Lo conocido es finito, lo desconocido infinito; intelectualmente nos hallamos en un islote en medio de un océano inabarcable de inexplicabilidad. Nuestro cometido en cada generación es ganar un poco más de tierra.

T. H. Huxley

A mis padres,

Agradecimientos

Iniciar la redacción de estas líneas me llena doblemente de gozo. Por un lado, suponen la culminación de este trabajo, pues, aunque preceden al resto, son el fruto del último esfuerzo. Por otro lado, la reflexión previa que requieren, supone un nuevo motivo de alegría, ya que me ayudan a evocar las vivencias que han concluido en este punto.

Todo empezó en una conversación de pasillo, junto a la escalera principal de la Escola Universitària d'Enginyeria Tècnica Industrial de Terrassa. Allí, yo, un novel profesor contratado, tuve mi primera conversación con el Dr. Juan Belana Punseti. Desde entonces asumió la dirección de este trabajo, y quiero expresarle aquí mi sincero agradecimiento por la confianza que depositó en mí y por su generosa dedicación a dicha labor. El trabajo que entonces empecé ha sido desarrollado en el seno del grupo de *Propietats Elèctriques dels Materials Dielèctrics* de la UPC, que él dirige, y con cuyos miembros he compartido no sólo labores docentes y de investigación, sino también cursos, viajes y otros momentos gratos. Estoy en deuda con ellos: con el Sr. Emilio Menéndez por su participación en la realización de los montajes experimentales y su mantenimiento, y con los doctores J.C. Cañadas, J.A. Diego y J. Sellarès por su colaboración a lo largo de estos años. Espero que nuestro miembro más reciente, el Sr. Idalberto Tamayo, pueda disfrutar también del calor humano de todos ellos.

Quiero hacer mención de mi gratitud al Dr. J.L. Font, por su paciencia y por su inestimable ayuda con los programas de cálculo de esta tesis. Su deliciosa compañía y conversación han hecho más fácil y llevadero este largo viaje. También he de agradecer al Dr. R. Díaz–Calleja su ayuda en la realización e interpretación de las medidas de pérdidas dieléctricas.

Mi agradecimiento también para el Dr. A. Toureille del *Laboratorie d'Electrotechnique de Montpellier* por su acogida durante un corto periodo de tiempo en el seno de su grupo y su ayuda en la realización de las medidas de distribución de la carga mediante la técnica del escalón térmico. Gracias también al Dr. A. Joumha por su colaboración y al Dr. S. Agnel, quien dedicó parte de su tiempo a instruirme en el manejo de dicho dispositivo experimental.

Muchas personas más han contribuido a este trabajo, de manera más o menos explícita. Es cierto que todos aquéllos que se han interesado por él han ayudado en su desarrollo y, por ello, tienen mi reconocimiento. No todos ellos podrán quedar reflejados en estas líneas de una forma personalizada, ya que ha sido un largo periodo en el que he compartido

labores docentes con unos e investigadoras con otros, que al haber sido desarrolladas en el mismo centro resultan muy difíciles de separar. Así, quiero agradecer a los miembros de la Subsección del *Departament de Física i Enginyeria Nuclear* en la *Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Industrial de Terrassa* el haber creado un entorno agradable que ha facilitado mi vida durante estos años.

Finalmente, una mención especial a mis familiares y amigos, quienes, con un cariño incondicional, me han permitido que los compartiese con mi trabajo. Quiero hacerles saber que también, con su comprensión y paciencia, han hecho una contribución fundamental.

Terrassa, septiembre de 1999

Índice General

1 Introducción **1**

2 Espectroscopia dieléctrica **7**

2.1 Dieléctricos y aislantes 9

2.2 Polarización 9

2.2.1 Mecanismos de polarización 10

2.3 Respuesta dieléctrica 13

2.3.1 Función respuesta dieléctrica 14

2.3.2 Respuesta dieléctrica en el dominio de frecuencias 15

2.3.3 Pérdidas dieléctricas 16

2.3.4 Relaciones de Kramers-Krönig 18

2.3.5 Curva de dispersión de la permitividad eléctrica 18

2.4 DEA: Relajaciones dipolares 20

2.4.1 Modelo de Debye 21

2.4.2 Correcciones al modelo de Debye 23

2.5 Distribuciones de tiempos de relajación 26

2.5.1 Funciones de distribución simétricas 27

2.5.2 Distribuciones asimétricas 28

2.6 TSDC: Relajaciones dipolares 29

2.6.1 Introducción 29

2.6.2 Electretes 30
2.6.3 Formación de electretes 32
2.6.4 Corriente de despolarización termoestimulada debida a una relajación dipolar 34
2.6.5 Tiempo de relajación 36
2.6.6 Procesos distribuidos en tiempos de relajación y energías de activación 36
Bibliografía 38

3 La carga de espacio 41

3.1 Introducción 43
3.2 Conducción en aislantes 43
3.2.1 Los electrodos: contactos metal-aislante 43
3.2.2 Conducción intrínseca y extrínseca 46
3.3 Procesos limitados por la unión 50
3.3.1 Efecto Schottky 50
3.3.2 Emisión de campo desde el electrodo (Túnel) 51
3.4 Procesos limitados por el volumen 52
3.4.1 Conducción óhmica 52
3.4.2 Conducción limitada por la carga de espacio 53
3.4.3 Efecto Poole–Frenkel 54
3.4.4 Conducción iónica 55
3.4.5 Conducción por saltos entre estados localizados 56
3.5 Efecto de la carga de espacio en medidas de DEA 57
3.5.1 Relajación interfacial: efecto de Maxwell-Wagner 57
3.5.2 Influencia de la conductividad 59
3.5.3 El modelo de Coelho 60
3.6 TSDC debidas a carga de espacio iónica 66

3.6.1 TSDC en procesos interfaciales 68
3.7 TSDC de portadores electrónicos 68
3.7.1 Modelo de Müller 69
3.7.2 Modelo de Creswell y Perlman 70
3.8 Modelos cinéticos para corrientes TSDC 71
3.8.1 TSDC debida a trampas de electrones 72
3.8.2 TSDC debida a trampas para electrones y huecos 76
3.9 Determinación de la distribución de carga 78
3.9.1 Introducción 78
3.9.2 Métodos acústicos 79
3.9.3 Métodos térmicos 80
3.9.4 Otros métodos 82
Bibliografía 83

4 Consideraciones prácticas sobre las TSDC 87
4.1 Introducción 89
4.2 Determinación del origen de la corriente 91
4.3 Relajaciones distribuidas 94
4.4 Métodos de separación de picos 94
4.5 Métodos de polarización por ventanas térmicas 96
4.6 Evaluación de los parámetros de relajación 99
4.6.1 Métodos heurísticos 102
4.6.2 Método de la pendiente inicial 102
4.6.3 Método de Bucci 103
4.6.4 Métodos basados en la forma del pico 105
4.6.5 Método de la velocidad de calentamiento 106
4.6.6 Método del ajuste de curvas 107

4.7 Determinación del tipo de distribución 108
4.8 Ley de compensación 108
4.9 Relación entre medidas TSDC y DEA 110
4.9.1 Frecuencia equivalente de las medidas TSDC 110
4.9.2 Cálculo de la permitividad a partir de medidas TSDC 111
Bibliografía 112

5 Parte Experimental 117

5.1 El polimetacrilato de metilo 119
5.2 La polieterimida 122
5.3 Medidas de corrientes TSDC 124
5.3.1 Preparación de las muestras 124
5.3.2 Equipo de medida 125
5.3.3 Parámetros estudiados 127
5.4 Distribución de la carga 128
5.4.1 Preparación de las muestras 128
5.4.2 Dispositivo experimental 128
5.4.3 Tratamiento de los datos 128
5.5 Análisis eléctrico dinámico DEA 130
5.5.1 Preparación de las muestras 130
5.5.2 Equipo de medida 131
5.5.3 Tratamiento de los datos. El módulo eléctrico 131
5.6 Ajuste de los datos experimentales 132
5.6.1 Aplicación al modelo de Bucci y Fieschi 133
5.6.2 Aplicación al modelo de cinética de orden general 134
5.6.3 Aplicación al modelo de Coelho 134
Bibliografía 135

6 Estudio del PMMA por TSDC y TS combinados 139

6.1 Introducción 141

6.2 Medidas de TSDC 142

6.3 Distribución de la carga 149

6.4 Conclusiones 154

Bibliografía 154

7 La carga de espacio en el PMMA 157

7.1 Introducción 159

7.2 Aplicación de la técnica WP 160

7.2.1 Efecto de la anchura de la ventana de polarización 161

7.2.2 Efecto de la velocidad de enfriamiento 162

7.2.3 Interpretación de los resultados 163

7.2.4 Aplicación del modelo cinético de orden general 167

7.3 Efecto de la temperatura de polarización 169

7.4 Efecto del campo de polarización 176

7.5 Efecto del tiempo de polarización 182

7.6 Distribución de la carga 191

7.6.1 Introducción 191

7.6.2 Efecto del tiempo de polarización 194

7.6.3 Efecto de la tensión de polarización 195

7.7 Medidas de análisis dieléctrico 196

7.8 Conclusiones 201

Bibliografía 203

8 Relajación de carga de espacio en PEI 207

8.1 Introducción 209

8.2 Medidas TDSC sobre Ultem 1000 209
8.2.1 Electretes formados mediante polarización convencional 209
8.2.2 Electretes formados mediante polarización por ventanas 212
8.2.3 Efecto del campo de polarización 216
8.2.4 Medidas TSDC en circuito abierto 221
8.2.5 Energías de activación de las relajaciones 223
8.3 Comparación del Ultem 1000 y el Ultem 5000 226
8.3.1 Espectros de electretes formados convencionalmente 226
8.3.2 Electretes polarizados por ventanas 226
8.3.3 Energías de activación 228
8.4 La carga de espacio en medidas de DEA 229
8.4.1 Introducción 229
8.4.2 Medidas en Ultem 5000 234
8.4.3 Medidas en Ultem 1000 237
8.5 Conclusiones 242
Bibliografía 243

9 Conclusiones 245

Capítulo 1

Introducción

Una parte de nuestro progreso industrial está basado en el uso de materiales orgánicos poliméricos como aislantes y de los metales como conductores térmicos y eléctricos. Por ello, los avances técnicos están estrechamente ligados con el desarrollo de materiales con nuevas y mejores cualidades. En el caso de los polímeros usados en la Ingeniería Eléctrica y Electrónica, la demanda tecnológica no se reduce únicamente a su uso tradicional como elementos aislantes pasivos, sino que también se requiere su uso como conductores eléctricos y como componentes en dispositivos basados en sus propiedades eléctricas.

Las aplicaciones más notables de los aislantes poliméricos en dispositivos se basa en general en su capacidad de almacenamiento de carga y la estabilidad de ésta. Los polímeros aislantes muestran una gran estabilidad de la carga real atrapada en ellos en virtud de la baja movilidad de sus portadores. Estas buenas características eléctricas combinadas con sus buenas propiedades mecánicas, hacen de los polímeros materiales muy convenientes para la formación de electretes, es decir materiales que mantienen distribuciones de carga "casi permanente" cuyo campo eléctrico puede ser utilizado en aplicaciones.

El término carga de espacio identifica el estado eléctrico de un material, mal conductor, que mantiene una distribución de cargas eléctricas relativamente inmóviles. La descripción de la carga de espacio es de tipo macroscópico, mediante la función de distribución de carga, aunque es obvio que el comportamiento de la carga de espacio se halla regido en última instancia por procesos de tipo microscópico. Aunque algunos fenómenos asociados a la carga de espacio son conocidos desde la antigüedad, tradicionalmente se les ha considerado de una importancia marginal. En la actualidad, el creciente número de aplicaciones de los electretes en micrófonos, hidrófonos, xerografía, filtros, dosímetros para radiaciones ionizantes, etc, y el reconocimiento de la importancia de la carga de espacio en los fenómenos de envejecimiento y ruptura dieléctrica que limitan las prestaciones de los aislantes, han despertado un gran interés por el estudio de los procesos de creación, y relajación de la carga de espacio. Este interés se manifiesta mediante la creación de comités de carácter internacional como CIGRE (TF15–03), dedicado a los cables de alta potencia, y los comités técnicos del IEEE 32–13 y 32–4, dedicados a la investigación básica en la medida, caracterización y aplicaciones de estos fenómenos.

Este interés también se traduce en congresos dedicados al problema específico de la carga de espacio en aislantes sólidos. Recientemente (CSC'3, Tours, Junio de 1998) se ha puesto de manifiesto que el desarrollo industrial no sólo requiere de aislantes de altas prestaciones. La industria también reclama, en el caso de la carga de espacio, el desarrollo de estándares para la determinación de las prestaciones de los materiales empleados y procedimientos para la caracterización de estos materiales, ya que, en la actualidad, las medidas y procedimientos de los que se dispone muestran una gran dispersión de resultados.

Entre los fenómenos sobre los que la formación de carga de espacio en los materiales tiene efectos importantes tenemos:

- *La rigidez dieléctrica*

  La presencia de distribuciones de carga de espacio en el material modifica el valor del campo eléctrico local, de manera que en algunos puntos puede alcanzar valores muy elevados y favorecer los procesos de ruptura dieléctrica.

- *Las arborescencias*

  Las arborescencias son microcavidades que aparecen en los aisladores poliméricos sometidos a campos eléctricos elevados. Las arborescencias de agua resultan de la acción conjunta del agua absorbida en el material y del campo eléctrico. La formación de las mismas favorece la ruptura dieléctrica, de manera que limitan la vida del aislante. Entre estos procesos, la formación de carga de espacio y la formación de arborescencias, parece existir cierta sinergia: la carga de espacio induce campos locales muy elevados que favorecen la formación de arborescencias y, a su vez, la aparición de arborescencias entraña la formación de defectos estructurales que facilitan el atrapamiento de carga.

- *El envejecimiento*

  Las condiciones ambientales en las que el dieléctrico desempeña su función provocan una disminución de sus prestaciones, lo que da lugar a la disminución de su vida útil. Es evidente que pueden aparecer distribuciones de carga de espacio como resultado de procesos de envejecimiento del material, los cuales pueden tener naturaleza diversa: química, eléctrica o mecánica. Parece verosímil que, a su vez, la formación de carga de espacio condicione de alguna manera estos procesos de envejecimiento.

Nuestra aportación se ha centrado en la caracterización de la carga de espacio en dos polímeros amorfos: el polimetacrilato de metilo y dos variedades comerciales de polieterimida (Ultem 1000 y Ultem 5000). Para la caracterización de la carga de espacio hemos considerado varios aspectos complementarios: distribución espacial de la misma, profundidad de atrapamiento, parámetros cinéticos de los procesos de relajación, naturaleza de los procesos de relajación, etc. En la actualidad se dispone de gran cantidad de técnicas para la determinación de dichas características. Uno de los problemas que se encuentra en dichos estudios es que estos parámetros no se pueden obtener simultáneamente sobre la misma muestra, y, en la mayoría de los casos, tampoco es posible obtenerlos sobre muestras acondicionadas de la misma forma ya que algunas técnicas requieren la disposición de electrodos especiales, e incluso acondicionamientos específicos de las muestras. Este problema aparece citado frecuentemente en la bibliografía como el motivo de la dispersión de los valores obtenidos para los parámetros que rigen la relajación de la carga de espacio, por lo que en la elección de las técnicas experimentales utilizadas en este trabajo hemos tenido en cuenta estas consideraciones.

Las técnicas empleadas han sido la de las corrientes de despolarización estimulada térmicamente (TSDC), el análisis eléctrico dinámico (DEA) y la técnica del escalón

térmico (TS), las cuales nos han permitido, efectivamente, realizar las medidas sobre muestras que han recibido el mismo tratamiento previo y sobre las que se disponen electrodos del mismo tipo, lo que asegura una mayor complementariedad de los resultados obtenidos y una más fácil correlación de los mismos.

El presente trabajo se halla dividido en ocho capítulos, con la estructura que explicaremos a continuación. Tras esta presentación, incluimos dos capítulos dedicados a una introducción teórica, el primero de ellos dedicado a aspectos generales de las técnicas de espectroscopia dieléctrica (capítulo 2) y el segundo a la influencia de la carga de espacio en la medidas de espectroscopia dieléctrica y su caracterización (capítulo 3).

El cuarto capítulo trata algunas cuestiones de carácter práctico de la aplicación de la técnica de las corrientes de despolarización termoestimulada. El quinto capítulo se halla dedicado a la parte experimental, que iniciamos con dos secciones dedicadas a la descripción de las propiedades de los materiales empleados, el polimetacrilato de metilo y las polieterimidas Ultem 1000 y Ultem 5000. En este capítulo incluimos también la descripción de los equipos utilizados, así como información del tratamiento realizado sobre los datos experimentales.

En los capítulos 6, 7 y 8 presentamos los resultados obtenidos. Gran parte de estos resultados han dado lugar a diversas contribuciones a congresos y publicaciones en revistas. El primero de este grupo es un trabajo realizado en colaboración con el *Laboratoire d'Electrotechnique* de la Universidad de Montpellier, Francia. En este estudio se combinan la técnica de las corrientes termoestimuladas y la del escalón térmico para la caracterización de la relajación β' del polimetacrilato de metilo [1]. En este punto hemos de destacar que la técnica del escalón térmico, fue desarrollada por el Prof. A. Toureille, uno de los participantes en esta colaboración.

En el capítulo 7 se hace un estudio de la relajación de carga de espacio en el polimetacrilato de metilo. En este estudio se utilizan la técnica de las corrientes termoestimuladas, la del pulso térmico y las medidas de pérdidas dieléctricas, utilizándose el mismo tipo de electrodos en todos los casos. Lo novedoso de este estudio es el uso de la polarización mediante ventanas térmicas, lo que permite estudiar las componentes elementales de la relajación de carga de espacio, para lo que aportamos una interpretación que supone una generalización del concepto de *análisis del mapa de relajación*, introducido por la profesora C. Lacabanne para el estudio de las relajaciones dipolares. En primer lugar hacemos las consideraciones necesarias para la aplicación del método y la interpretación de los resultados[2], para, posteriormente, ver la influencia de algunos parámetros que rigen el proceso de formación de la carga de espacio [3,4]. También estudiaremos la relajación de carga de espacio en base al modelo de Coelho, utilizando el formalismo del módulo eléctrico según el procedimiento desarrollado en [5].

El capítulo 8 se halla dedicado al estudio de las polieterimidas Ultem 1000 y Ultem

5000. Las primeras secciones se hallan dedicadas a la caracterización de las relajaciones presentes en el *Ultem 1000* [6,7] mediante la técnica de las corrientes termoestimuladas. Seguidamente se realiza un estudio comparativo de las relajaciones α y ρ de ambas variedades, que se completa con el estudio de la relajación de carga de espacio mediante el modelo de Coelho [5]. El material presentado es una parte del resultado de la colaboración de nuestro grupo con el grupo del Prof. R. Díaz–Calleja, del Departamento de Termodinámica Aplicada de la Universidad Politécnica de Valencia, dentro del proyecto ARPEGE del programa Capital Humano y Movilidad financiado por la Unión Europea. Finalmente, en el capítulo 9, presentamos las conclusiones generales de este trabajo.

Publicaciones más notables de nuestros resultados

[1] M. Mudarra, A. Joumha, J. Belana, A. Toureille, "*Study of poly(methyl methacrylate) space charge relaxation by thermally stimulated depolarization currents and the thermal step method*", Polymer, **40**(1999)6977–6983.

