

ELS CORRENTS ESTIMULATS TÈRMICAMENT I LLUR APLICACIÓ ALS POLÍMERS ELECTRETS (PART I)

per

*JOAN BELANA I PUNSETI
I MARC PUJAL I CARRERA*

Departament de Física Fonamental i Nuclear de l'ETSEIT. Universitat
Politécnica de Catalunya

SUMMARY

The technique of thermally stimulated discharge currents is an up-to date way of analyzing the electret polymers.

Through the review of the principles that govern such discharges, we get to conclusion that these techniques are completely adequate in order to make clear the mechanisms that cause the relaxation in polymers, since all the molecular movements in low frequencies are manifested. Consequently, it is a technique comparable to isothermal dielectrics measures, and it presents wider possibilities.

INTRODUCCIÓ

Un electret és un material que, un cop polaritzat, ateny una càrrega gairebé permanent. Des del seu descobriment per Eguchi, (1) el material utilitzat correntment fou la cera de carnauba fins que cap als anys 50 s'incorporen en aquest camp d'investigació els polímers, els quals, per cert, donen molt bons electrets. Així que, als treballs ja clàssics d'Eguchi, Gemant o Gross, s'han de sumar innombrables contribucions, totes sintetitzades en un excel·lent tractat editat per Sessler (2) que és un compendi dels diversos apartats que avui componen aquest camp de la Física.

La formació d'un electret es fa per una combinació camp elèctric-temperatura. A certa temperatura T_p hom aplica un camp elèctric E_p durant un temps t_{pi} ; transcorregut el temps esmentat, cal deixar refredar la mostra amb el camp aplicat. En el transcurs de la primera fase, els mecanismes de conducció, que depenen de la temperatura, s'activen. En canvi, en la segona fase es «congelen» (Fig. 1[a]). Durant la polarització, els dipòls s'alineen amb el camp, mentre que les càrregues lliures es desplacen, de vegades amb serioses limitacions imposades per la natura del material, i donen lloc a regions de càrrega espacial. Concretament, en mostres heterogènies les càrregues es desplacen amb tendència a acumular-se en les interfases de separació dels diferents components que formen la mostra. Aquestes interfases constitueixen petits condensadors que es diuen de Maxwell-Wagner (M-W).

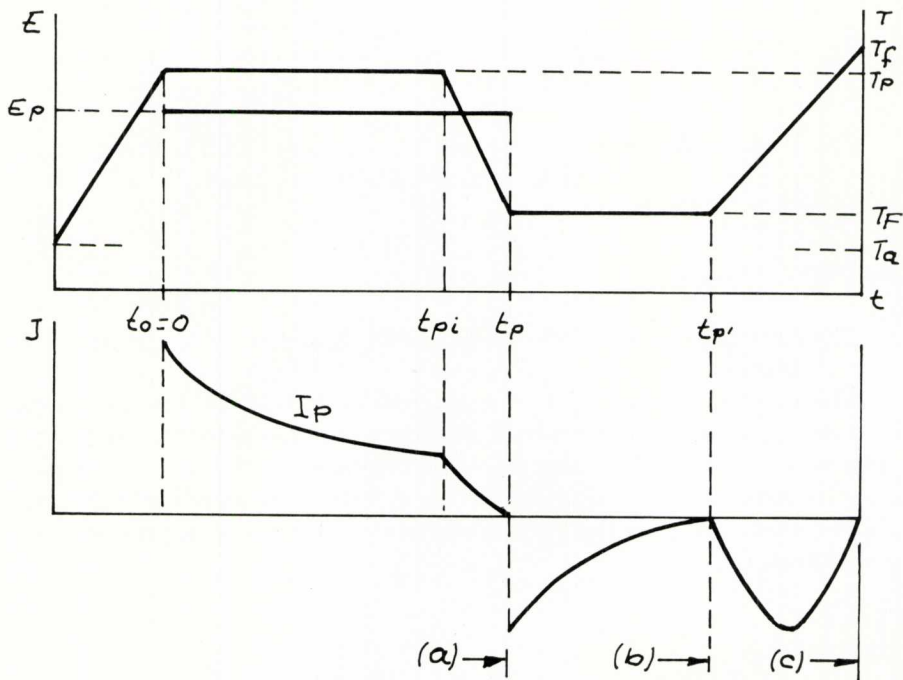


Fig. 1. Variació del camp, temperatura i intensitat del corrent en funció del temps durant: a) la formació d'un electret, b) el dipòsit, c) la DET.

D'altra part, el contacte mostra-elèctrode és imperfecte, pot quedar aire en les oclusions; per tant, a més dels efectes de càrrega ja comentats, pot haver-hi injecció de càrrega directa dels elèctrodes al polímer. Aquest tipus de càrrega, dita homocàrrega, té el mateix signe dels elèctrodes polaritzadors, mentre que les que mantenen signe contrari constitueixen l'heterocàrrega (Fig. 2).

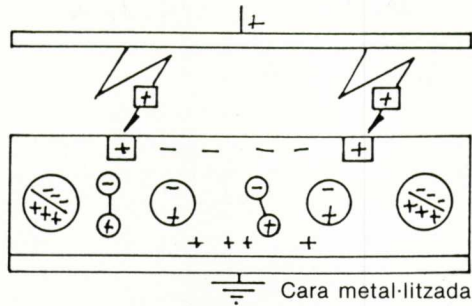







Fig. 2. Mecanismes que intervenen en la polarització d'un electret. L'heterocàrrega és una polarització de volum i poden constituir-la:

- | | | | |
|---|---------------------|---|-----------------------|
|  | Dipols permanents |  | Dipols iònics induïts |
|  | Càrrega interfacial |  | Càrrega d'espai |

L'homocàrrega  és una càrrega superficial d'origen extern.

Inicialment l'interès se centra en l'estudi de la càrrega dipositada i la seva estabilitat. Recentment la tècnica dels corrents de descàrrega estimulats tèrmicament (CDET) ha permès d'emprendre l'estudi del tipus de mecanisme responsable del procés que dona lloc a la polarització.

