

**CORRENTES TERMICAMENTE ESTIMULADAS ENTRE
300K E 800K EM ÓXIDO DE BERÍLIO**

José Roberto Martinelli

**DISSERTAÇÃO E TESE - IPEN 4
IPEN - DT - 4**

DEZEMBRO/1979

CONSELHO DELIBERATIVO

MEMBROS

Dr. Luiz Cindra do Prado – Presidente
Dr. Edgardo Azevedo Soares Júnior – Vice-Presidente

CONSELHEIROS

Dr. Hécio Modesto de Costa
Dr. Ivano Humbert Marchesi
Dr. Admar Cervellini
Dr. Waldyr Muniz Olive

REPRESENTANTES

Dr. Jacob Charcot Pereira Rios
Dr. Paolo Enrico Maria Zeghen

SUPERINTENDENTE

Hermani Augusto Lopes de Amorim

**CORRENTES TERMICAMENTE ESTIMULADAS ENTRE
300K E 800K EM ÓXIDO DE BERÍLIO**

José Roberto Martinelli

**Dissertação para obtenção do Título de "Mestre – Área
Tecnologia Nuclear" – Orientador Dr. Reginaldo Muccillo.
Apresentada e defendida em 03 de abril de 1979, no
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SÃO PAUL - BRASIL**

Série DISSERTAÇÃO E TESE IPEN

INIS Categories and Descriptors

B23

A13

Beryllium oxides

Electrets

Electric conductivity

Depolarization

Polarization

SUMÁRIO

Página

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO	1
1.1 – Óxido de Berílio	1
a – Estrutura Cristalina	1
b – Propriedades	2
1.2 – Defeitos em Óxidos	2
1.3 – Materiais Cerâmicos	6
1.4 – Aplicações do Óxido de Berílio	7
a – Aplicações Gerais	7
b – Aplicações Dosimétricas	7
c – Perspectiva da Aplicação do BeO na Dosimetria de Radiações	8
1.5 – O Eletreto e a Teoria das Duas Cargas	9
1.6 – Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas	10
a – Método de Medida	11
b – Determinação da Função $i(T)$	11
1.7 – Correntes de Polarização Termicamente Estimuladas	13
a – Método de Medida	13
b – Determinação da Função $i(T)$	13
1.8 – Condutividade Elétrica em Dielétricos	14
a – Condutividade Iônica	15
b – Condutividade Eletrônica	16
c – Método de Medida da Condutividade	16
d – Condutividade Elétrica do BeO	16
e – Análogo Elétrico de Materiais Cerâmicos	17
1.9 – Objetivos	17

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL	20
11.1 – Amostras	20
11.2 – Montagens Experimentais	22
a – Sistema de Medidas	22
b – Câmara Porta-Amostra	22
11.3 – Procedimento Experimental	22
a – Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas	22

	Página
b – Correntes de Polarização Termicamente Estimuladas	25
c – Condutividade Iônica	25
CAPÍTULO III	
RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
III.1 – Correntes de <u>D</u>espolarização <u>T</u>ermicamente <u>E</u>stimuladas	25
a – Caracterização do Espectro CDTE	25
b – Efeitos de Tratamentos Térmicos Pré-Polarização	35
c – Mecanismo de Relaxação em óxido de Berílio	43
III.2 – Correntes de Polarização Termicamente Estimuladas (C.P.T.E.)	67
III.3 – Condutividade Elétrica	69
a – Correntes de Carga-Descarga	69
b – Condutividade Elétrica	74
c – Mecanismos de Condução	75
CAPÍTULO IV	
CONCLUSÕES	79
APÊNDICE	81
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	82

CORRENTES TERMICAMENTE ESTIMULADAS ENTRE 300K E 800K EM ÓXIDO DE BERÍLIO

José Roberto Martinelli

RESUMO

Correntes de Despolarização/Polarização Termicamente Estimuladas foram detectadas em amostras cerâmicas de Óxido de Berílio Brush Thermalox e Berlox, durante a destruição/formação de uma polarização elétrica induzida por um campo elétrico externo, na faixa de temperaturas entre 300 K e 800 K. Os resultados mostram a existência de uma polarização elétrica volumétrica uniforme e a formação de cargas espaciais, cuja destruição térmica provoca uma Corrente de Despolarização. A concentração de impurezas aliovalentes, em particular Silício e Alumínio, bem como as propriedades microestruturais das amostras cerâmicas são fatores importantes nos mecanismos de polarização.

É proposto que a presença de defeitos responsáveis pela polarização está relacionada com as alterações provocadas nas fases óxidas que preenchem os poros e que íons de Al^{3+} substitucionais de Be^{2+} na rede do BeO atuam como centros de captura de elétrons, estando também relacionados com a presença de vacâncias catiônicas que contribuem para a polarização das amostras. A Condutividade Elétrica determinada nessa mesma faixa de temperaturas para amostras cerâmicas e monocristalina de BeO indica uma condução de portadores de carga via contornos de grão, de onde se admite uma condução através das fases vítreas que preenchem os poros.

CAPÍTULO I

I – INTRODUÇÃO

I.1 – Óxido de Berílio

a – Estrutura Cristalina

Na classificação dos óxidos, de acordo com os elementos constituintes, o Óxido de Berílio se enquadra no grupo II A – óxidos de terras alcalinas⁽⁴¹⁾, e se cristaliza com uma estrutura do tipo wurtzita⁽³⁴⁾ pertencente ao grupo espacial $P6_3mc$.

Os íons de Be^{2+} estão tetraedricamente coordenados com íons de O^{2-} tal que três unidades tetraédricas são unidas para formar hexágonos com os três eixos de simetria como eixos polares.

Essa configuração pode ser visualizada se considerarmos os átomos de Be e O superpostos nas mesmas posições atômicas de uma célula unitária hexagonal compacta e então, deslocamos o arranjo dos átomos de oxigênio até $3/8$ na direção do eixo c

Aprovada para publicação em Abril/79.

Nota: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade do Autor.

A Figura 1.1 apresenta um esboço da estrutura do BeO. Numa estrutura hcp ideal, a relação entre os parâmetros c e a possui um valor característico $c/a = 1,633$. A distância inter-atômica de dois átomos ligados na direção c expressa em unidades de c é 0,375.

Numa estrutura do BeO o valor de c/a difere pouco do ideal, sendo $c/a = 1,623$ com c e a iguais a 4,379 Å e 2,698 Å, respectivamente. Portanto, tem-se observado duas distorções na estrutura do BeO quando comparada a uma estrutura hexagonal ideal: uma compressão da rede ao longo do eixo hexagonal e um pequeno deslocamento do centro do tetraedro. Essas distorções dão origem a um dipolo no centro de cada tetraedro, que depende também das ligações químicas envolvidas.

Os comprimentos e os ângulos da ligação característicos entre os íons de Be^{2+} e O^{2-} são apresentados na Tabela I onde $\text{Be} - \text{O}'$ indica uma ligação na direção c e $\text{Be} - \text{O}$ uma ligação em outra direção.

Tabela I
Comprimento e Ângulos das Ligações $\text{Be} - \text{O}$

Ligação	comprimento (Å)	Ângulo
$\text{Be} - \text{O}'$	1,655	—
$\text{Be} - \text{O}$	1,647	—
$\text{O}' - \text{Be} - \text{O}$	—	109°
$\text{O} - \text{Be} - \text{O}$	—	110°

Os efeitos das distorções na estrutura do BeO são muito pequenos apresentando grandes erros nas suas determinações.

b – Propriedades

O óxido de Berílio, cristalizando-se numa estrutura desse tipo, possui uma densidade de 3,025 g/cm³, enquanto que o Be metálico se cristaliza numa estrutura hcp e apresenta uma densidade de 1,86 g/cm³.

O BeO tem ponto de fusão de $(2550 \pm 25)^\circ\text{C}$ e possui um número atômico efetivo 7,5, próximo ao equivalente do tecido humano, o que o torna útil na dosimetria das radiações (v. Sec. I.4). Experiências feitas a altas temperaturas mostraram que o BeO reage com vapor d'água, embora não se tenha determinado um desvio da estequiometria na presença de oxigênio à pressão atmosférica.

Apresentando um intervalo de energia proibida entre a banda de condução e a banda de valência da ordem de 10 eV, o BeO é considerado um condutor iônico por causa de sua baixa condutividade eletrônica intrínseca.

As propriedades polares de monocristais de BeO foram estudadas por meio de medidas de piezo- e de piro-eletricidade, típicas nesses cristais, sendo verificada uma relação entre a orientação cristalográfica das faces cristalinas e a direção de crescimento⁽⁴⁾.

1.2 – Defeitos em Óxidos

Certas propriedades físicas dos cristais estão intimamente vinculadas ao tipo de estrutura

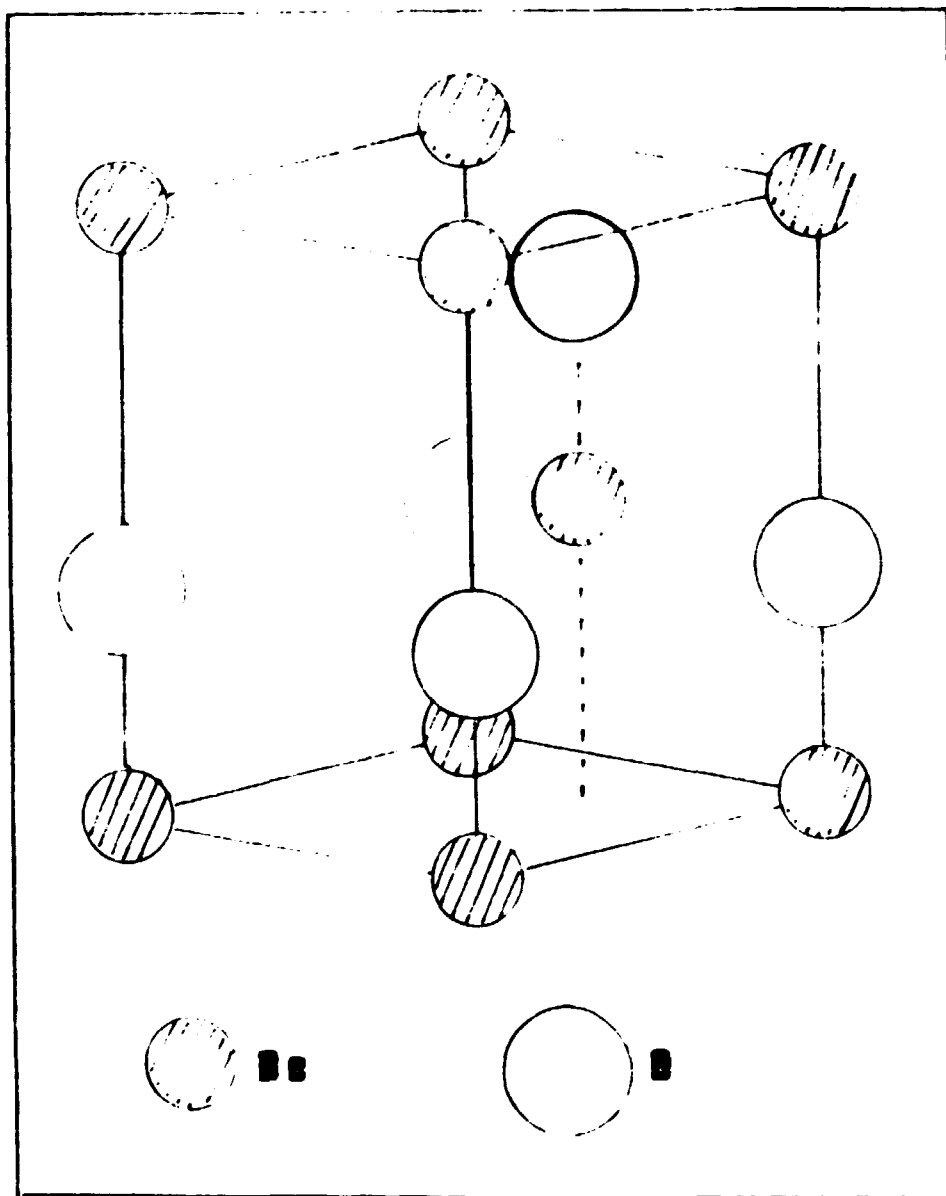


Figura 1.1 - Estrutura do óxido de berílio

cristalina, a qual é compatível com o mínimo de energia interna. Assim, por exemplo, o transporte de matéria e a condutividade elétrica dependem fortemente da estrutura do cristal e das imperfeições que nela possam existir.

As estruturas cristalinas são descritas por meio de um conjunto de pontos geométricos, associados a unidades atômicas, denominado rede. As redes podem ser representadas por meio dos vetores fundamentais de translação ou eixos cristalográficos, que definem a célula unitária, de acordo com as operações de simetria da rede. Quando as células unitárias preenchem todo o volume ocupado pelo cristal de forma regular e periódica, teremos um cristal ideal⁽⁴⁰⁾. A exigência termodinâmica da existência teórica de um cristal ideal é que a temperatura seja a do zero absoluto. Se a orientação dos eixos cristalográficos é mantida em todo o cristal, ele é denominado monocristal. Um policristal contém unidades estruturais atômicas idênticas porém, repetidas no espaço de forma anisotrópica e portanto, apresentando células unitárias orientadas ao acaso.

Caso a periodicidade da rede seja interrompida ou alterações nas unidades estruturais atômicas sejam provocadas por agentes externos, haverá mudanças em certas propriedades elétricas e óticas. Os cristais reais existentes na natureza ou crescidos artificialmente jamais atingem o estado ideal, quaisquer que sejam as condições de temperatura e pressão, pois contém imperfeições formadas durante o processo de crescimento ou após tratamentos térmicos, mecânicos, óticos, radioativos ou químicos aos quais são submetidos. De fato, um cristal real já não é ideal pois possui um volume finito e suas superfícies livres, embora perfeitas, constituem uma quebra da periodicidade da rede cristalina. Tem-se observado também que a superfície livre pode adsorver átomos da atmosfera ambiente ou reagir com eles, por causa da presença de átomos quimicamente ativos pertencentes à superfície.

Portanto, é necessário desenvolver um estudo sobre os tipos de defeitos estruturais, em particular, em óxidos cristalinos.

Os defeitos estruturais são geralmente classificados de acordo com a extensão, em três grupos⁽³³⁾:

- 1) defeitos puntiformes
- 2) defeitos lineares
- 3) defeitos planares

Os defeitos puntiformes se limitam a imperfeições nas posições da rede e em suas vizinhanças. Este tipo de defeito pode existir em equilíbrio com a rede e com outra fase que envolve o cristal, por exemplo, uma fase gasosa. Incluem:

- a) vacâncias ou posições vazias da rede, das quais os átomos constituintes da estrutura foram retirados;
- b) átomos intersticiais, os quais ocupam posições intermediárias relativas às posições normais da rede;
- c) defeitos de anti-estrutura, formados pela troca de posição entre alguns cátions e ânions. Este tipo de defeito é raramente encontrado em óxidos por razões geométricas e energéticas;
- d) impurezas presentes na rede, que podem ou não possuir a mesma valência dos íons da rede, nesse último caso sendo chamadas de impurezas aliovalentes.

Num cristal puro é possível encontrarmos defeitos puntiformes denominados defeitos atômicos

nativos, que são formados intrinsecamente. Entre eles temos o par de Schottky, que consiste do deslocamento de um cátion e de um ânion para a superfície do cristal, deixando portanto no interior um par de vacâncias; e o par de Frenkel, que é o deslocamento de ions de suas posições normais na rede para posições intersticiais.

Os defeitos lineares são caracterizados pelas deslocções de planos atômicos em determinadas direções, enquanto que os defeitos planares compreendem falhas nos empilhamentos dos planos cristalinos bem como superfícies de separação internas e externas. Esses tipos de defeitos não existem em equilíbrio com a rede e outra fase envolvendo o cristal.

Além dos defeitos estruturais, os cristais podem conter também defeitos eletrônicos, i.é, elétrons e buracos quase livres.

Se os elétrons ou buracos estão localizados nos átomos ou em posições regulares na estrutura, os defeitos eletrônicos são denominados defeitos de valência. Os defeitos eletrônicos podem ser criados intrinsecamente por meio da ionização dos átomos levando os elétrons da banda de valência para a banda de condução, ou podem aparecer associados à criação de defeitos puntiformes. O primeiro processo é praticamente desprezível em óxidos, devido ao alto valor relativo da energia necessária para ionização.

Num cristal iônico, os átomos constituintes da estrutura possuem uma carga local real. Para os óxidos, os ions de oxigênio em suas posições regulares possuem valência -2 e os cátions valência positiva, tal que a soma de todas as cargas garante a neutralidade da rede. Se um átomo ou defeito for introduzido na rede com carga local diferente da do átomo substituído, terá uma carga efetiva em relação a neutralidade da rede.

Os defeitos puntiformes podem ser neutros ou carregados, de acordo com suas cargas efetivas. Os defeitos carregados são criados a partir da ionização de defeitos neutros. Esse processo acarreta a criação de defeito, eletrônicos capazes de manter a neutralidade da rede.

Defeitos do tipo linear podem ser criados durante o crescimento, do cristal ou após um tratamento mecânico, e as deslocções são exemplos desse tipo de defeitos. Dois tipos de deslocções são possíveis:

- a) parte de um plano atômico acrescentada ao cristal, o que acarreta uma linha de deslocção;
- b) deslocamento dos átomos do cristal entre si, o que promove um re-arranjo dos planos atômicos.

Um dos tipos de defeitos planares muito importante para os óxidos é o contorno de grão.

Os contornos de grão podem ser formados durante o crescimento de um cristal onde haja dois ou mais pontos de cristalização, causando o crescimento de dois ou mais monocristais simultâneos e com eixos cristalográficos orientados ao acaso. O contorno que separa os monocristais é chamado de contorno de grão. Um outro exemplo da existência de contornos de grão é obtido em materiais cerâmicos (v. Sec. 1.3).

As fórmulas químicas dos compostos inorgânicos indicam que há uma razão definida entre cátions e ânions e, caso seja quebrada, o composto será não estequiométrico.

Os óxidos em equilíbrio com o meio ambiente são geralmente não-estequiométricos, exceto sob certas condições de temperatura e pressão parcial dos componentes. Entretanto, dentro da precisão e habilidade de se medir o desvio da estequiometria, muitos compostos podem ser considerá-los aproximadamente estequiométricos numa ampla faixa de temperatura e pressão.

Dois tipos de defeitos podem tornar um óxido não estequiométrico:

- a) deficiência de oxigênio (ou excesso de metal) com respeito à composição estequiométrica.
- b) deficiência de metal (ou excesso de oxigênio).

A não-estequiometria num composto é equivalente à presença de defeitos pontiformes, e sua extensão é uma medida direta da concentração de defeitos.

Para garantir a neutralidade elétrica da rede, defeitos eletrônicos são criados em conjunto com os defeitos pontiformes em óxidos não estequiométricos. Vários tipos de defeitos estruturais podem ser criados num óxido, de acordo com o tipo de não estequiometria. Assim, por exemplo, no caso de deficiência de oxigênio, os defeitos predominantes podem ser vacâncias de oxigênio ou íons metálicos intersticiais, ou ambos.

A formação desses tipos de defeitos em óxidos leva à criação de elétrons quase-livres e a alterações na condutividade eletrônica, sendo esses óxidos denominados condutores tipo n.

Quando a não-estequiometria é devido à deficiência de metal, os defeitos podem ser vacâncias catiônicas ou intersticiais de oxigênio levando a formação de buracos quase-livres. Nesse caso, a condutividade eletrônica envolve o transporte de buracos, e os óxidos são chamados condutores tipo p.

A presença de impurezas aliovalentes em óxidos-estequiométricos influi na concentração de elétrons e buracos livres, de acordo com o tipo de condutor, e portanto na condutividade eletrônica dos materiais⁽⁴¹⁾.

1.3 – Materiais Cerâmicos

Os sólidos podem ser classificados em dois grupos:

- a) sólidos cristalinos
- b) sólidos amorfos

Como visto na seção anterior, a principal característica dos sólidos cristalinos é a presença de um arranjo periódico e regular de unidades estruturais idênticas, constituídas de um átomo ou um conjunto de átomos ou moléculas.

Os sólidos amorfos, por sua vez, são caracterizados por não possuir uma estrutura ordenada por mais de uma ou duas distâncias inter-atômicas. As fases vítreas plásticas polimerizadas e algumas formas alotrópicas de certos elementos, são alguns exemplos desse tipo de sólido.

Foi visto que os sólidos cristalinos podem ser subdivididos em dois grupos: monocristais e policristais.

Um policristal é obtido a partir de um grande número de pequenos monocristais, denominados cristalitos, aglomerados ao acaso, por exemplo, por meio de uma prensagem. Ao submeter esse policristal a um tratamento térmico com atmosfera específica, alguns cristalitos vizinhos que possuam orientações dos eixos cristalográficos bem próximas, podem-se agrupar de tal forma que o complexo formado possua uma orientação definida, sendo então chamado grão. O tamanho dos grãos está relacionado com as condições de tratamento térmico e com o respectivo material.

Um material cerâmico é um policristal constituído de grãos e portanto de contornos de grão. Por causa da distribuição aleatória dos monocristais constituintes, ou seja, da orientação dos grãos,

espera-se que as propriedades polares do cristal (como por exemplo piezo- e piro-eletricidade) sejam desprezíveis num material cerâmico. Além disso, uma cerâmica deve apresentar uma densidade menor ou igual à do monocristal, por causa das fases ou espaços vazios que existem entre os grãos⁽³⁸⁾. A esses espaços entre os grãos denominamos poros. Cerâmicas multifásicas são constituídas de grãos que possuem diferentes composições; foram as primeiras cerâmicas a serem obtidas a partir da compactação de pó, seguida de um tratamento térmico. Os materiais obtidos dessa maneira são compostos de um aglomerado de cristalitos, os quais possuem formas irregulares e orientações distintas.

As propriedades das cerâmicas são determinadas não só pela estrutura interna dos cristalitos e de seus defeitos estruturais, mas também pela presença de contornos de grão (que são interfaces entre cristalitos) e pela existência de superfícies livres (que são interfaces entre cristalitos e poros contendo fase gasosa). Dessa forma, mesmo os policristais mais simples constituídos de grãos de um único componente são materiais multifásicos quando os poros (fase gasosa) não são eliminados.

Em muitos materiais cerâmicos obtidos de materiais quimicamente não homogêneos, aparece uma fase vítrea formada durante o resfriamento, contendo SiO_2 com alto ponto de viscosidade preenchendo os poros. É comum encontrarmos nos materiais cerâmicos elementos como Si, Al, Fe, Ca, Na, K, Mg, juntos com compostos minerais de oxigênio, já que fazem parte de 90% dos elementos na crosta terrestre.

1.4 – Aplicação do Óxido de Berílio

a – Aplicações Gerais

O Óxido de Berílio é um material amplamente utilizado na Indústria Eletrônica como absorvedor de calor (heat sink) associado a outros componentes por causa das propriedades que o caracterizam como um isolante elétrico com alta condutividade térmica (v. Cap. II).

Na Tecnologia Nuclear esse material é usado como parte integrante de reatores e no encamisamento dos elementos combustíveis, por causa de seu alto ponto de fusão e de suas propriedades de moderador neutrônico.

b – Aplicações Dosimétricas

Considerado um dos melhores dosímetros termoluminescentes (TLD – emissão luminescente durante o aquecimento após a exposição à radiação) e exo-emissores de elétrons (TSEE – emissão de elétrons durante o aquecimento sob polarização d. c. após a exposição à radiação), o Óxido de Berílio tem sido investigado por causa de suas propriedades dosimétricas^(7,8,16,20,23,43,52). O uso dessas técnicas simultaneamente permite a discriminação das doses provenientes de radiações com diferentes poderes de penetração. Os limites mínimos de doses determinados foram 1 mR como TLD e de 1 μR a 0,2 mR como TSEE.

Além das propriedades físico-químicas e de sua disponibilidade comercial na forma cerâmica, o Óxido de Berílio, por possuir número atômico efetivo 7,5, torna-se um candidato potencial para a determinação de dose de radiação absorvida por meio de suas emissões termoluminescente e exo-eletrônica, pois para uma mesma dose de radiação, possui uma fraca dependência com a energia dos fótons incidentes⁽³⁰⁾.

Um estudo recente foi efetuado sobre a possibilidade do uso de BeO Thermalox 995 (Cf. Cap. II) na dosimetria pessoal, como um dosímetro TSEE/TLD⁽²¹⁾; determinou-se que o menor limite de detecção é 0,1 mR como dosímetro TL, colocando esse material como o mais sensível detector de radiação gama para uso nas dosimetrias pessoal e ambiental.

c — Perspectiva de Aplicação do BeO na Dosimetria das Radiações Ionizantes.

Para o aperfeiçoamento de dosímetros de radiação ionizante, tem-se estudado a interação das radiações nucleares com a matéria por meio de diversos fenômenos que ocorrem principalmente em sólidos. A utilização de filmes dosimétricos faz com as informações sobre a dose absorvida (medida por meio da determinação de variação de densidade óptica-escurecimento na região onde incide a radiação) sejam preservadas nos dosímetros; no entanto, possuem a desvantagem, do ponto de vista dosimétrico, de apresentarem uma forte dependência com a energia da radiação incidente. Por outro lado, dosímetros termoluminescentes possuem uma dependência relativamente fraca com a energia da radiação, embora nessa técnica, que é destrutiva (além de elevar o custo do sistema de detecção pela necessidade do uso de uma válvula fotomultiplicadora), depende da forma definida pela área sensível da fotomultiplicadora e requer uma transparência do dosímetro na região espectral da emissão termoluminescente.

Um novo fenômeno físico foi estudado por Podgorsak e Moran⁽⁵⁹⁾, que se basearam nos efeitos causados pela radiação ionizante em sólidos que possuem uma polarização elétrica interna previamente estabelecida. Esse fenômeno consiste no aparecimento de Correntes de Depolarização Termicamente Estimuladas Induzidas pela Radiação (RITAD — Radiation Induced Thermally Activated Despolarization) em materiais cujo campo elétrico interno local não é nulo, ou seja, dielétricos onde se tenha estabelecido um estado termoeletrico. A técnica usada apresenta uma grande sensibilidade na detecção de dose de radiação absorvida, tal que para amostras de CaF_2 nominalmente puras, o nível de sinal/ruído é cerca de 40 decibéis acima da dos sinais TL medidos sob as mesmas condições experimentais.

Essa técnica de medida necessita de uma aparelhagem bem simples, constituída de um eletrômetro, uma fonte de tensão d. c., dois eletrodos e uma câmara porta-amostra com temperatura controlada. Ao contrário das medidas óticas, as medidas elétricas não requerem formatos especiais nem transparência espectral das amostras, não sendo também afetadas por diferentes disposições geométricas dos eletrodos. Não há a necessidade de sistemas óticos nem de válvulas fotomultiplicadoras.

Embora o quociente sinal/ruído seja relativamente grande para o CaF_2 , esse fenômeno é somente observado nesse cristal na região de baixas temperaturas, o que o torna inconveniente para a dosimetria de radiações. Foi também verificado que, em cristais de halogenetos alcalinos, a detecção do sinal RITAD é feita a temperaturas mais altas, quanto maior for o ponto de fusão do cristal, sugerindo o estudo desse fenômeno em óxidos de alto ponto de fusão.

Medidas do efeito RITAD foram efetuadas em amostras de BeO Thermalox 995 por Hobzová e Spurný⁽³¹⁾, que determinaram um decréscimo da carga associada à polarização inicial causada pela radiação ionizante, proporcional à dose absorvida. Foi então sugerido que esse fenômeno no BeO pode ser usado na dosimetria das radiações. Para altas doses, o espectro de correntes de despolarização era detectado com duas amplitudes máximas na faixa entre temperatura ambiente e 600°C. Verificou-se que para esse material o efeito RITAD é observado em temperaturas acima da ambiente.

Estudos sobre correntes de despolarização em amostras de BeO expostas à radiação gama, efetuados neste mesmo laboratório, mostraram que a amplitude de corrente de despolarização é maior para amostras irradiadas antes da polarização, sendo menor para amostras irradiadas após a polarização⁽⁹⁾. A diferença entre essas amplitudes fornece a polarização induzida pela radiação e, desta forma, uma quantidade que pode fornecer informações a respeito da dose absorvida. Entretanto, observou-se uma meia-vida de 15 minutos da amplitude máxima de corrente com o tempo de armazenamento à temperatura ambiente, descartando sua utilização na dosimetria das radiações.

Embora seja conhecido que o efeito RITAD está relacionado ao campo elétrico interno provocado por uma polarização dielétrica persistente, os mecanismos responsáveis por tais eventos não são conhecidos. Alguns modelos baseados na suposição de orientação de complexos impureza-vacância com características dipolares foram propostos⁽⁴⁹⁾; no entanto, não são confirmados como os únicos responsáveis quando se considera a densidade de portadores de carga responsável pelo espectro RITAD medido.

Um conhecimento desses mecanismos possibilitará a solução dos problemas de caráter dosimétrico encontrados no uso dessa técnica.

1.5 – O Eletreto e a Teoria das Duas Cargas

Os estudos das componentes da corrente de absorção dielétrica em ceras de carnaúba, mostraram que uma polarização dielétrica persistente é induzida por um campo elétrico externo aplicado em amostras submetidas a um ciclo térmico conveniente⁽²⁸⁾. Essa polarização é a responsável pelo aparecimento de um campo elétrico interno, que se mantém mesmo após a retirada do campo elétrico externo, e que induz cargas nos eletrodos curto-circuitados de um capacitor contendo esse material.

A materiais com esse comportamento é atribuído o nome de eletreto, podendo ser visto como um análogo elétrico de um ímã e caracterizado por um campo elétrico estático no interior de um dielétrico polarizado.

Esse campo elétrico perdurará enquanto existir a polarização dielétrica. Se a existência dessa polarização estiver relacionada com processos termicamente ativados, além, é claro, de uma excitação elétrica externa, o eletreto é denominado termoeletreto.

Estudos sistemáticos foram feitos por Gross^(26,27), que propõe a existência de dois tipos de cargas responsáveis pela formação do estado termoeletreto, denominadas homocargas e heterocargas. As homocargas são atribuídas a efeitos de superfície que envolvem a transferência de cargas através da interface dielétrico-eletrodo, possuindo a mesma polaridade que os eletrodos adjacentes durante o período de aplicação da voltagem externa. As heterocargas são provenientes do deslocamento de portadores de carga no interior do dielétrico, sendo causados por uma polarização volumétrica, que pode ou não ser uniforme. As heterocargas são caracterizadas por possuírem polaridade contrária àquela dos eletrodos adjacentes durante a conexão da fonte de tensão contínua externa.

Embora as homocargas e heterocargas possuam polaridades contrárias, podem coexistir num dielétrico polarizado, pois são de natureza distinta.

De acordo com a teoria de Maxwell, a corrente medida através de um circuito externo que contém um capacitor com um dielétrico entre suas placas é constituída de duas componentes relacionadas pela equação:

$$I(t) = i(t) + dq/dt \quad (1)$$

onde $I(t)$ é a corrente externa, $i(t)$ a corrente de condução através da interface dielétrico-eletrodo e dq/dt é a corrente de deslocamento.

A medida simultânea de $I(t)$ e de $q(t)$ fornece informações quantitativas com respeito à transferência de cargas entre dielétrico e eletrodos e ao deslocamento de portadores de carga dentro do dielétrico.

Os tipos de polarização dielétrica produzidas por um campo elétrico externo são:

- 1) eletrônica, que consiste no deslocamento das nuvens eletrônicas em relação aos núcleos, produzindo um momento de dipolo instantâneo, cuja intensidade é relativamente muito pequena.
- 2) atômica, causada pelo deslocamento dos átomos em relação à posição de equilíbrio

ocupada na rede cristalina, que tanto quanto a polarização eletrônica, possui um tempo de relaxação muito pequeno, não podendo dessa forma influenciar na obtenção do eletreto;

- 3) orientacional, causada pelo alinhamento de defeitos com características de dipolo elétrico numa orientação preferencial determinada pelo campo externo. Essa polarização é volumétrica e uniforme;
- 4) migração de portadores de carga por distâncias microscópicas com posterior armadilhamento. Todos os dielétricos contêm um pequeno número de portadores de carga livres que podem ser deslocados sob a influência de um campo elétrico e armadilhados ou simplesmente impedidos de se movimentarem quando encontram um potencial atrativo (centro armadilhador) ou uma barreira de potencial causada por uma superfície de separação (ex. contornos de grão). Além de ser uma polarização volumétrica, essa polarização é uniforme;
- 5) migração de portadores de carga por distâncias macroscópicas com posterior armadilhamento. São portadores de carga que se deslocam até regiões próximas aos eletrodos formando uma nuvem de carga espacial. Essa polarização é volumétrica, mas não uniforme, e é causada pelo bloqueio imposto aos portadores de carga que não podem se descarregar através da interface dielétrico-eletrodo;
- 6) injeção de cargas através da interface dielétrico-eletrodo. São cargas de origem externa que caracterizam uma polarização superficial.

O fenômeno da persistência de polarização em dielétricos é muito mais geral do que se pensava nos primórdios de sua investigação, quando tratado como anomalia dielétrica. Foi obtido originariamente em cêras que possuem ponto de fusão pouco acima da temperatura ambiente, mas pode ser obtido num grande número de dielétricos⁽²⁵⁾, inclusive em sólidos iônicos⁽⁵⁸⁾ e óxidos de alto ponto de fusão. Além disso, não só por meio da aplicação de um campo elétrico, mas também pela implantação de íons ou elétrons pela técnica de bombardeio⁽⁴²⁾.

A destruição térmica de um eletreto fornece resultados para o conhecimento de suas propriedades dielétricas e dos mecanismos que contribuem para a constante dielétrica. A técnica utilizada para essa finalidade é a da medida de Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada e que será estudada a seguir.

O processo de formação do estado termoeletreto possui tanta importância quanto o de sua destruição e é estudado pelas medidas de Corrente de Polarização Termicamente Estimulada e de Condutividade Elétrica.

1.6 – Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas (CDTE)

O estudo das causas da polarização dielétrica em cristais iônicos recebeu muitas contribuições a partir de resultados obtidos pela técnica de Correntes Termoiônicas (CTI) proposta por Bucci e Fieschi⁽¹¹⁾. Essa técnica consiste na medida da corrente de despolarização causada pelo movimento iônico provocado pela relaxação térmica dos defeitos responsáveis pela polarização previamente induzida por um campo elétrico externo.

As vantagens dessa técnica em relação à de medidas de perdas dielétricas⁽⁵⁵⁾ e à de carga e descarga em condições isotérmicas são: necessitam de uma montagem experimental relativamente simples, possuem grande sensibilidade na determinação da concentração de complexos com características dipolares, a relaxação de um tipo de defeito está relacionada a um único máximo de corrente, não há

condutividade iônica nem eletrônica interferindo, uma superposição de picos relacionados com diferentes tipos de defeitos pode ser resolvida por uma destruição parcial da polarização permitindo que se estude cada mecanismo separadamente, a posição e a forma do espectro CTI fornecem informações sobre as energias de ativação térmica e tempos de relaxação dos defeitos, a amplitude máxima da corrente é proporcional ao número de complexos que causam a polarização, e a técnica pode ser usada em substâncias ferromagnéticas e semicondutores possibilitando a determinação do tipo de portador de carga responsável pela despolarização.

Posteriormente, a essa técnica foi dada uma denominação mais apropriada e descritiva do fenômeno realmente observado que é Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas^(17,53,63), pois abrange despolarização devida a portadores de cargas quer iônicos, quer eletrônicos.

a – Método de Medida

A amostra é montada entre as placas de um condensador e mantida a uma temperatura T_p na qual o tempo de relaxação dos defeitos responsáveis pela polarização é pequeno, permitindo a mobilidade dos mesmos. Um campo elétrico externo é então aplicado produzindo ou uma orientação preferencial ou um movimento dos portadores de carga na direção dos eletrodos. A seguir, a amostra é resfriada até uma temperatura T_0 onde a energia térmica não é suficiente para promover a relaxação dos defeitos, mesmo após ter sido o campo elétrico externo desligado. A polarização é dita "congelada". Somente quando a amostra é aquecida novamente, a polarização é destruída, porque o aumento da temperatura implica no aumento dos tempos de relaxações dos defeitos permitindo sua migração e consequentemente a destruição da configuração preferencial obtida anteriormente. Esse processo, efetuado num condensador cujas placas estão ligadas por uma resistência R no circuito externo, permite a medida de uma diferença de potencial U nessa resistência causada pelo movimento de portadores de cargas liberados das placas do condensador, induzidos pelo campo elétrico interno do material polarizado.

