de subida é semelhante à obtida por Giacometti (Capítulo VI de (13)), com uma parte linear no início do processo, uma inflexão sublinear e posteriormente uma outra região linear no fim do processo de carga.

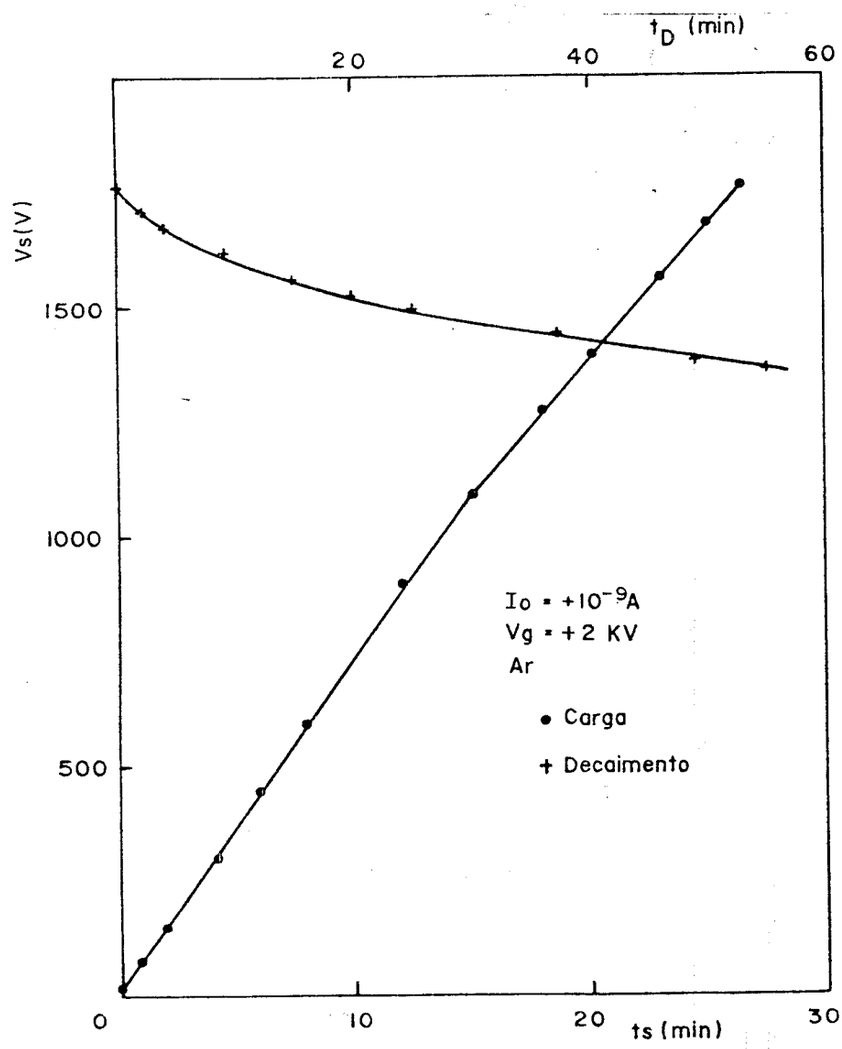

FIG. VIII.1 - Curvas de subida e decaimento do potencial de superfície para uma amostra de 25μm carregada no ar.

No entanto, nas nossas amostras a injeção de cargas para o volume é bem menor do que a observada nos resultados obtidos em (Capítulo VI de (13)) e a razão entre as derivadas dos potenciais no início e no fim da carga [dV/dt (td⁻)/dV/dt(0)](R) é maior. Como definido no Capítulo V, dV/dt(0) é a derivada no início do processo de carga e dV/dt(td⁻) a derivada no final do processo, no instante imediatamente anterior ao de a corona ser desligada.

As amostras carregadas com N2 apresentaram o mesmo comportamento, mas com o potencial de superfície subindo mais que nas amostras carregadas no ar. As diferenças entre as medidas no ar e no N2 são pequenas e da ordem da dispersão existente de uma amostra para outra. Há, entretanto, uma sistematicidade na dispersão que evidencia que a injeção é menor no caso do N2. Isto foi notado em medidas feitas em cerca de 10 amostras carregadas no ar e 10 no N2. Encontramos valores médios para [dV/dt (td⁻)/dV/dt(0)] obtidos destas medidas que são mostrados na Tabela VIII.1. Na Figura VIII.2 são mostradas curvas de subida e decaimento de potencial de superfície para uma amostra carregada no N2.

8.3- Decaimento do Potencial de Superfície no Ar e no N2.