[2] M. Mudarra, J. Belana, J.C. Cañadas, J.A. Diego, "*Windowing polarization: considerations for the study of space charge relaxation in poly(methyl methacrylate) by thermally stimulated depolarization currents*", Polymer, **40**(1999)2659–2665.

[3] M. Mudarra, J. Belana, "*Study of poly(methyl methacrylate) space charge relaxation by TSDC*", Polymer, **38**(1997)5815–5821.

[4] M. Mudarra, J. Belana, J.C. Cañadas, J.A. Diego, "*Polarization time effect on PMMA space charge relaxation by TSDC*", J. Polym. Sci. B: Polym. Phys., **36**(1998)1971–1980.

[5] M. Mudarra, J. Belana, R. Díaz–Calleja, J.C. Cañadas, J.A. Diego, J. Sellarès, M.J. Sanchis, "Study of space charge relaxation in PEI by TSDC and the electric modulus formalism", Proceedings of the Third International Conference on Electric Charge in Solid Insulators CSC'3, Ed. G. Damamme, Société Française du Vide (Paris, 1998) 604–607.

[6] J. Belana, J.C. Cañadas, J.A. Diego, M. Mudarra, R. Díaz–Calleja, S. Friedericks, C. Jaïmes, M.J. Sanchis, "Comparative study of mechanical and electrical relaxations in poly(etherimide). Part I", Polym. Int.,**46**(1998)11–19.

[7] R. Díaz–Calleja, S. Friedericks, C. Jaïmes, M.J. Sanchis, J. Belana, J.C. Cañadas, J.A. Diego, M. Mudarra,"Comparative study of mechanical and electrical relaxations in poly(etherimide). Part II", Polym. Int.,**46**(1998)20–28.

Capítulo 2

Espectroscopia dieléctrica

2.1 Dieléctricos y aislantes

El estudio de los materiales no conductores presenta dos vertientes complementarias, por un lado el estudio y desarrollo de dichos materiales como aislantes eléctricos y, por otro lado, como materiales dieléctricos. En el primer caso nos referimos a materiales usados para evitar el paso de corriente eléctrica allí donde no se desea, especialmente en el campo de la Ingeniería Eléctrica y Electrónica. Desde este punto de vista interesa conseguir la menor conductividad posible, unida a la máxima rigidez dieléctrica, dentro de las especificaciones cada vez mas exigentes de las aplicaciones tecnológicas (altas temperaturas, bajo coste, resistencia química, etc.). Mientras que en las aplicaciones como aisladores la magnitud clave es la conductividad, en la vertiente dieléctrica el interés se centra en la polarización eléctrica, incluyendo los fenómenos transitorios, en campos variables con el tiempo, y los estacionarios, en el caso de campos alternos sinusoidales.

Estos puntos de vista diferenciados también se manifiestan en los mecanismos básicos que se utilizan en su explicación. Las propiedades aisladoras de estos materiales se explican dentro de la teoría de bandas de los sólidos, la cual permite clasificar a los materiales en conductores, semiconductores o aislantes, según la disposición de las bandas de valencia y de conducción y de la posición del nivel de Fermi. Es importante resaltar que la concentración de portadores disponibles para la conducción no determina por sí sola el comportamiento del aislante, ya que la movilidad de los portadores constituye otro parámetro de gran importancia.

Por otro lado, en la interpretación del comportamiento dieléctrico hemos de utilizar conceptos basados en los fenómenos de polarización inducida y orientacional en campos eléctricos externos. El comportamiento dieléctrico queda reflejado en la susceptibilidad dieléctrica y en otras funciones que se pueden derivar de ella, como la permitividad eléctrica. Las técnicas de espectroscopia dieléctrica (análisis eléctrico dinámico y corrientes de despolarización estimulada térmicamente) son las herramientas básicas para el estudio de estos fenómenos.

Dentro de este marco, en este trabajo se pretende estudiar propiedades relacionadas con los mecanismos de transporte y atrapamiento de carga a partir del efecto que producen estos mecanismos en la medidas realizadas mediante técnicas de espectroscopia dieléctrica.

2.2 Polarización

La capacidad de un condensador aumenta si se introduce un material aislante entre sus armaduras. El cociente entre la capacidad del condensador con cierto material dieléctrico entre sus armaduras y su capacidad cuando entre éstas existe el vacío, que fue denomi-

nado por Faraday *capacidad específica inductiva*, se conoce hoy día como la permitividad dieléctrica relativa del material. Dicho comportamiento sólo se puede interpretar mediante una disminución del campo eléctrico entre las armaduras del condensador debido a la presencia del aislante. Para explicar este hecho hay que recurrir a los fenómenos de polarización de la materia, que hacen que cuando estos materiales son sometidos a un campo eléctrico se produzca un apantallamiento parcial de éste en su interior.

La materia está formada por agrupaciones de carga (átomos, iones, moléculas) dispuestos de tal manera que, en ausencia de un campo eléctrico externo, presentan un momento dipolar nulo en su interior. Esto no quiere decir que la moléculas aisladas no posean un cierto momento dipolar eléctrico. De hecho, un gran número de ellas poseen momento dipolar permanente, pero la disposición molecular en el material es tal que, en equilibrio, el promedio del momento dipolar es nulo en ausencia de campo eléctrico. Obviamente, estamos excluyendo a los electretes, los cuales pueden presentar un momento dipolar medio no nulo aun cuando no se hallen sometidos a un campo externo.

La presencia de un campo eléctrico externo altera la situación de equilibrio, produciéndose un desplazamiento relativo de las cargas positivas en la dirección del campo y de las negativas en el sentido opuesto, que da lugar a un momento dipolar inducido. Este estado de polarización en el dieléctrico se define mediante una magnitud macroscópica llamada vector polarización $\vec{P}$, que expresa el momento dipolar por unidad de volumen presente en el dieléctrico. La relación entre el campo aplicado, $\vec{E}$, y el momento dipolar inducido resultante, $\vec{\mu}_{\text{ind}}$, puede ser complicada en el caso general, pero para campos eléctricos aplicados bajos el momento dipolar inducido y el campo local $\vec{E}_{\text{loc}}$ son paralelos en todas las direcciones del espacio, cumpliéndose la relación:

$$\vec{\mu}_{\text{ind}} = \alpha \vec{E}_{\text{loc}} \tag{2.1}$$

en la que α es la polarizabilidad molecular. Si N es el número de dipolos moleculares por unidad de volumen, resulta la relación microscópica:

$$\vec{P} = N\mu_{\text{ind}} = N\alpha\vec{E}_{\text{loc}} \tag{2.2}$$

Existe también una relación macroscópica entre la polarización y el campo macroscópico medio presentes en el material, la cual está dada por:

$$\vec{P} = (\varepsilon_{\text{a}} - \varepsilon_0)\vec{E} = (\varepsilon - 1)\varepsilon_0\vec{E} \tag{2.3}$$

donde ε_0 y ε_{a} son las permitividades del vacío y del medio respectivamente. En la segunda igualdad se define la permitividad relativa del medio $\varepsilon = \varepsilon_{\text{a}}/\varepsilon_0$.

2.2.1 Mecanismos de polarización

El valor de la permitividad del medio depende de la polarizabilidad de sus moléculas y ésta obedece a tres mecanismos básicos [Ku87]. En el caso de medios constituidos por

moléculas no polares, su polarizabilidad resulta de dos procesos:

- *Polarización electrónica*, en la que el campo aplicado causa un desplazamiento relativo de los electrones respecto del núcleo en cada átomo.
- *Polarización iónica*, consistente en desplazamientos, inducidos por el campo, de unos núcleos atómicos respecto a otros.

Si en el medio encontramos moléculas polares, es decir, con momento dipolar permanente, hay un tercer proceso que se suma a los anteriores y contribuye a la polarizabilidad total:

- *Polarización orientacional*, por la que el campo eléctrico aplicado causa una orientación neta de los dipolos en la dirección del campo.

De esta forma, la polarizabilidad de una molécula, α, es la suma de tres términos: $\alpha = \alpha_{\mathrm{e}} + \alpha_{\mathrm{i}} + \alpha_{\mathrm{o}}$, en la que las polarizabilidades sumadas son respectivamente la electrónica, la iónica y la orientacional. Seguidamente revisaremos las características de estos procesos. Un tratamiento extenso de los procesos de polarización se puede encontrar en la monografía de Albella y Martínez–Duart [Alb84, Capítulos 2 y 3].

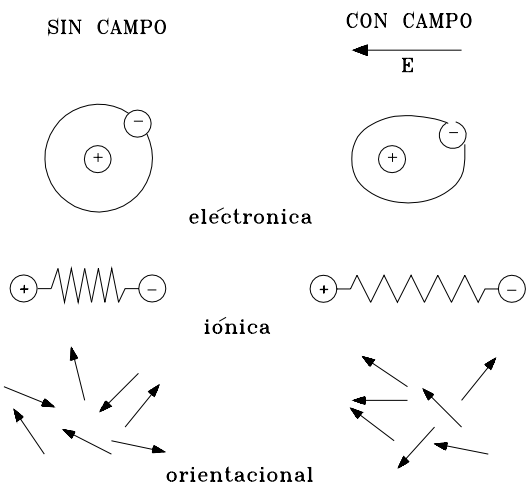


Figura 2.1. Mecanismos de polarización

Polarización electrónica

Un campo eléctrico produce un ligero desplazamiento de la nube electrónica respecto del núcleo en cada átomo de la molécula. Como resultado de ellos, el centro de las cargas

negativas no coincide con el de las positivas, produciéndose un momento dipolar no nulo a nivel atómico. Este desplazamiento es muy pequeño, ya que el campo eléctrico en el interior del átomo ($\approx 10^8$ kV/m) es muy grande comparado con los campos aplicados con las técnicas actuales de alto voltaje ($\approx 10^5$ kV/m). Este tipo de polarización ocurre en todos los materiales y es responsable de la refracción de la luz. El tiempo necesario para este tipo de polarización es del orden de 10^{-15} s y produce un valor de la permitividad relativa en torno a 2.

Polarización iónica

Al aplicar el campo eléctrico a un material también se puede modificar la disposición de los núcleos atómicos en las moléculas dando lugar a un fenómeno de polarización. Debido a que los núcleos atómicos poseen mayor inercia que los electrones, la polarización iónica no puede tener lugar a frecuencias tan elevadas como la de la polarización electrónica. El tiempo necesario para este proceso es del orden de 10^{-13} s, por lo que no se observa a frecuencias superiores a la del infrarrojo. En el caso de los polímeros, las constantes de las fuerzas que aparecen en el caso de flexiones y torsiones en los enlaces son mucho menores que para los alargamientos de los mismos. Por ello la mayor contribución a la polarización atómica resulta de los movimientos de flexión y torsión de los enlaces moleculares. En los polímeros ordinarios este tipo de polarización resulta ser una décima parte de la polarización electrónica. Sin embargo, si la flexión concreta de un enlace es capaz de producir desplazamientos relativamente grandes respecto de la configuración de equilibrio de los centros de carga positiva y negativa en la molécula, la polarización iónica puede superar a la electrónica.

Polarización orientacional

Si las moléculas del material ya tienen un momento dipolar permanente, éste tiende a alinearse en la dirección del campo aplicado dando lugar a una polarización neta en esta dirección. Este tipo de polarización se produce en un tiempo de 10^{-9} s. Podemos imaginar este proceso pensando en un conjunto de dipolos, cuya orientación está distribuida al azar, cambiando continuamente de dirección debido a la agitación térmica. La polarización que resulta de la aplicación del campo consiste en una orientación preferencial de los dipolos en la dirección del mismo. El proceso es un equilibrio entre la orientación, producida por el campo aplicado, y el desorden que produce la agitación térmica, que tiende a desorientar a los dipolos, de manera que la polarización de equilibrio varía a cada temperatura con el valor del campo aplicado. El grado de polarización que se alcanza con un campo tan intenso como de 10^5 kV/m, un valor considerado muy elevado en aplicaciones prácticas, da como resultado menos del 1% de la polarización que resultaría de una alineación completa

de todos los momentos dipolares presentes en el medio.

2.3 Respuesta dieléctrica

De la discusión de la sección anterior se desprende que la polarizabilidad total de un medio dieléctrico es una magnitud que depende de la frecuencia del campo aplicado, debido a los diferentes tiempos característicos de los mecanismos de polarización. Así, si se aplica un campo eléctrico alterno de frecuencia elevada, superior a la de las microondas, la polarización orientacional no contribuye debido a la incapacidad de los dipolos a oscilar con la frecuencia del campo. Este fenómeno es de carácter general, de manera que ante un cambio repentino del valor del campo eléctrico aplicado, el material necesita un tiempo de respuesta, que depende de las características del proceso de polarización, para alcanzar una nueva situación estacionaria.

Cuando a un dieléctrico se le aplica un campo eléctrico aparece una densidad de corriente $\vec{J}$ que es la suma de las densidades de corriente de conducción de portadores libres, $\vec{J}_{\mathrm{c}}$, y de desplazamiento, $\vec{J}_{\mathrm{d}}$. La primera, está dada por

$$\vec{J}_{\mathrm{c}} = \sigma \vec{E} \tag{2.4}$$

donde σ es la conductividad del material. Esta ecuación con σ independiente del campo es válida para campos bajos, de manera que el desplazamiento de portadores bajo la acción del campo es prácticamente instantáneo. Así, en un campo alterno, esta corriente estará en fase con el campo. En la mayor parte de los materiales dieléctricos, esta contribución es varios órdenes de magnitud inferior que en un metal o en un semiconductor. La densidad de corriente de desplazamiento viene dada por

$$\vec{J}_{\mathrm{d}} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \tag{2.5}$$

Esta corriente no se puede considerar corriente eléctrica en un sentido estricto, ya que no supone un desplazamiento de carga real a través del material y se manifiesta como la variación de la carga inducida en los electrodos del circuito externo de medida. Por esta razón la corriente de desplazamiento está presente incluso si no hay ningún material entre los electrodos de medida. Dada la definición del vector desplazamiento o densidad de flujo eléctrico, $\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$, vemos que:

$$\vec{J}_{\mathrm{d}} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{\partial \vec{P}}{\partial t} \tag{2.6}$$

El primer sumando representa la corriente de desplazamiento en el vacío, mientras que el segundo contiene la respuesta eléctrica del material, la cual depende de los mecanismos de polarización activados por el campo eléctrico aplicado.

El estudio de la respuesta de los dieléctricos en campos variables con el tiempo tiene gran interés desde el punto de vista básico, ya que estos estudios permiten obtener información de los mecanismos de polarización y, al estar estos ligados a las características físicas y químicas del material, de las propiedades del material mismo. Básicamente existen dos métodos para estudiar y caracterizar la respuesta dieléctrica de un material:

1. *Respuesta en el dominio de tiempos.* Se somete el material a una variación súbita del campo aplicado (función escalón) y se estudia la evolución de $\vec{J}_{\mathrm{d}}$ en el tiempo.

2. *Respuesta en el dominio de frecuencias.* Se somete el material a un campo sinusoidal de frecuencia constante durante un tiempo suficientemente largo y se estudia $\vec{J}_{\mathrm{d}}$ en función de la frecuencia aplicada.

2.3.1 Función respuesta dieléctrica

Supongamos un dieléctrico lineal (en el que $\vec{E}$ y $\vec{D}$ son proporcionales, $\vec{D}(t) = \varepsilon_0 \varepsilon \vec{E}(t)$). Admitiendo el principio de superposición, por el que la respuesta de un dieléctrico ante excitaciones consecutivas es igual a la suma de las respuestas a las excitaciones individuales, tenemos que el valor de $\vec{D}(t)$ que resulta de aplicar un campo eléctrico $\vec{E}(t)$ en forma de pulso rectangular de altura E_0 y duración infinitesimal, que se inicia en el instante $t = \theta$, es:

$$\vec{D}(t) = \varepsilon_0 \varepsilon_\infty \vec{E}(t) + \varepsilon_0 (\varepsilon_{\mathrm{s}} - \varepsilon_\infty) \vec{E}_0 \Phi(t - \theta) \tag{2.7}$$

En esta expresión el primer término representa la respuesta instantánea del dieléctrico, mientras que el segundo da cuenta de la polarización retardada. La función $\Phi(t)$ es la que contiene la información acerca de la respuesta del dieléctrico y se denomina función respuesta del dieléctrico. Cualquier campo $\vec{E}(t)$ aplicado se puede descomponer en una suma de infinitos pulsos rectangulares de anchura infinitesimal, de manera que el desplazamiento en un instante dado vendrá dado por la superposición de todas contribuciones previas de los pulsos rectangulares:

$$\vec{D}(t) = \varepsilon_0 \varepsilon_\infty \vec{E}(t) + \varepsilon_0 (\varepsilon_{\mathrm{s}} - \varepsilon_\infty) \int_{-\infty}^{t} \vec{E}(\theta) \Phi(t - \theta)\, d\theta \tag{2.8}$$

Este resultado expresa de forma general cómo se puede calcular la respuesta del dieléctrico, $\vec{D}(t)$, ante un campo eléctrico variable en el tiempo, $\vec{E}(t)$. Así, el conocimiento de la respuesta dieléctrica queda relegado a la determinación, teórica o experimental, de la función respuesta dieléctrica, que, a su vez, se halla estrechamente relacionada con los mecanismos concretos de polarización.

El cambio $u = t - \theta$ en la ecuación 2.8, hace que la integral del segundo sumando represente el producto de convolución entre $\Phi(t)$ y $\vec{E}(t)$.

$$\vec{D}(t) = \varepsilon_0\varepsilon_\infty\vec{E}(t) + \varepsilon_0(\varepsilon_\mathrm{s} - \varepsilon_\infty)\int_0^\infty \vec{E}(t-u)\Phi(u)\,du \tag{2.9}$$

Aplicando la transformación de Fourier a la ecuación 2.9, se obtiene:

$$\vec{D}(\omega) = \varepsilon_0\varepsilon_\infty\vec{E}(\omega) + \varepsilon_0(\varepsilon_\mathrm{s} - \varepsilon_\infty)\vec{E}(\omega)\Phi(\omega) \tag{2.10}$$

donde $\vec{D}(\omega)$, $\vec{E}(\omega)$ y $\Phi(\omega)$ son las transformadas de Fourier del desplazamiento, el campo eléctrico y la función respuesta respectivamente. La ecuación 2.10 expresa que cada componente de Fourier $\vec{E}(\omega)$ del campo aplicado origina su propia respuesta $\vec{D}(\omega)$ a través de la función respuesta $\Phi(\omega)$ con independencia de las demás componentes. Esto hace que la formulación de la respuesta dieléctrica en el dominio de frecuencias sea más simple.