A cada tipo de defeito relacionado à polarização, caberá uma temperatura de máximo de corrente de despolarização T_m durante a destruição térmica da polarização congelada. A CDTE é estudada em termos da função $i(T)$, que é a corrente de despolarização em função da temperatura absoluta da amostra.

b – Determinação da função $i_D(T)$

A função $i_D(T)$ foi obtida inicialmente por Bucci e Fieschi⁽¹²⁾ considerando a teoria de relaxação dipolar proposta por Debye. A aplicação desta teoria é limitada às seguintes condições: não se considera efeitos de interação dipolo-dipolo e a cinética de reorientação de defeitos com característica dipolar é admitida como sendo monomolecular.

Da teoria de Maxwell sabe-se que a densidade de corrente num circuito externo de um capacitor em curto-circuito contendo um dielétrico é dada por:

$$J(t,T) = \frac{I(t,T)}{A} = j(x,t) + \frac{dD(x,t)}{dt} \quad (2)$$

onde $j(x,t)$ é a densidade de corrente de condução na interface dielétrico-eletrodo, $dD(x,t)/dt$ é a densidade de corrente de deslocamento e A a área da secção do dielétrico normal ao fluxo de corrente.

Considerando a existência somente da corrente de deslocamento, causada pela reorientação de complexos com características dipolares, cuja probabilidade de reorientação depende do fator de

Boltzmann, Bucci e Fieshi obtiveram a seguinte expressão para a densidade de corrente de despolarização:

$$J_D(T) = \frac{P_o}{\tau(T)} \exp\left(-\int_{T_o}^T \frac{dT'}{b\tau(T')}\right) \quad (3)$$

onde P_o é a polarização inicial, T_o é a temperatura inicial (a partir da qual o cristal é aquecido), b é a velocidade de aquecimento e $\tau(T)$ é o tempo de relaxação, que é uma função do tipo Arrhenius:

$$\tau(T) = \tau_o \exp(E/KT) \quad (4)$$

onde τ_o e E são os parâmetros de relaxação do defeito com característica dipolar; τ_o é chamado tempo de relaxação fundamental e E energia de ativação térmica, tendo por limite o valor da energia de difusão iônica do defeito em questão.

A função descrita pela Eq. (3) representa uma curva assimétrica com um máximo na temperatura

$$T_m = (bE \tau(T_m)/K)^{1/2} \quad (5)$$

A energia de ativação térmica pode ser calculada, em primeira aproximação, a partir do método da subida inicial que consiste na aproximação da Eq. (6) para $T < T_m$

$$J_D(T) = \frac{P_o}{\tau(T)} \quad (6)$$

usando-se parte do espectro CDTE. A partir da Eq. (5) pode-se então obter o fator de frequência. Uma determinação mais precisa implica no uso de todo o espectro CDTE por meio de um método de melhor ajuste, tendo como parâmetros E e τ_o ⁽³⁹⁾.

A consideração de efeitos de interação dipolo – dipolo no comportamento da destruição da polarização em um termoeletreto pode ser feita considerando-se uma distribuição gaussiana de valores de energia de ativação associada a reorientação dos dipolos ⁽⁶⁴⁾. Admitindo-se essa distribuição com uma largura P , verifica-se o aumento de P com o aumento da concentração de dipolos. O valor de energia de ativação mais provável concorda com o valor obtido em amostras com concentrações dipolares baixas. A expressão para densidade de corrente de despolarização calculada a partir dessas considerações é similar a Eq. (3), mas com uma modificação introduzida pela distribuição gaussiana de energias de ativação representada por um fator de correção $F(E_o, \tau_o, P, T)$:

$$J_D(T) = \frac{P_o}{\tau(T)} \exp\left(-\int_{T_o}^T \frac{dT'}{b\tau(T')}\right) F(E_o, \tau_o, P, T) \quad (7)$$

Em resultados obtidos com amostras de $SrF_2:Ce^{3+}$ com alta concentração de impurezas ($> 10^{18} \text{ cm}^{-3}$), verificou-se um ajuste muito melhor da Eq. (7) do que da Eq. (3).

Partindo da teoria de Kauzmann ⁽³⁶⁾, foi também elaborada uma teoria para a CDTE sem as limitações impostas pela teoria de Debye, e obteve-se uma expressão para a corrente de despolarização

devida à destruição de uma polarização orientacional, e uma expressão devida à polarização espacial⁽⁵³⁾. Os resultados indicam que ambas as curvas de despolarização são semelhantes, mas mudanças na amplitude e na largura das bandas de relaxação causadas pela carga espacial são introduzidas, variando-se os materiais dos eletrodos.

Sabe-se também que a posição dos máximos de corrente de despolarização causada por cargas espaciais ocorre para temperaturas maiores que a da relaxação de complexos com características dipolares, e que dependem da temperatura de polarização⁽³⁷⁾.

Nesse trabalho, procuramos por intermédio dessas teorias, explicar as Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas detectadas em amostras cerâmicas de BeO que, a princípio, podem estar relacionadas à orientação de complexos com características dipolares, à migração de portadores de carga, a cargas espaciais e à injeção de cargas pelos eletrodos.

1.7 – Correntes de Polarização Termicamente Estimuladas (CPTe)

É uma técnica usada no estudo da ativação térmica dos defeitos responsáveis pela polarização dielétrica quando um material é submetido a um campo elétrico estacionário. Ao contrário das Correntes de Despolarização, as Correntes de Polarização Termicamente Estimuladas são detectadas durante a polarização das amostras, o que pode ocasionar uma detecção simultânea das correntes de condução responsáveis pela condutividade elétrica. O processo de medida se torna eficaz quando a condutividade é desprezível, o que nem sempre é possível, e a corrente é atribuída somente à orientação de complexos ou à migração de portadores de carga com posterior armadilhamento no interior do dielétrico.

As técnicas de CDTE e de CPTe se complementam no sentido de que possibilitam a distinção entre polarização/despolarização devida à orientação de defeitos e à formação de carga espacial.

a – Método de Medida

A amostra posicionada de maneira idêntica à da técnica anterior é mantida a uma temperatura T_0 onde a energia térmica não é suficiente para promover o movimento dos defeitos, mesmo após ter sido aplicado um campo elétrico externo. A seguir, a amostra é aquecida permitindo que os defeitos se orientem (no caso de complexos com características dipolares) ou migrem (portadores de carga) preferencialmente na direção do campo elétrico, o que vem a causar uma corrente no circuito externo, até que a polarização da amostra venha a se estabelecer por completo.

Dependendo da energia de ativação térmica e do tempo de relaxação dos defeitos, observa-se máximos de correntes em determinadas temperaturas, correspondendo à maior probabilidade de orientação ou de migração.

b – Determinação da Função $i_p(T)$

A função $i_p(T)$ representa a corrente de polarização em função da temperatura e foi inicialmente obtida considerando-se a orientação de complexos dipolares, de acordo com a teoria de Debye⁽⁴⁶⁾.

Admitindo-se que a polarização em condições isotérmicas seja uma função do tempo na forma

$$P(t) = P_0 \left(1 - e^{-\frac{t}{\tau(T)}} \right) \quad (8)$$

onde se considera um só tipo de defeito capaz de originar a polarização, obteve-se uma equação idêntica à Eq. (3), mas com sinal contrário. Portanto, a curva de CPTe apresenta uma amplitude máxima na mesma temperatura e com idêntica energia de ativação térmica que as obtidas pelo método anterior.

Foi verificado experimentalmente que os valores absolutos das amplitudes máximas de corrente diferiam de CPTe para CDTE, possivelmente devido à formação de cargas espaciais que reduziram o valor do campo elétrico efetivo nas amostras durante a despolarização⁽⁴⁵⁾. Entretanto, na formulação dessa teoria não se levou em consideração a dependência de P_o com a temperatura, o que acarretou um erro na dedução da expressão de corrente.

Considerando essa dependência, obteve-se a expressão para a densidade de corrente de polarização, cuja principal modificação é a da introdução de um termo de corrente reversa, que não pode ser desprezado⁽⁴⁷⁾.

A expressão obtida foi

$$J_p(T) = \left(\frac{1}{\tau(T)} \exp - \int_{T_0}^T \frac{dT}{b\tau(T)} \right) \int_{T_0}^T \left(\frac{P_o(T')}{\tau(T')} \exp \int_{T_0}^{T'} \frac{dT''}{b\tau(T'')} - \frac{P_o(T)}{\tau(T)} \right) \quad (9)$$

Nota-se que substituindo $P_o(T)$ por uma constante, a Eq. (9) recai na Eq. (3).

1.8 – Condutividade Elétrica em Dielétricos

Quando um campo elétrico E é aplicado num dielétrico, há um transporte de carga causado por um deslocamento de portadores de carga através desse material na direção do campo. A esse deslocamento por unidade de tempo e área, é dado o nome de densidade de corrente elétrica j que é proporcional à concentração de portadores, à carga e à velocidade média de deslocamento.

A condutividade elétrica é definida pela relação

$$\delta = \frac{j}{E} \quad (10)$$

Os portadores de carga podem ser elétrons, buracos, íons ou vacâncias e a condutividade é analisada em termos da expressão

$$\delta_i = n_i q_i \mu_i \quad (11)$$

onde n_i é a concentração, q_i a carga e μ_i a mobilidade dos portadores do tipo i .

Entretanto, a condutividade total δ pode receber contribuições de mais do que um tipo de portador, sendo uma somatória das condutividades δ_i .

Define-se número de transporte a relação:

$$\tau_i = \frac{\delta_i}{\delta} \quad (12)$$

o que torna evidente que

$$\sum_i t_i = 1 \quad (13)$$

A caracterização da condutividade elétrica é efetuada a partir da determinação do tipo de portador, sua concentração e mobilidade e a verificação se não há contribuição de outros tipos de portadores.

a – Condutividade Iônica

Os íons (ou vacâncias) são portadores de carga que podem contribuir para a condutividade elétrica principalmente de cristais isolantes. A migração iônica é muito importante na condução de refratários. Sua presença está relacionada com a criação de defeitos intrínsecos (pares Schottky e/ou Frenkel) e extrínsecos (introdução de impurezas aliovalentes).

Para que um íon se movimente através da rede, sob a influência de um campo elétrico, é necessário que se forneça uma energia suficiente para que possa transpor a barreira de potencial que separa duas posições vizinhas na rede.

Os efeitos do campo elétrico externo podem ser vistos como uma redução do potencial cristalino e portanto uma redução da energia de ativação de movimento. Essa energia pode ser de caráter térmico o que torna a condutividade uma função da temperatura.

Basicamente a condutividade em função da temperatura está dividida em três regiões:

Região I (temperaturas mais altas): denominada região intrínseca, onde há a predominância de defeitos intrínsecos criados termicamente;

Região II (temperaturas intermediárias): denominada região extrínseca, sendo a concentração dos portadores de carga controlada principalmente pelas impurezas presentes;

Região III (temperaturas mais baixas): onde ocorre a precipitação de impurezas e a formação de complexos que diminuem a concentração de portadores de cargas livres.

A condutividade de um sólido iônico em função da temperatura absoluta é dada pela expressão:

$$\delta = n \left(\frac{2q^2 a^2 F}{KT} \right) \exp \left(\left(\frac{S_m}{K} \right) - \left(\frac{E_m}{KT} \right) \right) \quad (11.a)$$

onde n é a concentração de portadores de carga, S_m a entropia do defeito, E_m a energia de ativação térmica de movimento, q é a carga do portador, a é a distância inter-atômica média, F a frequência de Debye e K a constante de Boltzmann.

Na região intrínseca, n está relacionado com a criação de defeitos intrínsecos, calculado a partir da estatística de Boltzmann

$$n = N \exp \left(\frac{S_f}{2K} - \frac{E_f}{2KT} \right) \quad (11.b)$$

onde N é a concentração de posições iônicas, S_f a entropia de formação do defeito e E_f a energia de formação do defeito.

Na região extrínseca, n pode ser considerado constante, o que implica numa função

$$\sigma = \frac{\sigma_0}{T} \exp(-E_m/KT) \quad (11.c)$$

onde σ é a Condutividade Iônica.

A partir de um gráfico $\ln(\sigma T)$ versus $1/T$ obtém-se a energia de ativação térmica de movimento.

b – Condutividade Eletrônica

Elétrons e buracos possuem uma mobilidade maior do que os íons e portanto, mesmo em pequenas concentrações, contribuem apreciavelmente na condutividade elétrica. A concentração desses portadores de carga "livres" em materiais estequiométricos é obtida em termos das massas efetivas e da diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução, sendo praticamente desprezível quando esta energia é grande (pelo menos acima de 8 eV).

c – Método de Medida da Condutividade

A corrente de carga de um dielétrico é a corrente elétrica medida através de um circuito externo, após a aplicação de um campo elétrico em condições isotérmicas. Essa corrente possui uma dependência temporal com as seguintes características:

- 1) um salto inicial para um valor finito no instante da aplicação da voltagem externa, causado pela carga armazenada nas placas do capacitor;
- 2) uma componente transiente de corrente, decrescendo durante um certo intervalo de tempo após o instante inicial e relacionada com a polarização dielétrica induzida na amostra;
- 3) uma componente estacionária de corrente, causada pela migração de portadores de carga através da interface dielétrico-eletrodo e a partir da qual se calcula a condutividade elétrica.

Após a remoção do campo elétrico, surge uma corrente com mesmas características descritas nos itens 1) e 2), de sentido contrário e denominada corrente de descarga, causada pela relaxação dos defeitos responsáveis pela polarização do dielétrico.

Algumas hipóteses tem surgido a respeito dessas correntes, sendo discutidas no Capítulo III.

d – Condutividade Elétrica do BeO

A condutividade elétrica no BeO foi estudada por vários pesquisadores na faixa de temperaturas entre 800°C e 1800°C (V. Cap. III, 3.C).

A condução de portadores de carga foi atribuída à migração de cátions via mecanismos de vacâncias, sendo proposta a contribuição de contornos de grão como um segundo tipo de mecanismo, prevalecendo principalmente a temperaturas relativamente mais baixas.

Medidas do coeficiente de auto-difusão iônica confirmam a hipótese de que o BeO é um condutor iônico, pelo menos acima de 1100°C, e que a migração catiônica está relacionada com a concentração de vacâncias causadas pela introdução de impurezas aliovalentes.

Abaixo dessa temperatura, notou-se efeitos atribuídos à precipitação de impurezas e à formação de complexos impureza-vacância, que diminuem a concentração de portadores passíveis de migração através do cristal.

A energia de ativação térmica de movimento calculada para a região extrínseca (acima de 1100°C) foi de 2,5 eV. Não foi possível realizar medidas da condutividade na região intrínseca por causa da necessidade de se atingir temperaturas próximas à do ponto de fusão e de se trabalhar com amostras com maior grau de pureza.

e – Análogo Elétrico de Materiais Cerâmicos

As propriedades elétricas dos cristais tem sido estudadas por meio de circuitos R-C cujos componentes representam os parâmetros relacionados com a condutividade elétrica, tais como condução interna, contornos de grão e interfaces dielétrico-eletrodo.

Este novo método de análise foi iniciado a partir do plano complexo de admitância e a escolha de um particular circuito está baseada na simplicidade e na consistência com o processo físico envolvido.

O circuito proposto para um monocristal⁽³²⁾, é um circuito R-C em série mostrado na Figura 1.2(a) onde R_3 é a resistência elétrica do material e C_1 a capacitância da interface dielétrico-eletrodo.

Num policristal, deve-se considerar a presença de contornos de grão interferindo na condutividade elétrica e o circuito proposto é mostrado na Figura 1.2(b) onde R_2 é a resistência e C_2 a capacitância devido ao contorno de grão.

Se a condução na interface dielétrico-eletrodo é considerada, deve-se acrescentar uma resistência R_1 em paralelo ao capacitor C_1 ⁽⁶⁾.

A discriminação entre os efeitos provocados pelos eletrodos e a condutividade elétrica interna do material foi possível, considerando-se que os termos $1/R_1$ e C_1 são proporcionais à área A do eletrodo e os termos $1/R_2$, C_2 e $1/R_3$ são proporcionais ao quociente A/L , onde L é a espessura da amostra.

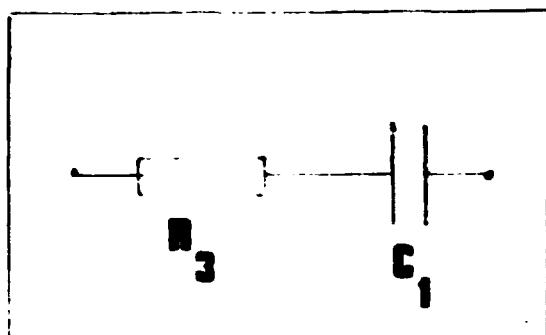
A presença de poros contendo uma segunda fase (constituída de impurezas), pode fornecer um caráter bloqueante e portanto ser representada por uma capacitância C_2 . Por outro lado, a condução através dos contornos de grão é representada por uma resistência R_2 , como apresentado na Figura 1.2(c).

Num material cerâmico os grãos estão orientados ao acaso. Consequentemente, o análogo elétrico é um circuito equivalente R-C onde deve ser considerada uma capacitância C_3 em paralelo com R_3 representando cada grão, de acordo com a Figura 1.3(a).

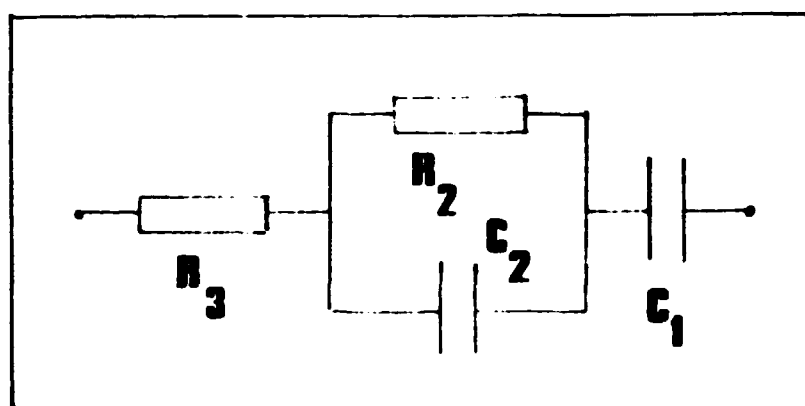
É possível que a condução de portadores de carga ao longo dos contornos de grão aumente a condutividade dos materiais cerâmicos⁽¹⁾, e nesse caso as resistências R_2 e R_3 , as capacitâncias C_2 e C_3 deverão estar em paralelo, como mostra a Figura 1.3(b).

1.9 – Objetivos

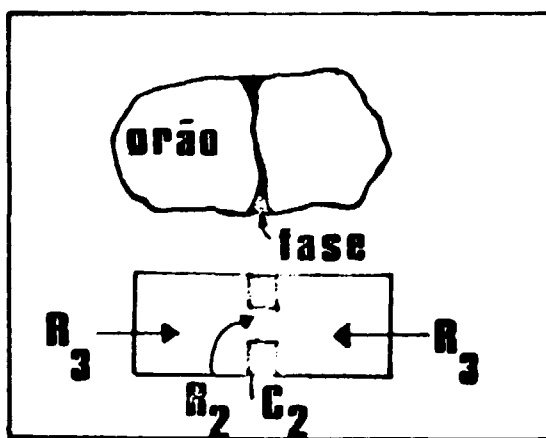
O objetivo deste trabalho é a caracterização de amostras cerâmicas de BeO, do ponto de vista



(a)

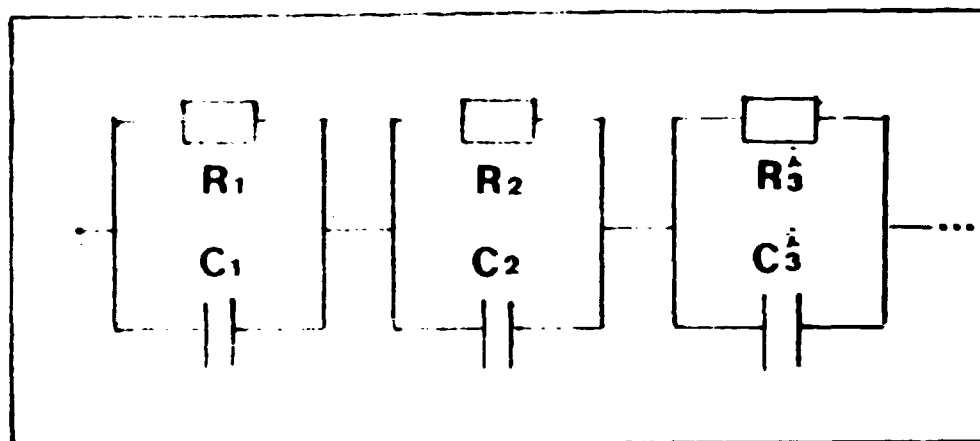


(b)

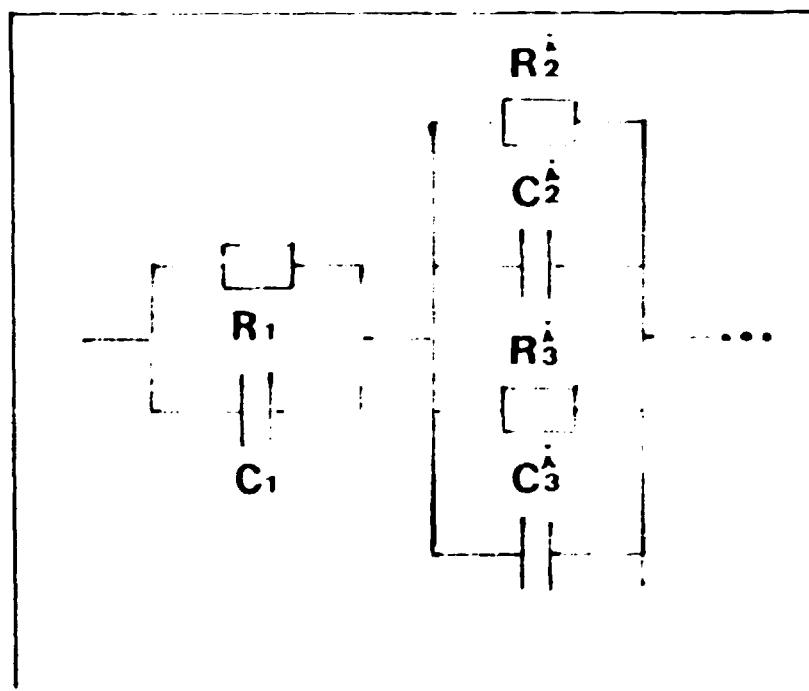


(c)

Figura 1.2 -- Análogos elétricos dos cristais: (a) monocristal; (b) material cerâmico; (c) esquema representando os componentes do circuito elétrico com o sistema físico envolvido. R_2 , R_3 , C_1 e C_2 são definidos no texto.



(a)



(b)

Figura 1.3 – Análogos elétricos de materiais cerâmicos: (a) vários grãos representados num circuito série-paralelo; (b) representação dos grãos num circuito RC paralelo. R_1 , R_2 , R_3 , C_1 , C_2 , C_3 são definidos no texto.

elétrica, na faixa entre temperatura ambiente e 500 °C, por intermédio das medidas de CDTE, CPTe e Condutividade Elétrica

Além disso, pretende-se estudar o efeito causado pela presença de impurezas aliovalentes e contornos de grão nas propriedades elétricas do BeO e que possibilitem uma análise da possibilidade da aplicação desse material tanto na tecnologia nuclear como na dosimetria de radiações pela técnica RITAD.

Os mecanismos propostos até o presente momento são relativamente verificados e novos modelos baseados em suposições teóricas e confirmados pelos resultados experimentais são propostos.

CAPÍTULO II

II – PARTE EXPERIMENTAL

Neste Capítulo descrevemos as amostras de Óxido de Berílio usadas no presente trabalho, as montagens experimentais para a detecção de correntes de polarização/despolarização termicamente estimuladas e de condutividade iônica, a câmara porta-amostra em que foram feitas todas as experiências, bem como os procedimentos experimentais seguidos para a detecção de correntes de em amostras de Óxido de Berílio.

II.1 – Amostras

As amostras utilizadas neste trabalho foram de quatro tipos, de acordo com suas características físico-químicas e suas procedências:

- a – Cerâmica sinterizada de BeO Thermalox 995* (grau de pureza: 99,5%) em forma de discos de 12,5 mm de diâmetro e 1,5 mm de espessura
- b – Cerâmica sinterizada de BeO Thermalox 999* (grau de pureza: 99,9%)
- c – Cerâmica sinterizada de BeO Berlox K.150** em forma de discos com diâmetros e espessuras de 12,5 mm e 1,6 mm, 12,5 mm e 0,8 mm, 15,8 mm e 1,6 mm e 15,8 mm e 0,8 mm.
- d – Monocristal de BeO*** com dimensões de 9 mm x 8 mm x 1 mm, com superfícies principais no plano cristalino (1010).

A densidade das amostras cerâmicas é de 2,85 g/cm³ e a do monocristal é de 3,01 g/cm³. As cerâmicas de BeO são consideradas bons condutores térmicos, apresentando calor específico de 0,25 cal/(g. °C) e condutividade térmica a 25 °C de 0,60 cal/(cm.s. °C). As amostras são prensadas a frio e sinterizadas entre 1550 °C e 1580 °C durante 1,4 horas.

Para amostras do tipo Thermalox, o tamanho médio de grão é de 15 μm, enquanto que amostras do tipo Berlox apresentam tamanho médio de grão de 20 μm. Esses valores são fornecidos pelos fabricantes.

* Brush Beryllium Co., Elmira, Ohio, USA

** National Beryllia Corp, Haskell, N. J., USA.

*** Obtido por S. B. Austerman, Rockwell, Anaheim, Ca., USA

Na Tabela II apresentamos as concentrações de impurezas presentes nas amostras. Para efeito de comparação usamos os valores obtidos para o Thermalox 998⁽²²⁾, já que não foi possível obtê-los para o Thermalox 999.

Gammage⁽²²⁾ determinou que a concentração de Si para as amostras Thermalox é 6 vezes maior na superfície do que no volume.

As amostras aqui usadas, cedidas por R. B. Gammage do Oak Ridge National Laboratory, receberam um tratamento térmico inicial de 1320°C por 500 h, sendo posteriormente imersas em água durante 100 h, e finalmente tratadas a 500°C durante 1 h a fim de serem normalizadas quanto à reprodutibilidade e sensibilidade na dosimetria de radiação gama pela técnica de TSEE⁽²⁰⁾.

As vantagens de se trabalhar com cerâmicas sinterizadas de BeO são as seguintes: são disponíveis comercialmente com um controle de qualidade que assegura características uniformes da microestrutura e das propriedades elétricas e mecânicas, são mecanicamente resistentes, não são tóxicas (podem ser manuseadas com segurança), são quimicamente inertes e com componentes resultantes piezo- e piroelétricas desprezíveis.

Tabela II

Concentração de Impurezas Presentes em ppm/peso nas Amostras de BeO

Elemento	BeO Thermalox	BeO Thermalox	BeO Berlox	Monocristal S
	995*(ppm)	998 (ppm)	K-150** (ppm)	(ppm)
Ag	< 1	—	1	1
Al	54	73	100	50 – 200
B	1	—	2	10
Ca	61	76	50	1
Co	1	—	1	1
Cr	10	—	10	1
Cu	3	—	5	1
Fe	100	95	50	1
K	—	—	20	1
Li	1	—	2	10
Mg	945	1078	1000	1
Mn	2	—	10	1
Mo	3	—	2	1
Na	135	47	20	1
Ni	11	—	1	1
Pb	2	—	1	1
Si	2150	81	1700	50 – 200
Ti	4	—	10	1
Zn	20	—	10	1

* Manual de Produtos Cerâmicos – Brush Wellman Inc.

** Boletim da National Beryllia corp. nº 313: Berlox "off the shelf"

§ V. Ref. (2)

II.2 – Montagens Experimentais

a – Sistema de Medidas

O sistema de detecção de Correntes de Despolarização/Polarização e de Condutividade Iônica é constituído de uma câmara metálica com porta-amostra com temperatura variável entre 300 K e 800 K, acoplada a um eletrômetro Keithley modelo 610 C, que possibilita medidas de correntes na faixa de 10^{-15} A a 10^{-6} A.

Duas fontes de tensão dc são usadas, de acordo com a faixa de voltagem requerida: na faixa de 100 V a 2000 V a fonte de alta tensão Keithley modelo 245 e na faixa de 0 a 100 V a fonte Hewlett-Packard modelo 6116 A.

A temperatura da amostra é monitorada com um termopar de Cromel-Alumel acoplado a um multímetro digital Keithley modelo 160 e com junção próxima à amostra. A câmara é mantida sob vácuo dinâmico de aproximadamente 10^{-2} mm Hg por intermédio de uma bomba rotativa A. Pfeiffer modelo PH3.

O espectro corrente-temperatura é obtido num registrador de dois canais ECB modelo RB 102.

Na Figura 2.1 mostramos o diagrama de blocos da aparelhagem usada para a detecção de CDTE, de CPTe e de Condutividade Elétrica. Nas medidas de correntes de despolarização, a chave T permanece ligada à terra, enquanto que nas demais experiências a fonte de tensão.

b – Câmara Porta-Amostra

A câmara porta-amostra é constituída de um cilindro de aço inox de 350 mm de altura e 220 mm de diâmetro que contém um porta-amostra de cobre localizado numa posição bem afastada dos isolantes elétricos (teflon), o que evita uma variação de temperatura desses isolantes. Essa variação acarretaria a detecção de correntes elétricas devidas ao teflon.

Como pode ser visto na Figura 2.2, a amostra é colocada no interior do porta-amostra e sustentada por intermédio de um sistema de molas que a pressiona entre os dois eletrodos. Os eletrodos são discos de aço inox que evitam o contato direto da amostra com a peça de cobre impedindo a impregnação desta com óxido de cobre formado durante o ciclo térmico da experiência.

O aquecimento do sistema é obtido por intermédio de uma resistência elétrica que envolve o porta-amostra e que permite atingir temperaturas na faixa de 300 K a 800 K. O resfriamento da amostra é obtido por meio de um fluxo de nitrogênio gasoso, previamente resfriado ao passar por uma serpentina imersa num recipiente com nitrogênio líquido.

II.3 – Procedimento Experimental

a – Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas (CDTE)

A amostra é aquecida desde a temperatura ambiente (TA) até uma temperatura T_p entre TA e 700 K, sendo assim mantida durante um intervalo de tempo $t(T_p)$ com uma voltagem dc polarizante V_p . A amostra é então resfriada até TA quando então a voltagem externa é suprimida. Um eletrômetro é colocado em série substituindo a fonte de tensão dc, e a amostra é finalmente aquecida até 700 K a uma velocidade de aquecimento constante. Obtém-se, dessa forma, o espectro de corrente em função da temperatura para uma velocidade de aquecimento controlada. A esse espectro chamamos espectro CDTE.

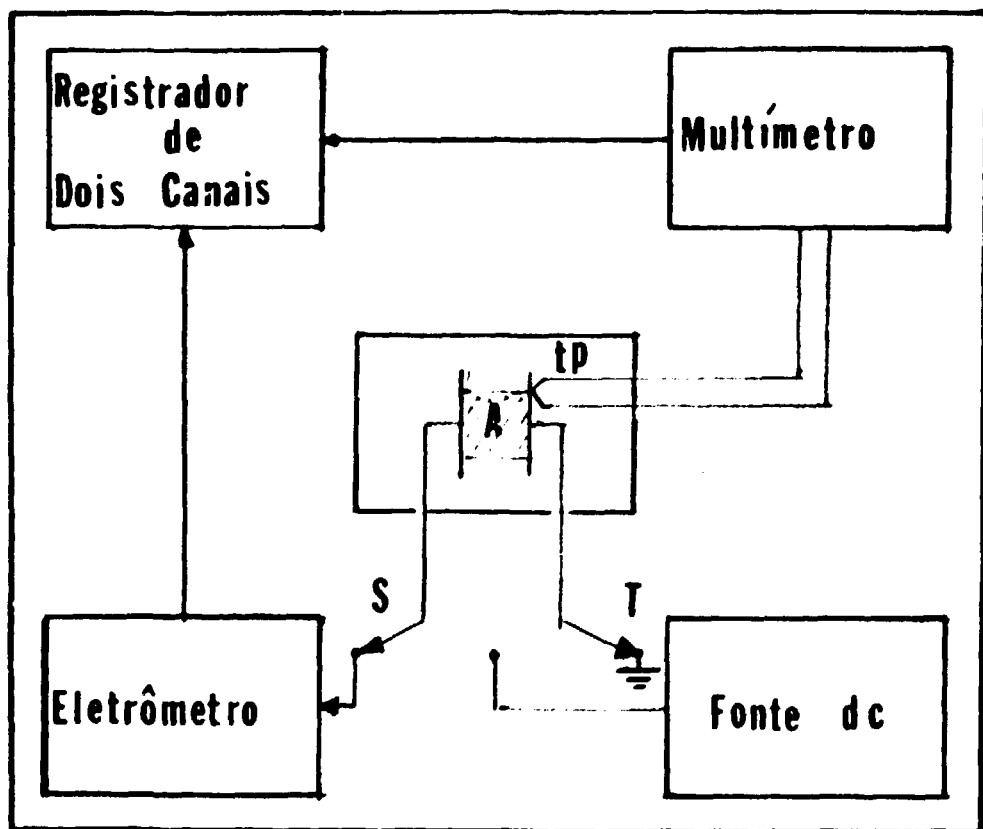


Figura 2.1 – Diagrama de blocos do sistema de medidas de Correntes de Despolarização/Polarização Termicamente Estimuladas, e de Condutividade Iônica.

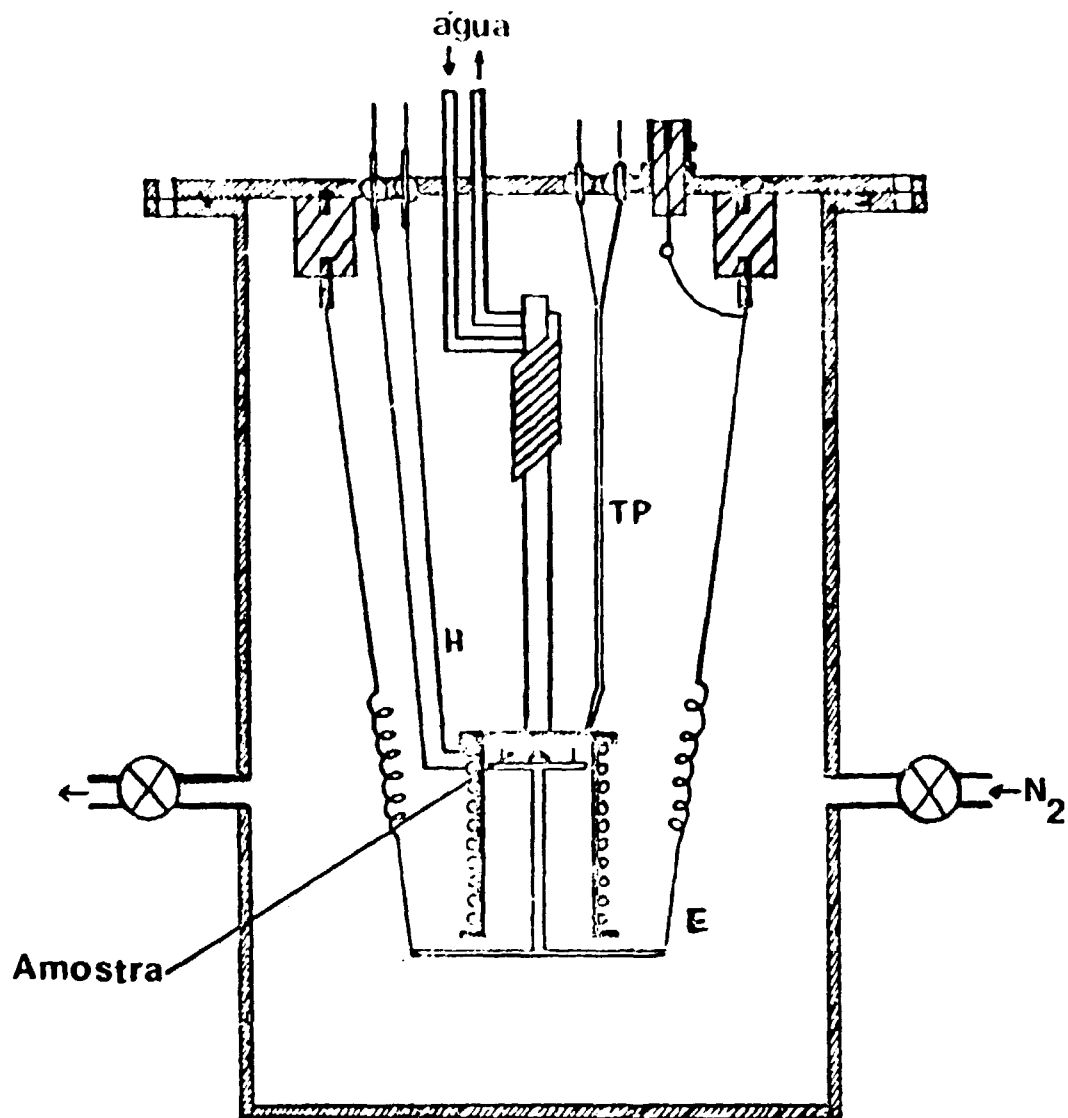


Figura 2.2 -- Câmara porta-amostra: E -- Eletrodo; H -- Aquecedor; TP -- Termopar

A Figura 2.3 mostra um esquema do método de medida de CDTE tendo nas ordenadas a temperatura, a voltagem e a corrente em função do tempo.