CORRENTS DE DESCÀRREGA ESTIMULATS TÈRMICAMENT (CDET)

La tècnica dels CDET té els orígens en el treball de Frei i Groetzinger, (3) que calentaren electrets per mesurar la càrrega acumulada, i en els de Randall i Wilkins, (4) que analitzaren els paràmetres dels nivells d'atrapament de les càrregues que intervenen en la fosforescència. A partir d'aquest punt, la tècnica és utilitzada amb diversos noms en diferents camps de l'estat sòlid. (5) El 1964, Bucci i col·laboradors (6) l'aplicaren a l'anàlisi de les relaxacions dielèctriques de complexos dipolars impuresa-vacant introduïts en cristalls iònics d'halurs alcalins. Més tard fou aplicada a l'estudi de les relaxacions en sòlids dielèctrics i en particular als polímers.

Una relaxació dielèctrica sorgeix en un material quan hi ha un retard entre l'estímul (camp) i la resposta (polarització); aquest retard implica una degradació de l'energia lliure, que es transforma en calor. Si el camp aplicat és altern, el retard dona lloc a fregaments en les unitats que es mouen i es tradueix en variacions de la constant dielèctrica amb la freqüència, aspecte que dona la base del prou conegut mètode de pèrdues dielèctriques.

Si ens centrem en el cas que ens ocupa, un cop format l'electret, les relaxacions activades durant la polarització (relaxacions que depenen totes de la temperatura) tendeixen a recuperar l'equilibri. El procés, que pot ésser seguit

per diferents mètodes d'inducció a temperatura ambient, (7), (8), (9), (10) en tots els casos resulta excessivament llarg, ja que els temps de relaxació associats als diversos mecanismes són grans.

És possible de simplificar la durada dels mesuraments tenint en compte que els processos estan activats tèrmicament, és a dir, que depenen exponencialment de la temperatura segons una llei del tipus $\exp(W/kT)$, on W representa l'energia d'activació, k la constant de Boltzmann i T la temperatura absoluta; així, un escalfament progressiu de la mostra accelera el procés de «descongelació» dels mecanismes polaritzats. Mentre dura l'augment de la temperatura, cosa que generalment es fa a velocitat controlada, pot ésser apreciada una densitat de corrent de descàrrega d'alguns $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ per a càrregues acumulades de l'ordre del nC/cm^2 . El corrent és registrat en funció de la temperatura i té sentit invers al corresponent corrent de càrrega (fig. 1[c]).

Durant l'estimulació, cada relaxació es tradueix en un pic característic que és sensible a paràmetres experimentals com el tipus d'elèctrodes utilitzats o el contacte dels elèctrodes amb la mostra; a paràmetres propis de la polarització com el camp, temps, temperatura de polarització, velocitat, i a altres factors com la manufactura de la mostra, dopants, etc.

Mentre dura la DET els mecanismes activats en el procés de càrrega de l'electret cerquen la neutralització. Els dipols, ajudats per l'agitació tèrmica, inicien la desorientació consumint una energia de pocs eV per dipol. Si l'energia d'activació (W) no és la mateixa per a tots els dipols, els dipols de W més baixa es desorienten primer, i a temperatures més altes ho fan els que requereixen més energia per a aconseguir l'equilibri; en conseqüència, el termograma consta de diversos pics. Si la W té valors molt pròxims, és apropiat de suposar que hi ha una distribució d'energies, cosa que implica l'aparició de pics molt pròxims que se superposen, i donen finalment un pic ampli. També és possible d'atribuir la presència de pics amplis a diferències de masses entre els dipols. En els polímers això es fa efectiu en desorientar-se els dipols per moviments dels segments de la cadena principal, mentre que la desorientació deguda a diferències de W s'associa a moviments de grups laterals polars. En qualsevol cas els dipols són molt efectius durant la descàrrega, ja que contribueixen al corrent en un 100 %.

Respecte a la càrrega en excés, es mobilitza amb l'augment de la temperatura, tot neutralitzant-se en els elèctrodes, o bé en la mostra recombinant-se amb càrregues de signes oposats. Les càrregues es veuen obligades a moure's per raó de forces creades per llur camp local i de forces de difusió que tendeixen a anul·lar els gradients de concentració, efecte que, en general, és poc important. Les càrregues lliures també es neutralitzen per recombinació amb portadors generats tèrmicament, que apareixen en la mostra per dissociació d'entitats neutres i són responsables de la conductivitat òhmica del polímer. Hom pot suposar que les dites càrregues són ions, especialment a temperatures superiors a la temperatura de la transició vítria, car el volum lliure és adequat perquè els ions puguin moure's. En el cas d'ésser electrons, és més indicat de

suposar que en llur moviment han estat enxampats en trampes locals en la fase de càrrega; durant l'escalfament en adquirir energia es lliuren tot recombinant-se o essent novament atrapats (reatrapament). De tot això exposat es dedueix que l'excés de càrrega pot donar lloc a un o diversos pics (cas de diversos nivells d'atrapament). En materials heterogenis, durant la polarització, les càrregues lliures s'acumulen en els límits de les interfases a causa de diferències en el corrent de conducció que les travessa. En escalfar-se, les càrregues circulen en sentit oposat i es dissipen per conducció.

La contribució al corrent, durant la DET, dels diversos mecanismes associats a la càrrega lliure, en general, resulta poc eficient. En els heteroelectrets es constitueixen dos plans de camp nul de manera que les càrregues que estiguin entre els dos plans es recombinin i les situades entre els plans i els elèctrodes es recombinin amb llurs imatges en els elèctrodes; com a conseqüència, solament podrà escapar d'aquests elèctrodes una petita porció de càrrega. L'eficàcia de la difusió depèn del caràcter blocant dels elèctrodes.

