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

3

"MEDIDAS DE ABSORÇÃO DIELÉTRICA E
CONDUTIVIDADE INDUZIDA POR RADIA
ÇÃO IONIZANTE EM POLIFLUORETO DE
VINILIDENO".

Roberto Mendonça Faria



M

Tese apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos, para obtenção do Título de Doutor em Ciências (Física Apl $\underline{i}$  cada).

Orientador: Prof. Dr. Bernhard Gross

SÃO CARLOS

1984

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP FÍSICA

MEMBROS	DA	COMI	SSÃO	JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE ROBERTO MENDONÇA FARIA
				TUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA PAULO, EM 27 DE setembro DE 1984.
COMISSÃ	O JU	JL GAD	ORA:	
				Bennhard Gross - Orientador
			-	Pr. MARCELO DAMY DE SOUZA SANTOS
			-	Dr. HARI MOHAN GUPTA  Dr. MICHEL ANDRE AFGERTER  FLOTO WON TO THE

Dr. GUILHERME FONTES LEAL FERREIRA

SECURITION OF PISICA & JULIANA DE SÃO CARLOS - 1994 E SÃO CARLOS -

Dedico esta tese à minha esposa Marta, aos meus queridos filhos, Julia e Gregório e à minha irmã Sueli.

#### **AGRADECIMENTOS**

Ao Professor Bernhard Gross, meu profundo agradecimento, não só pela sua eficiente orientação, mas também pela dedica - ção que dispensa a seus orientados.

Ao Professor Guilherme F. Leal Ferreira, pelo seu interes se demonstrado ao trabalho, pelas suas idéias e sugestões e pela sua amizade.

Aos colegas Mariangela T.Figueiredo e Claudio Magnon pela valiosa colaboração em computação.

À todos os colegas do Grupo de Eletretos "Prof.Bernhard Gross".

À nossa eficiente secretária Yvone pela dedicação e pa - ciência no trabalho de datilografia.

Aos técnicos Dante Chinaglia, Carlos Trombela e Marcos Semenzato, pelos trabalhos insubstituíveis que realizaram.

Ao amigo Augusto pelo capricho na confecção dos desenhos.

E a todos os colegas e amigos que direta ou indiretamente, colaboraram para este trabalho.

## INDICE

Lista de Il	ustrações	• •	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	Ι
Lista de Ta	belas			III
Resumo				ΙV
Abstract		• • •	• • • • • • • • • • • • • • • • • • • •	V
CAPÍTULO	I	-	INTRODUÇÃO	01
	1.1	_	Polifluoreto de Vinilideno - PVF <sub>2</sub>	02
	1.2	-	Condução elétrica em polímeros	07
	1.3	-	Efeitos da radiação ionizante	09
	1.4	-	Ionização da matéria por partículas	
			carregadas	10
	1.5	i bredi	Condutividade induzida pela radiação.	12
CAPÍTULO	II	_	TÉCNICAS DE MEDIDAS	1.5
	2.1	_	Amostras	16
	2.2		Sistemas de medidas	18
CAPÍTULO	III	_	CORRENTES DE ABSORÇÃO DIELÉTRICA	23
	3.1	_	Correntes de carga	23
	3.2	-	Correntes de descarga	26
	3.3	-	Transientes	28
CAPÍTULO	IV	-	MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE INDUZIDA NO	
			AR	30
	4.1	-	Medidas da taxa de radiação	30
	4.2	-	Medidas de correntes fotônicas	32
	4.3	-	Medidas da condutividade induzida	35
	4.3.1	-	RIC e DRIC	35
	4.3.2	-	RIC com diferentes eletrodos-efeitos	
			de interface	39
	4.3.3	-	RIC para diferentes campos	40
	4.3.4		RIC para diferentes taxas de radiação	43
	4.3.5	_	RIC com aplicação intermitente do cam	

			po	45
	4.3.6	v=4	RIC para diferentes espessuras de a-	
			mostras	46
	4.3.7	_	DRIC para diferentes campos	47
CAPÍTULO	V	-	CONDUTIVIDADE INDUZIDA NO VÁCUO	49
	5.1	-	RIC e DRIC	49
	5.2	-	RIC para diferentes campos	51
	5.3	-	RIC para diferentes valores da taxa	
			de exposição	54
	5.4	-	RIC com a aplicação intermitente do	
			campo	57
	5.5	***	Medidas de I(O <sup>+</sup> )	58
	5.6	-	Corrente de Absorção sob radiação	58
	5.7	_	RIC em atmosfera de N2	63
	5.8	-	Medidas de DRIC	65
	5.9	-	Outros resultados	66
	5.9.1	-	Tratamento térmico nas amostras	66
	5.9.2	_	Efeito da temperatura na medida da	
			RIC	67
	5.9.3	-	Aumento da taxa de exposição devi -	
			do ao eletrodo	68
CAPÍTULO	VI	-	MEDIDAS DE TSC	70
	6.1	-	TSC em amostra não-irradiada	71
	6.2	-	TSC com amostras irradiadas	73
	6.3	-	TSC com diferentes campos	74
	6.4	-	Sucessivas medidas de TSC com mes -	
			ma amostra	75
CAPÍTULO	VII	-	MODELOS TEÓRICOS	78
	7.1	-	Modelos de RIC	78
	7.1.1	-	Modelo de Rose-Fowler	79
	7.1.2	_	Modelo de condução para elétrons e -	

•

			nergéticos	81
	7.1.3	-	Outros modelos baseados na teoria	
			de bandas	82
	7.1.4	-	Mecanismo iônico	83
	7.1.5	-	Modelo de transporte dispersivo	83
	7.1.6		Modelo que propomos para a RIC no	
			vācuo	85
	7.2	_	Métodos em TSC	88
	7.3	-	Correntes de carga e descarga (Iso	
			termas)	90
CAPÍTULO	VIII	-	DISCUSSÃO	92
	8.1	_	Absorção Dielétrica	92
	8.2	-	Cálculos da energia de ativação e	
			da frequência de escape	95
	8.3	-	Discussão sobre o modelo dispersi-	
			vo para a RIC	97
	8.4	-	Ajustes teórico-experimental	99
	8.5		Explicação para a corrente de Ab -	
			sorção sob radiação	104
	8.6	-	Ajuste da DRIC	106
	8.7	-	RIC feitas no ar	108
REFERÊNCIAS	BIBLIOGR	ĀFIC	AS	110

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura	1	_	Estrutura da forma $\alpha$ do PVF <sub>2</sub>	03
Figura	2		Estrutura da forma $\beta$ do PVF <sub>2</sub>	04
Figura	3	-	Perfil de raios-X do PVF <sub>2</sub>	05
Figura	4	-	Absorção de infravermelho de PVF <sub>2</sub>	05
Figura	5	-	Distribuição angular de fotoelétrons	11
Figura	6	-	Alcance dos fotoelétrons	12
Figura	7	-	Circuito de medida	15
Figura	8	-	Perfil de espalhamento de R-X	17
Figura	9	-	Espectro de Absorção infravermelho	17
Figura	10	_	Sistema de medidas	18
Figura	11		Sistema de vácuo	19
Figura	12	-	Sistema de TSC	21
Figura	13	-	Suporte de amostras	22
Figura	14	_	Correntes de carga	25
Figura	15	-	Medidas de carga	26
Figura	16	-	Correntes de descarga	28
Figura	17	-	Correntes de carga com variação de pressão	29
Figura	18		Medida de radiação	31
Figura	19	-	X vsI <sub>F</sub> - câmara de ionização	32
Figura	20	-	Corrente fotônica	33
Figura	21	-	RIC e DRIC no ar	36
Figura	22	-	DRIC vs tempo, log-log	37
Figura	23	-	RIC vs.log t, campos com polaridades inversas	38
Figura	24	-	RIC vs.log t, diferentes eletrodos	40
Figura	25	-	RIC vs.log t, diferentes campos	41
Figura	26		RIC vs. campo	42
Figura	27	-	Log I vs log E	43
Figura	28	-	RIC vst, diferentes X	44

Figura	29	-	log I x log X	44
Figura	30	-	log I vs.log t, campo intermitente	46
Figura	31	-	RIC vs. log t, diferentes espessuras	47
Figura	32	-	log DRIC vs. log t, diferentes campos	48
Figura	33	-	RIC vs. log t, vácuo e ar	50
Figura	34	-	RIC e DRIC	51
Figura	35	-	RIC vs. log t, diferentes campos	52
Figura	36	-	log I vs. log t, diferentes campos	53
Figura	37	_	log I vs. log E	54
Figura	38	-	Esquema de medida com variação de E	55
Figura	39	-	Esquema de medida com variação de X	56
Figura	40	-	log I vs. log X	56
Figura	41		RIC vs.log t, campo intermitente	57
Figura	42	-	I(O <sup>+</sup> ) vs.E	59
Figura	43	-	I(O <sup>+</sup> ) vs. X	59
Figura	44	-	Absorção com radiação I	60
Figura	45	_	Absorção com radiação II	61
Figura	46		I <sub>abs</sub> /V vs. tempo	63
Figura	47	-	RIC em $N_2$	64
Figura	48	-	DRIC vs. tempo, log-log	65
Figura	49	-	Temperatura vs. X	68
Figura	50	-	RIC vs. tempo, log-log, diferentes eletrodos	69
Figura	51	-	Perfis de raios-X	71
Figura	52	_	TSC com amostra não irradiada	72
Figura	53	-	TSC com amostra irradiada	74
Figura	54	-	TSC para diferentes campos	75
Figura	55	-	Sequência de TSC	76
Figura	56	-	Estrutura de bandas	79
Figura	57	_	Modelo Rose-Fowler	80
Figura	58	-	Princípio da superposição	93
Figura	59	_	lnI vs. 1/KT	96

Figura	60	-	Temperatura vs.E <sup>1/2</sup> 97
Figura	61	-	log I vs. log t, modelo dispersivo 98
Figura	62	-	I vs.t, ajuste para V = 100 V101
Figura	63		I vs. t, ajuste para V = 250 V101
Figura	64	-	I vs.t, ajuste para V = 375 V102
Figura	65	-	I vs.t, ajuste para V = 1.000 V102
Figura	66	-	1/τ. E103
Figura	67	-	Perfil de espalhamento de raios-X105
Figura	68	-	DRIC x t, ajuste para V = 100 V107
Figura	69	-	DRIC x t, ajuste para V = 250 V

#### LISTA DE TABELAS

Tabela	Ι	****	Propriedades do PVF <sub>2</sub> na forma $\beta$ 006
Tabela	II	•	Corrente de Absorção vs. campo 26
Tabela	III	-	Comparação entre correntes de carga e descarga. 27
Tabela	IV	-	Dosimetria com cristais de CaF <sub>2</sub> 31
Tabela	V	-	Parâmetros τ, e μg para diferentes campos102
Tabela	VI		Parâmetros g e W para diferentes campos103
Tabela	VII	-	Parâmetros $\tau$ , $\tau_{\text{t}}$ e $\mu$
Гаbelа	VIII	: <b>-</b>	Parâmetros do material

#### RESUMO

Neste trabalho reportamos numerosas medidas de correntes devido à condutividade induzida por raios-X, durante e após a irradiação em amostras de filmes de PVF2. Uma série de parâmetros de medidas foram variados, tais como: o campo elétrico, a taxa de radiação, o tipo de eletrodo, as condições atmosférica das medidas e a espessura das amostras.

Foram também feitas medidas de correntes de carga e descarga de Absorção Dielétrica em ar úmido, em ar seco, em argô - nio e no vácuo. Curvas de correntes termo-estimuladas em amostras irradiadas e não-irradiadas permitiram verificar a presença de armadilhas no material, e também obter parâmetros dessas armadi - lhas. Finalmente desenvolveu-se um modelo teórico e calculou - se curvas características para as correntes induzidas que concorda - ram com as curvas experimentais. O ajuste das curvas permitiu a determinação de valores numéricos para parâmetros do material.

#### ABSTRACT

We measured the radiation induced conductivity (RIC), prompt and delayed, in PVDF films under varied conditions, such as: electric field, dose rate, electrode material, atmospheric environment, and sample thickness.

Polarization and depolarization absorption currents were also measured in dry and wet air, in argon and vacuum.

Thermostimulated current measurements were carried out in irradiated samples showing that excited charges may be captured by traps. Analysis of these currents led to the evaluation of the trap parameters.

A model was developped in order to interpret the transient RIC, assuming trapping, detrapping, recombination centers and also taking into account the extraction time.

# CAPÍTULO I INTRODUÇÃO

Esta tese se propõe a dar uma contribuição ao entendimento do mecanismo de condução elétrica em polímeros sintéticos. Tais polímeros são de considerável interesse técnico, devido ao seu uso como isolantes em cabos coaxiais e instrumentos de medidas de precisão, e ao papel que desempenham em dosimetria, em transdutores eletro-acústicos e em capacitores. Ao mesmo tempo, o estudo de suas propriedades elétricas tem proporcionado um avanço na com preensão das propriedades elétricas dos dielétricos.

Por tudo isto, nos últimos trinta anos, muitos esfor ços têm sido dedicados ao estudo da condução elétrica nesses mate
riais. Mesmo assim muitos problemas não resolvidos persistem. Um
deles, e talvez o principal, é a falta de conhecimentos segu ros sobre a condução elétrica e transporte de cargas.

A maioria dos polímeros tem uma condutividade elétri — ca muito baixa, em geral não superior a  $10^{-16}\Omega^{-1}\mathrm{cm}^{-1}$ . Torna-se por tanto um trabalho árduo a investigação de suas propriedades elé — tricas. Um método de investigação que tem sido muito utilizado é a medida da condutividade induzida pela radiação ionizante. Mui — tos trabalhos usando fontes de raios- $x^{1,2,3}$ , raios  $\gamma^{4,5}$  e fei — xes de elétrons com energia de dezenas de milhares de elétrons — volts $^{4,6,7}$ , foram realizados a partir dos anos 40.

Neste trabalho, o polímero que investigamos  $\tilde{e}$  o Poli fluoreto de Vinilideno (PVF<sub>2</sub>). Utilizamos o metodo de investiga - ção da condutividade induzida pela radiação ionizante, completa - da pelos metodos de correntes termo-estimuladas (TSC)  $^8$  e medi - das de Correntes de Absorção Dielétrica em circuito "modo de corrente".

No capítulo II detalharemos cada um destes métodos experimentais empregados, e também a preparação das amostras.

## 1.1- POLIFLUORETO DE VINILIDENO - PVF<sub>2</sub>

Apesar de ser um polímero conhecido já há várias déca - das, o PVF<sub>2</sub> só despertou grande interesse a partir da década de 70. Desde então passou a ser intensamente estudado devido às descobertas interessantes a seu respeito. Hoje se sabe que ele reune várias propriedades físicas especiais, porém pouco se conhece a respeito das causas dessas propriedades. Ele apresenta for tes efeitos piezoelétricos le piroelétricos le piroelétricos piezoelétricos de eletre tos.

Atualmente se conhece quatro conformações do PVF<sub>2</sub>, denominadas  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  e  $\delta$ . Todas elas são semicristalinas, e consistem de moléculas de longas cadeias com unidades repetidas  $\text{CF}_2\text{CH}_2^{12}$ . Seu peso molecular é da ordem de  $10^5$ , correspondendo a 2.000 unida des repetidas, que dão um comprimento de 5. $10^5$  cm. O PVF<sub>2</sub> é 50% cristalino, com cristais lamelares da ordem de  $10^{-6}$ cm de espessura e embebidos numa fase amorfa. A unidade (CH<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>) tem um momento de dipolo de 7,56× $10^{-28}$ C.cm que equivale a 2,27  $10^{-28}$ C.cm que equivale a 2,27  $10^{-28}$ C.cm

Das quatro fases do PVF<sub>2</sub>, a α ē a mais comum, e a β, a-tualmente, ē a mais importante. Em geral todas elas são obti - das por fusão ou por solução. Porém se pode converter uma forma em outra através da aplicação de altos campos elétricos, aquecimento em elevadas temperaturas, aplicação de altas doses de radiação, estiramentos, e combinações desses processos.

Abaixo apresentamos alguns dados morfológicos e estru - turais de cada fase:

Fase  $\alpha$  - Célula unitária -  $\alpha$  = 9,66 Å, b = 4,96 Å e c = 4,64 Å

3

### (ortorrombica)

Suas moléculas são polares. Apresenta um momento dipolar normal a cadeia de  $4.0 \times 10^{-28}$  C.cm, e um ao longo da cadeia de  $3.4 \times 10^{-28}$  C.cm. Entretanto a célula unitária desta fase não é polar devido ao arranjo anti-paralelo das cadeias.

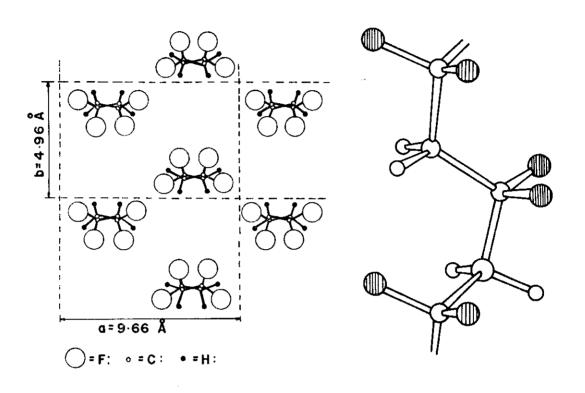


FIG.1 - Forma  $\alpha$  não polar do PVF2. a) célula unitária; b) cadeia da molécula.

Fase  $\beta$  - Célula unitária - a = 8,58 Å, b = 4,91 Å e c = 2,56 Å (ortorrombica)

Esta fase é polar, com momentos de dipolos normais a cadeia que valem  $7.0 \times 10^{-28} \text{C.cm}$ .



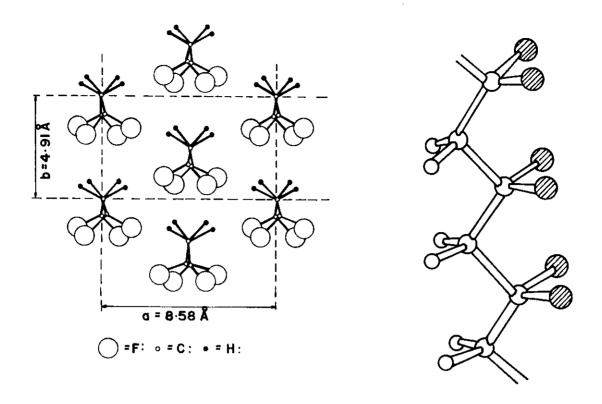


FIG.2 - Forma  $\beta$  polar do PVF2. a) célula unitária; b) cadeia da molécula.

Fase  $\gamma$  - Célula unitária - a = 4,97 Å, b = 9,66 Å e c = 9,18 Å (ortorrombica)

Durante algum tempo se pensou que a fase  $\gamma$  era uma mist $\underline{u}$  ra das fases  $\alpha$  e  $\beta$ . Porém depois de uma série de estu - dos de difração de raios-X, chegou-se a uma conformação própria à esta fase. Esta conformação também é polar.

Fase  $\delta$  - Célula unitária - a = 4,96 Å, b = 9,64 Å e c = 4,62 Å (ortorrombica)

Esta fase é também conhecida como forma polar da fase  $\alpha$ . Nas figuras 3 e 4, mostramos respectivamente, um padrão

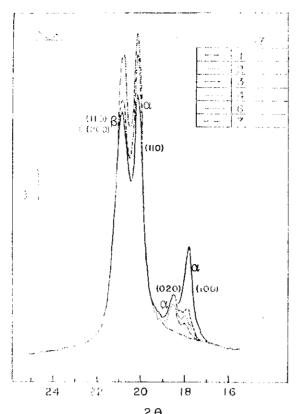


FIG.3 - Padrões de difração de raios-X de uma amostra que sofre transformação de α para b. 1 - forma α; 7 - forma β. (retirada da referência 87).

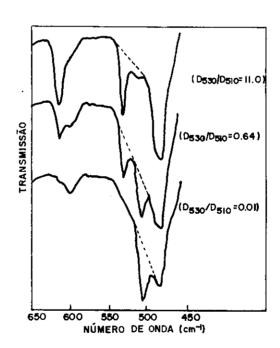


FIG.4 - Espectro de Absorção de infravermelho de filmes de PVF2.  $D530/D510 = 11.0 = Filme \ tipicamente \ da \ forma \ \alpha.$   $D530/D510 = 0.01 = Filme \ tipicamente \ da \ forma \ \beta.$ 

de difração de raios- $x^{14}$ , e um espectro de absorção de infraverme lho $^{15}$ , que mostram características de filmes finos de PVF $_2$  nas fases  $\alpha$  e  $\beta$ .

A fase  $\beta$  é a que apresenta atividade piezoelétricas e piroelétricas mais intensas. Porém estes efeitos na fase  $\alpha$  não são inexistentes. A tabela I apresenta constantes físicas da forma  $\beta$ , e compara com outras substâncias  $^{16}$ .

TABELA I

	PVF <sub>2</sub>	BaT <sub>1</sub> 0 <sub>3</sub>	PZT	Quartz
Densidade (X 10 <sup>3</sup> Kg m <sup>-3</sup> )	1,78	5,7	7,5	2,65
Constante	12	1700	1200	4,5
Módulo de Elast <u>i</u> cidade(X 10 <sup>-10</sup> Nm <sup>-2</sup> )	0,3	11	8,3	7,7
Constante Piezoelé- trica d <sub>31</sub> (X 10 <sup>-12</sup> CN <sup>-1</sup> )	20	78	110	2,3
Constante Piroelétri- ca(X 10 <sup>-5</sup> Cm <sup>-2</sup> K <sup>-1</sup> )	4	20	27	_
Impedância Acústica (X 10 <sup>6</sup> Kg m <sup>-2</sup> s <sup>-1</sup> )	2,3	25	25	14,3

Ao se aplicar radiação ionizante (raios-X) sobre filmes finos de PVF<sub>2</sub>, uma grande quantidade de elétrons podem se tornar livres e também aparece o efeito de cross-linking nas molécu—las lineares. A energia de ligação do elétron ls do átomo de Fluor é 689,6 eV. A energia para a criação do radical -CF<sub>2</sub> vale 290,8 eV e para 0 - CH<sub>2</sub>, 286,3 eV.

## 1.2- CONDUÇÃO ELÉTRICA EM POLÍMEROS

A condutividade elétrica dos polímeros é cerca de vinte ordens de grandeza menor que a dos metais. Ela pode ser eletrônica (por elétrons e buracos) e pode ser iônica. A equação bâsica do processo de condução é,

$$\sigma = (\mu_n n + \mu_p p) e \tag{1}$$

onde  $\sigma$  é a condutividade elétrica, n a concentração de portado - res negativos livres, p a dos positivos livres,  $\mu_{\rm n}$  a mobilida - de dos portadores negativos,  $\mu_{\rm p}$  a dos positivos e e a carga eletrônica.

Ao longo desta tese usaremos o sistema internacional de medidas MKSA. Algumas vezes, porém, faremos uso das sub-unidades centímetros e gramas, por facilidade ou para acompanhar a utilização mais frequente encontrada na literatura.

Como já observamos, uma das grandes dificuldades no estudo das propriedades dielétricas dos polímeros, é a identificação do processo de condução. Se a condutividade for eletrôni ca, será necessário saber se é devida a elétrons ou a buracos, ou ambos. Muitos modelos de condução têm se baseado na teoria de bandas. Porém, admite-se que quando a superposição dos orbi tais é fraca, proporcionando mobilidades inferiores a  $10^{-4} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ,

não é possível fazer uso da teoria de bandas, como utilizada em materiais cristalinos. Isto porque, o livre caminho médio de um elétron entre sucessivas colisões de espalhamento, é menor que o comprimento de onda do elétron livre, e também menor que o es paço inter-atômico da rede. Mesmo assim, a idéia do modelo da teo ria de bandas tem sido um auxílio muito grande, quando se discute processos de transporte de eletricidade em polímeros. Este mo delo é uma modificação do modelo de condução que tanto sucesso tem na explicação dos fenômenos de condução em semiconduto — res cristalinos.

Nos últimos anos, vem tomando corpo a teoria de sal tos (hopping) na explicação da condução eletrônica em isolan tes e semicondutores. Este modelo propõe estados localizados no material, que são locais onde os elétrons permanecem por algum tempo até saltar de um para outro local. Este modelo, tem sido , muito aplicado em sistemas desordenados. Quando o material é totalmente amorfo, quer dizer desordenado, o processo de saltos é chamado dispersivo  $^{18}$ . A diferença básica entre um processo de saltos dispersivo e um não dispersivo, está na distribuição tempo ral que governa os saltos  $\psi(t)$ . Para o primeiro processo  $\psi(t)$  é proporcional a  $t^{-(1+\alpha)}$ , onde  $\alpha$  é um parâmetro que descreve a dispersão. Para o segundo processo,  $\psi(t)$   $\approx e^{-t/\tau}$ 

No capitulo VII faremos uso desta teoria e discutire - mos com mais detalhes as idéias envolvidas.

Outro tipo possível de condução nos polímeros, é a iônica. Neste modelo a equação da condutividade é,

$$\sigma \sim n_e e(\mu_+ + \mu_-) e^{-\frac{\Delta W}{2\varepsilon_0 KT}}$$
 (2)

onde AW é a energia necessária para separar os fons num meio de

constante dielétrica unitária,  $\mu_+$  e  $\mu_-$  são as mobilidades dos fons positivos e negativos e  $n_0$  a concentração da composição iônica . Este tipo de modelo foi aplicado com sucesso para explicar a condução elétrica em filmes finos de PVC<sup>19</sup>.

É sempre muito difícil determinar, eliminando todas as ambiguidades, qual o processo de condução nestes materiais, Efeitos de campo elétrico podem influenciar nos valores da condutividade, e mesmo para efeitos diferentes os resultados são semelhantes. Uma forte evidência da condução iônica, pode ser obtida dos estudos da relação entre a corrente e o campo aplicado . Nes te processo de condução a densidade de corrente varia com o senohiperbólico do campo elétrico.

Outros efeitos de campo bastante comuns, que influenciam a condutividade dos isolantes são: o "Efeito Poole-Frenkel" e o "Efeito Onsager" 22.

### 1.3- EFEITOS DA RADIAÇÃO IONIZANTE

É muito instrutivo investigar o processo de crescimen - to da condutividade em isolantes gerada por um feixe direcional de radiação ionizante. Vamos tratar, especificamente do aumento da condutividade em materiais poliméricos devido a um feixe direcional de raios-X, com energia em torno de 30 KeV, que é o que dis pomos em nosso laboratório.