Foram feitas medidas de decaimento sob diversas condições, no ar seco, ar úmido e nitrogênio. Além disso foram variadas as condições de carga, em que amostras foram carregadas com corrente constante e com pulsos de corrente bem altos. As principais conclusões a respeito do decaimento de potencial são as seguintes:

a) O decaimento é mais rápido quando se carrega a amostra com pulso de corrente alta, independentemente se a atmosfera é de ar seco, úmido ou nitrogênio. Na Figura VIII.3 mostra -

mos duas curvas de decaimento, sendo uma para uma amostra carregada com pulso e outra com corrente constante, que ilustram este resultado para o N2.

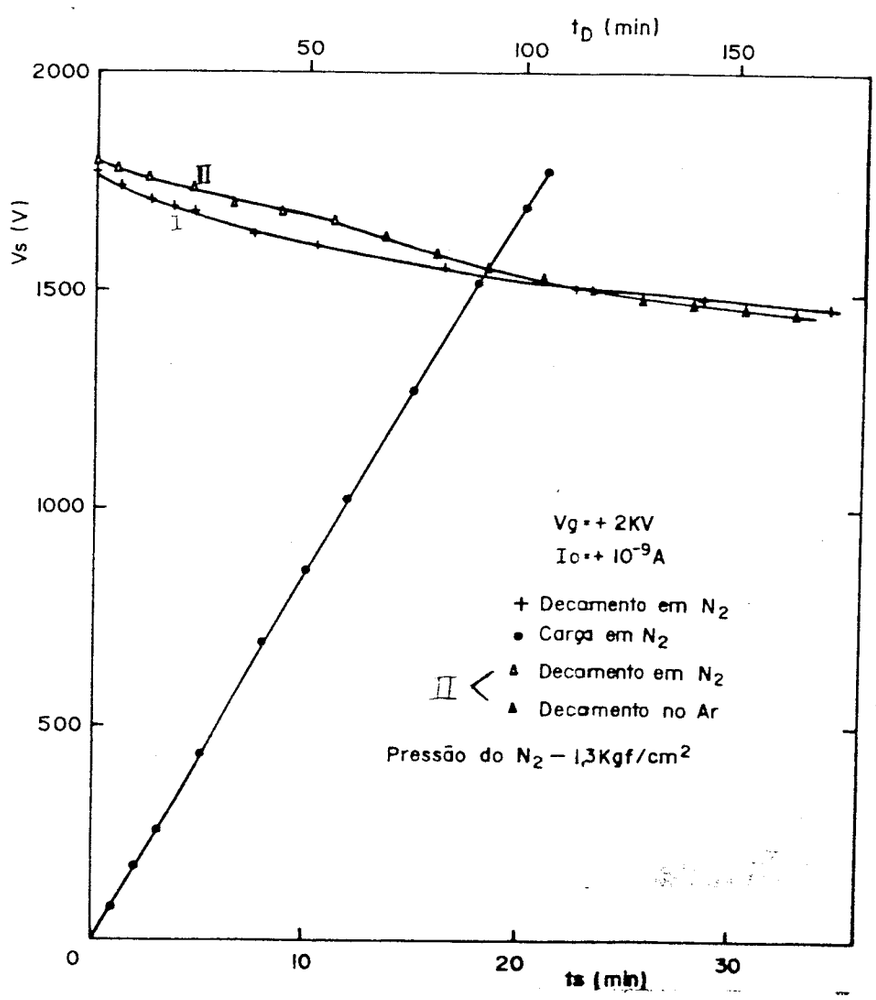

FIG. VIII.2 - Subida do potencial em amostra carregada em N2 e curvas de decaimento no N2 e no ar.

b) Se a atmosfera em que se registra o decaimento for o ar úmido, este decaimento será mais rápido do que se fosse feito em N2 ou no ar seco. Devemos destacar, aqui, que nenhuma diferença foi notada entre medidas no N2 e no ar seco. As curvas de decaimento apresentadas na Figura VIII.2 mostram que o decaimento no ar úmido é mais rápido; para amostras carregadas com corren -

te constante. Já a Figura VIII.4 mostra curvas de decaimento de amostras carregadas com pulsos de corrente intensas, onde novamente o decaimento mais rápido se deu no ar úmido.