2.3.2 Respuesta dieléctrica en el dominio de frecuencias

En el caso de aplicar un campo eléctrico alterno de frecuencia ω, dado por $\vec{E}(t) = \vec{E}_0\mathrm{e}^{\mathrm{j}\omega t}$, el desplazamiento eléctrico está dado por:

$$\vec{D}(t) = \varepsilon_0\varepsilon_\infty\vec{E}_0\mathrm{e}^{\mathrm{j}\omega t} + \varepsilon_0(\varepsilon_\mathrm{s} - \varepsilon_\infty)\int_0^\infty \vec{E}_0\mathrm{e}^{\mathrm{j}\omega(t-u)}\Phi(u)\,du \tag{2.11}$$

de donde se obtiene:

$$\vec{D}(t) = \left[\varepsilon_0\varepsilon_\infty + \varepsilon_0(\varepsilon_\mathrm{s} - \varepsilon_\infty)\int_0^\infty \Phi(u)\mathrm{e}^{-\mathrm{j}\omega u}\,du\right]\vec{E}_0\mathrm{e}^{\mathrm{j}\omega t} \tag{2.12}$$

El factor entre paréntesis en la ecuación 2.12 es un número complejo que expresa la proporcionalidad entre el campo eléctrico y el desplazamiento en dieléctricos lineales. De forma general, esta relación se puede expresar:

$$\vec{D}(\omega, t) = \varepsilon_0\varepsilon^*(\omega)\vec{E}(\omega, t) \tag{2.13}$$

De las ecuaciones 2.12 y 2.13 se puede obtener el valor de la permitividad relativa compleja a la frecuencia ω

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - \mathrm{j}\varepsilon''(\omega) \tag{2.14}$$

el cual viene dado por

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_\mathrm{s} - \varepsilon_\infty)\int_0^\infty \Phi(u)\mathrm{e}^{-\mathrm{j}\omega u}\,du \tag{2.15}$$

Finalmente, las partes real e imaginaria de la permitividad compleja son:

$$\begin{aligned} \varepsilon' &= \varepsilon_\infty + (\varepsilon_\mathrm{s} - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \Phi(u) \cos(\omega u)\, du \\ \varepsilon'' &= (\varepsilon_\mathrm{s} - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \Phi(u) \operatorname{sen}(\omega u)\, du \end{aligned} \tag{2.16}$$

Estas ecuaciones reflejan un hecho fundamental en el comportamiento de los dieléctricos bajo la acción de campos alternos sinusoidales, el defasaje que aparece entre el campo eléctrico aplicado y la respuesta del dieléctrico expresada por el desplazamiento. Este defasaje es consecuencia del retraso de la polarización respecto del campo aplicado.

2.3.3 Pérdidas dieléctricas

La corriente de desplazamiento en un campo alterno sinusoidal estacionario está dada por:

$$\vec{J}_\mathrm{d} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t}\left[\varepsilon_0 \varepsilon^*(\omega) \vec{E}_0 \mathrm{e}^{\mathrm{j}\omega t}\right] = \mathrm{j}\omega\varepsilon_0\varepsilon^*(\omega)\vec{E}_0\mathrm{e}^{\mathrm{j}\omega t} \tag{2.17}$$

Así, por analogía formal con la ley de Ohm, se puede definir una conductividad compleja $\sigma^*(\omega) = \mathrm{j}\omega\varepsilon_0\varepsilon^*(\omega)$. En el caso general de que exista además conducción por portadores libres en el medio (expresada mediante una conductividad σ_c), las partes real e imaginaria de la conductividad vendrán dadas por

$$\begin{aligned} \sigma' &= \sigma_\mathrm{c} + \omega\varepsilon_0\varepsilon''(\omega) \\ \sigma'' &= \omega\varepsilon_0\varepsilon'(\omega) \end{aligned} \tag{2.18}$$

Es de notar que, si se determina ahora la permitividad compleja a partir de la conductividad compleja en un medio con conducción por portadores libres, el valor de la misma es:

$$\varepsilon^* = \frac{\sigma^*}{\mathrm{j}\omega\varepsilon_0} = \varepsilon'(\omega) - \mathrm{j}\frac{\sigma'(\omega)}{\omega\varepsilon_0} \tag{2.19}$$

es decir, que la parte compleja de la permitividad se halla incrementada en la cantidad $\sigma_\mathrm{c}/\varepsilon_0\omega$. Por ello, al interpretar las curvas experimentales de la constante dieléctrica con la frecuencia, hay que tener en cuenta el papel dominante de la conductividad del material a frecuencias bajas.

De la discusión anterior también se deduce que existe cierto defasaje entre la corriente de desplazamiento y el campo alterno aplicado, tal como se ve en el diagrama de la figura 2.2. La componente de la densidad de corriente de desplazamiento en fase con el campo aplicado hace que exista en el medio cierta pérdida de energía por efecto Joule. La potencia media disipada por unidad de volumen es:

$$\mathrm{W} = \frac{\omega\varepsilon_0\varepsilon'' E_0^2}{2} \tag{2.20}$$

La potencia media disipada es proporcional a la parte imaginaria de la permitividad relativa, por lo que a ésta se le denomina *factor de pérdidas*.

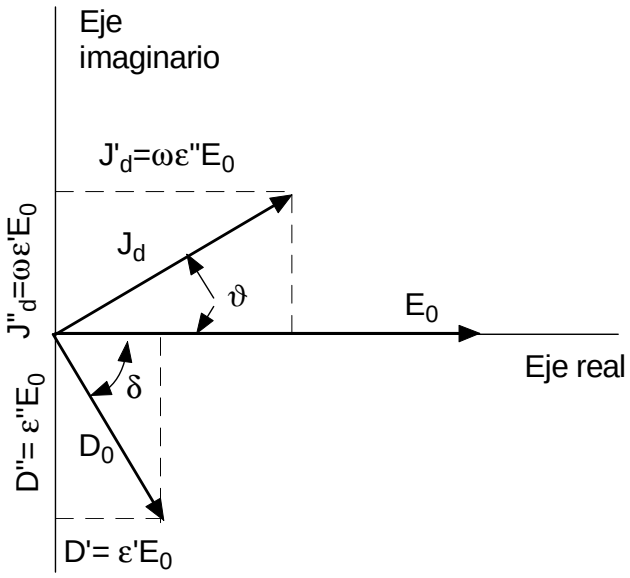


Figura 2.2. Diagrama en el plano complejo de los fasores que representan a $\vec{E}$, $\vec{D}$ y $\vec{J}_{\mathrm{d}}$ en un dieléctrico sometido a un campo sinusoidal. De las relaciones entre ellos dadas en el texto se deduce que $\delta + \theta = \pi/2$.

Según se ve en la ecuación 2.18, el termino $\omega\varepsilon_0\varepsilon''$ no es más que la parte real de la conductividad compleja en un medio sin conductividad de portadores libres. Por razones de carácter experimental, para caracterizar las pérdidas dieléctricas se suele utilizar la tangente del ángulo de defasaje, δ, entre el campo aplicado y el desplazamiento. En el diagrama de la figura 2.2 se ve que la tangente del ángulo de pérdidas está dada por:

$$\mathrm{tg}\delta = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} \tag{2.21}$$

Si el ángulo de pérdidas es pequeño, el seno del mismo se puede aproximar por la tangente, de manera que la potencia disipada por unidad de volumen se puede expresar como:

$$\mathrm{W} = \frac{\omega\varepsilon_0\varepsilon'' E_0^2}{2} = \frac{\omega\varepsilon_0 D_0 E_0}{2}\left(\frac{\varepsilon'' E_0}{D_0}\right) = \frac{\omega\varepsilon_0 D_0 E_0}{2}\,\mathrm{sen}\delta \approx \frac{\omega\varepsilon_0 D_0 E_0}{2}\,\mathrm{tg}\delta \tag{2.22}$$

ya que, según se deduce del diagrama de la figura 2.2, el factor entre paréntesis no es más que el seno del ángulo de pérdidas. De manera que, para ángulos de pérdidas pequeños, las pérdidas del medio son aproximadamente proporcionales a la tangente del ángulo de pérdidas [Alb84, pág. 87].

2.3.4 Relaciones de Kramers-Krönig

Las partes real e imaginaria de la constante dieléctrica tienen su origen en los mismos mecanismos de polarización, por ello es lógico pensar que debe de existir cierta relación entre ambas. En efecto, se puede demostrar que, conocida una, se puede calcular la otra mediante las siguientes expresiones, denominadas relaciones de Kramers-Krönig [Alb84, pág. 94]:

$$\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{2}{\pi}\int_0^\infty \frac{\omega'\varepsilon''(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2}\,\mathrm{d}\omega' \tag{2.23}$$

$$\varepsilon''(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi}\int_0^\infty \frac{\varepsilon'(\omega') - \varepsilon_\infty}{\omega'^2 - \omega^2}\,\mathrm{d}\omega' \tag{2.24}$$

Una aplicación destacable de las relaciones de Kramers-Krönig se desprende del hecho de que el factor de pérdidas suele presentar picos de absorción de energía separados por regiones en las que toma un valor muy bajo. Por ello, en la ecuación 2.23 sólo hay contribución a la integral en los intervalos de frecuencia en el entorno de los picos. Así podemos escribir dicha ecuación como:

$$\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{2}{\pi}\sum_k \int_{\omega_k} \frac{\omega'\varepsilon''(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2}\,\mathrm{d}\omega' \tag{2.25}$$

En la expresión anterior el índice k se refiere a los picos presentes en espectro del factor de pérdidas, con máximos a las frecuencias ω_k, y las integrales correspondientes se realizan sobre el intervalo de frecuencias en torno a los máximos. De la misma ecuación se desprende que a una frecuencia ω dada, sólo contribuyen a la parte real de la permitividad los picos tales que $\omega_k >> \omega$, y cada uno lo hace con una cantidad

$$\Delta\varepsilon'_k(\omega) = \frac{2}{\pi}\int_{\omega_k} \frac{\varepsilon''(\omega')}{\omega'}\,\mathrm{d}\omega' = \frac{2}{\pi}\int_{\omega_k} \varepsilon''(\omega')\,\mathrm{d}(\ln\omega') \tag{2.26}$$

mientras que los picos que aparecen a frecuencias mucho más bajas no contribuyen. El significado físico de esta conclusión se basa en que estos últimos picos están asociados a procesos de polarización con tiempos característicos más largos, de manera que no pueden seguir las variaciones del campo a frecuencias elevadas.

2.3.5 Curva de dispersión de la permitividad eléctrica

El análisis eléctrico dinámico (DEA) juega un papel fundamental en la ciencia de materiales y en la electroquímica. Este tipo de análisis consiste en el estudio de las partes real e imaginaria de la permitividad del material en función de la frecuencia a temperatura constante o en función de la temperatura a frecuencia constante. En el campo de los

polímeros, este tipo de medidas se aplica en su caracterización para usos en electrotecnia. Por otro lado, la espectroscopia de relajación dieléctrica se aplica también ampliamente en investigación fundamental, por ejemplo, en los estudios de las estructuras moleculares y supramoleculares de los polímeros y, en particular, de los mecanismos de movimiento de las mismas. Esto es así puesto que el campo eléctrico alterno que se aplica al material afecta directamente a los dipolos moleculares y provoca el movimiento de segmentos moleculares y grupos laterales. Esta técnica también encuentra aplicaciones prácticas, como en el seguimiento de los procesos de curado de resinas y de los procesos de mezclas de polímeros, pudiéndose obtener información en este último caso de si se está formando un sistema homogéneo o con varias fases, de manera análoga a medidas de análisis de relajación mecánica [Mac87]. La disponibilidad de una amplia oferta comercial de equipos de medida automatizados que cubren frecuencias desde el rango de los μHz hasta el de los Mhz, y que permiten el estudio de estos procesos de una manera precisa y relativamente sencilla en un amplio rango de frecuencias y temperaturas, hace que su uso esté muy extendido.

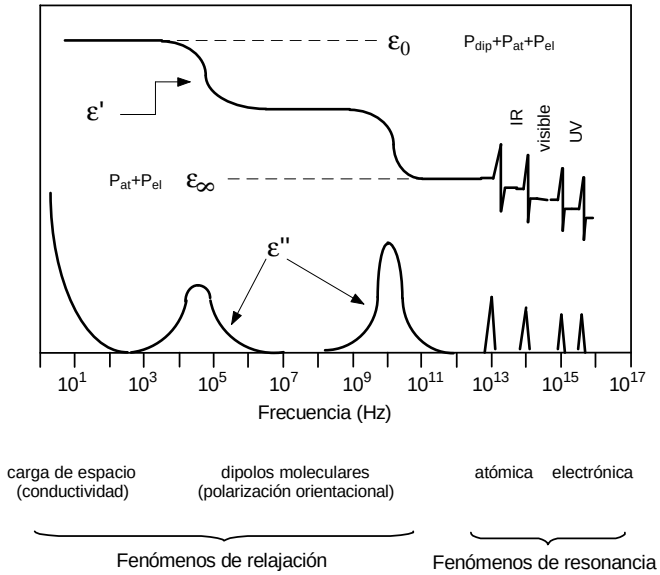


Figura 2.3. Representación esquemática de las curvas de dispersión ($\varepsilon'(\omega)$) y de los picos de absorción ($\varepsilon''(\omega)$).

En la figura 2.3 se muestra de manera esquemática el comportamiento general observado en las medidas experimentales de análisis dieléctrico. Como se puede ver, la curva de dispersión de la constante dieléctrica en la región de frecuencias donde tiene lugar la polarización orientacional tiene una forma diferente a la que se observa en el rango de frecuencias donde tiene lugar la polarización iónica y electrónica. Ello es debido a que estos mecanismos son muy diferentes al de orientación molecular según vimos en la sección 2.2.1. Desde el punto de vista fenomenológico, el comportamiento dinámico de

la polarización orientacional obedece a un proceso de reorientación, también llamado de relajación. Por contra, los procesos de polarización iónica y electrónica se producen a través de fenómenos de resonancia en los cuales los iones y electrones absorben energía cuando la frecuencia del campo entra en resonancia con la vibración de las cargas. En los procesos de relajación los picos son mucho más anchos que en el caso de las resonancias, ya que estos últimos se deben a transiciones electrónicas e iónicas entre niveles discretos de energía.

Las ondas electromagnéticas de frecuencias superiores a 10^{19} Hz no excitan ninguna transición electrónica, de manera que no excitan ningún proceso de polarización. A frecuencias algo menores pueden excitar los electrones más internos produciéndose diferentes tipos de absorción. Por debajo de las frecuencias de resonancia de los electrones internos, estos contribuyen a la polarización resultando un valor de la constante dieléctrica ligeramente superior a la unidad. En el intervalo de frecuencias entre el infrarrojo y ultravioleta, se producen numerosos picos de absorción debidos a transiciones electrónicas entre los niveles discretos moleculares o de las bandas en los sólidos. Para frecuencias inferiores a este intervalo, todos los electrones contribuyen a la polarización, mediante el proceso de polarización electrónica. A frecuencias más bajas aparecen fenómenos de resonancia ligados a las vibraciones de átomos e iones en moléculas y sólidos. A frecuencias por debajo de las de resonancia iónica, los iones pueden seguir las oscilaciones del campo externo, apareciendo la polarización iónica, la cual tiene su propia contribución a la constante dieléctrica.

La contribución de los dipolos permanentes se presenta a frecuencias aún más bajas, en los intervalos correspondientes a las microondas y la radiofrecuencia. A frecuencias inferiores aparece la contribución de la polarización orientacional. Finalmente se observan procesos de relajación asociados a fenómenos interfaciales y a la conductividad del material. Los primeros tienen frecuencias características muy bajas, de algunos Hz.

En las siguientes secciones de este capítulo trataremos algunos de los modelos que explican los fenómenos de relajación dipolar. Los fenómenos interfaciales y los asociados a la conductividad serán tratados en el siguiente capítulo.

2.4 Análisis eléctrico dinámico: Relajaciones dipolares

Como se ha mostrado en la sección anterior los procesos de relajación dieléctrica que tienen lugar en un material se pueden estudiar a partir de la permitividad del material en función de la frecuencia y de la temperatura. Tal estudio constituye la base del análisis dieléctrico dinámico (DEA).

El modelo de Debye [Deb29] es la base de la interpretación de los procesos de relajación dieléctrica. Este modelo relativamente simple permite describir estos procesos de manera cualitativa, aunque se han realizado correcciones al mismo, de carácter empírico, para mejorar el aspecto cuantitativo de los estudios. En esta sección presentaremos este modelo y algunas de las correcciones realizadas al mismo.

2.4.1 Modelo de Debye

La hipótesis básica en el modelo de Debye es que cuando se establece o se suprime de manera repentina un campo eléctrico en un medio, la polarización en éste evoluciona según un proceso cinético de primer orden. Bajo esta hipótesis la caída de la polarización se puede escribir en forma diferencial como:

$$\frac{dP(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau}P(t) \tag{2.27}$$

lo que significa que la tasa de variación de la polarización es proporcional a la polarización existente en cualquier instante. El tiempo característico τ, tiempo de relajación del proceso, es independiente del tiempo, pero puede depender de la temperatura. Debye estableció el modelo para el movimiento browniano de rotación de dipolos sin interacción eléctrica entre ellos (gases o líquidos polares disueltos en sustancias no polares). Sin embargo, es aplicable también a medios en los que la polarización evoluciona según la ecuación anterior, como es el caso de cargas asociadas a defectos en la red cristalina, las cuales oscilan entre posiciones de equilibrio separadas por barreras de potencial, y el caso del movimiento de carga libre en un circuito serie R–C.

En cualquier caso, y como ya hemos comentado, este modelo no se puede utilizar indiscriminadamente, puesto que se suelen observar discrepancias con los datos experimentales en la mayor parte de los casos. Su utilidad radica en que describe, al menos cualitativamente y de manera sencilla, la respuesta de los dieléctricos a frecuencias que pueden ser seguidas por los dipolos permanentes presentes en el material.

Bajo la hipótesis anterior se puede deducir que la permitividad compleja se puede escribir [Böt80, pág. 38]:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + \mathrm{j}\omega\tau} \tag{2.28}$$

Separando las partes real e imaginaria de la permitividad obtenemos:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \tag{2.29}$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \tag{2.30}$$

En la figura 2.4 se da una representación esquemática de las partes real e imaginaria de la permitividad dieléctrica en función de la frecuencia para sistemas que obedecen al modelo de Debye. En esta figura se puede observar la disminución de ε' con la frecuencia y la presencia de un máximo de ε'' (pico de absorción) como consecuencia de la relajación dipolar. Este máximo tiene lugar para la frecuencia característica $\omega_0 = 1/\tau$, y en torno a ella se produce la máxima variación de la parte real de la permitividad.

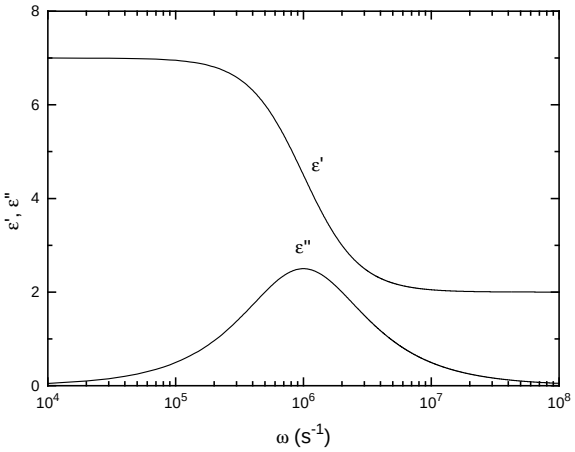


Figura 2.4. Variación con la frecuencia de $\varepsilon'(\omega)$ y de $\varepsilon''(\omega)$ para un material que obedece al modelo de Debye. Los valores de los parámetros son: $\tau = 10^{-6}$ s, $\varepsilon_s = 7$, $\varepsilon_\infty = 2$.