Durant la DET la mostra es manté amb els elèctrodes en curtcircuit a través d'un amperòmetre de petita resistència elèctrica interna, si a més aquesta mostra està metal·litzada per ambdues cares, el camp intern mitjà de l'electret és nul i les càrregues dipositades en excés no es poden dissipar per conducció òhmica. En canvi, si hom deixa una esletxa dielèctrica entre un elèctrode i la mostra (generalment aire), l'elèctrode es torna blocant i el camp intern mitjà no és nul. En conseqüència hi ha un corrent originat per la caiguda de càrrega per conducció òhmica que pot ésser registrat amb l'amperòmetre exterior.

La fig. 3 representa un esquema de l'equip i les connexions apropiades per a formar un electret i per a fer una descàrrega.

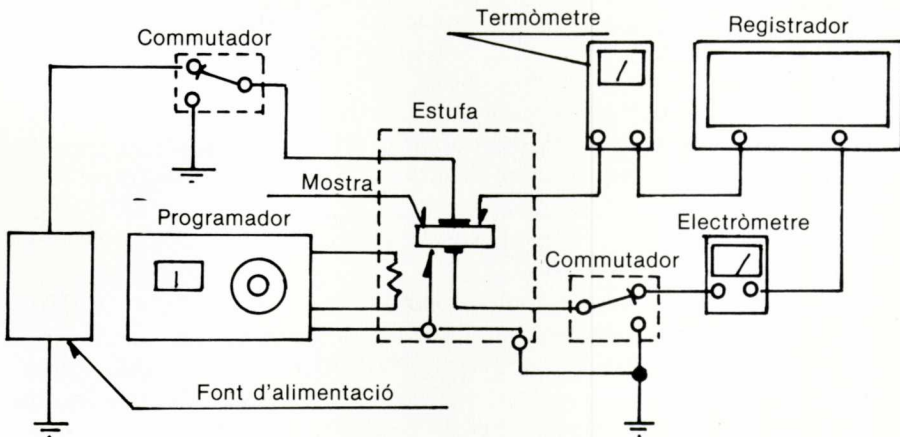


Fig. 3. Equip apropiat per a formar un electret i dur a terme la descàrrega estimulada tèrmicament.

TEORIA DE LES DET

En la formació de l'electret, com ja hem dit, intervé una polarització de volum i càrregues lliures en aquest volum i en la superfície del material. Una equació que expressi tots els mecanismes que intervenen no es pot resoldre; per tant la teoria dels CDET ha d'ésser tractada per a cada cas particular que interessi. Revisarem els casos que, éssent els més usuals, són accessibles al càlcul.

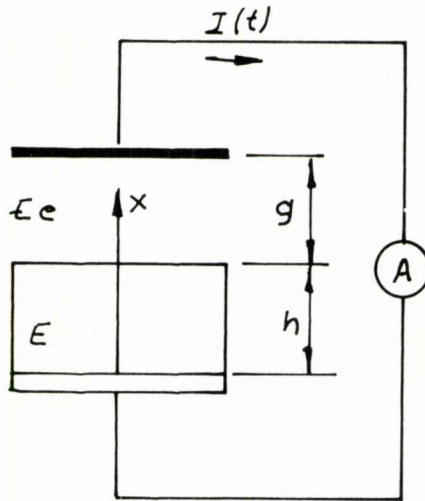


Fig. 4. Disposició de l'electret durant la DET amb una esclatxa d'aire ($g \neq 0$). Amb els electrodos metal·litzats, l'esclatxa es redueix a zero ($g = 0$).

Atenent a l'esquema de la fig. 4, durant la DET l'electret està en curtcircuit; el corrent que travessa l'electret de gruix h és independent de l'espai i val:

$$j(t) = j_d(x,t) + j_c(x,t) \quad \{1\}$$

on j_d és la densitat de corrent de desplaçament de valor dD/dt , i j_c és la de conducció que és composta per l'òhmica γE , la de deriva $\mu^+ \rho^+ E + \mu^- \rho^- E$ i la de difusió $D^- \delta \rho^- / \partial x - D^+ \delta \rho^+ / \partial x$ on $D(x,t) = \epsilon_0 \epsilon_r E(x,t) = \epsilon_0 E(x,t) + P(x,t)$ és el desplaçament, $\gamma(T)$ la conductivitat, $\mu(T)$ la mobilitat, $\rho(x,t)$ la densitat cúbica de càrrega que correspon a l'excés de càrrega de l'electret i D la constant de difusió. La polarització, $P(x,t)$ pot descompondre's en dos components (11), una de lenta $P_s(x,t)$ i una altra de ràpida —pràcticament instantània— de valor:

$$P_1 = \epsilon_0(\epsilon_\infty - 1)E$$

on ϵ_∞ és la permitivitat òptica.

Com a conseqüència:

$$D = \epsilon_0 E + P_s + P_1 = \epsilon_0 \epsilon_\infty E + P_s$$

En substituir en {1} els valors anteriors, tenim:

$$j(t) = \epsilon_0 \epsilon_\infty \frac{\partial E}{\partial t} + \frac{\partial P_s}{\partial t} + \gamma E + \mu^+ \rho^+ E + \mu^- \rho^- E + D^- \frac{\partial \rho^-}{\partial x} - D^+ \frac{\partial \rho^+}{\partial x} \quad \{2\}$$

equació que ens servirà de base per a la nostra discussió.

Generalment, considerarem com a condicions de treball que els electrets estan metal·litzats per ambdues cares, per la qual cosa $g=0$ en la fig. 4.

Integrant l'equació {2} al llarg de l'espessor de la mostra,

$$j(t) = \frac{1}{h} \left\{ \frac{\partial}{\partial t} \int_0^h P_s dx + \mu^+ \int_0^h \rho^+ E dx + \mu^- \int_0^h \rho^- E dx \right\} \quad \{3\}$$

ja que $\int_0^h E dx = 0$ perquè la mostra està en curt circuit, i $\int_0^h D \frac{\partial \rho}{\partial x} dx = 0$

car, en estar metal·litzats per totes dues cares, els elèctrodes no frenen la neutralització de les càrregues amb les imatges en els elèctrodes i $\rho(h,t) \approx \rho(0,t)$.