O feixe de raios-X que atinge a amostra é denominado feixe primário, A interação desses fótons incidentes com a amos tra (filme de polímero), produz elétrons quentes (muito energéticos, da ordem de 30KeV) que são denominados secundários. Estes elétrons são responsáveis pela corrente fotônica 23, jã que avan çam preferencialmente na direção do feixe primário incidente. Nota-se que , a corrente fotônica até hoje foi estudada quando gera

da por fotóns mais energéticos, raios-y com alguns MeVs. O efeito responsável na geração desses elétrons secundários é o efeito Compton. Para fótons incidentes com energias de 30 KeV, o efeito responsável preponderante é o efeito fotoelétrico. Uma vez criados, estes elétrons secundários sofrem várias interações no interior do material até perder totalmente sua energia. Conforme o tipo de interação, ele gera um novo elétron livre de energia bem inferior. A energia necessária para criar um portador livre em polímeros, é estimada estar entre várias dezenas de elétrons volts até algumas unidades de milhares de elétrons-volts esta algumas unidades de menor energia, criados no interior do material, dá-se o nome de portadores terciários ou raios ó . São eles os responsáveis pela condutividade induzida nas amos tras irradiadas.

## 1.4- IONIZAÇÃO DA MATÉRIA POR PARTÍCULAS CARREGADAS

Foi dito na explanação acima que o mecanismo que gera os portadores que modificam a condutividade nos polímeros, é a interação dos elétrons secundários com o material. Esses elé - trons agem como "intermediários" na transferência de energia entre o feixe primário e os portadores livres para a condução. Em nossas medidas, estes secundários são os fotoelétrons. Eles são emitidos em direções diferentes, mas conforme já foi dito acima sua distribuição espacial não é isotrópica<sup>26</sup>, como mostra a fi - gura 5.

O caminho percorrido pelo fotoelétron dentro do absorve dor é muito tortuoso, já que os elétrons além de perder ener - gia por ionização, podem também sofrer deflexões devido a espa-lhamentos elásticos.

O alcance de uma partícula é um conceito experimental .

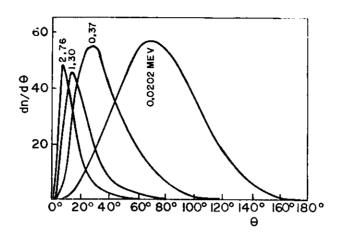


FIG.5 - Distribuição angular de fotoelétrons ejetados segundo  $\theta$ .  $\theta$  é o ângulo entre a direção do momento dos fotoelétrons E a direção de incidência dos Raios-X.

O comprimento total percorrido pelo fotoelétron é completamente diferente do seu alcance, como ilustra a figura 6.

De acordo com Katz e Penfold<sup>27</sup> uma excelente rela - ção empírica entre o alcance extrapolado dos elétrons no mate - rial em função da energia dada em MeVs, valendo para energias entre 0,01 MeV e aproximadamente 3 MeVs é,

$$R_O (mg/cm^2) = 412 E^n$$
 (3)

$$n = 1,265 - 0,0954 \ \text{ln} E$$

Sabendo que a densidade do PVF $_2$  é aproximadamente 2 g/cm $^3$ , e que a energia dos fotoelétrons em torno de 30 KeV, o alcance extrapolado, segundo a equação (3) será próximo de  $10^{-3}$ cm. Este valor concorda com valores considerados para al -

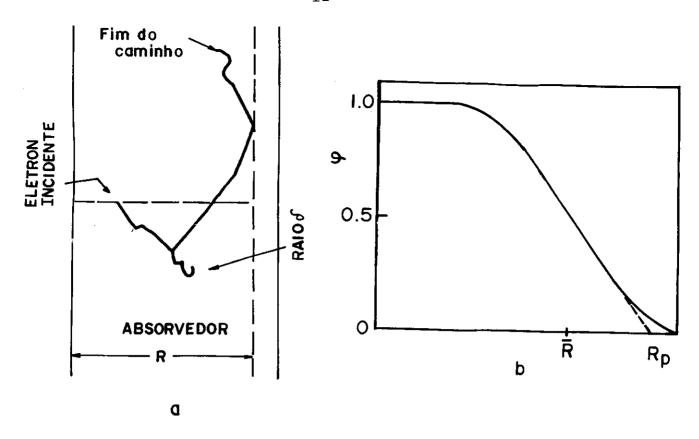


FIG.6 - a) R - Alcance dos fotoelétrons é diferente da distância percorrida por ele; b)  $\bar{R}$  - Alcance médio, e  $R_p$  - Alcance extrapolado.

guns polímeros. Por exemplo, Teflon FEP bombardeado com elétrons de 50 KeV apresenta um alcance extrapolado em torno de  $2.5 \times 10^{-3}$  cm, e polistireno nas mesmas condições,  $2 \times 10^{-3}$  cm<sup>25</sup>.

### 1.5- CONDUTIVIDADE INDUZIDA PELA RADIAÇÃO

A condutividade em polímeros que sofrem a injeção de uma radiação ionizante, aumenta substancialmente  $^{28,29,30}$ . É commum encontrar a relação dada pela equação 4, do estado estacionario da condutividade induzida  $\sigma$ , em função da taxa de dose de radiação  $\dot{x}$ , dada em Roentgens por segundo  $^{3,28,31}$ 

$$\sigma = \sigma_0 \left(\frac{\dot{x}}{\dot{x}_0}\right)^{\Delta} \tag{4}$$

onde  $\dot{X}_0$  é um valor de referência tomado como lR/s e  $\sigma_0$  o valor correspondente a esta taxa de radiação.

Mais adiante discutiremos as idéias que geraram esta re lação. No momento estamos interessados em saber como calcular a taxa de geração g, que é o número dos portadores livres gerados por unidade de volume e por unidade de tempo. Antes porém va mos definir a unidade radiológica D, dada em rad/s.

A taxa de dose absorvida D é definida como a potência média transferida pela radiação ionizante à matéria num elemento de volume, dividido pela massa desse elemento de volume<sup>32</sup>.

$$1 \text{ rad} = 10^2 \text{erg/g} = 6.2 \times 10^3 \text{eV/g}$$
 (5)

O valor da taxa de geração g serã dada pela razão en tre a taxa de dose absorvida pelo material, e a energia necessa ria para criar um par elétron-buraco.

$$g = \frac{6.2 \times 10^{13} |eV/q| \rho \dot{D}}{W}$$
 (6)

onde  $\rho$   $\tilde{e}$  a densidade de massa da substância, e W a energia ne cessária para a criação do par.

A relação entre as unidade de radiação, rad e Roent - gen, para absorção no ar, é dada pela relação<sup>32</sup>,

$$1 R = 0.87 \text{ rad} \tag{7}$$

Considerando que a condutividade de uma substância qual quer obedece a equação (1), a condutividade induzida em fun ção da taxa de dose serã,

$$\sigma_{i} \quad \alpha \quad 5.4 \times 10^{13} \quad \frac{\rho e \mu}{W} \quad \dot{x}$$
 (8)

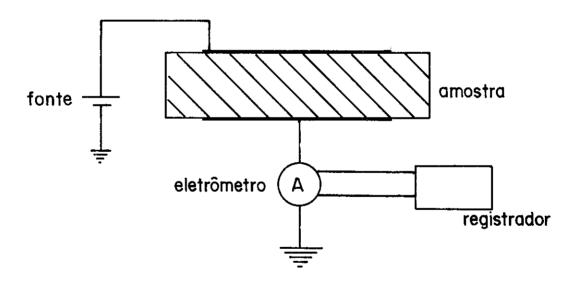
Esta equação, só estaria de acordo com a relação (4) , se  $\Delta$  = 1,

Em verdade o mecanismo que gera a condutividade induzidada nos sólidos isolantes não é tão simples. Os portadores uma vez criados podem ser capturados em armadilhas existentes no interior do material e podem se recombinar. Apresentam, portanto, tempos de capturas, coeficientes de recombinação, tempos de liberação, que variam de material para material, e complicam o processo de condução.

## CAPÍTULO II TÉCNICAS DE MEDIDAS

Como já foi dito no capítulo anterior, utilizamos, basi camente, três métodos de medidas.

1) Medidas da corrente intrînseca (dark current), realizadas no circuito mostrado na Figura 7. Este circuito de medida é conhecido por "Circuito Modo de Corrente". A corrente intrinseca medida quando se aplica uma função degrau de tensão, é chamada corrente de carga da Absorção Dielétrica do material. Na sequência da medida, ao se curto-circuitar a amostra, mede-se a corrente de descarga da Absorção Dielétrica.



Circuito modo de corrente

FIG.7 - Circuito de medida

- 2) Medidas de correntes estimuladas pela variação de temperatura. Esta técnica é conhecida pela abreviação TSC
  (thermal stimulated currents). Consiste em aquecer uma
  amostra, em circuito fechado, a uma taxa de aquecimento constante. Pode-se aplicar campo externo ou man ter a amostra em curto-circuito.
- 3) Medidas de correntes induzidas pela radiação ionizan te, RIC (Radiation Induced Conductivity). Esta medi da é tomada enquanto a radiação é aplicada sobre a a mostra que está introduzida num circuito modo de cor rente, e sob a ação de um campo elétrico externo. De pois de desligada a radiação, mede-se o que se chama
  de componente atrasada da condutividade induzida, DRIC
  (Delayed Radiation Induced Conductivity).

#### 2.1- AMOSTRAS

As amostras estudadas foram de filmes finos de α-PyF2. Na maioria das medidas utilizamos amostras de d=25μm de espessura, po rém usamos também amostras de 12μm e de 60μm. A amostras tinham for ma circular, com diâmetro de 8 cm. Os eletrodos eram de metal evaporado. Usamos eletrodos de ouro e de alumínio. Foram evaporados nu ma área central, de forma circular de diâmetro 4 cm, em ambos os lados de cada amostra. Em algumas amostras foram evaporados contatos para anel-de-guarda, mas não se observou nenhuma diferença com as medidas realizadas em amostras que não tinham a proteção do a nel-de-guarda. Isto evidencia que não há correntes superficiais.

Para certificar que conformação possuia nossas amostras, levantou-se um padrão de difração e espalhamento de raios-X, mos - trado na figura 8, e também um espectro de absorção de infra-ver - melho mostrado na figura 9. Comparou-se estes resultados aos apre-

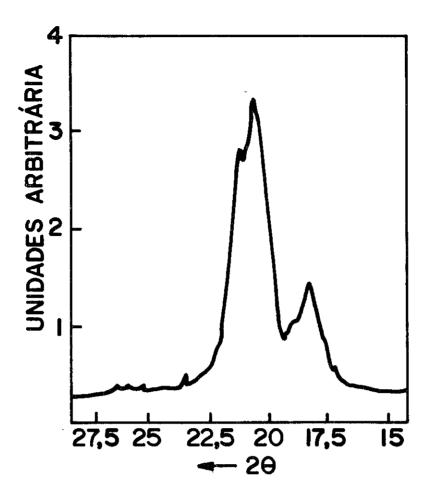


FIG.8 - Curva de espalhamento de raios-X da amostra

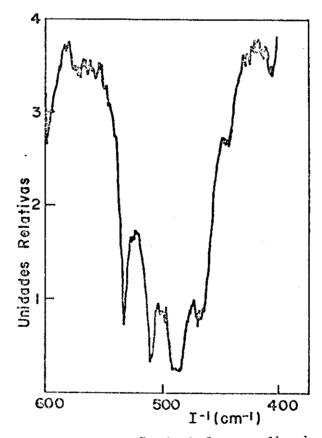


FIG.9 - Espectro de Absorção de infravermelho da amostra

sentados nas figuras 3 e 4, e conclui-se que se trata realmente de amostras do tipo  $\boldsymbol{\alpha}$ 

### 2.2- SISTEMAS DE MEDIDAS

O sistema apresentado na figura 10 foi construído para medir tanto as correntes de carga e descarga da Absorção Diel $\underline{\hat{e}}$ 

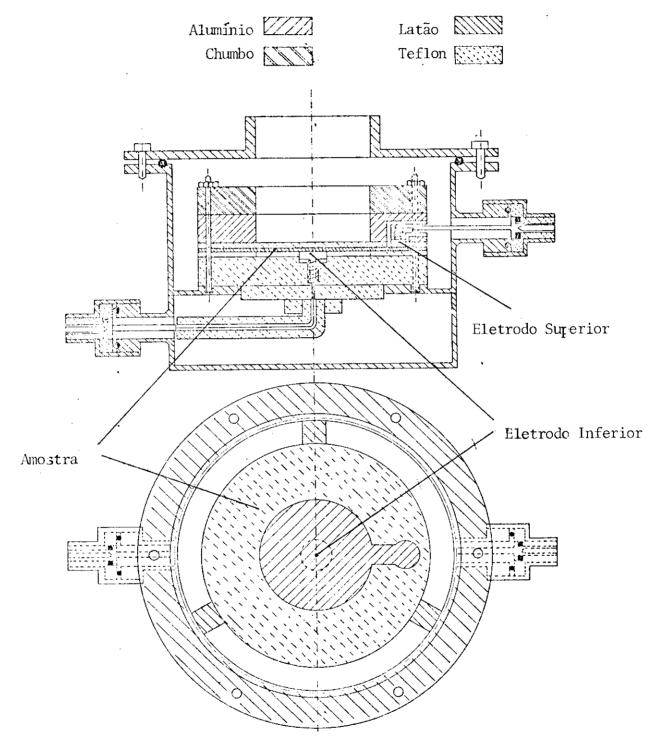
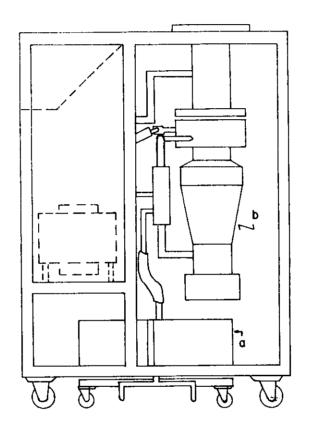


FIG.10 - Sistema para medidas de RIC e de Absorção Dielétrica

trica, como as correntes induzidas pela radiação.

Este sistema permite a realização de vácuo da ordem de  $10^{-5}$ Torr, e também troca de gases do seu interior. Com ele foram realizadas: a) medidas no vácuo; b) medidas em uma atmosfera de ar úmido (75% de umidade relativa); c) em uma atmosfera de ar seco (15% de umidade relativa); d) medidas em diferentes gases, como Argônio e Nitrogênio.

Para a realização do vácuo, montamos o sistema mostra - do na figura 11, que além de alcançar um bom vácuo (10<sup>-5</sup>Torr) é de fácil operação.



a - bomba rotativa b - bomba difusora

FIG.11 - Sistema de vácuo.

A radiação penetra o sistema através de uma janela feita com uma lâmina de mylar de 50 µm. Lâminas de mylar foram usadas como janelas por dois motivos. Primeiro - pela sua baixa den sidade e pequena espessura, absorve pouca radiação. Segundo - o mylar é um polímero muito resistente, e suporta a pressão de uma

atmosfera, numa area de 10 cm², sem romper.

Sob a amostra foi colocada uma espessa peça torneada de teflon, de mesma área da amostra. Este peça serviu de assento para a amostra, e proporcionou excelente isolamento elétrico. Sobre ela foram feitas rasas ranhuras radiais, como diques, para evitar que bolhas de ar ficassem presas entre a amostra e a peça, não permitindo interferência nas medidas sob tensão elétrica e radiação. Através desta peça foi feita a ligação do eletrodo inferior da amostra com o eletrômetro de medida.

Imediatamente sobre a amostra foi colocada uma chapa circular de teflon, de mesmo diâmetro da amostra, e de 1 mm de espes sura. Esta chapa serviu para manter a amostra estendida, pressionando uniformemente a amostra contra a peça inferior, evitando um possível mau contato. Esta chapa de teflon, devido a proximida de bastante grande entre as densidades do teflon e do PVF2, man tem a continuidade da corrente fotônica na amostra, eliminando a carga espacial devido a saida de eletrons da amostra. Sobre esta corrente, e seus efeitos, falaremos com mais detalhes no capítulo IV.

Sobre a chapa de teflon, foi colocada uma peça cilíndrica oca de Alumínio. No interior desta peça, passa o contato eléctrico, muito bem isolado, que faz a ligação entre a amostra e a fonte de tensão. Sobre tudo foi colocado um anel de chumbo que serviu de colinador para o feixe de raios-X. Todo este arran - jo foi encaixado em três parafusos "guias" e atarrachados por três porcas, de forma que todo o conjunto ficou bem compactado. A carcaça do sistema foi ligada a terra. Todos os conectores usados são do tipo UHF e os cabos de ligações, coaxiais.

A figura 12 mostra o esquema do sistema usado nas medidas de TSC. Usamos uma estufa FANEM - Model0.315 - SE - com potên cia de 900 W e de temperatura máxima de  $300^{\circ}$ C.

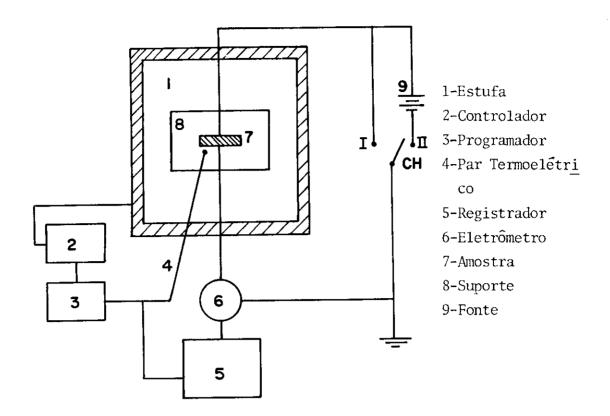


FIG. 12 - Sistema de medida de TSC

A montagem elétrica no interior da estufa é mostrada na figura 13. Este arranjo permite medir correntes em circuito fechado <sup>33</sup>. A temperatura foi medida com um par termo-elétrico de Ferro - Constantan, ligado diretamente no registrador.

O controlador e o programador de temperatura foram desenvolvidos e montados em nossos laboratórios. Em geral usamos a variação de  $1,1^{\circ}$ C por minuto.

Para todas as medidas usamos os seguintes equipamentos:

- Fonte de Tensão Keithley Modelo 246
- Eletrômetro Keithley Modelo 610 C
- Registrador ECB Modelo RB-102

Nas medidas com radiação, usamos a unidade de raios-X Muller MG-150. A corrente fornecida ao tubo, alcança até 20 mA, e a voltagem de aceleração dos elétrons varia de 50 KeV até 100 KeV. O tubo de raios-X que usamos, foi um tubo Philips de anodo de Tungstênio, modelo PW 2184/00.

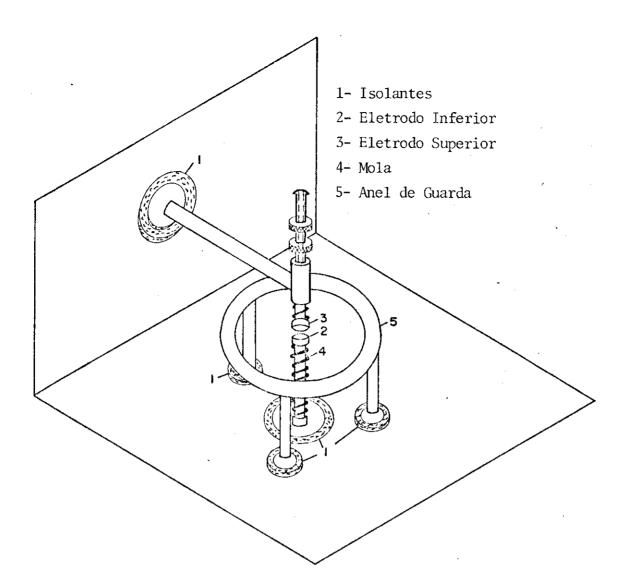


FIG.13 - Suporte de amostra para medida de TSC

Para medir a taxa de radiação usada em nossas medidas , construímos uma câmara de ionização de ar livre. Os resultados obtidos com esta câmara foram comparados com medidas que fizemos com cristais termoluminescentes de CaF2. Estes cristais depois de irradiados foram aquecidos numa câmara leitora de dose de radia - ção, Victoreen modelo 2.800.

Os resultados das medidas serão apresentados minuciosame<br/>n te nos capítulos III, IV e V.

# CAPÍTULO III CORRENTES DE ABSORÇÃO DIELÉTRICA

23

Medidas de correntes de Absorção Dielétrica em PVF<sub>2</sub> no vácuo já foram realizadas por Das Gupta e colaboradores <sup>34</sup>. Eles observaram que a corrente de carga no vácuo diminuia com o tempo por muitas décadas, sem chegar a um valor final estacionário. Resultados semelhantes foram obtidos em nossos experimentos. Verificamos também, resultados diferentes entre medidas realiza das no vácuo, medidas realizadas em uma atmosfera de ar úmido, em uma atmosfera de ar seco, e em uma atmosfera de argônio <sup>35</sup>.

As medidas no vácuo foram feitas sob pressão  $P=5\times10^{-5}$ Torr. Em todas as medidas a voltagem aplicada foi de 25 V, gerando um campo de  $10^4$ V/cm. Este campo foi escolhido para prevenir de efeitos irreversíveis e não-lineares observa dos em altos campos  $3^6$ ,  $3^7$ , e também para excluir ocorrência de ruptura de Paschen durante a variação de pressão no sistema  $3^8$ .

#### 3. 1- CORRENTES DE CARGA

Observamos, durante o desenrolar do trabalho experimental, uma diferença sensível entre as curvas de correntes de carga da Absorção Dielétrica no vácuo e sob uma atmosfera de ar em condições ambientais. No ambiente do laboratório, a umidade relativa do ar era de 75%. A diferença mais sensível acontece depois de tempos superiores a 1.000 segundos de campo aplicado, tempo em que no ar úmido, a corrente através da amostra estaciona num valor constante, enquanto que no vácuo, mesmo para tempos superiores a 10.000 segundos, a corrente não cessa de

diminuir. Posteriormente, realizamos uma medida em ar seco. Para secar o ar, colocamos dentro do sistema 100g de silicagel, e esperamos um dia para realizar as medidas. O valor da umidade relativa do ar ficou em torno de 15%. Nestas condições, para tem pos inferiores a 1.000 segundos, não houve diferença com a medida realizada no ar úmido. Para tempos maiores, a corrente não estacionou e continou a cair, porém mais lentamente que no vácuo. Finalmente, realizamos uma medida em uma atmosfera de argônio. O resultado foi bastante semelhante ao da medida realizada no vácuo. Um efeito inesperado ocorreu para tempos longos, onde a cor rente na atmosfera de argônio ficou abaixo da realizada no vácuo.

A figura 14 mostra todos estes resultados num só gráfico, logarítmo da corrente versus logarítmo do tempo. A curva I foi realizada no vácuo, a II no ar úmido, a III no ar seco e a IV na atmosfera de argônio. Todas as medidas foram realizadas à pressão e temperatura constantes.

Os valores correspondentes das condutividades, nas diferentes situações em 1000 segundos são:

- no ar úmido,  $\sigma = 5.4 \times 10^{-16} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (estacionário)

- no ar seco,  $\sigma = 4.8 \times 10^{-16} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 

- no vácuo ,  $\sigma = 2.8 \times 10^{-16} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 

- no argônio,  $\sigma = 2.3 \times 10^{-16} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ 

Outro resultado que chama a atenção é que as inclina - ções das curvas, no gráfico log-log, são quase o tempo todo para lelas. Obviamente, este paralelismo desaparece depois de 1.000 se gundos nas medidas realizadas no ar. O coeficiente da inclinação vale -0,78. Dos valores experimentais podemos escrever a relação empírica para a corrente de carga no tempo.

$$I_{c} = K t^{-0.78}$$
 (7)

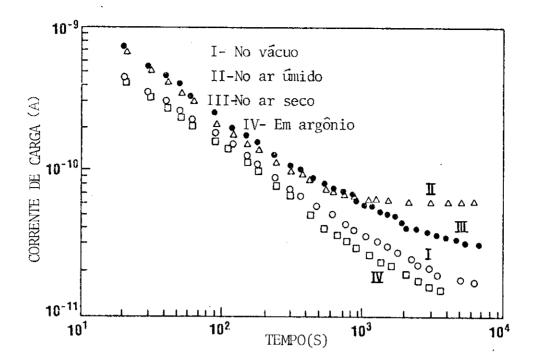
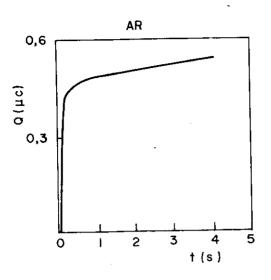


FIG.14 - Medidas de correntes de carga de Absorção Dielétrica

No intuito de verificar alguma possível modificação na capacidade da amostra, em medidas realizadas em diferentes condições, medimos a carga Q, em função do tempo em uma amostra sob tensão de 100 V. A figura 15 mostra o resultado de Q x t no ar úmido e no vácuo. Para se medir a carga na amostra, devido a um potencial V aplicado, liga-se um dos eletrodos da amostra à fonte de tensão, e o outro eletrodo ao eletrômetro no modo de carga . Mantém-se o circuito fechado.

Da figura 15, vê-se que o resultado é mesmo, independente se a medida é feita no ar ou no vácuo. A carga registrada devido a capacidade geométrica é de aproximadamente 4,5x10<sup>-7</sup>C. Isto dá um valor de constante dielétrica relativa igual a 10. Este resultado corresponde aos valores encontrados na literatura 39,40.

A corrente de Absorção Dielétrica cresce com o campo a - plicado mais do que linearmente. A tabela II, mostra os valores de corrente versus campo aplicado para medidas realizadas no ar úmido e no vácuo.



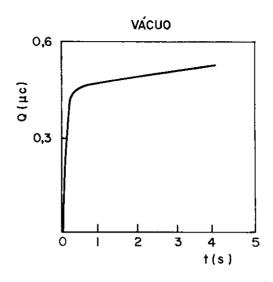


FIG.15 - Medidas de carga na amostra com aplicação de uma tensão função degrãu no tempo.  $V = 100 \ V$ .

TABELA II

$E(x10^5 V/cm)$	I <sub>AR</sub> (×10 <sup>-8</sup> A)	I vácuo(x10 <sup>-9</sup> A)
0,1	0,013	0,048
0,2	0,030	0,102
0,3	0,057	
0,4	0,112	0,280
0,6	0,215	
0,8	0,680	0,800
1,0	0,680	0,800
2,0	3,40	3,10
3,0	10,02	
4,0	40,30	

## 3.2- CORRENTES DE DESCARGA

As correntes de descarga da Absorção Dielétrica em uma atmosfera de ar úmido são iguais em intensidade e de sinal oposto as suas correspondentes correntes de carga, para tempos sufi-

cientemente menores do que o tempo em que se manteve o campo aplicado. Por exemplo, para a medida com campo de  $4 \times 10^4 \text{V/cm}$  aplicados durante 3.000 s, temos os seguintes valores de correntes de carga  $I_C$  e descarga  $I_C$  para tempos contados a partir do início de cada medida:

TABELA III

t(s)	I <sub>C</sub> (A)	Id(A)
10	4,3×10 <sup>-9</sup>	$4,2x10^{-9}$
60	1,6×10 <sup>-9</sup>	1,04×10 <sup>~9</sup>
240	1,0×10 <sup>-9</sup>	$4,3x10^{-10}$
600	$7,2 \times 10^{-10}$	1,8x10 <sup>-10</sup>
1200	$6.0 \times 10^{-10}$	$4.0 \times 10^{-11}$

Estes resultados, se subtraído o valor estacionário da corrente de carga, estão de acordo com o princípio da superposi - ção. As medidas feitas no vácuo e em argônio, também estão de acordo com o princípio da superposição. No capítulo VII realizare - mos alguns cálculos baseados neste princípio, e discutiremos os resultados experimentais obtidos.