Un método práctico para discernir si un dieléctrico se adapta o no al modelo de Debye consiste en representar en el plano complejo los valores de la permitividad compleja (diagrama de Argand). En la figura 2.5 se muestra un ejemplo de este tipo de diagramas, que dan lugar a los llamados semicírculos de Cole-Cole. Esta representación permite, además, determinar los valores de ε_s y ε_∞ cuando se conocen los valores de la permitividad en un amplio intervalo de frecuencias. Para dicha determinación hay que utilizar las características descritas en la figura 2.5

A pesar de la amplia aceptación del modelo de Debye, sólo unos pocos sólidos y líquidos lo obedecen rigurosamente: el agua, el tricloroexil carbinol y otros compuestos que poseen el grupo hidroxilo (-OH) [Alb84, pág. 109]. Sin embargo, el modelo describe de forma cualitativa la variación de la permitividad con la frecuencia de gran número de sustancias, las cuales presentan picos de Debye (y consecuentemente arcos de Cole-Cole) más o menos deformados. Este hecho ha motivado que se hayan realizado intentos para modificar y corregir el modelo de Debye, algunos de las cuales pasamos a describir.

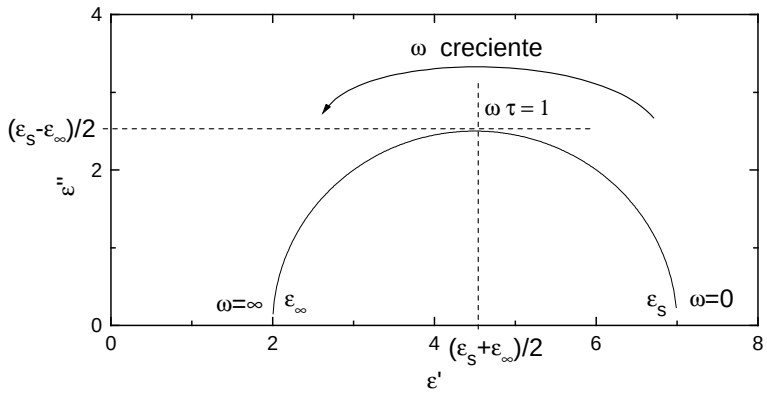


Figura 2.5. Diagrama de Argand para las partes real e imaginaria de la permitividad eléctrica de un aislante que obedece al modelo de Debye.

2.4.2 Correcciones al modelo de Debye

En el tratamiento de Debye no se tienen en cuenta de forma expresa la influencia que puede tener el campo eléctrico local que actúa sobre los dipolos, ni la posible existencia de conducción por carga libre, siempre presente en el medio en mayor o menor proporción. Además, el modelo parte de la hipótesis de que el sistema de dipolos se puede describir mediante un único tiempo de relajación, lo cual no tiene por qué ser cierto en dieléctricos reales, como en el caso de los polímeros, formados por agrupaciones moleculares de diferentes tipos.

Influencia del campo local

En las fases condensadas, líquidos y sólidos, la proximidad de las moléculas es tan grande que el campo que actúa sobre ellas puede diferir considerablemente del campo macroscópico medio en el interior del material. Por tanto el cálculo de la constante dieléctrica exige tener en cuenta el campo creado por los dipolos próximos a la molécula en consideración (es decir la interacción dipolo-dipolo). El cálculo de estos efectos es difícil, existiendo una aproximación para dieléctricos no polares debida a Lorentz.

De acuerdo con el modelo de Lorentz, el campo eléctrico local, $\vec{E}_{\text{loc}}$, y el campo macroscópico que actúa en el interior del material dieléctrico, $\vec{E}$, están relacionados por la ecuación [Böt80, secc. 27]:

$$\vec{E}_{\text{loc}} = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\varepsilon_0} = \frac{\varepsilon + 2}{3}\vec{E} \tag{2.31}$$

para un material homogéneo e isótropo, o que cristalice en una malla con simetría cúbica. En general se suele utilizar una expresión de la forma

$$\vec{E}_{\mathrm{loc}} = \vec{E} + \gamma \vec{P} \tag{2.32}$$

en la que γ es la llamada constante de campo local, la cual depende de la estructura cristalina y la configuración molecular del material.

Esta suposición acerca del campo que actúa sobre las moléculas del material hace que en la ecuación de Debye, aparezca un tiempo de relajación

$$\tau' = \tau \left(\frac{\varepsilon_{\mathrm{s}} + 2\varepsilon_0}{\varepsilon_\infty + 2\varepsilon_0} \right) \tag{2.33}$$

Dado que $\varepsilon_{\mathrm{s}} > \varepsilon_\infty$, el tiempo de relajación τ' obtenido de los diagramas experimentales de Cole-Cole siempre es mayor que el tiempo de relajación verdadero del sistema τ.

La ecuación de Cole-Cole

En algunos materiales la respuesta en campos eléctricos alternos es próxima a la de Debye, ya que muestra picos simétricos en la curva $\varepsilon''(\omega)$, aunque estos picos son más anchos de lo que predice la ecuación 2.30. El comportamiento de estos dieléctricos se puede describir por una ecuación empírica, debida a Cole y Cole [Col41], dada por:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_{\mathrm{s}} - \varepsilon_\infty}{1 + (\mathrm{j}\omega\tau)^\alpha} \tag{2.34}$$

en la que $0 < \alpha < 1$. En el diagrama de Argand esta modificación de la ecuación de Debye se manifiesta mediante un desplazamiento del centro del círculo de Cole-Cole sobre una recta que forma cierto ángulo $(1 - \alpha)\pi/2$, bajo el eje de abcisas. El máximo del pico de relajación se encuentra en $\omega_0 = 1/\tau$ como en el caso de la fórmula de Debye.

La ecuación de Davidson-Cole

Una desviación común respecto del modelo de Debye consiste en una asimetría del pico de absorción. En los correspondientes diagramas de Argand, estas desviaciones se traducen en arcos en forma de pera. Cole y Davidson sugirieron la siguiente fórmula empírica para su tratamiento [Dav50, Dav51]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_{\mathrm{s}} - \varepsilon_\infty}{(1 + \mathrm{j}\omega\tau)^\beta} \tag{2.35}$$

en la que $0 < \beta < 1$.

Las ecuaciones de Cole-Cole y Davidson-Cole contienen la ecuación de Debye como caso particular, haciendo $\alpha = 1$ y $\beta = 1$ respectivamente. Es por ello que estas ecuaciones empíricas permiten la descripción de un rango más amplio de procesos de relajación dieléctrica. De hecho, ambas ecuaciones se pueden obtener utilizando una superposición de procesos de relajación de Debye que obedecen a una función de distribución de tiempos de relajación adecuada $f(t)$, como se muestra en la sección 2.5.

La ecuación de Havriliak-Negami

La ecuación propuesta por Havriliak y Negami [Hav66] es una combinación de las fórmulas de Cole-Cole y Davidson-Cole:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + (\mathrm{j}\omega\tau)^\alpha)^\beta} \tag{2.36}$$

La ecuación de Fuoss-Kirkwood

En este caso la parte compleja de la permitividad está dada por [Fuo41]:

$$\varepsilon''(\omega) = \varepsilon''_{\max} \operatorname{sech}\left[m \ln(\frac{\omega_0}{\omega})\right] \tag{2.37}$$

en la que ω_0 es la frecuencia a la que la ε'' toma su valor máximo $\varepsilon''_{\max}$, y m es un parámetro de forma que toma valores comprendidos entre 0 y 1 y se halla relacionado con la anchura de la relajación, en el sentido de que cuanto mayor es su valor más ancha es la distribución.

La ecuación de Jonscher

En la tabla 2.4.2 se pueden ver los comportamientos asintóticos de algunas de las funciones que describen el comportamiento de la parte imaginaria de la permitividad en función de la frecuencia.

	$\omega\tau << 1$	$\omega\tau >> 1$
Debye	ω	ω^{-1}
Cole-Cole	ω^α	$\omega^{-\alpha}$
Davidson-Cole	ω	$\omega^{-\beta}$
Havriliak-Negami	ω^α	$\omega^{-\alpha\beta}$
Jonscher	ω^m	ω^{n-1}

Tabla 2.1. Formas asintóticas de la parte imaginaria de la permitividad

De esta manera Jonscher introdujo una expresión a dos parámetros que da la parte imaginaria de la permitividad salvo un factor [Jon75, Hil83]. Esta expresión:

$$\varepsilon''(\omega) \propto \left[(\omega\tau)^{-m} + (\omega\tau)^{1-n}\right]^{-1} \tag{2.38}$$

permite obtener el comportamiento asintótico de las funciones anteriormente citadas y, además, da una condición simple para el valor máximo de ε'', que resulta:

$$\omega_0\tau = \left(\frac{1-n}{m}\right)^{\frac{1}{n-m-1}} \tag{2.39}$$

Es de notar que cuando $m + n = 1$ la condición de máximo es la misma que para las relajaciones de Debye.

2.5 Distribuciones de tiempos de relajación

El hecho de que las medidas de la parte imaginaria de la permitividad se separen a menudo de la forma de la función predicha por el modelo de Debye ha llevado a considerar la posibilidad de que los procesos de relajación presenten distribuciones de tiempos de relajación.

Consideremos un sistema dieléctrico formado por un conjunto de moléculas con diferentes tiempos de relajación. Si una fracción de las moléculas $f(\tau)$ tiene un tiempo de relajación comprendido entre τ y $\tau + d\tau$, su contribución diferencial $d\varepsilon^*(\omega)$ al valor total de la permitividad vendrá dado por:

$$d\varepsilon^*(\omega) = \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} f(\tau)\, d\tau \tag{2.40}$$

El valor de la permitividad se obtiene sumando las contribuciones para todos los tiempos de relajación, resultando [Böt80, secc. 54]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{f(\tau)}{1 + j\omega\tau}\, d\tau \tag{2.41}$$

De esta manera los procesos de relajación se pueden considerar como una superposición de múltiples procesos simples de relajación, centrado cada uno a una frecuencia angular característica $\omega_i = 1/\tau_i$. La integral se extiende de cero a infinito puesto que se entiende que, fuera de cierto intervalo finito de tiempos que caracterizan a dicho proceso, la función de distribución se anula. La dificultad de encontrar funciones de distribución que, siendo válidas para explicar los resultados experimentales, se adapten a una realidad física hace

que este tratamiento sea aceptado con reservas, aunque se emplea a menudo para explicar los procesos de relajación en muchos materiales.

La primera función de distribución fue obtenida por Wagner en 1913 suponiendo un número infinito de perturbaciones que afectaban al tiempo de relajación original, lo que dio como resultado una función de distribución gaussiana [Wag13]. Desde entonces, se han propuesto diferentes funciones de distribución. Discutiremos en las siguientes secciones las más usadas en la descripción de medidas de análisis dieléctrico y corrientes de despolarización termoestimulada. Las separaremos en dos grupos: las simétricas y las asimétricas. Por conveniencia, se suelen expresar en términos de la variable $u = \ln(\tau/\tau_{\mathrm{m}})$ de manera que:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} f(u)\, du = 1 \tag{2.42}$$

En el caso de distribuciones en energías de activación, la variable u se suele tomar como $(E - E_{\mathrm{m}})/kT$. En estos casos el subíndice m se refiere a los valores más probables.

2.5.1 Funciones de distribución simétricas

Distribución de Frölich-Gevers

Esta función está dada por [Frö49]

$$f(u) = \frac{1}{u_2 - u_1} \tag{2.43}$$

que es una función de tipo rectangular, y cuya anchura determina el intervalo de valores de u, $u_1 < u < u_2$, para los que la función está normalizada. Esta función se ha usado esencialmente con fines académicos.

Distribución de Wagner

Esta distribución es de tipo gaussiano. Está dada por la función [Wag13]:

$$f(u) = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \exp(-\alpha u^2) \tag{2.44}$$

El parámetro α puede tomar cualquier valor positivo y la función se halla normalizada para el intervalo $-\infty < u < \infty$.

Distribución de Cole-Cole

La distribución está dada por [Col41]:

$$f(u) = \frac{\operatorname{sen}(\alpha\pi)}{2\pi[\cosh(\alpha u) + cos(\alpha\pi)]} \tag{2.45}$$

los valores del parámetro α se limitan al intervalo $0 < \alpha \leq 1$ y la función se halla normalizada sobre todo el eje real.

Distribución de Fuoss-Kirkwood

Esta distribución está dada por la ecuación [Fuo41]:

$$f(u) = \frac{m\cos(m\pi/2)\cosh(mu)}{\pi[\cos^2(m\pi/2) + \operatorname{senh}^2(mu)} \tag{2.46}$$

en la que los valores del parámetro m se limitan al intervalo $0 < m \leq 1$ y la función se halla normalizada sobre todo el eje real. Esta función y la de Cole-Cole son plausibles desde el punto de vista físico, ya que no difieren mucho de la función de distribución gaussiana. Como demostró Kauzmann, una elección adecuada de los parámetros hace que las tres distribuciones simétricas citadas coincidan muy aproximadamente, si bien las de Fuoss-Kirkwood y Cole-Cole decrecen más lentamente que la gaussiana en los limites de u tendiendo a $\pm\infty$ [Kau42].

2.5.2 Distribuciones asimétricas

Las distribuciones asimétricas son funciones empíricas usadas para la representación de curvas de pérdidas dieléctricas asimétricas observadas en ciertos casos, como en el rango de temperaturas correspondiente a la transición vítrea de polímeros polares [Böt80].

Distribución de Davidson-Cole

Está dada por [Dav51]:

$$f(u) = \begin{cases} \frac{\operatorname{sen}(\beta\pi)}{\pi}\left[\frac{1}{\exp(-u)-1}\right]^{\beta}, & \text{para } -\infty < u < 0, \\ 0, & \text{para } u > 0 \end{cases} \tag{2.47}$$

Esta función crece sin límite cuando u tiende a cero desde valores negativos, y toma un valor nulo para valores positivos.

Distribución de Havriliak-Negami

La función de distribución está dada por [Hav67]

$$f(u) = \frac{\exp(\alpha\beta u)}{\pi}\text{sen}\left[\beta\text{arctg}\left(\frac{\text{sen}(\alpha\pi)}{\exp(\alpha u)+\cos(\alpha\pi)}\right)\right] \times \\ (\exp(2\alpha u) + 2\exp(\alpha u)\cos(\alpha\pi) + 1)^{-\beta/2} \tag{2.48}$$

en la que α está asociada a la anchura de la relajación y β a su oblicuidad.

2.6 Corrientes de despolarización estimulada térmicamente: Relajaciones dipolares

2.6.1 Introducción

Las corrientes de despolarización estimulada térmicamente (TSDC) [Van79, Che81, Hil86, VT80] es una de las técnicas basadas en los procesos de relajación estimulados térmicamente (TSR) [Che81]. La existencia de tales procesos de relajación se halla basada en dos condiciones:

1. El sistema ha de ser llevado fuera del equilibrio termodinámico.
2. El sistema ha de estar en contacto con un foco térmico tal que proporcione la energía térmica necesaria para activar el proceso de relajación hacia el equilibrio (*estimulación térmica*).

En el caso de las TSDC el primer paso se consigue mediante la formación de un *electrete* [Ses80b, GM87]. Este término se refiere a una porción de material dieléctrico que adquiere una carga eléctrica "casi permanente" después de cierto tratamiento. Al decir "casi permanente" nos referimos a que tal estado tiene un tiempo de relajación muy largo a temperatura ambiente. Al incrementar la temperatura, el tiempo de relajación disminuye exponencialmente, de manera que mediante la estimulación térmica se puede conseguir la despolarización del electrete en tiempos relativamente breves.

El segundo paso se consigue calentando la muestra mediante un programa determinado (lo usual es hacer el calentamiento a velocidad constante). Así, la energía térmica suministrada provoca el proceso de despolarización de la muestra. Si ésta es cortocircuitada a través de un amperímetro sensible, se puede medir la corriente de despolarización durante la estimulación térmica, constituyendo el registro de la corriente en función de la temperatura el espectro TSDC.

2.6.2 Electretes

Los primeros electretes fueron preparados por Eguchi en 1919 [Egu19]. En 1935 Gemant advierte sobre las potenciales aplicaciones de los electretes y obtiene varias patentes. Gemant también introdujo los términos heterocarga y homocarga para describir la caída de carga y posterior inversión del signo de la misma durante la descarga isoterma del electrete (*efecto electrete*). Pero no fue hasta la década de los cuarenta cuando Gross proporciona la explicación del efecto electrete, fundamentando el estudio teórico de los mismos [Gro49].

La naturaleza de la carga almacenada en el electrete depende tanto del material del que esta hecho como del método empleado en su formación y de las condiciones físicas de la polarización (temperatura, campo eléctrico aplicado, tiempo de polarización, etc.). Los procesos microscópicos que originan la polarización pueden ser [Ses80b]:

- *Orientación dipolar o polarización verdadera*, originada por la orientación de los dipolos permanentes presentes en el material.
- *Polarización por dipolos inducidos*, debida a desplazamientos microscópicos de iones en las moléculas o celdas unitarias de los sólidos.
- *Inyección de carga*, que provoca una distribución de carga en exceso en la muestra.
- *Efecto Maxwell–Wagner*, que origina una acumulación de carga en las interfases del material.
- *Polarización por carga de espacio*, por desplazamiento de portadores de carga y su posterior y atrapamiento en estados localizados.

Evidentemente, los procesos de carga y descarga se hallan íntimamente relacionados con las propiedades físico–químicas del material, por lo que la técnica TSDC puede proporcionar información valiosa desde el punto de vista de la ciencia de los materiales. El método de las corrientes de despolarización estimuladas térmicamente ha resultado muy conveniente para el estudio de los procesos de relajación dieléctrica y de almacenamiento, transporte y relajación de carga en materiales aislantes. Por otro lado, los resultados obtenidos permiten el estudio y mejora de los electretes con miras a su utilización industrial [Van79, Hil86, VT80]. En el esquema de la figura 2.7 se muestran resumidas las posibilidades de la técnica TSDC en dichos estudios.

En el estudio de un material mediante la técnica TSDC se presentan dos dificultades básicas. Por un lado, pueden haber varios mecanismos que contribuyan a la corriente de despolarización, de manera que hay que determinar el que está actuando en cada caso. Por otro lado, una vez determinado su origen, se ha de caracterizar dicho proceso. Para

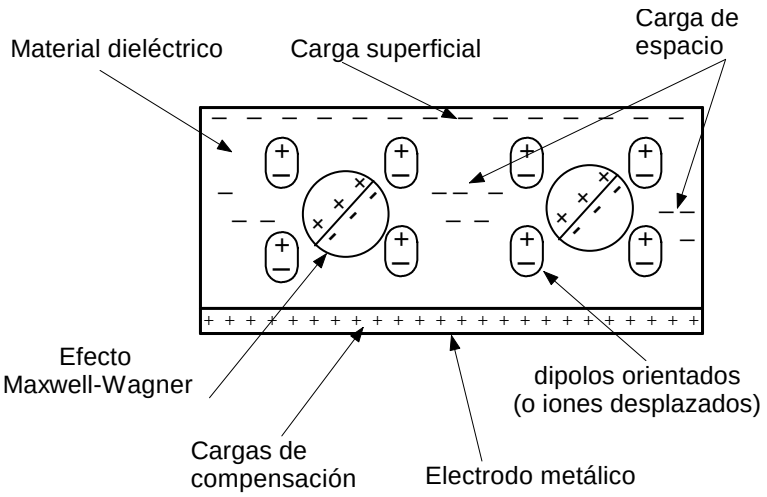


Figura 2.6. Esquema de los mecanismos de polarización en un electrete.