Per als materials polars amb dipols de resposta uniforme (relaxacions simples) sense càrregues lliures, P_s segueix l'equació de Debye:

$$\frac{\partial P_s}{\partial t} + \frac{1}{\tau} P_s = \frac{\epsilon_0 (\epsilon_s - \epsilon_\infty) E}{\tau} \quad \{4\}$$

on τ és el temps de relaxació, i ϵ_s és la permitivitat estàtica.

Per a les relaxacions degudes a moviments locals de grups laterals, τ s'ajusta a la llei d'Arrhenius

$$\tau = \tau_0 e^{W/kT} \quad \{5\}$$

on W és l'energia d'activació, k la constant de Boltzmann i T la temperatura absoluta. Per als moviments dels grups polars cooperatius amb la cadena principal que acompanya a la transició vítria del polímer, τ segueix l'equació de Williams, Landel i Ferry:

$$\tau(T) = \{ C_1 \exp C_2 (T - T_g) (C_3 + T - T_g)^{-1} \}^{-1} \quad T > T_g$$

essent $C_1 = 7 \cdot 10^{-3} \text{s}^{-1}$, $C_2 = 40$ i $C_3 = 52^\circ \text{K}$ per a polímers amorfs, i T_g és la temperatura de transició vítria.

Si considerem els temps assenyalats a la fig. 1, transcorreguts durant la polarització d'un electret, la solució de {4} és:

$$P_s(t) = \epsilon_0 (\epsilon_s - \epsilon_\infty) E \left\{ 1 - \exp \left(- \frac{t_{pi}}{\tau(T_p)} - \int_{t_{p'}}^t \frac{dt}{\tau} \right) \right\} \quad \{6\}$$

amb $P_s(0) = 0$.

Mentre dura la DET, l'electret està en curt circuit ($E=0$), i si comença la descàrrega en l'instant $t_{p'}$; de {4} resulta:

$$P_s(t) = P_s(t_{p'}) \exp \left(- \int_{t_{p'}}^t \frac{dt}{\tau} \right)$$

i de {6}

$$P_s(t) = \epsilon_0 (\epsilon_s - \epsilon_\infty) E \left\{ 1 - \exp \left(- \frac{t_{pi}}{\tau(T_p)} - \int_{t_{p'}}^t \frac{dt}{\tau} \right) \right\} \exp \left(- \int_{t_{p'}}^t \frac{dt}{\tau} \right) \quad \{7\}$$

la caiguda de P_s depèn del factor que queda entre els claudàtors, que es diu factor de saturació i que per a un electret completament carregat val la unitat.

De la {3}, el corrent de saturació per un escalfament lineal a velocitat v , serà

$$j(t) = \frac{dP_s}{dt} = - \frac{P_s(T)}{\tau(T)} \quad \{8\}$$

que presenta un màxim per a:

$$T_m^2 = \frac{\tau(T_m) \cdot v \cdot W}{k} \quad \{9\}$$

La fig. 5 representa la polarització P_s i el corrent lliurat en unitats relatives. Per a temperatures baixes dels pics, la {8} s'escriu $\ln j(T) = C - \frac{W}{kT}$, on C és constant. La representació de $\ln j$ en funció de $1/T$ permet de determinar W i de {9} el valor de τ_0 . La càrrega total lliurada $Q = \int_{t_{p'}}^{\infty} j(t) dt$, fixats

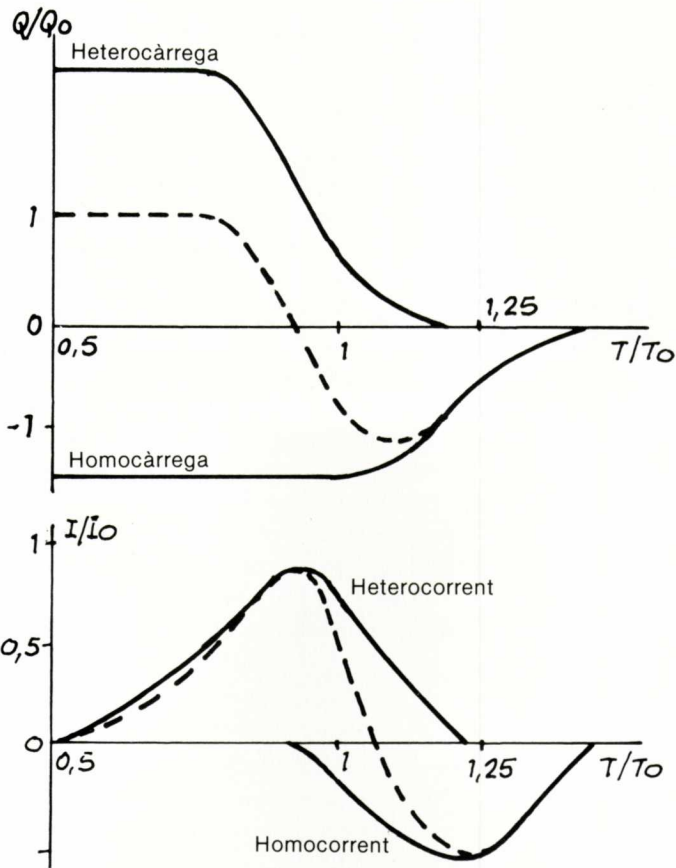


Fig. 5. Caiguda de la polarització P_s (heterocàrrega) així com de la càrrega lliure (homocàrrega) i corrents associats durant la DET (heterocorrent i homocorrent) en unitats relatives.

T_p i E , és independent del gruix de la mostra i és proporcional a l' E aplicat.

Els polímers, a causa de les diferents conformacions dipolars, presenten una distribució de temps de relaxació. En aquest cas la polarització total és superposició de subpolaritzacions simples que presuposarem que segueixen un comportament típic Debye, i conseqüentment s'ajusten a l'equació {4}, encara que la distribució de τ s'origina de diferències en τ_0 o bé en els diferents valors de les energies W dels grups dipolars. L'origen de les variacions de τ_0 va lligat a les diferències en forma i dimensions dels dipols, mentre que les variacions de W surten quan els dipols experimenten atraccions diferents entre grups moleculars.