No esquema do circuito elétrico da Figura 2.6, a chave S deve estar ligada à fonte de tensão dc durante o processo de polarização e ao eletrômetro durante o de despolarização.

b – Correntes de Polarização Termicamente Estimuladas (CPTe)

Nesta técnica de medida, a voltagem dc polarizante V_p é aplicada enquanto a amostra permanece na temperatura ambiente, sendo mantida durante o aquecimento até 700 K com velocidade de aquecimento constante.

A detecção de corrente é feita simultaneamente com a aplicação da voltagem e o aquecimento, como pode ser visto na Figura 2.4.

O esquema do circuito elétrico difere daquele do processo anterior, pois o eletrômetro é acoplado a um dos eletrodos enquanto a fonte de tensão dc é acoplada ao outro eletrodo simultaneamente, como mostrado na Figura 2.7.

c – Condutividade Elétrica

A condutividade iônica é obtida com o mesmo circuito elétrico usado nas medidas de CPTe (V. Figura 2.7).

No entanto, o procedimento experimental difere pois agora a amostra é mantida em condições isotérmicas (T_{exp}), como pode ser visto na Figura 2.5.

No instante da aplicação da voltagem dc externa, há um transiente inicial de corrente, e após um intervalo de tempo, a corrente atinge um valor estacionário.

Com o desligamento da fonte de tensão há novamente, no mesmo instante, um transiente de corrente de sinal contrário ao obtido anteriormente.

Para o cálculo da condutividade iônica em função da temperatura, são tomados valores de corrente de carga após um intervalo de tempo de 30 min a partir da aplicação da voltagem.

CAPÍTULO III

III – RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.1 – Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas

a – Caracterização do Espectro CDTE

O espectro CDTE é o da Corrente de Despolarização medida durante o processo de destruição térmica do estado termoeletreto formado durante a polarização de um dielétrico. Para obter a caracterização desse espectro, foram feitas medidas de corrente de despolarização variando-se os parâmetros de polarização em amostras com diferentes graus de pureza.

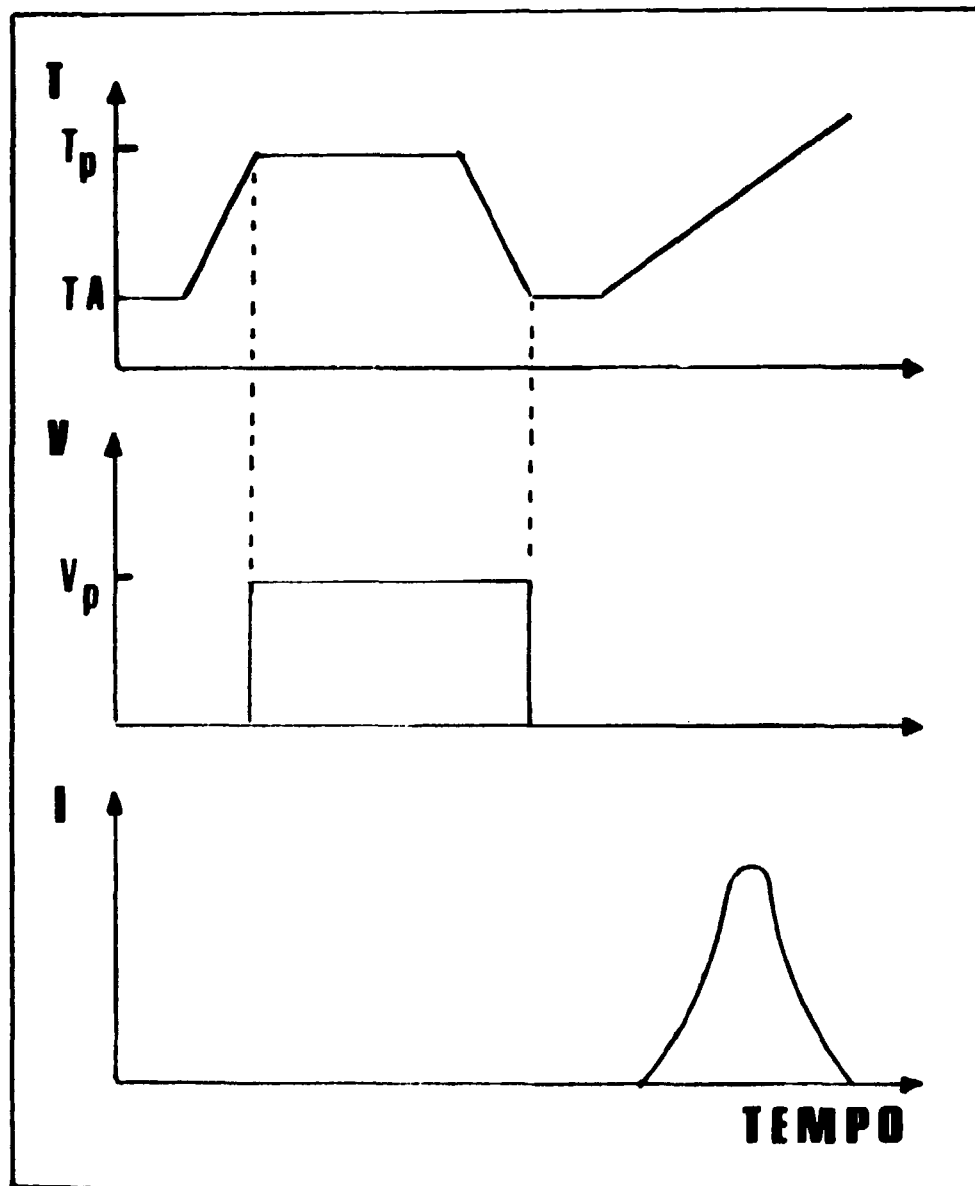


Figura 2.3 – Esquema do procedimento experimental efetuado para medida de Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas. TA – Temperatura Ambiente; Tp – Temperatura de polarização; Vp – Voltagem polarizante, e I – Corrente de Despolarização.

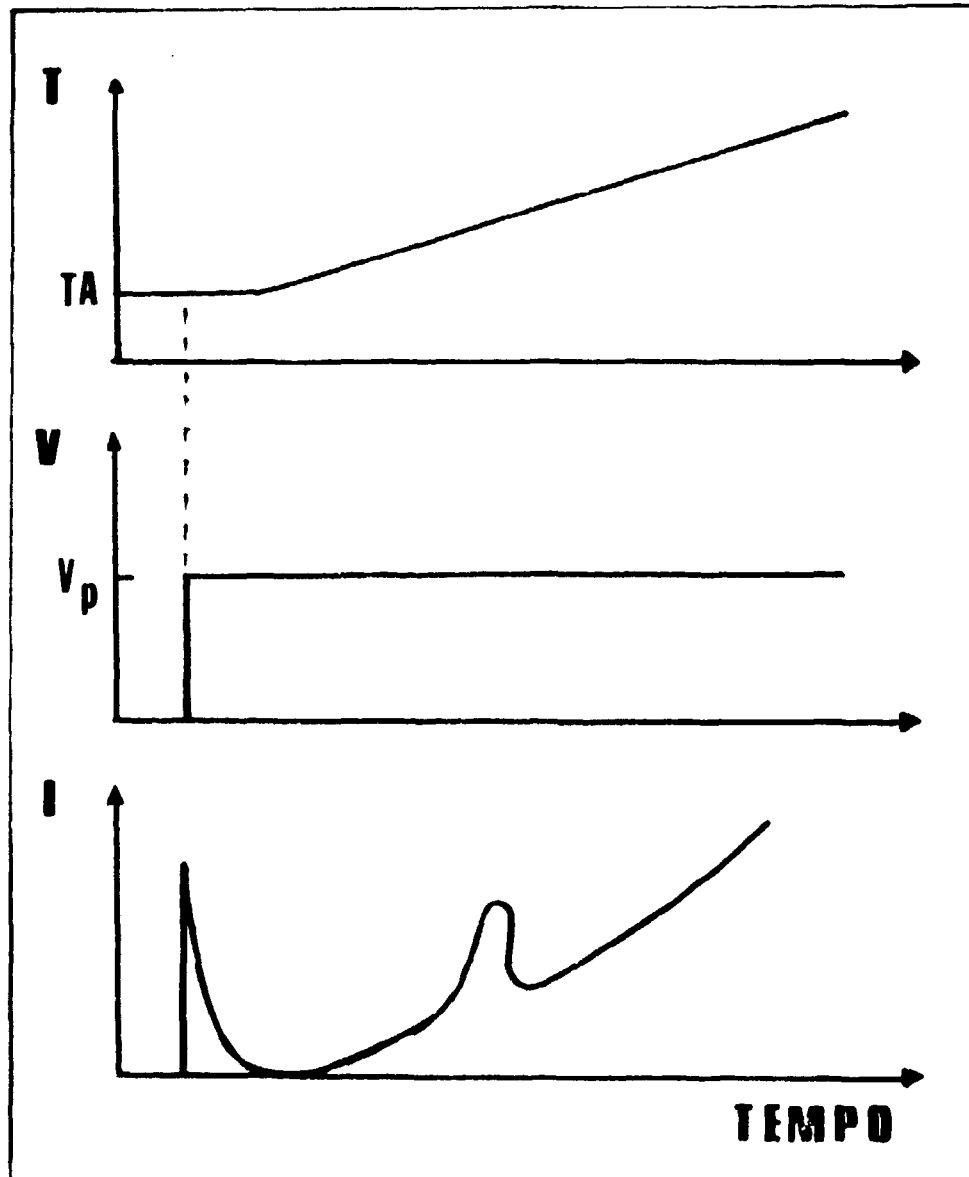


Figura 2.4 – Esquema do procedimento experimental efetuado para medida de Correntes de Polarização Termicamente Estimuladas. TA -- Temperatura Ambiente; Vp – Voltagem polarizante, e I – Corrente de Polarização.

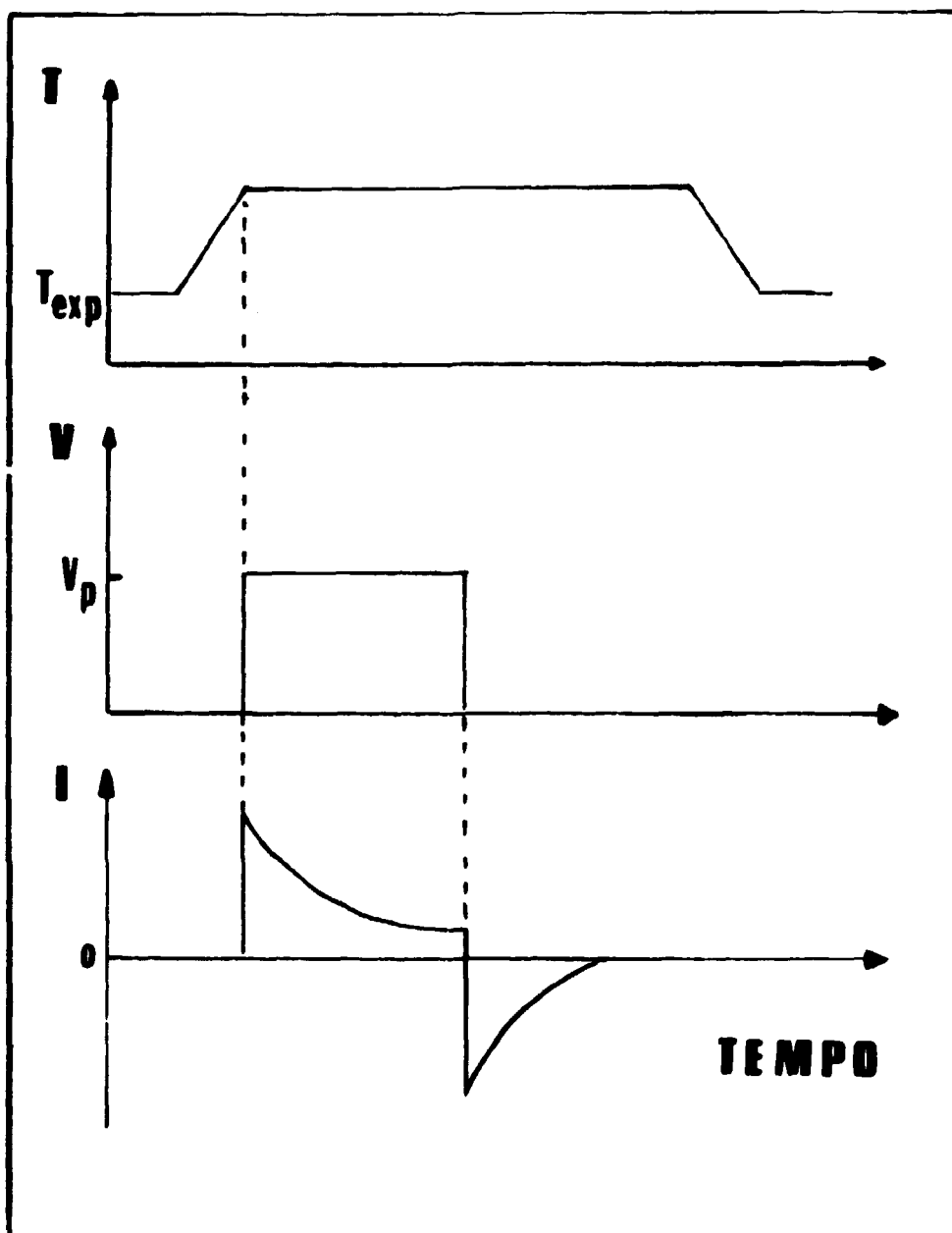


Figura 2.5 – Esquema do procedimento experimental efetuado para medida da Condutividade Iônica em condições isotérmicas; T_A – Temperatura Ambiente; T_{exp} – Temperatura da experiência; V_p – Voltagem aplicada, e I – corrente medida.

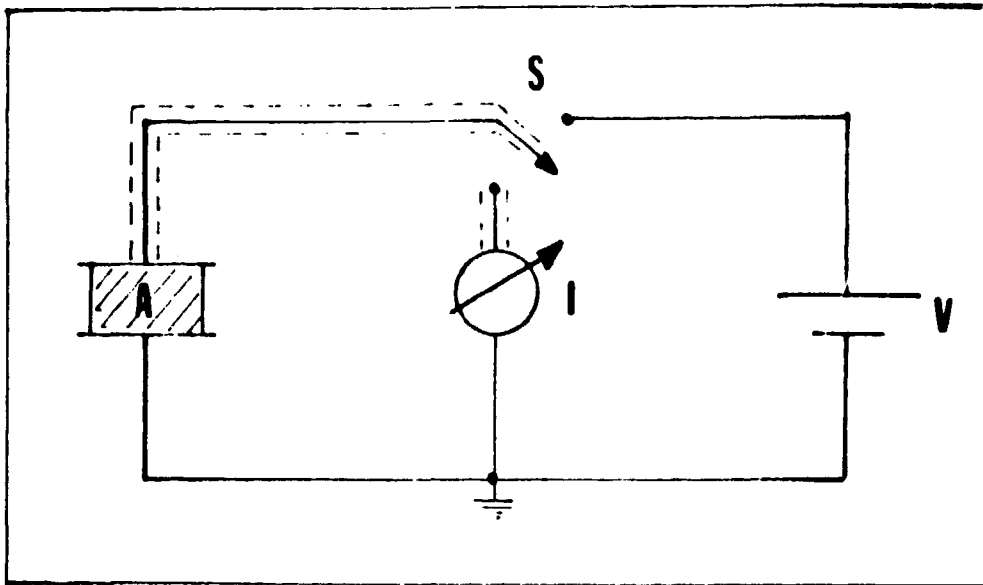


Figura 2.6 – Esquema do circuito elétrico de medidas CDTE

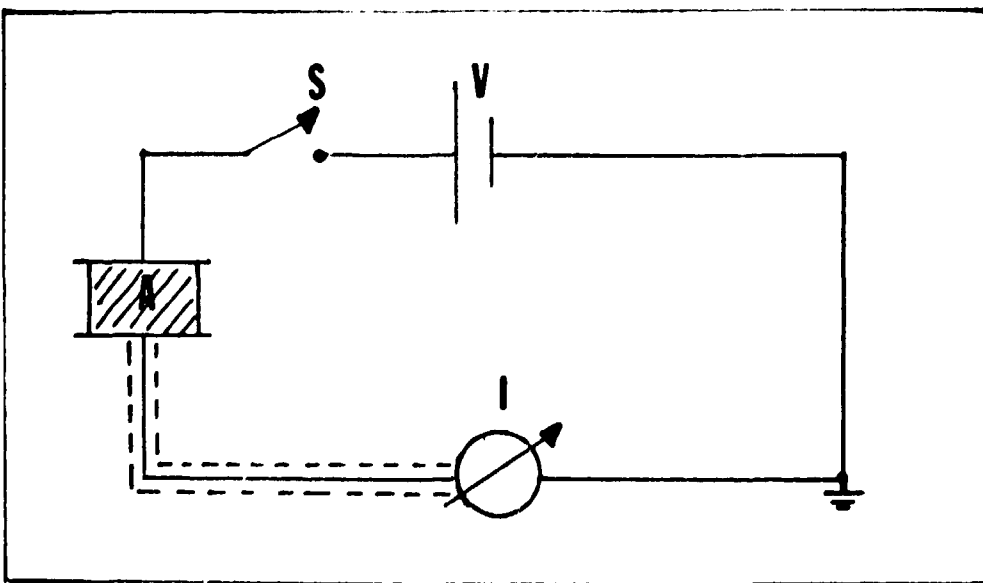


Figura 2.7 – Esquema do circuito elétrico de medidas CPTe e Condutividade Iônica

A Figura 3.1 mostra um espectro CDTE típico, para uma amostra de Óxido de Berílio Thermalox 995 polarizada a uma temperatura de 300°C durante 6 min com um campo polarizante de 4×10^3 V/cm. A velocidade de aquecimento durante o processo de despolarização foi de 29 grau/min. O espectro apresenta três picos de corrente com amplitudes máximas em 130°C, 205°C e 330°C, denominados respectivamente picos 1, 2 e 3.

Para amostras de Óxido de Berílio Thermalox 999, com maior grau de pureza (Cf. Cap. II), há uma grande variação do espectro CDTE no que se refere à amplitude dos picos de corrente e à temperatura dos máximos em função da temperatura de polarização. Essas diferenças podem estar relacionadas com diferentes mecanismos de polarização, que serão discutidos posteriormente. A Figura 3.2 mostra esse espectro para as mesmas condições anteriores de polarização, com dois máximos de corrente em 140°C e 290°C, com boa resolução.

Usando-se amostras de Óxido de Berílio Berlox K-150, também em condições idênticas de polarização e com uma velocidade de aquecimento de 24 grau/min, obteve-se um espectro CDTE com dois máximos de corrente em 115°C e 285°C (V. Figura 3.3).

Algumas amostras de BeO Thermalox 995 apresentam espectro de correntes de despolarização com a amplitude do pico 2 maior que a do pico 1, embora sejam de mesma origem, mesmo grau de pureza e tenham sido submetidas aos mesmos tratamentos térmicos. Assim, por exemplo, para uma temperatura de polarização de 200°C mantida durante 4 min com um campo polarizante de 4×10^3 V/cm e com uma velocidade de aquecimento de 27 grau/min, obtivemos o espectro da Figura 3.4.

Com base nesses resultados, e admitindo que a determinação das impurezas nessas amostras tenha sido precisa, há necessidade de se especificar as propriedades microestruturais como por exemplo, a presença de diferentes fases, contornos de grão e o tamanho médio de grão para se poder explicar as diferenças detectadas nos espectros acima descritos.

Os espectros de corrente apresentam, em muitos casos, uma superposição de picos correspondendo a diferentes mecanismos de relaxação com valores característicos de energia de ativação térmica e de tempo de relaxação próximos. Essa superposição dificulta a análise e o cálculo desses parâmetros intrínsecos que são, por sua vez, feitos a partir do uso da técnica de "peak cleaning"⁽⁵⁵⁾. Essa técnica consiste na destruição térmica de defeitos responsáveis pelos picos de temperatura mais baixa. Assim, se uma amostra é polarizada a uma temperatura T_p e resfriada até uma temperatura T_o com o campo aplicado, sendo esse então removido, aquecendo-se a amostra com uma velocidade de aquecimento constante obtemos a curva da função $i(T)$.

O procedimento acima é então repetido, exceto que a amostra é aquecida somente até uma temperatura T_L suficiente para produzir uma corrente de despolarização $i_1(T)$ correspondendo ao pico 1, sendo então resfriada novamente. A seguir, aquece-se a amostra até o limite superior de temperatura e obtém-se a curva $i_2(T)$ que é o espectro CDTE livre dos defeitos responsáveis pelo pico 1. Da mesma forma, a sequência é repetida variando-se T_L .

Na Figura 3.5 apresentamos os resultados obtidos usando esse procedimento, com velocidade de aquecimento de 27 grau/min numa amostra de BeO Thermalox 995 polarizada com um campo de 4×10^3 V/cm a 200°C durante 4 min. A curva (1) é o espectro CDTE total. A curva (2) é o espectro CDTE após um aquecimento até 190°C com posterior resfriamento até a temperatura ambiente. A curva (3) é o espectro CDTE após o mesmo procedimento anterior com aquecimento até 250°C.

Como pode ser notado das áreas sob os espectros CDTE dessa Figura, a carga associada à despolarização do pico 2 é maior na curva (1) que na curva (2), pois durante a despolarização do pico 1, parte da carga associada ao pico 2 é também liberada. Fica a esse efeito, é necessário introduzirmos um fator de normalização g para a correção do valor da corrente medida $i_2(T)$.

Impondo a condição que a carga total liberada na despolarização completa deve ser conservada

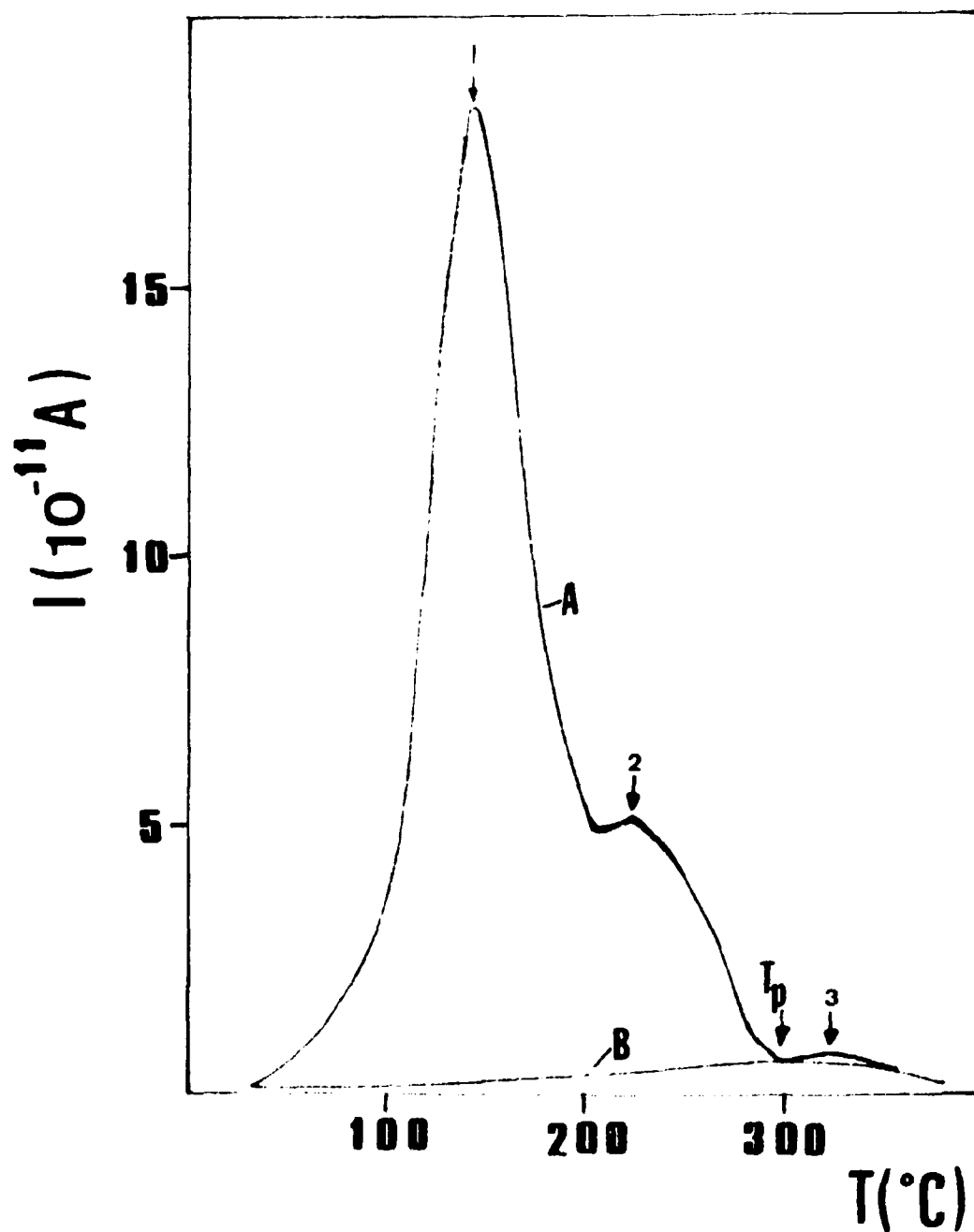


Figura 3.1 – Espectro CDTE para uma amostra de BeO Thermalox 995 polarizada a 300°C. A – com campo elétrico de 4×10^3 V/cm; B – com campo nulo. A polarização foi destruída durante o aquecimento com uma velocidade de 29 grau/min.

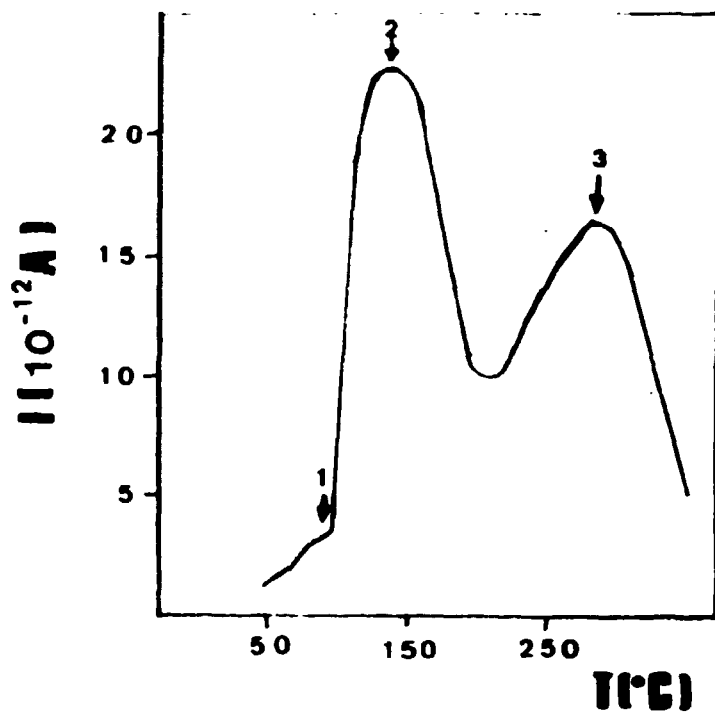


Figura 3.2 – Espectro CDTE para uma amostra de BeO Thermalox 999, polarizada nas mesmas condições descritas na Figura 3.1.

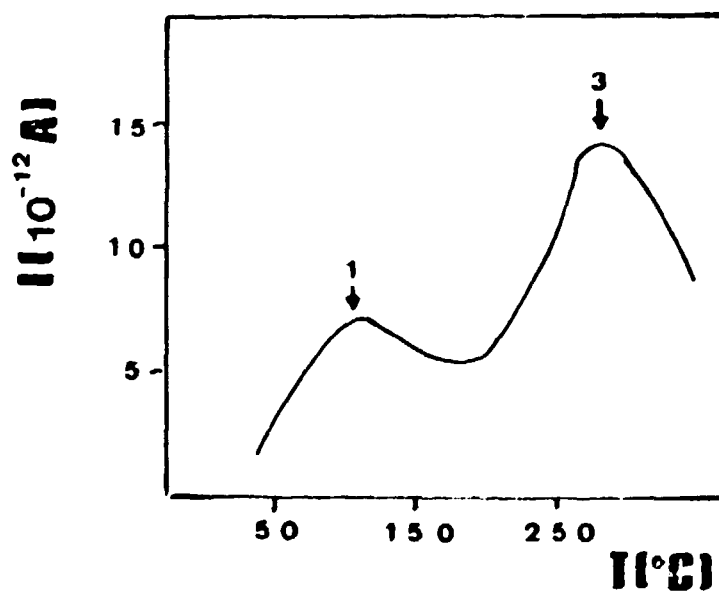


Figura 3.3 – Espectro CDTE para uma amostra de BeO Berlox K-150, polarizada nas mesmas condições descritas na Figura 3.1 mas com velocidade de aquecimento de 24 grau/min. para a destruição da polarização.

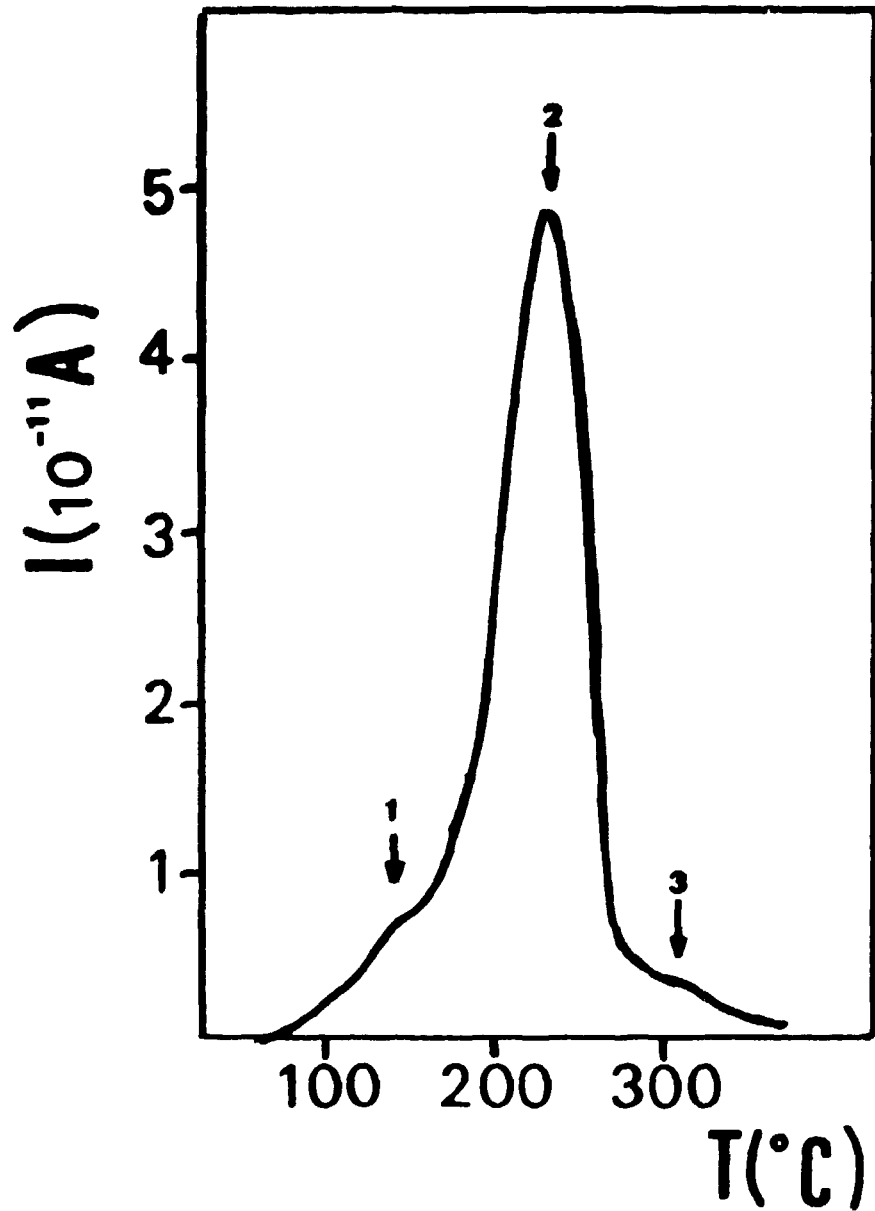


Figura 3.4 – Espectro CDTE para uma amostra de BeO Thermalox 995 polarizada a 200°C durante 4 min. com um campo de $4 \times 10^3 \text{ V/cm}$. A velocidade de aquecimento para a destruição da polarização foi 27 grau/min.