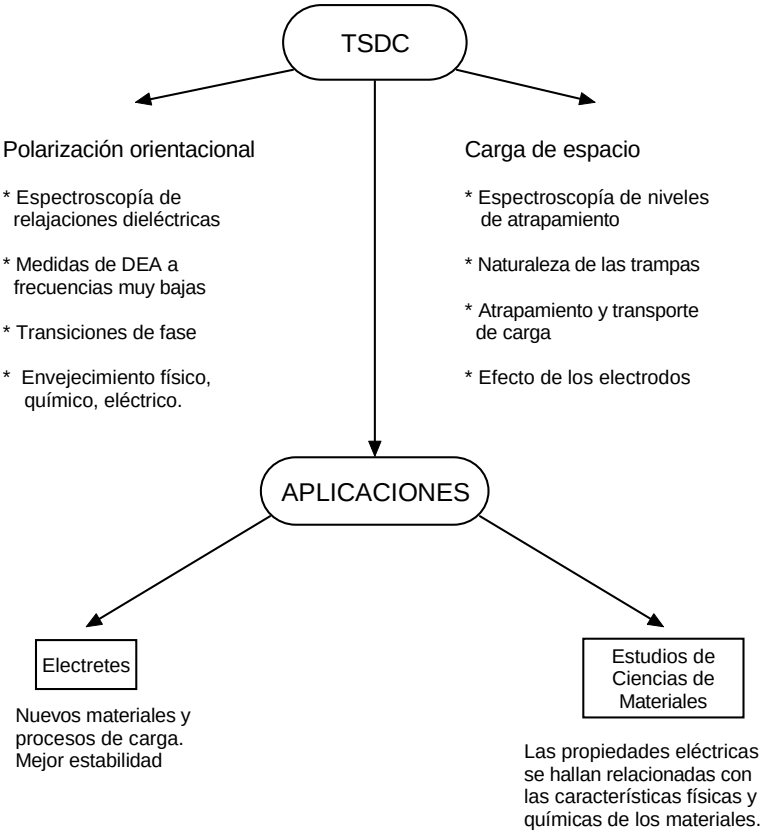


Figura 2.7. La técnica TSDC en el estudio de ciencias de los materiales y aplicaciones prácticas.

ello se han desarrollado diversos modelos que suponen procesos de relajación simples (no distribuidos), algunos de los cuales presentaremos en las secciones 2.6.4 (relajaciones dipolares), 3.6 (carga iónica) y 3.7 (portadores electrónicos). En la sección 2.6.6 trataremos el caso de los procesos distribuidos. Los métodos para determinar el origen de la descarga los incluiremos en la sección 4.2.

2.6.3 Formación de electretes

Los electretes que mantienen carga libre acumulada, encuentran múltiples aplicaciones en dispositivos como micrófonos, hidrófonos, filtros para gases, dosímetros para radiaciones, etc. [Ses80c]. Estas aplicaciones necesitan de la preparación de materiales que ofrezcan tanto una buena capacidad de atrapamiento de carga, como una alta estabilidad de la carga atrapada. Un conjunto de nuevas sustancias se están añadiendo a las utilizadas tradicionalmente, como SiO_2, Si_3N_4, sistemas de doble capa de los anteriores, y nuevos copolímeros como el Teflón-AF [Kre96]. Con el uso del dióxido de silicio se espera lograr la miniaturización de sensores y transductores basados en electretes. Por ello, existen diversos procedimientos para la preparación de electretes entre los cuales se puede elegir el más conveniente para una aplicación determinada. A continuación trataremos algunos de estos métodos.

Termoelectretes

Los termoelectretes se obtienen mediante tratamientos térmicos y eléctricos combinados. Para su formación el material es calentado hasta una temperatura elevada y, una vez alcanzada ésta se le aplica un campo eléctrico. Tras cierto tiempo el material se enfría por lo que el estado de polarización alcanzado se "congela", ya que a baja temperatura el tiempo de relajación de la polarización conseguida es largo. Durante el enfriamiento el campo eléctrico puede permanecer aplicado (polarización convencional) o ser retirado tras iniciarse aquél (polarización por ventanas). Debido a la facilidad de realizar este proceso y su reproducibilidad, es el método más empleado en los estudios de TSDC en ciencias de materiales. Por ello, se realizará un tratamiento más detallado de este proceso en el capítulo 4, que dedicamos a los aspectos experimentales de la técnica TSDC. En estos estudios, el material se encuentra dispuesto habitualmente en una configuración metal-dieléctrico-metal que hace que aparezcan cargas de compensación en los electrodos metálicos, resultando un campo exterior prácticamente nulo, lo que limita su uso en aplicaciones técnicas. En estos electretes se pueden conseguir distribuciones de carga de origen dipolar y de carga de volumen mediante una elección conveniente de las condiciones de preparación.

Irradiación con electrones de baja energía

Se preparan mediante la irradiación del material dieléctrico con un haz de electrones monoenergético (con un cañón de electrones o un microscopio electrónico). Este método permite almacenar en el material carga del mismo signo con una distribución controlada de manera muy precisa, tanto en profundidad mediante el control de la energía del haz, como lateralmente mediante la deflexión del haz [Ses70].

Carga en corona

Se pueden obtener densidades superficiales de carga implantada relativamente altas mediante el bombardeo de la superficie del material con iones y electrones con una descarga en corona [Cre70]. El proceso físico es más complejo que el método de irradiación, pero técnicamente es mucho más sencillo, de manera que se puede utilizar para fabricar en gran escala electretes en láminas delgadas.

La descarga en corona se consigue dejando un boquete de aire entre la muestra y el electrodo que se utiliza para polarizar la muestra. Dicho electrodo suele tener forma de aguja o de cuchilla, de manera que se logran campos intensos que facilitan la corona. A pesar de lo fácil de su aplicación, el método tiene el inconveniente de que las distribuciones de carga que se forman suelen ser inhomogéneas y poco reproducibles. Para superar estos inconvenientes se suelen utilizar disposiciones con rejilla de control entre la muestra y el electrodo (triodos) [Mor76].

Este método se puede combinar con tratamientos térmicos de manera que se pueden obtener termoelectretes en los que además de las cargas dipolares y de volumen, aparezcan densidades superficiales de carga.

Otros métodos de carga

En la bibliografía se describen otros métodos de carga [Hil86, Ses80b], de los que comentaremos algunos brevemente. En electretes metalizados por una cara se puede realizar la carga a través de una capa líquida entre el otro electrodo y la superficie del dieléctrico [Chu72]. Cuando se aplica un campo eléctrico se produce una migración de iones que da como resultado la separación de las cargas a ambos lados de la capa de líquido. Luego se retira éste y parte de la carga permanece en la superficie del aislante.

En algunos dieléctricos es posible excitar portadores de carga desde su estado de equilibrio mediante radiación y crear una distribución de carga de espacio aplicando un campo eléctrico que los arrastre hasta centros de atrapamiento [Gro80].

Otro procedimiento se basa en que durante la deformación plástica de los polímeros aparecen cargas eléctricas que pueden quedar posteriormente atrapadas. El proceso de preparación de estos electretes consiste en calentar el polímero hasta temperaturas próximas a la de transición vítrea y aplicarle entonces una presión de varios MPa. Se enfría entonces la muestra hasta temperatura ambiente y tras ello se retira la presión aplicada [Baz59], quedando la carga atrapada.

También se ha observado que algunos dieléctricos calentados hasta una temperatura próxima a la de su transición vítrea y posteriormente enfriados mientras se les aplica un campo magnético del orden de 0.1 a 1 T adquieren cierta polarización permanente. Los primeros magnetoelectretes se obtuvieron de cera de carnauba [Bha64], pero posteriormente se han utilizado otros materiales como el polietileno [Jai71] o el polimetacrilato de metilo [Que72].

2.6.4 Corriente de despolarización termoestimulada debida a una relajación dipolar

En general el decaimiento de la carga del electrete se debe a varios procesos físicos, tales como la desorientación de los dipolos moleculares y el movimiento de las cargas libres almacenadas en el dieléctrico. Estos procesos son activados térmicamente y suelen depender exponencialmente de la temperatura con tiempos de relajación diferentes, con lo que suelen manifestarse como picos más o menos solapados en el espectro TSDC. A continuación expondremos algunos de los modelos empleados en la descripción de los procesos de relajación dipolar. En el siguiente capítulo trataremos los modelos de relajación de carga libre.

Las corrientes de despolarización estimulada térmicamente para relajaciones de naturaleza dipolar fueron introducidas por Bucci *et al.* [Buc64, Buc66] que denominaron a su método *corrientes termoiónicas.* El modelo de Bucci presupone un dieléctrico perfecto que contiene dipolos de un sólo tipo en una concentración suficientemente baja, de manera que la interacción entre dipolos es despreciable. La dependencia que tiene la polarización dipolar en el tiempo y la temperatura está determinada por el equilibrio entre la acción orientadora del campo eléctrico y el desorden generado por la agitación térmica. Asumiendo el modelo de rozamiento viscoso rotacional ideal (modelo de Debye), los procesos de polarización y relajación dipolar se hallan caracterizados por cierta constante de tiempo τ denominada tiempo de relajación, que es función de la temperatura. El establecimiento de la polarización en el material ante la aplicación de un campo externo sigue una ley:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{1}{\tau}(P_e - P) \tag{2.49}$$

que, una vez integrada resulta:

$$P(t) = P_e \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right] \tag{2.50}$$

en la que P_e es la polarización de equilibrio, dada por:

$$P_e = \varepsilon_0(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)E \tag{2.51}$$

donde E es el campo aplicado.

Dado que el tiempo de relajación para la polarización y la despolarización pueden considerarse iguales, si se retira el campo eléctrico del material (supuesto éste con la polarización de equilibrio) su polarización decaerá exponencialmente según la ley:

$$P(t) = P_e \ \exp\left(-\frac{t}{\tau(T)}\right) \tag{2.52}$$

y la correspondiente corriente de despolarización estará dada por

$$J(t) = -\frac{dP(t)}{dt} = \frac{P(t)}{\tau(T)} \tag{2.53}$$

En las medidas de TSDC, la densidad de corriente medida está asociada a un proceso no isotermo, de manera que aparece una variable, la temperatura T, que interviene en el proceso. El caso más usual en este tipo de medidas corresponde a un incremento lineal de la temperatura a partir de cierto valor inicial de la misma T_0:

$$T = T_0 + \beta t \tag{2.54}$$

en la que $\beta = dT/dt$ es la velocidad de calentamiento. A partir de la ecuación 2.53 la polarización en función del tiempo vendrá dada por:

$$P(t) = P_0 \ \exp\left(-\int_{t_0}^{t} \frac{dt}{\tau(T)}\right) \tag{2.55}$$

en la que P_0 es la polarización en el instante t_0.

Sustituyendo la ecuación 2.55 en la ecuación 2.53 y cambiando la variable de integración resulta:

$$J(T) = \frac{P_0}{\tau(T)} \ \exp\left[-\frac{1}{\beta}\int_{T_0}^{T} \frac{dT}{\tau(T)}\right] \tag{2.56}$$

2.6.5 Tiempo de relajación

En el caso de procesos de relajación en los que los movimientos polares se hallan relacionados con dipolos aislados, puede utilizarse una relación de tipo Arrhenius para expresar la dependencia del tiempo de relajación con la temperatura:

$$\tau(T) = \tau_0 \ \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right) \tag{2.57}$$

Así, el tiempo de relajación natural τ_0 y la energía de activación E_a caracterizan el proceso.

Se han utilizado otras expresiones para la dependencia del tiempo de relajación con la temperatura, como la basada en las teorías de cinética química de Eyring [Eyr36]:

$$\tau(T)_{\mathrm{Eyr}} = \tau_0 \frac{1}{T} \ \exp\left(\frac{\Delta G}{kT}\right) \tag{2.58}$$

En los materiales macromoleculares, los procesos de relajación que dependen de movimientos cooperativos de los segmentos de las cadenas quedan mejor representados por la ecuación de Williams–Landel–Ferry [Wil55]:

$$\tau(T)_{\mathrm{WLF}} = \tau_g \ \exp\left(\frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + T - T_g}\right) \tag{2.59}$$

en la que C_1 y C_2 son constantes, τ_g es el tiempo de relajación en el estado vítreo y T_g es la temperatura de transición vítrea. Esta expresión puede ser reescrita de la forma [VT75]

$$\tau(T)_{\mathrm{Eyr}} = \tau_0' \ \exp\left(\frac{E}{k(T - T')}\right) \tag{2.60}$$

por lo que los procesos de relajación que obedecen a ella no parecen depender de la temperatura absoluta, sino de la diferencia entre la temperatura absoluta y cierto valor no nulo T'.

2.6.6 Procesos distribuidos en tiempos de relajación y energías de activación

La situación descrita en la sección anterior es poco realista pues supone procesos en los que todos los dipolos se comportan del mismo modo. Así, las relajaciones se hallan caracterizadas por un único tiempo de relajación y una energía de activación. En la práctica pueden presentarse distribuciones en ambos valores debido a múltiples causas: interacciones entre dipolos, diferentes entornos en los que pueden encontrarse estos, inhomogeneidades y anisotropías del material, diferentes tipos de defectos, etc.. En el caso

de los polímeros se suelen observar picos anchos que son atribuidos a la presencia de tales distribuciones, considerándose en general que las distribuciones pueden aparecer tanto en el factor preexponencial como en la energía de activación [Van79, Che81, Hil86, VT80].

Supongamos que tenemos una distribución en tiempos de relajación, $f(\tau_0)$, de forma que $f(\tau_0)\ d\tau_0$ es la fracción de los dipolos que tiene asociado un tiempo de relajación comprendido entre τ_0 y $\tau_0 + d\tau_0$. De esta forma la función $f(\tau_0)$ tendrá que cumplir la condición de normalización:

$$\int_0^\infty f(\tau_0)\ d\tau_0 = 1 \tag{2.61}$$

Además introduciremos la función de llenado $S(\tau_0)$, que puede tomar valores entre 0 y 1 y que indica el grado de saturación alcanzado en el proceso de polarización que lleva asociado el valor τ_0 del factor preexponencial.

En el caso de relajaciones de origen dipolar causadas por una distribución de tiempos de relajación tipo Arrhenius, la ecuación 2.55 para la polarización en función del tiempo resulta:

$$P(t) = P_0 \int_0^\infty \left[f(\tau_0) S(\tau_0)\ \exp\left(-\int_{t_0}^t \frac{dt}{\tau_0}\ \exp(-\frac{E_a}{kT}) \right) \right]\ d\tau_0 \tag{2.62}$$

la cual da como resultado una ecuación para la densidad de corriente en función de la temperatura:

$$\begin{aligned} J(T) &= P_0\ \exp(-\frac{E_a}{kT}) \\ &\times \int_0^\infty \frac{1}{\tau_0} f(\tau_0) S(\tau_0) \exp\left(-\frac{1}{\beta\tau_0} \int_{T_0}^T \exp(-\frac{E_a}{kT'}) dT' \right) d\tau_0 \end{aligned} \tag{2.63}$$

Si consideramos ahora el caso de que sea la energía de activación la que se halla sujeta a una distribución, podemos escribir la polarización en función del tiempo de manera análoga como:

$$P(t) = P_0 \int_0^\infty \left[f(E_a) S(E_a)\ \exp\left(-\int_{t_0}^t \frac{dt}{\tau_0}\ \exp(-\frac{E_a}{kT}) \right) \right]\ dE_a \tag{2.64}$$

donde las funciones f y S tienen el mismo significado, pero con la energía de activación como argumento. La densidad de corriente de despolarización puede escribirse en este caso de la forma:

$$J(T) = \frac{P_0}{\tau_0} \int_0^\infty \left[f(E_a) S(E_a)\ \exp\left(-\frac{E_a}{kT} - \frac{1}{\beta\tau_0} \int_{T_0}^T \exp(-\frac{E_a}{kT'}) dT' \right) \right]\ dE_a \tag{2.65}$$

De manera paralela pueden extenderse el resto de modelos con tiempo de relajación y energía de activación simples para tener en cuenta los efectos de las distribuciones en los valores de los mismos. Puede observarse que, sea cual sea la función de distribución, en el

caso de corrientes de origen dipolar la corriente sigue siendo proporcional a la polarización total P_0, y por lo tanto al campo de polarización. Por efecto de la distribución, los picos se verán ensanchados y, al tener en cuenta las funciones de llenado, la forma y posición de los picos de descarga se verán fuertemente influenciados por las condiciones de polarización y de almacenamiento previos a la descarga. Las funciones de distribución más utilizadas son las descritas en la sección 2.5.

El caso de las funciones de distribución simétricas ha sido discutido extensivamente por Van Turnhout [VT75]. Este autor concluye que, mediante una adecuada elección de los valores de los parámetros, los picos calculados para diferentes distribuciones pueden hacerse prácticamente coincidentes. Así, distinguir el tipo de distribución a partir de la forma del pico de descarga es una labor difícil y a menudo los resultados obtenidos son poco significativos. Sólo a temperaturas alejadas del pico, las diferencias son significativas.

Los métodos para determinar si la corriente obtenida en una experiencia de corrientes termoestimuladas es distribuida o no serán discutidos en la sección 4.3.

En contraste con este análisis basado en la existencia de distribuciones de tiempos de relajación y distribuciones de defectos, Jonscher apunta que la existencia de picos más anchos que los correspondientes a los procesos de Debye no se debe necesariamente a una distribución de tiempos de relajación, sino que pueden ser interpretados en base a un modelo general basado en el concepto de interacción de múltiples cuerpos, tanto entre dipolos como entre portadores de carga atrapados [Jon72, Jon73, Jon75, Jon77]. El modelo da buenos resultados en varios materiales cuando se aplica en condiciones isotermas. Sin embargo, en condiciones no isotermas presenta problemas como la predicción de que no ha de presentarse desplazamiento de los picos en experiencias de polarización fraccionada e incluso en polarización convencional a diferentes temperaturas.

Bibliografía

[Alb84] Albella, J. M., Martínez, J. M., *Física de Dieléctricos* (Marcombo, Barcelona, 1984).

[Baz59] Bazan, C., *Acta Phys. Polon.*, **18**, (1959) 87.

[Bha64] Bhatnagar, C. S., *Indian J. Pure Appl. Phys.*, **2**, (1964) 331.

[Böt80] Böttcher, C. J. F., Bordewijk, P., *Theory of electric polarization* (Elsevier, Amsterdam, 1980).

[Buc64] Bucci, C., Fieschi, R., *Phys. Rev. Lett.*, **12**, (1964) 16.

[Buc66] Bucci, C., Fieschi, R., Guidi, G., *Phys. Rev.*, **148**, (1966) 816.

[Che81] Chen, R., Kirsh, Y., *Analisys of thermally stimulated processes* (Pergamon Press, Oxford, 1981).

[Chu72] Chudleigh, P. W., *Appl. Phys. Lett.*, **21**, (1972) 547.

[Col41] Cole, K. S., Cole, R. H., *J. Chem. Phys.*, **9**, (1941) 341.

[Cre70] Creswell, R. A., Perlman, M. M., *J. Appl. Phys.*, **41**, (1970) 2365.

[Dav50] Davidson, D. W., Cole, R. H., *J. Chem. Phys.*, **18**, (1950) 1417.

[Dav51] Davidson, D. W., Cole, R. H., *J. Chem. Phys.*, **19**, (1951) 1484.

[Deb29] Debye, P., *Polar molecules* (Dover Pub., New York, 1929).

[Egu19] Eguchi, M., *Proc. Phys.–Math. Soc. Japan*, **1**, (1919) 326.

[Eyr36] Eyring, H., *J. Chem. Phys.*, **4**, (1936) 283.

[Frö49] Fröhlich, H., *Theory of dielectrics* (Clarendon Press, Oxford, 1949).

[Fuo41] Fuoss, R. M., Kirkwood, J. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, (1941) 385.

[GM87] Gerhard-Multhaupt, R., *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **22**, (1987) 531.