En aquest cas, el corrent lliurat en la DET pren la forma (12):

$$j(T) = \epsilon_0 (\epsilon_s - \epsilon_\infty) E \int_0^\infty \frac{1}{\tau} f(\tau) \theta_s(\tau) \exp\left(-\frac{1}{v} \frac{1}{T_F} \int_0^\tau \frac{1}{\tau} dT\right) d\tau \quad \{10\}$$

on $\theta_s(\tau)$ és el factor de saturació que ja ha estat esmentat anteriorment, i $f(\tau)$ la funció de distribució de temps de relaxació. A la bibliografia trobem diferents valors d'aquesta funció, per bé que els resultats de substituir aquests valors en {10} no s'ajusten en cap cas a les gràfiques experimentals, (12) Van Turnhout proposa de calcular $f(\tau)$ partint de les dades experimentals. Clarament, el CDET depèn de $f(\tau) \cdot \theta_s(\tau)$, per tant la forma dels termogrames dependrà de les condicions de formació i dipòsit.

En carregar un electret, en qualsevol cas, el camp genera càrregues o indueix el transport de les que existeixen en la mostra tot produint un excés de càrrega que donarà lloc a la càrrega d'espai. Les càrregues acumulades poden ésser ions i/o electrons. Si són ions, és acceptable de suposar que, en adquirir suficient energia, es mouen superant les barreres intermoleculars, tot ocupant vacants. Els salts els verifiquen amb mobilitats activades tèrmicament, probablement de caràcter distribuït, originant un corrent durant la DET que es dissipa per difusió, conductivitat òhmica o deriva, depenent els dos primers efectes del grau de blocatge dels elèctrodes.

Si suposem un excés de càrrega positiva en un material no polar ($P_s=0$) com $D = \epsilon_0 \epsilon_r E$, la {1} quedarà $j(t) = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{\partial E}{\partial t} + \mu \rho E + \gamma E - D^+ \frac{\partial \rho^+}{\partial x}$

i tenint en compte l'equació de Poisson $\partial E / \partial x = \rho / \epsilon_0 \epsilon_r$ arribem a

$$j(t) = (\mu_0 \epsilon_0 \epsilon_r / 2h) [E^2(ht) - E^2(0t)]$$

$$\text{on } E(0t) = -\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \int_0^h (1 - x/h) \rho \, dx$$

$$\text{i } E(ht) = -\frac{1}{\epsilon_0 \epsilon_r} \int_0^h \frac{x}{h} \rho \, dx$$

valors obtinguts en integrar l'equació de Poisson i usar la condició de curt circuit. El moviment de la càrrega és traduït per l'equació de continuïtat:

$$\partial \rho / \partial t = -\mu \partial \rho E / \partial x - \gamma \rho E / \partial x$$

Les solucions analítiques únicament són accessibles per a distribucions simples com és el cas de la càrrega que es manté constant fins a una profunditat $d < h$, i passa a ésser nul·la en la zona restant (distribució en forma de caixa). Habitualment el problema és abordat per integració numèrica. (12)

Els electrons, per llur caràcter ondulatori, es mouen per la mostra de forma contínua solament interrompuda en quedar atrapats en defectes de la xarxa, irregularitats moleculars o impureses. Les trampes són nivells energètics localitzats situats entre la banda de conducció i la banda de valència. Si suposem l'electret amb un excés d'electrons, en escalfar-se, aquests passen a la banda de conducció, d'on són transportats pel camp intern als elèctrodes, on es recombinen amb llur imatges. En tot cas pot esdevenir-se que en el trajecte siguin atrapats novament (reatrapament).

Podem suposar una càrrega electrònica injectada en el material a temperatura ambient T_a mitjançant una descàrrega en corona, i constituint, en conseqüència, una capa de càrrega atrapada de caràcter superficial. Hem de tenir present l'equació de Poisson

$$\frac{\partial E(x,t)}{\partial x} = \frac{\rho(x,t) + \rho_t(x,t)}{\epsilon_0 \epsilon_r} \quad \{11\}$$

on $\rho(x,t)$ i $\rho_t(x,t)$ són les densitats de càrrega lliure i atrapada, i l'equació de continuïtat

$$\frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} = \mu(T) \frac{\partial \rho(x,t) E(x,t)}{\partial x} - \frac{\partial \rho_t(x,t)}{\partial t} - \frac{\rho(x,t)}{\tau} \quad \{12\}$$

on τ és la vida mitjana de les càrregues lliures. Finalment també hem de tenir en compte la cinètica de l'atrapament. Per a un nivell de trampes simple a la profunditat E_t , si considerem que hi ha reatrapament i recombinació, tindrem:

$$\frac{\partial \rho_t(x,t)}{\partial t} = S \cdot v \cdot \rho(x,t) (N_t - \rho_t(x,t)) - \frac{\rho_t(x,t)}{\tau_T} \quad \{13\}$$

S és la secció eficaç de les trampes, v la velocitat tèrmica dels portadors lliures i τ_T és el temps de vida dels portadors atrapats, amb un valor

$$\tau_T = \tau_0 e^{E_t/kT}$$

on $1/\tau_0$ és la freqüència d'escapament, i N_t el nombre de trampes a la profunditat E_t .