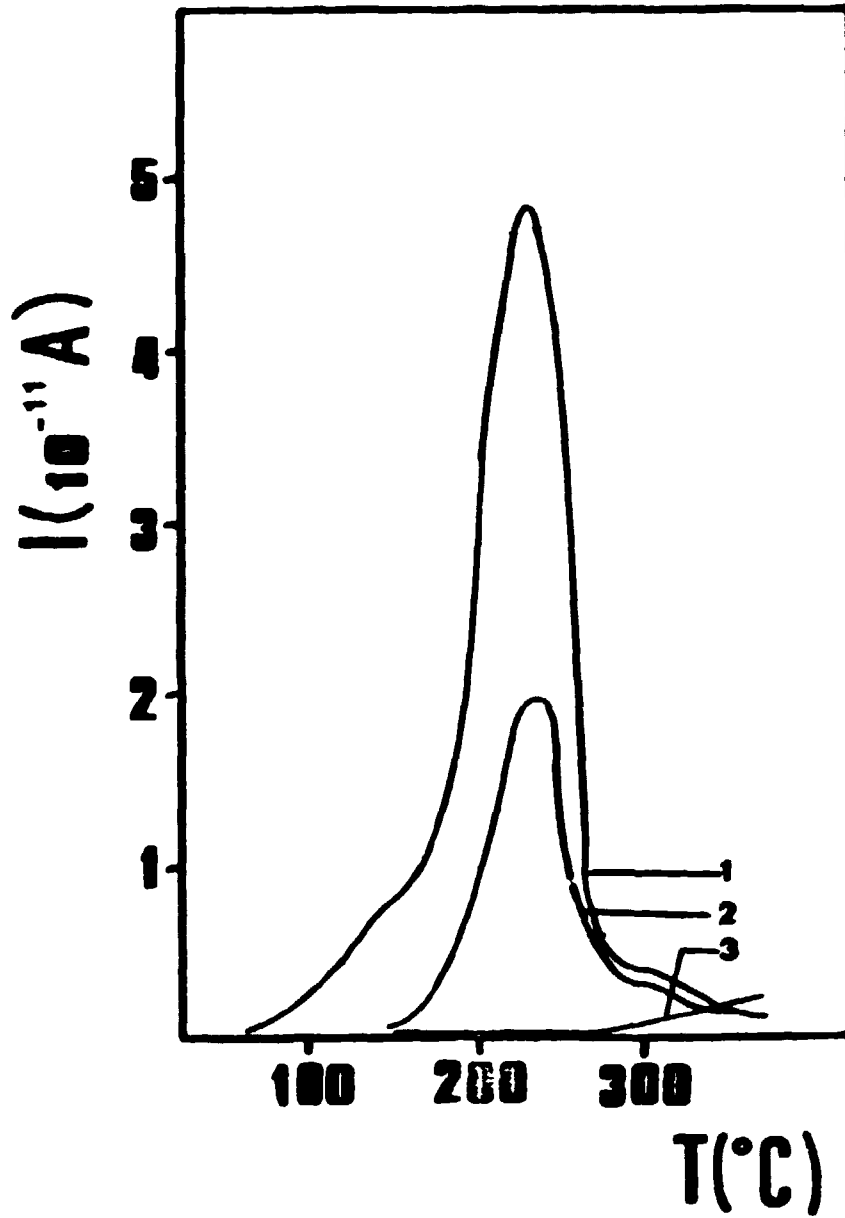


Figura 3.5 - Espectros CDTE para amostras de BeO Thermalox 985 polarizadas a 200°C com um campo de $4 \times 10^3 \text{ V/cm}$ e submetidas a um processo de peak cleaning a uma temperatura T_1 . Curva (1) - espectro CDTE básico; Curva (2) T_1 igual a 190°C e Curva (3) T_1 igual a 250°C .

durante a destruição parcial dos defeitos responsáveis pela corrente de despolarização, e desprezando se efeitos de despolarização durante o resfriamento, o fator de normalização é dado por:

$$g = (q - q_1) / (q_2 - \int_{T_0}^{T_L} \frac{i_2(T)}{b} dT) \quad (14)$$

onde $i_2(T)$ representa a corrente de despolarização do pico 2 após a despolarização parcial até T_L , q é a carga total determinada a partir da área sob o espectro CDTE, q_1 é a carga obtida por intermédio do espectro de correntes relativo ao primeiro aquecimento entre T_0 e T_L , q_2 é a carga obtida a partir do pico 2 após o "peak-cleaning", e b é a velocidade de aquecimento. As amplitudes dos dois picos livres de superposição são dadas por $g i_2(T)$ e $(i(T) - g i_2(T))$.

Na Figura 3.6 apresentamos os três picos de CDTE livres de superposição, construídos após o método de despolarização parcial e a normalização descritos acima.

O pico 1 foi estudado com maiores detalhes por meio da técnica de "peak-cleaning" efetuada em amostras de BeO Thermalox 995 polarizadas com $6,7 \times 10^3$ V/cm a 90°C durante 4 min e com uma velocidade de aquecimento de 26,5 grau/min. Os resultados são apresentados na Figura 3.7 onde a curva (1) é o espectro CDTE básico, as curvas (2), (3), (4) e (5) para T_L igual a 55°C , 80°C , 120°C e 145°C , respectivamente.

Nota-se que a carga associada à polarização diminui com o aumento de T_L , indicando uma destruição parcial da polarização ocasionada pela estimulação térmica dos defeitos. Além disso, há um deslocamento da posição da amplitude máxima para temperaturas mais altas. Estas duas observações podem ser explicadas se admitirmos que os defeitos responsáveis pela polarização estão distribuídos em diferentes níveis de energia com valores próximos, análogo a uma distribuição contínua de poços de potencial. A redução da carga associada à polarização com o aumento de T_L é então devida à relaxação dos defeitos cujos níveis de energia são funções crescentes de T_L . Esse modelo está coerente com o deslocamento das temperaturas das amplitudes máximas.

Posteriormente verificamos que o valor da energia de ativação térmica, calculada a partir dos espectros CDTE da Figura 3.7, aumenta em função da destruição térmica parcial da polarização, o que reforça essa hipótese.

b – Efeitos de Tratamentos Térmicos Pré-Polarização

Numa tentativa de se homogeneizar as amostras de BeO Thermalox 995 com respeito ao espectro CDTE, estudou-se os efeitos causados pela oxidação dos eletrodos, pelo deslocamento das amostras após a polarização, e pelos tratamentos térmicos pré-polarização.

Para se estudar o efeito da oxidação dos eletrodos, que ocorre provavelmente durante o ciclo térmico a que estão sujeitos, foram feitas medidas de correntes de despolarização em amostras polarizadas a 300°C com 4×10^3 V/cm durante 6 min nas seguintes condições: (1) eletrodos previamente polidos mecanicamente; (2) eletrodos oxidados após a experiência efetuada no item anterior e (3) eletrodos novamente polidos. Os resultados são mostrados na Figura 3.8 para uma amostra BeO Thermalox 995 onde as curvas (1), (2) e (3) se referem às condições citadas acima.

Como pode ser notado, a carga associada à polarização na condição (2) é menor que a associada à polarização na condição (1), significando que a interface eletrodo-dielétrico é alterada pela camada de óxido formada durante o ciclo térmico sobre os eletrodos e deve promover mudanças nas cargas livres e neutralizadoras induzidas pela polarização do dielétrico, nos eletrodos. Além disso, o caráter bloqueante dos eletrodos pode ser alterado pelas modificações intrínsecas nesta interface.

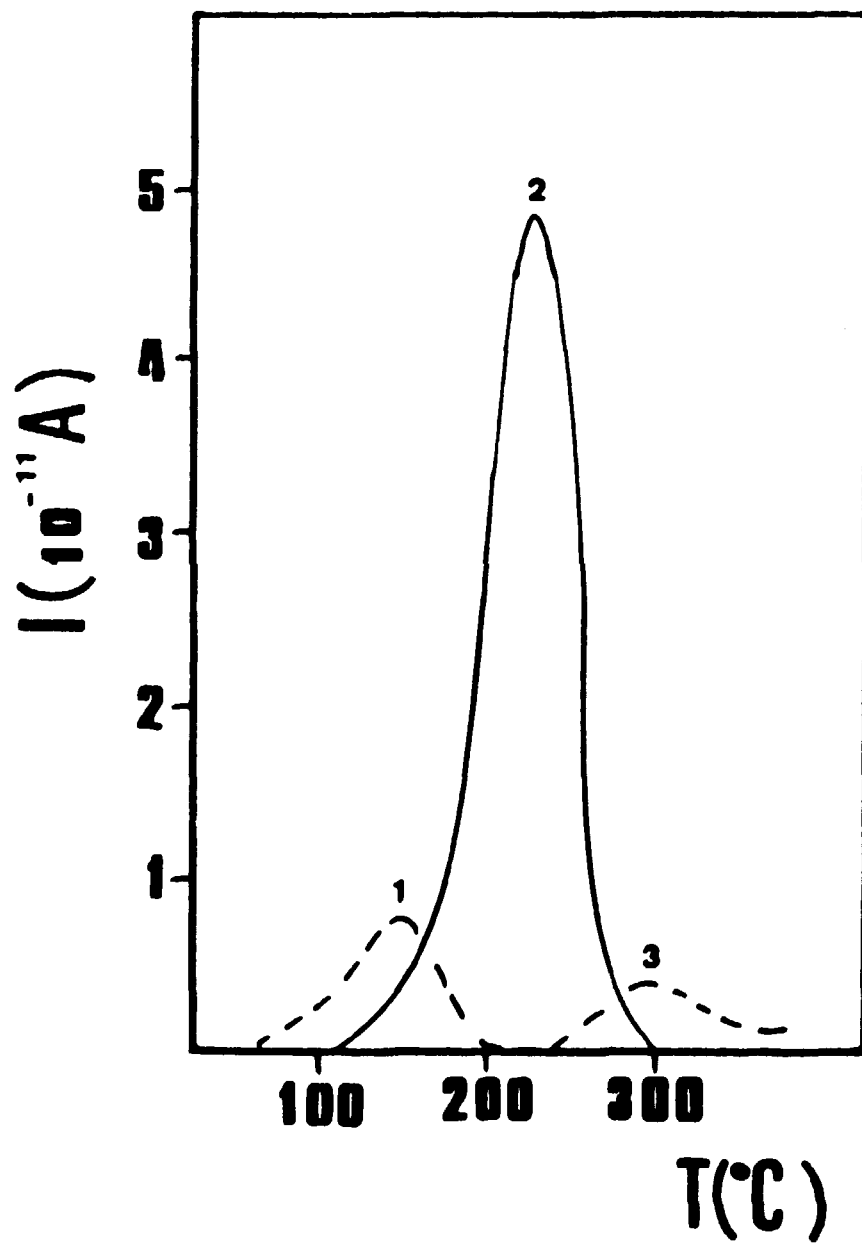


Figura 3.6 – Espectro CDTE para uma amostra de BeO Thermalox 995, após o processo de peak cleaning e uma normalização dos valores de corrente.

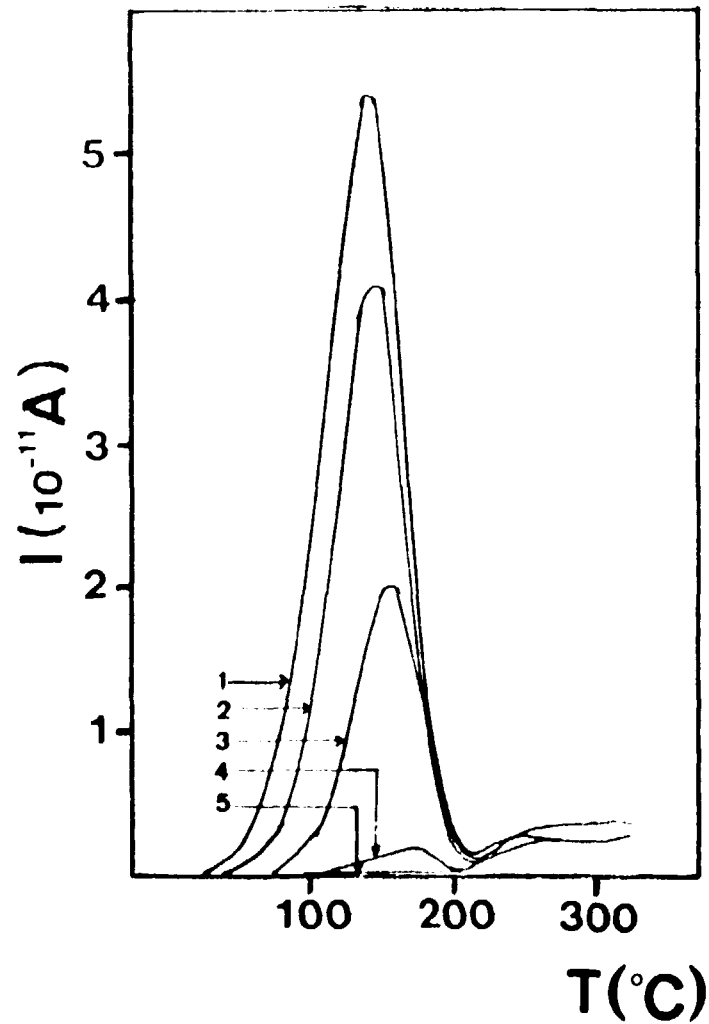


Figura 3.7 Espectros de Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas em amostras de BeO Thermalox 995 polarizadas à 90°C durante 4 min. com $6,7 \times 10^3$ V/cm, e submetidas a um processo de peak cleaning a uma temperatura T_L . Curva (1) – espectro básico; Curva (2) – $T_L = 55^\circ\text{C}$; Curva (3) – $T_L = 80^\circ\text{C}$; Curva (4) – $T_L = 120^\circ\text{C}$ e Curva (5) – $T_L = 145^\circ\text{C}$.

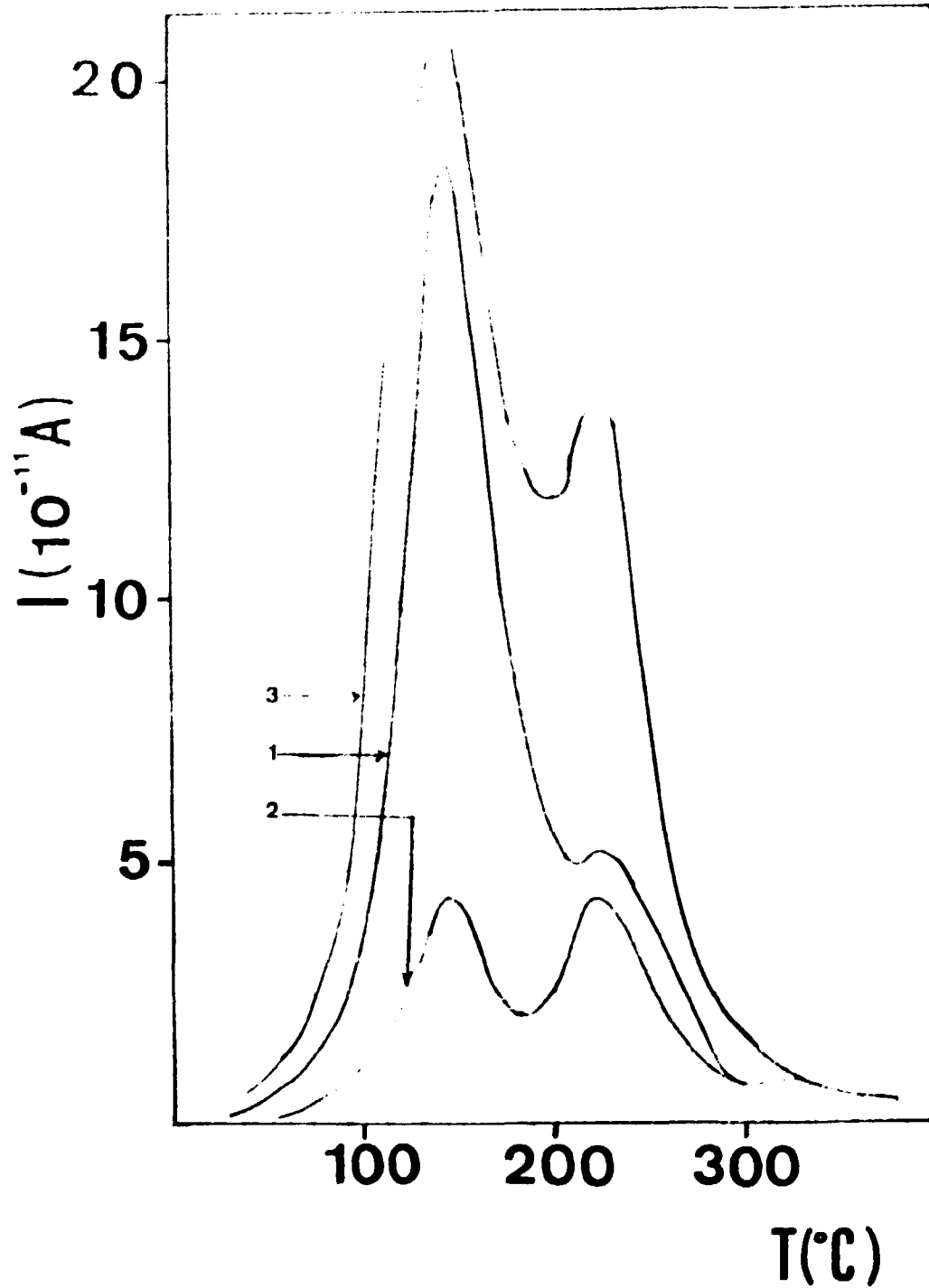


Figura 3.8 – Espectros CDTE de amostras de BeO Thermalox 995 polarizadas à 300°C com um campo elétrico externo de 4×10^3 V/cm, nas seguintes condições: (1) – eletrodos previamente polidos mecanicamente; (2) eletrodos oxidados; (3) – eletrodos novamente polidos mecanicamente.

Quanto ao aumento da amplitude de corrente do pico 2 na condição (3), está relacionado com as modificações que os defeitos sofreram durante os ciclos térmicos que antecederam essa experiência.

Como é também de nosso interesse estudar o efeito de radiações ionizantes sobre o estado termoeletreto, e para isso há necessidade de deslocarmos a amostra polarizada da câmara porta-amostra, estudamos os efeitos causados sobre o espectro CDTE após esse tipo de deslocamento.

A curva (1) da Figura 3.9 apresenta o espectro CDTE de uma amostra de BeO Thermalox 995 polarizada a 300°C com um campo de 4×10^3 V/cm durante 6 min, e que não foi deslocada após o resfriamento até a temperatura ambiente. A curva (2) mostra o espectro CDTE da mesma amostra, sob idênticas condições de polarização, mas que permaneceu fora da câmara de medidas durante 10 min à temperatura ambiente, sendo a seguir recolocada na câmara e submetida ao aquecimento para destruição do estado termoeletreto. Como pode ser visto, a carga associada à polarização é bem menor no segundo caso, havendo inclusive uma corrente reversa. A causa desse efeito está relacionada com o restabelecimento das cargas neutralizadoras que não são induzidas nos eletrodos por causa ou da relaxação dos defeitos responsáveis pela polarização ou da injeção de cargas superficiais.

Estudos anteriores⁽⁴⁹⁾ mostram que a amplitude do pico 2 do espectro de CDTE, bem como a carga integrada para amostras de BeO, aumentam com a temperatura de tratamento térmico prévio no ar na faixa entre temperatura ambiente e 600°C e diminuem na faixa entre 600°C e 1000°C. Na temperatura de 600°C é obtida a maior sensibilização para a formação do estado termoeletreto. Fixando-se esse valor, efetuamos um estudo variando-se o tempo de tratamento térmico no intervalo de 0,5 h a 16 h para uma mesma amostra de BeO. Na Figura 3.10 mostramos o quociente das amplitudes máximas de corrente para um mesmo pico I_m^f/I_m^i em função do tempo de tratamento térmico, onde I_m^i é a amplitude máxima da corrente obtida antes do tratamento térmico e I_m^f é a amplitude máxima obtida após o mesmo, sob mesmas condições de polarização.

Verifica-se uma distribuição aleatória em torno da unidade, evidenciando que as modificações introduzidas nas amostras após os tratamentos térmicos independem do tempo a que são submetidas. Esse caráter aleatório pode estar relacionado com as várias configurações possíveis que uma fase pode assumir num material cerâmico ou ainda com o caráter aleatório da distribuição dos tamanhos de grão.

Fixando-se o tratamento térmico prévio em 600°C/0,5 h foram efetuadas medidas de Corrente de Despolarização Termicamente Estimuladas em duas amostras de BeO Thermalox 995.

A Figura 3.11(a) mostra os resultados obtidos para uma das amostras onde a curva (1) é o espectro CDTE básico nas condições de polarização 300° durante 6 min com 4×10^3 V/cm, a curva (2) é o espectro CDTE obtido após o primeiro tratamento térmico prévio e a curva (3) após o segundo tratamento térmico prévio nas mesmas condições de polarização.

A Figura 3.11(b) mostra os resultados obtidos para a outra amostra seguindo o mesmo procedimento anterior.

Após o primeiro tratamento térmico, o espectro de correntes de ambas as amostras apresenta uma corrente reversa, vindo a desaparecer após os tratamentos térmicos seguintes. No entanto, observa-se uma mudança nas amplitudes dos picos entre uma amostra e outra, indicando que o tratamento térmico modifica a concentração de defeitos responsáveis pela polarização, provocando uma diminuição na polarização total induzida.

Os resultados apresentados na Figura 3.11 mostram que um simples tratamento térmico não é suficiente para promover uma homogeneização nas amostras cerâmicas de BeO no que se refere ao comportamento dos defeitos que dão origem aos espectros CDTE.

É possível que um tratamento térmico a 600°C provoque uma decomposição ou formação de novos compostos, ou ainda a mudança de fase de um determinado composto presente, o que poderia

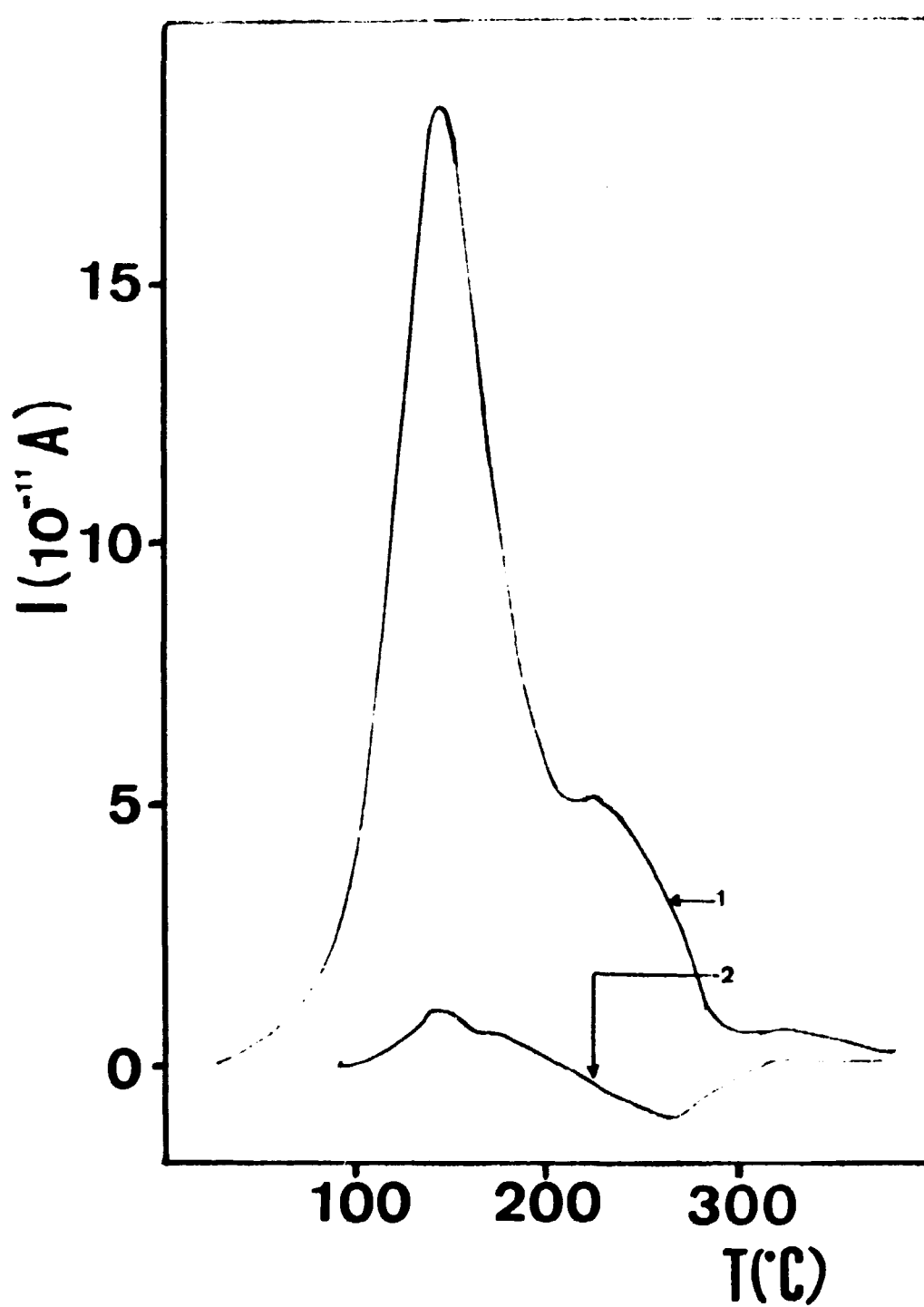


Figura 3.9 - Espectros de Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas de amostras de BaO Thermalox 995 polarizadas a 300°C durante 6 min. com 4×10^3 V/cm. Curva (1) - espectro básico; Curva (2) - a amostra foi retirada da câmara à Temperatura Ambiente após ter sido polarizada.

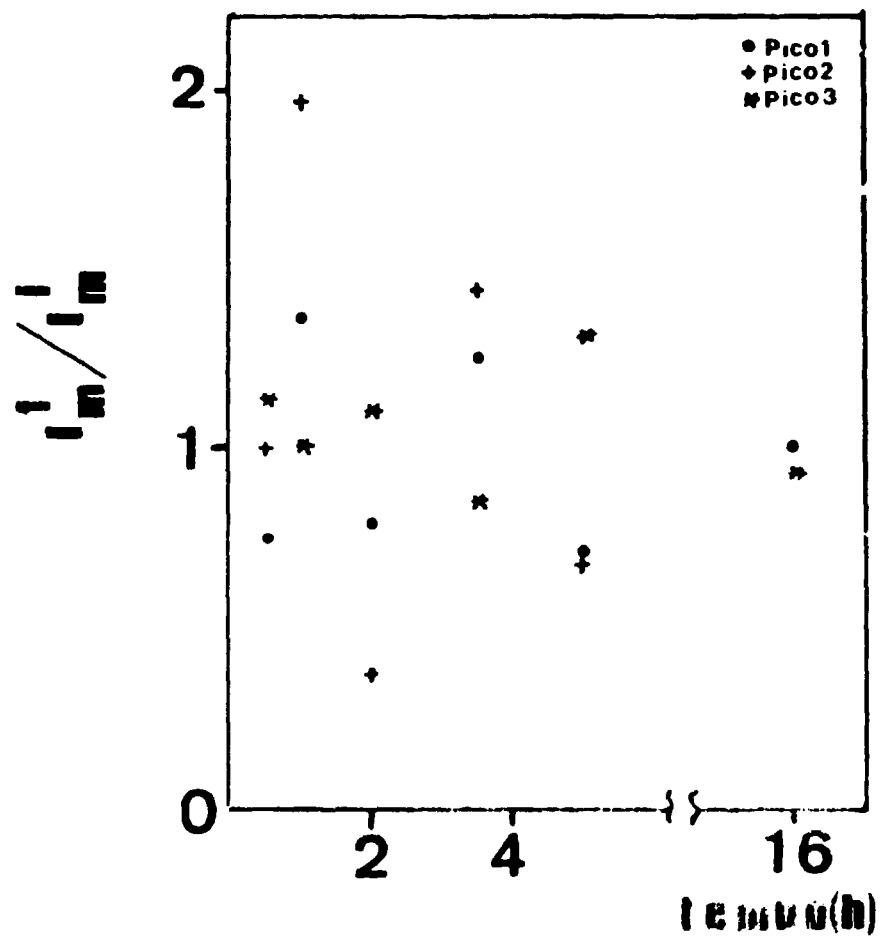


Figura 3.10 -- Relação entre as amplitudes máximas de corrente do espectro CDTE de amostras de BeO Thermalox 995 submetidas a tratamentos térmicos de 600°C durante "t" horas. I_m^i é a amplitude de corrente antes do tratamento e I_m^f após o tratamento.

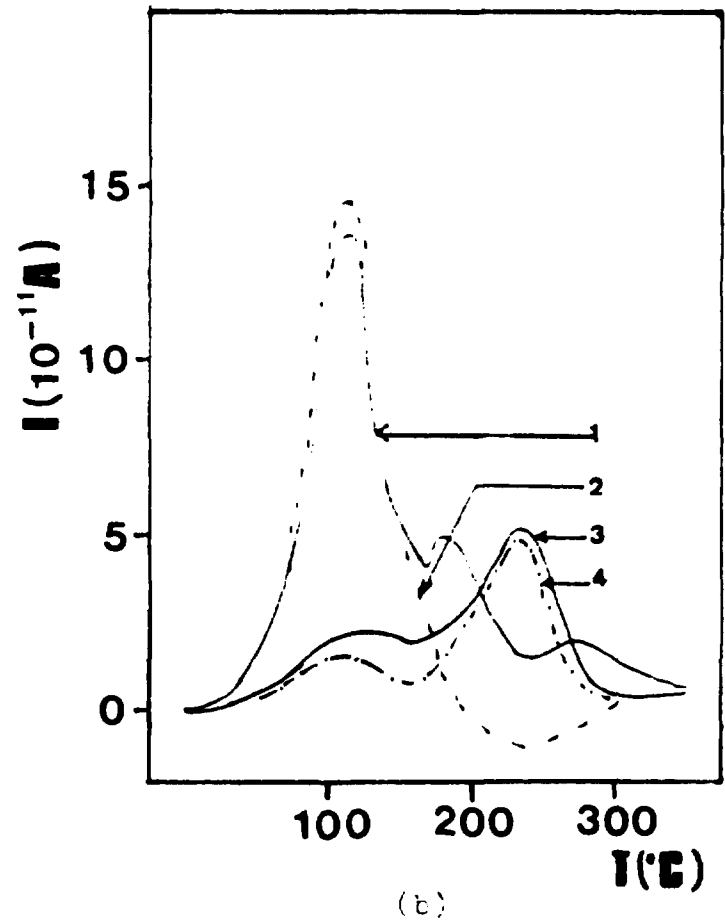
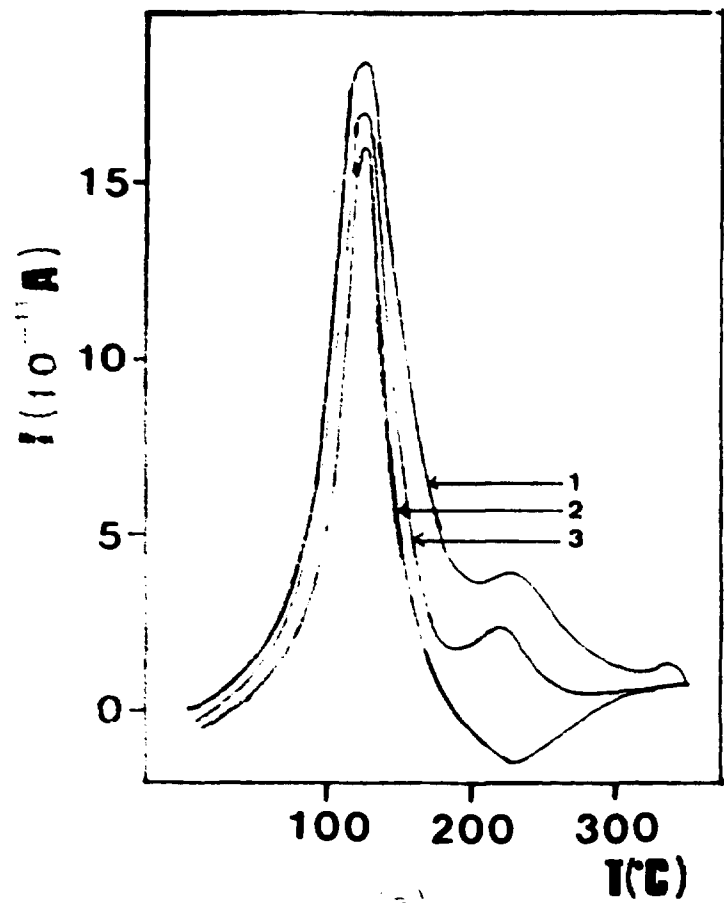


Figura 3.11 – Espectros CDTE para duas amostras de BeO Thermalox 995 submetidas a tratamentos térmicos à 600°C/0,5 h. (v. texto)

acarretar a formação de defeitos puntiformes e/ou eletrônicos cuja mobilidade através do cristal provocaria uma corrente reversa. Assim, por exemplo, se a formação de um composto causar uma variação da estequiometria do material, e um consequente aparecimento de defeitos puntiformes, a migração desses defeitos de acordo com a carga efetiva que os caracterizam, contrária a dos defeitos responsáveis pela polarização, causaria uma corrente reversa.

Analisando a hipótese da existência de uma mudança de fase, somente seria possível em óxidos de impurezas, que estariam preenchendo os poros. No entanto, os únicos compostos com pontos de fusão abaixo de 1000°C são AgO , B_2O_3 , MoO_3 e PbO , que por causa de estarem presentes em baixas concentrações no BeO (V. Cap. II), acreditamos não serem os responsáveis pelas modificações observadas nos espectros CDTE.

Porém, certas fases metaestáveis são encontradas em sistemas $\text{Li}_2\text{O}-\text{BeO}-\text{SiO}_2$ na faixa de temperaturas entre 500°C a 700°C ⁽⁶⁰⁾. É conhecido que Li_2O e BeO formam um composto do tipo Li_2BeO_2 com ponto de fusão menor que 950°C ⁽⁴⁸⁾. Embora as amostras de BeO Thermalox 995 possuam concentração nominal muito baixa de Li (Cf. Cap. II), a partir do estudo dos centros $[\text{Li}]^{\circ}$ pela técnica de EPR-ENDOR, estimou-se que a concentração de Li está entre 100 ppm e 1000 ppm⁽¹⁸⁾.

É possível que compostos, relacionados com o equilíbrio de fases de sistemas tais como $\text{Li}_2\text{O}-\text{BeO}-\text{SiO}_2$, adquiram configurações diferentes nos materiais submetidos a tratamentos térmicos entre 100°C e 1000°C . Isso explicaria as discrepâncias observadas nos espectros CDTE após as amostras terem sido submetidas a tratamentos térmicos a 600°C .

c – Mecanismos de Relaxação em Óxido de Berílio

Já expomos que a polarização num dielétrico pode ser uniforme no volume, não uniforme no volume, e superficial. Os mecanismos responsáveis pela corrente de despolarização podem ser determinados se conhecermos o tipo de polarização que segundo a teoria de Gross, está relacionado com a formação de heterocargas para a polarização volumétrica, e homocargas para a polarização superficial (V. Cap. I). Para isso é necessário efetuarmos o estudo das possíveis variações no espectro CDTE em função das condições de polarização.

Em trabalhos anteriores⁽⁴⁹⁾ verificou-se uma dependência linear dos máximos de corrente do espectro CDTE do óxido de Berílio com o campo elétrico polarizante. No entanto, essa dependência torna-se difícil de ser determinada para a amplitude do pico 1 porque sua resolução não é boa devido à sua superposição com o pico 2.

Entretanto, sabe-se que modificando as condições de polarização, principalmente a temperatura de polarização, obtém-se uma melhor resolução do pico 1 e é com esse objetivo que foram feitas medidas de Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas em amostras de BeO Thermalox 995 polarizadas a 90°C durante 4 min, para diferentes campos elétricos.

A dependência da amplitude do pico 1 em função do campo elétrico polarizante até 10^4 V/cm, nessas condições de polarização, é mostrada na Figura 3.12, onde nota-se um aumento da carga associada à polarização com o aumento do valor do campo elétrico.

A Figura 3.13 mostra a amplitude máxima do pico 1 em função do campo polarizante: para campos até $6,7 \times 10^3$ V/cm existe uma dependência linear, mas para campos elétricos maiores, essa dependência deixa de existir, o que pode constituir uma característica de polarização por cargas espaciais ou por rompimento do dielétrico, que pode provocar uma injeção de cargas na interface dielétrico-eletrodo.