[Gro49] Gross, B., *J. Chem. Phys.*, **17**, (1949) 866.

[Gro80] Gross, B., *Radiation–Induced charge storage and polarization effects*, capítulo 4. En Sessler [Ses80a], 1980, (págs. 217–284).

[Hav66] Havriliak, S., Negami, S., *J. Polym Sci. C*, **14**, (1966) 99.

[Hav67] Havriliak, S., Negami, S., *Polymer*, **8**, (1967) 161.

[Hil83] Hill, R. M., Jonscher, A. K., *Contemp. Phys.*, **24**, (1983) 75.

[Hil86] Hilczer, B., Małecki, J., *Electrets*. Studies in Electrical and Electronic Engineering (Elsevier-PWN Polish Scientific Publishers, Varsovia, 1986).

[Jai71] Jain, V. K., Bhatnagar, C. S., *Indian J. Pure Appl. Phys.*, **9**, (1971) 339.

[Jon72] Jonscher, A. K., *J. Non-Crystal. Solids*, **8–10**, (1972) 293.

[Jon73] Jonscher, A. K., *J. Phys. C*, **6**, (1973) L235.

[Jon75] Jonscher, A. K., *Colloid Pol. Sci.*, **253**, (1975) 231.

[Jon77] Jonscher, A. K., *J. Electrostatics*, **3**, (1977) 155.

[Kau42] Kauzmann, W., *Rev. Mod. Phys.*, **14**, (1942) 12.

[Kre96] Kressmann, R., Sessler, G. M., Günter, P., *IEEE Trans. Dielectrics EI.*, **3(5)**, (1996) 607.

[Ku87] Ku, C. C., Liepins, R., *Electrical properties of polymers: Chemical principles* (Hanser Publishers, Munich, 1987).

[Mac87] Macdonald, J. R. (editor), *Impedance spectroscopy* (John Wiley and Sons, New York, 1987).

[Mor76] Moreno, R. A., Gross, B., *J. Appl. Phys.*, **47**, (1976) 3397.

[Que72] Quershi, M. S., Bhatnagar, C. S., *Indian J. Pure Appl. Phys.*, **10**, (1972) 220.

[Ses70] Sessler, G. M., West, J. E., *Appl. Phys. Lett.*, **17**, (1970) 507.

[Ses80a] Sessler, G. M. (editor), *Electrets* (Springer Verlag, Berlin, 1980).

[Ses80b] Sessler, G. M., *Physical Principles of Electrets*, capítulo 2. En Sessler [Ses80a], 1980, (págs. 13–80).

[Ses80c] Sessler, G. M., West, J. E., *Applications*, capítulo 7. En Sessler [Ses80a], 1980, (págs. 347–382).

[Van79] Vanderschueren, J., Gasiot, J., *Field–Induced Thermally Stimulated Currents*, capítulo 4, en Braünlich, P. (editor) *Thermally Stimulated Relaxations in Solids* (Springer Verlag, Berlín, 1979), (págs. 135–224).

[VT75] Van Turnhout, J., *Thermally stimulated Discharge of polymer electrets* (Elsevier, Amsterdam, 1975).

[VT80] Van Turnhout, J., *Thermally stimulated discharge of electrets*, capítulo 3. En Sessler [Ses80a], 1980, (págs. 81–216).

[Wag13] Wagner, K. W., *Ann. der Physik*, **40(4)**, (1913) 817.

[Wil55] Williams, M. L., Landel, R. F., Ferry, J. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, (1955) 3701.

Capítulo 3

La carga de espacio en medidas de espectroscopia dieléctrica

3.1 Introducción

Como se ha discutido en la sección 2.1, el estudio de los materiales no conductores tiene dos aspectos complementarios: por un lado las propiedades dieléctricas y por otro lado sus propiedades de transporte de carga. En este capítulo trataremos la influencia de la conductividad del material en las medidas de espectroscopia dieléctrica. Para ello, haremos una breve revisión de los principios de los procesos de transporte de carga en aislantes amorfos, dado el carácter de los materiales empleados en este estudio. Seguidamente trataremos su influencia en las medidas de espectroscopia dieléctrica, tanto en análisis eléctrico dinámico como en medidas de corrientes termoestimuladas.

3.2 Conducción en aislantes

Al aplicar un campo eléctrico estacionario a cualquier material dieléctrico, se alcanza un régimen en el que la respuesta dieléctrica se caracteriza por una corriente estacionaria de conducción una vez ha transcurrido un tiempo suficientemente largo. Los procesos que rigen el comportamiento transitorio son tanto de carácter dieléctrico como de transporte de carga. Una vez superado este transitorio, la corriente eléctrica se halla regida por los procesos de transporte de carga.

Todos los materiales son conductores en mayor o menor grado y todos ellos sufren alguna forma de ruptura dieléctrica a campos suficientemente elevados. Cuando los campos aplicados son bajos, el proceso de conducción en la mayoría de materiales es óhmico. Al aumentar la intensidad del campo eléctrico aplicado, la conductividad del material llega a depender de la intensidad del campo, perdiendo el fenómeno de conducción la linealidad característica de la ley de Ohm. La conductividad en dieléctricos puede ser electrónica, iónica o ambas a la vez. La separación de estas contribuciones a nivel experimental es muy difícil, especialmente en el caso de campos elevados.

Cuando se realizan medidas eléctricas sobre un material aislante es preciso establecer contactos eléctricos con el material, los cuales, a menudo, son de carácter metálico. El efecto de esta unión sobre la conducción eléctrica en estos materiales es muy importante, llegando a ser determinante en el caso de láminas delgadas. Por ello revisaremos las características fundamentales de dichos contactos.

3.2.1 Los electrodos: contactos metal-aislante

En el caso de los materiales aislantes poliméricos, aunque se presentan en forma de vidrio y a veces policristalina, se acepta al existencia en ellos de una estructura de bandas, con

una banda de energía prohibida ancha, lo que hace que el número de portadores libres intrínsecos sea muy bajo a temperatura ambiente. La presencia en dichos materiales de impurezas (iones procedentes de los reactivos en la preparación del material) o de defectos (finales de cadena, interfases intergranulares, etc) puede introducir un número apreciable de portadores en niveles donadores o aceptores en la banda prohibida [Van79, VT80].

Cuando se ponen en contacto el metal y el aislante, se igualan los niveles de Fermi de ambos materiales, resultando de ello un trasvase de electrones en uno u otro sentido, dependiendo de los valores de las respectivas funciones de trabajo. Así se forma en las proximidades de la interfase una distribución de carga de espacio que origina una barrera de potencial W que controla el flujo de electrones a través de la unión, tal como se muestra en la figura 3.1. La altura de la barrera está dada por

$$W = W_{\mathrm{m}} - \chi \tag{3.1}$$

en la que W_{m} es la función de trabajo del metal y χ es la *afinidad* del aislante, la diferencia de energía entre el fondo del la banda de conducción y el nivel de vacío.

En la figura 3.1 se ven los tres tipos de contacto metal aislante. Estos tipos de contacto se clasifican según el comportamiento de los mismos en el proceso de conducción [VT80, pág. 94]. En el desarrollo supondremos que en el aislante existe cierta concentración de niveles donadores (se comporta de modo análogo a un semiconductor de tipo n). En el caso de que los niveles fuesen aceptores el tratamiento es análogo [Alb84, secc. 8.1]

Contacto óhmico

El contacto óhmico o inyectante se produce cuando la función de trabajo del metal es menor que la del aislante. Cuando se igualan los niveles de Fermi, se produce un trasvase de electrones a la banda de conducción del aislante, formándose una región en el aislante donde se acumula carga de espacio negativa. El efecto de los campos eléctricos locales en esta región hace que el fondo de la banda de conducción del aislante se curve en sentido creciente desde la interfase hacia el interior del dieléctrico, hasta que se alcanza el equilibrio en el interior de éste. Esta región, llamada *región de acumulación* se extiende hasta una distancia λ (figura 3.1-a). Si W_{d} es la función de trabajo del dieléctrico, el equilibrio se produce cuando la diferencia de energía entre el nivel de Fermi y el fondo de la banda de conducción vale $W_{\mathrm{d}} - \chi$.

Cuando este contacto se polariza de forma que los electrones se muevan desde el aislante hacia el metal, estos no encuentran ninguna barrera de potencial a su paso. Si se efectúa una polarización inversa, la *región de acumulación* actúa como cátodo efectivo, suministrando una cantidad suficiente de electrones para la conducción. De esta forma, la corriente está determinada por las características volúmicas del material aislante, ya que

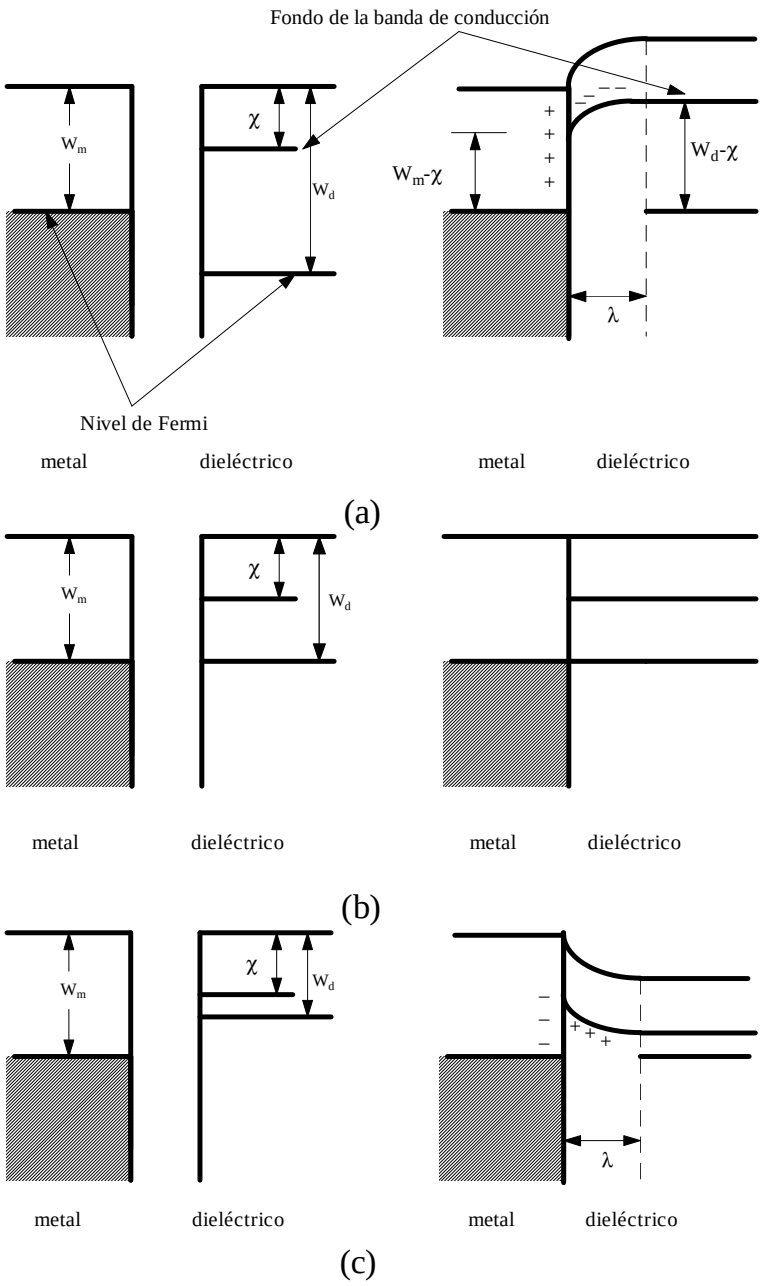


Figura 3.1. Diagrama de energías para los contactos metal aislante. (a) Contacto óhmico. (b) Contacto neutro. (c) Contacto bloqueante. A la izquierda se muestran las situaciones anteriores al contacto y a la derecha las que se establecen tras el contacto.

el contacto es capaz de proporcionar o extraer portadores de carga del aislante al ritmo que impone el proceso de conducción en el mismo.

Contacto neutro

En la figura 3.1-b se muestra un esquema del contacto de tipo neutro. En este tipo de contacto, las funciones de trabajo del conductor y del aislante son iguales, con lo que las bandas de valencia y conducción de los mismos no se alteran tras la unión. Cuando los campos eléctricos aplicados a la unión son bajos, el cátodo puede suministrar electrones a la banda de conducción del aislante para compensar los portadores que en el aislante fluyen hacia el ánodo en el proceso de conducción. En esta situación el comportamiento de la unión es de tipo óhmico. Al elevar el valor del campo aplicado, se pone de manifiesto la existencia de un límite para la corriente que puede suministrar el electrodo, que es el valor de saturación que alcanza la emisión termoiónica a través de la barrera con el aislante. Este límite viene dado por la ecuación de Richardson. Al llegar a este límite, el proceso de conducción deja de ser óhmico.

Contacto bloqueante

El tercer tipo de contacto corresponde al caso en que la función de trabajo del metal es mayor que la del aislante (figura 3.1-c). Al establecerse el contacto, fluyen electrones del aislante al metal para alcanzar el equilibrio termodinámico. Esto produce en el aislante una zona con carga positiva en exceso formada por los niveles donadores no compensados. Como en el caso del contacto óhmico, esto provoca una curvatura del fondo de la banda de conducción, que en este caso es hacia abajo desde el electrodo hacia el interior del material.

El comportamiento del contacto está determinado por la densidad de estados donadores en la región próxima al mismo. Si la densidad es baja, la curvatura en el fondo de la banda de conducción será pequeña resultando un comportamiento parecido al del contacto neutro. Si el número de estados donadores es alto, se comporta de manera análoga a un semiconductor, produciéndose un contacto Schottky o contacto rectificador, en el que el paso de electrones en la dirección metal–aislante está favorecido comparativamente en el caso de polarización externa con el aislante negativo.

3.2.2 Conducción intrínseca y extrínseca

En primera aproximación, un aislante puede considerarse como un semiconductor en el que la banda prohibida tiene al menos 5 eV, siendo ésta la energía mínima de los fotones

capaces de excitar a los electrones de la banda de valencia a la banda de conducción por transición directa o indirecta. Algunos aislantes cristalinos (como el cloruro de sodio, el fluoruro de litio) y amorfos (como el PMMA) son transparentes e incoloros. Esto se debe a que los fotones más energéticos del espectro visible ($\lambda \approx 390nm$, por lo tanto de una energía de unos 3.18 eV) no pueden ser absorbidos. Otros, como el polietileno o el teflón, parecen opacos, lo que se debe más a irregularidades morfológicas, que provocan fluctuaciones en el índice de refracción y, por lo tanto, difusión, que a una verdadera absorción con excitación electrónica [Coe93, pág. 18].

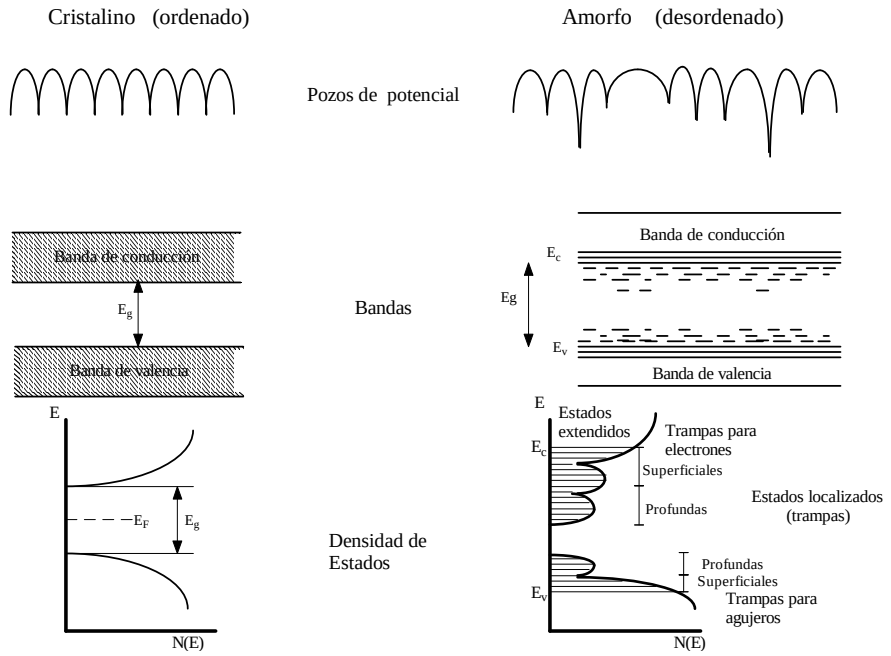


Figura 3.2. Formación de bandas en aislantes cristalinos y amorfos. Se muestran los pozos de potencial, la estructura de bandas y la densidad de estados $N(E)$.

Los polímeros orgánicos son en general materiales amorfos, o, como mucho, parcialmente cristalinos. Por ello, aunque se pueden encontrar dominios cristalinos, los polímeros se han de considerar materiales en los que existe cierto orden a corto alcance, pero desordenados a largo alcance. El problema del orden es determinante en la formación de las bandas de energía. El orden a corto alcance permite la existencia de niveles deslocalizados, por la tanto, la presencia de una banda de conducción separada de la de valencia por una banda prohibida. Este punto se corrobora por la transparencia en el visible de un gran número de polímeros. El alto grado de desorden, tanto en la disposición espacial como en la composición de estos materiales, dan como resultado la aparición de estados localizados en la banda prohibida. La diferencia entre la disposición de los pozos de potencial, la estructura de bandas y la densidad de estados $N(E)$ se puede observar en la figura 3.2.

Entre las bandas aparece, pues, una distribución de estados localizados que hacen que los límites de las bandas aparezcan difuminados, siendo difícil establecer la energía a la que los portadores se hallan deslocalizados [VT80, págs. 90–95].

Mott propuso basar la definición de las bandas de transporte en materiales amorfos en base a la movilidad de los portadores, como se ilustra en la figura 3.3 [Mot71]. La energía crítica E_c, a la que la movilidad cae 3 órdenes de magnitud, separa los estados deslocalizados de los localizados y determina el límite del vano de movilidad [VT80, págs. 90–95]. De este modo son posibles varios procesos de transporte de carga (figura 3.3).

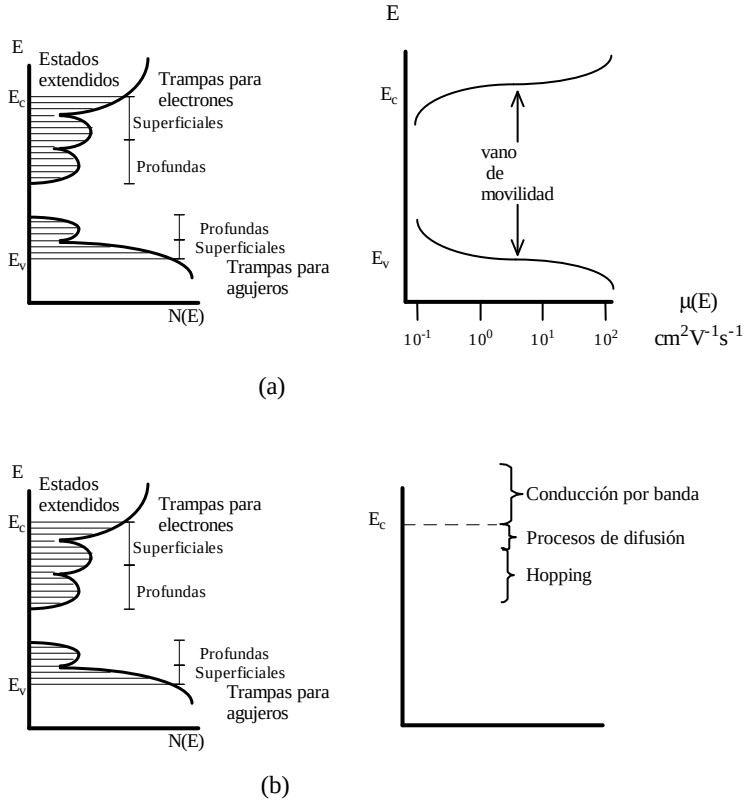


Figura 3.3. (a) Formación del vano de movilidad. (b) Procesos de transporte posibles para electrones.