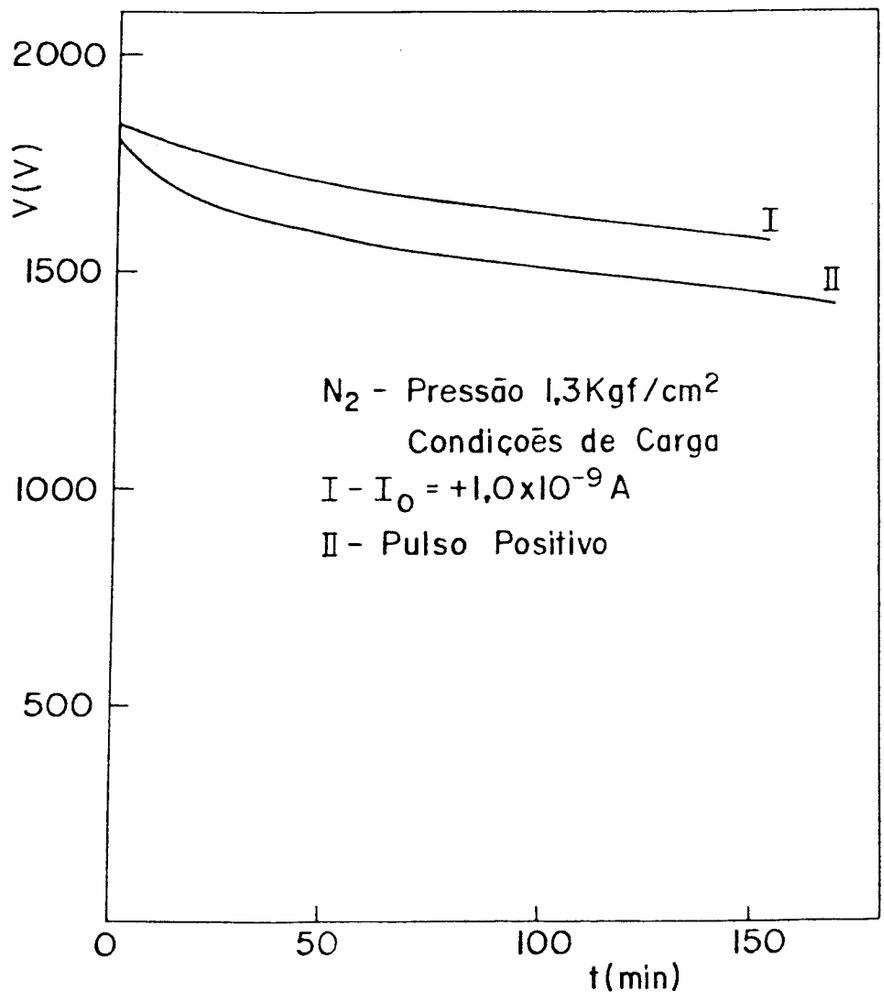

FIG. VIII.3 - Decaimento do potencial de superfície de amostras carregadas com corrente constante e pulso de corrente, ambas no N2.

É interessante notar que o fato do decaimento ser mais rápido no ar úmido é independente das condições de carga . Carregamos uma amostra no N2 e desligamos a corona ainda com N2 na câmara de corona. Após algum tempo de decaimento trocamos o N2 por ar úmido e o decaimento passou a ser mais rápido como mos -

tra a curva do decaimento II da Figura VIII.2.