A figura 16 mostra uma curva isobárica de corrente de descarga no vácuo (curva I), uma isobárica em uma atmosfera de ar úmido (curva II), e uma terceira curva (curva III) não isobárica. Nos três casos o campo permaneceu aplicado durante 6.200 segundos an tes de se iniciar a medida de descarga em curto-circuito. As curvas I e II mostraram a mesma dependência funcional no tempo.

O procedimento de medida da curva III foi o seguinte. Primeiro a amostra foi polarizada no vácuo durante 6.200 segundos, com um campo de 10 4 V/cm. Depois deste tempo, curto-circuitou-se a amostra e se iniciou a medida da corrente de descarga. Trinta segun dos após o início da medida, injetou-se ar úmido (do ambiente) no sistema. Nestes trinta segundos iniciais, a corrente coincide com

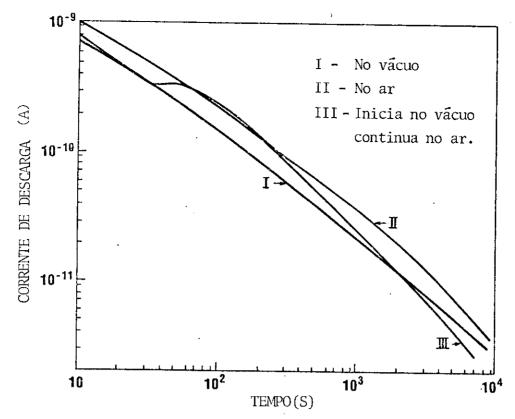


FIG.16 - Medidas de correntes de descarga da Absorção Dielétrica

a curva I, pois até aí os processos das curvas I e III foram i - dênticos. A partir daí, devido a súbita exposição à atmosfera am biente, a amplitude da corrente aumentou, ficando temporariamente maior que a corrente da curva II. Em seguida passa a cair mais rapidamente que as outras duas correntes, inclusive tornando - se menor que a curva I para tempos maiores que 1.000 segundos. Este decaimento mais acelerado é esperado, já que em curto-circuito, fatores externos podem afetar somente a taxa de decaimento da corrente e não a carga "armazenada" na amostra, que é dada pela integral da corrente de carga.

### 3.3- TRANSIENTES

Ao se variar as condições de pressão no ambiente da medida, aparece transientes de corrente. Um exemplo é a variação mostrada na curva III da figura 16.

A figura 17 mostra transientes de correntes de carga, em medidas depois de uma hora do seu início.

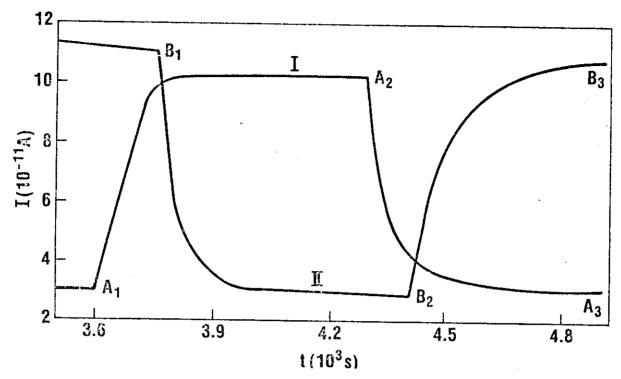


FIG.17 - Transientes de correntes de carga devido a variação de pressão. $B_1 \rightarrow B_2$  e  $A_2 \rightarrow A_3$ , vácuo.  $A_1 \rightarrow A_2$  e  $B_2 \rightarrow B_3$ , injeção de ar.

No caso da curva I, a medida estava sendo realizada sob pressão de  $5 \times 10^{-5} Torr$ , e no caso da curva II, em uma atmosfe - ra de ar úmido. Em ambos os casos a corrente aumenta com o aumento de pressão, e diminui com a diminuição de pressão. A sequência de passos na curva I é,  $A1 \rightarrow A2 \rightarrow A3$ , onde de  $A1 \rightarrow A2$ , aumento de pressão, e de  $A2 \rightarrow A3$ , diminuição de pressão. Na curva II ,  $B1 \rightarrow B2 \rightarrow B3$ , caracteriza:  $B1 \rightarrow B2$ , diminuição de pressão e  $B2 \rightarrow B3$ , aumento de pressão. A simetria dos transientes demons - tram a reversibilidade do efeito. O tempo de duração dos transientes estão em torno de 200 segundos.

### CAPITULO IV

### MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE INDUZIDA NO AR

Antes de discorrer sobre os resultados obtidos da condutividade induzida por um feixe de raios-X, nas amostras de PVF2, no ar, mostraremos as medidas que realizamos para encontrar a taxa de radiação desse feixe de radiação. Apresentaremos também, as medidas de correntes fotônicas realizadas com o mesmo sistema que foi utilizado nas medidas de correntes de Absorção e de condutividade induzida.

### 4.1- MEDIDAS DA TAXA DE RADIAÇÃO

Utilizamos dois métodos distintos para medir a taxa de radiação da unidade Muller-Philips. Primeiro usamos cristais dos<u>i</u> métricos termoluminescentes de CaF2. A seguir medimos a taxa de radiação na mesma distância do tubo (10 cm - distância em que ficam as amostras), com uma câmara de ionização de ar livre. Os resultados obtidos com os dois métodos foram de excelente concor - dância, como veremos.

A figura 18 mostra um círculo que representa a área da amostra evaporada com metal. Em cada um dos locais onde estão os números de 1 a 8, foi colocado um pequeno cristal de CaF2 de ã - rea 3mm x 3mm. Irradiamos estes cristais durante 30 segundos. A corrente no tubo da unidade de raios-X foi de 10 mA. A tensão de aceleração dos elétrons no tubo foi de 75 KV, a mesma usada em todas medidas.

A dose total absorvida em cada cristal foi medida numa câmara leitora termoluminescente, Victoreen, modelo 2.800. Os resultados mostraram uma boa uniformidade do feixe na ârea irradiada.

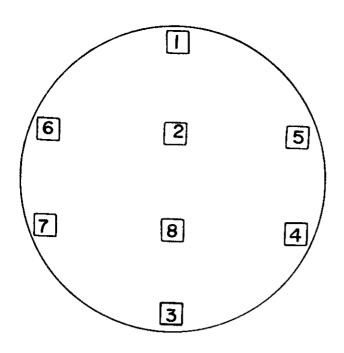


FIG.18 -

O círculo representa a área da amostra a ser irradiada. Os qua dradinhos, os cristais dosimé - tricos de CaF<sub>2</sub>.

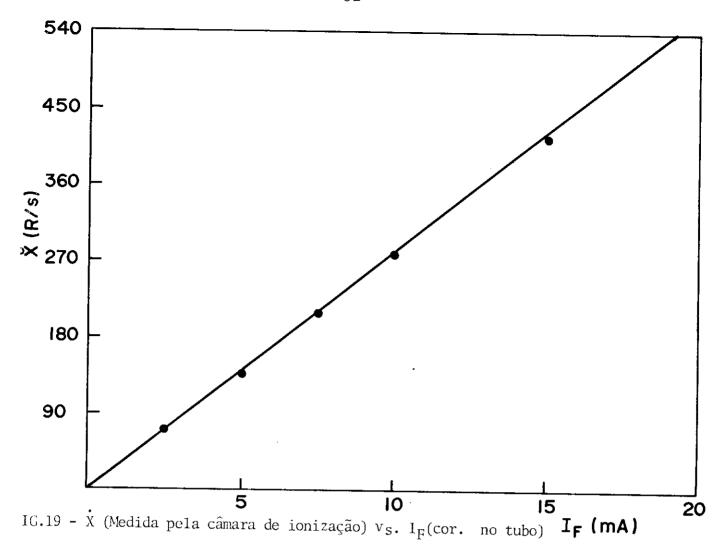
TABELA IV

Nº do cristal	dose armazenada
1	7.830 rad
2	7.740 rad
3	6.900 rad
4	6.510 rad
5	8.900 rad
6	7.830 rad
7	7.830 rad
8	7.560 rad

O valor médio da dose nestas medidas é  $\bar{D}=7537,5$ , transformado em exposição no ar usando a relação(7),  $\bar{X}=8.663,8R$ . Como o tempo de exposição foi 30 segundos, a taxa de exposição média vale,  $\dot{\bar{X}}=288,8$  R/s.

Com a câmara de ar livre, projetada e construída em nos sos laboratórios, medimos a taxa de exposição para várias correntes aplicadas no tubo de radiação como mostra a figura 19. A tensão no tubo, para todas as intensidade foi 75 KV. Vê-se, do resultado, que X é linear com a corrente no tubo.

Os valores das taxas que aparecem no gráfico foram cal-



culadas da relação empírica válidas para exposição da radiação  $\gamma$  e X em ar  $^{41}$ ,

$$1 \text{ R/s} = 2.58 \times 10^{-4} \text{A/kg}.$$
 (8)

Para cada valor de corrente de saturação obtida, dividimos pela massa de ar dentro da região de ionização, e comparando o resultado com a relação (8), obtemos o valor da taxa de exposição. Para a aplicação de 10 mA no tubo, o valor encontrado foi  $\dot{X}=282$  R/s, que está em boa concordância com o resultado obtido pelo método termoluminescente.

## 4.2- MEDIDAS DE CORRENTES FOTÔNICAS

No capítulo I falamos sobre a corrente eletrônica dos elétrons secundários produzidos por um feixe direcional de

raios-X. Aqui mostraremos resultados dessas correntes obtidos em nossas amostras de filmes finos de PVF2. Esta corrente tem o sen tido contrário ao da incidência do feixe, jã que o movimento dos elétrons secundários se dã, preferencialmente, no sentido de incidência do fóton primário. Devido ao valor em energia dos fótons (~30 KeV), a ionização se dã, principalmente devido ao efeito fotoelétrico. O valor da energia dos fótons foi obtida me dindo o coeficiente de atenuação de uma camada semi-redutora de alumíno. E através de uma tabela padrão, mm de espessura de Al versus energia do fóton 42, se obteve o valor da energia dos fótons.

Na figura 20, mostramos um resultado da corrente fotô - nica versus a taxa de radiação. Para valores de X até 350 R/s a relação é perfeitamente linear.

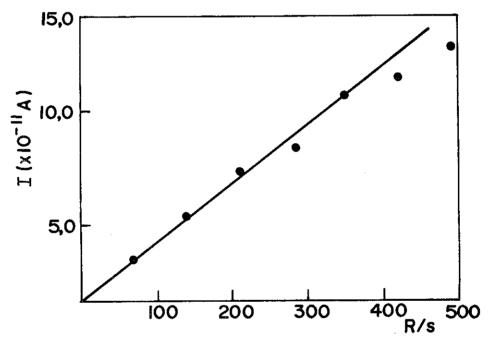


FIG.20 - Corrente fotônica numa amostra de PVF2 vs. Taxa de exposição.

O Professor B. Gross, em seus primeiros trabalhos sobre Correntes Compton, encontrou a seguinte relação entre a densidade de de corrente fotônica e a taxa de radiação 43,

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP FÍSICA

$$J_{\rm F} = 5.4 \times 10^7 \, e^{\frac{r}{E}} \, \frac{(\mu T/\rho) \, m}{(\mu_{\rm e}/\rho) \, ar} \, X | \frac{A}{cm^2} |$$
 (9)

onde,  $J_F$  é a densidade de corrente fotônica,  $\bar{r}$  é o alcance médio que vale aproximadamete 2/3 do alcance extrapolado, E é a energia dos elétrons secundários (valor médio),  $\mu_T/\rho$  é o coeficiente de transferência de energia de massa do material para partículas ionizantes não carregadas, e  $\mu$ en/ $\rho$ , o coeficiente de absorção energética de massa de um material para partículas ionizan tes não carregadas  $^{32}$ .

Para a energia usada,  $\mu_{\rm T}/\rho$  é praticamente igual a  $\mu_{\rm E}/\rho$ , pois a parte da energia transformada pelo "freamento" é desprezível.

Os resultados apresentados na curva 20, estão de acordo com a equação (9), desde que o alcance médio esteja em torno de al guns microns. Estudos feitos por Al-Ahmad e Watt44, sobre alcances extrapolados em alumínio com elétrons de até 10 KV, mostrou que o alcance está próximo de l µm. Vale lembrar que a densida de do alumínio é próxima à do PVF2. Recentemente, B. Gross e co laboradores 45, estudaram a penetração eletrônica em PETP, varian do a energia dos elétrons entre 10 e 50 KV. O valor do alcance ex trapolado para elétrons de 30 KeV encontrado foi 9µm. Porém deve mos lembrar que a densidade do PETP é 1,395 g/cm<sup>3</sup>, enquanto a do PVDF é em torno de 1,8 g/cm<sup>3</sup>, o que indica que para este ülti mo a penetração dos elétrons é menor. Finalmente, fazendo uso da relação(3), encontramos que o valor do alcance extrapolado é 8,8µm. Devemos lembrar ainda que, o espalhamento dos fotoelé trons não é unidirecional, então r é igual a uma fração do valor do alcance extrapolado. No efeito fotoelétrico, e quanto me nor a energia, a probabilidade de espalhamento do eletron maior em direções próximas à direção perpendicular da trajetória do foton incidente, portanto r deve ser bem menor que o alcance

extrapolado. Para ajustar os nossos resultados,  $\ddot{r}$  deve estar em torno de l  $\mu m$ .

#### 4.3- MEDIDAS DA CONDUTIVIDADE INDUZIDA

Relataremos a partir de agora, uma série de medidas de condutividade induzida em filmes finos de PVF<sub>2</sub>, realizadas em uma atmosfera de ar nas condições do laboratório. Apresentaremos medidas em função do tempo para diferentes campos, para diferentes ta xas de exposição, para diferentes espessuras de amostras e com diferentes contatos. No próximo capítulo apresentaremos medidas semelhantes, só que realizadas no vácuo.

As medidas de condutividade induzida são, geralmente, fei tas no vácuo para eliminar qualquer suspeita de condução através do ar ionizado. Porém, observamos, que medidas de corrente induzida no teflon FEP, com o mesmo sistema aqui usado, deram o mesmo resultado, independente da condição de pressão. Isto mostra que correntes de ionização no ar não devem interferir diretamente na medida. Para evitar possíveis fugas pela superfície da amostra, fi zemos algumas medidas com amostras contendo anel-de-guarda e não constatamos nenhuma diferença com as amostras sem anel-de-guar da. Temos estas garantias de que as correntes medidas em condi - ções ambientais são devidas ao transporte de carga no interior das amostras. No próximo capítulo mostraremos as diferenças entre as medidas obtidas no ar e as obtidas no vácuo.

### 4.3.1- RIC e DRIC

A figura 21 mostra um grāfico da evolução da corrente in duzida em função do tempo, para uma taxa de 280 R/s, e um cam

po aplicado  $E = 4.0 \times 10^4 \text{V/cm}$ . Na sequência da corrente induzida sob radiação, aparece a componente atrasada da corrente medida a partir do instante que se desliga a radiação.

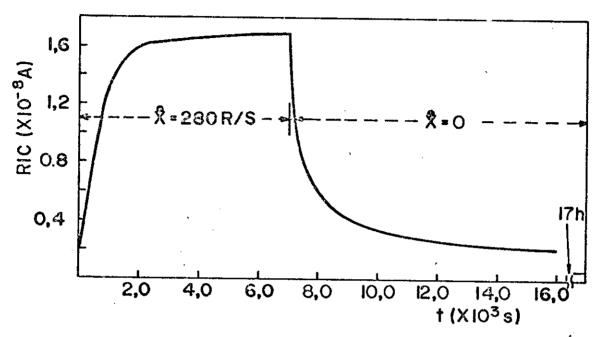


FIG.21 - Medida de correntes de RIC e DRIC no ar. Campo Aplicado  $E = 4.0x10^4 V/cm$ .

Pela figura se vê que a corrente induzida apresenta um "salto" no instante em que se aplica a radiação. Este salto apareceu em todas as medidas feitas, tanto no ar como no vácuo. No próximo capítulo trataremos dele. Em seguida, há um crescimen - to linear da corrente, até aproximadamente 1.000 segundos. A partir daí, o crescimento é cada vez mais lento, até que depois de 6.000 segundos do início da medida, a corrente atinge um valor estacionário. O valor estacionário da corrente , nesta medida é  $T_{\rm E} = 1,68 \times 10^{-8} {\rm A}$ , que corresponde a uma condutividade  $\sigma = 3,36 \times 10^{-14} \Omega^{-1} {\rm cm}^{-1}$ . Este valor mostra que a corrente aumentou

aproximadamente 20 vezes, devido a incidência de radiação.

Depois de desligada a radiação, a condutividade induzida não desaparece instantaneamente, mas persiste por muito tem po. Da figura vemos que ela cai rapidamente nos primeiros segundos após a interrupção da radiação, e posteriormente passa a cair cada vez mais lentamente. Mesmo depois de 17 horas a condutividade induzida persiste, e vale  $6.2 \times 10^{-10} A$ .

A figura 22 mostra a queda da DRIC com o tempo num gráfico log-log. É visível, neste gráfico, que há duas retas com in clinações diferentes. No intervalo de tempo, entre 30 a 500 se gundos, a inclinação vale -0,10; e a partir de 1.400 segundos , até o final da medida, em 60.000 segundos, a inclinação é -0,48.

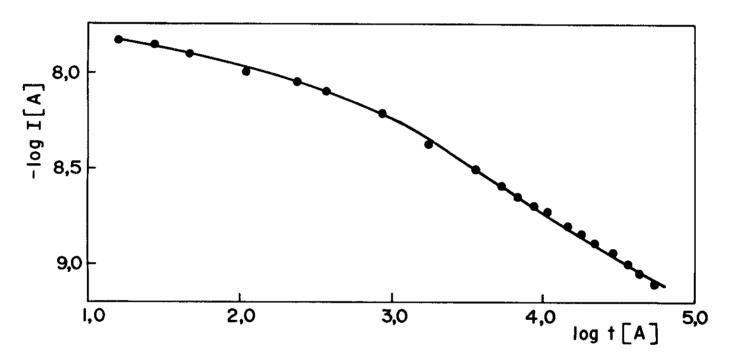


FIG. 22 - I (DRIC) vs. Tempo em escala dupla logaritmica.

Para verificar o efeito da polaridade do campo aplica - do nas medidas de RIC, fizemos duas medidas na mesma amostra, com  $\dot{X}=280$  R/s, com intensidade do campo  $E=4.0 \times 10^4 \text{V/cm}$ , porém com polaridade invertida. Numa medida aplicamos a polaridade positi-

va no eletrodo voltado para o feixe de radiação; e na outra medida, neste eletrodo, foi aplicado o polo negativo da fonte. O resultado dessas medidas é mostrado no gráfico 23. Pelo resultado fica provado que a condutividade induzida não sofre influência da polaridade do campo aplicado. Esta medida mostra também, que é possível obter boa reprodutibilidade de resultados com a mesma amostra. O intervalo de espera entre essas medidas foi 48 horas.

Ao se iniciar uma medida de RIC poucos minutos de haver terminado outra medida, a corrente atinge o valor estacioná - rio, observado na medida anterior em poucos minutos. É necessário, portanto, um tempo de espera em torno de dois dias entre uma medida e outra para voltar ao estado inicial e se obter a repetitividade dos resultados. Apesar desta propriedade que a amos tra apresenta, é muito difícil obter várias medidas com a mes - ma amostra sem se observar alguma alteração no comportamento da condutividade induzida.

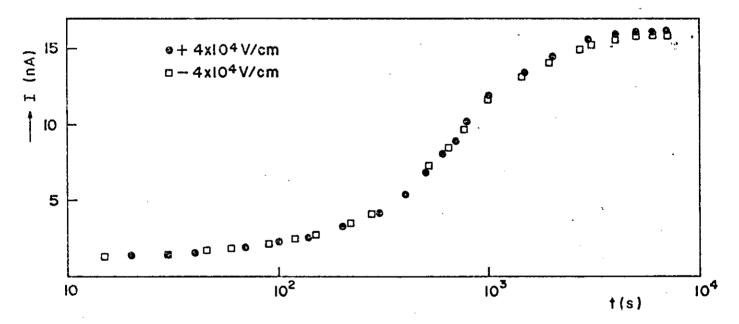


FIG.23 - I(RIC) Versus logaritmo do tempo para campos de mesma intensidade e de polaridade contrária.  $\dot{X}$  = 280 R/s.

## 4.3.2- RIC COM DIFERENTES ELETRODOS - EFEITO DE INTERFACE

Pode-se suspeitar que fotoelétrons são produzidos nos eletrodos e injetados na amostra. Para verificar isto, realiza mos medidas da corrente induzida em amostras com eletrodos de alumínio e eletrodos de ouro com espessuras em torno de 1.000 Å. A figura 24 mostra a diferença entre as duas medidas. A corren te através da amostra evaporada com ouro foi, em todo instante , superior. Os valores de corrente estacionária foram para amos tra com ouro  $I_E = 2\,,09\times10^{-8} A$ ; para a amostra evaporada com alumínio,  $I_E = 1\,,6\times10^{-8} A$ . O campo aplicado em ambas medidas foi  $4\,,0\times10^4 V/cm$  e a taxa de radiação 280 R/s.

W.L.Chadsey estudou a ocorrência de carga espacial em polietileno injetadas do contato de ouro, devido à incidência de radiação X e γ. Além de gerar carga espacial, numa região próxi ma à interface com o eletrodo, este efeito aumenta a condutividade induzida no material nesta região.

Nas amostras evaporadas com alumínio este efeito se e - xiste é muito pequeno, já que a densidade do Alumínio é muito pró xima da densidade do PVF2. Quer dizer que numa determinada dis - tância do eletrodo injetor, o número de elétrons secundários que ali chegam, deve ser quase igual ao número de fotoelétrons ali ge rados. Desta forma o contato de alumínio até "ajudaria" a uniformi dade da condutividade induzida no interior da amostra. O mes - mo não acontece quando o contato é de ouro, pois a densidade de massa do ouro é muito maior que do PVF2. Quer dizer que numa de - terminada distância do eletrodo, o número de elétrons secundá - rios, originados do ouro, que chegam é muito maior que os que saem por interação fotoelétrica gera-se assim carga espacial.

Fizemos algumas medidas variando a espessura do conta - to do eletrodo de ouro evaporado. O resultado mostrou que a cor-

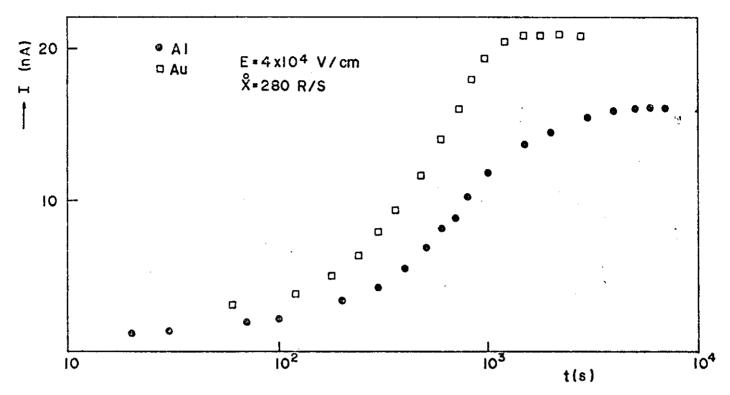


FIG.24 - I(RIC) versus logarítmo do tempo para amostras com diferentes tipos de eletrodos.

rente induzida aumentava com o aumento da espessura da camada de ouro, indicando que há um aumento na taxa de radiação devido a maior produção de secundários. Medidas semelhantes foram feitas com contatos de alumínio e não se observou nenhuma diferença nas medidas.

### 4.3.3- RIC PARA DIFERENTES CAMPOS

A figura 25 mostra medidas de correntes induzidas em função do tempo, num gráfico monolog, com  $\dot{x}=280$  R/s, para diferentes campos. Os campos foram:  $7.5 \times 10^3 \text{V/cm}$ ,  $2.25 \times 10^4 \text{V/cm}$ ,  $3.0 \times 10^4 \text{V/cm}$  e  $4.0 \times 10^4 \text{V/cm}$ . As medidas com os três menores campos, foram feitas com a mesma amostra. A medida com o major campo foi

feita para uma amostra diferente. Fizemos tentativas de realizar varias medidas com uma mesma amostra, mas apos três medidas, observou-se modificações irreversíveis nela.

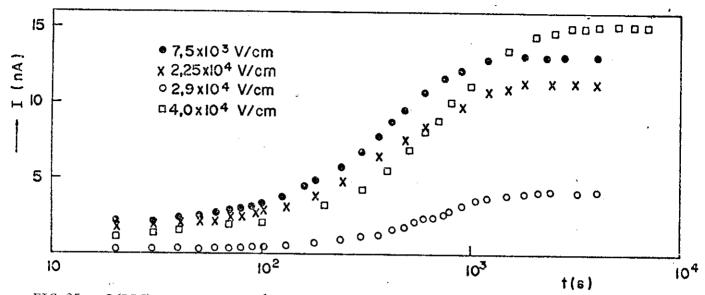


FIG.25 - I(RIC) versus logaritmo do tempo para diferentes campos. Os pontos •, x,o para mesma amostra. n para amostra diferente.

Comparando as medidas, observou-se que as realizadas com a mesma amostra são bastante semelhantes. Elas não se cruzam, e o tempo que levam para alcançar o valor estacionário da corrente é o mesmo. Já a medida com a amostra diferente, apesar de estar sob o efeito do maior campo, apresenta, para tempos inferiores a 1400 segundos, correntes menores que correntes medidas em campos menores. Esta curva cruza duas outras. Em 600 segundos cruza a medida feita com campo de 2,25x10 V/cm e em 1.400 segun dos a medida sob campo de 3,0x10 V/cm. O tempo que ela demora para atingir o estado estacionário também é maior.