Una solució d'aquest conjunt d'equacions solament pot ésser trobada per distribucions uniformes que presentin recombinació o reatrapament ràpid. Si hi ha recombinació alta (la recombinació domina el reatrapament) tindrem:

$$1/\tau \gg S \cdot v \cdot [N_t - \rho_t(x,t)] \quad \{14\}$$

Com els portadors en sortir de les trampes es recombinen ràpidament:

$$\frac{q_i(x,t)}{\tau_T} \approx \frac{q(x,t)}{\tau} \quad \{15\}$$

De {12} i {13}, tenint en compte {14},

$$\frac{\partial q(x,t)}{\partial t} = \frac{\mu \partial q(x,t)}{\partial x} E + \frac{q_i(x,t)}{\tau_T} - \frac{q(x,t)}{\tau}$$

que substituïda a la {12} i considerant la {15} dona lloc a

$$\frac{\partial q_i(x,t)}{\partial t} = \frac{q_i(x,t)}{\tau_r} \quad \text{que té com a solució}$$

$$q_i(x,t) = q_{i0} \exp\left(-\int_0^t \frac{dt}{\tau_r}\right) \quad \{16\}$$

D'altra part la {2}, tenint en compte la condició de curt circuit, menyspreant la difusió i per a un material no polar ($P_s=0$), és:

$$j(t) = \mu(T) q(x,t) E(x,t)$$

integrant respecte x , entre 0 i l'espessor h de la mostra,

$$j(t) = \frac{1}{h} \int_0^h \mu(T) q(x,t) E(x,t) dx$$

Si hom considera que la càrrega està distribuïda uniformement i que l'atrappada és efectiva solament fins a una distància $\delta \ll h$, en aquest context, suposant que $q \ll q_i$, el corrent és:

$$j(t) = \frac{1}{h} \int_0^\delta \mu(T) q E(x,t) dx = \frac{\mu(T)}{h} q \int_0^\delta E(x,t) dx \approx \frac{\mu q q_i(x,t) \delta^2}{2 \epsilon_o \epsilon_r h}$$

i considerant {15} i {16}, queda en funció de la temperatura

$$j(T) = \frac{\mu \delta^2 q_{i0}^2}{2 \epsilon_o \epsilon_r h} \exp\left[-\frac{E_t}{kT} - \frac{2}{v \tau_o} \int_{T_a}^T \exp\left(-\frac{E_t}{kT}\right) dt\right] \quad \{17\}$$

Si el reatrapament és ràpid, llavors $1/\tau \ll (N_t - \rho_t) S v$ i mitjançant un plantejament semblant al seguit abans (13)

$$j(T) = \frac{\mu \delta^2 \rho_{t_0}^2}{2 \epsilon_0 \epsilon_r h} \frac{N_c}{N_t} \exp \left[\frac{E_t}{kT} - \frac{2}{v N_t \tau} \int_{T_a}^T N_c \exp \left(- \frac{E_t}{kT} \right) dT \right] \quad \{18\}$$

On N_c és la concentració efectiva d'estats de conducció.

Tant la {17} com la {18} presenten relacions del corrent j amb la temperatura T semblants a les obtingudes per una relaxació tipus Debye, per bé que el pic és un xic més pronunciat a causa del factor 2.

Com ja ha estat indicat en la introducció, els corrents de difusió depenen del grau de bloqueig dels elèctrodes. L'equació {2} pot resoldre's per casos simples, com podria ésser el que resulta en menysprear totes les contribucions excepte la pròpia del terme de difusió i del de deriva, cosa que és factible en electrets amb contactes no blocants, o parcialment blocants. Jaffe i Le May (13) consideren el problema per el cas isotèrmic, fent el camp intern nul. Així arriben a:

$$j(t) = 2c \mu E \sum_{j=0}^{\infty} G_j \exp(z_{2j+1}^2 \zeta)$$

on μ és la mobilitat, c la concentració en equilibri dels portadors de càrrega, ζ el temps normalitzat de valor $D \cdot t/h^2$ i G_j constants que depenen de E , μ , D , h i de z_{2j+1} que són els valors propis de $\text{tg } z = 2\theta z (z^2 - \theta^2)^{-1}$ essent $\theta = \alpha h/D$ on α és el factor de bloqueig.

Com que els valors propis difereixen en $2x$, la sèrie $\sum_j G_j \exp(z_{2j+1}^2 \zeta)$ convergeix ràpidament i per a temps llargs solament es manté el primer terme. Durant la DET, μ i D s'incrementen segons les lleis $\mu = \mu_0 \cdot e^{-W/kT}$ i $D = D_0 \cdot e^{-W/kT}$, com a conseqüència $\zeta = \zeta_0 \cdot e^{-W/kT}$. Finalment hom arriba a un corrent: (14)

$$j(t) = 2 c \mu E G_0 \exp[-z_1^2 \zeta_0] \int_0^t e^{W/kT} dt \quad \{19\}$$

novament s'obtenen termogrames semblants als obtinguts per als tipus de càrrega ja estudiats, bé que aquí el corrent decreix en augmentar h i varia no linealment amb E . A més hem d'adonar-nos que el corrent reforça, per a heteroelectrets normals, el corrent de deriva; per bé que en homoelectrets monopolars deriva i difusió tenen sentits oposats.

En materials heterogenis, les càrregues s'acumulen en els condensadors M-W que formen les interfases. Durant la DET les càrregues es recombinen

amb càrregues de signes oposats que transporta el mateix camp intern creat per les càrregues de les interfases per conducció òhmica. El procés que s'activa tèrmicament amb l'augment de la temperatura passa per un màxim. Si suposem un condensador M-W en una làmina no polar (per simplificar) i considerem que les conductivitats d'ambdues fases són γ_1 i γ_2 ; i les permitivitats ϵ_1 i ϵ_2 , mentre dura la càrrega es compleix $V = E_1 h_1 + E_2 h_2$ i

$D_2 - D_1 = \sigma = \epsilon_0 \epsilon_2 E_2 - \epsilon_0 \epsilon_1 E_1$ a més el corrent es conserva $\dot{\sigma} = \gamma_1 E_1 - \gamma_2 E_2$. Com que en la descàrrega $V = 0$, deduïm que

$$E_1 = \frac{-\sigma}{\left(1 + \frac{\epsilon_2 h_1}{\epsilon_1 h_2}\right) \epsilon_0 \epsilon_1} \quad E_2 = -E_1 \frac{h_1}{h_2} = \frac{\frac{\sigma}{\epsilon_0 \epsilon_1}}{\frac{h_2}{h_1} + \frac{\epsilon_2}{\epsilon_1}}$$

valors amb què, substituïts en {2} (menyspreant la difusió i deriva) i tenint en compte el valor de $\dot{\sigma}$, hom arriba a

$$j(t) = \frac{\dot{\sigma} \left(\frac{\epsilon_2}{\epsilon_1} - \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \right)}{\left(\frac{h_2}{h_1} + \frac{\gamma_2}{\gamma_1} \right) \left(1 + \frac{\epsilon_2 h_1}{\epsilon_1 h_2} \right)} \quad \{20\}$$

El corrent és funció de les relacions ϵ_2/ϵ_1 , γ_2/γ_1 i per tant podrà ésser positiu o negatiu. A més el numerador indica el lliurament de corrent, que és escàs, especialment si les conductivitats són del mateix ordre. La posició del pic depèn de la rapidesa de dissipació de les dues components òhmiques.