1. *Trasporte por bandas.* Los portadores de tipo electrónico (o, en su caso, los huecos), poseen la energía suficiente para pasar a la banda de estados deslocalizados (es decir, por encima de la energía crítica E_c), y moverse bajo la acción del campo eléctrico. En este caso los portadores se hallan sujetos a los mismos procesos de colisión que en un cristal, y, en el caso de que el sólido no sea estrictamente periódico, a atrapamiento y difusión. La movilidad resultante para estos procesos es del orden de algunos cm^2/Vs

2. *Transporte por "hopping"* o saltos entre estados localizados. Por debajo de E_c, encontramos una distribución de estados localizados originados por la falta de orden a largo alcance, los cuales tienen una influencia preponderante en el mecanismo de transporte de carga. Al poder existir un gran número de tales estados, gran parte de los portadores se hallarán en cada instante atrapados en ellos. Estos portadores, no participarán en el proceso de conducción si no reciben energía suficiente para pasar a los estados deslocalizados o para saltar a un estado localizado próximo al que ocupa. Esta energía pueden obtenerla por excitación óptica o mediante activación térmica. La movilidad de los portadores en este proceso de transporte alcanza valores máximos del orden de $10^{-1} - 10^{-2}\text{cm}^2/\text{Vs}$.

3. *Transporte por difusión.* Los portadores atrapados en estados próximos a la banda de conducción, al ser difundidos por los átomos vecinos pueden desplazarse mediante una especie de movimiento browniano. La movilidad se puede calcular, mediante la aproximación de conducción por *hopping* entre estados de energías parecidas ($\Delta E \approx 0$) y con un alto grado de solapamiento entre ellos (factor túnel ≈ 1). Las movilidades así calculadas toman valores intermedios entre los que corresponden a los procesos de conducción en estados deslocalizados y los que corresponden a la conducción por saltos entre estados localizados.

La gran dispersión de los valores de la conductividad eléctrica que ofrecen los diferentes autores para un mismo material, es un indicador de que hay factores extrínsecos que afectan al proceso de transporte de carga en el interior del material. Por un lado hemos visto el problema de los contactos con los electrodos, que en algunos casos pueden inyectar un número de portadores muy superior a los propios o intrínsecos del material en equilibrio. Otros factores están asociados a la presencia de impurezas y defectos procedentes del proceso de preparación. Estas impurezas, al igual que en el caso de los semiconductores, pueden dar origen a estados aceptores o donadores de electrones. En otros casos, las mismas impurezas ionizadas pueden moverse a través del material en un proceso similar al de la conducción iónica. Un punto esencial en el caso de los materiales amorfos o policristalinos es, como hemos visto, la existencia en el material de trampas o estados localizados. La concentración de estas trampas puede alcanzar valores tan altos como 10^{18} cm^{-3}, dependiendo este valor del proceso de preparación del material [Ku87, pág. 229]

En la figura 3.4 se muestran los procesos más comunes de transporte electrónico en un sistema metal–dieléctrico–metal. Estos procesos se pueden clasificar en procesos limitados por la unión metal-aislante y procesos limitados en el volumen del aislante, dependiendo del factor que determina la corriente [Alb84, capítulo 8]. Las dos secciones siguientes las dedicamos a estudiar estos procesos.

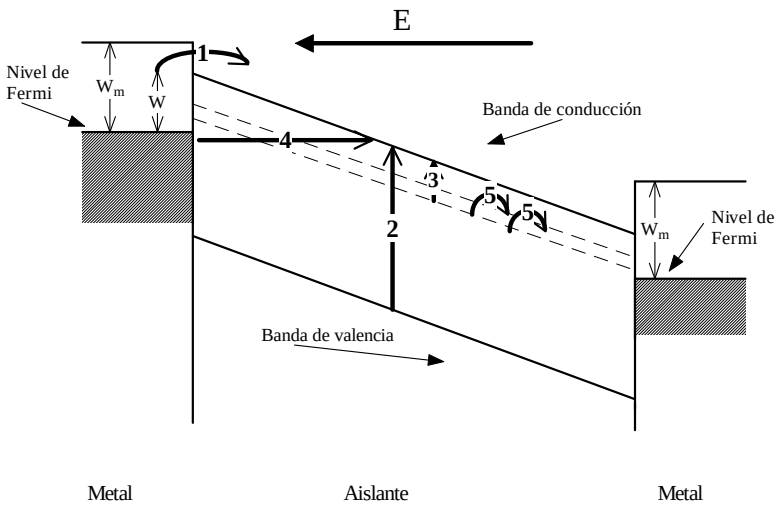


Figura 3.4. Procesos de conducción de electrones a través de un dieléctrico en configuración metal-dieléctrico-metal. (1) Emisión Schottky; (2) Excitación de electrones desde la banda de valencia a la de conducción; (3) Excitación térmica de electrones atrapados; (4) Proceso túnel desde el electrodo; (5) Procesos de conducción por saltos entre estados localizados.

3.3 Procesos limitados por la unión

3.3.1 Efecto Schottky

Desde un punto de vista físico la barrera de potencial en el contacto metal–aislante no puede considerarse completamente abrupta (figura 3.5). Al escapar el electrón del electrodo metálico, aparece una fuerza entre ambos que se puede calcular por el método de las imágenes. Si suponemos que el electrón ha penetrado una distancia x en el dieléctrico, su carga imagen se hallará a una distancia $2x$ de él. En el caso de un contacto neutro, la barrera de potencial no será, pues, la mostrada en la figura 3.1 (b), sino que estará dada por la expresión:

$$W_{\text{Schottky}} = W + W_{\text{i}} = W - \frac{e^2}{16\pi\varepsilon_0\varepsilon x} \tag{3.2}$$

donde W_{i} es la energía potencial asociada a la interacción electrón–electrodo. El aspecto de la barrera es el mostrado por la línea a trazos de la figura 3.5.

Al aplicar un campo eléctrico de forma que el contacto actúe como cátodo, hay que sumar un nuevo término a la energía potencial, $-eEx$, que supone una inclinación del fondo de la banda de conducción del aislante. Finalmente, la energía potencial del electrón

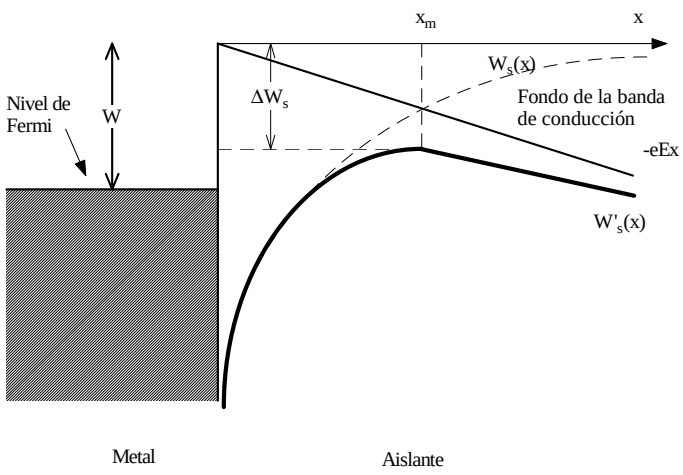


Figura 3.5. Contacto metal–aislante en un proceso Schottky de emisión de electrones desde el metal a la banda de conducción del aislante.

que escapa del metal es:

$$W'_{\text{Schottky}} = W - \frac{e^2}{16\pi\varepsilon_0\varepsilon x} - eEx \tag{3.3}$$

que se halla representada a trazo grueso en la figura 3.5. Esto supone una disminución efectiva de la barrera de potencial dado por ΔW_{S}. Por ello, la densidad de corriente máxima que puede suministrar este tipo de unión, dada por la ecuación de Richardson [Ku87, pág. 220]:

$$J = AT^2 \exp(-\frac{W}{kT}) \tag{3.4}$$

se ha de modificar para tener en cuenta este efecto, resultando la ecuación de Richardson–Schottky:

$$J = AT^2 \exp(-\frac{W - \Delta W_{\text{S}}}{kT}) = AT^2 \exp(-\frac{W}{kT}) \exp(\frac{\beta_{\text{S}} E^{1/2}}{kT}) \tag{3.5}$$

En las que $A = 4\pi emk^2/h^3 \approx 120\,\text{A/cm}^2\text{K}^2$ y $\beta_{\text{S}} = \sqrt{\frac{e^3}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon}}$. Esta ecuación es generalmente válida para campos eléctricos no muy elevados y temperaturas no demasiado bajas. En situaciones de campos altos y temperaturas elevadas los procesos de emisión por túnel se hacen evidentes.

3.3.2 Emisión de campo desde el electrodo (Túnel)

A medida que el campo eléctrico aplicado en la interfase metal–dieléctrico se hace más elevado, la anchura de la barrera va disminuyendo. En la figura 3.6 se puede ver que la

anchura de la barrera al nivel de Fermi es W/eE, donde W se mide en eV, de manera que, para valores suficientemente altos del campo, los electrones pueden pasar directamente desde el nivel de Fermi del metal hasta la banda de conducción del aislante por efecto túnel a través de la barrera.

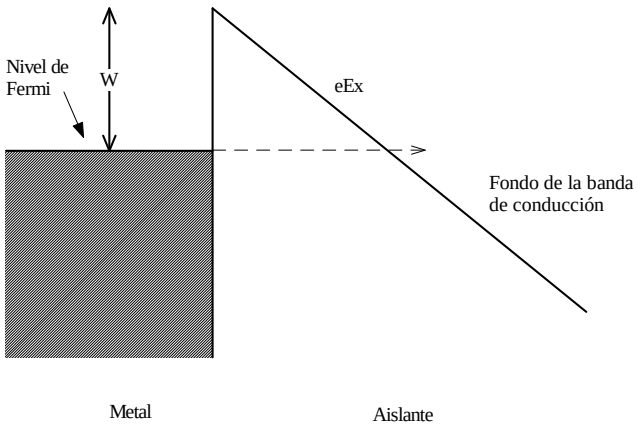


Figura 3.6. Mecanismo de emisión de campo (o mecanismo de túnel) a través de un contacto metal–aislante neutro.

La densidad de corriente originada por este proceso está dada por la ecuación de Fowler y Nordheim [Coe93, pág. 63]:

$$J_{\mathrm{T}} = \frac{e^2 E^2}{8\pi h W} exp\left(-\frac{8\pi\sqrt{2me}\, W^{3/2}}{3hE}\right) \tag{3.6}$$

La ecuación de Fowler y Nordheim corresponde al caso límite de temperatura nula. A temperaturas por encima de cero el efecto túnel ha de competir con los procesos activados térmicamente, por lo será observado mejor a temperaturas bajas. En el caso de dieléctricos muy finos entre dos electrodos metálicos, la función de onda del electrón puede tener un valor todavía apreciable en la segunda interfase aislante–metal, por lo que el electrón podrá atravesar el dieléctrico hasta el electrodo opuesto por efecto túnel [O'D73, pág. 94].

3.4 Procesos limitados por el volumen

3.4.1 Conducción óhmica

Este proceso tiene lugar en materiales neutros en estado estacionario, en los que la densidad de portadores móviles ρ es uniforme . En esta situación:

$$J = \sigma E = \rho \mu E \tag{3.7}$$

en la que la conductividad del medio σ es independiente del campo eléctrico aplicado.

La situación descrita es común en los metales, y la neutralidad se mantiene en muchos semiconductores homogéneos, pero no es de esperar que se mantenga en buenos aisladores. En estos se observan desviaciones respecto del comportamiento óhmico debido inhomogeneidades presentes en el volumen del material y al comportamiento de los electrodos. Para gran parte de los polímeros, esta relación se cumple hasta campos aplicados del orden de 10^4 V/m [Ku87, pág. 216].

3.4.2 Conducción limitada por la carga de espacio

Supongamos un dieléctrico que no tenga centros donadores de electrones y que sea lo suficientemente grueso para no mostrar procesos de conducción por efecto túnel. En el caso de que sea posible la inyección de portadores en exceso en el aislante y de que la movilidad de los mismos sea baja, puede llegar a ocurrir que el material no sea capaz de transportar toda la carga inyectada. En esta situación se forma una distribución de carga de espacio, por lo que ni la densidad de portadores ni el campo eléctrico tienen valores constantes a través del espesor de la muestra. Este comportamiento se puede describir mediante un modelo basado en las siguientes hipótesis:

1. El electrodo es inyectante y no hay barreras de potencial en la interfase.
2. La corriente es independiente de la posición en la muestra.

Bajo estas hipótesis la ecuación característica de corriente–voltaje resulta [Coe93, pág. 37]:

$$J = \frac{9}{8}\varepsilon_0\varepsilon\mu\frac{V^2}{L^3} \tag{3.8}$$

que es conocida como ecuación de Mott–Gurney o ley de Child para sólidos. Esta ecuación predice una dependencia de la corriente con el cuadrado del voltaje aplicado, sin embargo los valores que resultan de ella son mayores que los medidos experimentalmente. Rose sugirió que, si en el dieléctrico existen centros de atrapamiento, la ecuación que relaciona la corriente y la tensión debería de modificarse por un factor $\theta = n/n_{\mathrm{t}}$ que expresase el cociente entre la densidad de carga libre y la de carga atrapada. De esta forma resulta la ecuación de Child con atrapamiento [Coe93, pág. 44]:

$$J = \frac{9}{8}\varepsilon_0\varepsilon\mu\theta\frac{V^2}{L^3} \tag{3.9}$$

En la figura 3.7 se muestran las características I–V que resultan para las corrientes limitadas por la carga de espacio. A voltajes bajos la conducción es óhmica. Cuando

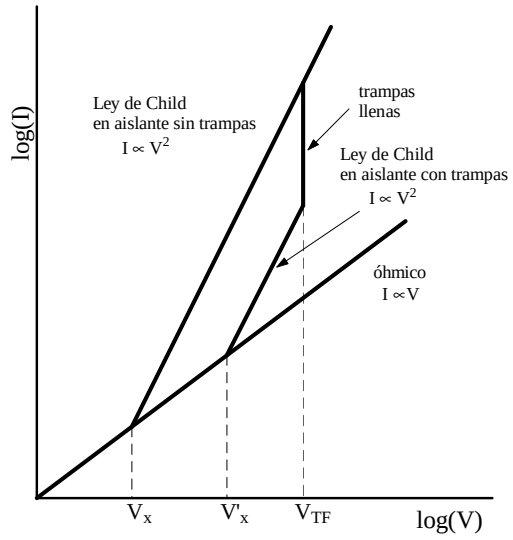


Figura 3.7. Representación esquemática de las características I–V para las corrientes limitadas por la carga de espacio.

incrementamos el voltaje, se llega a un valor $V = V_{\mathrm{x}}$ para el que el sólido no puede transportar toda la carga inyectada, y la corriente pasa a ser limitada por la carga de espacio. En el caso de aislante sin trampas este valor está dado por:

$$V_{\mathrm{x}} = \frac{8qd^2n}{9\varepsilon_0\varepsilon} \tag{3.10}$$

La presencia de trampas en el material hace que la tensión a la que se produce el cambio de comportamiento, V_{x}', sea superior, extendiéndose la región óhmica. Si el voltaje aplicado sigue creciendo se llega a un valor V_{TF} en que las trampas se llenan y se alcanza el nivel correspondiente a la ley de Child para aislantes sin trampas. Este fenómeno es similar al de la ruptura dieléctrica, pero, a diferencia de éste, es reversible.

3.4.3 Efecto Poole–Frenkel

En la figura 3.8 se muestra la disminución de la barrera de potencial W de un centro de atrapamiento neutro que resulta de la aplicación de un campo eléctrico. La barrera resultante queda disminuida en un valor ΔW_{PF} por un mecanismo que conceptualmente es muy similar al efecto Schottky [Coe93, pág. 21]. En el caso del efecto Schottky, la carga imagen se halla situada a una distancia de la interfase igual que la del electrón que pasa al aislante, sin embargo la situación del centro de atrapamiento en caso del efecto Poole–Frenkel es estacionario. Esta diferencia hace que la disminución de la barrera de potencial

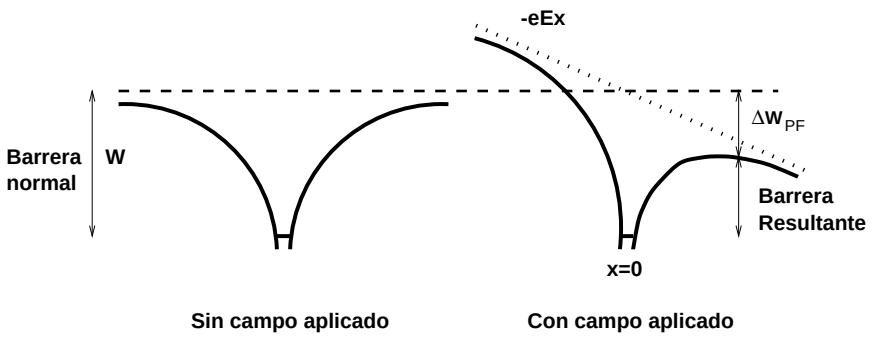


Figura 3.8. Representación esquemática de la disminución de la barrera de potencial por efecto Poole–Frenkel

por efecto Poole–Frenkel sea doble que la disminución de la barrera en la interfase por efecto Schottky.

La densidad de corriente resultante se puede escribir:

$$J = J_0 \exp\left(\frac{\beta_{\mathrm{PF}} E^{1/2}}{kT}\right) \tag{3.11}$$

donde J_0 es la densidad de corriente a campos bajos que resulta de la excitación térmica de los portadores y donde: $\beta_{\mathrm{PF}} = \sqrt{\frac{e^3}{\pi\varepsilon_0\varepsilon}}$.

3.4.4 Conducción iónica

La conductividad iónica consiste en el transporte de iones positivos y negativos [O'D73, pág. 18]. Si hay presentes iones de varias especies en el material, su conductividad resulta:

$$\sigma = \sum_i n_i q_i \mu_i \tag{3.12}$$

donde n_i, q_i y μ_i son respectivamente la concentración, la carga y la movilidad de cada una de las especies presentes. Consideremos el caso del desplazamiento de una vacante catiónica (que transporta una carga $-q$) como se muestra en la figura 3.9. Dicha vacante se mueve mediante saltos sobre una barrera de potencial W desde una posición a la contigua. Supongamos el caso sencillo de que todas las posiciones de equilibrio son equivalentes y las barreras iguales.