Numa outra medida de corrente induzida versus o tempo , variamos o campo quando a corrente se encontrava no valor esta - cionário. O resultado é apresentado na figura 26. O interva - lo de variação do campo foi de  $7.5 \times 10^3 \text{V/cm}$  até  $4.0 \times 10^4 \text{V/cm}$ . E verificou-se que a corrente estacionária varia linearmente com

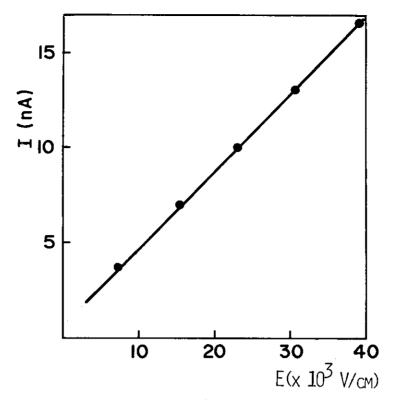


FIG.26 - I(RIC) versus campo

o campo neste intervalo. Os pontos colocados próximos e acima da curva são os valores estacionários extraídos da figura 25 para os três menores campos, e realizados com a mesma amostra. Vê-se claramente que por eles passa uma reta paralela à traçada. Isto mostra que a variação com o campo independe dos processos de medida. Consideramos dois procedimentos:

Procedimento 1 - Faz-se uma só medida da RIC e se va - ria o campo no estado estacionário. Procedimento 2 - Faz-se vá - rias medidas de RIC, uma para cada campo. O ponto abaixo da reta traçada, para campo de  $4.0 \times 10^4 \text{V/cm}$ , é também obtido da figura 25, só que para amostra diferente.

Da figura 26, extrai-se a seguinte relação,

$$I_{E} = 4,0 \times 10^{-13} V \tag{10}$$

Considerando um intervalo maior de campo, a relação continua linear, mas não se consegue uma coerência tão grande entre os valores obtidos, como mostra a figura 27. Nesta figura é traçado um gráfico log  $I_E$  x log E, num intervalo de campo entre 7,5x10 $^3$ V/cm a 3,0x10 $^5$ V/cm.

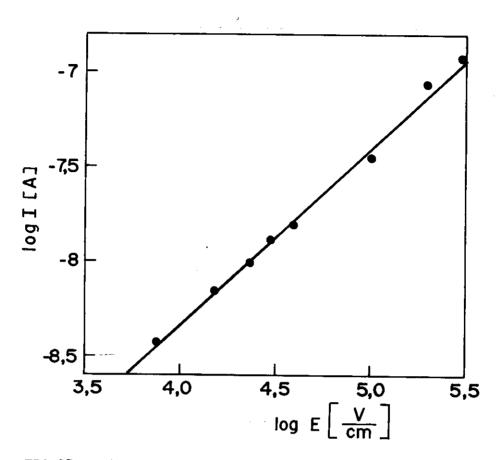


FIG.27 - I(RIC) versus campo em escala dupla logarítmica.

## 4.3.4- RIC PARA DIFERENTES TAXAS DE RADIAÇÃO

A figura 28 mostra um gráfico contendo duas medidas de corrente induzida para diferentes taxas de radiação, 280 R/s e 510 R/s. Naturalmente, a condutividade da medida com a taxa mais alta foi maior. As duas medidas foram feitas com a mesma amostra

Medidas realizadas, variando a taxa de radiação quan - do a corrente induzida estava estacionária, são mostradas na figura 29. Vemos duas curvas, I e II. A curva I representa os dados obtidos com uma amostra com contato de alumínio, e a curva II com contato de ouro. Os dois pontos marcados em cruz, repre -

sentam os valores estacionários mostrados na figura 28.

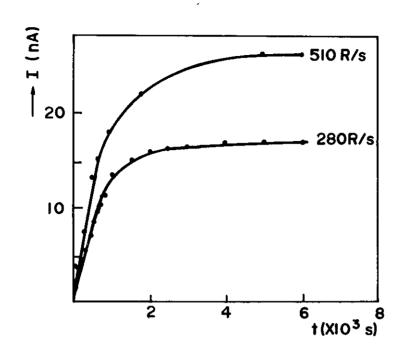


FIG.28 - I(RIC) versus tempo para dois valores de taxa de exposição.

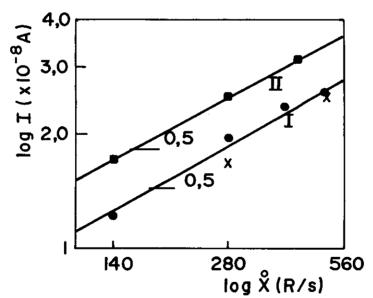


FIG.29 - I(RIC) versus X em escala dupla logarítmica. I-Amostra com contato de Al; II-Amostra com Au.

Os pontos x tirados da fig.28.

Da figura  $logI_E$  x  $log \overset{\bullet}{X}$  , tiramos a seguinte relação ,

$$I = K \dot{X}^{0,5}$$
 (11)

onde K é uma constante que depende do tipo de eletrodo usado.

### 4.3.5- RIC COM APLICAÇÃO INTERMITENTE DO CAMPO

Uma dúvida que sempre está presente quando se mede a condutividade induzida, é se a sua variação no tempo não depende de algum efeito de polarização provocada pelo campo eletrico. eliminar esta dúvida realizamos duas medidas com a mesma amostra, sob mesma taxa de radiação. A primeira medida foi realizada com o campo aplicado continuamente sobre a amostra, e a segunda medida , com o campo aplicado intermitentemente. O resultado é mostrado figura 30. Os pontos da segunda medida, mostrados na figura, ső era anotado depois de alguns minutos de se ter aplicado o campo pois foi necessário esperar que o transiente da corrente de Absorção Dielétrica caisse bastante, mesmo assim não foi possível eli miná-lo totalmente, já que para isso seria necessário esperar muito mais tempo o que prejudicaria a medida. O fato dos pontos in termitentes aparecer acima da curva continua está, portanto đe acordo com o procedimento experimental.

O resultado foi contundente mostrando que a variação da condutividade induzida depende única e exclusivamente da interação da radiação com o material.

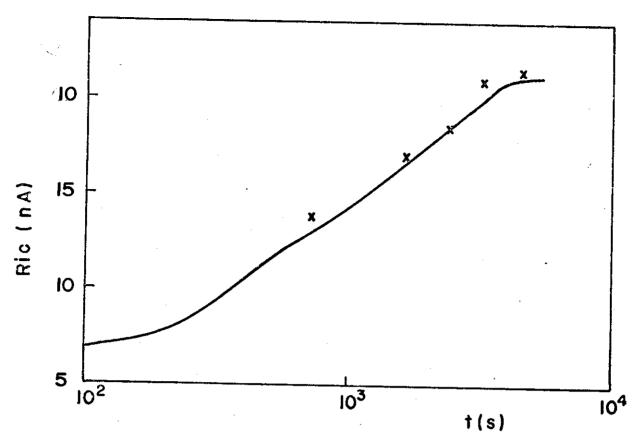


FIG.30 - I(RIC) versus logaritmo do tempo. Curva continua para campo continuamente aplicado. Pontos para campo intermitente.  $E = 4.0 \times 10^4 \text{ V/cm}$ .

# 4.3.6- RIC PARA DIFERENTES ESPESSURAS DE AMOSTRAS

Realizamos medidas da RIC sob mesmo campo e mesma taxa de radiação, em amostras de PVF2 de diferentes espessuras. Na figura 31, aparecem três medidas feitas com amostras de  $12\,\mu\text{m}$  ,  $25\,\mu\text{m}$  e 60  $\mu\text{m}$ , com contatos de alumínio, sob E =  $4.0\,\text{x}10^4\,\text{V/cm}$  e  $\dot{\text{X}}$  = 280 R/s. A medida feita com a amostra de  $12\,\mu\text{m}$  é muito semelhante às obtidas com amostras de  $25\,\mu\text{m}$ , como mostra a figura . Já a medida feita na amostra de  $60\,\mu\text{m}$ , mostrou diferenças. Nesta última, os valores de correntes para tempos baixos são concordantes com as anteriores, porém já a partir de 100 segundos nota-se que a corrente é superior à das outras medidas .

2.500 segundos as correntes das duas primeiras amostras jã alcançaram um valor estacionário, em torno de  $1.6 \times 10^{-8} A$ , enquanto que para a de  $60 \, \mu m$  ela continua a subir, e sõ vai apresentar uma tendência a atingir um valor constante em 5.500 segundos, quando registra  $I = 4.2 \times 10^{-8} A$ .

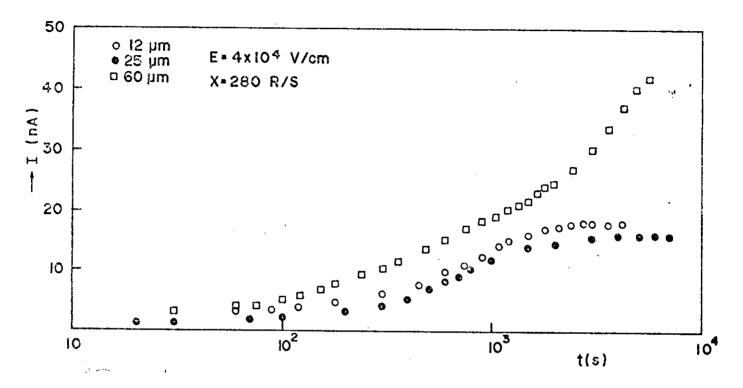


FIG. 31 - I(RIC) versus logaritmo do tempo para diferentes espessuras.

## 4.3.7- DRIC PARA DIFERENTES CAMPOS

Mostramos na figura 25, medidas de RIC para diferentes campos. Para cada uma dessas medidas, graficamos as respecti - vas componentes atrasadas num gráfico log I x log t. O resultado é mostrado na figura 32. Todas as medidas mostram um comportamen - to semelhante, que independe do campo. Como na medida mostrada na figura 22, elas apresentam dois trechos lineares no gráfico log-log. As inclinações são próximas às encontradas no gráfico 22.

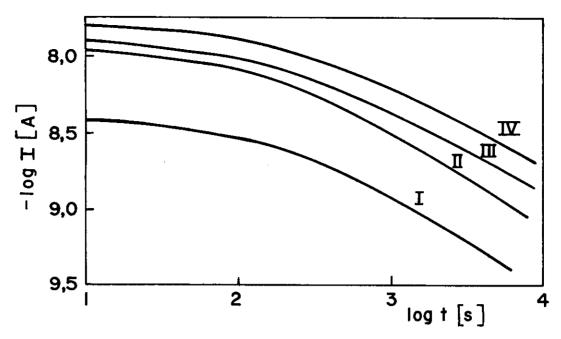


FIG.32 - I(DRIC) versus tempo em escala log-log, em diferentes campos. I) E =  $7.5 \times 10^3 \text{V/cm}$ ; II)E =  $2.25 \times 10^4 \text{V/cm}$ ; III)E =  $3.0 \times 10^4 \text{V/cm}$ ; e IV)E= $4.0 \times 10^4 \text{V/cm}$ .

Dos gráficos podemos escrever a seguinte relação empíri-

$$I = K_{1}(E)t^{-0,10} P/ 10 s \le t \le 100 s$$

$$e (12)$$

$$I = K_{2}(E)t^{-0,50} P/ t > 1500 s$$

onde  $K_1(E)$  e  $K_2(E)$  são constantes que dependem do campo aplicado.

#### CAPÍTULO V

## CONDUTIVIDADE INDUZIDA NO VÁCUO

No capítulo anterior apresentamos uma série de medidas da RIC realizadas em uma atmosfera de ar. Neste capítulo mos - traremos outra série de medidas semelhantes, porém realizadas no vácuo. Chamaremos a atenção para as diferenças que aparecerão en tre as medidas realizadas nestas duas condições. No Capítu - lo III foram verificadas diferenças entre medidas de corren - tes de Absorção Dielétrica feitas no ar e no vácuo, o que mos - tra que a influência da difusão de ar para o interior da amos - tra altera o seu comportamento elétrico.

A figura 33 mostra as medidas de RIC no ar (I) e no vácuo (II), para um campo  $E = 10^4 \text{V/cm}$ , e  $\dot{\text{X}} = 280 \text{ R/s}$ . Observa -- se que a corrente medida no ar é superior desde o início , e alcança um valor estacionário  $I = 7,9 \times 10^{-9} \text{A}$  depois de aproximadamente 5.000 segundos. Neste tempo a corrente medi -- da no vácuo é igual a 3,5 $\times 10^{-9} \text{A}$ , porém não cessa de subir.

As diferenças mais visíveis entre estas duas medidas, são portanto: a) A taxa de crescimento da corrente nos primei - ros 1.000 segundos é maior no ar que no vácuo; b) a RIC no ar é maior durante todo o tempo de medida (em torno de 10<sup>4</sup>s); c) A RIC no vácuo é sempre crescente, enquanto que no ar, em 5.000 segundos, ou mesmo antes, ela atinge um valor constante.

Outras diferenças importantes serão apresentadas ao longo deste capítulo.

### 5.1- RIC e DRIC

Na Figura 34 mostramos uma medida da corrente induzi - da, seguida de sua componente atrasada. Esta medida foi realiza

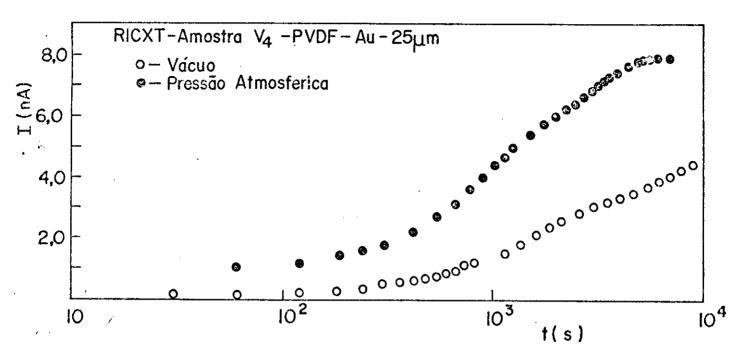


FIG.33 - I(RIC) versus logaritmo do tempo. A medida com pontos cheios realizadas no ar; A medida com pontos vazios no vácuo.  $E = 1.0 \times 10^4 \text{V/cm}$ .

da com campo E =  $4.0 \times 10^4 \text{V/cm}$  e  $\dot{\text{X}}$  = 280 R/s. Como nas medidas realizadas no ar, observa-se um abrupto crescimento da corrente no instante em que se aplica a radiação. A este valor inicial da corrente denominaremos  $I(0^+)$ . O valor de  $I(0^+)$  no vácuo é  $7.0 \times 10^{-10} \text{A}$ , enquanto que no ar é  $2.0 \times 10^{-9} \text{A}$  (ver figura 21).

A partir de  $I(0^+)$  a corrente sobe linearmente durante a proximadamente 650 segundos, e a partir daí continua subindo mais lentamente. Mais adiante mostraremos que  $I(0^+)$  e o tempo em que a subida é linear dependem do campo aplicado.

Desligamos a taxa de radiação depois de 14500 segundos e registramos a corrente devido a componente atrasada da condutivida de induzida. Nos instantes iniciais (abaixo de 1 segundo), a cor-

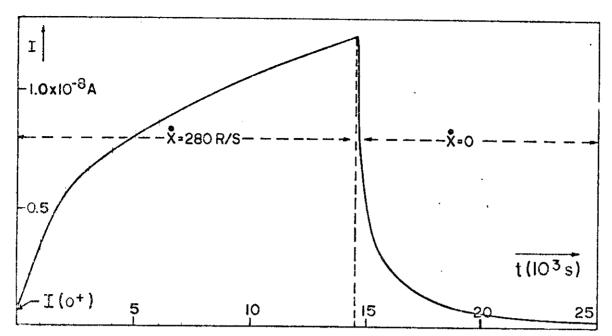


FIG.34 - Medidas de correntes de RIC e de DRIC versus o tempo para  $E = 4.0x10^4 V/cm$ .

rente caiu violentamente, mas ve-se que a velocidade de queda diminuiu com o tempo. A corrente no instante em que se desligou a radiação valia  $1.2 \times 10^{-8} \text{A}$ , e depois de aproximadamente 10.000 se gundos, registrava o valor de  $2.5 \times 10^{-9} \text{A}$ . A DRIC no vácuo caiu mais rapidamente que no ar, como mostra a comparação das figura 34 e 21.

## 5.2- RIC PARA DIFERENTES CAMPOS

A figura 35 mostra uma série de medidas realizadas com a mesma amostra. Cada uma delas foi realizada com o campo escri - to ao lado da curva, e todas sob a taxa  $\dot{X}=280$  R/s. Em todas as medidas não se observou nenhum indício de aproximação à um valor estacionário. No pequeno gráfico I versus t, contido dentro da figura 35, traçamos os primeiros 500 segundos da medida realiza - da com o campo de  $10^5 \text{V/cm}$ . O valor de  $I(0^+)$  para esta medida é



 $1,35 \times 10^{-9} A$ , e neste trecho a subida é perfeitamente linear.

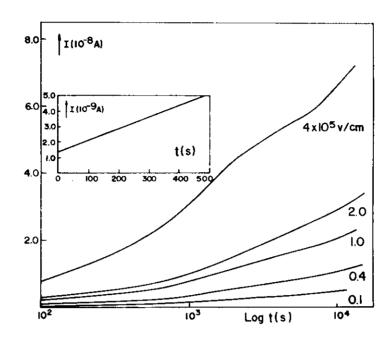


FIG.35 - Medidas de I(RIC) versus logarítmo do tempo para diferentes campos . No quadro aparece Ixt para medida com  $E = 1.0 \times 10^5 V/cm$ .

Na figura 36 traçamos os mesmos resultados num gráfico de escala dupla logarítmica. Observa-se que entre 500 segundos e aproximadamente meia-hora, a corrente apresenta um crescimen — to proporcional a  $t^m$ , onde m vale 0,6 para os campos da ordem de  $10^5 \text{V/cm}$ , e aumenta para campos mais baixos, valendo 0,94 — para E =  $10^4 \text{V/cm}$ . Acima de 2.000 segundos, até aproximadamente 10.000 segundos, há uma variação no crescimento da corrente que — passa obedecer uma nova relação com o tempo,  $\text{Iat}^n$ , onde oscila em torno do valor 0,35.

A figura 37 mostra um gráfico log I versus log E, com os valores de I extraídos do gráfico anterior para t =  $10^4$ s. O resultado mostra que a corrente varia sub-linearmente com o campo,

obedecendo a seguinte relação,

$$I = K E^{0,75}$$
onde
$$-12$$

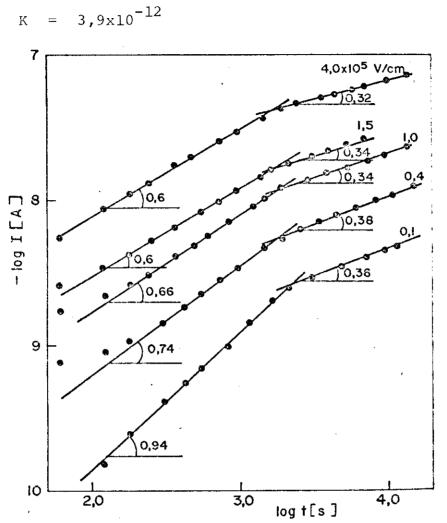


FIG.36 - Medidas Ixt em escala log-log para diferentes campos.

Podemos verificar a dependência da corrente induzida com o campo por outro processo. Iniciamos uma medida com um determinado valor de campo, e depois de algum tempo variamos o campo e registramos os valores de I para diferentes campos aplicados. Este tipo de medida é esquematizado na figura 38. No capítulo anterior utilizamos este processo, porémaquiaparece uma dificuldade porque a corrente não atinge um valor estacionário. E a cada variação do campo aparece um transiente de corrente devido a corrente de Absorção Dielétrica que leva algum tempo para se tornar des

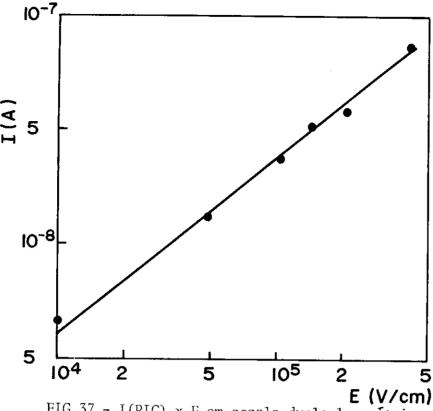


FIG.37 - I(RIC) x E em escala dupla logaritmica.

prezivel. E durante este mesmo tempo, já houve um aumento na cor rente induzida. Mas por extrapolação das correntes no tempo, obtivemos alguns resultados, que se não foram precisos, pelo menos indicaram que a corrente induzida varia mais que linearmente com campo. Este resultado não é o mesmo obtido na figura 37.

Aqui aparece outra diferença entre as medidas realiza das no ar e no vácuo. Os resultados que mostram a variação da corrente induzida com o campo, no ar, independem do processo como foi feita a medida, como mostra a figura 26.

# 5.3- RIC PARA DIFERENTES VALORES DA TAXA DE EXPOSIÇÃO

O fato de a corrente induzida estar sempre aumentando com o tempo, dificulta também a medida da sua dependência com a de radiação. Realizamos uma medida da corrente induzida no tempo , para um campo E =  $10^5$  V/cm. Iniciamos a medida com  $\dot{X}$  = 140 R/s, depois de 10 segundos aumentamos a taxa para 280 R/s. Logo que corrente começou a subir quase paralelamente à subida que apresen

tava com a taxa anterior, aumentamos a taxa para 420 R/s. Este pro

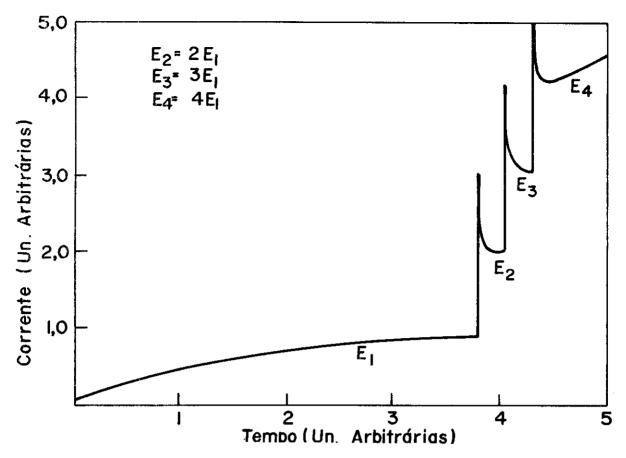


FIG.38 - Esquema da medida com variação de campo.

cedimento foi repetido mais uma vez, aumentando-se a taxa para 560 R/s. A figura 39 mostra em esquema desta medida.

No fim da medida, já se havia passado mais de 25.000 se - gundos do seu início. Fizemos então a extrapolação de todas as medidas das diferentes taxas para t = 26.000 segundos. E com estes valores de correntes, traçamos o gráfico de I versus X, mostran - do na figura 40.

Na figura vê-se que a dependência da corrente com a taxa de exposição é linear, e obedece à relação,

$$I = 2,32 \times 10^{-10} \text{X} \tag{14}$$

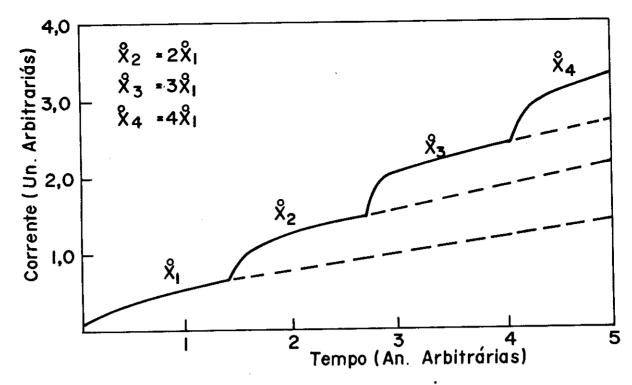
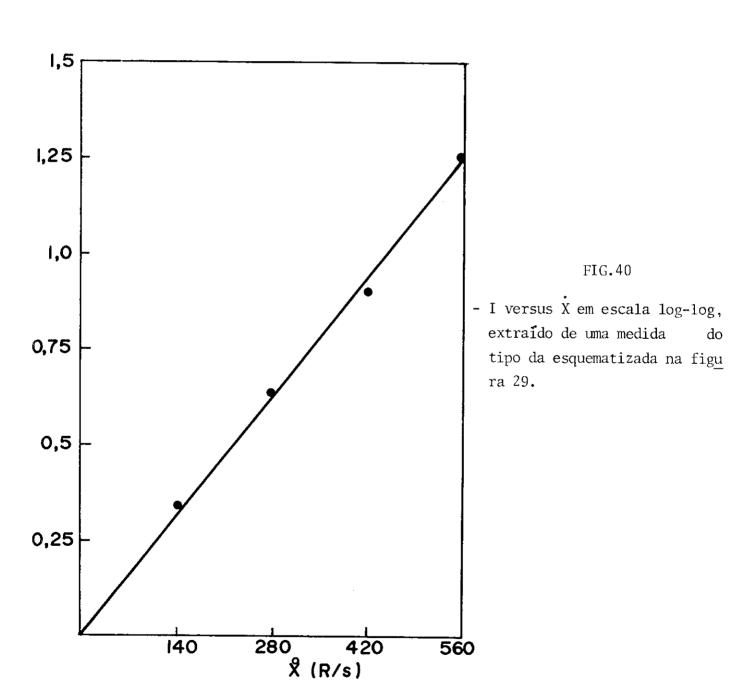


FIG.39 - Esquema da medida com variação de  $\dot{\rm X}$ 



Econtramos outra diferença com as medidas realizadas no ar, pois no ar a corrente induzida varia com a raiz quadrada de X.

## 5.4- RIC COM APLICAÇÃO INTERMITENTE DO CAMPO

A figura 41 mostra num gráfico de corrente versus loga - rítmo do tempo, uma comparação entre uma medida da corrente induzida com aplicação contínua do campo, e uma medida com a aplica - ção intermitente do campo, na mesma amostra. A intensidade do campo nesta medida foi igual a  $10^4 \text{V/cm}$ , e a taxa de radiação igual a 280 R/s.

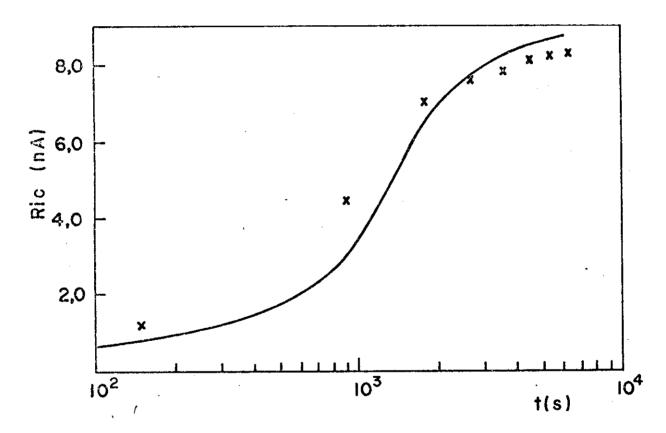


FIG.41 - I(RIC) x logaritmo do tempo. Curva continua com campo continuamente aplicado. Pontos com campo intermitente.  $E = 10^4 \text{ V/cm}$ .