Bé que usualment s'obté un màxim, excepcionalment hom pot aconseguir-ne dos, la qual cosa va lligada al fet que primer es dissipa la càrrega de la primera fase i després la de la segona.

DET D'ELECTRETS METAL·LITZATS PER UNA CARA I CURTCIRCUITATS

En aquest cas, entre la cara no metal·litzada i l'elèctrode queda una esclatxa que, generalment, és d'aire i fa que la recombinació entre les càrregues de l'electret i les corresponents imatges quedi deturada.

Tenint en compte que en la fig. 4 és $g \neq 0$, la condició de curt circuit ara s'expressa

$$\int_0^h E(x,t) dx + E_e g = 0 \quad \{21\}$$

Com que el camp intern mitjà en l'electret ja no és nul, el corrent de conducció òhmica és significatiu, mentre que el de difusió i el de deriva resulten comparativament molt petits; si els menyspreem de la {2} —per la continuïtat del corrent en la interfase—

$$j(t) = \epsilon_0 \epsilon_\infty \frac{\partial E(x,t)}{\partial t} + \frac{\partial P_s(x,t)}{\partial t} + \gamma E(x,t) = \epsilon_0 \frac{\partial E_e(t)}{\partial t} \quad \{22\}$$

i multiplicant per dx i integrant entre 0 i h

$$j(t) = \frac{1}{h + \epsilon_0 g} \left[\frac{\partial}{\partial t} \int_0^h P_s dx + \gamma \int_0^h E dx \right] \quad \{23\}$$

El corrent que es registra en el circuit exterior és degut en aquest cas a la caiguda de la polarització lligada al volum del material i a conductivitat òhmica.

El sistema mostra-aire forma un condensador del tipus M-W, aspecte que ja ha estat esmentat en l'apartat anterior, així que els resultats allí obtinguts són vàlids. Si suposem que l'electret consta d'una capa superficial de càrrega lliure de densitat σ , estesa a l'altura $x=h$ en la fig. 4, tindrem:

$$\sigma = D - D_e = \epsilon_0 \epsilon_\infty E + P_s - \epsilon_0 E_e$$

i si suposem que mentre dura la DET el valor E del camp mitjà en la mostra és independent de l'espessor, la {21} és $Eh + E_e g = 0$, i combinant amb la {22} hom arriba immediatament a:

$$E_e = (P_s - \sigma) h / \epsilon_0 (h + \epsilon_0 g)$$

i a

$$j(t) = \frac{1}{1 + \epsilon_\infty g/h} \left(\frac{\partial P_s}{\partial t} - \frac{\partial \sigma}{\partial t} \right)$$

El corrent és la suma de dues contribucions, l'una associada a la caiguda de la polarització lenta i l'altra a la caiguda de la càrrega superficial que pot procedir de la injecció directa de càrrega dels elèctrodes (homocàrrega).

Com que la velocitat de neutralització dels dipòls és més gran que la de la càrrega superficial, hom obté primer un pic d'heterocàrrega i a continuació un d'homocàrrega de signe oposat. En la fig. 5 podem observar l'homocàrrega i el corrent associat, així com la superposició de l'efecte de l'homocàrrega i de l'heterocàrrega, que es tradueix en el corrent total (a traços).

CDET I MESURAMENTS DIELECTRICS CONVENCIONALS

Un dels mètodes destacables que ha estat utilitzat per a caracteritzar els aïllants, és el de les pèrdues dielèctriques. La seva aplicació permet d'aconseguir el valor de la constant dielèctrica i l'angle de pèrdues en funció de la freqüència o de la temperatura emprant ponts de corrent alterna. La tècnica permet d'aconseguir els paràmetres responsables del procés microscòpic associat a la relaxació, si és qüestió de processos no distribuïts. Correntment, com ja ha estat comentat, en els polímers algunes relaxacions se superposen i els pics de pèrdues són amplis i han d'ésser interpretats en termes d'una distribució de temps de relaxació. La tècnica dels CDET és una alternativa al mètode de pèrdues, ja que permet d'aconseguir els esmentats paràmetres, per bé que cal tenir present que la DET és una tècnica no isotèrmica (varia t i T alhora) mentre que el mètode de pèrdues es fa a T constant (varia la freqüència) o a freqüència constant (varia T). Clarament, per la seva pròpia dinàmica, aquest últim esquema és més a prop dels CDET.

Com ja és cosa sabuda, en el mètode de pèrdues la resposta del dielèctric queda traduïda per la constant dielèctrica, i la seva relació amb la freqüència i temperatura, que en el cas d'una relaxació simple és donada per les equacions de Debye

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + (\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) (1 + w^2 \tau^2)^{-1} \quad \{24-1\}$$

$$\epsilon'' = (\epsilon_s - \epsilon_{\infty}) \cdot \omega \tau (1 + w^2 \tau^2)^{-1} \quad \{24-2\}$$

on w és la freqüència angular. Derivant l'equació {24-2} respecte a w o τ , hom veu que el màxim de ϵ'' es troba quan $w\tau = 1$. De la comparació d'aquest valor amb el màxim de corrent {9} hom conclou que tots dos apareixen a la mateixa T si els mesuraments de ϵ'' són fets a la freqüència

$$w = \frac{W v}{kT_m^2} \quad \{25\}$$

A més, si comparem la magnitud dels dos màxims arribem a la relació de conversió $\epsilon_0 \epsilon_m'' E = 1,36 I_m k T_m^2 / Wv$ que pot estendre's per a cada parell de valors (I, T) per «tota» la corba de la DET si hom substitueix el valor 1,36 per 1,47. La relació és vàlida àdhuc per a relaxacions distribuïdes, per bé que ara W és una funció de la temperatura de conversió que és donada per:

$$W = c T_m - 0,016 \quad \text{on} \quad c = 1,92 \cdot 10^{-4} \left(\log \frac{1}{\tau_0 v} + 1,67 \right)$$