(*) Handbook of Chemistry and Physics 63RD Edition (1972). CRC Press

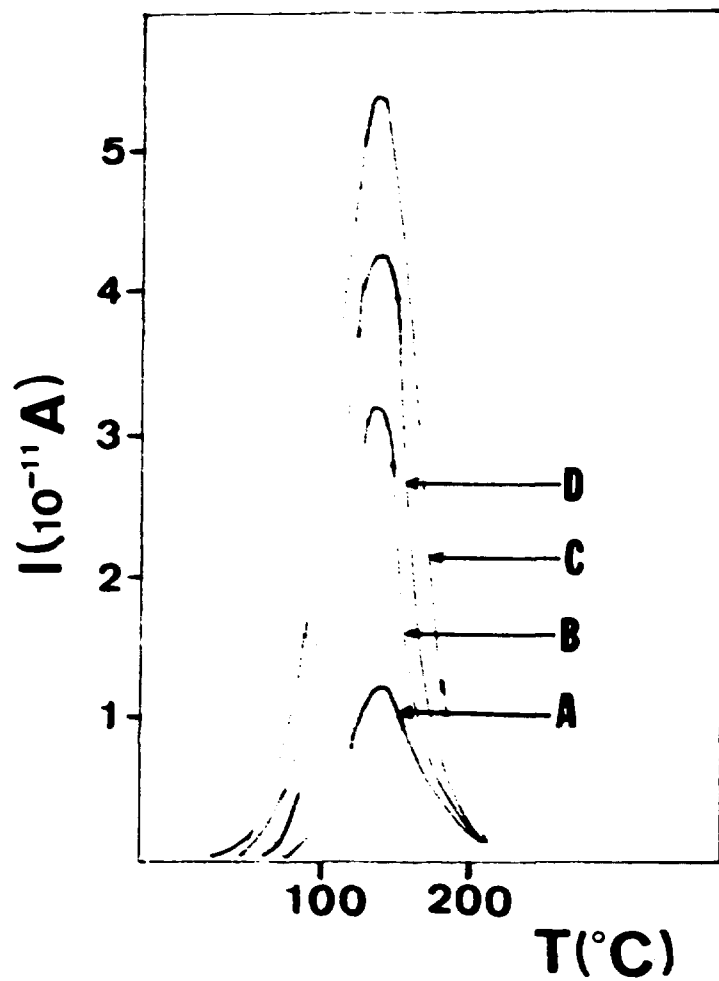


Figura 3.12 – Espectros CDTE de BeO Thermalox 995 submetidas a diferentes campos polarizantes. A – 200 V; B – 600 V; C – 1000 V; D – 1500 V.

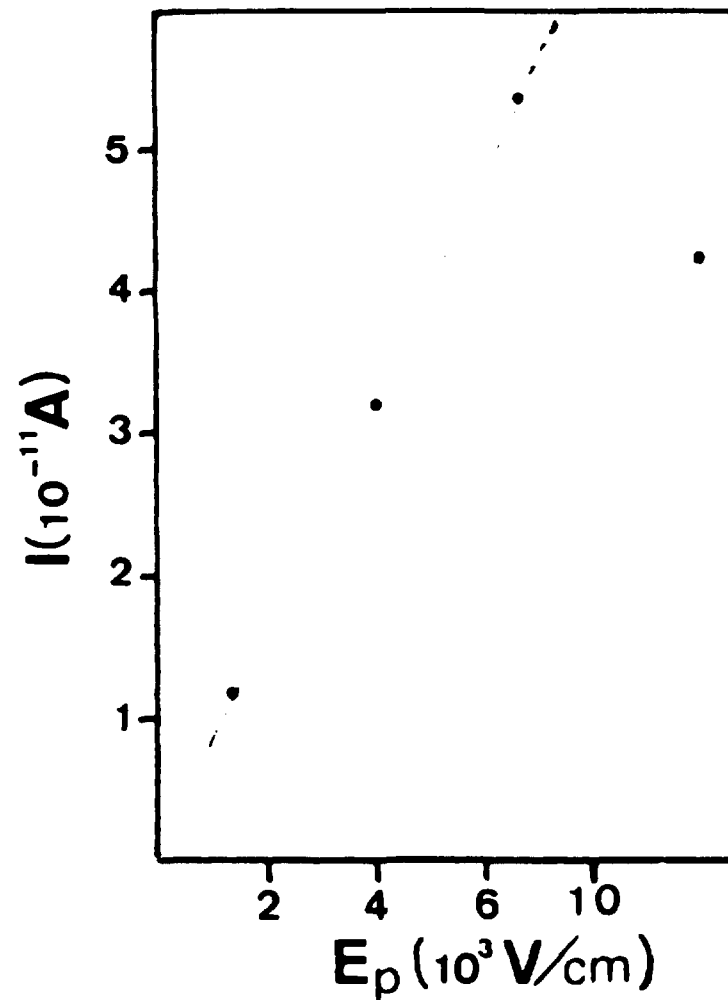


Figura 3.13 – Amplitude máxima de corrente dos espectros CDTE da Figura 3.12 em função do campo polarizante E_p .

Segundo Gross⁽²⁶⁾, a densidade de carga proveniente de uma polarização uniforme de volume não deve depender da espessura das amostras, mantendo-se o campo polarizante constante. Mas para uma voltagem externa fixa, se reduzirmos a espessura das amostras pela metade, o campo elétrico aplicado será o dobro, o que implica num aumento da carga associada a polarização pelo mesmo fator, caso esta seja uniforme de volume. Isto é visto na Figura 3.14 para os espectros CDTE de duas amostras de BeO Berlox polarizadas a 300°C com 600 V durante 6 min e submetidas a um aquecimento cuja velocidade é de 24 grau/min. Na curva (1) vemos o espectro CDTE para uma amostra com dimensões 12,5 mm x 1,6 mm e na curva (2) para uma amostra 12,5 mm x 0,8 mm. A amplitude máxima de corrente para os dois picos na curva (2) é o dobro em relação à da curva (1), o que caracteriza como provenientes da destruição de uma polarização uniforme de volume.

O passo seguinte foi o uso de amostras com diferentes diâmetros e espessuras.

A Figura 3.15 mostra os espectros CDTE para amostras de BeO Berlox polarizadas nas mesmas condições interiores, mas com dimensões 12,5 mm x 1,6 mm (curva 1), 15,8 mm x 1,6 mm (curva 2) e 15,8 mm x 0,8 mm (curva 3). Comparando as curvas (1) e (2), nota-se que para amostras cuja área de contacto dielétrico-eletrodo é maior, o espectro CDTE apresenta um único pico de corrente com amplitude máxima em 190°C, bem maior se comparada com a da amostra de menor área seccional. Por sua vez, a partir das curvas (2) e (3) verifica-se que a amplitude máxima desse pico não possui um comportamento diretamente proporcional ao campo elétrico polarizante e, portanto, não deve ser proveniente de uma polarização uniforme de volume.

Existem duas possibilidades capazes de explicar esses resultados: ao aumentarmos a área de contato dielétrico-eletrodo, estamos aumentando a probabilidade de injeção de cargas na interface dielétrico-eletrodo e, portanto, a homocarga do sistema. Simultaneamente, com o aumento do volume, o número de portadores de carga capazes de se mover tanto por distâncias macroscópicas quanto microscópicas também aumenta. Com a diminuição da espessura, que acarreta um aumento correspondente do campo elétrico polarizante, a polarização uniforme de volume deve aumentar proporcionalmente, mas o que verificamos é uma diminuição da carga associada à polarização, o que caracteriza uma predominância de uma polarização não uniforme, seja ela de volume ou de superfície. Se houvesse uma predominância de homocargas, o seu retorno aos eletrodos provocaria uma corrente reversa, já que a sua difusão, de uma região do dielétrico próxima a um dos eletrodos para o outro eletrodo, é dificultada pela baixa condutividade elétrica do BeO. No entanto, a formação de carga espacial é maior com o aumento de volume e depende da espessura da amostra, o que nos induz a sugerir a predominância da destruição desse tipo de polarização durante a detecção do pico de 190°C. Ao se diminuir a espessura, a carga liberada por uma despolarização de cargas espaciais é diminuída. A amplitude máxima da curva (3) apresenta uma pequena diminuição em relação à da curva (2), e o fato dessa diferença ser pequena é que se manteve a voltagem polarizante fixa, com conseqüente duplicação do campo elétrico que originou a curva (2).

Um outro parâmetro de suma importância para a caracterização dos mecanismos responsáveis pelas correntes de despolarização, é a temperatura de polarização; tanto os mecanismos responsáveis por uma polarização volumétrica uniforme quanto pela formação de cargas espaciais e superficiais dependem, de certa forma, da temperatura de polarização.

No caso de orientação de complexos com características dipolares, é conhecida uma dependência inversamente proporcional da polarização em relação à temperatura de polarização, embora a frequência de vibração e, portanto, a probabilidade de salto dos íons da rede para posições vizinhas, aumente com a temperatura. Essa dependência com a temperatura pode ser vista pela Eq. (15)

$$\tau(T) = \tau_{oi} \exp(E_{oi}/KT) \quad (15)$$

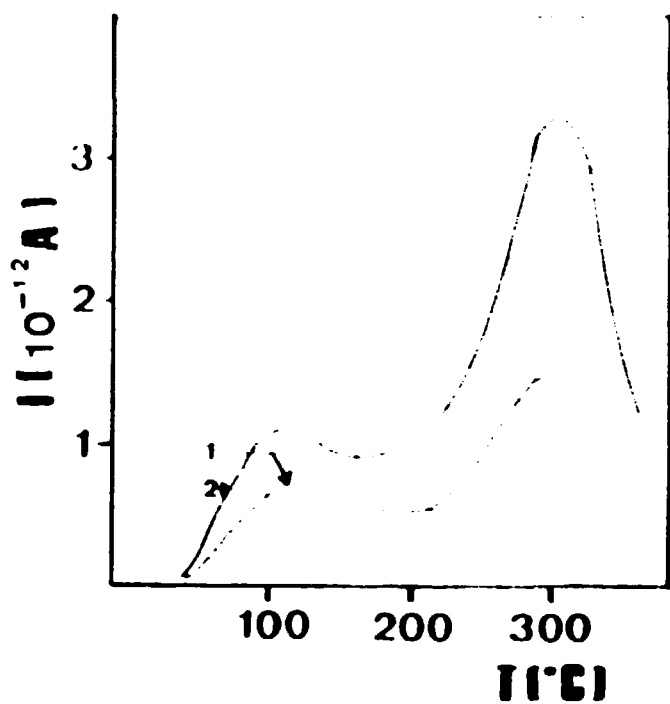


Figura 3.14 - Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas em amostras de BeO Berlox K-150, com diferentes espessuras: (1) 1,6 mm (2) 0,8 mm. $T_p = 300^{\circ}$ C e $V_p = 600$ V.

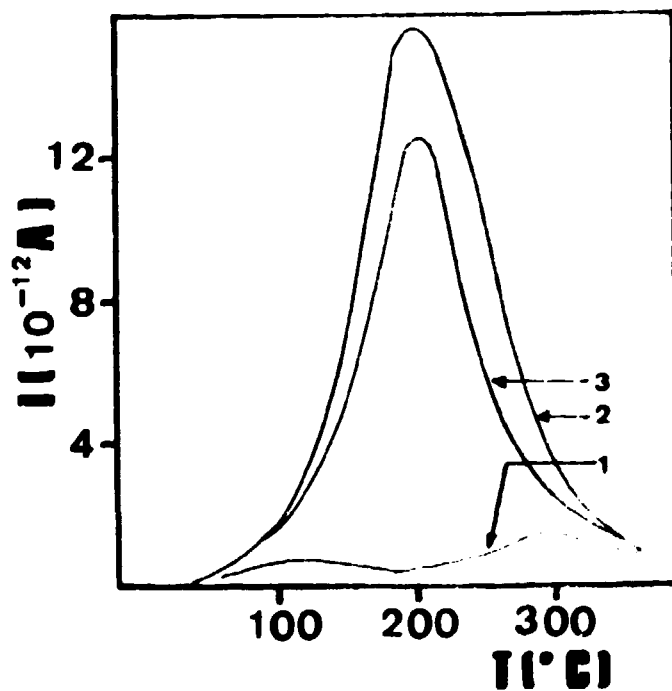


Figura 3.15 -- Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas em BeO Berlox K-150, com diferentes dimensões: (1) 12,5 mm x 1,6 mm; (2) 15,8 mm x 1,6 mm; (3) 15,8 mm x 0,8 mm.

onde $\tau(T)$ é o tempo de relaxação à temperatura T , τ_{0i} e E_{0i} são os parâmetros de relaxação do dipolo do tipo i (tempo de relaxação fundamental e energia de ativação térmica, respectivamente), e K a constante de Boltzmann.

A migração de cargas através do cristal também é uma função da temperatura devido à dependência da mobilidade dos portadores de carga; quanto maior a temperatura, maior é a mobilidade dos defeitos. A polarização causada pelo armadilhamento desses portadores de carga, depende da temperatura de polarização na forma

$$P = A T_p^n \quad (16)$$

onde A é uma constante, P é a polarização, T_p a temperatura de polarização e n um expoente ainda não determinado⁽¹³⁾.

Portanto, tanto para a formação de cargas espaciais quanto para polarizações uniformes de volume, a temperatura de polarização é muito importante.

Enquanto que as polarizações volumétricas uniformes se caracterizam pela não dependência das temperaturas dos máximos do espectro de CDTE com a temperatura de polarização, isto não é verificado para os demais tipos de polarização.

Na Figura 3.16 são apresentados os resultados de medidas de Correntes de Despolarização obtidas para diferentes temperaturas de polarização na faixa entre temperatura ambiente e 400°C, usando-se amostras de BeO Thermalox 995; as demais condições experimentais foram mantidas. As curvas (1) a (5) são espectros CDTE em ordem crescente de T_p . O pico 1 mantém sua temperatura de máximo independente de T_p ; as variações observadas nas temperaturas de máximo são devidas as variações na velocidade de aquecimento.

Para o pico 2 observa-se certas modificações na temperatura do máximo e, de acordo com os resultados obtidos até o momento, essas mudanças podem ser explicadas por meio dos resultados das amostras Berlox (Cf. Figura 3.15) onde uma corrente de despolarização causada por uma carga especial está presente e se torna, em certas condições, predominante.

O pico 3 torna-se difícil de ser estudado por causa da necessidade de temperaturas de polarizações próximas do limite superior da faixa de temperatura aqui estudada e que aumenta a superposição dos efeitos de cargas espaciais.

Experiências análogas foram feitas para amostras BeO Thermalox 999, variando-se a temperatura de polarização na mesma faixa de temperatura. Os resultados são mostrados na Figura 3.17. Nota-se das áreas sob os espectros, um aumento da carga associada à polarização com o aumento de T_p . Além disso, com o aumento de T_p surgem dificuldades em se obter uma análise do espectro CDTE em função do tipo de polarização, pois aparentemente vários mecanismos, com tempos de relaxação próximos, se superpõem. Optamos então pela análise de experiências com temperatura de polarização igual a 120°C, que nos possibilita o estudo do pico com máximo em 130°C no espectro CDTE, livre de efeitos de polarizações cujos defeitos são ativados somente a temperaturas mais altas.

A caracterização do pico 1, como proveniente da destruição térmica de uma polarização volumétrica uniforme, faz com que concentremos nossa atenção em dois possíveis mecanismos: migração de portadores de carga por distâncias microscópicas e orientação dipolar. Ambos mecanismos envolvem vacâncias ou intersticiais, que podem existir por causa da presença de impurezas aliovalentes e da condição de neutralidade elétrica do material. Ao compararmos resultados obtidos entre amostras com diferentes concentrações de impurezas, estamos impondo condições quanto ao número de portadores de carga, podendo, desta forma, observar a relaxação existente entre os mecanismos de polarização.

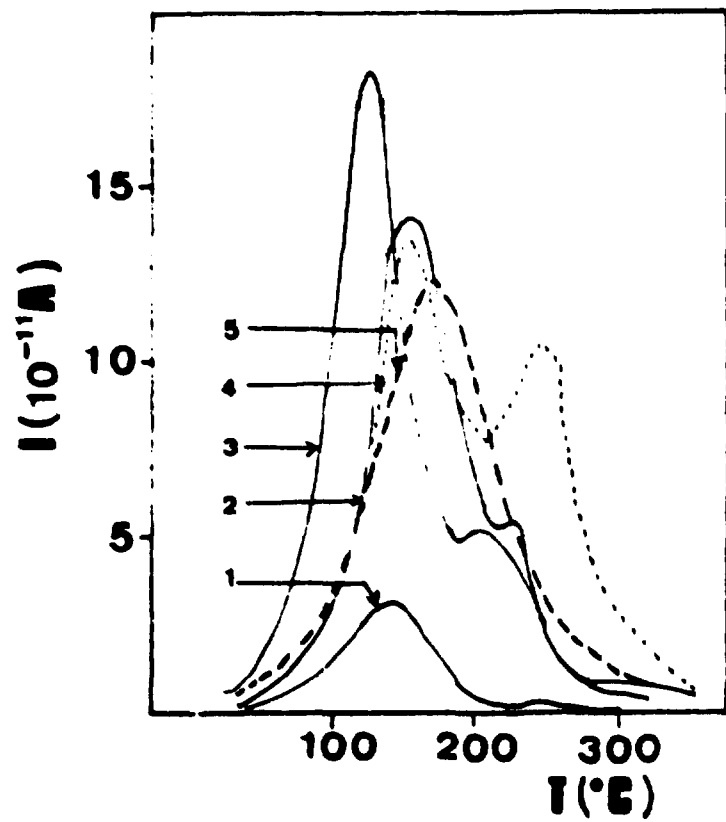


Figura 3.16 - Espectros CDTE de amostras polarizadas à diferentes temperaturas de polarização. Amostras de BeO Thermalox 995 (v. texto).

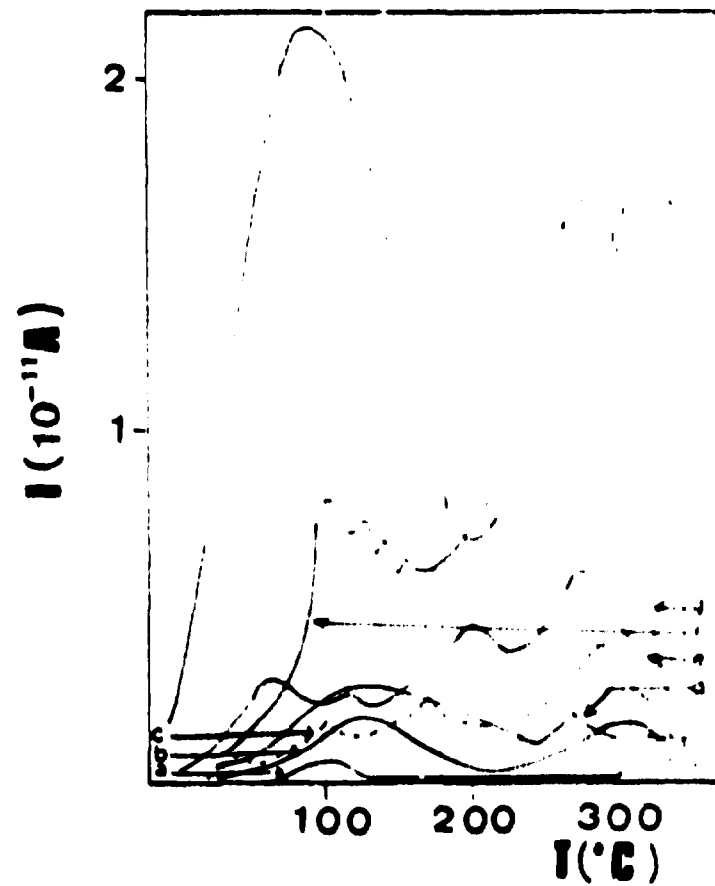


Figura 3.17 - Espectros CDTE de amostras de BeO Thermalox 999 polarizadas à diferentes temperaturas de polarização.

Com esse objetivo, foram feitas experiências de CDTE com amostras BeO Thermalox 999 polarizadas a 120°C durante 4 min, em função do campo elétrico polarizante, da velocidade de aquecimento e do tempo de armazenamento à temperatura ambiente.

A Figura 3.18 mostra a amplitude máxima de cc.rente do pico 1 em função do campo elétrico externo. Nota-se que a amplitude de corrente aumenta com o aumento do campo elétrico até 4×10^3 V/cm e apresenta pequena diminuição para maiores valores de campo. A diminuição da amplitude de corrente de despolarização à temperatura ambiente é mostrada na Figura 3.19 para uma amostra de BeO Thermalox 999 polarizada a 120°C com 2×10^3 V/cm durante 4 min. Além do decaimento da amplitude de corrente, é observado um aumento na temperatura do máximo quanto maior o tempo de armazenagem com os eletrodos curto-circuitados. Na curva (1) é mostrado o espectro CDTE básico, na curva (2) após um intervalo de tempo de 18 h à temperatura ambiente, sob vácuo dinâmico, e na curva (3) e (4) sob condições idênticas mas para intervalos de 24 h e 72 h, respectivamente.

Para amostras Thermalox 995 polarizadas a 80°C com um campo de 4×10^3 V/cm durante 4 min, também encontramos um deslocamento do pico 1 para temperaturas mais altas, e um decaimento de aproximadamente 50% após 24 h à temperatura ambiente.

Na Figura 3.20 apresentamos esses resultados, onde a curva (1) é o espectro básico, a curva (2) após 24 h, e a curva (3) após 68 h sob as mesmas condições anteriores.

Comparando os resultados entre os dois tipos de amostras Thermalox, 995 e 999, propomos tentativamente que a concentração de impurezas é um fator preponderante na polarização. Para amostras com mesmas dimensões e condições de polarização, a carga associada à polarização é maior quanto menor o grau de pureza da amostra. Isto pode ser visto grosseiramente pelas amplitudes do pico 1. Para uma temperatura de polarização de 90°C e um campo de 4×10^3 V/cm, a razão entre as amplitudes do pico 1 das duas amostras é ~ 100 . Adiante efetuamos um cálculo da carga associada e uma comparação mais precisa.

Quanto ao decaimento da polarização induzida com o armazenamento da amostra à temperatura ambiente, o deslocamento dos picos para temperaturas maiores indica que o mecanismo responsável pelo pico 1 da corrente de despolarização pode envolver defeitos com diferentes, embora muito próximos, tempos de relaxação, tal que a despolarização dos defeitos envolvendo menores tempos de relaxação ocorre com maior velocidade, implicando num deslocamento das temperaturas correspondentes à amplitude máxima do sinal detetado.

A energia de ativação térmica foi calculada pelo método da subida inicial para os resultados da Figura 3.20, obtendo-se um aumento do seu valor com o aumento do decaimento, o que concorda com o deslocamento da temperatura do máximo, como já visto no método de "peak-cleaning".

Estudos já efetuados com outros óxidos⁽⁵⁷⁾ mostram um aumento da energia de ativação térmica (calculada pelo método da subida inicial) para Correntes Termicamente Estimuladas em função de diferentes ciclos térmicos. A variação da energia de ativação térmica se apresenta de maneira estritamente monotônica e é suposta contínua. É proposta uma distribuição das cargas termicamente estimuladas em função da frequência de relaxação $F = 1/\tau_r$ onde τ_r representa o tempo de relaxação. A relaxação desses defeitos se dá durante o aquecimento uniforme e fornece diferentes picos de corrente que se superpõem. A variação da energia de ativação térmica é portanto suposta ser decorrente da existência de uma distribuição de poços de potencial com diferentes níveis energéticos.

Para polarização com temperaturas de polarização mais altas, há um aumento, como se esperava, da carga associada em ambas as amostras; no entanto, a diferença nas amplitudes de corrente entre os espectros CDTE das amostras Thermalox 995 e Berlox K-150, que possuem aproximadamente as mesmas concentrações de impurezas, sugere que exista um outro mecanismo, talvez relacionado com a microestrutura, responsável pelas correntes de despolarização.

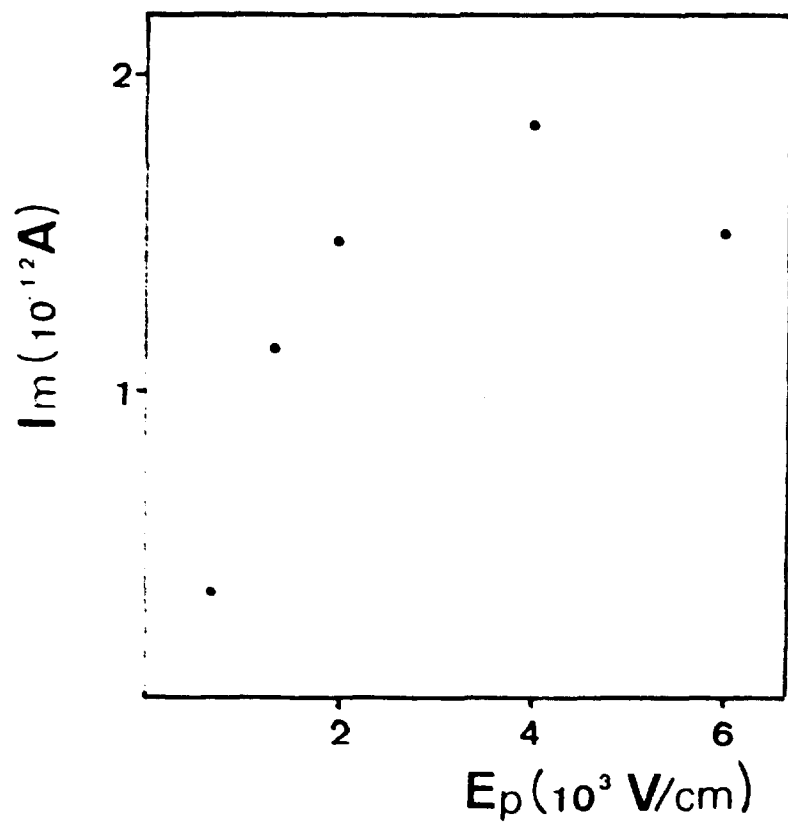


Figura 3.18 – Amplitude máxima de corrente do espectro CDTE de amostras de BeO Thermalox 999 em função do campo externo polarizante. $T_p = 120^\circ\text{C}$.

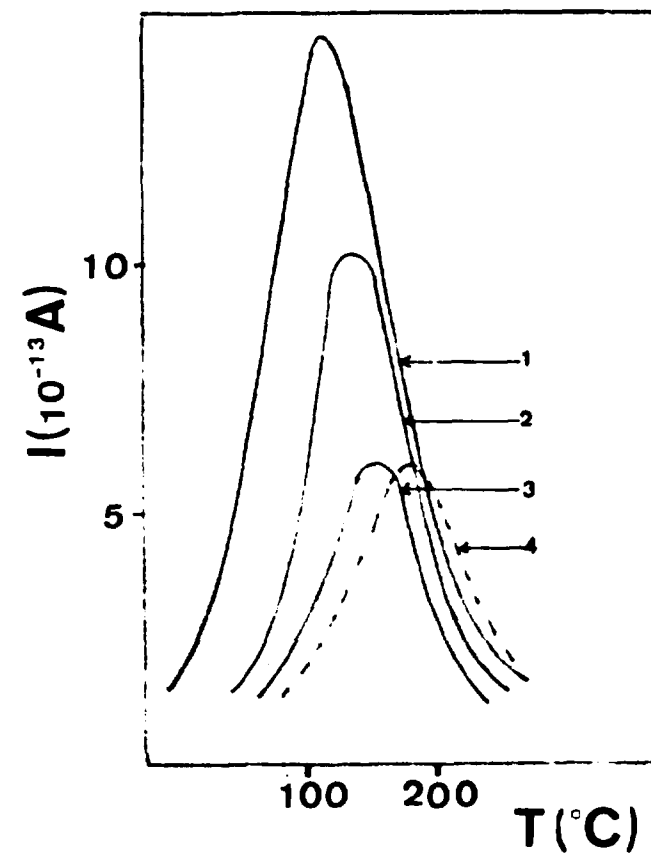


Figura 3.19 – Espectro CDTE de amostras de BeO Thermalox 999 polarizadas à 120°C . Fading à Temperatura Ambiente: 1) 10 min.; 2) 18 h; 3) 24 h; 4) 72 h.

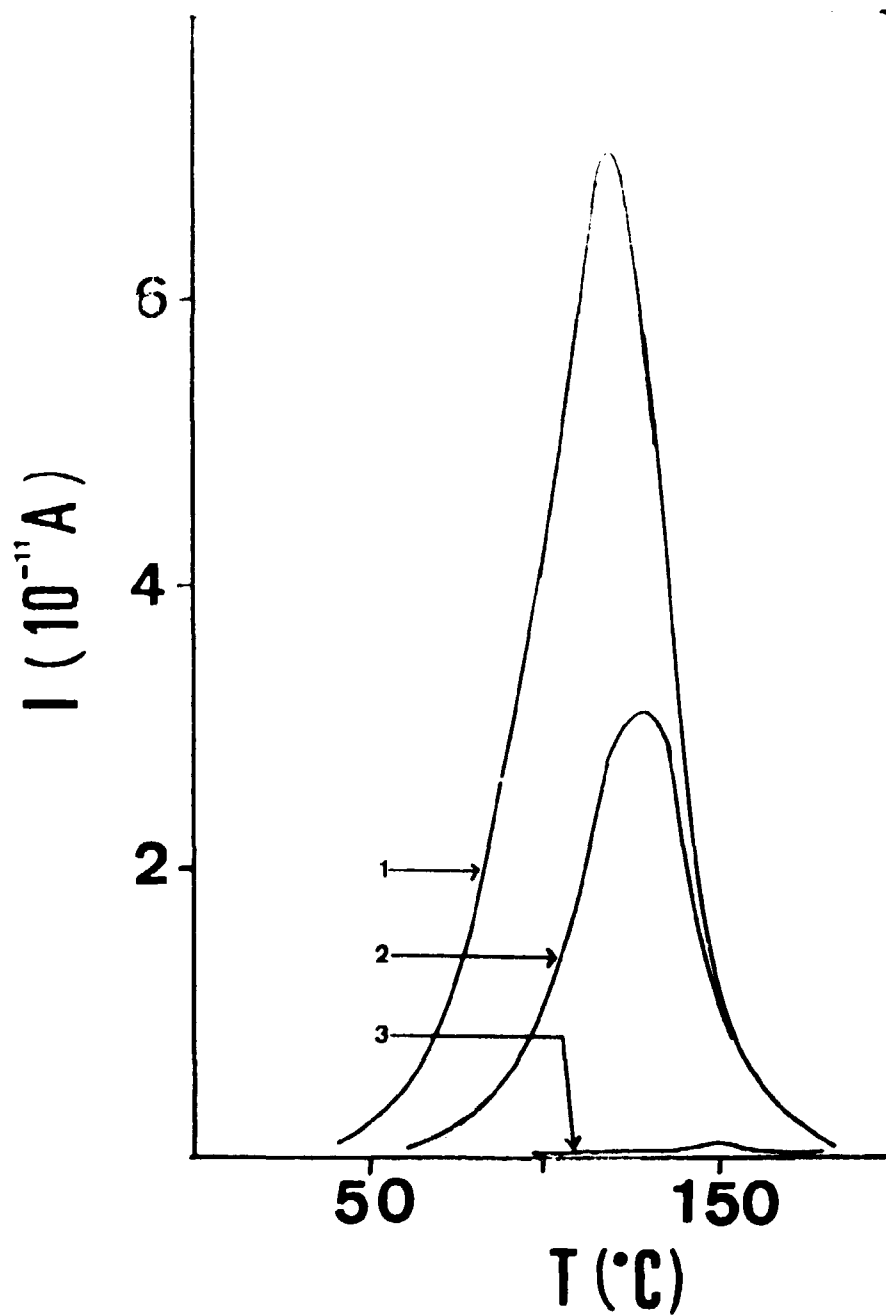


Figura 3.20 – Espectro de Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas de amostras de BeO Thermalox 995 polarizadas à 80°C com 4×10^3 V/cm. Fading à Temperatura Ambiente: (1) espectro CDTE básico; (2) após 24 h; (3) após 68 h.

Por microestrutura subentendemos as diferentes fases que os compostos adquirem na constituição de materiais cerâmicos, aos contornos de grão, e superfícies livres dos grãos e a distribuição do tamanho médio de grãos presentes nos policristais.

Alguns trabalhos já tem relacionado o tamanho médio de grão com o armadilhamento de portadores de carga nos contornos de grão, numa tentativa de se explicar Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas em ThO_2 ⁽⁵⁰⁾.

A carga associada a polarização é cinco vezes maior para as amostras Thermalox 995 quando comparada à das amostras Berlox K-150 polarizadas sob mesmas condições. A diferença do tamanho médio de grão entre os dois tipos de amostras não é suficiente para explicar esse fator. Uma hipótese que pode ser levantada é que a distribuição dos tamanhos de grão seja diferente nas duas amostras, já que são de origens distintas. Uma segunda hipótese surge ao considerarmos que alguns tratamentos térmicos efetuados previamente reduzem a carga de polarização enquanto que outros a aumentam. Sabendo que as amostras Thermalox foram submetidas a um tratamento térmico prévio em 1320°C durante 500 h, capaz de produzir fenacite ($2\text{BeO} \cdot \text{SiO}_2$) (V. Cap. II), propomos que as diferenças observadas entre os espectros CDTE das amostras Thermalox e Berlox estão relacionadas principalmente às mudanças nas fases. Essas fases são devidas à presença de SiO_2 ⁽⁵⁴⁾ e a fenacite é um composto que exige a presença de átomos de Be ligados a SiO_2 na forma de óxidos, o que só é possível com a reação do material que compõe os grãos com as fases que preenchem os poros. Portanto, embora possuam aproximadamente a mesma quantidade de Si, as amostras Berlox não possuem a mesma quantidade de fenacite.

O mesmo raciocínio pode ser usado para as amostras Thermalox mais puras, que devem conter menor quantidade de fenacite por causa da menor concentração de Si presente.

Dessa forma, como determinado por Gammage (V. Cap. II) os íons de Si^{4+} não estariam na rede do BeO como substitucionais de Be^{2+} , embora relacionados com os mecanismos de polarização.

O comportamento da destruição térmica do termoeletreto em função da velocidade de aquecimento durante essa destruição foi também estudado.

O espectro CDTE em função da velocidade de aquecimento pode fornecer informações tanto a respeito da existência de correntes de condução na interface dielétrico-eletrodo, quanto para o cálculo da energia de ativação térmica associada ao processo de relaxação dos defeitos.

Gross⁽²⁹⁾ demonstrou que a carga associada à corrente de despolarização é invariante com a velocidade de aquecimento, somente se a corrente de despolarização for uma diferencial total, o que é correto quando a corrente de condução é nula. Um dos métodos de se conseguir isso é por meio do uso de eletrodos bloqueantes, que não permitem a descarga de correntes através da interface dielétrico-eletrodo.

A energia de ativação térmica do processo E_0 pode ser calculada por meio da expressão

$$E_0 = \frac{K T_{m1} T_{m2}}{T_{m1} - T_{m2}} \ln \frac{b_1 T_{m2}^2}{b_2 T_{m1}^2} \quad (17)$$

onde T_{m1} , T_{m2} são as temperaturas absolutas correspondentes aos máximos dos picos da CDTE relativos às velocidades de aquecimento b_1 e b_2 , respectivamente, e K é a constante de Boltzmann.

Para se obter uma precisão melhor substitui-se na expressão (17) T_m^2 por $T_m^{3,5}$ ⁽⁶¹⁾.

Com a energia de ativação térmica calculada por outro método, pode-se obter da expressão

$$KT_m^2 = b E \tau(T_m) \quad (18)$$

obtida por Bucci e Fieschi⁽¹²⁾ o tempo de relaxação fundamental τ_0 .

Foram feitas medidas de Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas em amostras de BeO Thermalox 999 polarizadas a 115°C com 2×10^3 V/cm durante 4 min, para diferentes velocidades de aquecimento na faixa de 10 a 60 grau/min. Obteve-se os resultados da Figura 3.21 onde as curvas (1), (2), (3) e (4) foram obtidas com velocidades de aquecimento 10,8 grau/min, 26,5 grau/min e 44,3 grau/min respectivamente.

Para uma amostra BeO Thermalox 995 polarizada em 150°C com 4×10^3 V/cm durante 4 min, obteve-se os espectros CDTE da Figura 3.22 onde a curva (1) se refere à velocidade de aquecimento de 12 grau/min e a curva (2) à de 29 grau/min.

A carga associada à polarização foi calculada a partir dos espectros CDTE da Figura 3.21 por meio da equação

$$Q = \frac{1}{b} \int_{T_0}^T i(T') dT' \quad (19)$$

obtendo-se os resultados tabelados abaixo (Tabela III).

Tabela III

Valores da Carga de Polarização Q em Função da Velocidade de Aquecimento b para BeO Thermalox 999 (v. Figura 3.21)

Curva	b (°C/s)	Q (10^{-10} C)
1	$0,18 \pm 0,05$	$4,4 \pm 1,3$
2	$0,44 \pm 0,05$	$7,2 \pm 0,9$
3	$0,74 \pm 0,05$	$4,6 \pm 0,4$
4	$0,93 \pm 0,05$	$2,6 \pm 0,2$

Nota-se que há uma pequena variação da carga em função da velocidade de aquecimento, o que pode ser causada pelo fato dos eletrodos de aço inox não serem completamente bloqueantes e por uma pequena contribuição de portadores de carga injetados pelos eletrodos.