Devido a semelhança entre os resultados, podemos con - cluir que a evolução temporal da condutividade induzida não deve

depender, ou depende muito pouco, do campo externo aplicado. Seu comportamento é, portanto, determinado pela radiação ionizante.

A comparação das medidas com campos contínuo e intermitente no ar, levou à mesma conclusão que no vácuo.

## 5.5- MEDIDAS DE $I(0^+)$

O salto inicial da corrente induzida, I(0<sup>+</sup>), é um efeito interessante que apareceu infalivelmente em todas as medidas que realizamos, tanto no ar como no vácuo. Como já dissemos anteriormente, ele é maior no ar.

Na figura 42, mostramos a variação de  $I(0^+)$  com o campo aplicado. No intervalo de campo que vai de zero a  $2.0 \times 10^5 \text{V/cm}$ , a variação foi linear mostrando a seguinte relação empirica.

$$I(0^{+}) = 6.0 \times 10^{-15} E \tag{15}$$

Linear também é a relação de  $I(0^+)$ com a taxa de radiação X, como mostra a figura 43. A relação tirada deste gráfico é,

$$I(0^{+}) = 2,14 \times 10^{-12} \text{ X}$$
 (16)

## 5.6- EXCESSO DE CORRENTE SOB RADIAÇÃO

O processo convencional de medida da condutividade induzida, é realizado primeiro se aplicando um campo na amostra, e só depois de aproximadamente 30 minutos, quando a corrente de Absorção já está bem pequena, se aplica a radiação. Se mudar - mos o procedimento e, primeiro irradiarmos a amostra em curto - circuito, e só depois de algum tempo aplicarmos a tensão, iremos

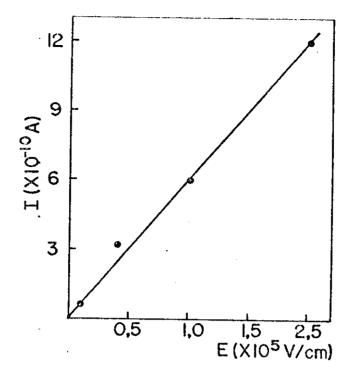
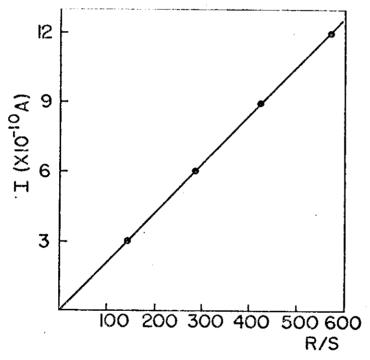


FIG.42 -  $I(O^{\dagger})$  (RIC) versus campo aplicado



 $FIG.43 - I(O^{\dagger})(RIC)$  versus taxa de exposição aplicada.

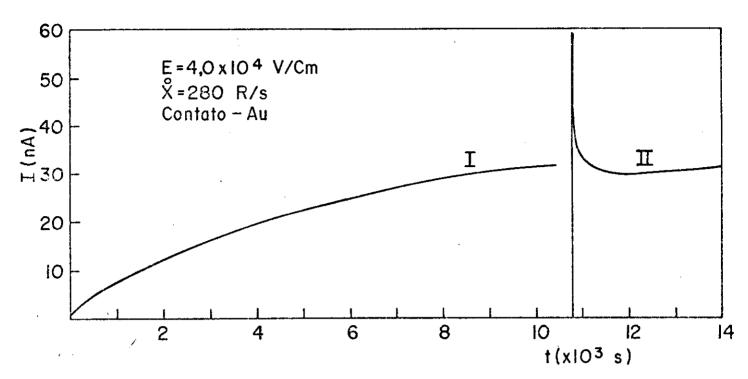


FIG.44 - I(RIC) versus o tempo. I- Radiação e campo aplicado durante toda a medida. II- Radiação aplicada desde t=0, e campo aplicado a partir de t = 10.800 s.

medir a corrente devido a condutividade induzida só depois que o transiente da corrente de Absorção Dielétrica praticamente tiver desaparecido. O valor registrado da corrente induzida será o mes mo encontrado pelo procedimento convencional, como mostra a figura 44. Em ambos os procedimentos, a origem do tempo é tomada no instante em que se aplica a radiação.

A figura 45 mostra uma medida "não-convencional" feita com uma amostra com contato de ouro. Primeiro medimos, como mos - tra a figura, as correntes de carga e descarga da Absorção Dielétrica para um campo  $E = 4.0 \times 10^4 \text{V/cm}$ . Em seguida irradiamos a amostra em curto-circuito com  $\dot{X} = 280$  R/s, durante três horas. Depois

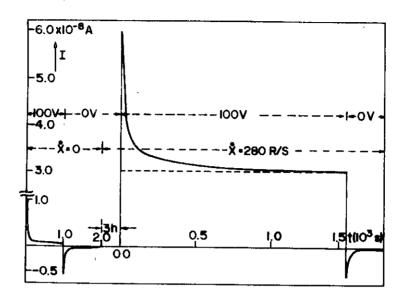


FIG.45 - I(RIC) versus o tempo. Primeiro foi medida a carga e a descarga da Absorção Dielétrica, depois a amostra foi irradiada 3 horas em curto, aplicou-se o campo durante algum tempo, e novamente curto-cir - cuitou-se a amostra, medindo a descarga.

deste tempo, aplicamos novamente o campo  $E = 4.0 \times 10^4 \text{V/cm}$ , registramos o transiente da Absorção Dielétrica que aparece superposto à corrente induzida, e depois de 25 minutos, quando o transiente praticamente desaparece, obtém-se a medida da corrente induzida.

O que se observa nesta medida, é que a corrente de Ab - sorção Dielétrica sob radiação é muito maior que a corrente de Absorção medida sem radiação. Na sequência desta medida, curto - circuitamos a amostra ainda sob radiação, e a corrente de des - carga registrada é igual à medida em uma amostra polarizada sem radiação.

A título de comparação, calculamos as cargas por integração das correntes de Absorção para medidas sem irradiação (Q<sub>1</sub>) e para medidas sob radiação (Q<sub>2</sub>). Os valores foram Q<sub>1</sub>  $\simeq$  6,7x10<sup>-7</sup>C e Q<sub>2</sub>  $\simeq$  3,0x10<sup>-6</sup>C.

Na figura 46, mostramos curvas de correntes de Absorção sob radiação divididas pelo campo aplicado versus o tempo, diferentes campos e diferentes tempos de aplicação da radiação na amostra curto-circuitada. Os valores de correntes tomados estão subtraídos dos valores das correntes de Absorção para medi das em amostras polarizadas sem radiação. As curvas I, II e foram realizadas com o mesmo campo,  $E = 2.0 \times 10^5 \text{V/cm}$ , mas para tem pos de irradiações diferentes. Para a curva I o tempo de radia ção foi 9.600 s, que corresponde a uma exposição igual a 2,7x106R, nesta medida a carga integrada da corrente no tempo foi aproximadamente igual a  $7.5 \times 10^{-5}$ C. Para a curva II, o tempo de radia ção foi de 4.200s, dando uma exposição igual a 1,18x10<sup>6</sup>R e uma car ga integrada  $Q \simeq 4.3 \times 10^{-5}$  C. E finalmente para a curva IV, o tem po de radiação foi 900 segundos, com  $X = 2.5 \times 10^5 R$ , e Q  $\simeq 3.1 \times 10^{-7} C$ . O resultado mostra claramente, que a carga integrada da corren te de Absorção sob radiação, aumenta com a exposição da radia ção, mas parece que tende a uma saturação. As curvas I, III е V, são medidas realizadas com aproximadamente o mesmo tempo de radiação sobre a amostra em curto-circuito, que da  $X \simeq 2.7 \times 10^6 R$ mas para campos diferentes. A curva III foi realizada sob um campo aplicado igual a  $4.0 \times 10^4 \text{V/cm}$ , e a V com E =  $4.0 \times 10^3 \text{V/cm}$ . Para III, a carga integrada da corrente de Absorção foi Q = 3,0x10<sup>-6</sup>C, en quanto que para V,  $Q \simeq 3.0 \times 10^{-8}$  C. Observa-se portanto, que a carga integrada da corrente de Absorção sob radiação varia com o quadrado do campo elétrico aplicado.

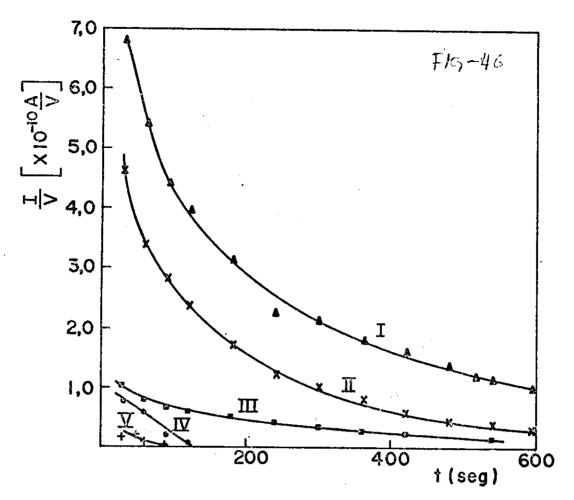


FIG.46 - I/V versus o tempo. I  $\tilde{e}$  a corrente em excesso.

## 5.7- RIC EM ATMOSFERA DE N2

As medidas de RIC no ar e no vácuo, como já foi mostrado, são muito diferentes. As diferenças principais foram descritas no início deste capítulo. Como já foi dito nesta tese, suspeitou - se que nas medidas de RIC em uma atmosfera de ar, podia ocorrer correntes de fuga devido à ionização do ar. Uma medida que pode afas tar definitivamente está suspeita, é a medida de RIC numa atmos - fera de N2, cuja densidade está próxima a do ar. A figura 47, mos tra duas curvas de correntes induzidas. A curva I é realizada no vácuo, enquanto que a curva II é de uma medida realizada em uma atmosfera de N2. Observa-se que o crescimento inicial de ambas é semelhante, e bem diferente do crescimento inicial observado nas

medidas realizadas no ar, que apresenta uma inclinação bem maior no trecho de crescimento linear com o tempo. As curvas I e II não atingem um valor estacionário, mas continuam a crescer ainda para tempos superiores a 6.000 segundos, apesar de que o crescimento da RIC no vácuo ser maior. Este resultado é importante , pois mostra que o comportamento das medidas de correntes induzidas devem sofrer fortes alterações devido à difusão de ar dentro da amostra, tal como aconteceu nas medidas de corresntes de Ab sorção Dielétrica relatadas no capítulo III.

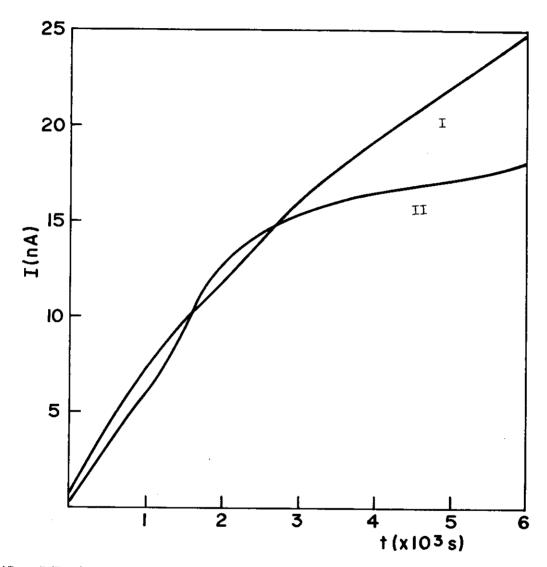


FIG.47 - I(RIC) versus o tempo. I) Medida realizada no vácuo; II) Medida realizada em uma atmosfera de nitrogênio.

## 5.8- MEDIDAS DE DRIC

Medidas da componente atrasada da corrente induzida pela radiação, são mostradas num gráfico log I versus log t, na figura 48. As três curvas apresentadas (I,II e III) foram feitas com a mesma amostra, e cada medida foi precedida de uma medida de corrente induzida, durante aproximadamente 10 segundos.

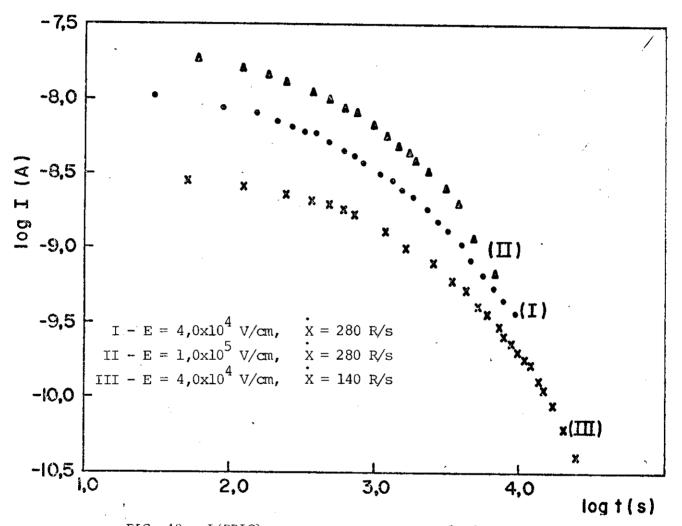


FIG. 48 - I(DRIC) versus o tempo em escala log-log.

A curva I foi realizada com campo aplicado  $E = 4.0 \times 10^4 \text{V/cm}$  e taxa de radiação previamente aplicada, igual a 280 R/s. A curva II, com  $E = 10^5 \text{V/cm}$  e  $\dot{X}$  previamente aplicado igual a 280 R/s.  $E = 4.0 \times 10^4 \text{V/cm}$  e  $\dot{X} = 140 \text{ R/s}$ .

Em todas as três curvas, observa-se que o decaimento da DRIC no tempo é mais acentuado que os decaimentos observados no

ar (Ver figura 32).

Estes resultados apresentam um fato interessante. A taxa de radiação que foi utilizada na medida I e é o dobro da utilizada na medida III, o campo foi o mesmo, portanto a corrente induzida atrasada em I deve ser sempre maior. Realmente, ela come ça bem acima que a III, porém cai mais rapidamente, e depois de a
proximadamente 10 segundos de desligada a radiação ela cruza a
curva III, e se torna menor. O mesmo acontece com as curvas I e
II, que foram realizadas com a mesma taxa de radiação, mas com
campos diferentes. A curva II, realizada com campo maior, ini cia o decaimento com correntes mais elevadas que a curva I, porém
ela cai mais rapidamente, e em 8.000 segundos depois de desligada
a radiação ela cruza a curva I, e a partir daí passa a ser menor.

As curvas de DRIC parecem ter o seguinte comportamen - to: Quanto maior é a corrente inicial da DRIC, mais rápida será a sua queda no tempo, proporcionando então, cruzamentos nas cur - vas de correntes em tempos próximos a 10<sup>4</sup> segundos.

#### 5.9- OUTROS RESULTADOS

Apresentaremos, neste tópico, alguns resultados que aju darão na compreensão dos efeitos envolvidos nas medidas da RIC. Alguns resultados servirão para eliminar hipóteses, enquanto que outros ajudarão a fortalecer hipóteses.

## 5.9.1- TRATAMENTO TÉRMICO NAS AMOSTRAS

Realizamos antes de algumas medidas, ou entre uma e outra medida de corrente induzida, um tratamento térmico nas amos tras de PVF2, com o objetivo de verificar uma possível altera ção nas medidas, ou uma melhora na sua repetitividade. Os aqueci-

mentos foram realizados em temperaturas próximas a 100°C, durante duas horas.

Não constatamos nenhuma modificação nos resultados devido à este tratamento. Ao se aquecer uma amostra que não reproduzia mais os resultados obtidos, não consequimos recuperála. Isto mostra que o tratamento térmico não elimina a modificação causada pela radiação.

#### 5.9.2- EFEITO DA TEMPERATURA NA MEDIDA DA RIC

Ao irradiarmos a amostra, boa parte da energia absorvida pela amostra deve ser transformada em calor. E como a condutivida de dos isolantes aumenta com a temperatura, é necessário verifi - car se este aumento da temperatura nas amostras não aumentará a condutividade a valores comparáveis aos da RIC medidos.

A figura 49 mostra a variação da temperatura na amostra devido a radiação de  $\dot{X}$  = 280 R/s. Medimos a temperatura com um par-termoelétrico de Ferro-constantã. Em cada hora, a dose absor vida é de aproximadamente 1M rad. E depois de 4 horas a varia - ção de temperatura foi de quase 6°C. Esta variação de temperatura é insuficiente para modificar sensivelmente a condutividade do material, que sob as mesmas condições de irradiação aumentaria por um fator 100. Este fato é comprovado em se realizando medidas iso térmicas de Absorção dielétrica em diferentes temperaturas. Na te se de mestrado do Bel. Hermes de Aquino 46, ele realizou medidas iso sotérmicas de correntes de Absorção Dielétrica em  $T_1$  = 26°C e em  $T_2$  = 44°C, para um campo igual a 7,2×10 V/cm. Depois de mais de uma hora de medida a corrente em 44°C era somente dez vezes a corrente em 26°C.

Fica assim, eliminada qualquer influência da temperatura no crescimento da condutividade obtido em nossas medidas.

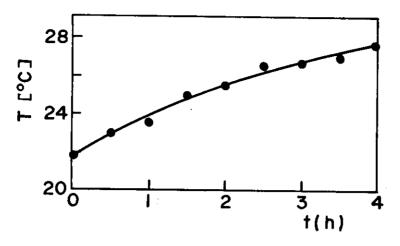


FIG.49 - Temperatura versus o tempo de irradiação

# 5.9.3- AUMENTO DA TAXA DE EXPOSIÇÃO DEVIDO AO ELETRODO

Jã foi visto, no îtem 4.3.2, que a corrente induzida aumenta consideravelmente quando o metal do eletrodo evaporado so bre a amostra é ouro 47. Este efeito surge devido ao alto de ordem Z do ouro, que produz um número elevado de fotoelétrons devido à radiação X incidente, os quais são injetados para o in terior da amostra. Vimos também no primeiro capítulo, que o al cance médio dos fotoelétrons de 30 KeV no interior do  ${ t PVF}_2$ , pouco inferior a 10μm. E como a espessura da amostra é 25μm, conclui-se que existe uma não uniformidade em profundidade na condutividade induzida no interior da amostra, isto é, a condutividade induzida deve ser maior na região próxima ao eletrodo por onde in cide a radiação, e vai diminuindo ao se afastar dele em direção ao outro eletrodo. Deve, também, ser gerada uma carga espacial, pe los fotoelétrons provenientes do ouro. Surge a dúvida se estes dois efeitos só aumentarão os valores da RIC ou modificarão também as curvas corrente versus tempo da condutividade induzida no material.

A figura 50 mostra três medidas de RIC em amostras de My lar de 23µm em função do campo 48, duas delas com eletrodo de Alumínio e uma com eletrodo de ouro. A curva I foi realizada exposição uma amostra com contato de Alumínio, sob uma taxa de X = 280 R/s. A curva III foi feita com uma amostra com contato de ouro, sob condições idênticas à medida anterior. Verificou-se que a medida da curva III foi 1,5 vezes maior do que a medida da curva I. Isto sugere que o eletrodo de ouro aumentou por um fator 1,5 vezes a taxa de radiação. A medida da curva II, foi realizada contato de Alumínio sobre a amostra, porém elevando a taxa 420 R/s, isto é, 1,5 vezes maior que a usada na curva I. Observa-se do re sultado final, que os valores da RIC nas curvas II e III são idênticos, mostrando que o efeito percebido devido ao eletrodo de ou ro nas medidas de RIC, é o de aumentar a taxa de exposição da ra diação sobre a amostra, demonstrando que efeitos de não uniformi dade na condutividade induzida, e de carga espacial, não alteram a evolução temporal da condutividade induzida.

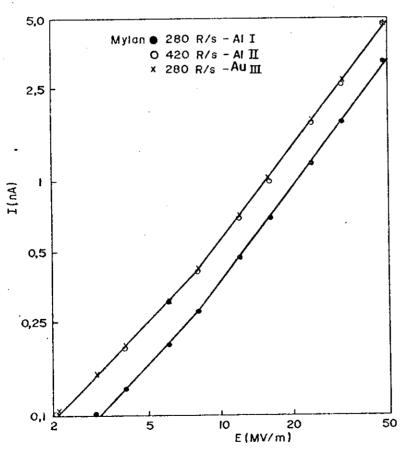


FIG.50 
I(RIC) x campo em escala dupla logarítmica para diferentes ta xas de radiações e diferen - tes eletrodos. Amostra de my - lar.

## CAPÍTULO VI

#### MEDIDAS DE TSC

Medidas não isotérmicas de correntes de carga e descarga são de grande utilidade no estudo das propriedades elétricas dos isolantes. Nos últimos vinte anos, processos de medidas termica - mente estimuladas têm sido utilizadas para a determinação de parâ metros de armadilhas e de energias de ativação 8,33,49-58, mas já em 1945, medidas não-isotérmicas de polarização e despolariza - ção em eletretos foram realizadas pelo Professor B. Gross 59. Orien tação de dipolos, transições de fases, liberação de portadores de armadilhas, são responsáveis por picos de correntes elétricas em termogramas de TSC. São fenômenos que podem ser identificados com a ajuda desta poderosa técnica experimental.

Neste capítulo descreveremos medidas de TSC em amostras de PVF $_2$  de  $25\,\mu\text{m}$ , irradiadas e não-irradiadas, com o intuito de verificar se este material apresenta, ou não, níveis de armadi - lhas distribuídas no seu interior.

O intervalo de variação da temperatura em nossas medidas, compreende desde a temperatura ambiente, até aproximadamente  $140^{\circ}\text{C}$ . A temperatura de fusão do PVF2 está em torno de  $170^{\circ}\text{C}^{60}$ . Abaixo de  $-35^{\circ}\text{C}$  aparece a transição para a fase vítrea  $^{61}$ . Entre  $-35^{\circ}\text{C}$  e  $150^{\circ}\text{C}$  não é conhecida mais nenhuma transição de fase para este material. É também descartada a hipótese de orientação de dipolos , pois na fase  $\alpha$  o material é não polar. Para que ocorra orientação dipolar seria necessário uma transição para a fase  $\beta$ , que é polar. Esta transição não ocorre, pois realizamos sistematicamen te espalhamento de raios-X em nossas amostras e nunca foi observa da nenhuma alteração em sua fase. A figura 51 mostra duas medidas de espalhamento de raios-X numa amostra, antes e depois da medida de TSC.

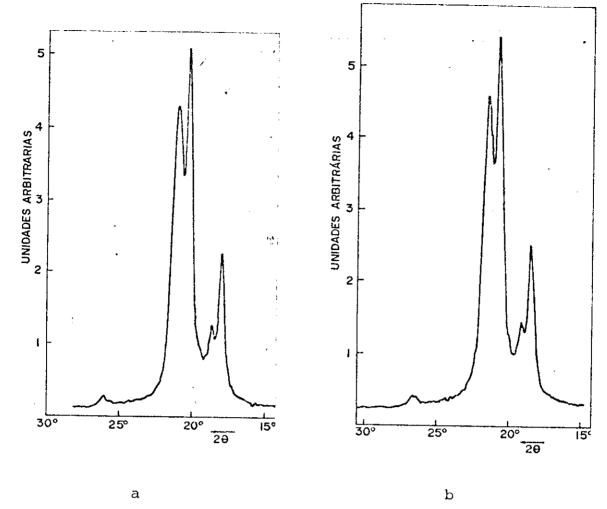


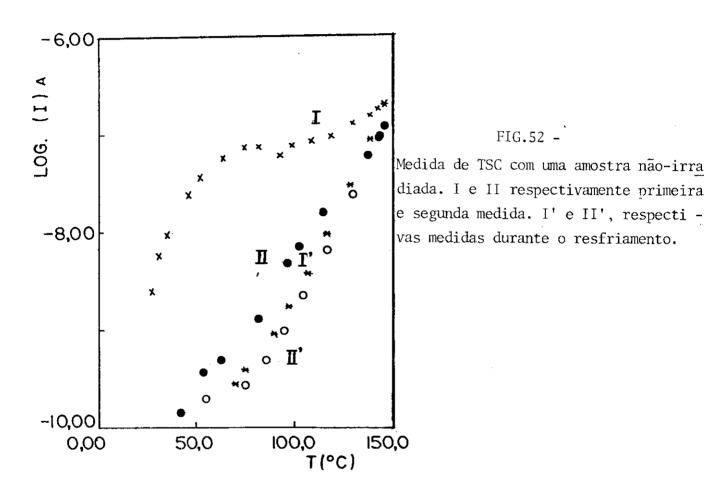
FIG.51 - Perfil de difração de raios-X de uma amostra. a) Antes da medida de TSC, b) Depois da medida de TSC.

# 6.1- TSC EM AMOSTRA NÃO-IRRADIADA

Com o aparato experimental mostrado na figura 12, polarizamos uma amostra não-irradiada (virgem) com um campo igual a  $8.0 \times 10^4 \text{V/cm}$ . Esperamos o tempo necessário para que a corrente a tingisse o valor estacionário da corrente de carga, já que a medida foi realizada no ar (ver capítulo III). Iniciamos então, o processo de aquecimento, colocando o dispositivo de medida no interior de uma estufa acoplada a um controle automático que programa a taxa de aquecimento e o valor da temperatura final desejado. A taxa de aquecimento foi igual a  $1.1^{\circ}\text{C/min}$ , e a temperatura final foi  $140^{\circ}\text{C}$ .

A corrente cresce rapidamente com o aumento da temperatura. Em

27°C a corrente era igual a 2,5x10<sup>-9</sup>A, e em 46°C era dez vezes maior. Em torno de 85°C apareceu um pico na corrente de TSC.Na figura 52, é mostrado este resultado num gráfico log I versus T. A curva I é a medida de TSC, e a curva I' e a medida da corrente durante o resfriamento, que foi registrada após a curva I. Na medida obtida durante o resfriamento não aparece o pico de corrente, e em todo o tempo os seus valores de corrente são bem inferiores aos da corrente durante o aquecimento.



Este resultado indica que já antes de ser irradiado,o material apresenta armadilhas carregadas, as quais são esvazia das durante o aquecimento da amostra. Num segundo aquecimen - to (curva II), as armadilhas já estavam praticamente vazias , havendo portanto, somente o aumento da condutividade intrínseca com a temperatura.

Estas medidas indicam que a níveis de energia de armadilhas distribuídas no interior das amostras de PVF2.

#### 6.2- TSC COM AMOSTRAS IRRADIADAS

A radiação aumenta o número de portadores responsáveis pe la condução elétrica. Se há armadilhas no material, como foi suge rido pelas medidas da figura 52, o número de portadores presos ne las, deve aumentar nas amostras irradiadas. Ao se realizar uma me dida de TSC com uma amostra previamente irradiada, deve se observar, portanto, um aumento da carga liberada devido à ativação tér mica dos portadores presos, resultando num aumento do pico da cor rente. O resultado apresentado na figura 53 confirma esta previsão.