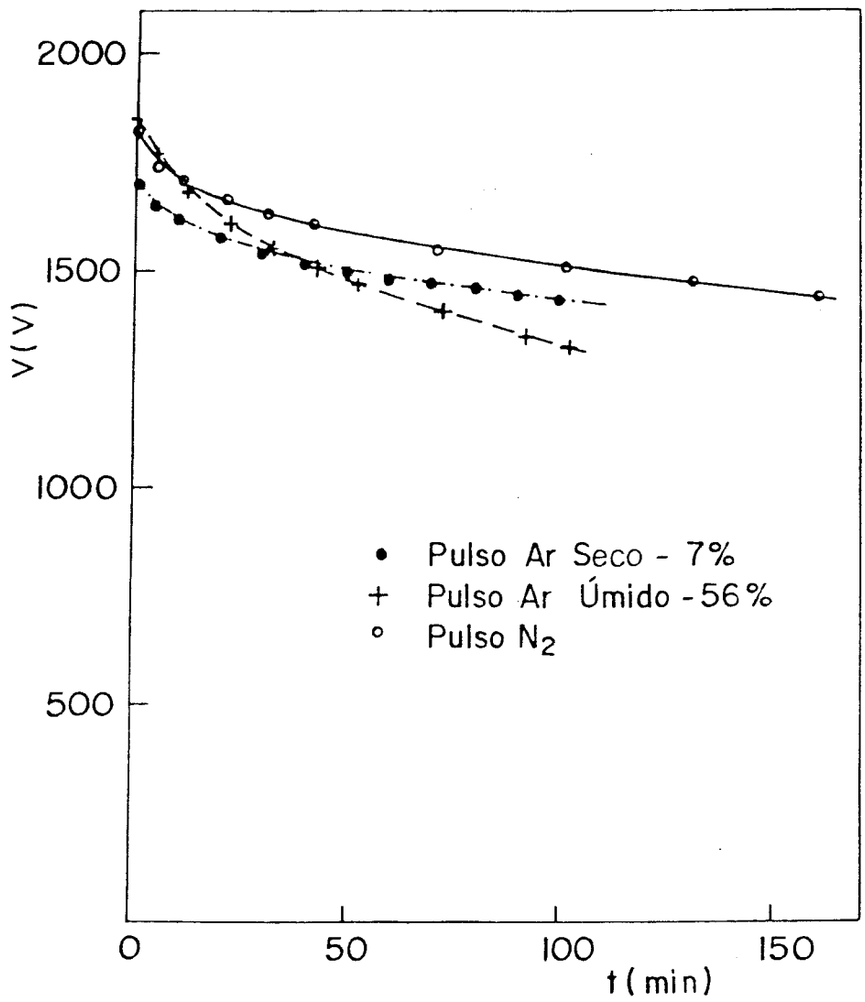

FIG. VIII.4 - Curvas de decaimento de amostras carregadas com pulsos de corona no ar seco, ar úmido e nitrogênio.

As medidas no ar seco foram feitas colocando-se sili - ca gel na câmara de corona e esperando-se um tempo superior a uma hora para que a umidade já tivesse se estabilizado. A umidade do ar seco, nestas condições é de 7 por cento.

8.4- Segunda Subida do Potencial de Superfície

Assim como foi notado para as amostras de FEP 12 Micra, a segunda subida do potencial é diferente da primeira para as de 25 Micra, pois o cancelamento do potencial de superfície não faz retornar a condição inicial. Nas cargas posteriores, o potencial sobe mais e a razão $[dV/dt\ (td^-)/dV/dt(0)]$ (a qual chamamos de R) é maior, sendo que após 3 ou até duas cargas o potencial sobe linearmente, ou seja, com razão 1. Isto foi observado tanto para o ar como para o nitrogênio.

Na Tabela VIII.1 estão os valores médios da razão R para a segunda subida nos dois gases, com o desvio padrão obtido a partir de uma série de medidas com amostras diferentes. Como veremos, o fato de R se modificar para a segunda subida é incompatível com as teorias apresentadas neste trabalho (ıtem VI.2.1 e Teoria do Schubweg constante que será apresentada ainda neste capítulo). A derivada inicial do potencial de superfície dV/dt(0) também se alterou quando de medidas consecutivas (após cada cancelamento do potencial) e seu valor médio para a segunda subida está na Tabela VIII.1. Os valores médios a que estamos nos referindo foram obtidos daquela série de medidas citada em 8.2 . Obviamente os valores de dV/dt(0) são para uma mesma corrente de corona (I_o = 1.0E-9A).

Uma ilustração destas experiências é mostrada na Figura VIII.5, em que uma amostra foi carregada por duas vezes no N2 com corrente de carga constante.

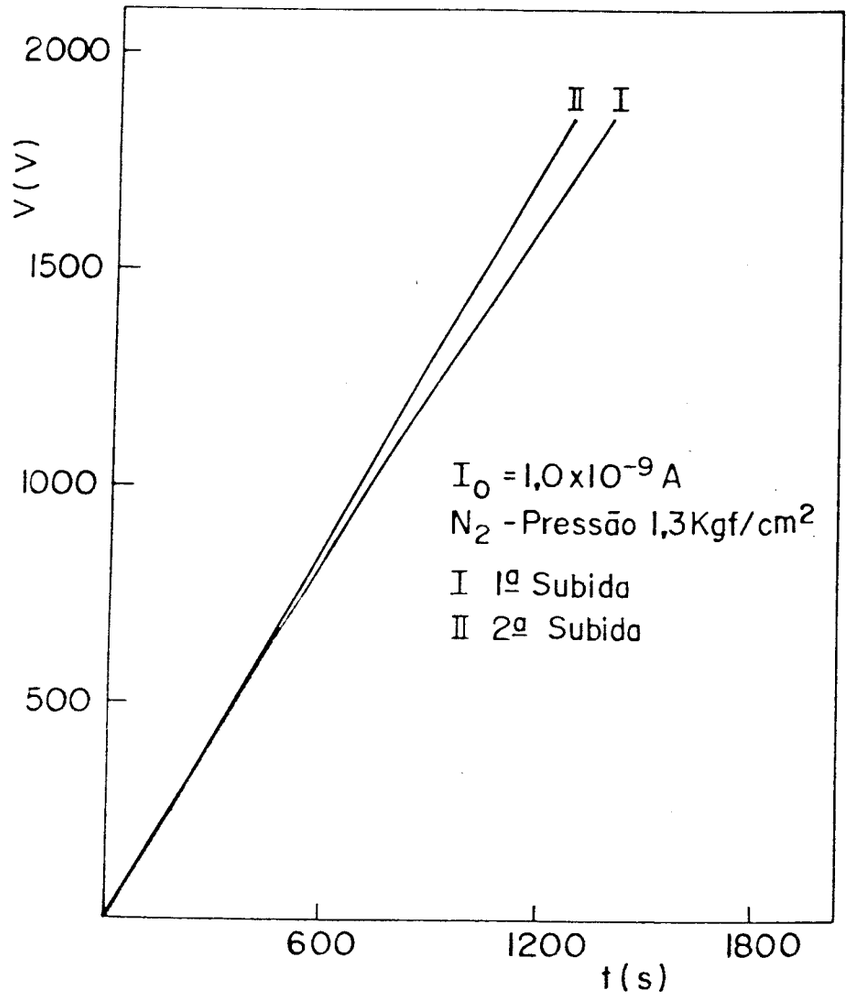

FIG. VIII.5 - Primeira e segunda subidas do potencial de superfície de uma amostra de 25μm carregada no nitrogênio.