A energia de ativação térmica foi calculada com base na Eq. (17), obtendo-se 0,25 eV, 0,11 eV e 0,02 eV de acordo com as curvas (1) e (2), (1) e (3), e (2) e (3) respectivamente, da Figura 3.21. As diferenças observadas nesses valores podem estar relacionadas com a imprecisão na determinação dos parâmetros envolvidos nesses cálculos. Por outro lado, um outro método de cálculo pode ser usado para verificar a validade desses valores.

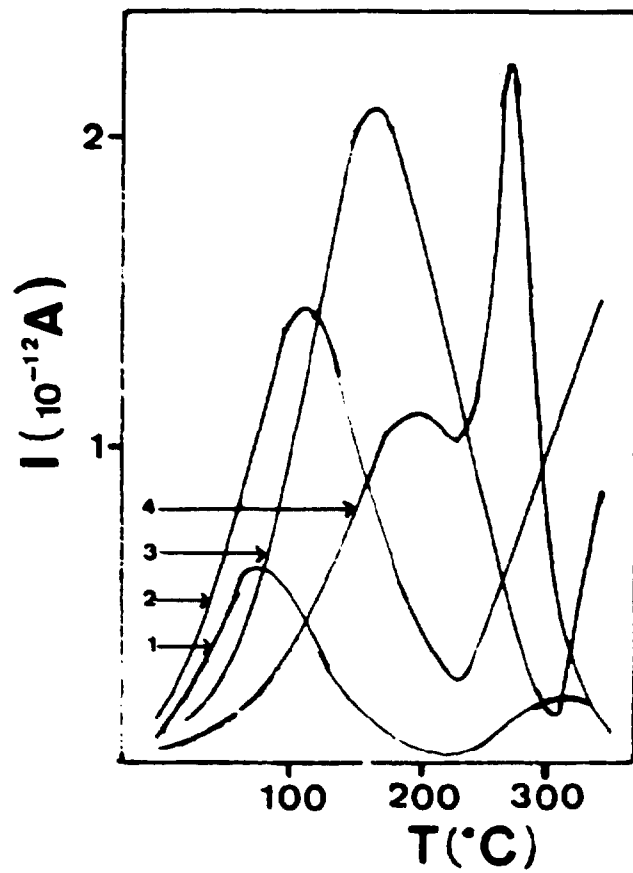


Figure 3.21 – Correntes de Despolarização em amostras Thermalox 999 obtidas com diferentes velocidades de aquecimento: (1) 10,8 grau/min.; (2) 26,5 grau/min.; (3) 44,5 grau/min.; (4) 55,7 grau/min.

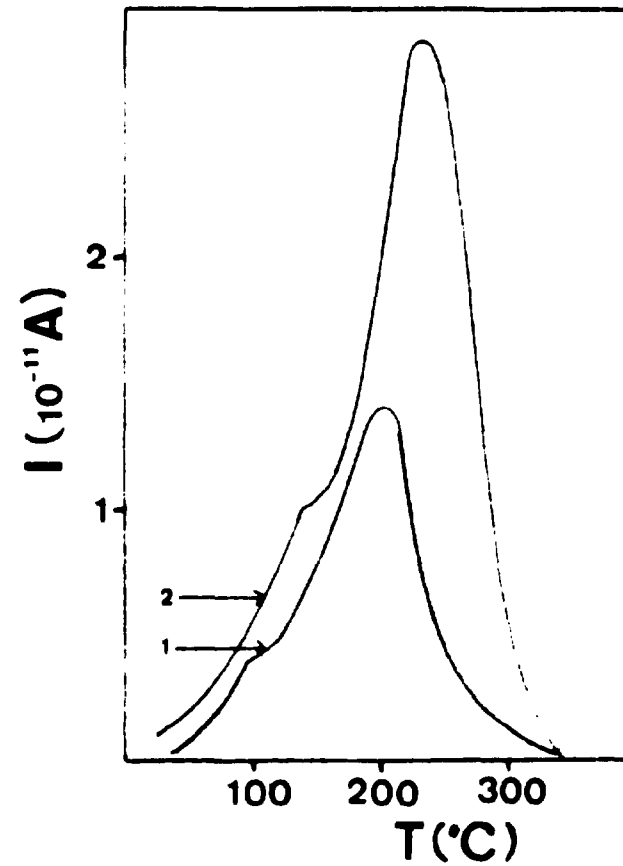


Figura 3.22 – Correntes de Despolarização em amostras Thermalox 995 obtidas com diferentes velocidades de aquecimento: (1) 12 grau/min.; (2) 29 grau/min.

Para os espectros CDTE da Figura 3.22 obteve-se para o pico 1 $E_g = 0,15$ eV e para o pico 2 $E_g = 0,46$ eV, pelo mesmo método de cálculo.

A necessidade de se efetuar o cálculo da energia de ativação térmica dos processos físicos envolvidos na corrente de despolarização, fez com que procurássemos outros métodos de cálculos baseados na forma do espectro de correntes. Um desses métodos é o cálculo da energia de ativação por meio do decaimento isotérmico da corrente⁽⁶¹⁾. Medidas do decaimento isotérmico da corrente de despolarização em função do tempo foram efetuadas para amostras de BeO Thermalox 995 polarizadas a 90°C com $6,7 \times 10^3$ V/cm durante 4 min. Após a polarização, seguida de um resfriamento da amostra até a temperatura ambiente, a amostra foi aquecida até uma temperatura T_d com um dos eletrodos ligado ao eletrômetro e o outro à terra, sendo então medida a corrente em função do tempo em condições isotérmicas. O decaimento da corrente de despolarização, em função do tempo para diferentes temperaturas é mostrado na Figura 3.23.

Supondo que o processo seja de 1ª ordem, aproximamos uma reta para o decaimento inicial, ou seja, durante um intervalo de tempo que variou de 3 a 10 min após o instante inicial, de acordo com a forma da curva de decaimento.

A energia de ativação térmica foi obtida por intermédio do coeficiente angular do gráfico monologarítmico da função $\theta (1/T_d)$ onde θ é o coeficiente angular das retas aproximadas da Figura 3.23.

A Figura 3.24 apresenta esse resultado, sendo a partir daí determinada a energia de ativação: 0,33 eV.

A primeira dificuldade que surge nesse método é que o decaimento da corrente de despolarização não é um processo descrito por uma única função exponencial em toda sua extensão, de acordo com a distribuição contínua de tempos de relaxação mostrada anteriormente, como pode ser visto na Figura 3.23 para cada temperatura. Além disso, a propagação dos erros é maior por causa da necessidade de se usar uma função do tipo log-log.

Um outro método, também baseado na forma do espectro, para o cálculo da energia de ativação térmica é o método da subida inicial⁽⁶¹⁾.

Nesse método usa-se a aproximação

$$i(T) = \frac{\text{Const.}}{\tau(T)} \quad (20)$$

para $T < T_m$, acarretando um erro de no máximo 15% para valores de corrente até 1/3 da amplitude máxima (V. Apêndice).

Para uma amostra BeO Thermalox 995 polarizada a 90°C com 4×10^3 V/cm durante 4 min e com velocidade de aquecimento de 25 grau/min obteve-se o espectro CDTE da Figura 3.25. Dos valores de corrente desse espectro, a energia de ativação térmica 0,52 eV foi calculada pelo método da subida inicial, utilizando-se um programa simples em Fortran IV para o melhor ajuste de uma exponencial⁽⁴⁴⁾.

A Figura 3.26 mostra a função $i(T) \times 1/T$ num gráfico monologarítmico, tomando-se valores de corrente de despolarização até 1/3 do valor da amplitude máxima de corrente.

Para os resultados da Figura 3.12, a Figura 3.27 mostra o gráfico monologarítmico de $i(T)$ em função de $1/T$ para diferentes campos elétricos de polarização. Na Tabela IV enumeramos as energias de ativação térmicas calculadas.

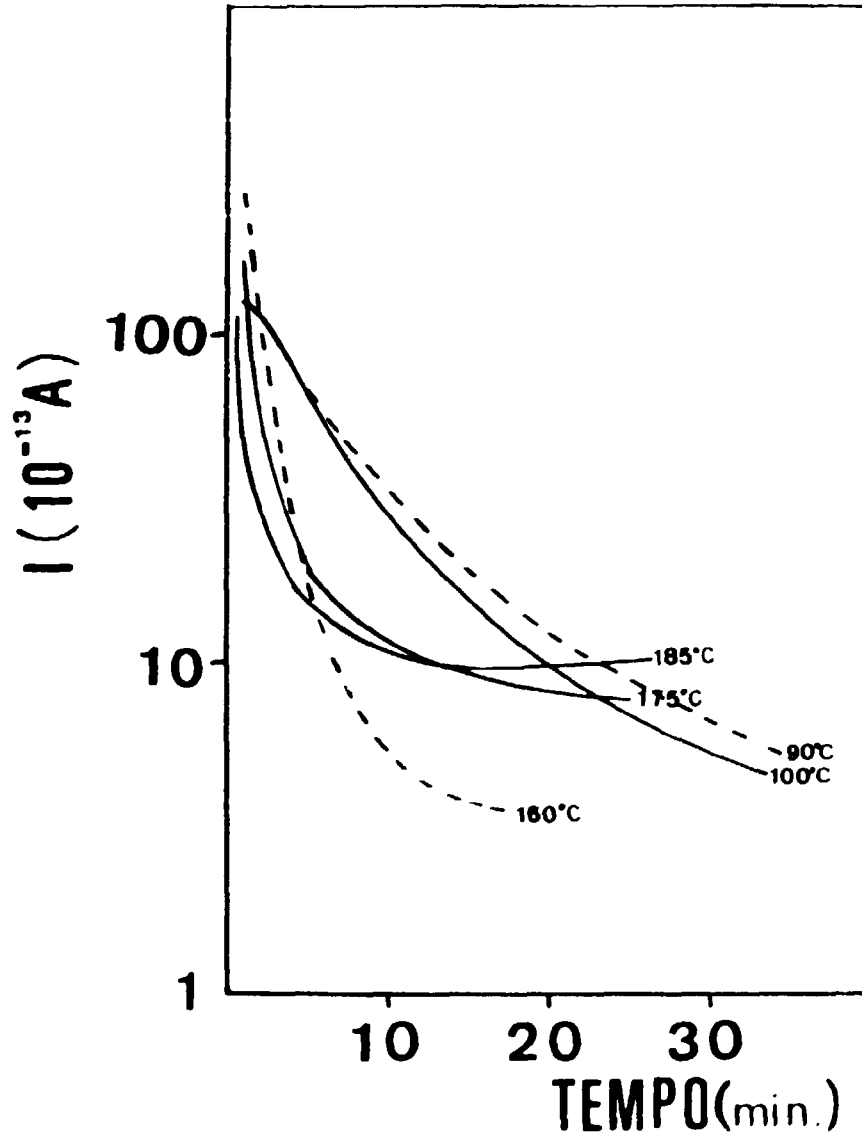


Figura 3.23 Decaimento isotérmico da Corrente de Despolarização de amostras Eternalox 995 polarizadas à 90°C com $6,7 \times 10^1$ V/cm.

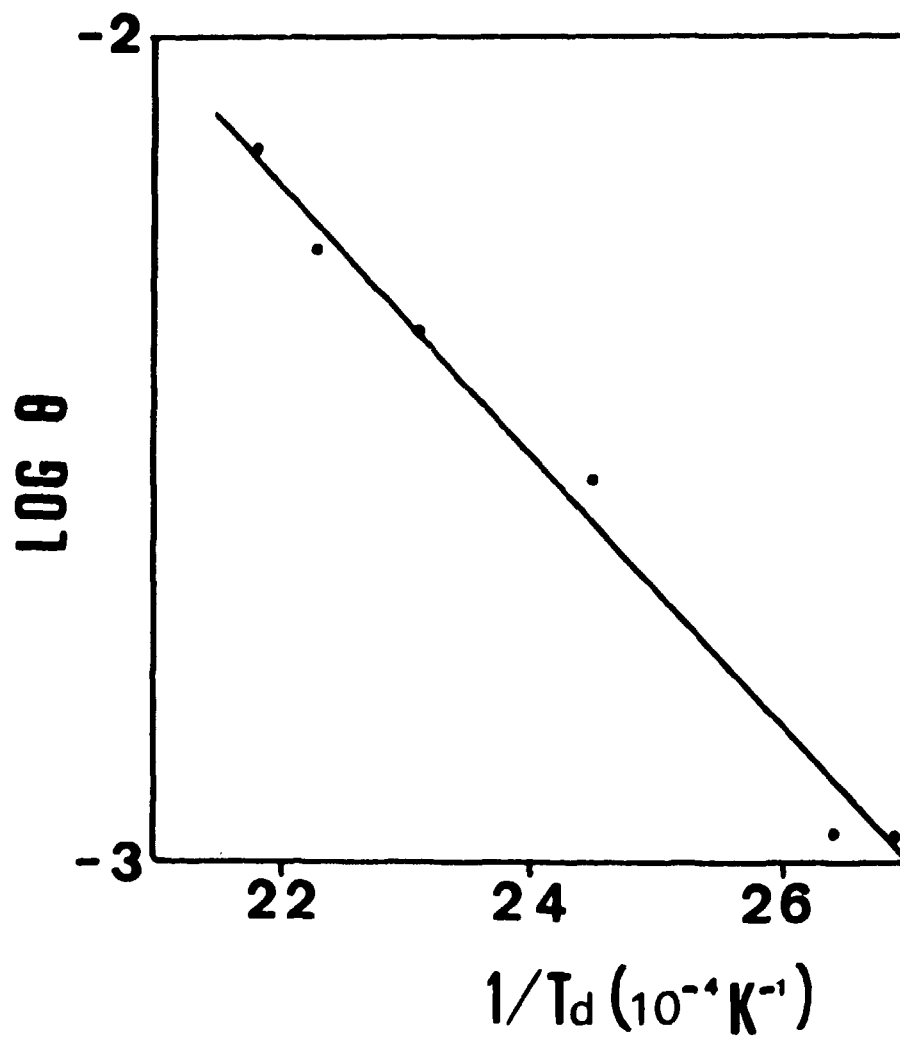


Figura 3.24 – Coeficiente angular aproximado obtido a partir do decaimento isotérmico da Corrente de Despolarização (v. Figura 3.23) em função do inverso da Temperatura Absoluta da respectiva experiência.

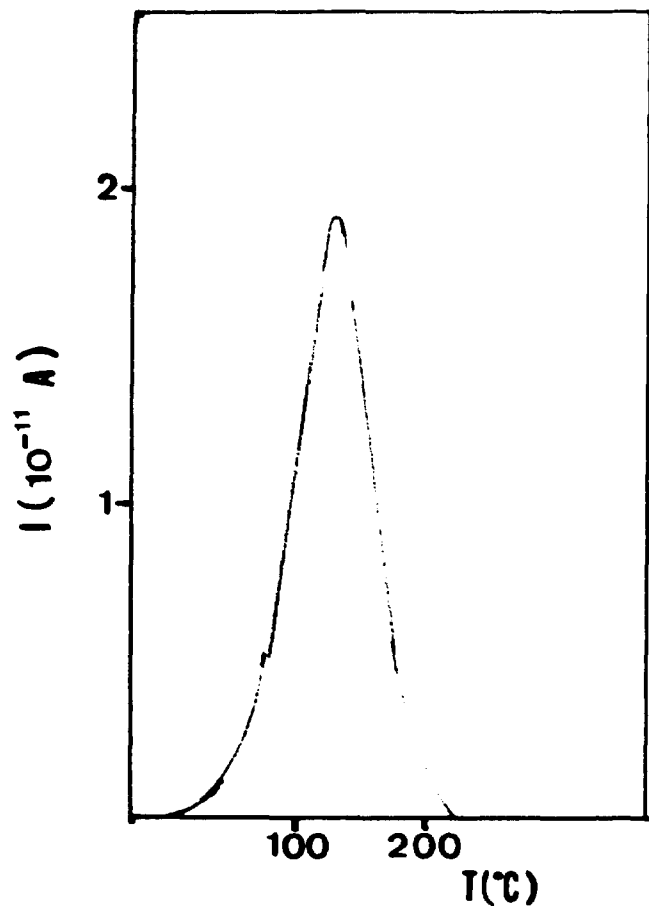


Figura 3.25 - Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada em amostras de BeO Thermalox 995 polarizadas a 90°C durante 4 min. com 4×10^3 V/cm.

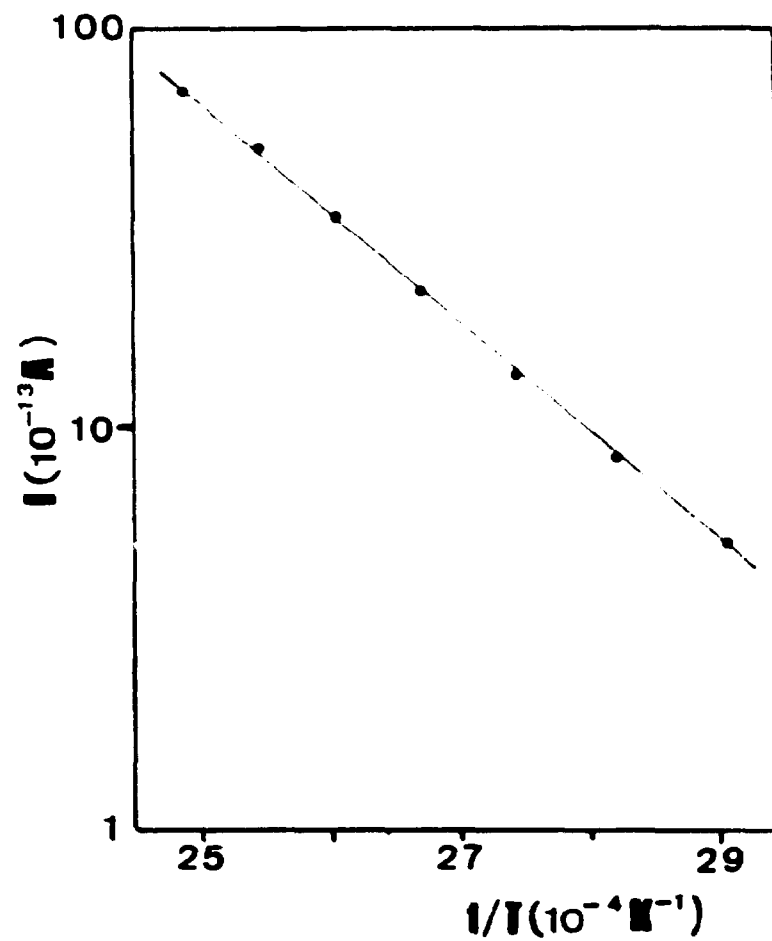


Figura 3.26 - Corrente de Despolarização em função do inverso da Temperatura Absoluta (resultado da Figura 3.25).

Tabela IV

Valores de Energia de Ativação Térmica, Tempo de Relaxação Fundamental e Campo Polarizante para Amostras BeO Thermalox 995 (v. Figura 3.12 e Figura 3.27)

E_p (10^3 V/cm)	E_o (eV)	τ_o (10^{-5} s)
1,3	0,45	39,50
4,0	0,52	0,99
6,7	0,70	0,02
10,0	0,45	18,0

Pelo mesmo método foram calculadas as energias de ativação térmica em função da temperatura de destruição dos defeitos responsáveis pela polarização persistente, após o método de "peak-cleaning" usando os resultados da Figura 3.7.

A Figura 3.28 mostra esses resultados, tabelados abaixo (Tabela V)

Tabela V

Valores de Energia de Ativação Térmica E_o e Temperatura T_L de Destruição dos Defeitos Responsáveis pela Polarização de Amostras BeO Thermalox 995

T_L ($^{\circ}$ C)	E_o (eV)
ambiente ($\sim 25^{\circ}$ C)	0,52
80	0,83
110	0,76
160	0,44

O valor da energia de ativação térmica determinada pelo mesmo método para defeitos responsáveis pelo mesmo pico é de $0,47$ eV⁽⁴⁹⁾.

Os resultados obtidos neste trabalho estão em concordância com os já publicados. No entanto, observou-se algumas variações da energia de ativação térmica em função dos parâmetros e ciclos térmicos característicos de cada experiência. Como já analisado anteriormente, é possível que essas diferenças estejam relacionadas com uma distribuição contínua dos tempos de relaxações, já admitido para o caso específico das destruições térmicas parciais da polarização⁽⁵⁷⁾, ou com a imprecisão do método (hipótese estudada adiante).

As experiências efetuadas com amostras de BeO Thermalox 995 polarizadas a 90° C mostram que a carga associada ao pico 1 atinge um valor máximo para um campo polarizante de $6,7 \times 10^3$ V/cm (Cf. Figura 3.12)

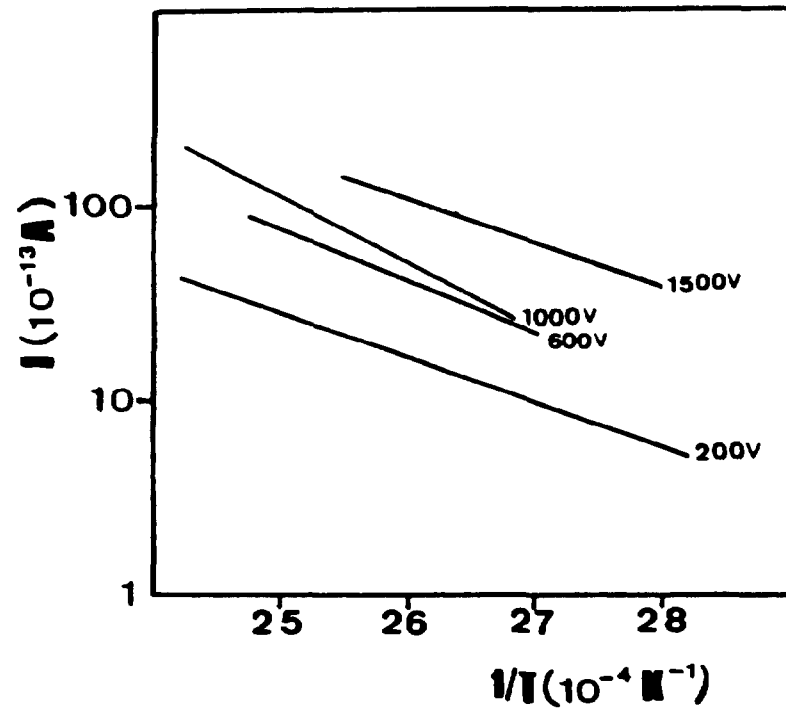


Figura 3.27 – Correntes de Despolarização em função do inverso da Temperatura Absoluta para os resultados da Figura 3.12. Cálculo da Energia de Ativação Térmica pelo método da subida inicial (v. Tabela IV).

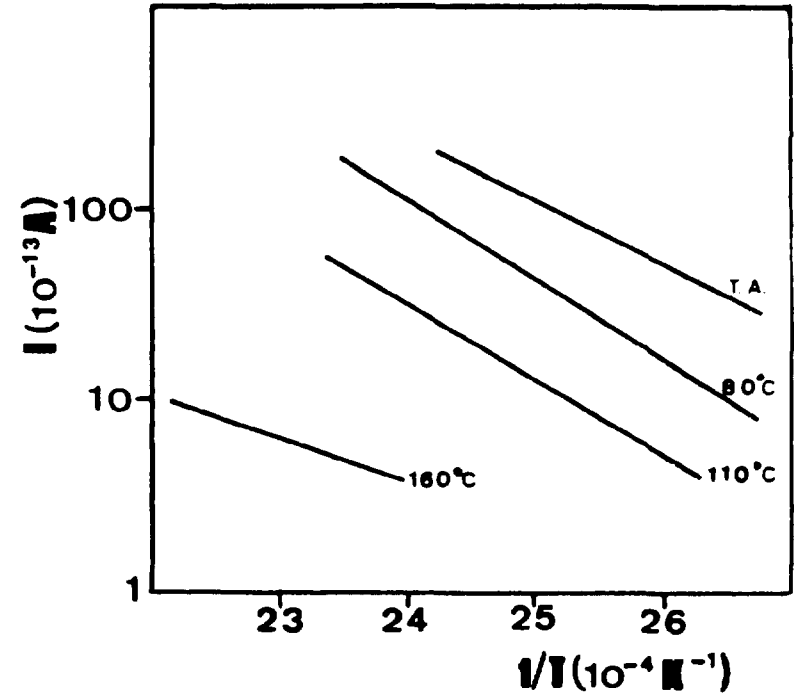


Figura 3.28 -- Correntes de Despolarização em função do inverso da Temperatura Absoluta para os resultados da Figura 3.7. Cálculo da Energia de Ativação Térmica pelo método da subida inicial (Tabela V).

Supondo que o mecanismo responsável por essa polarização seja do tipo orientacional, mais precisamente orientação de complexos do tipo impureza-vacância (i-v) com característica dipolar, e que o valor máximo da carga corresponde à saturação da orientação desses dipolos, calculamos a partir da teoria de CTI o número de dipolos associados à polarização. Usando a Eq. (21)

$$N_d = \frac{3K T_p Q}{\mu^2 E_p A} \quad (21)$$

Q é a carga associada à polarização e calculada a partir do espectro CDTE,

T_p é a temperatura de polarização,

A é a área de contato entre eletrodo e amostra,

E_p é o campo elétrico polarizante local,

μ é o momento de dipolo e

K é a constante de Boltzmann,

é possível obter a concentração de dipolos alinhados preferencialmente com o campo elétrico N_d .

Para uma temperatura de polarização de 90°C e um campo elétrico externo de $6,7 \times 10^3 \text{ V/cm}$, obteve-se a carga associada ao pico 1 igual a $8,9 \times 10^{-9} \text{ C}$. Calculamos então N_d para valores distintos de μ , de acordo com a expressão $\mu = n e a_0$ onde a_0 foi tomado como valor médio do parâmetro de rede do BeO, um número inteiro dependendo da aliovalência do íon impureza (1 a 4) e e a carga do elétron. A Tabela VI mostra os resultados obtidos:

Tabela VI

Valores de Momento de Dipolo μ_n e Concentração de Dipolos N_d em Função da Aliovalência dos Íons Impurezas

n	$\mu_n (10^{-29} \text{ C.m})$	$N_d (10^{19} \text{ cm}^{-3})$
1	4,3	87,3
2	8,7	21,8
3	13,0	9,7
4	17,0	5,5

Para n igual a 2, corresponderia a um momento de um dipolo elétrico com cargas $\pm 2 e$ separadas por uma distância a_0 . A concentração de dipolos calculada foi de $2,18 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Um complexo i-v do tipo $\text{Si}^{4+} \cdot \text{V}_{\text{Be}}$ onde V_{Be} representa a vacância de um íon Be^{2+} , é análogo a um dipolo desse tipo. A concentração de íons Si^{4+} em BeO Thermalox 995 é $1,56 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ ou seja, da mesma ordem de grandeza de N_d . Isso sugere à primeira vista que a reorientação de complexos $\text{Si}^{4+} \cdot \text{V}_{\text{Be}}$ é responsável pelo pico 1 no espectro CDTE.

Por meio da técnica da subida inicial calculou-se a energia de ativação térmica associada a esse pico, obtendo-se 0,68 eV com um tempo de relaxação fundamental τ_0 igual a $2,3 \times 10^{-12} \text{ s}$.

Usando o mesmo procedimento, calculou-se a carga associada à polarização de uma amostra BeO Thermalox 999 que possui menor concentração de Si.

De fato, para uma temperatura de polarização de 120°C e campo elétrico polarizante de 4×10^3 V/cm (Cf. Figura 3.18) a carga associada ao pico 1 é $3,5 \times 10^{-10}$ C e a concentração de dipolos calculada é de $1,53 \times 10^{19}$ cm⁻³ que é comparável à concentração de Si presente: $5,9 \times 10^{18}$ cm⁻³.

A razão entre carga associada à polarização da amostra BeO Thermalox 995 e à da 999 é 25,8.

Por sua vez, a razão entre a concentração de Si nos dois tipos de amostras é 26,4 o que reforça a sugestão de que o mecanismo responsável pela corrente de despolarização, em particular do pico 1 do espectro CDTE, é a reorientação de complexos $Si^{4+} \cdot V_{Be}$ com característica dipolar.

No entanto, a energia de ativação térmica calculada pelo método da subida inicial para os defeitos responsáveis por esse pico do espectro CDTE da amostra com menor concentração de Si é 0,31 eV e o correspondente τ_0 igual a 1×10^{-2} s. Se compararmos esses valores com os obtidos para a amostra BeO Thermalox 995 (Cf. Tabela III), verificamos que, para as amostras Thermalox 999, a energia de ativação térmica possui um valor menor implicando num fator de frequência maior.

Diferenças desse tipo já foram notadas quando foi estudada a polarização em função do campo polarizante e podem estar relacionadas com a inconveniência do método de cálculo utilizado.

Para certificarmos disso, devemos verificar se a equação de Arrhenius continua sendo válida embora os valores dos parâmetros intrínsecos sejam diferentes nos dois casos.

O tempo de relaxação dos defeitos em função da temperatura é dado pela Eq. (15). Supondo que um único tipo de defeito esteja presente, a Eq. (15) para a temperatura da amplitude máxima T_m é

$$\tau(T_m) = \tau_{0i} \exp(E_{0i}/KT_m) \quad (22)$$

ou

$$\ln \tau_{0i} = \ln \tau(T_m) - E_{0i}/KT_m \quad (23)$$

onde τ_{0i} e E_{0i} são parâmetros já definidos e relacionados com o tipo de defeito em particular.

Para diferentes valores de τ_{0i} calculados a partir de valores E_{0i} , o gráfico $\ln \tau_{0i} \times E_{0i}/KT_m$ é uma reta com inclinação -1 cuja extrapolação para o ponto E_{0i} igual a zero fornece o valor de $\ln \tau(T_m)$. Para um outro tipo de defeito, a função $\ln \tau_{0i} \times E_{0i}/KT_m$ é uma reta com mesma inclinação mas com valor de $\ln \tau(T_m)$ diferente no limite de E_{0i} tendendo a zero. Portanto, para um conjunto de defeitos de diferentes espécies, a função $\ln \tau_{0i} \times E_{0i}/KT_m$ será uma família de retas paralelas com inclinação -1, cada uma relacionada com um particular tipo de defeito e com valores distintos de $\tau(T_m)$.

Na Figura 3.29 é apresentado o gráfico $\ln \tau_{0i}$ versus E_{0i}/KT_m Para valores de τ_{0i} e E_{0i} calculados por meio do método da subida inicial para o pico 1 do espectro CDTE de amostras BeO Thermalox 995 polarizadas a 90°C com diferentes campos (A), e para o resultado obtido acima para a amostra 999 (B). É visto que os pontos recaem sobre uma mesma reta com inclinação -1 indicando se tratar de um mesmo tipo de defeito, embora os valores dos parâmetros intrínsecos calculados sejam diferentes. As diferenças são atribuídas à inconveniência do método de cálculo usado.

A seguir, foram calculadas as cargas associadas à polarização das amostras a temperaturas mais altas (v. Figura 3.1 e 3.2) obtendo-se os resultados abaixo tabelados (Tabela VII):

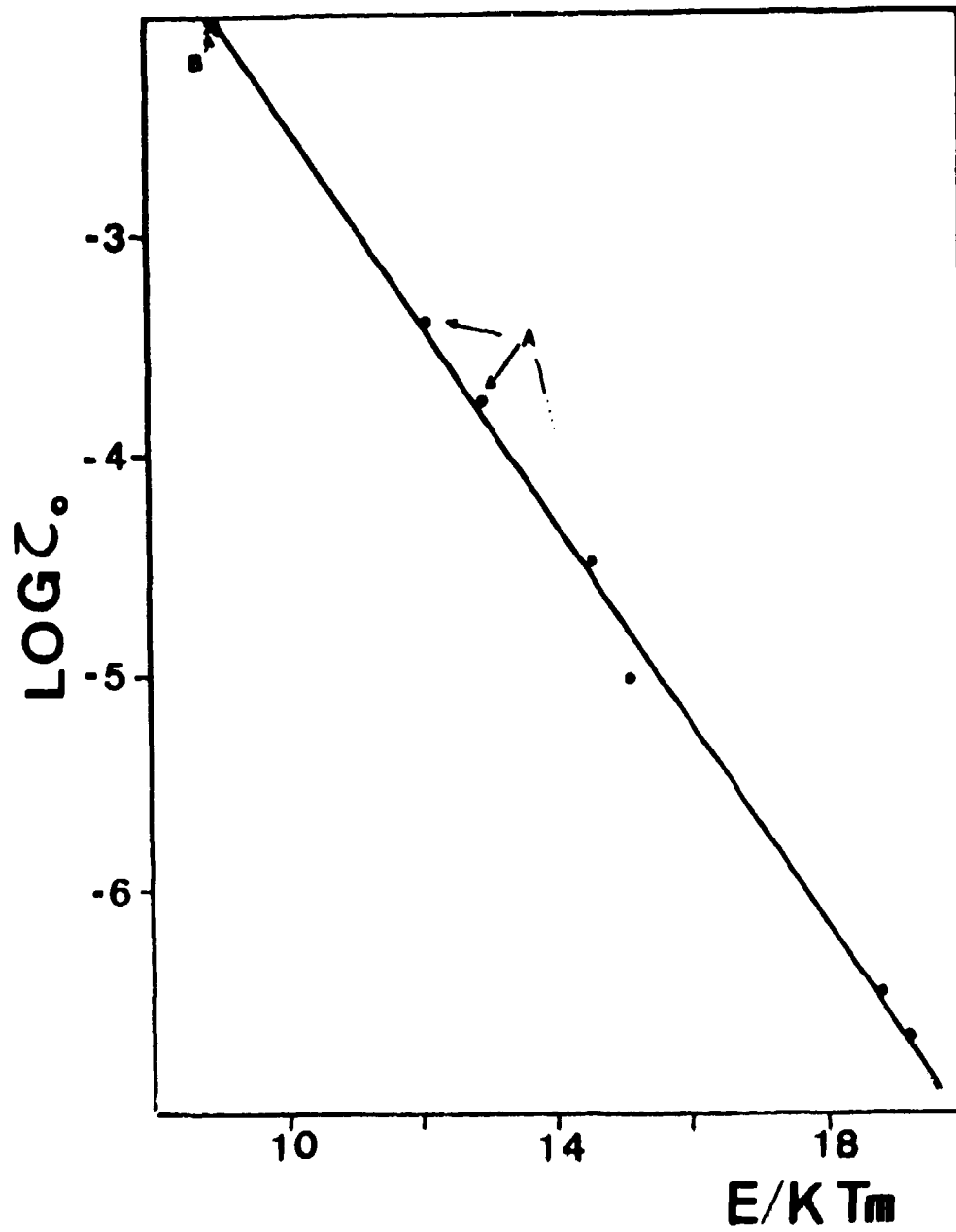


Figura 3.29 - Tempo de Relaxação Fundamental em função da Energia de Ativação Térmica calculada pelo método da subida inicial para amostras de BeO: (A) Thermalox polarizadas a 90°C com diferentes campos; (B) Thermalox 999.

Tabela VII

Carga Calculada a partir da Área sob o Pico 1 (Q_1), Carga Total do Espectro CDTE (Q_{Total}),
Concentração de Dipolos N_d e Razão entre a Concentração de Dipolos e a
Concentração de S_i em Amostras Thermalox (N_d/N_{Si})

Amostra	T_p (°C)	V_p (V)	b (°C/s)	Q_1 (10^{-8} C)	N_d (10^{20} cm $^{-3}$)	N_d/N_{Si}	Q_{Total} (10^{-8} C)
Thermalox 995	230	600	0,43	2,7	15,3	10	3,1
Thermalox 995	300	600	0,48	2,6	16,7	11	3,3
Thermalox 999	300	600	0,48	0,4	2,3	40	0,7

Nota-se agora que o número de dipolos calculados não corresponde ao número de íons de Si^{4+} presentes, supostamente formando complexos i-v. A diferença torna-se ainda mais acentuada para amostras com maior grau de pureza, e a razão entre as cargas associadas à polarização não mais está de acordo com a razão das concentrações de Si.