Nesta figura comparamos os resultados de TSC em amostras não-irradiadas (curvas I e I') e com amostras irradiadas (curvas II e II'). A medida feita com a amostra irradiada số foi realizada depois de 24 horas do término da irradiação, para que a componente atrasada da condutividade induzida tivesse caído o suficiente e não interferisse assim, sensivelmente nas medidas. Este procedimento foi repetido em todas as medidas com amostras irradiadas. Cada amostra foi sempre irradiada durante l hora sob  $\hat{X} = 280 \text{ R/s}$ , o que dã uma exposição total  $\hat{X} = 1 \text{ MR}$ .

Como era esperado, o termograma obtido com a amostra irradiada mostra que houve uma carga liberada muito superior à liberada na amostra não-irradiada. Observamos tamvém, que as correntes registradas durante o resfriamento da amostra irradiada é praticamente igual à da amostra não-irradiada. A pequena diferença deve ser atribuída à componente atrasada da RIC que não deve ter desaparecido totalmente.

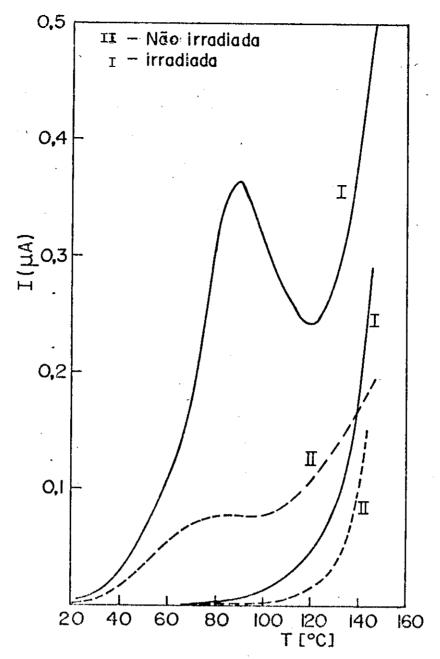
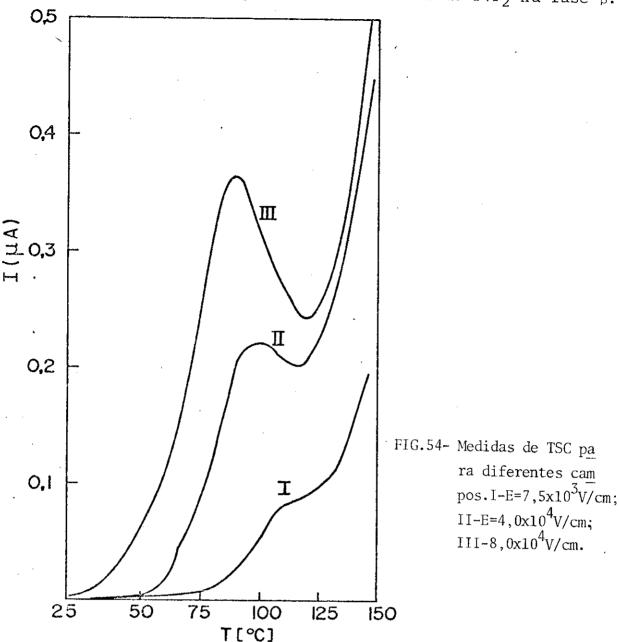


FIG.53 - Medidas de TSC. I - Amostra irradiada. II - Não-irradiada

# 6.3- TSC COM DIFERENTES CAMPOS

Na figura 54, mostramos três medidas de TSC feitas numa mesma amostra sob diferentes campos. A medida I foi realizada sob  $E = 7.5 \times 10^3 \text{V/cm}$ , a II sob  $E = 4.0 \times 10^4 \text{V/cm}$  e a III sob um campo igual  $8.0 \times 10^4 \text{V/cm}$ . Observa-se claramente que o pico de corren - te se desloca para temperaturas mais altas nas medidas com cam - pos menores. Para  $8.0 \times 10^4 \text{V/cm}$  o pico aparece em torno de  $85^{\circ}\text{C}$ ; para  $4.0 \times 10^4 \text{V/cm}$  em torno de  $100^{\circ}\text{C}$ ; e para  $E = 7.5 \times 10^3 \text{V/cm}$ , em torno de  $120^{\circ}\text{C}$ . Resultado semelhante a este foi observado por Murayama e Hashizume 62, em medidas de correntes de despolariza -



 $ilde{\mathsf{qao}}$  estimuladas pela temperatura em amostras de PVF $_2$  na fase  $\beta$ .

Este resultado também mostra que a carga liberada é maior para campos maiores, o que indica que o campo deve estimular a liberação dos portadores presos.

# 6.4- SUCESSIVAS MEDIDAS DE TSC COM MESMA AMOSTRA

Apresentamos na figura 55, quatro medidas de aquecimento realizadas, todas com  $E=8.0 \times 10^4 V/cm$ , com a mesma amostra . As medidas de correntes durante o resfriamento foram praticamente iguais as mostradas na figura 53.

A numeração colocada na figura 55 obedece à ordem de

realização das medidas.

Curva I - Reproduzimos aqui a curva II da figura 53, referente à uma amostra não-irradiada. O valor do pico de corren - te é  $7.8 \times 10^{-8}$ A e se dá exatamente em  $86^{\circ}$ C.

Curva II - Esta medida é feita após a primeira irradia - ção da amostra. Como já vimos há um considerável aumento no valor do pico de corrente em relação à medida anterior. O valor do pico é  $3,63 \times 10^{-7}$ A, e ocorre em  $89^{\circ}$ C.

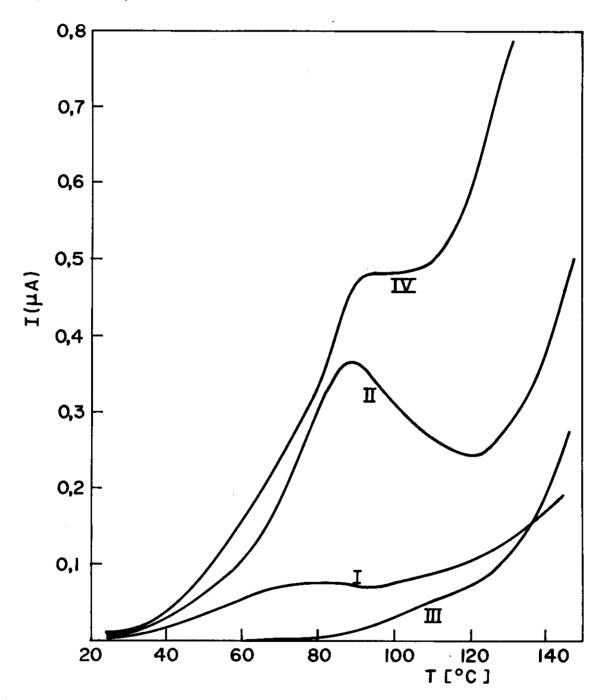


FIG.55 - Série de medidas de TSC. I - Amostra virgem; II - Amostra irradiada; III - Realizada após II sem irradiar; IV - Novamente irradiada.

Curva III - A medida de TSC mostrada nesta curva é realizada após o resfriamento da medida anterior, sem nova irradia - ção. Observa-se devido ao esvaziamento das armadilhas na medida anterior que os valores de corrente são bem inferiores aos registra dos na curva II, observa-se também, que em temperaturas elevadas, há um cruzamento das curvas I e III. Este efeito mostra que ainda não desapareceu por completo a componente atrasada da condutividade induzida.

Apesar de não aparecer mais o pico de corrente nesta medida, existe ainda um resto de carga armazenada nas armadilhas e que foram liberadas, como mostra um joelho pouco proeminente no termograma em torno de  $105^{\circ}$ C. O valor da corrente nesta temperatura foi de  $4,3\times10^{-8}$ A.

Curva IV - Esta última medida da série foi realizada com a amostra novamente irradiada. Seu comportamento não reproduziu o da medida II como se poderia esperar. Houve novamente um preenchimento das armadilhas, e a corrente de TSC foi superior à da medida II. Ao invés de um pico de corrente, apareceu um patamar na curva, novamente em torno de  $85^{\circ}$ C. A corrente registrada nesta tem peratura foi de  $4.7 \times 10^{-7}$ A.

Examinando as diferenças entre as medidas II e IV, parece que nesta última o efeito da componente atrasada da RIC foi mais sensível.

Esta série de experiências é a mais comprobatória de todas feitas, de que existem armadilhas distribuidas no material, e
que com a radiação a população das armadilhas preenchidas por por
tadores aumenta.

#### CAPÍTULO VII

#### MODELOS TEÓRICOS

Este capítulo visa dar uma introdução de ideias e de modelos teóricos que possam explicar os resultados experimentais relatados nos capítulos III, IV, V e VI.

Apresentaremos modelos que visam explicar a evolução tem poral da RIC e sua dependência com a taxa de exposição. Efeitos do campo elétrico sobre a condutividade do material também serão con siderados, além de métodos de análises das curvas de TSC que permitam avaliar parâmetros do material.

#### 7.1- MODELOS DE RIC

Ao descrever qualquem modelo de condução em um material não cristalino, se deve obrigatoriamente, considerar a aplica ção do modelo da teoria de bandas. A teoria de bandas dos sóli dos foi desenvolvida para o comportamento dos sólidos cristali nos. Muitas das características importantes desta teoria, como "gap" de energia, surge como resultado do potencial períodico rede cristalina na Hamiltoniana que descreve o sistema. Evidentemente, para um material não cristalino não é possível um poten cial periodico. Num trabalho teórico profundo, N.F. Mott 63 cons truiu um modelo que sugere que características essenciais da teoria de bandas possam ser aplicadas em sólidos amorfos, desde sejam feitas duas modificações: a) o "gap" é substituido por "pseudo-gap", ou seja, um mínimo na densidade dos estados eletrônicos; b) estes estados eletrônicos, no "pseudo-gap", devem estar fortemente localizados, de maneira que eles não contribuam a condutividade, exceto através de processos como excitação térmi ca. Neste sentido, o "pseudo-gap" se comporta de maneira idêntica a um intervalo proibido.

A figura 56 mostra exemplos dessa estrutura modificada de bandas.

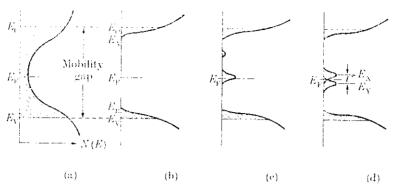


Fig. 6.7. Various forms proposed for the density of states in amorphous semiconductors. Localized states are shown shaded. (a) Overlapping conduction and valence band tails as proposed by Cohen *et al.* (1969), the CFO model; (b) a real gap in the density of states, suggested here as being appropriate for a continuous random network without defects; (c) the same as (b) but with a partially compensated band of defect levels; (d) the same as (b) but with overlapping bands of donor  $(E_X)$  and acceptor  $(F_X)$  levels arising from the same defect. (The model for chalcogenides, which involves two-electron energy levels, is not shown in this diagram.)

(retirada da referência 88).

Em geral, os materiais poliméricos, embora sejam ordenados ao longo da cadeia polimérica, são desordenados quando comparados a materiais cristalinos. Pode-se imaginar que ao longo das macromoléculas dos polímeros se formem redes lineares periódi—cas. Propôs-se que em casos particulares esta estrutura possa gerar uma condução unidimensional. Alguns estudos sobre condu—ção unidimensional em sólidos têm sido recentemente realiza—dos 64,65

## 7.1.1- MODELO DE ROSE-FOWLER

Fowler investigou o aumento da condutividade por radiação X numa série de polímeros, porém suas medidas diferem em pontos importantes das nossas. Ele usou amostras com alguns décimos de milímetro de espessura e taxas de radiação bem inferio res às nossas, variando entre 10<sup>-3</sup> a 1 R/s. A energia dos raios -

-X gerados em seu experimento foi de quase uma ordem de grandeza superior.

Para explicar seus resultados experimentais, ideali - zou um modelo extremamente interessante, baseado na estrutura de bandas. O argumento básico que utilizou para lançar mão desta teo ria, foi que se os elétrons têm energia suficiente, fornecida pe la radiação ionizante, para mover-se livremente através da substância, pode-se afirmar que existe um nível de condução.

Seu modelo foi inspirado no de fotocondução em semicondutores feito por Rose 66, que propõe a existência de um cen tro de recombinação e uma distribuição de armadilhas no "gap" de energia. Juntos reduzem o número de elétrons livres para a condução. A figura 57 mostra um esquema dos níveis de armadilhas.

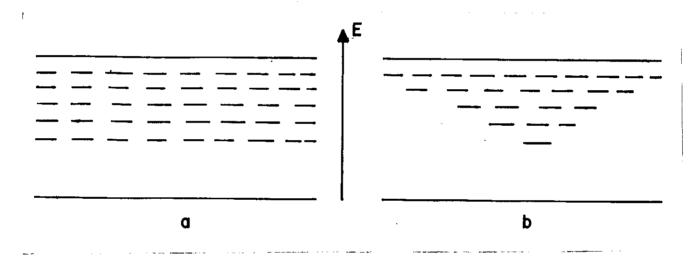


FIG.57 - Esquema de níveis de armadilhas do modelo de Fowler. a) distribuição continua; b) distribuição exponencial.

Fowler considerou dois tipos de distribuições energéticas das armadilhas : a)uniforme, e b) exponencial, decrescen te com a energia. Porém só discutiu o resultado da RIC depois de ter alcançado o regime estacionário, quando o número de portadores gerados é igual aos que desaparecem pela recombinação.

Estabeleceu a importante relação entre a corrente ind $\underline{u}$ 



zida e a taxa de exposição,

Ia 
$$\dot{x}^{\Delta}$$
 (17)

onde  $\Delta$  = T<sub>1</sub>/T + T<sub>1</sub> , e T<sub>1</sub> > T é uma constante para cada substân cia.  $\Delta$  varia entre 0,5 e 1, sendo 1 para uma distribuição energética uniforme de armadilhas, e menor que 1 para distribuições exponenciais.

A componente atrasada da RIC é governada pelo balanço: taxa de recomendação igual a taxa de portadores liberados das armadilhas. Resolvendo a equação deste balanço, chega-se a um decai mento hiperbólico no tempo da DRIC.

# 7.1.2- MODELO DE CONDUÇÃO PARA ELÉTRONS ENERGÉTICOS

Um estudo que trata sobre corrente induzida instantânea devido a pulsos de radiação ionizante foi feito por Ahrens e Wooten 67. Eles supuseram que muitos dos elétrons livres para a condução, produzidos pelos elétrons secundários, adquirem energia da ordem de Eg acima do mínimo da banda de condução. A estrutura de bandas entendida aqui, é semelhante à mostrada na figura 56. É desprezada a contribuição dos elétrons de mais baixa energia para a condução, pois supõe-se que eles são rapidamente capturados pelas armadilhas, ou que têm uma mobilidade muito baixa. Destacamos aqui, que à semelhança do modelo proposto por Fowler, Ahrens e wooten supuseram que os buracos não participam da condução porque são rapidamente aprisionados pelas armadilhas e se mantém imó veis.

O resultado final obtidos por estes autores para a condutividade induzida no material, é dado pela relação,

BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS - USP FÍSICA

$$\sigma = 4,5 \times 10^{-19} \frac{\rho D}{E_g^2}$$
 (18)

onde p é a densidade do material e D a taxa de dose absorvida.

## 7.1.3- OUTROS MODELOS BASEADOS NA TEORIA DE BANDAS

Os trabalhos relatados neste tópico supõem válida a condução por bandas.

Mochizuki e colaboradores verificaram que a RIC em polietileno de baixa densidade varia sensivelmente com o tempo, até atingir um valor estacionário em torno de 10 minutos depois de iniciada a radiação. Consideraram que o aumento da condutividade no tempo se dá por um processo de ativação térmica de liber tação dos elétrons presos em armadilhas.

Mizutani e colaboradores 69 mediram RIC no vácuo em amos tras de PVF2 na forma α em condições experimentais quase idênticas às nossas, mas observaram que tanto a RIC como a DRIC obedeciam leis exponenciais no tempo. Assumiram o modelo de bandas, e um único nível de armadilhas para os elétrons. Assumiram também, um rápido aprisionamento dos portadores liberados das armadilhas (fast-retrapping case) antes que eles pudessem se recombinar. As expressões encontradas por eles são as seguintes:

$$J_{RIC} = e\mu Eg\tau (1-e^{-t/\tau'})$$
 (19)

$$J_{DRIC} = e\mu Eg\tau e^{-t/\tau'}$$
 (19')

$$\tau' = \tau \frac{N_t}{N_c} e^{Et/KT}$$
 (19'')

onde  $\tau$  é o tempo de vida do portador, g a taxa de geração,  $\mu$  a

mobilidade dos elétrons,  $N_{\mathsf{t}}$  a densidade dos níveis de armadilhas e  $E_{\mathsf{t}}$  a sua energia.

Num segundo artigo, desses mesmos autores  $^{70}$ , tratan - do sobre RIC em filmes de PVF<sub>2</sub> na forma  $\beta$ , apresentaram a mes - ma explicação. Porêm algumas medidas não se comportaram como exponenciais, o que os levou a construírem mais duas hipóteses para explicar os efeitos anômalos: a) efeitos de carga espacial, e b) injeção pelos eletrodos. O primeiro efeito aparece quando o campo externo chega a  $5 \times 10^5 \text{V/cm}$ , enquanto que o segundo efeito só aparece para campos superiores a  $10^6 \text{ V/cm}$ .

## 7.1.4- MECANISMO IÔNICO

No primeiro capítulo mencionamos a possibilidade da com dução iônica em polímeros. Esta possibilidade fica fortaleci — da com os resultados obtidos por Mayburg e Lawrence 29 em medidas de efeito de temperatura na RIC em polietileno. A tentativa de explicação que estes autores propuseram para interpretar os resultados por condução eletrônica foi frustada. Propuseram então uma condução por prótons, e encontraram que a energia de ativação para a difusão de um próton no polietileno deveria ser 0,13 eV. Este valor é bastante próximo às energias de ativação de difusão de hidrogênio em metais.

## 7.1.5- MODELO DE TRANSPORTE DISPERSIVO

Medidas de RIC em amostras de filmes finos de PVF $_2$  foram realizadas por Kurtz e Hughes $^{47}$ . Eles utilizaram filmes em torno de 20  $\mu$ m, taxas de radiações da ordem de  $10^2$  R/s e cam pos em torno de 2,5x $10^5$  V/cm. Condições experimentais, portan to, semelhantes às nossas. Porém apresentam um số resultado para

a radiação continuamente aplicada, onde medem a RIC somente nos primeiros 10 minutos. O resultado apresentado por eles concorda perfeitamente com os nossos, diferentes portanto, dos obtidos por Mizutami e colaboradores 69,70. Para uma análise dos resultados, Kurtz e Hughes propuseram um modelo de condução por saltos dispersivos 18, que passaremos a apresentar.

Como já citamos no capítulo I, a distribuição do tempo que governa os saltos  $\psi(t)$  é da forma,

$$\psi(t) \alpha t^{-(1+\alpha)} \tag{20}$$

onde,  $0 < \alpha < 1$ , é um parâmetro que depende do mecanismo de saltos, da distribuição dos estados localizados e de suas profundidades energéticas. Os pontos principais da teoria de transporte dispersivo, são:

- a) o número de eventos (saltos) é diferente para ca da portador, e
- b) a duração em cada estado localizado também é dife rente para cada portador.

Um portador pode desaparecer do material, ou por recombinação ou por coleção pelos eletrodos. Pode também ser aprisionado numa armadilha tão profunda, não se tornando mais livre para a condução durante o tempo de medida.

Para escrever a evolução temporal da RIC, escreve - se a densidade de corrente na simples forma,

$$J(t) = n(t) e E\mu_D(t)$$
 (21)

onde n(t) é a concentração de portadores na amostra, E é o campo elétrico aplicado e  $\mu_D(t)$  é a mobilidade de arrastamento depentende do tempo. Baseando-se no modelo dispersivo, as grandezas acima podem ser escritas como,

$$\mu_{\rm D}(t) \alpha \mu_{\rm o} t^{(\alpha-1)}$$
 (22)

е

$$n(t) = Df p/t < T (23)$$

$$n(t) = Df(\frac{T}{t})^{2\alpha} \qquad p/t > T \qquad (23)$$

onde  $\mu_0$  é a mobilidade do portador livre, D é a dose de radiação absorvida, f é a eficiência de geração e T é o tempo de trânsito para o centróide da distribuição de portadores. Fazendo as substituições de (23) e (23')em (21), obtém-se,

$$J(t) \alpha t^{-(1-\alpha)} \qquad p/t < T \qquad (24)$$

$$J(x)\alpha t^{-(1-\alpha)} T^{2\alpha} \qquad p/t > T \qquad (24')$$

Desprezando-se efeitos de carga espacial, completeza no preenchimento das armadilhas (trap filling) e recombinação, fica possível estender as equações do transporte dispersivo para descrever a corrente induzida durante uma excitação uniforme no tempo. Os resultados são,

$$J(t) \alpha t^{\alpha} |1 - \frac{1}{3} (\frac{t}{T})^{\alpha}| \quad p/t < T$$
 (25)

$$J(t) \alpha T^{\alpha} \left| 1 - \frac{1}{3} \left( \frac{T}{t} \right)^{\alpha} \right| \qquad p/t > T$$
 (25')

Destas equações verifica-se que,  $J(t)\alpha t^{\alpha}$  quando t << T, e que J(t) é constante para t >> T.

## 7.1.6- MODELO QUE PROPOMOS PARA A RIC NO VÁCUO

As medidas de TSC mostradas no capítulo anterior indi-

caram a presença de uma distribuição de armadilhas. Podemos simplificar esta distribuição, representando-a por um só nível ener gético Nt de armadilhas. Consideramos recombinação linear, assumiremos que os contatos são bloqueantes, e consideramos "detrapping". A partir destas considerações escrevemos a equação da variação da densidade de portadores n livres, e uma para os portadores nas armadilhas nt. Este modelo é baseado num modelo de fotocondutividade com recombinação linear 71,

As equações de cinética são,

$$\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}t} = + g - \frac{n}{\tau} - \frac{n}{\tau_{t}} + \frac{n_{t}}{\tau_{d}} \tag{26}$$

$$\frac{dn_t}{dt} = \frac{n}{\tau_t} - \frac{n_t}{\tau_d} \tag{26'}$$

onde  $\tau$ ,  $\tau_t$  e  $\tau_d$  são respectivamente o tempo de vida do portador, o tempo que leva para ser aprisionado pelas armadilhas, e o tempo que leva para ser delas libertados (detrapping time). g  $\tilde{\mathbf{e}}$  a taxa de geração dos portadores.

As condições iniciais do problema são:

$$n(t=0)=0 e \frac{dn}{dt}\Big|_{t=0} = g.$$

A solução deste sistema de equações é,

$$n(t) = g\tau |Ae^{at} + Be^{bt} + 1|$$

onde as constantes A, B, a e b são,

$$A = \frac{b+\tau^{-1}}{a-b}$$
,  $B = -\frac{a+\tau^{-1}}{a-b}$ 

$$a = -\frac{C}{2}(1-D)$$
 ,  $b = -\frac{C}{2}(1+D)$ 

$$C = \frac{1}{\tau} + \frac{1}{\tau_t} + \frac{1}{\tau_d}$$
,  $D = |1 - \frac{4}{\tau \tau dC^2}|^{1/2}$ 

Para a componente atrasada (DRIC), as equações pouco se modificam,

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{n'}}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathbf{n't}}{\tau_{\mathrm{d}}} - \frac{\mathbf{n'}}{\tau_{\mathrm{t}}} - \frac{\mathbf{n'}}{\tau} \tag{28}$$

$$\frac{dn'_t}{dt} = \frac{n'_t}{\tau_t} - \frac{n'_t}{\tau_d} \tag{28'}$$

As condições iniciais agora são:

$$n'(t=0) = n(t_f) = N e \frac{dn'}{dt} = -\frac{dn}{dt}\Big|_{t_f} = M$$
,

onde  $t_f$  é o tempo em que se interrompe a radiação, e o apóstrofe colocado serve simplesmente para diferenciar a situação com e sem radiação aplicada. A solução geral fica,

$$n'(t) = \frac{1}{b-a} | (Nb-M)e^{at} - (Na-M)e^{bt} |$$
 (29)

No próximo capítulo aplicaremos estes resultados aos nossos resultados experimentais da RIC no vácuo, e discutire - mos o significado que τ tem para nós.

Nos últimos anos, vários modelos de RIC considerando nu merosos mecanismos para a condução têm sido proposto $^{72,73}$ . A maioria deles não permitem uma solução analítica para o proble ma sendo necessário o auxílio de cálculo numérico para suas so luções.

#### 7.2- MÉTODOS EM TSC

O objetivo deste tópico é apresentar métodos para o cálculo de parâmetro de níveis de armadilhas detetados em medidas de TSC. Como foi mostrado no capítulo anterior, os resultados obtidos em nossas medidas de TSC apontaram a existência de pelo menos um nível de armadilha em nosso material.

Vários métodos usando dados experimentais, possibilitam encontrar o valor da energia de ativação de níveis de armadilhas, bem como sua "frequência de escape" 74-79.

Em geral, para se analisar as curvas de TSC é necessá - rio fazer várias suposições na cinética do processo. A maioria dos métodos existentes discutem um modelo com só um conjunto de armadilhas, com uma única energia de ativação U. Para um modelo sim - ples com uma densidade  $N_t$  de armadilhas, e densidade  $n_{to}$  de armadilhas ocupadas, e  $n_{to}$  <<  $N_t$ , a equação cinética que controla o processo é,

$$\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{\tau} - \frac{dn_t}{dt}$$
 (30)

Não é considerado a possibilidade que uma vez que o portador é libertado de uma armadilha, ele volte a ser recaptura do (no retrapping). Fazendo  $\tau$  muito pequeno, e dn/dt << n/ $\tau$ , resulta,

$$n = -\tau \frac{dn_t}{dt}$$
 (31)

Desta equação, para medidas com o campo aplicado, da condutividade do material devido ao TSC.

$$\Delta \sigma = ne\mu = n_{t_O} e\mu vexp \left(-\frac{U}{KT} - \int_{T_O}^{T} e^{-U/KT'} dT'\right)$$
 (32)

onde  $n_{to}$  é a densidade de armadilhas ocupadas antes do início do TSC,

v é frequência de escape,

v é a velocidade térmica dos portadores,

 $\beta$  é a taxa de aquecimento

Os parâmetros importantes das curvas de TSC são:

a) Tm, que é a temperatura associada ao máximo valor da condutividade  $\Delta\sigma$ ; b) Tl e T2, que são as temperaturas associadas ao valor  $\frac{1}{2}\Delta\sigma$ , uma maior e outra menor que Tm. O valor de Tm é maior para armadilhas mais profundas, e depende de U e  $\beta$ . A área sob a curva mede o número total de portadores liberados.