8.5- Teoria do Schubweg Constante

Neste desenvolvimento são assumidas as mesmas hipóteses do modelo apresentado no Capítulo VI quanto à dinâmica das cargas na superfície. Entretanto, aqui consideramos o schubweg como independente do campo elétrico, ou seja, s = constante. Esta teoria foi feita por Gross e outros[41], onde é suposto o seguinte:

i) A carga livre no material é desprezível com relação à carga presa nas armadilhas .

ii) Existem armadilhas rasas na superfície e profundas no volume das amostras.

Podemos, então, utilizar a relação V.1. para a subida do potencial na seguinte forma:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{J_o \ell}{\varepsilon} - \frac{k\sigma s}{\varepsilon} \qquad \text{(VIII.1)}$$

que é análoga à expressão (VI.6), mas com s constante.

Como de (VI.5), $\sigma = \frac{J_o}{k}$ (1-exp(-kt)), (VIII.1) fica:

$$\frac{dV}{dt} = \frac{J_o \ell}{\varepsilon} - \frac{J_o s}{\varepsilon}(1 - e^{-kt}) \qquad \text{(VIII.2)}$$

A integração de (VIII.2) fornece:

$$V(t) = \frac{J_o \ell t}{\varepsilon} - \frac{J_o s}{\varepsilon}\left| t - \frac{1}{k}(1 - e^{-kt})\right| \qquad \text{(VIII.3)}$$

Para um tempo de carga muito grande ($t >> 1/k$),tem-se:

$$V(\infty) = \frac{J_o t}{\varepsilon}(\ell - s) + \frac{J_o s}{k\varepsilon} \quad p/ \quad t >> \frac{1}{k} \qquad \text{(VIII.4)}$$

o que significa que a subida é linear nesta fase do processo de carga.

O decaimento do potencial de superfície depois de desligada a corona é calculado, também, de maneira similar ao modelo apresentado no Capítulo VI. A equação diferencial que dá a variação do potencial com relação ao tempo é:

$$\frac{dV}{dt} = -k\sigma s/\varepsilon \qquad \text{(VIII.5)}$$

em que $\sigma = \frac{J_o e^{-kt}}{k}$

O potencial no decaimento fica, portanto:

$$V(t) = \frac{J_o s}{k\varepsilon}\left[1 - e^{-kt}\right] + V_f \qquad \text{(VIII.6)}$$

onde V_f = potencial final de carga

O tempo no decaimento é contado a partir do instante em que se desliga a corona (td). Pode-se notar que a taxa de decaimento inicial dV/dt (td+) cresce linearmente com a corrente de carga (J_oA), mas é independente do potencial final do processo da carga.

8.6- Discussão

Devido à pequena injeção de portadores para o volume da amostra e consequentemente o pequeno afastamento da subida linear, as curvas de carga das amostras de 25 Micra são facilmente reproduzidas por qualquer modelo cujo potencial de superfície cresce quase que linearmente com o tempo. Em outras palavras é muito difícil inferir-se apenas das curvas de subida do potencial, qual o modelo se ajusta aos fenômenos que estão ocorrendo no material.

Os dois modelos, o apresentado no Capítulo VI ($s=\mu\tau V/\ell$) e o de Schubweg constante resumido no presente Capítulo, foram utilizados na reprodução das curvas experimentais de 5 amostras. Para exemplificar, as curvas da Figura VIII.1 foram reproduzidas, usando-se os seguintes parâmetros:

$\mu\tau = 1{,}15 \times 10^{-9} cm^2/V$ e $k = 8.5 \times 10^{-4} s^{-1}$, com a teoria de $s = \mu\tau V/\ell$.

$s = 6{,}4 \times 10^{-4} cm$ e $k = 6.7 \times 10^{-4} s^{-1}$, com a teoria de s constante.

O fato destas duas teorias ajustarem os resultados experimentais não é significativo, pois mesmo um modelo de transporte baseado em condutividade conseguiu reproduzir as medidas, embora com uma condutividade cerca de 1000 vezes a estimada para o FEP. Descartamos, porém, esta hipótese de transporte por condutividade.