Van Turnhout també troba relacions de conversió entre els CDET i ϵ' . (15)

El CDET, com ja hem vist en tot aquest treball, permet d'obtenir, a més dels pics dipolars, els deguts a càrregues lliures que no es presenten en el mètode de pèrdues a causa de pèrdues per conducció òhmica. Això és il·lustrat a la fig. 6, on són comparats el termograma de CDET pel PMMA i l'obtingut per pèrdues a 0,1 Hz. El pic β es presenta en el CDET a $v=1^\circ/\text{min}$ a $T_M=225\text{ K}$ amb $W=0,8\text{ eV}$, la qual cosa aplicada a $\{25\}$, dóna $w=10^{-4}\text{ Hz}$ que correspon a mides de pèrdues a freqüències molt baixes.

De tot això que hem esmentat, i tenint en compte que el CDET és sensible a concentracions dipolars inferiors a 0,001 ppm, concloem que el mètode dels CDET, per la seva sensibilitat i el seu gran poder de resolució, és una alternativa adequada al mètode de pèrdues.

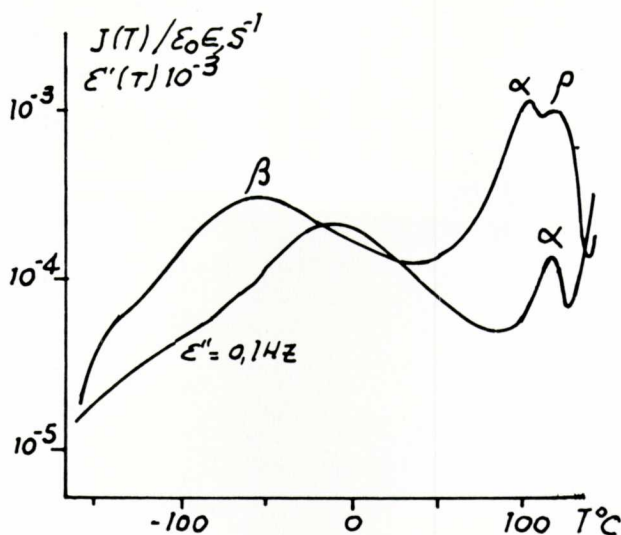


Fig. 6. Comparació entre l'espectre de DET i el de pèrdues del PMMA. Hom pot notar que el pic ρ no apareix en els mesuraments de ϵ'' . (15)

CONCLUSIONS

La DET és una tècnica que permet de realitzar un estudi sobre espectroscòpia molecular de dielèctrics, Té un caràcter elèctric, per la qual cosa pot suplementar-se amb els coneixements mecànics del material i permet d'obtenir una comprensió del comportament dels polímers en bases moleculars. Resulta més precisa que el mètode de pèrdues dielèctriques, ja que té un poder de resolució més alt. A partir dels corresponents termogrames poden posar-se de manifest les relaxacions pròpies dels materials i es poden aconseguir coneixements importants sobre les dites relaxacions; també ens ajuda a comprendre els me-

canismes de conducció associats. És, en definitiva, una tècnica poc explotada i que pensem que té un ampli camp de possibilitats.

BIBLIOGRAFIA

1. EGUCHI M.: *Phil. Mag.* 49, 178-191 (1925).
2. Electrets, Ed. G. M. Sessler, *Topics i Appl. Phys.*, Vol. 33, Springer-Verlag, 1980.
3. FREI H, GROETZINGER G: *Phys. Z.*, 37, 720-724 (1936).
4. RANDALL J. T., WILKINS M. H. F.: *Proc. Roy. Soc. (Londres) A.* 184, 366-389 (1945).
5. «Thermally Stimulated Relaxation in Solids», Ed. Braünlich, *Topics in Appl. Phys.* Vol. 37 Springer-Verlag. 1979.
6. BUCCI C, FIESCHI R. GUIDI G.: *Phys. Rev.* 148, 816-823 (1966).
7. VAN TURNHOUT J.: *Advances in Static Electricity*, Vol. 1 Ed. W. de Gest (Auxilia, Brussel·les 1971) pàg. 56-81.
8. GROSS B.: *Brit Jour. Appl. Phys.* 1, 259-267 (1950).
9. SESSLER G. M., WEST J. E.: *J. Electroch. Soc. Solid State Sci.* 115, 836-841 (1968). (1968).
J. Acous, *Soc. Am.* 40, 1433-1440 (1966).
10. GUBKING A. N., MITRONINA U. S., SERGIENKO V. F., SUBBOTIN M. I.: *Instr. Exp. Tech.* n° 4, 631-637 (1959).
11. REEDYK CORNELIS W., PERLMAN M. M.: *J. Electroch. Soc. Solid State Sci.* Vol. 115 n° 1, 49-51 (1968).
12. VAN TURNHOUT J.: *Stimulated Discharge of Polymer Electrets*, Elsevier, Amsterdam 1975.
13. JAFFE G., LE MAY Z.: *J Chem. Phys.* 21, 920-928 (1953).
14. VAN TURNHOUT J.: *Advances in Static Electricity*, Vol. 1, Ed. W. de Gest (Auxilia, Brussel·les 1971) pàg. 164-194.
15. VAN TURNHOUT J., ONG P.H.: *Dielectric measurements at ultralow frequencies by reheating of electrets.* Communication n° 000534, Central Laboratorium. T.N.O., pàg. 68-74.

Article acceptat per a publicació el gener de 1987.