Considerando recaptura de portadores, Garlick e Gib —  $\sin^{78}$ , chegaram à seguinte expressão para  $\Delta\sigma$ ,

$$\Delta \sigma = n_{t_0}^2 se \mu e^{-n/kT} (1 + n_{t_0} s/\beta) \int_{T_0}^{T} e^{-U/kT'} dT')^{-2}$$
 (33)

onde s é uma constante com dimensão cm<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>.

As formulas para encontrar as energias por estes méto - dos geralmente contém um dos seguintes fatores: a)  $\alpha_1$ =Tm-T $_1$ ; ; b)  $\alpha_2$  = T $_2$  - Tm; e c)  $\alpha_3$  = T $_2$  - T $_1$ . Uma simples equação encontra da para situação com recaptura  $^{75}$  é,

$$U = \alpha K T_m^2 / \alpha_2$$
 (34)

Uma outra equação com a mesma finalidade foi encontrada por Grosswiener $^{79}$ ,

$$U = \frac{1.51 \text{KTmT}_1}{\alpha_1} \tag{35}$$

Outra fórmula conveniente calculada por Chen 76 é,

$$U = 1,813 \frac{KTm^2}{\alpha_1} - 4 KTm$$
 (36)

Um outro método, que serve para qualquer tipo de cinética foi encontrada por Garlick e Gibson 78. O método depende do fato que quando as armadilhas começam a serem esvaziadas com o aumento de temperatura, as integrais das equações (32) e (33) são desprezíveis, e consequentemente,

$$\Delta \sigma \alpha e^{-U/KT}$$
 (37)

Este método é independente do mecanismo de recombina - ção e do tempo de vida do portador, e na prática somente a subida inicial da curva de TSC é considerada. Um gráfico do logarítmo da corrente contra 1/T deve dar uma reta, de cuja inclinação se obtém U.

A frequência de escape pode ser calculada pela expres -  $\tilde{a}$ 

$$v = 1,51 \frac{\beta T_1}{\alpha_1 T_m} e^{1,51 T_1/\alpha_1}$$
 (38)

## 7.3- CORRENTES DE CARGA E DESCARGA (ISOTERMAS)

Medidas de correntes de carga e descarga da Absorção Die létrica foram mostradas no capítulo III. A medida da corrente de descarga costuma ser de mesma magnitude e de sentido contrário à corrente de carga, se na medida de carga se espera o tempo sufi - ciente para um carregamento completo da amostra. Subentende - se aqui que a corrente estacionária de condução é descontada na

corrente de carga.

Devido justamente ao fato do material apresentar, os resultados obtidos na descarga são mais vantajosos, e correspondem à corrente de carga.

Porém se o processo de carga não foi completo durante o tempo em que a amostra permaneceu polarizada, a magnitude da corrente de descarga não será a mesma da corrente de carga.

Considerando o caso verificado experimentalmente por nós, a corrente de carga obedece a relação,

$$I_{C} = Kt^{-n}$$
 (39)

Se o tempo de carga foi  $t_{\rm C}$ , de acordo com o princípio da superposição  $^{80}$ , a corrente de descarga serã,

$$Id, t_C(t) = - |I_C(t) - I_C(t_C + t)|$$
 (40)

Da relação (39),  $I_C(t_C + t) = K(t_C + t)^{-n}$ , e daí

Id, 
$$t_C(t) = -K t^{-n} |1 - (\frac{t_C}{t} + 1)^{-n}|$$
 (41)

o que dá,

$$I_{c}$$
,  $t_{p}(t) \simeq -Kt^{-n}$  p/  $t \ll t_{c}$  (41)

$$I_{c}$$
,  $t_{p}(t) \simeq -nt_{c} Kt^{-(n+1)}$   $p/t >> t_{c}$  (41'')

Aplicaremos este resultado às nossas medidas de Absorção Dielétrica mostradas no capítulo III.

# CAPÍTULO VIII

#### DISCUSSÃO

Nos capítulos III a VI apresentamos os resultados experimentais obtidos por nos neste trabalho. No capítulo VII apresentamos ideias, conceitos teóricos e alguns modelos sobre Absorrção Dielétrica, sobre correntes termo-estimuladas e sobre correntes induzidas pela radiação.

Como foi possível verificar no ítem 7.1, muitas idéias sobre condutividade induzida pela radiação em polímeros e em isolantes em geral foram elaboradas e diferentes modelos para a condução têm sido propostos. Isto mostra a dificuldade, que manifes tamos no início desta tese, em explicar o mecanismo (ou mecanis mos) da condução elétrica em materiais poliméricos. Discutire mos, à luz das idéias apresentadas no capítulo anterior, nossos resultados, mas a complexidade dos fenômenos observados nos impede de explicar todos os seus aspectos. O ajuste das curvas teóri cas aos resultados experimentais, com o modêlo que propusemos per mitirá a avaliação de parâmetros importantes do material. Algumas idéias novas serão apresentadas durante a discussão.

# 8.1- ABSORÇÃO DIELÉTRICA

Vamos inicialmente verificar a validade do Princípio da Superposição descrito no final do capítulo anterior, em nossas medidas de carga e descarga da Absorção Dielétrica realizadas no vácuo. A figura 58 mostra os pontos experimentais de uma medida de carga e descarga, num gráfico logarítmo da corrente versus o logarítmo do tempo. O tempo de carga foi  $t_{\rm c}$  = 6.400 segundos, e o tempo de medida da descarga foi 10.000 segundos. Como é predito pelo Princípio da Superposição ,

a corrente de descarga só é igual à corrente de carga para tempos muito menores que o tempo de carga. Observamos que em 10 segun - dos, essas correntes são iguais, mas já em torno de 300 segun - dos a corrente de carga é menor, e à medida que o tempo aumenta a diferença vai se acentuando. Isto se deve à conservação da carga que foi "absorvida" durante a medida de carga. Os pontos em cruz no gráfico representam os valores de medida de descarga calcula - dos pela equação (41). Eles estão em excelente acordo com os valores experimentais.

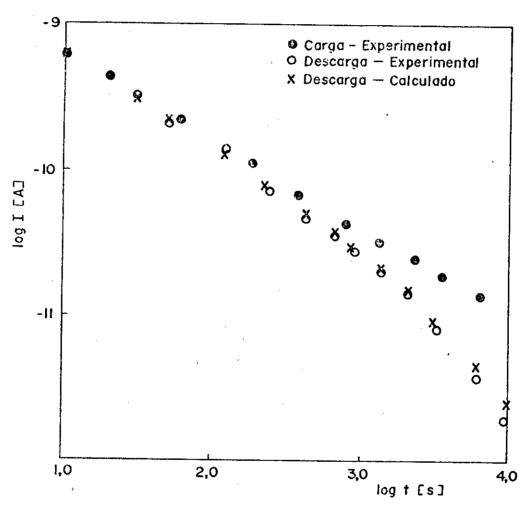


FIG.58 - Correntes de carga e descarga da Absorção Dielétrica. Verificação do Princípio da superposição.

A figura 14 no capítulo III, mostra decaimentos da corrente de carga em diferentes atmosfera. A ausência da corrente es

tacionária em medidas feitas no vácuo e numa atmosfera de argô - nio, e seu aparecimento em medidas realizadas em atmosferas de ar e ainda seu aumento com o aumento da umidade relativa, indi - cam que esta corrente deve estar associada com a absorção de vapor de água pela amostra. Como vimos na descrição experimental, fuga por superfícies, que seriam a primeira candidata para explicar este efeito, foi definitivamente afastada.

Descontados os valores estacionários, a diferença entre as medidas de Absorção Dielétrica das curvas I (no vácuo) e II e III (no ar) da firua 14, e a diferença entre as curvas I e II da figura 16, não pode ser causada pela absorção de vapor de água, já que correntes medidas em diferentes graus de umidade são idênticas. O efeito de pressão pode ser excluído porque a corrente sob atmosfera de argônio é quase a mesma que as correntes sob vácuo. Atribuímos então o efeito a difusão de moléculas de oxigênio nas amostras, que age diretamente, ou através de um processo de transferência para a polarização do material.

A ação indireta poderia se dar através da captura de um elétron de eletrodo negativo por uma molécula de oxigênio (que é elétron-negativa), quando esta estivesse atravessando o eletro - do em direção ao interior da amostra. O eletrodo tem uma espessura de aproximadamente 500 Å, sendo permeável às moléculas de oxigênio.

Difusão de gases em polímeros são processos conheci—dos desde os anos  $30^{81}$ . O tempo de difusão  $t_{\rm D}$  necessário para se atingir um fluxo estacionário é dado por,

$$t_{\rm D} = \frac{d^2}{6D} \tag{42}$$

onde d $\acute{e}$  a espessura da amostra e D o coeficiente de difus $\~{ao}^{82}$  . N $\~{ao}$  encontramos informa $\~{coe}$ s a respeito de coeficientes de difu -

são para o PVF2. Para obter valores da ordem de magnitude para  $t_D$ , usaremos dados do polímero mylar. Usando  $D = 4 \times 10^{-9} \, \text{cm}^3 \, \text{s}^{-1}$  para a difusão de moléculas de oxigênio  $^{82}$ , e  $D = 6.4 \times 10^{-9} \, \text{cm}^2 \, \text{s}^{-1}$  para a difusão de vapor de água  $^{83}$ , e introduzindo  $\ell^2 = 6.25 \times 10^{-6} \, \text{cm}^2$ , obtemos  $t_D = 260$  s para  $O_2$  e  $t_D = 160$ s para a absorção do vapor d'água. Estes tempos são da ordem de duração dos transientes de correntes mostrados na figura 17.

Uma variação na condução com pressão de ar foi observada por Gross e colaboradores, que encontraram que cargas pre viamente injetadas em filmes de teflon por irradiação com elétrons parcialmente penetrantes, eram liberados quando a amostra era trazida à pressão atmosférica. Este efeito, que na ocasião não foi explicado, pode ser atribuído à influência do vapor d'água, ou de oxigênio do ar.

## 8.2- CÁLCULOS DA ENERGIA DE ATIVAÇÃO E DA FREQUÊNCIA DE ESCAPE

Os métodos aqui utilizados foram apresentados no capítulo anterior, derivados da expressão para correntes de TSC em cinéticas contendo recaptura de portadores libertados das armadilhas pela ativação térmica.

Utilizando valores tirados da curva I da figura 53 , cal cularemos o valor da energia de ativação U para as armadilhas por três métodos.

Primeiro método - Foi desenvolvido por Grosswiener  $^{79}$ , e usa a equação (35) para calcular o valor de U. A temperatu - ra  $T_m$  vale  $88^{\rm O}$ C, a  $T_1$  =  $69^{\rm O}$ C, o que dá  $\alpha_1$  =  $19^{\rm O}$ C. O valor de U encontrado é 0,85 eV.

Segundo método - Foi desenvolvido por Chen<sup>76</sup>, e para o cálculo de U usa-se a equação (36). O valor encontrado é

U = 0,94 eV.

Terceiro método - é o método gráfico da subida inicial de senvolvido por Garlick e Gibson  $^{78}.$ 

A equação a ser graficada é a equação (37), onde  $\sigma$  são os valores de condutividade no início da subida do pico de TSC. A figura 59 mostra pontos num gráfico lnI versus 1/KT, para tempera turas entre 30°C e 50°C. O coeficiente angular do trecho linear da curva, que fica exatamente entre 25°C e 42°C, dá o valor de energia de ativação com o sinal trocado. Portanto, por este método U = 0.94 eV.

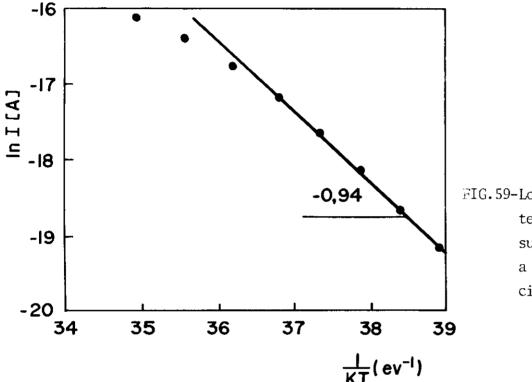


FIG.59-Log.da corrente de TSC versus 1/KT para a subida inicial do pico.

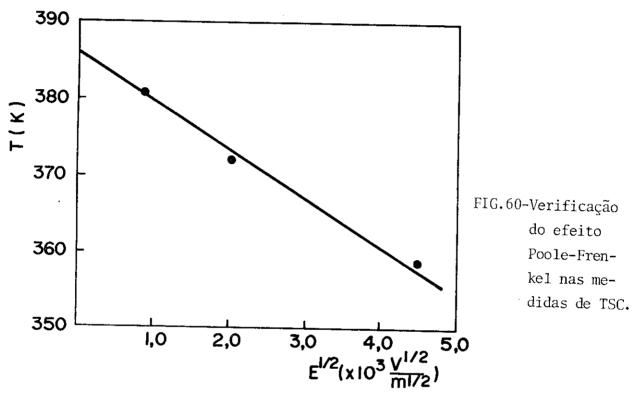
A figura 54 mostra um deslocamento para temperatu — ras mais baixas no pico de TSC a medida que se aumenta o campo. Segundo Zielinski e Samoc<sup>85</sup>, este fato se deve ao efeito Poole — Frenkel. Estes autores encontraram a seguinte relação, associando a temperatura do pico ao campo aplicado,

$$T_{m} = \frac{U_{O}}{KC} - \frac{\beta_{PE}}{KC} E^{1/2}$$
 (43)

$$C = \ln \frac{v K T_m^2}{\beta (U_O - \beta_{PF} E^{1/2})}$$

onde  $U_{\text{O}}$  é a energia de ativação sem campo aplicado e  $\beta_{\text{PF}}$  é o coeficiente Poole-Frenkel.

Com as três medidas com diferentes campos, traçamos o gráfico  $T_m$  versus  $E^{1/2}$ , mostrado na figura 60. Dos valores extraídos deste gráfico, e aplicados à equação (43), encontramos que para se obter um valor razoável para a constante dielétrica do  $PVF_2$ ,  $U_O$  tem que estar em torno de 1,2 eV.



O valor da frequência de escape v, foi extraído da equação (38), e seu valor encontrado foi  $v=3.2 \times 10^{12} \, {\rm s}^{-1}$ .

# 8.3- DISCUSSÃO SOBRE O MODELO DISPERSIVO PARA A RIC

No Îtem 7.1.5. apresentamos o modelo de transporte dis persivo, proposto por Kurtz e Hughes $^{47}$ , para a condutividade indu zida pela radiação ionizante em filmes de PVF $_2$ .

A condução elétrica em polímeros em geral deve ocorrer pe

lo mecanismo de saltos (hopping), visto que devido a sua não-cris talinidade e a sua baixa mobilidade, a condução por níveis em bandas não deve ocorrer. Porém não existe nenhuma evidência experimental de que o transporte elétrico em PVF<sub>2</sub> seja dispersivo. Além disso, baseando-se nas equações (25) e (25'), obtidas por Kurtz e Hughes, e escolhendo o tempo de trânsito T = 2000s, que são sugeridos por estes autores, e são encontrados em nossos resultados (ver figura 34), calculamos valores de J(t) em função de t. Apresentamos os resultados no gráfico log J x log t na figura 61.

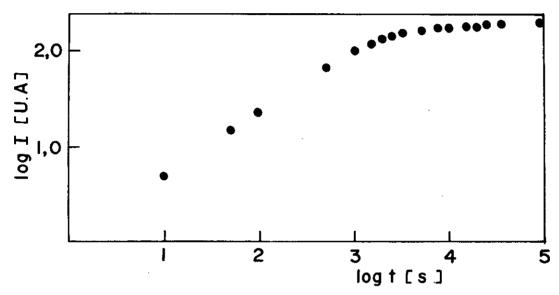


FIG.61 - I(RIC) x tempo em escala log-log calculada pelo modelo dispersivo de Kurtz & Hughes.

O resultado mostra que as equações (25) e (25') para corrente induzida ajustam-se muito bem aos resultados experimentais em tempos inferiores a T, mas a partir deste tempo a subida da corrente calculada é muito lenta, estando em desacordo com os resultados experimentais. Calculamos também a expressão derivada deste modelo para a componente atrasada da condutividade induzida, e novamente os resultados experimentais não se ajustaram aos teóricos.

Concluímos, portanto, que este modelo não explica os resultados de corrente induzida em filmes finos de PVF2 sob radia - ção X.

# 8.4- AJUSTES TEÓRICO-EXPERIMENTAL

As medidas experimentais de RIC no vácuo que obtivemos mostraram que a taxa de crescimento no início das curvas (re gião linear de subida) é maior para campos maiores. Formulamos então a hipótese de que o tempo de vida  $\tau$  do portador, que aparece na equação (27) depende do campo. Ele seria a associa - ção de um tempo de recombinação  $\tau_{\rm r}$  com um tempo de extração dos portadores da amostra pelo campo,  $\tau_{\rm e}$ .

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_r} + \frac{1}{\tau_e} \tag{44}$$

 $\tau_{\rm e}$  é o tempo em que os portadores são varridos para fora da amostra devido ao campo. Consideraremos que ele é o tempo de trânsito dos portadores no PVF2.

$$\tau_{\rm e} \simeq \frac{\rm d}{\mu \rm E}$$
 (45)

As figuras 62 a 65 mostram os ajustes que obtivemos das curvas experimentais com os cálculos feitos da equação (27). O tempo em cada uma dessas curvas foi igual a 10.000 segundos. O tempo de captura nas armadilhas  $\tau_{\rm t}$ , foi tomado igual a 2.000 segundos, pois o resultado da associação entre  $\tau$  e  $\tau_{\rm t}$  sempre ficou abaixo de 2.000 segundos, e nos ajustes  $\tau_{\rm t}$  foi sempre menor que  $\tau$ . O valor de  $\tau_{\rm d}$  variou bastante, mas seguramente é su perior a 5.000 segundos. O tempo das medidas (10.000 segundos) foi insuficiente para proporcionar um melhor ajuste de  $\tau_{\rm d}$ .

Os ajustes destas curvas, foram **feitas** para medidas com diferentes campos e todas com X = 280 R/s.

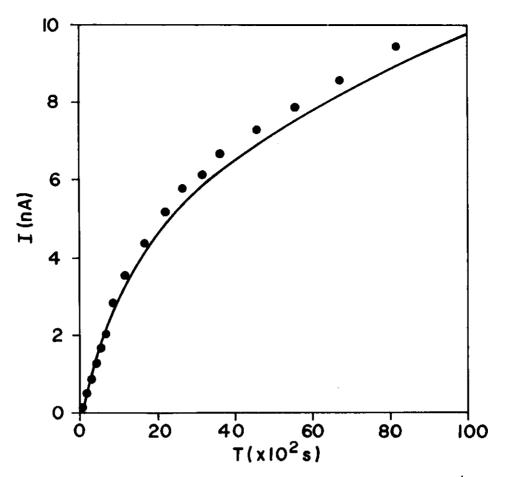


FIG.62 - Ajuste teórico-experimental para a RIC.  $E = 4,0x10^4$  V/cm.

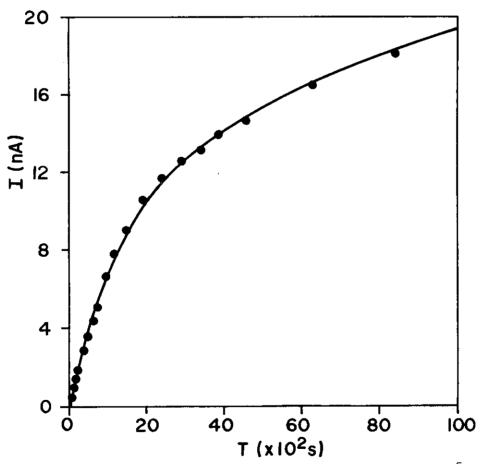


FIG.63 - Ajuste teorico-experimental para a RIC.  $E = 1.0x10^5$  V/cm.

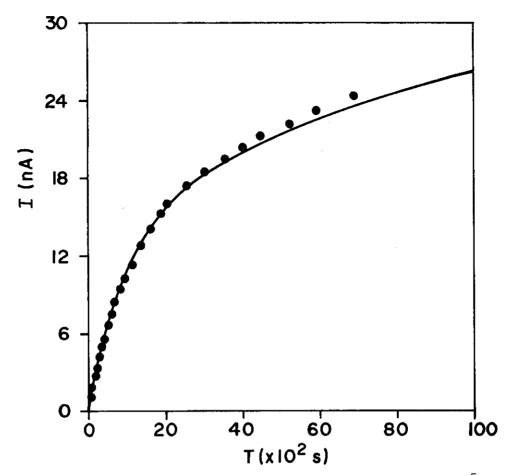


FIG.64 - Ajuste teorico-experimental para a RIC. E =  $1,5 \times 10^5$  V/cm.

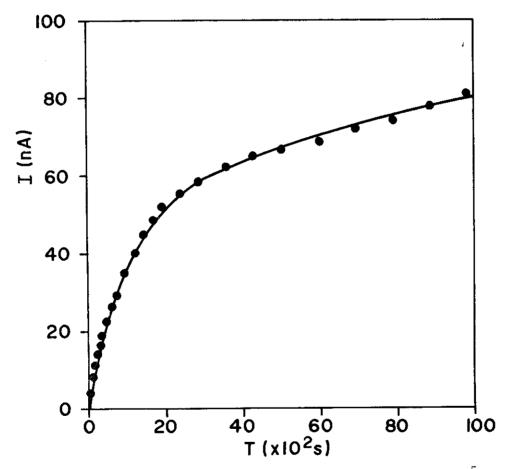


FIG.65 - Ajuste teórico-experimental para a RIC. E =  $4.0 \times 10^5$  V/cm.

A figura 62 foi ajustada para a medida feita  $E=4.0 \times 10^4 V$ , a figura 63 com  $E=1.0 \times 10^5 V/cm$ , a figura 64 com  $E=1.5 \times 10^5 V/cm$  e a figura 65 com  $E=4.0 \times 10^5 V/cm$ . A tabela abaixo mostra os valores de  $\tau$  e  $\mu$ g ajustados, onde  $\mu$  é a mobilidade dos portadores e g a taxa de geração.

#### TABELA V

E(V/cm)	τ(s)	$\mu g (V^{-1} cm^{-1} s^{-2})$
$4 \times 10^4$	6950	49,6
1x10 <sup>5</sup>	2833	113,6
1,5x10 <sup>5</sup>	2376	205,6
4,0x10 <sup>5</sup>	1761	539,6

Com os resultados de  $\tau$  para diferentes campos, podemos traçar um gráfico de  $1/\tau$  versus E, para obter o valor do tem po de recombinação  $\tau_{\rm r}$  e da mobilidade  $\mu$ , já que das equações (43) e (44) temos,

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{r}} + \frac{\mu}{d} E \tag{46}$$

O gráfico é mostrado na figura 66. Dele é extraído os seguintes valores:  $\tau_r$  = 7690 s e  $\mu$  = 3,3x10 $^{-12}$ cm $^2$ V $^{-1}$ s $^{-1}$ .

De posse do valor de µ, podemos encontrar o valor de g para cada campo, e com a utilização da equação (6), encontrar o valor da energia W necessária para criar um par de portadores pe la radiação, para os diferentes campos.

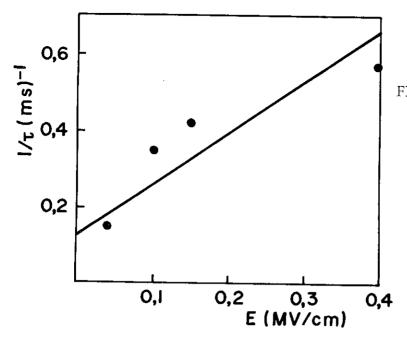


FIG.66 - Variação do tempo de vida do portador com o campo elétrico externo. O valor de 1/τ para E=0, dã o tempo de recombinação do portador.Do coeficiente angular se tira a mobilidade.

TABELA VI

E(V/cm)	$g(cm^{-3}s^{-1})$	W(eV)
$4 \times 10^4$	1,55×10 <sup>13</sup>	1728,0
1x <b>1</b> 0 <sup>5</sup>	$3,55 \times 10^{13}$	755,0
1,5x10 <sup>5</sup>	6,42×10 <sup>13</sup>	417,0
4,0×10 <sup>4</sup>	1,67×10 <sup>14</sup>	160,4

A influência do campo na energia de criação do par elétrico foi estudada por Onsager<sup>22</sup>. Ele considerou qua a probabilida - de de recombinação dos pares gerados, quando estão a uma certa distância inicial um do outro, deve diminuir sob efeito de um campo externo. Para campos externos maiores, menor será esta recombina - ção inicial, aumentado a taxa de geração. Nossos resultados, por - tanto, estão de pleno acordo com a teoria da Recombinação Inicial de Onsager.

Este modelo não levou em consideração a corrente  $I(O^+)$  que é mostrada na figura 34. Ela deve ser explicada por outro mecanismo e superposta à parte da corrente induzida que varia com o tempo. No ítem 7.1.2 apresentamos o modelo elaborado por Ahreus e Wooten  $^{67}$  de condução por elétrons energéticos, para explicar a

condutividade induzida em isolantes amorfos. A expressão (18) mostra que a condutividade é proporcional à taxa de radiação e não varia com o campo elétrico. A mesma dependência com  $\dot{X}$  e E apresenta a condutividade  $\sigma(0^+)$  associada a  $I(0^+)$  (ver figuras 42 e 43). Com o valor de  $\sigma(0^+)$ , e os valores de  $\rho$  do PVF<sub>2</sub> e  $\dot{D}$  da medida realizada, encontramos que a energia que esses elétrons devem ter é 0,4 eV, energia dez vezes superior à dos elétrons "termaliza dos".

Explicamos assim, com a superposição desses dois mecanismos, a variação da corrente devido a condutividade induzida durante a radiação.

### 8.5- EXPLICAÇÃO PARA O EXCESSO DE CORRENTE SOB RADIAÇÃO

Algumas tentativas para explicar o fenômeno do excesso de corrente descrito no item 5.6. foram feitas. A primeira i déia que tivemos foi a de que a radiação aumentaria a polarizabilidade do material. Seria provocada uma transição da fase  $\alpha$  para aβ, que é polar, e ao aplicar-se o campo elétrico os dipolos orientariam ao longo do campo, aparecendo um "excesso" temporá rio de corrente. T.T. Wang 86 verificou que o coeficiente piezoelétrico de amostras de PVF2 pode aumentar significativamente COM altas doses de radiação  $\gamma$  . As doses aplicadas durante uma medida que realizamos, costumam ficar em torno de 1 Mrad. Estudamos transição de α para β devido a dose de radiação através de pa drões de defração de raios-X, e số verificamos alguma transição significativa quando se aplicou doses acima de 200 Mrad nas amostras. A figura 67 mostra um padrão de difração de uma amostra depois de uma dose aplicada de 300 Mrad. Antes da irradiação a curva de espalhamento desta amostra era a mostrada na figura 8. Houve portanto, uma sensível transformação da fase  $\alpha$  para a  $\beta$ 

podemos verificar analisando os resultados mostrados na figura 3.