Um resultado que contraria o modelo de s constante é que a taxa de decaimento inicial depende do potencial final de carga . Algumas medidas mostraram que o decaimento inicial é mais rápido se o potencial final for maior. Mas, como a dispersão em tais medidas é grande (devido ao fato de se comparar amostras diferentes) e não foi feito um número de medidas suficiente para que tenha valor um tratamento estatístico, não podemos afirmar categoricamente que tal observação possa descartar o modelo de s constante.

As diferenças entre as medidas no ar úmido de um lado, e ar seco e nitrogênio de outro, poderiam ser atribuidas ao tipo de ion presente na corona, à presença de oxigênio nas coronas no ar e ainda à umidade na câmara de corona. A hipótese de ser o tipo de ion da corona, que é diferente para ar e N2 (vide 4.5), pode ser abandonada pois o decaimento é mais rápido para o ar úmido mesmo que a amostra tenha sido carregada com N2, como mostrou a curva de decaimento II da Figura VIII.2. Por outro lado a presença do oxigênio não pode ser causadora destas diferenças, pois as medidas no ar úmido são diferentes das no ar seco, além de que nenhuma diferença significativa foi notada entre as medidas no N2 e no ar seco. Resta, então, a umidade do gás como explicação para estas observações, sendo que quanto maior a umidade maior é a injeção de portadores para o volume e mais rápido o decaimento do potencial

de superfície.

Em recente trabalho[52] observou-se que a umidade é importante para a condutividade no PVDF, em que para ambientes mais úmidos o potencial de superfície sobe menos; no mesmo sentido dos nossos resultados. Faria[53] verificou para o FEP uma dependência da corrente de absorção com a umidade, o que reforça nossa conclusão.

O decaimento do potencial de superfície é mais rápido quando a amostra é carregada com um pulso de corrente alta, como era de se esperar pelas teorias apresentadas e pelos resultados de Giacometti (Capítulo VI de (13) que verificou que dV/dt(td+) cresce linearmente com a corrente de carga.

A explicação para a diferença entre as cargas consecutivas após cancelamento do potencial de superfície é a mesma apresentada para as amostras de 12 Micra, em que a injeção de portadores é retardada pelo tempo de cancelamento das cargas negativas remanescentes na superfície necessárias para a anulação do potencial de superfície da amostra. Novamente foi notada uma ligeira alteração no valor da capacidade extraído da subida inicial como mostra a Tabela VIII.1 cuja interpretação é de que no primeiro processo de carga os portadores positivos penetrem um pouco na amostra, como aventado também para o FEP 12 Micra.

Os valores encontrados para dV/dt(0) e R apresentam uma dispersão muito grande. Embora o desvio padrão seja da ordem da diferença entre dV/dt(0) para a primeira e posteriores medidas, o fato de serem as mesmas amostras utilizadas para a obtenção de cada valor que contribuiu para a média calculada, podemos afirmar que realmente existe uma diferença (aproximadamente 3 a 4 por cento) entre os valores da primeira e demais subidas de potencial. Isto ocorre tanto no ar como no N2. O mesmo acontece com a razão R e concluimos que aqui também a dispersão das amostras não masca

ra o fato de que R aumenta nos processos de carga posteriores à primeira medida.

Em contrapartida, não podemos analisar os resultados de dV/dt(0) entre as medidas no ar e no N2, pois foram obtidos com amostras diferentes e o desvio padrão é muito grande.

TABELA VIII.1

	AR		NITROGÊNIO	
	$\bar{R}$	$\overline{\frac{dV}{dt}}(0)$ (V/s)	$\bar{R}$	$\overline{\frac{dV}{dt}}(0)$ (V/s)
1a. subida	$0.78 \pm 0,10$	$1.37 \pm 0,10$	0.91 ± 0.02	1.43 ± 0.11
2a. subida	0.82 ± 0.09	1.43 ± 0.10	0.94 ± 0.06	1.47 ± 0.07
3a. subida	0.83 ± 0.11	1.45 ± 0.11	0.96 ± 0.06	1.48 ± 0.04

CAPÍTULO IX

CONCLUSÃO

A técnica do triodo de corona com corrente constante mostrou-se bastante útil no estudo do transporte de carga em polímeros, possibilitando a obtenção de resultados experimentais que puderam ser reproduzidos por modelos teóricos muito simples. Isto ocorreu principalmente porque a corrente de carga de uma amostra pode ser controlada.

Foram feitas medidas de subida e decaimento do potencial de superfície de amostras de 12 e 25 Micra de FEP, fabricado pela Sheldahl (USA), carregadas com descarga corona no ar e no nitrogênio. As medidas com amostras de 25 Micra carregadas positivamente no ar úmido, ar seco e nitrogênio mostraram que existe um pequeno efeito da umidade do ambiente em que se faz a descarga, no potencial de superfície. Este fato foi notado tanto na subida como no decaimento do potencial. Efeito similar, porém muito mais pronunciado, foi encontrado em medidas com PVDF[52] o qual foi atribuido à variação da condutividade do material com a umidade. Sabemos, entretanto, que o FEP possui condutividade muito baixa. Logo este fenômeno deve ter outra causa, para o caso do FEP.