Considerando-se que o fator de frequência calculado nesse trabalho é aproximadamente 10^7 s $^{-1}$, muito menor que a frequência de vibração de íons numa rede (10^{12} s $^{-1}$ a 10^{14} s $^{-1}$) e que a maior concentração de Si está na forma de compostos óxidos que preenchem os poros, propomos que a concentração de complexos $Si^{4+}-V_{Be}$ na rede do BeO é bem menor que a calculada a partir dos resultados de CDTE e que não são os principais responsáveis pela polarização persistente induzida nas amostras. No entanto, é inegável que o Si de alguma forma participa do mecanismo de polarização, direta ou indiretamente, mas não totalmente na forma de complexos i-v na rede do BeO.

Há a possibilidade de criação de defeitos puntiformes simultaneamente com as alterações sofridas pelos compostos que contenham Si, como é o caso da formação da fenacite, e esses defeitos podem estar tanto na rede do BeO como na fase que preenche os poros.

Numa tentativa de se elucidar o mecanismo responsável por essa polarização persistente, efetuou-se medidas de correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas em uma amostra monocristalina de BeO. Sinais de carga-descarga de corrente devido a piro e piezo-eletricidades, desenvolvidas durante a despolarização por causa da variação da temperatura o que acarreta uma variação do campo elétrico e do campo elástico interno, mascaram o espectro CDTE impossibilitando a distinção entre reorientação de complexos do tipo impureza-vacância e armadilhamento de portadores de carga (vacância de Be^{2+}) em contornos de grão.

Outras impurezas aliovalentes presentes além do Si^{4+} poderiam ser responsáveis pela polarização persistente em amostras BeO, como é o caso do Al, presente em menor concentração que o Si (v. Capítulo II). Com o intuito de se verificar a presença de defeitos relacionados com essas impurezas, efetuou-se experiências de CDTE com amostras policristalinas após tratamentos térmicos isócronos. Nota-se que esses tratamentos promovem a destruição térmica da polarização induzida (decaimento isotérmico) em boa concordância com resultados conhecidos da conversão térmica do tipo $Al^{2+} \rightarrow Al^{3+}$.

Após a irradiação de amostras de BeO com radiação gama, há a formação de defeitos eletrônicos e centros Al^{2+} , que são íons de impureza Al^{3+} que capturam um elétron. A conversão $Al^{2+} \rightarrow Al^{3+}$ se dá fornecendo energia térmica capaz de liberar o elétron capturado pelo íon aliovalente. Esta conversão pode ser medida pela técnica RPE pois os centros Al^{2+} são centros paramagnéticos⁽¹⁹⁾.

Na Figura 3.30 apresentamos os resultados obtidos para a amostra do tipo Thermalox 995 polarizadas a 280°C com 4×10^3 V/cm durante 4 min, sujeita a tratamentos térmicos pós-polarização na

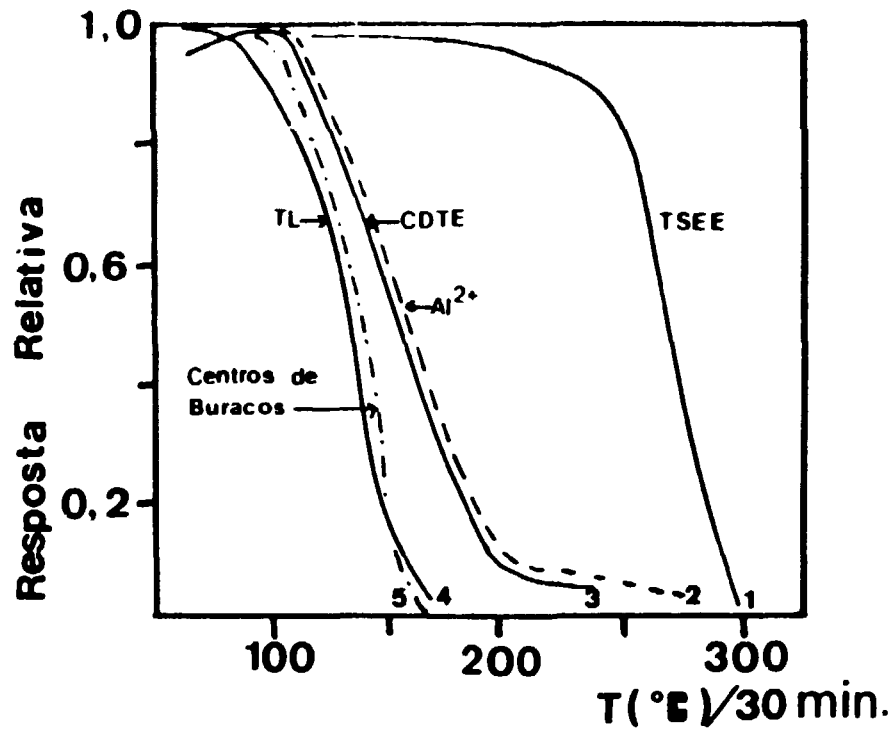


Figura 3.30 – Destruição térmica da polarização induzida, reconversão $Al^{2+} \rightarrow Al^{3+}$, destruição dos defeitos responsáveis pela Termoluminescência, Exo-Emissão Eletrônica e dos Centros de buracos em função dos tratamentos térmicos isócronos.

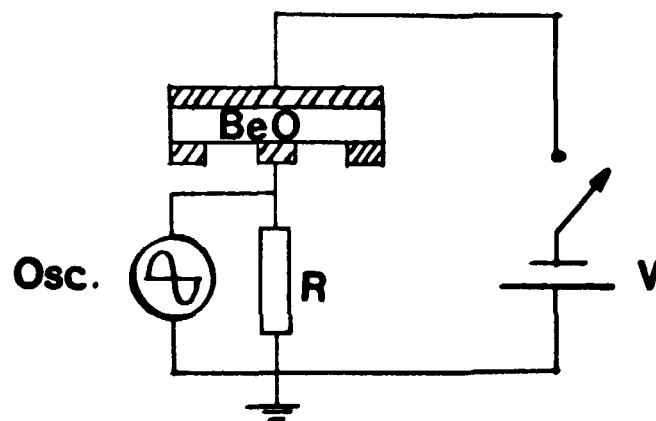


Figura 3.31 – Esquema do circuito proposto para a detecção da migração de elétrons no BeO

faixa de temperaturas de 50°C a 300°C. A curva (3) mostra a amplitude máxima relativa de corrente do pico 2 sobrepondo-se aos resultados de medida da conversão térmica $\text{Al}^{2+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ (curva 2). As curvas (1), (4) e (5) mostram a destruição térmica de defeitos responsáveis por outros centros (centros TL, TSEE e buracos).

Esse resultado mostra a possibilidade do envolvimento do íon Al^{3+} (cerca de 100 ppm nas amostras de BeO) no processo de polarização elétrica. Esse envolvimento pode ser quer na forma de complexos com características dipolares, quer como fornecedor de portadores de carga termicamente estimulados.

Estudos da condutividade elétrica em função da pressão parcial de oxigênio frequentemente indicam uma transição da condutividade do tipo p, a altas pressões de oxigênio, para condutividade do tipo n a baixas pressões de oxigênio em óxidos de terras alcalinas⁽⁴¹⁾, embora não se conheçam resultados específicos para o BeO.

O BeO é um condutor iônico e, com base na determinação do coeficiente de difusão, determinou-se que o transporte de portadores de carga se dá via um mecanismo de vacância e que a concentração de vacâncias é determinada pela concentração de impurezas, por exemplo, no caso do Al^{3+} por meio da reação



onde Al_{Be} , V_{Be} e O representam respectivamente um íon de Al^{3+} substitucional do Be^{2+} e portanto com uma carga efetiva positiva, uma vacância de Be^{2+} com uma carga efetiva duplamente negativa, e um íon de O^{2-} na rede⁽¹⁴⁾.

Os íons Al^{3+} , que substituem os cátions Be^{2+} , se comportam como centros armadilhadores de elétrons. Nossas experiências foram efetuadas sob vácuo de 10^{-1} torr e portanto com baixa pressão parcial de oxigênio e na faixa de temperatura ambiente a 400°C.

Se além do caráter iônico, o BeO nessas condições apresenta uma pequena condutividade do tipo n sob a aplicação de um campo elétrico, há a possibilidade desses portadores de carga negativos serem armadilhados nos poços de potencial constituídos pelos centros Al^{3+} . Após o resfriamento das amostras e a remoção do campo elétrico externo, os portadores de carga armadilhados não possuem energia suficiente para deixar o poço de potencial e migrar através da estrutura cristalina. Por meio do reaquecimento da amostra, esses portadores de carga receberiam energia térmica capaz de promover a reconversão do centro Al^{3+} produzindo conseqüentemente um fluxo de portadores de carga detetável no eletrômetro.

Para que se confirme essa possibilidade, principalmente quanto ao fato de ser o centro Al^{3+} o responsável pelo armadilhamento de portadores de carga, sugerimos duas experiências: a) medidas de RPE pós-polarização das amostras, para que se determine a existência de centros Al^{2+} ; b) determinação na forma do pulso de corrente através de uma resistência colocada em série com a amostra no instante de aplicação do campo elétrico (V. Figura 3.31) capaz de evitar a não detecção da corrente por causa da constante de tempo do sistema R - C.

No estudo do efeito RITAD (V. Capítulo I), Pordgorsák e Moran⁽⁵⁹⁾ propuseram que elétrons e/ou buracos previamente armadilhados durante a exposição à radiação, se tornariam móveis sob ativação térmica, podendo provocar recombinação total ou parcial.

Estudos de Absorção Ótica em amostras monocristalinas de BeO⁽⁵⁶⁾ reforçam a sugestão do movimento de portadores de carga após a exposição à radiação ionizante e, segundo o mecanismo

proposto acima, os centros Al^{3+} podem capturar esses portadores de carga. Mas, além dos defeitos puntiformes criados pela radiação, foi notada uma variação dos parâmetros de rede dos cristais de BeO em função da dose de radiação ionizante absorvida, o que implicaria na alteração do momento de dipolo associado a um complexo i-v.

Medidas de Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas foram feitas em amostras de BeO expostas à radiação gama de uma fonte de ^{60}Co e polarizadas a 300°C com 4×10^3 V/cm durante 6 min. A Figura 3.32 mostra esses resultados, onde a curva (1) é o espectro sem irradiação, a curva (2) após uma exposição de 200 mR e a curva (3) após 2,2 R. Como pode ser notado, a carga associada ao espectro CDTE da curva (3) é maior que a das demais. Além disso, há um substancial aumento da razão das amplitudes máximas entre o pico 2 e o pico 1. Esse aumento poderia ser provocado tanto pelo armadilhamento de portadores de carga em centros Al^{3+} , cuja mobilidade foi provocada pela radiação quanto pela alteração no momento de dipolo dos complexos i-v causado pelo aumento da razão c/a o que provoca uma modificação do fator de frequência por um fator 2 na direção $c^{(24)}$. A radiação pode também produzir defeitos primários (tais como vacâncias e intersticiais de Be^{2+} e O^{2-}) e que poderiam contribuir para a formação de carga espacial.

O aumento da amplitude do pico 2 do espectro CDTE em função da taxa de exposição das amostras à radiação ionizante pode estar principalmente relacionado com a criação de defeitos eletrônicos capazes de serem armadilhados em centros aceitadores. Esse aumento foi também notado para diferentes tratamentos térmicos (V. Sec. B), que poderiam acarretar também a formação desses defeitos, de acordo com a teoria da não-estequiometria e de sistemas multifásicos.

Para o pico 1, o aumento da amplitude máxima de corrente não é tão pronunciado o que sugere que os defeitos responsáveis pela polarização são diferentes daqueles do pico 2.

Acreditamos que o pico 1 é causado pela relaxação de defeitos relacionados com impurezas de Si e sua fase vítrea. As modificações dessa fase, como por exemplo a formação de fenacite, causam o aparecimento de portadores de carga (vacâncias de Be^{2+}) que são armadilhados nos contornos de grão, que representam uma barreira de potencial.

O pico 2, por sua vez, deve estar relacionado com defeitos eletrônicos e centros Al^{3+} , e ambos os tipos de polarização estão presentes simultaneamente com a polarização de cargas espaciais que se torna predominante sob certas condições de polarização. As cargas espaciais são formadas a partir de portadores de cargas livres nos compostos que preenchem os poros e desta forma podem se aproximar dos eletrodos.

III.2 – Correntes de Polarização Termicamente Estimuladas

O espectro CPTe é o da Corrente de Polarização medida durante a polarização elétrica simultânea ao aquecimento do dielétrico.

A corrente elétrica detectada no circuito externo flui em sentido contrário ao da Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada pois no espectro CPTe registra-se a corrente causada pela criação de uma polarização, ao invés de um processo inverso de destruição. Deve-se observar que, além da corrente causada pelo movimento dos defeitos responsáveis pela polarização, detecta-se simultaneamente a corrente responsável pela condutividade elétrica, seja ela do tipo iônico (σ_i) ou eletrônico (σ_e) (V. Capítulo 1).

Medidas de Correntes de Polarização Termicamente Estimuladas foram feitas em amostras de BeO Thermalox 995 aplicando-se um campo elétrico estático à temperatura ambiente e mantendo-o durante o aquecimento das amostras até 400°C , com o objetivo de se tentar elucidar os mecanismos responsáveis pela polarização persistente induzida nesses materiais.

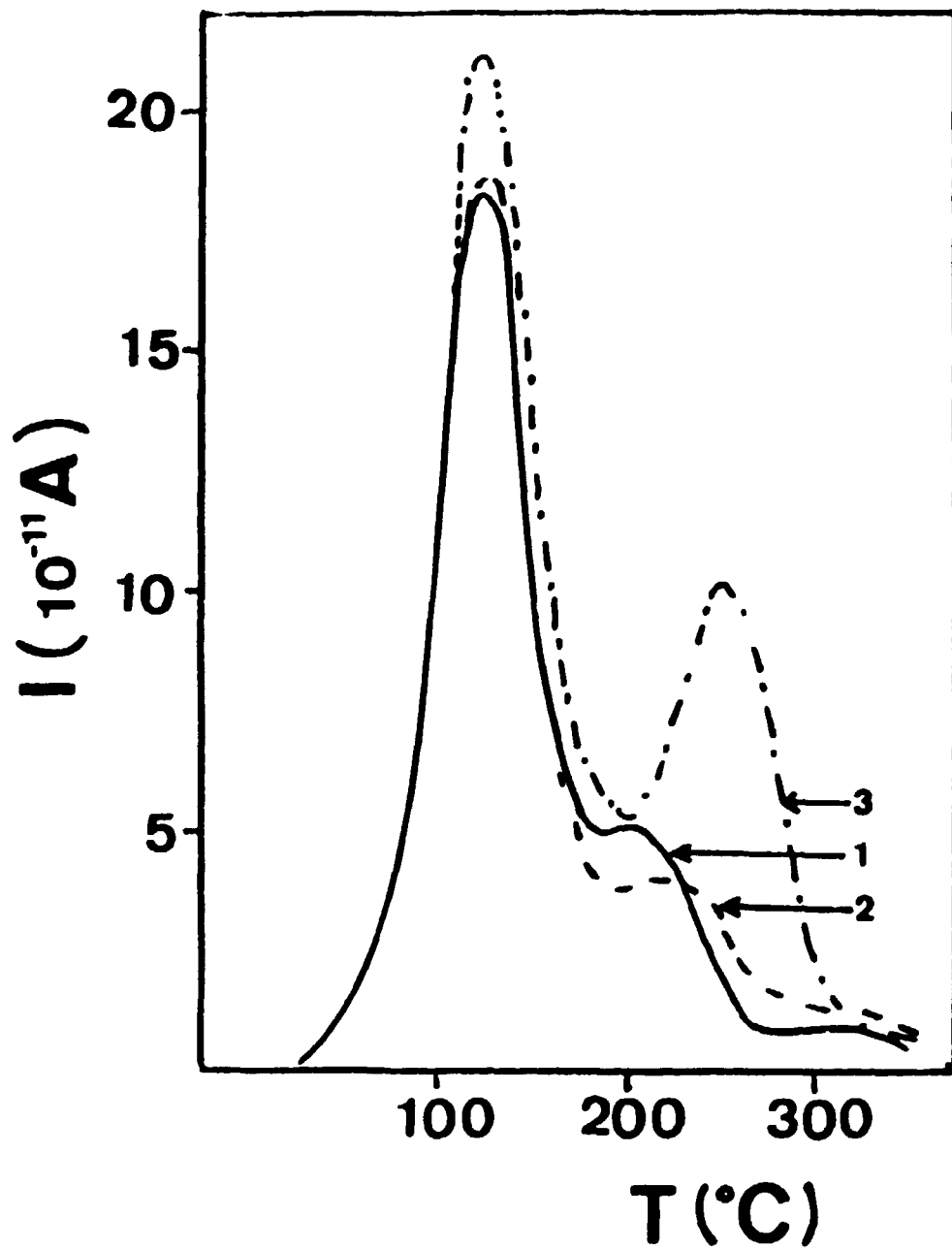


Figura 3.32 – Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas em amostras de BeO Thermalox 995 polarizadas à 300°C, após terem sido expostas à radiação gama: (1) espectro CDTE básico; (2) após 200 mR; (3) após 2,2 R.

A Figura 3.33(A), mostra o espectro CPTe para uma amostra submetida a uma voltagem polarizante de 90 V, aquecida a 19,5 grau/min. A seguir, a amostra foi resfriada até a temperatura ambiente, mantendo-se o campo aplicado a fim de se obter posteriormente o espectro CDTE (Figura 3.33 (B)). Nota-se que a corrente medida no espectro CPTe é negativa ao passo que para o espectro CDTE é positiva. Além disso, a amplitude da corrente de condutividade para essa voltagem de não permite que se observe a relaxação dos defeitos causadores da polarização, observada no espectro CDTE.

Aplicando-se um campo elétrico externo menor, obteve-se uma corrente de condução menor e portanto, capaz de interferir menos na medida da Corrente de Polarização.

A Figura 3.34(A) mostra o espectro CPTe para uma voltagem externa de 10 V e uma velocidade de aquecimento de 18,6 grau/min. Nota-se agora uma amplitude máxima de corrente em 230°C, embora a carga associada à polarização seja menor.

De acordo com McKeever e Hughes⁽⁴⁶⁾, para se extrair informações quanto à polarização induzida e/ou Correntes Termicamente Estimuladas (CTE), é necessário que a componente de corrente proveniente da condutividade seja desprezível na região de temperatura que se obtém o espectro CPTe. Nossos resultados mostram que essa condição não é satisfeita, o que torna essa técnica desfavorável para se estudar mecanismos de polarização orientacional ou não.

III.3 – Condutividade Elétrica

a – Correntes de Carga-Descarga

Correntes de Carga-Descarga à temperatura ambiente foram medidas em amostras de BeO Thermalox 995 submetidas a 50 V. Um espectro típico é mostrado na Figura 3.35 onde o campo foi mantido durante 15 min.

Medidas da corrente de carga em função da voltagem externa foram feitas nessas amostras a fim de se verificar o comportamento do salto inicial, quanto da componente estacionária. A Figura 3.36 mostra os resultados obtidos à temperatura ambiente onde a curva (1) representa valores da componente estacionária obtidos após 30 min, e a curva (2) os saltos no instante da aplicação da voltagem. Há uma dependência linear com a voltagem, sugerindo um comportamento ohmico.

A corrente de carga em condições isotérmicas foi estudada por Gross^(27,28), que propôs que o aumento da corrente com o aumento da temperatura é principalmente causado por uma componente estacionária.

Como é do nosso interesse estudar a condutividade elétrica em função da temperatura, entre temperatura ambiente e 400°C, efetuou-se medidas de corrente de carga nessa faixa de temperatura. Na Figura 3.37 apresentamos os resultados obtidos com amostras BeO Thermalox 995 após a aplicação de 50 V. Nota-se que acima de 100°C, a componente transiente da corrente atinge valores superiores aos da corrente inicial da carga de capacitor, e próximo a 350°C não mais é notado esse transiente. Mediuse a corrente em função da voltagem a 390°C, e, de acordo com a Figura 3.38, obteve-se um comportamento linear na faixa de 50 V a 100 V. Experiências com maiores voltagens não foram possíveis, pois havia a necessidade de alteração da constante de tempo do sistema, o que acarretaria uma imprecisão muito grande na detecção da corrente.

Na descrição da técnica de medida do espectro CPTe propõe-se que a causa do transiente de corrente é a polarização atômica e eletrônica. Por sua vez, Gross, considerando a teoria geral de Maxwell, onde a corrente medida no circuito externo é a soma da corrente de deslocamento dq/dt com a corrente de condução $i(t)$, propôs como responsáveis pela componente transiente, a corrente de deslocamento

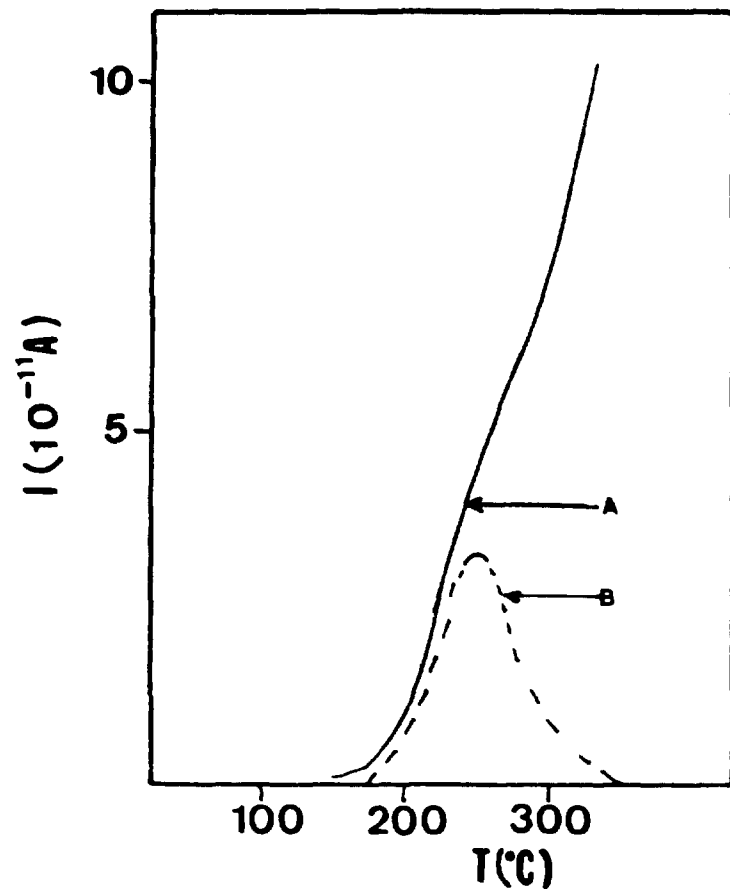


Figura 3.33 – Correntes de Polarização (Curva A)/Despolarização (Curva B) em BeO Thermalox 995 após a aplicação de 90 V. Na Curva A a corrente é negativa.

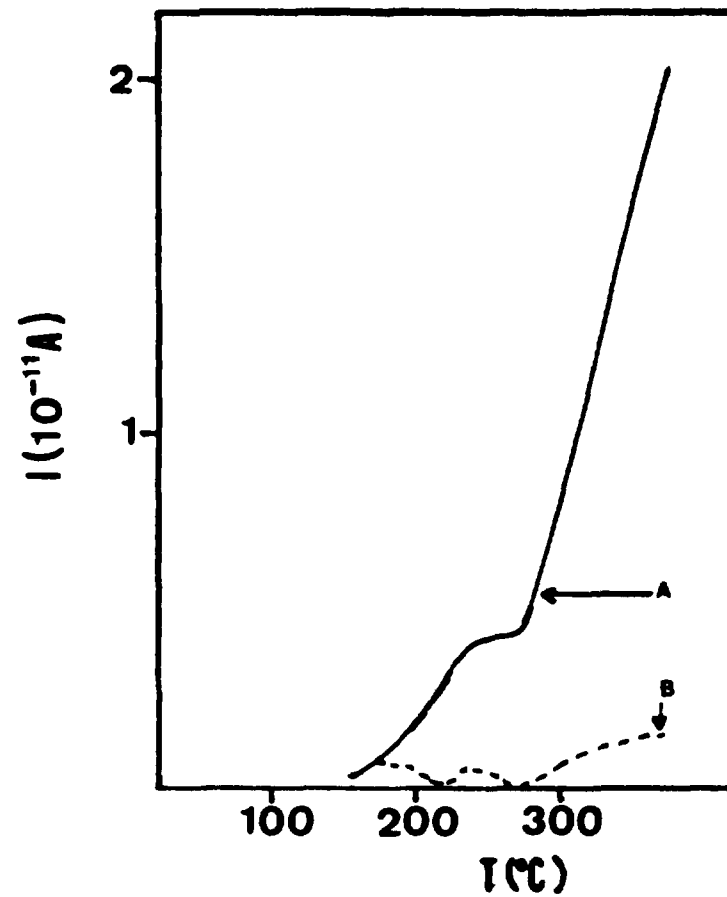


Figura 3.34 – Correntes de Polarização (Curva A)/Despolarização (Curva B) em BeO Thermalox 995 submetidas a 10 V. Na Curva A, a corrente é negativa.

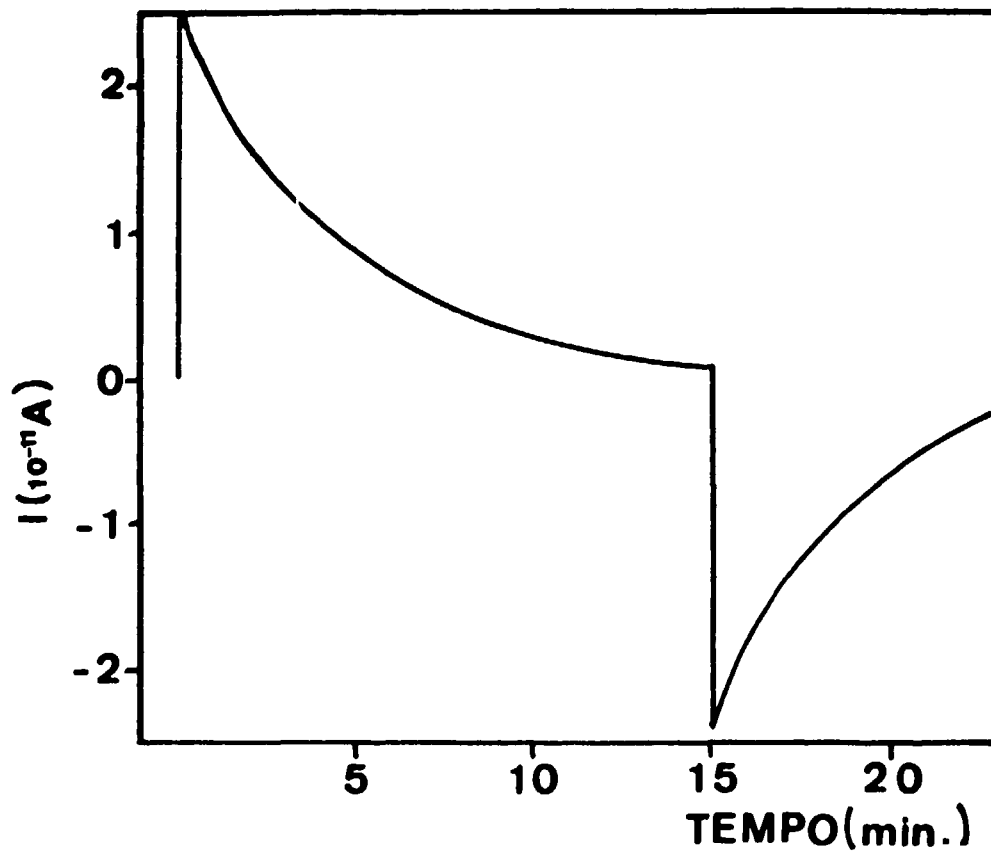


Figura 3.35 – Correntes de Carga-Descarga em amostras de BeO Thermalox 995 submetidas a 50 V à Temperatura Ambiente.

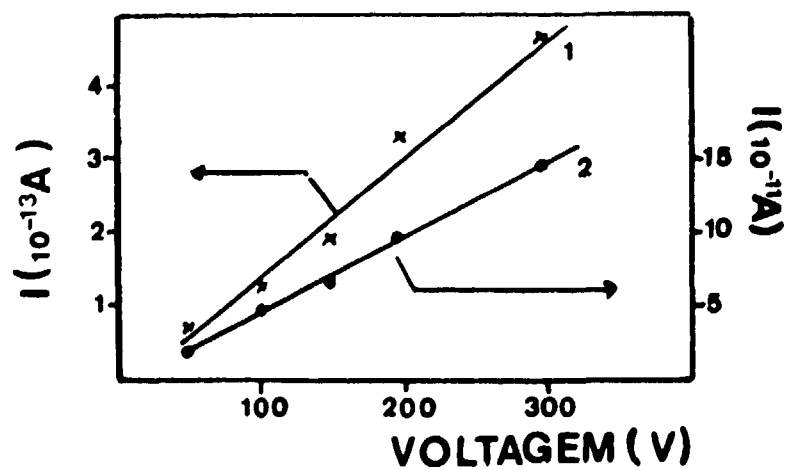


Figura 3.36 – Valores da Corrente Estacionária após 30 min. (1), e da Corrente no instante inicial (2) em função da voltagem aplicada em amostras Thermalox 995 à Temperatura Ambiente.

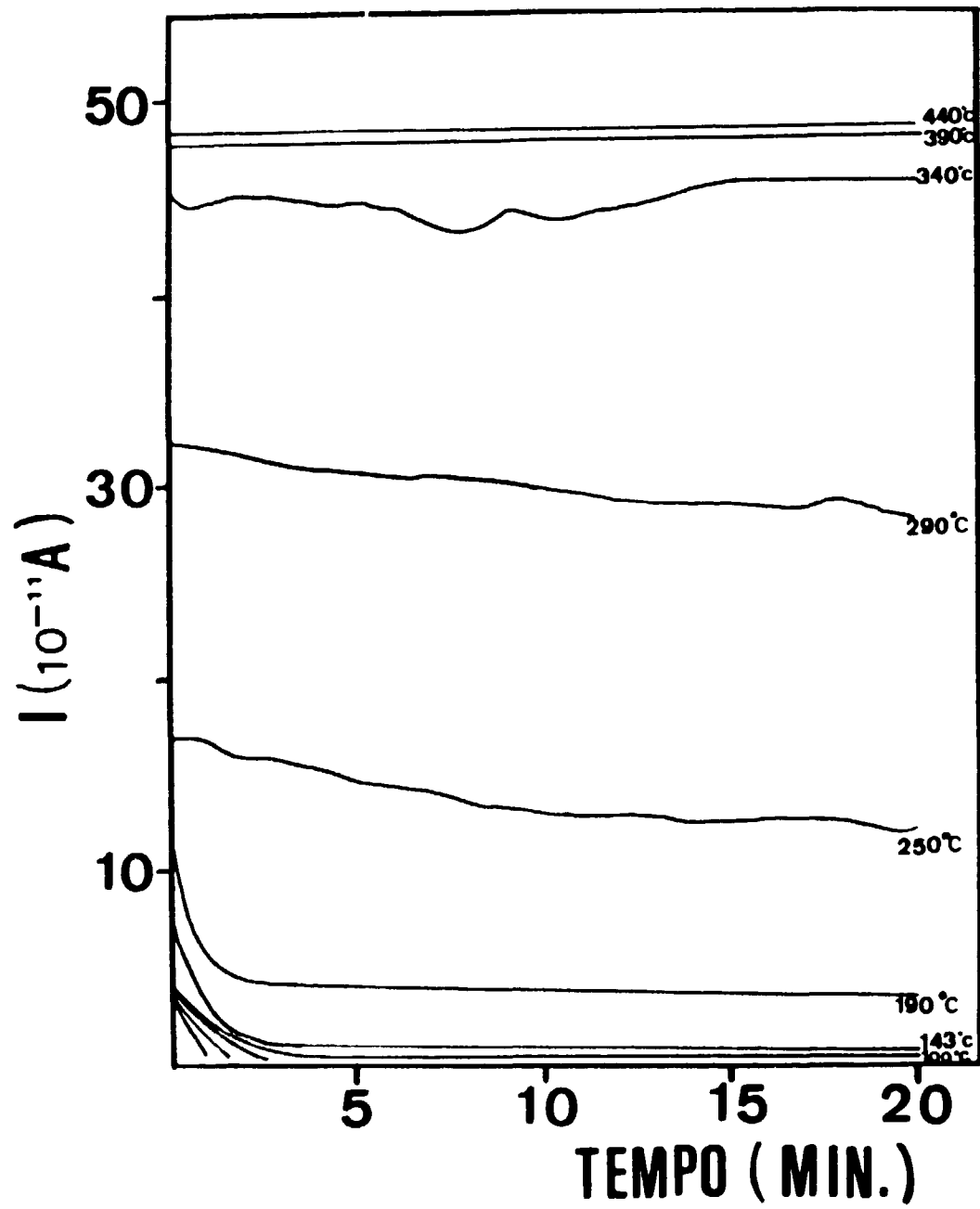


Figura 3.37 – Correntes de Carga em função do tempo para amostras de BeO Thermalox 995 submetidas a 50 V e à diferentes temperaturas.

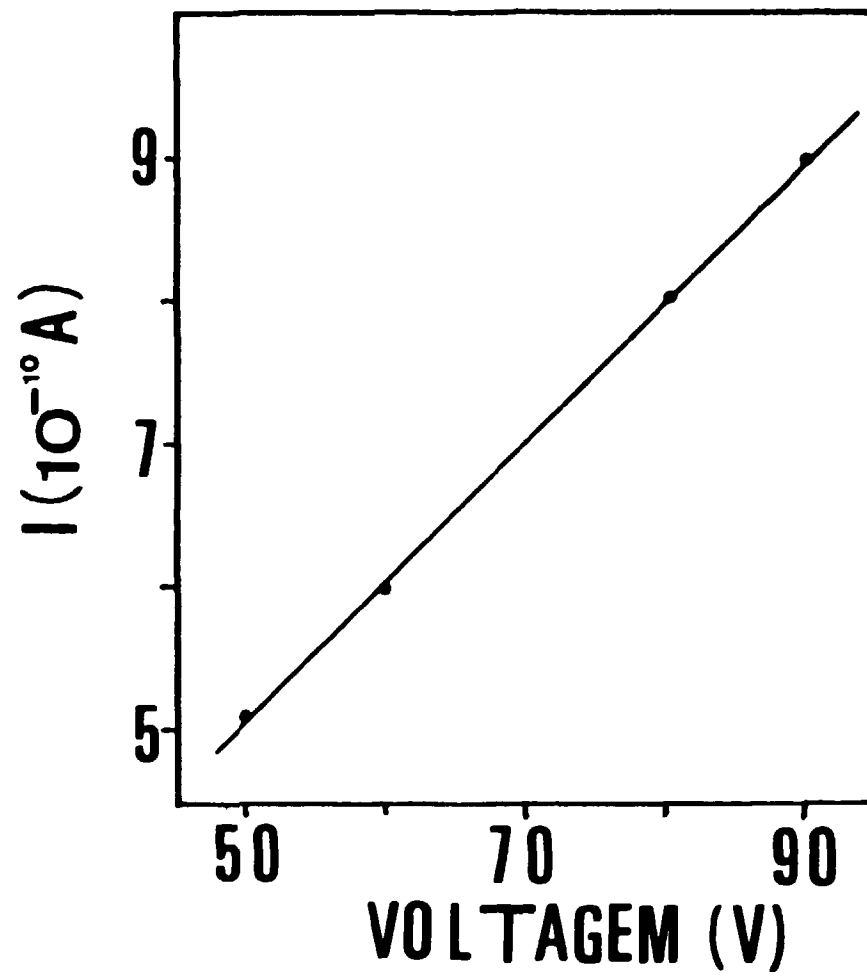


Figura 3.38 - Corrente de Carga em função da voltagem externa aplicada em amostras de BeO Thermalox 995 à 390°C.

causada pela polarização do material de acordo com os seguintes mecanismos possíveis: 1) orientação de complexos com característica dipolar; 2) migração de portadores de carga por distâncias microscópicas com posterior armadilhamento e 3) formação de cargas espaciais.