Concluímos que a dose absorvida pela amostra durante uma medida é insuficiente para provocar tal transformação. Além dis - so, verificamos que se a carga integrada fosse devido a orienta - ção dipolar, a constante dielétrica teria que aumentar de quase uma ordem de grandeza, resultado que derrubou definitivamente esta hipótese.

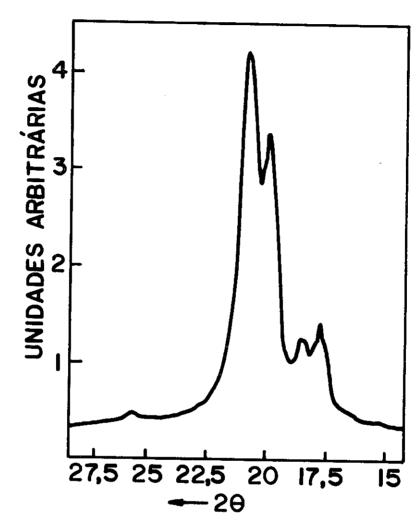


FIG.67 - Perfil de difração de raios-X para uma amostra que foi irradiada com X = 300 MR. Houve transformação para a fase  $\beta$ .

A segunda hipótese que levantamos foi a de que poderia haver uma concentração de elétrons no interior da amostra numa região próxima ao eletrodo de frente. Estes elétrons seriam injetados do eletrodo devido a radiação, e na ausência de campo exter no, formariam uma carga espacial. Para testar esta hipótese invertemos a polaridade das medidas, e realizamos medidas com eletro -

dos de ouro e de alumínio, mas nenhuma variação na corrente de Absorção sob radiação foi observada. Estas experiências nos levaram a abandonar esta segunda hipótese.

A terceira hipótese está contida no modelo que propusemos para explicar a evolução da RIC no tempo. Consideramos que o tempo de vida é devido a dois tempos característicos: a) o tem po de recombinação τ<sub>r</sub>, e b) o tempo de extração dos portadores da amostra τ<sub>e</sub>. Estando a amostra em curto-circuito durante a radiação, os portadores não serão "varridos" para fora dela, o tempo de vida será devido só ao tempo de recombinação. Com o tempo haverá uma concentração de portadores, e ao se aplicar o campo externo estes portadores "em excesso", provocarão um transiente de corrente até se alcançar um novo equilíbrio.

A Figura 68 mostra resultados que confirmam esta hipótese. A curva I mostra valores calculados de n(t) versus t, fazendo uso da equação 27 e dos parâmetros da equação para campo nu lo aplicado. A curva II, fizemos o mesmo utilizando parâmetros quando  $E = 4.0 \times 10^5$  V/cm. A curva III, é uma continuação da I com a aplicação do campo  $E = 4.0 \times 10^5$  V/cm. Este resultado é plenamente compatível com o resultado experimental mostrado na figura 44.

#### 8.6- AJUSTE DA DRIC

As Figuras 68 e 69 mostram ajustes teóricos-experimen - tais para medidas da componente atrasada da condutividade induzida. Como a equação (29), deduzida do nosso modelo de corrente induzida, ajustamos a curva teórica "corrente versus tempo" aos resultados experimentais obtidos sob E =  $4.0 \times 10^4 \text{V/cm}$  (ver figura 69) e E =  $1.0 \times 10^5 \text{ V/cm}$  (ver figura 70) e X = 280 R/s.

Os parâmetros usados nos ajustes das correntes da RIC e da DRIC são praticamente iguais (ver tabela VII), com excessão do tempo de captura  $\tau_{\rm t}$  que nas medidas de DRIC é sete vezes maior .

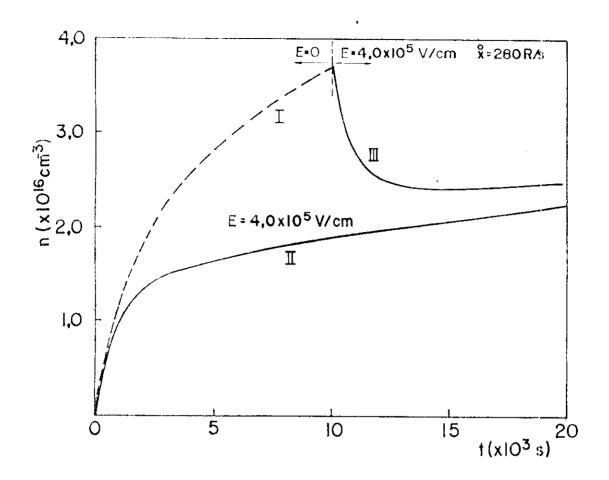


FIG. 68 - Valores de n(t) calculados pela equação 27. Os parâmetros são tirados da Tabela V.

Curva I - n =  $1.3 \times 10^{17} |-0.839 e^{-1.82 \times 10^{-5} t} -0.161 e^{-7.12 \times 10^{-4} t} +1|$ Curva II - n =  $2.89 \times 10^{16} |-0.508 e^{-5.17 \times 10^{-5} t} -0.492 e^{-1.14 \times 10^{-3} t} +1|$ Curva III - n =  $2.89 \times 10^{16} |-0.148 e^{-5.17 \times 10^{-5} t} +0.500 e^{-1.14 \times 10^{-3} t} +1|$ 

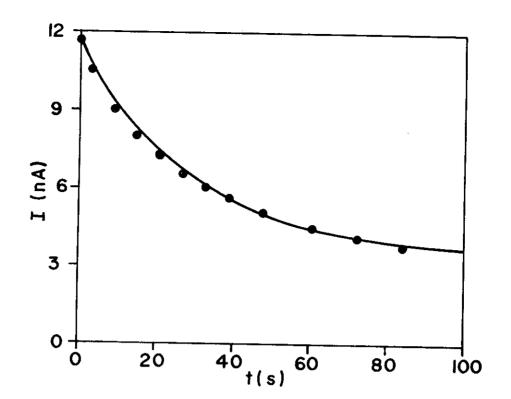


FIG. 69 - Ajuste teórico experimental para a DRIC -  $E = 4.0x10^4 \text{V/cm}$ .

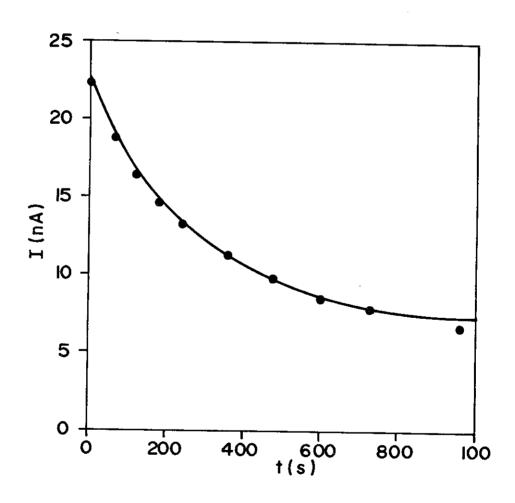


FIG. 70 - Ajuste teórico-experimental para a DRIC -  $E = 1.0 \times 10^5 \text{V/cm}$ .

Porém, uma comparação entre as correntes de RIC e as de DRIC nos primeiros 1.000 segundos de cada medida (ver figura 34), mostra que deve haver alguma modificação nos valores dos parâmetros que controlam o processo de condução. A subida inicial da RIC é muito lenta comparada à descida inicial da DRIC. Concluímos então que a radiação deve, de alguma forma, alterar os parâmetros de condução do material. É possível que níveis de armadilhas inibidos pela radiação, passem a atuar depois que ela seja desligada. Estas armadilhas devem ter um tempo de captura bem menor que a que las que não deixam de agir durante a radiação, e possivelmente devem também ser mais rasas. Esta idéia, que deve ser desen volvida, foi sugerida pelo Prof. Guilherme F.L. Ferreira.

Nos ajustes das correntes de RIC não foi possível encontrar com precisão o valor do tempo de "detrapping". Nos ajus tes da DRIC, verificamos que este tempo está em torno de 7.000~se gundos. Porém este tempo de "detrapping"  $\tau_{\rm d}$  ajustado não deve ser o mesmo nas medidas de RIC e de DRIC já que houve uma alteração na densidade de armadilhas ativas que controlam o processo de condução.

#### TABELA VII

DRIC				RIC			
E(V/cm)	τ(s)	τ <sub>t</sub> (s)	τ <sub>d</sub> (s)	$\mu (cm^2 V^{-1} s^{-1})$	τ(s)	τ <sub>t</sub> (s)	$\mu  ({ m cm}^2 / { m Vs})$
$4 \times 10^4$	6995	306	6788	$3,0 \times 10^{-12}$	6950	2000	$3,3x10^{-12}$
1x10 <sup>5</sup>	2805	316	7065	$3.3 \times 10^{-12}$	2833	2000	$3.3 \times 10^{-12}$

#### 8.7- RIC FEITAS NO AR

As diferenças entre as medidas de RIC feitas no ar e no vácuo já foram apontadas nos capítulos IV e V. Das medidas de correntes de Absorção Dielétrica no ar e no vácuo, concluímos

(ver îtem 8.1.) que a difusão de gases para o interior da amostra altera a corrente medida no circuito. Variações na RIC deve, portanto, acontecer na presença de diferentes gases. Para se confirmar esta hipótese é necessário um estudo mais sistemático da RIC, não só em diferentes gases, mas também em diferentes pressões, e em medidas com variação de pressão. Contudo é possível que ha ja uma contribuição de condução iônica à condutividade induzi da no PVF2 feitas no ar. Como vimos no îtem 7.1.4., Mayburg e Lawrence propuseram que a condutividade induzida em polietileno é devida a condução iônica.

A dependência da RIC no ar com a taxa de radiação, con tinua obedecendo a relação (17) proposta por Fowler, e  $\Delta$  = 0,5. E a variação da RIC no estado estacionário com o campo aplicado foi linear.

Propomos a seguinte cinética para os portadores,

$$\frac{dn}{dt} = g - \alpha n^2 - \frac{n}{\tau_+} + \frac{n}{\tau_d}$$
 (47)

onde  $\alpha$  é o coeficiente de recombinação. Para tempos pequenos,

$$n = gt (48)$$

e para o regime estacionário,

$$\alpha = \frac{g}{n^2} \tag{49}$$

Dos resultados experimentais, obtemos,

$$\mu g = 210 V^{-1} cm^{-1} s^{-2}$$
 (50)

e

$$\alpha = 5,25 \times 10^{-9} \mu \text{ cm}^{-3} \text{s}^{-1} \tag{51}$$

# CAPÍTULO IX CONCLUSÕES

Esta tese apresentou uma série de novos resultados experimentais sobre condução elétrica em PVF2. Medidas de Absorção die létrica em diferentes pressões, gases e umidades relativas do ar , mostraram evidências de que moléculas de água e de oxigênio participam na condução elétrica em amostras finas de PVF2 (Ver figu ras 14, 16 e 17). Estes fenômenos necessitam de uma investiga ção mais aprimorada, e de medidas com dispositivos que permitam o controle de pressão e de umidade no sistema. Ainda assim foi um resultado inteiramente novo, e pela primeira vez se observou a contribuição elétrica de fluxo de gases através de uma amostra de polímero.

Um número muito grande de medidas de condutividade induzida pela radiação ionizante em amostras de PVF2 foram relata - das nos capítulos IV e V. As medidas mostradas no capítulo IV fo - ram realizadas nas condições ambientais do laboratório, enquan - to que as apresentadas no V foram realizadas no vácuo.

Os principais resultados obtidos foram:

- 1) Para as medidas realizadas no ar:
  - a) medida da corrente instantânea e atrasada devido ã condutividade induzida (figura 21);
  - b) aparecimento de um valor instantâneo da corrente in duzida I(o<sup>+</sup>) com a aplicação da radiação;
  - c) subida linear da corrente no tempo até aproximadamente 1.000 segundos;
  - d) valor estacionário da corrente induzida em aproximadamente l hora de irradiação;
  - e) condutividade induzida independente do campo co -

mo mostra a figura 30;

- f) dependência linear da corrente induzida estacionária  $I_{\rm E}$  com o campo aplicado (figura 27);
- g) variação  $I_E \times \dot{X}^{1/2}$  (figura 29);
- 2) Para as medidas realizadas no vácuo:
  - a) medida das corrente instantâneas e atrasadas da condutividade induzida (Figura 34);
  - b) observação da corrente instantânea I(o<sup>+</sup>) ao se a plicar a radiação;
  - c) crescimento linear da corrente induzida nos instantes iniciais. O tempo de crescimento linear foi maior para campos menores. Por exemplo : para  $E = 4.0 \times 10^4$  V/cm, o tempo em que a corrente subiu linearmente foi de aproximadamente 650 segundos, enquanto que para  $E = 4.0 \times 10^5$  V/cm, foi em torno de 200 segundos.
  - d) a corrente induzida, nestas condições, não atin giu um valor estacionário, continuando a crescer ainda depois de oito horas de medida sob irradia ção;
  - e) a corrente induzida variou sub linearmente com campo elétrico aplicado (figura 37);
  - f) a corrente induzida variou linearmente com a taxa de exposição de radiação aplicada (figura 40);
  - g) I(o<sup>+</sup>) variou linearmente com X e com E (figuras 42 e 43).
  - h) aparecimento de um excesso de corrente quando se aplicava o campo elétrico depois de a amostra ter sido irradiada previamente em curto-circuito (fi gura 46).

As medidas de TSC mostraram a existência de um nível (ou

de uma distribuição) de armadilhas.

Construimos um modelo teórico para explicar a evolução temporal das correntes induzidas feitas no vácuo, baseado nas seguintes suposições:

- a) que os contatos são bloqueantes (89);
- b) que existe condução de portadores positivos e negativos;
- c) que ambos os portadores obedecem à mesma equação cinética e os valores dos parâmetros são os mesmos;
- d) que existe recombinação linear.

Este modelo resultou na equação (27) que fornece a e - volução temporal dos portadores livres para a condução. O ajuste teórico-experimental forneceu parâmetros do material que são mostrados na Tabela VIII junto com outras grandezas físicas do material.

#### TABELA VIII

condutividade intrinseca depois de 60s do campo aplicado	$2 \times 10^{-15} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$
condutividade intrinseca depois de 10 <sup>4</sup> s do campo aplicado	$1,6 \times 10^{-17} \Omega^{-1} cm^{-1}$
condutividade induzida (X=280R/s)10 <sup>4</sup> s depois de iniciada a medida	$2 \times 10^{-14} \Omega^{-1} cm^{-1}$
τ <sub>r</sub> , tempo de recombinação	7.700 s
τ‡ , tempo de captura(com radiação)	2.000 s
<sup>T</sup> t , tempo de captura(sem radiação)	300 s
τ <sub>d</sub> , tempo de escape	< 5.000 s.
μ , mobilidade dos portadores	$\sim 3.3 \times 10^{-12} \text{cm}^{-2} \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
g , taxa de geração de portadores	$1,6 \times 10^{13} \text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$
w , energia de criação de um par	1.700 eV
$\epsilon$ , constante dielétrica relativa	10
ρ , densidade de massa	1,8 g/cm <sup>3</sup>

O valor inicial I(0<sup>†</sup>) atribuímos à portadores de mobilidades elevadas gerados pela radiação incidente. Com o emprego do modelos elaborado por Ahreus e Wooten (67) de elétrons energéti cos gerados, encontramos que a energia desses portadores são i quais a 0,4 eV.

Para as medidas realizadas no ar, sugerimos um modelo de recombinação bimolecular como mostra a equação cinética (47). Este modelo foi sugerido, principalmente, pela dependência da condutividade com a raiz quadrada da taxa de exposição.

## REFERÊNCIAS

- 1- FARMER, F.T. Nature Lond. <u>150</u>,521(1942)
- 2- ARMSTEAD, F.C.; PENNOCK, J.C.; MEAD, L.W. Phys. Rev. 79,86D(1949)
- 3- FOWLER, J.F. Proc. Roy. Soc. <u>A.226</u>, 464 (1956)
- 4- COLEMAN, J. H. & BOHM, D. J. Apppl. Phys. 24,497 (1953)
- 5- MEYER, R.A.; BOUQUET, F.L.; ALGER, R.S. J. Appl. Phys. 27, 1012 (1956)
- 6- MARTIN, E.H.; HIRSCH, J. J. Appl. Phys. 43,1001 (1972)
- 7- GROSS,B.; SESSLER,G.M.; WEST,J.E. Appl.Phys.Lett. <u>24</u>,351 (1974)
- 8- GROSS, B.; SESSLER, G.M.; WEST, J.E. J. Appl. Phys. 47,969 (1976)
- 9- ADAMEC, V. & COLDERWOOD, J. H. J. Phys. D. Appl. Phys. <u>11</u>,781 (1978)
- $10^{-1}$  KAWAI,H. Jap.J.Appl.Phys. 8,975(1969)
  - 11- GLASS, A.M.; MCFEE, J.H.; BERGMAN JR, J.G. J. Appl. Phys. 42, 5219 (1971)
  - 12- BROADHURST, M.G. & DAVIS, G.T. Electrets, topics in Appl. Phys.

    33 Spring-Verlag, Berlin, 285-319(1980)
  - 13- SESSLER, G.M. J. Acoust. Soc. Am. 70(6), 1596(1981)
- 3-14- LOVINGER; A.J. Developments in Crystalline Polymers-1, Ed.D.C. Basset Appl.Sci.Publishers Ltd. 195-273(1983)
  - 15- MURAYAMA, N. J. Polym. Sci. 13,929 (1975)
  - 16- DAS GUPTA, D.K. Ferroelectrics <u>33</u>, 75 (1981)
  - 17- JOFFÉ, A. J. Phys. Chem. Solids. Pergamon Press 8,6(1959)
  - 18- SCHER, H. & MONTROLL, E.W. Phys. Rev. B<u>12</u>, 2455 (1975)
  - 19- KOSAKI, M.; SUGIYAMA, K.; IEDA, M. J. Appl. Phys. 42,3388 (1971)
  - 20- MOTT, N.F. & GURNEY, R.W. Electronic Processes in Ionic Crystals, Oxford University, 40 (1940)
  - 21- FRENKEL,J. Phys. Rev. <u>54</u>,647(1938)
  - 22- ONSAGER, L. Phys. Rev. <u>54</u>,554(1938)
  - 23- GROSS, B. IEEE Trans. Nucl. Sci., NS-25, 4 (1978)

- 24- WINTLE, H.J. IEEE Trans. Elect. Insul., EI-12, 2 (1977)
- 25- GROSS,B. Electrets 33 Topic in Appl.Physics Spring Verlag, Berlin, 217(1979)
- 26- DAVISSON, C.M. & EVANS, R.D. Rev. Mod. Phys. 24,2(1952)
- 27- KATZ, L. & PENFOLD, A.S. Rev. Mod. Phys. 24,28(1952)
- 28- GROSS, B.; FARIA, R.M.; FERREIRA, G.F.L. J. App. Phys. <u>52</u>,2(1981)
- 29- MAYBURG, S. & LAWRENCE; W.L. J. App. Phys. 23,9(1952)
- 30- MAEDA, H.; KURASHIGE, M.; NAKATA, T. J. Appl. Phys. <u>50</u>, 758 (1979)
- 31- FARIA,R.M.; GROSS,B.; GREGÓRIO F., R. a ser apresentado na CEIDP Outubro de 1984 EUA.
- 32- ICRU Report 19 Radiation Quantities and Units (1971)
- 33- VAN TURNHOUT, J. TSD of Polymer Electrets . Elsevier Amsterdam (1975)
- 34- DAS GUPTA,D.K.; DOUGHTY, K.; DROCKLEY,R.S. J.Phys.D. <u>13</u>, 2101(1980)
- 35- FARIA, R.M.; GROSS, B.; FERREIRA, G.F.L. J. Appl. Phys. <u>55</u> (11), 4130 (1984)
- 36- SOUTHGATE, P.O. Appl. Phys. Lett. <u>28</u>, 250 (1976)
- 37- FURUKAWA, T.; DATE, M.; JOHNSON, G.E. J. Appl. Phys. <u>54</u>, 1504 (1983)
- 38- GROSS, B. Endeavour XXX, 111, 115 (1971)
- 39- PFISTER,G.; Abkowitz,M.; Crustal,R.G. J.Appl.Phys. <u>44</u>,5, 2064(1973)
- 40- BROWN, H.A. & CRAWFORD, G.H. "Fluorocarbon Polymers" The Science and Technology of Polymer Films O.J. Sweeting v.II Wiley Intersience 525 (1971)
- 41- KNOLL, G.F. Radiation Detection and measurement John Wiley
  & Sons New York 74 (1979)
- 42- SCAFF, L.A.M. Bases Físicas da Radiologia Sarvier S.A. Editora 11(1979)
- 43- GROSS, B. Efeitos elétricos de irradiação em dielétricos por radiações ionizantes curso oferecido no programa de Pós-

- -Graduação do DFCM, (1983)
- 44- AL-AHMAD, K.O. & WATT, P.E. J. Phys. D.: Appl. Phys. <u>16</u>, 2257 (1983)
- 45- GROSS,B.; GERHARD-MULTHAUPT,R.; LABONTE,K.; BERRAISSOUL Colloid & Polymer Sci., 262,93(1984)
- 46- AQUINO, H.A. Tese de mestrado (1983)
- 47- KURTZ,S.R. & HUGHES,R.C. J.Appl.Phys. 54(1),229(1983)
- 48- GREGÓRIO F.R. Comunicação interna (1984)
- 49- CRESWELL, R.A. & PERLMAN, M.M. J. Appl. Phys. 41, 2365 (1970)
- 50- ABKOWITZ, M. & PFISTER; G. J. Appl. Phys. 46,6(1975)
- 51- SUZUOKI, Y. Tese de Doutoramento (1978)
- 52- TAKAI,Y.; OSAWA,T.; MIZUTAMI,T.; IEDA,M.; KOJIMA,K. Jap.J.Appl.Phys. <u>15</u>,1597(1976)
- 53- VON SEGGERN, H. J. Appl. Phys. 50,4(1979)
- 54- VON SEGGERN, H. CEIDP 345 (1980)
- 55- GIBBONS, D.J. & SPEAR, W.E. J. Phys. Che, Sol. Pergamon Press 27,1917(1966)
- 56- NEDETZKA,T.; REICHLE,M.; MAYER,A.; VOGEL J.Phys.Chem. <u>74</u>, 13,2052(1970)
- 57- FISCHER, P. & RÖHL, P. J. Polym. Sci. 14,531(1976)
- 58- SWORAKOWSKI,J.; FIGUEIREDO,M.T.; FERREIRA,G.F.L.; CAMPOS,
  M. J.Appl.Phys. 54(8),4523(1983)
- 59- GROSS, B. & DENARD, L.F. Phys. Rev. 67,253(1945)
- 60- BRANDRUP, J. & IMMERGUT, E.H. Editors Polymer Handbook John Wiley & Sons (1974)
- 61- MURAYAMA, N.; OIKAWA, T.; KATTO, T.; NAKAMURA, K. J. Polym. Sci. 13,1033 (1975)
- 62- MURAYAMA, N. & HASHIZUME, H. J. Polym. Sci. 14,989 (1976)
- 63- MOTT, N.F. Phil. Mag. 19,835 (1970)
- 64- SWORAKOWSKI, J. & FERREIRA, G. F. L. J. Phys. D.: Appl. Phys. <u>16</u> (1983)

- 65- DELBEN, A. A. S.T. Tese de mestrado (1984)
- 66- ROSE, A. Concepts in Photoconductivity and Allied Problems Intersc. Publ. John Wiley & Sons (1963)
- 67- AHRENS, T.J. & WOOTEN, F. IEEE Trans. Nucl. Sci. NS-23, 3, 1268 (1976)
- 68- MOCHIZUKI,S.; TAMURA,N.; YAHAGI,K. J.Appl.Phys. <u>54</u>,(8), 4433(1983)
- 69- MIZUTAMI, T.; SUZUOKI, Y.; SUGIURA, N.; IEDA, M. Jap. J. Appl.

  Phys. 21, (8), 1191(1982)
- 70- MINUTAMI, T.; SUGIURA, N.; SUZUOKI, Y.; IEDA, M. Jap. J. Appl. Phys. 20, (1), 59 (1981)
- 71- MANY, A. Transport processes in insulators curso de Pós-Graduação oferecido no IFQSC (1982)
- 72- WAVER,L.; SHULTS, J.K.; FAW,R.E. J.Appl.Phys. <u>48</u>(7)2762 (1977)
- 73- TYUTNEV, A.P.; MINGALEEV, G.S.; VANNIKOV, A.V.; DUNAEV, A.F.; SAENKO, V.S.; LIKHOVIDOV, V.S. Phys. Stat. Sol. (a) 75,385 (1983)
- 74- NICHOLAS, K.H. & WOODS, J. Brit. J. Appl. Phys. <u>15</u>,783 (1964)
- 75- DUSSEL, G.A. & BUBE, R.H. Phys. Rev. 155(3), 764(1967)
- 76- CHEN, R. J. Appl. Phys. 40(2),570 (1969)
- 77- CHEN, R. & WINER, S.A.A. J. Appl. Phys. 41(13), 5227(1970)
- 78-GARLICK, G.F.J. & GIBSON, A.F. Proc. Phys. Soc. 60,574(1948)
- 79- GROSSWIENER, L. I. J. Appl. Phys. <u>24</u>,1306 (1953)
- 80- GROSS,B. & ROCHA,P.S. Estudos de eletricidade INT Rio de Janeiro (1945)
- 81- BARRER, R.M. Diffusion in and Through Solids Cambridge (1951)
- 82-MICHAELS, A.S.; VIETH, W.R.; BARRIE, J.A. J. Appl. Phys. 34, 1 (1963).
- 83- TARIEV, B.M. Fisica de los materiais dielectricos- MIR,

Moscou, p.224(1978)

- 84- CHADSEY, W.L. IEEE Trans. Nucl. Sci., NS-21, 235 (1974)
- 85- ZIELINSKI,M. & SAMOĆ,M. J.Phys.D. <u>10</u>,86 (1977)
- 86- WANG, T.T. Ferroelectrics <u>41</u>,213(1982)
- 87- WEINSHOLD, M. H. L & LANDO, J. B. J. Appl. Phys. <u>51</u>(10), 5145(1980)
- 88- MOTT, N.T. & DAVIS, E.A. Electronic processes in nom crystalline materials - Oxford University Press - Walton (1979)
- 89- SAMOČ,A.; SAMOČ,M.; SWORAKOWSKI,J. Phys. Stat. Sol. (a) 36,735(1976).