Nenhuma diferença fundamental, a nível de processos de transporte de carga, foi observada entre medidas no ar e no nitrogênio, com corona positiva e negativa. Como na corona negativa, íons chegam na amostra carregada no ar e elétrons carregam a amostra no nitrogênio, interpretamos este comportamento igual entre as medidas dos dois tipos (ar e nitrogênio), como sendo uma evidência de que são elétrons os portadores responsáveis pelo transporte de carga no polímero.

Os resultados obtidos com amostras de 12 Micra carregadas negativamente permitiram concluir da existência de uma densi

dade finita de armadilhas profundas na superfície e de armadi - lhas profundas, também em densidade finita, no volume do mate - rial. Estas últimas armadilhas estão distribuidas uniformemen - te (Distribuição Tipo Caixa). No início do processo de carga a captura dos portadores é imediata, sendo que somente perto do preenchimento total das armadilhas é que o tempo de captura efetivo torna-se não nulo.

Para as amostras de 12 Micra de FEP carregadas com coro na positiva, os portadores são capturados na superfície e posteriormente injetados para o volume, satisfazendo assim a rela - ção L.N.O.. Neste ponto devemos ressaltar que foi observado que as armadilhas positivas superficiais estão localizadas um pou - co no interior da amostra (não exatamente na superfície) e que a suposição de captura na superfície deve vir acompanhada da hipótese de que a superfície tem espessura não nula. Entretanto,em algumas medidas observou-se que parte da corrente incidente foi injetada diretamente para o volume da amostra, sem interferência da superfície. Nestas medidas não foi observada a L.N.O. e fez - se um estudo apenas qualitativo em torno delas.

Já as medidas em que foi observada a L.N.O., foram in - terpretadas segundo um modelo que assume um schubweg dependen - te do campo elétrico médio na amostra. As armadilhas de volume foram supostas profundas, embora não se descarte a hipótese de perda de carga do volume, baseado na não concordância do modelo teórico para longos tempos de decaimento do potencial de superfí - cie. O modelo teórico que supõe schubweg constante não reprodu - ziu os resultados experimentais obtidos com amostras de 12 Mi - cra.

As medidas com amostras de 25 Micra foram reproduzi - das tanto pelo modelo de schubweg constante, como pelo de schubweg dependente do campo médio. Não obtivemos evidências, devi - do à pouca injeção de cargas para o volume, de qual modelo seria

mais apropriado para descrever os fenômenos que ocorrem em tais amostras.

Como sugestões para futuros trabalhos, podemos propor:

Estudo da evolução do centroide de cargas de amostras de FEP 12 Micra carregadas com corona positiva (adaptando a técnica do pulso térmico para que seja possível medir quando o potencial de superfície for da ordem de 1000 V), para verificar a hipótese de schubweg constante observada por Von Seggern [14] em amostras irradiadas com elétrons de baixa energia. Lembramos que nossas medidas não concordaram com tal hipótese, o que torna interessante a análise de resultados da técnica de pulso térmico quando se carrega as amostras com descarga corona.

Construção de um novo Triodo de Corona com corrente constante em que a amostra pode ser carregada sob alta temperatura. Este processo facilitaria a injeção de cargas para o volume da amostra, e consequentemente o estudo do transporte de cargas em polímeros.

REFERÊNCIAS

1. SESSLER,G.M. - Electrets. Amsterdam, Springer-Verlag, 1980 (Topics in Applied Physics, V.33)
2. JAIME,J.R. - Tese de Mestrado, IFQSC-USP (1983)
3. GROSS,B.; SESSLER,G.M.; WEST, J.E. - J.Appl.Phys. 45, 2841(1974)
4. MORENO,R.A. & GROSS,B. - J.Appl.Phys. 47,3397(1976)
5. GROSS,B. - J.Appl.Phys. 36, 1635(1965)
6. GROSS,B. - Endeavour 30,115 (1971)
7. EUGUCHI,M. - Philos. Mag. 49,178(1925)
8. PERLMAN,M.M. ; KAO,K.J. ; BAMJI,S.S. - J.Appl.Phys. 50,3622 (1979)
9. SEGGERN,H. von & WEST,J.E. - J.Appl.Phys. 55,2754(1984)
10. HARIDOSS ,S. & PERLMAN,M.M. - J.Appl.Phys. 55,1332(1984)
11. GROSS,B.; GEHARD-MULTHAUPT, R ; LABONTE,K.; BERRAISOUL,A. Colloid & Polymers Sci. 262,93(1984)
12. MORENO,R.A. - Tese de Doutoramento, IFQSC-USP (1977)
13. GIACOMETTI,J.A. - Tese de Doutoramento, IFQSC-USP (1982)
14. SEGGERN,H.von ; GROSS,B. ; BERKLEY, D.A. - Appl.Phys.A. 34, 163(1984)
15. YOSHIDA,M. - Tese de Mestrado, IFQSC-USP (1983).
16. KELVIN,L. - Phil.Mag. 46,82(1898)
17. OLIVEIRA, O.N.Jr. & LEAL FERREIRA,G.F. - Não publicado.
18. LOEB,L.B. - Static Electrification, Springer, Berlin and N.York (1958)
19. WHITE,H.J. - Industrial Electrostatic Prepicipitation, Reading, England. Addison Wesley, Cap. 4 (1963)
20. SHAHIN,M.M. - Photographic Science and Engineering. 15,322 (1971)
21. HAYNE,T.F. - IEEE Transactions on industry applications, IA-12, 63(1976)