Sabemos que esses mecanismos de polarização dependem da temperatura e que as polarizações atômica e eletrônica nesta região são independentes da temperatura, caracterizadas por um tempo de relaxação muito pequeno. Essa característica dificulta o registro desse tipo de relaxação pois exige uma constante de tempo do sistema bastante pequena. Posteriormente, McKeever e Hughes⁽⁴⁵⁾ incluem os mecanismos propostos por Gross na componente transiente de corrente, após a verificação tanto da polarização uniforme de volume quanto de cargas espaciais.

Os resultados obtidos neste trabalho mostram uma componente transiente de corrente dependente da temperatura o que sugere o relacionamento com a relaxação de defeitos responsáveis pela polarização induzida, já tratado nas seções anteriores.

Para explicar a componente estacionária, Gross propôs a existência de uma corrente de condução através da interface eletrodo-dielétrico, causada pela injeção de portadores de cargas dos eletrodos para a superfície do dielétrico.

A injeção de portadores de carga no dielétrico pode ser confirmada pelo método proposto por Jonscher e Careem⁽³⁵⁾ por meio do fenômeno de "crossing over" onde a corrente de carga é menor que a corrente de descarga para tempos curtos, acontecendo o contrário para tempos longos.

Esse método não pode ser utilizado com nossos resultados, visto que uma das condições impostas é a de baixas temperaturas.

Para que haja uma injeção de cargas no dielétrico deverá haver um rompimento do dielétrico e que depende da temperatura. Mas um processo desse tipo tende a cessar quando as condições que o propiciam deixarem de existir, como por exemplo, quando o alto campo elétrico interno sofrer uma redução abaixo de um valor crítico estabelecido pelas homocargas. Por outro lado, a ausência de eletrodos bloqueantes provoca um transporte de portadores de carga através do material, responsável pela condutividade elétrica do material e dessa forma relacionado com a componente estacionária de corrente.

Não excluimos a possibilidade de injeção de portadores de carga, mas acreditamos ser esse um processo não estacionário ao contrário do que exige a componente de corrente estacionária. De fato, a injeção de portadores de carga pode provocar uma alteração na corrente estacionária como proposto no caso de cerâmicas de TiO_2 ⁽⁵⁾, onde se supõe a injeção de elétrons por um dos eletrodos com posterior armadilhamento em vacâncias formadas simultaneamente com as cargas espaciais, mas esse processo não é estacionário.

b - Condutividade Elétrica

A Condutividade Elétrica das amostras (σ) foi calculada a partir dos valores de corrente (I) tomados após 30 min da aplicação da voltagem externa (V) por meio da equação

$$\sigma = \frac{L \cdot I}{A \cdot V} \quad (24)$$

onde

L é a espessura da amostra e

A a área de contacto eletrodo amostra.

O gráfico $\log T \times 1/T$ para quatro tipos diferentes de amostras de BeO é apresentado na Figura 3.39 onde as curvas 1 e 2 referem-se aos resultados obtidos com amostras Thermalox 995 e 999, a curva 3 ao Berlox K-150 e a curva 4 ao monocristal. Os pontos experimentais foram ajustados graficamente por retas. Pode-se notar duas regiões distintas, com retas de diferentes inclinações. Acima de 100°C (região III) o coeficiente angular das retas é maior comparado ao das retas referentes à região abaixo de 100°C (região III'); esse fato indica um aumento da energia de ativação térmica de movimento. Convém salientar que o espalhamento dos resultados é maior na região III'.

Para o cálculo dessa energia, deve ser considerado que nessa região de temperaturas a criação térmica de defeitos intrínsecos (Schottky ou Frenkel) é desprezível, quando comparada com a de defeitos pontiformes extrínsecos ou eletrônicos.

De fato, nesse caso podemos desprezar a energia de formação de defeitos intrínsecos na expressão que relaciona a condutividade com a temperatura (V. Capítulo I).

Com base nessas observações, a energia de ativação térmica do movimento dos portadores de carga E_{mi} foi calculada a partir dos coeficientes angulares θ_i das retas ajustadas no gráfico $\log T \times 1/T$ (V. Figura 3.39), de acordo com a expressão

$$E_{mi} = - \frac{K \theta_i}{0,43429} \quad (25)$$

onde K é a constante de Boltzmann.

Os resultados estão tabelados abaixo (Tabela VIII)

Tabela VIII

Energias de Ativação Térmica de Movimento de Portadores de Carga na Região $T > 100^\circ\text{C}(E_{m1})$ e $T < 100^\circ\text{C}(E_{m2})$

Amostra BeO	E_{m1} (eV)	E_{m2} (eV)
Thermalox 995	0,51	0,16
Thermalox 999	0,81	0,24
Berlox K-150	0,57	0,23
Monocristal	0,69	0,39

c - Mecanismos de Condução

Os trabalhos sobre mecanismos responsáveis pela condutividade no BeO estão principalmente relacionados com a auto-difusão de íons acima de 800°C , como exposto a seguir.

Austermann⁽³⁾ mostrou que íons de Be^{2+} se autodifundem via mecanismos de vacâncias catiônicas em BeO. Além disso, observou um aumento do coeficiente de difusão relacionado ao aumento de impurezas aliovalentes na rede cristalina. No entanto, vacâncias catiônicas tendem a se associar com íons aliovalentes impedindo que tais vacâncias participem da difusão de íons de Be^{2+} . Outra possibilidade que, em conjunto com essa, reflete num aumento da energia de ativação térmica de movimento, é a de precipitação de impurezas. É sugerido que os contornos de grão não são caminhos

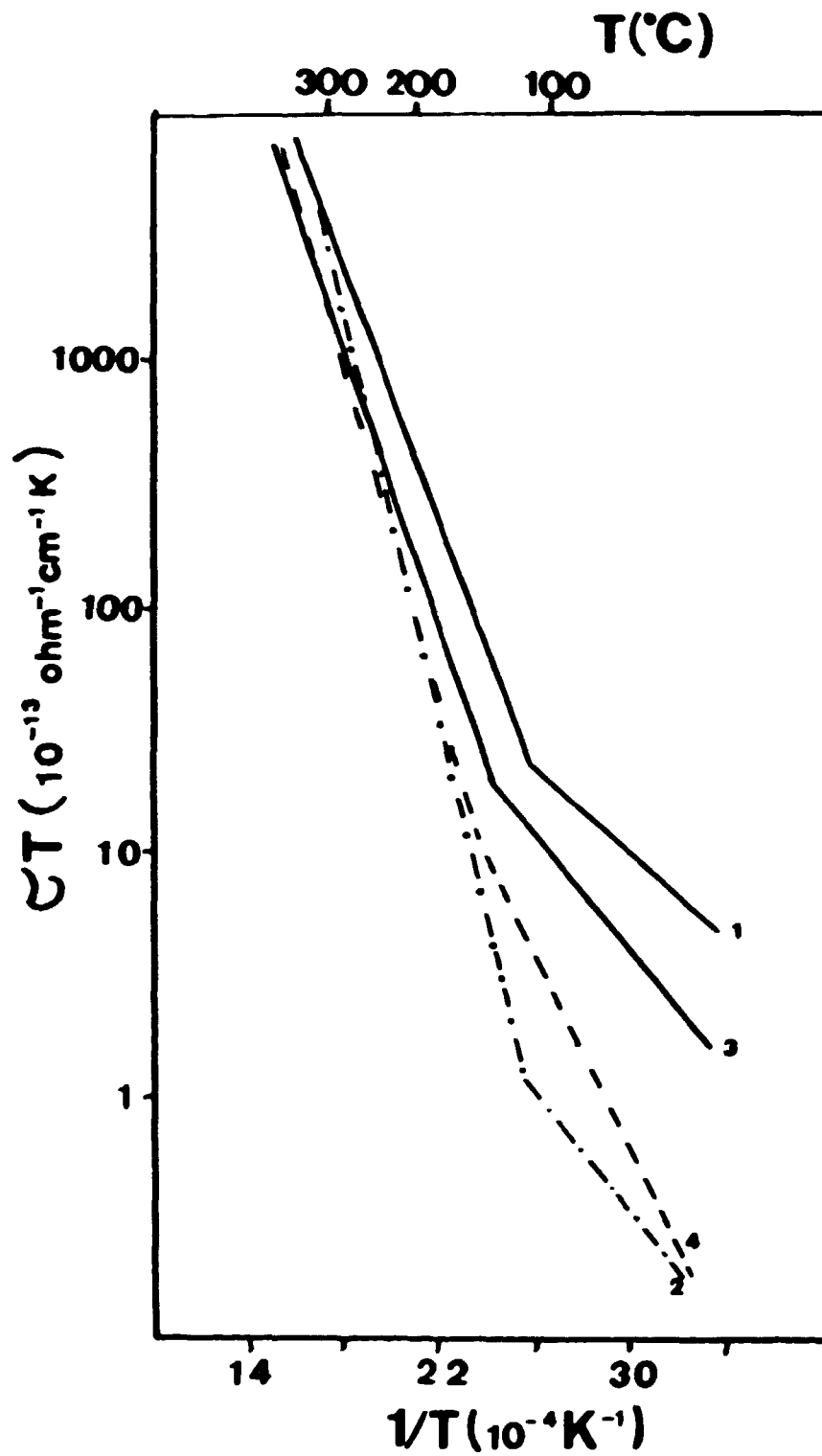


Figura 3.30 - Condutividade Elétrica em função da temperatura de amostras de BeO: (1) Thermalox 995; (2) Thermalox 999; (3) Berlox K-150; (4) Monocristal.

significativos na difusão catiônica mas estão provavelmente relacionados à difusão aniônica, no presente caso de íons de oxigênio.

Desde que a difusão de íons de Be^{2+} e O^{2-} se processam por meio de diferentes mecanismos, acredita-se que a mobilidade dos cátions seja influenciada principalmente pela concentração de impurezas presentes, enquanto que o transporte de ânions seja sensível ao tamanho médio de grãos, se a sua difusão via contornos de grão for dominante. A condutividade elétrica de amostras policristalinas de BeO com diferentes tamanhos médios de grão, foi medida entre 800°C e 1200°C , usando a técnica dc em conjunto com o coeficiente de difusão entre 1100°C e 1800°C ⁽¹⁰⁾.

Sabendo que o coeficiente de auto-difusão de ânions é pelo menos duas ordens de grandeza menor que o de cátions, foi proposto que os desvios encontrados nos resultados obtidos em relação à difusão através do volume, são causados por transporte simultâneo de matéria ao longo dos contornos de grão. Notou-se que a contribuição relativa de cada mecanismo é essencialmente dependente do tamanho médio de grão. O coeficiente de difusão, calculado a partir da relação de Nernst-Einstein, mostrou boa concordância com os resultados obtidos por outras técnicas acima de 1100°C , confirmando a hipótese de que a condutividade elétrica do BeO é de natureza iônica pelo menos nessa faixa de temperaturas, já que não há resultados de coeficiente de difusão de cátions abaixo de 1100°C , não podendo portanto ser confirmado esse mecanismo.

A energia de ativação térmica calculada por De Bruin apresentou dois valores distintos: acima de 1100°C igual a 2,5 eV e entre 800°C e 1100°C o valor de 0,69 eV. Esse último valor é da mesma ordem de grandeza dos valores calculados nesse trabalho (V. Tabela VIII), indicando a possibilidade do envolvimento dos mesmos mecanismos.

Para temperaturas acima de 1100°C conclui-se que a energia de ativação térmica calculada a partir da condutividade não inclui a energia de formação de vacâncias. Por outro lado, para temperaturas abaixo de 1100°C , o transporte de carga se processa via uma segunda fase através dos contornos de grão superpondo-se às contribuições do mecanismo de difusão iônica via vacâncias. O transporte de matéria via contornos de grão não deve apresentar uma energia de ativação muito diferente da calculada para a difusão volumétrica e é muito importante em amostras policristalinas.

No entanto, existem ainda alguns pesquisadores que discordam desse mecanismo.

Cline e NewKirk⁽¹⁴⁾ efetuaram medidas de condutividade elétrica em amostras de BeO entre 1100°C e 1800°C e observaram um aumento da condutividade com o aumento da concentração de alumínio presente nas amostras. Além disso, notaram que a condutividade é independente da pressão parcial de oxigênio, o que excluiu a possibilidade de participação de portadores de carga resultantes de desvio estequiométrico.

Como a difusão de íons de Be^{2+} se dá principalmente via mecanismo de vacância, sugeriu-se que a formação de defeitos puntiformes é controlada pela substituição de dois íons Be^{2+} por dois íons Al^{3+} acompanhada pela formação de uma vacância de Be^{2+} para se manter a neutralidade elétrica do cristal. O gráfico da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura absoluta, apresenta duas regiões com energias de ativação térmica distintas. Para a região de temperaturas mais altas (região II) foi determinada uma energia de ativação térmica de 2,8 eV independentemente da concentração de impurezas. Para a região de temperaturas mais baixas, foi calculada uma energia de ativação térmica maior e que depende da concentração de impurezas. Resultados idênticos foram obtidos com amostras monocristalinas observando-se um transporte de carga 2,7 vezes maior na direção do eixo cristalográfico a.

Conclui-se que o BeO é um condutor iônico, pelo menos entre 1200°C e 1800°C , com valores de condutividade e de energia de ativação térmica com grandes variações entre os resultados publicados por diversos pesquisadores, e que as impurezas aliovalentes são muito importantes na criação de defeitos responsáveis pela condutividade iônica.

Não foi possível ainda observar a condutividade iônica na região intrínseca (região I) nestes materiais pois se necessitaria de materiais com maior grau de pureza e medidas a temperaturas muito altas (próximas à do ponto de fusão).

Cline e NewKirk concluem que a criação de defeitos pela variação da pressão parcial de oxigênio não é um processo importante relacionado com a condutividade, que o mecanismo de transporte via contornos de grão não é importante no transporte catiônico, que o portador de carga móvel é o íon Be^{2+} e que o aumento da energia de ativação térmica na região de temperaturas mais baixas está relacionado principalmente mais com a precipitação de impurezas do que com a formação de complexos i-v.

Outros pesquisadores confirmam o resultado obtido por Cline e NewKirk quanto ao aumento da condutividade com o aumento da concentração de Alumínio, mas verificam uma diminuição da condutividade com o aumento da concentração de Lítio⁽¹⁵⁾. O aumento da energia de ativação térmica, também observado na região de temperaturas mais baixas, é explicado com a formação de complexos i-v, os quais diminuem a concentração de vacâncias capazes de se moverem através do cristal. Poderia também haver a precipitação de impurezas; no entanto, uma distinção entre esses dois processos é muito difícil.

O aumento da energia de ativação térmica de 2,7 eV para 4,0 eV na região III sugere que a mudança do comportamento da condutividade está mais relacionada com a alumina do que com a sílica. Geralmente encontra-se um aumento da difusão para temperaturas mais baixas que as da região extrínseca por causa da difusão via contornos de grão.

As medidas de condutividade efetuadas neste trabalho estão numa região de temperaturas onde deve-se ter complexos i-v e agregados de impurezas, de acordo com o exposto até agora. A energia de ativação térmica de movimento entre 100°C e 400°C é da mesma ordem de grandeza do resultado obtido por De Bruin entre 800°C e 1100°C, o que sugere que o mecanismo de transporte de carga via contorno de grão deve contribuir na condutividade. De fato, observa-se um aumento de energia de ativação térmica para a amostra monocristalina em relação à amostra Thermalox 995, mas, em relação à amostra Thermalox mais pura, a energia de ativação térmica calculada para a amostra monocristalina é menor.

Analisando-se a concentração de Silício presente nas amostras, verificamos que a energia de ativação térmica aumenta com a diminuição na concentração de Silício. Supondo que íons de Si^{4+} substituam íons de Be^{2+} provocando a criação de uma vacância de Be^{2+} , e levando em conta que a migração de íons de Be^{2+} é via mecanismo de vacância, torna-se óbvio o aumento da condutividade em função do aumento de Silício; no entanto, não explica as diferenças na energia de ativação. Além disso, deve-se levar em conta a formação de complexos $\text{Si}^{4+} - V_{\text{Be}}$ que diminui a concentração de vacâncias móveis.

No entanto, sabe-se que quanto maior a concentração de impurezas, maior a probabilidade de se encontrar precipitados e, no caso, é possível encontrar-se fases vítreas contendo compostos de Si (SiO_2 por exemplo) preenchendo os poros de materiais cerâmicos.

É conhecido, no caso de materiais multifásicos, que o aumento da condutividade está relacionado com fases vítreas⁽³⁸⁾. No caso dos poros conterem: 1) fases gasosas, teremos uma condutividade baixa; 2) semi-condutores, teremos uma condutividade apreciável; 3) fases vítreas, uma condutividade apreciável com o aumento da temperatura e 4) cristais isolantes, uma condutividade baixa. Para materiais óxidos há uma tendência na formação de uma fase vítrea contendo silicato preenchendo os poros. A condutividade resultante dependerá então dos valores relativos da condutividade das fases individuais. Podemos tratar o sistema como um sistema de duas fases. À temperatura ambiente a condutividade de ambas as fases é pequena. Quando a temperatura é aumentada, a condutividade da fase vítrea aumenta e torna-se substancialmente maior que a condutividade da fase cristalina do óxido.

Amostras contendo menor concentração de Silício, apresentarão menores quantidades de fase vítrea e portanto menor condutividade.

Deve ser levado em conta que ainda que, embora em menores concentrações, as amostras contêm Sódio.

Sabe-se que em sistemas $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$, a condutividade aumenta com o aumento da concentração de íons de Sódio. Isto está relacionado com a quebra da polimerização do SiO_2 , deixando íons de Na^+ livres no material.

A substituição de Al_2O_3 por SiO_2 em sistemas $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ promove o aumento da condutividade, acompanhado por uma diminuição na energia de ativação térmica.

De fato, levando-se em conta as discrepâncias dos resultados obtidos por diversos pesquisadores quanto à condutividade elétrica e o coeficiente de difusão entre 800°C e 1800°C , e a possibilidade do envolvimento de um outro mecanismo de difusão além da condução iônica via vacâncias, acreditamos que o transporte de portadores de carga via fases vítreas é importante para amostras cerâmicas de BeO , e não contradizem os resultados obtidos por Austerman, Cline NewKirk, que não admitem o transporte catiônico via contornos de grão.

A não detecção do transiente de corrente quando a temperatura da amostra é próxima de 350°C , deve-se provavelmente ao aumento da mobilidade dos íons com o aumento da temperatura, ocasionando um aumento na condutividade calculada a partir da componente estacionária de corrente.

Convém salientar que acima de 350°C , embora a corrente de carga seja praticamente constante, há um pequeno aumento da corrente em função do tempo de aplicação da voltagem externa. Esse efeito pode ser explicado pelo modelo proposto para amostras cerâmicas de TiO_2 ⁽⁵⁾, supondo-se a formação de cargas espaciais com posterior armadilhamento de elétrons injetados dos eletrodos.

CAPÍTULO IV

IV – CONCLUSÕES

A análise dos resultados de medidas de Correntes Termicamente Estimuladas entre 300 K e 800 K em Óxido de Berílio fornecem as seguintes principais conclusões:

- existem pelo menos dois tipos de polarização elétrica em amostras de BeO : Uma polarização volumétrica uniforme e uma devida à formação de cargas espaciais; a destruição térmica dessas polarizações é responsável pelas Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas;
- a predominância de cargas espaciais depende fortemente das condições de polarização e das dimensões das amostras;
- a especificação das propriedades microestruturais é muito importante na caracterização dos mecanismos de polarização em amostras cerâmicas, principalmente quanto às fases e o tamanho médio de grão;
- a destruição térmica parcial da polarização volumétrica uniforme indica que os defeitos responsáveis pela polarização estão distribuídos em diferentes níveis de energia com

valores próximos; esses níveis de energia podem estar relacionados com a distribuição dos tamanhos médios de grãos;

- um único tratamento térmico não é suficiente para promover uma homogeneização nas amostras no que se refere ao comportamento dos defeitos que dão origem aos espectros CDTE;
- a presença de Silício é importante no mecanismo de polarização elétrica das amostras de BeO Brush Thermalox;
- as modificações no espectro CDTE, de amostras cerâmicas de BeO submetidas a tratamentos térmicos, estão relacionadas às mudanças nos compostos de Silício, como observado após a formação de fenacite; tais mudanças devem causar a alteração da concentração de portadores de carga (V_{Be}) capazes de migrar através do cristal e de ser bloqueados em contornos de grão;
- íons de Al^{3+} , substitucionais de Be^{2+} na rede do BeO, participam do mecanismo de polarização de amostras cerâmicas de Óxido de Berílio Brush Thermalox na forma de centros de captura eletrônica e estão também relacionados com a concentração de vacâncias catiônicas;
- a formação de cargas espaciais está relacionada com a condução de portadores de carga através dos compostos que preenchem os poros, e que possibilita uma distribuição desses portadores próxima aos eletrodos;
- a componente transiente da corrente de carga em condições isotérmicas, está relacionada com a relaxação de defeitos responsáveis pela polarização elétrica;
- medidas de Correntes de Polarização Termicamente Estimuladas não são convenientes para o estudo dos mecanismos de polarização em amostras cerâmicas de BeO entre 300 K e 800 K, por causa da condutividade elétrica desse material;
- o valor da energia de ativação térmica de movimento, calculado a partir da condutividade elétrica na faixa entre 100°C e 400°C, indica a possibilidade do transporte de carga via contornos de grão;
- quanto maior a concentração de Silício em amostras de BeO Brush Thermalox e Berlox, maior a condutividade iônica do material, o que indica um envolvimento das fases vítreas na condução elétrica;
- o transporte de portadores de carga através das fases que compõem as amostras cerâmicas, explica os resultados obtidos sem contradizer os pesquisadores que não admitem a condução via contornos de grão;
- a comparação entre os resultados de amostras cerâmicas e do monocristal, mostram que a condutividade em cerâmicas está principalmente relacionada com as fases que preenchem os poros, e que os contornos de grão são superfícies bloqueantes.

APÊNDICE

A expressão deduzida por Bucci e Fieschi para a Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada (V. Capítulo I) é

$$i_D(T) = \frac{Q_0}{\tau(T)} \exp - \frac{F(T,E)}{b \tau_0} \quad (A1)$$

onde

$$F(T,E) = \int_{T_0}^T \exp(-E/KT') dT' \quad (A2)$$

No cálculo da energia de ativação térmica E pelo método da subida inicial, usa-se a aproximação

$$i_D(T) = \frac{Q_0}{\tau(T)} \quad (A3)$$

Verificou-se que valores relativos de corrente na parte ascendente de uma curva de relaxação típica, podem ser usados na aproximação dada pela Eq. (A3). Foram calculados os desvios relativos entre os valores de $i_D(T)$ dados pelas Eq. (A1) e Eq. (A3). Os valores de energia de ativação térmica e tempo de relaxação fundamental usados foram 0,65 eV e 4×10^{-4} s, respectivamente, que são os parâmetros de relaxação da reorientação de complexos do tipo Sr^{2+} - vacância catiônica em cristais de KBr.Sr, que apresentam uma banda de relaxação entre 170 K e 300 K⁽⁵¹⁾.

A função F(T,E) é calculada a partir da aproximação de Squire⁽⁶²⁾:

$$F(T,E) = T \exp(-X) ((X + C_1) / (X^2 + C_2X + C_3)) \quad (A4)$$

onde

$$X = E/KT, C_1 = 3,0396, C_2 = 5,0364 \text{ e } C_3 = 4,1916$$

O desvio relativo dos valores de $i_D(T)$ aumenta com o aumento da amplitude de corrente atingindo um valor de $\sim 100\%$ para a amplitude máxima de corrente.

A escolha de valores de corrente menores que 1/3 da amplitude máxima de corrente, onde o erro relativo é menor que 15%, permite o cálculo da energia de ativação térmica pelo método da subida inicial usando a Eq. (A3) obtendo-se o mesmo valor que o obtido por meio de outros métodos mais precisos.

ABSTRACT

Thermally Stimulated Polarization Depolarization Currents (TSPC-TSDC) have been measured in ceramic Beryllium Oxide in the temperature range RT-800 K. Specimens dc biased above RT show a Thermoelectret behaviour at RT. The thermal destruction of the thermoelectret state gives rise to a TSDC spectrum with at least three current maxima.

Two contributions to the induced polarization are found: one volumetric uniform and another due to space charge formation. These polarizations are related to the impurity content (mainly Si and Al) as well as to the microstructure (average grain size, grain boundary distribution, pore distribution, glassy phases) of the ceramic specimens.

Some mechanisms, based on AV^{3+} - compensating vacancies and charge carriers transport via grain boundaries (through pore filling glassy phases) are proposed to explain the observed TSDC Spectra and the electrical conductivity results.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

1. ARMSTRONG, R. D.; DICKINSON, T.; WILLIS, P. M. The A. C. impedance of powdered and sintered solid ionic conductors. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 53:389-405, 1974.
2. AUSTERMAN, S. B. Comunicação Pessoal.
3. AUSTERMAN, S. B. Self-diffusion in beryllium oxide. *J. nucl. Mater.*, 14:248-57, 1964.
4. AUSTERMAN, S. B.; BERLINCOURT, D. A.; KRUEGER, H. H. A. Polar properties of BeO single crystals. *J. appl. Phys.*, 34(2):339-41, Feb. 1963.
5. BADIANT, L.; GUBANSKI, S. M.; LEWIS, T. J. Anomalous conduction and ageing effects in rutile (TiO_2) ceramics. *J. Phys., D: Applied Physics*, 10:2513-23, 1977.
6. BAUERLE, J. E. Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method. *J. Physics Chem. Solids*, 30:2657-70, 1969.
7. BECKER, K. & ROBINSON, E. M. Integrating dosimetry by thermally stimulated exoelectron (After-) emission. *High Phys.*, 15:463-6, 1968.
8. BECKER, K.; CHEKA, J. S.; OBERHOFER, M. Thermally stimulated exoelectron emission, thermoluminescence, and impurities in LiF and BeO. *High Phys.*, 19:391-403, Sep. 1970.
9. BLACK, A. R.; MUCCILLO, R.; WATANABE, S. *Proceedings of the international symposium on electrets and dielectrics*. sem local, Academia Brasileira de Ciências, 1977.
10. BRUIN, H. J. de; WATSON, G. M.; BLOOD, C. M. Cation self-diffusion and electrical conductivity in polycrystalline beryllium oxide. *J. appl. Phys.*, 37(12):4543-9, Nov. 1966.
11. BUCCI, C. & FIESCHI, R. Ionic thermoconductivity. Method for the investigation of polarization in insulators. *Phys. Rev. Lett.*, 12(1):16-9, Jan. 1964.

(*) As referências bibliográficas relativas a documentos localizados pelo IPEN foram revistas e enquadradas na NB 66 da ABNT.

12. BUCCI, C.; FIESCHI, R.; GUIDI, G. Ionic thermocurrents in dielectrics. *Phys. Rev.*, 148(2):816-23, Aug. 1966.
13. CAMPOS, L. L. *Correntes de despolarização termicamente estimuladas em ThO₂*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, abr. 1979. (Dissertação de mestrado. Instituto de Energia Atomica). (IEA-DT 110).
14. CLINE, C. F. & NEWKIRK, H. W. Electrical transport processes in beryllium oxide. *J. chem. Phys.*, 49(8):3496-504, Oct. 1968.
15. CONDIT, R. H. & HASHIMOTO, Y. Self-diffusion of beryllium in polycrystalline beryllium oxide. *J. Am. Ceram. Soc.*, 50:425-32, Aug. 1967.
16. CRASE, K. W. & GAMMAGE, R. B. Improvements in the use of ceramic BeO for TLD. *HiTh Phys.*, 29:739-46, Nov. 1975.
17. CRAWFORD JR., J. H. & SLIFKIN, L. M. The structure of defects in solids. *A. Rev. Mater. Sci.*, 1:139-64, 1971.
18. DUVARNEY, R. C. & GARRISON, A. K. An EPR ENDOR study of the [Li]⁰ center in crystalline and ceramic BeO. *Phys. Status Solidi, A.*, 42:609-19, 1977.
19. DUVARNEY, R. C.; GARRISON, A. K.; HAREM, S. B. Electron paramagnetic resonance study of Al²⁺ in BeO. *Phys. Status Solidi, B.*, 45:259-64, 1971.
20. GAMMAGE, R. B. & CHEKA, J. S. Bank of calibrated BeO ceramic dosimeters for TSEE and TL. *HiTh Phys.*, 30(3):311-3, Mar. 1976.
21. GAMMAGE, R. B. & CHEKA, J. S. *Reference bank of exoelectron dosimeters*. sem local, editor, 1977. (IAEA-SM-222/46; CONF-771209-5).
22. GAMMAGE, R. B.; CRASE, K. W.; BECKER, K. Role of silicon activator in exoelectron emission from BeO. *HiTh Phys.*, 22:57-63, Jan. 1972.
23. GAMMAGE, R. B.; SIMPKIN, D. J.; GARRISON, A. K. Dependence of thermoluminescence and exoelectron emission on the ceramic character of BeO. *Radiat. Eff.*, 29(3):171-6, 1976.
24. GIRIFALCO, L. A. *Atomic migration in crystals*. sem local, Blaisdell, 1964.
25. GROSS, B. The electret. *Endeavour*, 30(111):115-9, Sep. 1971.
26. GROSS, B. Experiments on electrets. *Phys. Rev.*, 66(1/2):26-8, Jul. 1944.
27. GROSS, B. *J. chem. Phys.*, 17:866, 1949.
28. GROSS, B. & DENARD, L. F. On permanent charges in solid dielectrics. I. Dielectric absorption and temperature effects in carnauba wax. *Phys. Rev.*, 67(7/8):253-9, Apr. 1945.
29. GROSS, B. & MORAES, R. J. de Polarization of the electret. *J. chem. Phys.*, 37(4):710-3, Aug. 1962.
30. HARPER, M. W. & THOMAS, B. Thermally stimulated current in tissue-equivalent materials for radiation dosimetry: a preliminary assessment. *Physics med. Biol.*, 18(3):409-20, 1973.

31. HOBZOVA, L. & SPURNY, Z. Rapid measurements of sintered BeO discs. *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 22(5):319-23, 1975.
32. HOOPER, A. A study of the electrical properties of single crystal and polycrystalline β -alumina using complex plane analysis. *J. Phys. D: Applied Physics*, 10:1487-96, 1977.
33. JARZEBSKI, Z. M. *Oxide semiconductors*. sem local, Pergamon, 1973.
34. JEFFREY, G. A.; PARRY, G. S.; MOZZI, R. L. Study of the wurtzite-type binary compounds. I. Structures of aluminium nitride and beryllium oxide. *J. chem. Phys.*, 25(5):1024-31, Nov. 1956.
35. JONSCHER, A. K. & CAREEM, M. A. Non-linearity of dielectric behaviour as evidence of space charge. *Phys. Lett.*, 55A(4):257-9, Dec. 1975.
36. KAUZMAN, W. Dielectric relaxation as a chemical rate process. *Rev. mod. Phys.*, 14:12-44, Jan. 1942.
37. KESSLER, A. In: SMITH, M., editor. *Proceedings of the symposium on thermal and photostimulated currents in insulators*. sem local, Electrochemical Society, 1975.
38. KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMAN, R. *Introduction to ceramics*. New York, N. Y., Wiley, 1976.
39. KIRK, D. L. & INNES, R. M. An evaluation of the ITC technique in monitoring the relaxation behaviour of impurity-vacancy dipoles in monocrystalline sodium chloride. *J. Phys., C: Solid State Physics*, 11(6):1105-21, Mar. 1978.
40. KITTEL, C. *Introduction to solid state physics*. 4. ed. New York, N. Y., Wiley, 1971.
41. KOFSTAD, P. *Nonstoichiometry, diffusion, and electrical conductivity in binary metal oxides*. New York, N. Y., Wiley 1972. (Wiley series on the science and technology of materials).
42. LAGUES, M. Electrets, those multipurpose transducers. *La Recherche*, 7(71):862-5, Oct. 1976.
43. LAKOSI, L.; SZABO, P. P.; MAKRA, S. *BeO as a thermoluminescent dosimeter*. Budapest, Hungarian Academy of Science, Jan. 1975. (KFKI-75-10).
44. LEWIS, D. *Ceram. Bull.*, 57:434, 1978.
45. McKEEVER, S. W. S. & HUGHES, D. M. Low temperature space charge polarization in alkali halide crystals. *J. Physics Chem. Solids*, 39:211-9, 1978.
46. McKEEVER, S. W. S. & HUGHES, D. M. Thermally stimulated currents in dielectrics. *J. Phys., D: Applied Physics*, 8:1520-9, 1975.
47. MANIFACIER, J. C.; GASLOT, J.; PAROT, P.; FILLARD, J. P. A comment on thermally stimulated polarisation currents. *J. Phys., C: Solid State Physics*, 11(5):1011-5, Mar. 1978.
48. MORENO Y MORENO, A.; CHEKA, J. S.; NAGPAL, J. S.; GAMMAGE, R. B.; BECKER, K. Further studies on TSEE activators in BeO. *Revta mex. Fis.*, 21:123-38, 1972.
49. MUCCILLO, R. & BLAK, A. R. Thermoelectret properties of BeO. *J. nucl. Mater.*, 61:66-70, 1976
50. MUCCILLO, R. & CAMPOS, L. L. (A ser publica \tilde{a} o).

51. MUCCILLO, R. & ROLF, J. Effect of irradiation on impurity-vacancy dipoles in KBr crystals doped with strontium. *Phys. Status Solidi, B*, 61:579-87, 1974.
52. MURTHY, K. B. S.; SUNTA, C. M.; KHATRI, D. T.; SOMAN, S. D. Sensitisation of thermally stimulated exo-electron emission and thermoluminescence of BaO discs. *J. Phys., D: Applied Physics*, 11(4):561-5, Mar. 1978.
53. NEDETZKA, T.; REICHLER, M.; MAYER, A.; VOGEL, H. Thermally stimulated depolarization. A method for measuring the dielectric properties of solid substances. *J. phys. Chem. (Washington)*, 74(13):2652-9, Jun. 1970.
54. PAMPUCH, R. *Ceramic materials: an introduction to their properties*. Amsterdam, Elsevier, 1976.
55. PERLMAN, M. M. & UNGER, S. Dielectric measurements using alternating currents and ionic thermocurrents. *J. appl. Phys.*, 45(6):2389-93, Jun. 1974.
56. PIGG, J. C.; GARRISON, A. K.; AUSTERMAN, S. B. Radiation damage in beryllium oxide single crystals. *J. nucl. Mater.*, 49:67-74, 1973/1974.
57. PINGUET, J. & MINN, S. C. *r. Acad. Sc. Paris*, 278:783, 1974.
58. PODGORSKAK, E. B. & MORAN, P. R. Dynamics of the ionic space-charge electret state in CaF₂. *Phys. Rev., B*, 8(7):3405-18, Oct. 1973.
59. PODGORSKAK, E. B. & MORAN, P. R. Radiation dosimetry by a new solid-state effect. *Science (Lancaster)*, 179(4071):380-2, Jan. 1973.
60. QUINTANA, P. & WEST, A. R. *J. Am. Ceram. Soc.*, 61:196, 1978.
61. SHALGAONKAR, C. S. & NARLIKAR, A. V. *J. Mater. Sci.*, 7:1465, 1972.
62. SQUIRE, W. A rational approximation to an integral appearing in glow curve theory. *J. Comput. Phys.*, 6:152-3, 1970.
63. STIEFBOLD, D. R. & HUGGINS, R. A. Influence of solute concentration on dipole reorientation kinetics in rare earth-doped calcium difluoride, *J. chem. Phys.*, 56(6):3173-5, Mar. 1972.
64. WEPEREN, W. van; LENTING, B. P. M.; BIJVANK, E. J. HARTOG, H. W. den. Effect of the Ce³⁺ concentration on the reorientation of dipoles in SrF₂:Ce³⁺. *Phys. Rev., B*, 16(6):2963-8, Sep. 1977.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Caixa Postal, 11 049 - Pinheiros
CEP 05508
01000 - São Paulo - SP

Telefone: 211-6011
Endereço Telegráfico - IPENUCLEAR
Telex - (011) 23592 - IPEN - BR