22. MOORE,A.D. - Electrostatic and its applications. N.York, Wiley (1973)

23. COLLI,L. & FACCHINI,U. - Phys.Rev. 88,987(1952)

24. LOEB,L.B. - Electrical coronas - Berkeley C.A.Univ.Califórnia (1965)

25. NASSER,E. - Fundamental of gaseous ionization and plasma electronics, N.York, Whiley, Cap.11 (1971).

26. GALLO,C.F. - IEEE Transactions on Industry Applications IA-13, 550(1977)

27. GOLDMAN,M. & GOLDMAN,A. Gaseous electronics, Vol.1, Cap.4, editado por M.N.Hirsh e H.J.Oskam. Academic Press (1978).

28. TRICHEL,G.W. - Phys.Rev. 54,1078 (1938)

29. FIEUX,R. & BOUTTEAU,M. - Bull Direction etudes rech. d^3 E.D.F. France 2B, 55 (1970).

30. LAMA,W.L. & GALLO,C.F. - J.Appl.Phys. 45,103(1974)

31. LOEB,L.B. & MEEK,J.M. - The mechanism of the electric spark- Stanford Univ.Press (1941)

32. LAMA,W.L. & GALLO,C.F. - J.Phys. D. 6, 173 (1973)

33. SHAHIN,M.M. - J.Chem.Phys.45,2600(1966)

34. LECUILLER,M.; JULIEN,R.; PUCHEAULT,J. - J.Chim.Phys. 9,1353 (1972)

35. WARBURG,E. - Wied.Ann. 67,69(1899)

36. ALMY - Am.J.Sci. 12,175 (1902)

37. TOWNSEND,J.S. - Electricity in gases, N.York, Oxford Univ. Press (1915)

38. GIACOMETTI,J.A.; OLIVEIRA,O.N.Jr.; LEAL FERREIRA,G.F. - Current voltage characteristics in positive and negative point-to-plane corona". Não publicado.

39. WEISSLER,G.L. - Phys.Rev. 63,96(1943)

40. GROSS,B. - em comunicação pessoal

41. GROSS,B.; GIACOMETTI,J.A.; LEAL FERREIRA,G.F. - Constant

Schubweg for hole transport in corona charged fluorethylene propylene - Não publicado.

42. WILSON,E.G. - J.Phys.C. - Solid State Phys. 13,2885(1980)

43. SWORAKOWSKI,J. & LEAL FERREIRA,G.F. - J.Phys.D.Appl.Phys.17, 135(1984)

44. TARDIVO DELBEN,A.A.S. - Tese de Mestrado - IFQSC - USP (1984)

45. GROSS,B.; FARIA,R.M.; LEAL FERREIRA,G.F. - J.Appl.Phys.52, 571(1981)

46. GROSS,B.; GIACOMETTI,J.A.; LEAL FERREIRA,G.F. - Proc.Sec.Japan-Brazil of Simposium on Science and Technology, 166 (1980).

47. GROSS,B.; GIACOMETTI,J.A.; LEAL FERREIRA,G.F. - IEEE Trans. Nuclear Science, NS.28, 4513 (1981)

48. GIACOMETTI,J.A.; GROSS,B.; LEAL FERREIRA,G.F. - Negative charge transport in FEP by constant current method - Não publicado.

49. FERNANDES,A.S. - Tese de Mestrado, IFQSC-USP (1980)

50. COLLINS,R.E. - J.Appl.Phys. 51,2973(1980)

51. GROSS,B.; SESSLER,G.M.; WEST,J.E. - J.Appl.Phys. 48,4303(1977)

52. GROSS,B.; GIACOMETTI,J.A.; LEAL FERREIRA,G.F.; OLIVEIRA,O.N. Jr. - J.Appl.Phys. 56,1487(1984)

53. FARIA,R.M. - Em comunicação pessoal.