Si N es la concentración de moléculas ionizables, W_{d} es la energía de disociación, y q la carga de los iones, la conductividad se puede expresar:

$$\sigma = n_{\mathrm{a}} q \mu_{\mathrm{a}} + n_{\mathrm{c}} q \mu_{\mathrm{c}} = \frac{N d^2 q^2}{kT} \exp\left(-\frac{W_{\mathrm{d}}}{kT}\right) \left[\nu_{0\mathrm{a}} \exp\left(-\frac{W_{\mathrm{a}}}{kT}\right) + \nu_{0\mathrm{c}} \exp\left(-\frac{W_{\mathrm{c}}}{kT}\right)\right] \tag{3.13}$$

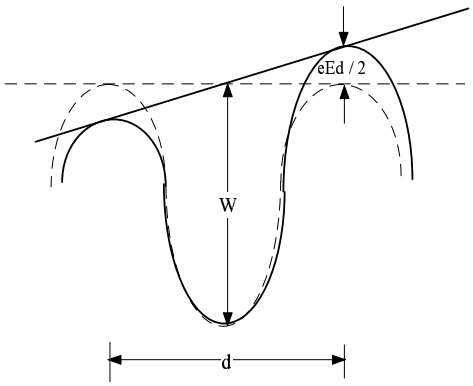


Figura 3.9. Diagrama de energías para el movimiento de una vacante catiónica bajo la acción de un campo eléctrico.

en las que los subíndices a y c hacen referencia a las magnitudes asociadas a las vacantes aniónicas y catiónicas respectivamente.

Cuando la movilidad de una de las especies es mucho mayor que la de la otra, se puede obtener el valor de la conductividad de la forma activada térmicamente. Si suponemos que tal es el caso de las vacantes catiónicas, resulta:

$$\sigma = \frac{Nd^2q^2\nu_{0\mathrm{c}}}{kT}\exp\left(-\frac{W'}{kT}\right) \tag{3.14}$$

donde $W' = W_\mathrm{c} + W_\mathrm{d}/2$ es la energía total de activación de la conductividad iónica.

3.4.5 Conducción por saltos entre estados localizados

Si la densidad de estados localizados en niveles próximos al nivel de Fermi es elevado, se puede producir transporte de electrones o huecos por saltos entre estados localizados. Este mecanismo puede ser observado si no se halla enmascarado por la conducción en estados extendidos, por lo que es observado con mayor claridad en semiconductores con una banda prohibida ancha, es decir aislantes [Coe93, pág. 24]. La conductividad para la conducción por saltos entre estados localizados está dada por la ley de Mott:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{1/4}\right] \tag{3.15}$$

en la que T_0 es una constante. Esta expresión ha recibido excelentes verificaciones experimentales en materiales amorfos, especialmente a bajas temperaturas.

3.5 Efecto de la carga de espacio en medidas de DEA

En el rango de frecuencias bajas se suele presentar un aumento de la parte imaginaria de la constante dieléctrica que no se puede explicar mediante los tres mecanismos de polarización básicos. Tradicionalmente, este efecto ha sido asociado al movimiento de carga libre por la acción del campo eléctrico. Consideraremos algunos modelos que explican estos procesos de relajación.

3.5.1 Relajación interfacial: efecto de Maxwell-Wagner

El primer acercamiento al problema es el de Maxwell-Wagner. Supongamos un condensador de dos capas como el que se muestra en la figura 3.10, formado por dos fases sin pérdidas asociadas a la polarización y con valores definidos de las partes reales de la permitividad a frecuencias bajas, ε_1 y ε_2 respectivamente. Supondremos además que estos medios presentan conducción por portadores libres con conductividades σ_1 y σ_2.

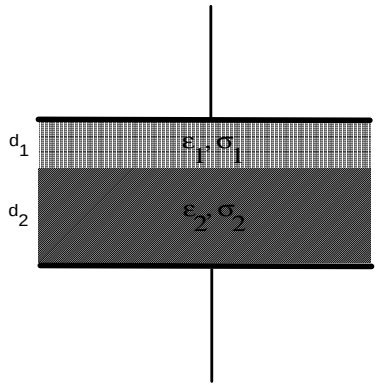


Figura 3.10. Sistema formado por dos fases homogéneas.

Si definimos la capacidad compleja por unidad de área para un condensador plano como [Alb84, pág. 119]

$$C^* = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon^*}{d} \tag{3.16}$$

y tenemos en cuenta que la capacidad del sistema de la figura 3.10 es igual a la que se obtendría de la asociación en serie de dos condensadores planos de espesores d_1 y d_2, llenos respectivamente de los medios considerados, resulta:

$$\frac{d}{\varepsilon^*} = \frac{d_1}{\varepsilon_1^*} + \frac{d_2}{\varepsilon_2^*} \tag{3.17}$$

donde $d = d_1 + d_2$.

Hemos supuesto que en los medios no existen pérdidas por polarización de cada una de las fases por lo tanto a bajas frecuencias sólo habremos de tener en cuenta los efectos conductivos, de manera que podremos expresar: $\varepsilon_1^* = \varepsilon_1 - \mathrm{j}(\sigma_1/\omega)$ y $\varepsilon_2^* = \varepsilon_2 - \mathrm{j}(\sigma_2/\omega)$. Así resulta:

$$\varepsilon^* = d\left(\frac{d_1}{\varepsilon_1^*} + \frac{d_2}{\varepsilon_2^*}\right)^{-1} = d\left(\frac{d_1}{\varepsilon_1 - \mathrm{j}(\sigma_1/\omega)} + \frac{d_2}{\varepsilon_2 - \mathrm{j}(\sigma_2/\omega)}\right)^{-1} \tag{3.18}$$

que se puede reescribir de la forma:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_\mathrm{s} - \varepsilon_\infty}{1 + \mathrm{j}\omega\tau} - \mathrm{j}\frac{\varepsilon_0}{\tau_0\omega} \tag{3.19}$$

en la que:

$$\varepsilon_\mathrm{s} = d\frac{\sigma_1\sigma_2(\varepsilon_1 d_2 + \varepsilon_2 d_1)}{(\sigma_1 d_2 + \sigma_2 d_1)^2} \tag{3.20}$$

$$\varepsilon_\infty = d\frac{\varepsilon_1\varepsilon_2}{\varepsilon_1 d_2 + \varepsilon_2 d_1} \tag{3.21}$$

$$\tau = \frac{\varepsilon_1 d_2 + \varepsilon_2 d_1}{\sigma_1 d_2 + \sigma_2 d_1} \tag{3.22}$$

$$\tau_0 = \frac{\varepsilon_0}{d}\frac{\sigma_1 d_2 + \sigma_2 d_1}{\sigma_1\sigma_2} \tag{3.23}$$

Los dos primeros sumandos de la ecuación 3.19 permiten concluir que el sistema dieléctrico constituido por dos fases homogéneas sin pérdidas por polarización sigue un proceso de relajación tipo Debye. El tercer término indica que existe además una conductividad finita por portadores libres dada por:

$$\sigma = \frac{\varepsilon_0}{\tau_0} = d\left(\frac{d_1}{\sigma_1} + \frac{d_2}{\sigma_2}\right)^{-1} \tag{3.24}$$

es decir, igual a la conductividad en serie de las dos fases. La frecuencia característica del pico de absorción, $\omega_0 = 1/\tau$, generalmente se encuentra en la región que va desde 10^{-1} a 10^1 Hz, es decir muy por debajo de las frecuencias típicas a las que aparecen los picos de absorción debidos a relajación dipolar.

El efecto de Maxwell-Wagner tiene gran interés desde el punto de vista aplicado, ya que los materiales de aplicación industrial generalmente se presentan en forma policristalina, porosa, o con algún tipo de defecto de manera que presentan este proceso de relajación a bajas frecuencias. Aunque el modelo de dos fases es relativamente simple, tiene gran aplicabilidad y permite ser extendido a sistemas de más fases teniendo en cuenta que su comportamiento es equivalente al de la figura 3.11, es decir al de la asociación serie de dos circuitos RC paralelos con las resistencias y capacidades por unidad de superficie

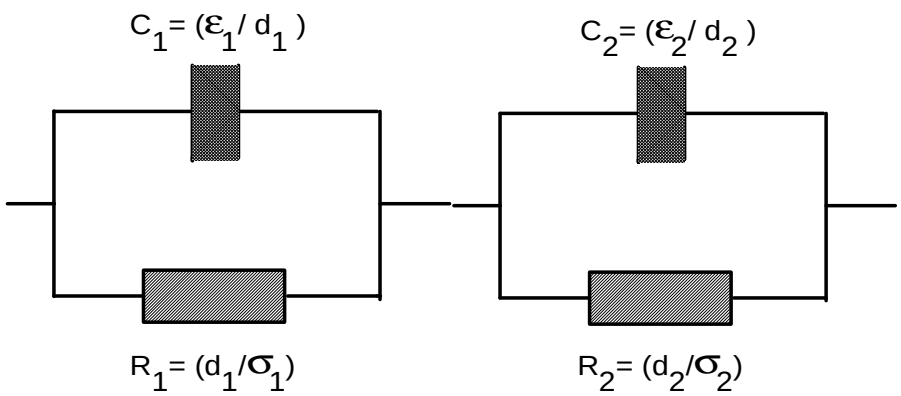


Figura 3.11. Circuito equivalente a altas frecuencias del condensador formado por dos fases dieléctricas.

indicadas en ella. En el caso de que se hallen presentes un mayor número de fases cada una de ellas estará representada por un elemento RC en la serie.

En el caso de que una de las fases sea perfectamente aislante ($\sigma_1 = 0$, por ejemplo), el término de conducción desaparece y queda una relajación tipo Debye, siendo la conductividad de la otra fase la que determina el tiempo de relajación. Otro caso destacable, pone de manifiesto que no siempre un dieléctrico heterogéneo presenta un comportamiento tipo Debye. En el caso de que $\varepsilon_1\sigma_2 = \varepsilon_2\sigma_1$, el término de relajación se anula y resulta

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty - \mathrm{j}\frac{\varepsilon_0}{\omega\tau_0} \tag{3.25}$$

es decir, un material que se comporta como un dieléctrico sin pérdidas con una constante dieléctrica ε_∞ y una conductividad $\sigma = \varepsilon_0/\tau_0$.

3.5.2 Influencia de la conductividad

En los materiales dieléctricos que presentan una conductividad σ_c apreciable, la parte imaginaria de la permitividad se ve incrementada en el término σ_c/ω, como se mostró en la sección 2.3.3. Este término adquiere importancia en el extremo de las frecuencias bajas tanto en el diagrama de Argand, como en la curva $\varepsilon''(\omega)$. Este efecto puede verse en la figura 3.12.

En algunos materiales se ha observado que la conductividad del material en campos alternos tiene un comportamiento sublineal con la frecuencia dando lugar a conductividades complejas de la forma [Leó98b]:

$$\sigma^* = \sigma_0 + \sigma_0\left(\mathrm{j}\frac{\omega}{\omega_p}\right)^n + \mathrm{j}\frac{\omega}{\omega_p}\varepsilon_\infty \tag{3.26}$$

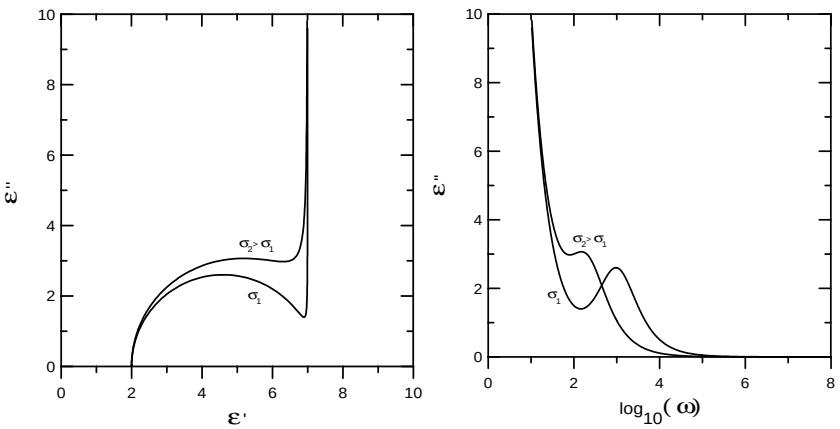


Figura 3.12. Diagrama de Argand y correspondiente variación de ε'' con la frecuencia para un dieléctrico que presenta conductividad.

en la que σ_0 es la conductividad en continua, n es un exponente que toma valores entre 0 y 1, y ω_p es un factor de frecuencia que puede depender de la temperatura y determina la frecuencia de corte entre el régimen de conductividad independiente de la frecuencia a bajas frecuencias y conductividad que depende potencialmente de la frecuencia a altas frecuencias. Este tipo de comportamiento, llamado respuesta dinámica universal, se ha observado en materiales desordenados, como vidrios iónicos conductores, polímeros y semiconductores amorfos, y también sólidos cristalinos con impurezas [Leó98b]. Este tipo de conductividad se corresponde en el espacio de tiempos con una función de respuesta dieléctrica de tipo Kohlsrausch–Williams–Watts (KWW) $\Phi(t) = \exp[-(t/\tau)^\beta]$ con $\beta = 1 - n$ [Leó97].

3.5.3 El modelo de Coelho

Una teoría sobre la contribución de la polarización de carga de espacio ha sido desarrollada por Coelho [Coe83] a partir de un primer trabajo de Mcdonald [Mac53]. Esta teoría se basa en el concepto de dipolo macroscópico. Consideremos una muestra metal-dieléctrico-metal en configuración planoparalela de espesor $2d$. El dieléctrico es un medio no dispersivo de permitividad relativa ε_m y eléctricamente neutro, que contiene una densidad uniforme de portadores móviles $\rho_0 = n_0 q$, donde n_0 es la concentración de portadores y q la carga que transporta cada uno. Hemos supuesto que existe un sólo tipo de portadores móviles (o que la movilidad de esta especie es mucho mayor que la de los portadores de signo opuesto). Supondremos además que los electrodos son bloqueantes.

La muestra, que mantiene su neutralidad eléctrica, tiene los portadores móviles uniformemente distribuidos en ausencia de campo. Cuando se aplica un campo eléctrico a la

muestra, los portadores móviles se desplazan hacia el electrodo de signo opuesto, dejando portadores de signo opuesto no compensados junto al otro electrodo, resultando, una vez alcanzado el equilibrio, una distribución de carga como la mostrada en la figura 3.13. Si se invierte el sentido del campo, la carga se reorganiza de manera que tiende hacia la distribución simétrica de la representada. Esta distribución constituye un macrodipolo que oscilaría en un campo alterno con la frecuencia del campo, originando un proceso de relajación que afectará al valor de la permitividad del medio. Para el desarrollo del modelo supondremos que los procesos que regulan el transporte de carga son la conducción óhmica y la difusión originada por los gradientes de concentración de portadores. El caso de existencia de trampas en el volumen del material ha sido tratado por otros autores [Mea68, Mea76].

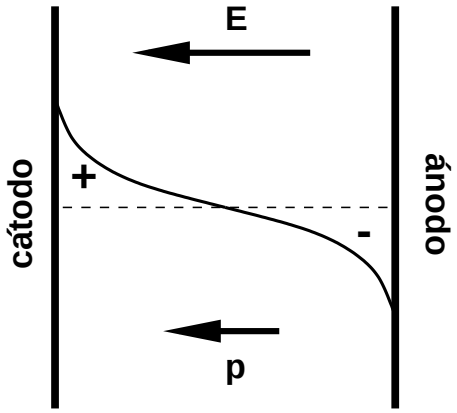


Figura 3.13. Representación esquemática de la distribución de densidad de carga en un campo continuo, que representa el dipolo macroscópico en el modelo de Coelho.

Caso de los electrodos bloqueados

Así, en cualquier instante de tiempo, la distribución de carga estará dada por $\rho(x,t) = qn(x,t)$. La densidad de corriente será, por lo tanto:

$$j(x,t) = \rho(x,t)\mu E(x,t) - D\frac{\partial \rho(x,t)}{\partial x} \tag{3.27}$$

en la que la movilidad μ y el coeficiente de difusión están vinculados por la relación de Einstein:

$$\frac{D}{\mu} = \frac{kT}{q} \tag{3.28}$$

donde k es la constante de Boltzmann y T la temperatura de los portadores.

Supondremos que al aplicar el campo la distribución de carga no varía mucho respecto del valor de equilibrio, es decir que podemos expresarla como

$$\rho(x,t) = \rho_0 + \alpha(x,t) \tag{3.29}$$

siendo α pequeña comparada con el valor de equilibrio ρ_0. De esta forma podemos escribir la densidad de corriente como:

$$j(x,t) = \rho_0 \mu E(x,t) - D\frac{\partial \rho(x,t)}{\partial x} \tag{3.30}$$

La ecuación de continuidad establece que:

$$\frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial j(x,t)}{\partial x} \tag{3.31}$$

resultando en nuestro caso

$$\frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} = -\rho_0 \mu \frac{\partial E(x,t)}{\partial x} + D\frac{\partial^2 \rho(x,t)}{\partial x^2} \tag{3.32}$$

Si aplicamos la ley de Gauss,

$$\frac{\partial E}{\partial x} = \frac{\rho(x,t)}{\varepsilon_0 \varepsilon_m} \tag{3.33}$$

resulta

$$\frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} + \frac{\rho_0 \mu}{\varepsilon_0 \varepsilon_m}\rho(x,t) = D\frac{\partial^2 \rho(x,t)}{\partial x^2} \tag{3.34}$$

Teniendo en cuenta que la conductividad del medio es $\sigma = \mu\rho_0$ y definiendo ahora el tiempo $\tau = \varepsilon_0\varepsilon_m/\rho_0\mu = \varepsilon_0\varepsilon_m/\sigma$, la ecuación anterior se puede escribir:

$$\frac{\partial \rho(x,t)}{\partial t} + \frac{1}{\tau}\rho(x,t) = D\frac{\partial^2 \rho(x,t)}{\partial x^2} \tag{3.35}$$

Asumimos ahora que en régimen estacionario la solución es de la forma:

$$\rho(x,t) = \rho_\omega(x)\mathrm{e}^{\mathrm{j}\omega t} \tag{3.36}$$

y que el campo en el interior de la muestra es

$$E(x,t) = E_\omega(x)\mathrm{e}^{\mathrm{j}\omega t} \tag{3.37}$$

donde los subíndices ω, la frecuencia aplicada, hacen referencia a la dependencia de la solución en la frecuencia. Con este tipo de solución, la ecuación 3.35 se puede escribir

$$(\mathrm{j}\omega\tau + 1)\rho_\omega(x) = D\tau\frac{\partial^2 \rho(x)}{\partial x^2} \tag{3.38}$$

De la ecuación 3.28 se deduce que:

$$\tau D = \frac{kT}{q}\mu\tau = \frac{kT}{q}\frac{\mu\varepsilon_0\varepsilon}{\sigma} = \frac{kT\varepsilon_0\varepsilon}{n_0 q^2} = \lambda_D^2 \tag{3.39}$$

En la que λ_D es la longitud de Debye.

Utilizando la longitud de Debye, la ecuación 3.38 se puede escribir:

$$\frac{\partial^2\rho(x)}{\partial x^2} - \frac{(\mathrm{j}\omega\tau + 1)}{\lambda_D^2}\rho_\omega(x) = 0 \tag{3.40}$$

La solución de esta ecuación diferencial es de la forma

$$\rho_\omega(x) = \frac{A_\omega}{2}\mathrm{e}^{k_\omega x} + \frac{B_\omega}{2}\mathrm{e}^{-k_\omega x} \tag{3.41}$$

en la que:

$$k_\omega^2 = \frac{(\mathrm{j}\omega\tau + 1)}{\lambda_D^2} \tag{3.42}$$

Como la muestra ha de mantener la neutralidad eléctrica, la solución ha de verificar que:

$$\int_{-d}^{+d} \rho_\omega(x)\ \mathrm{d}x = 0 \tag{3.43}$$

y, como consecuencia,$A_\omega = -B_\omega$, con lo que la solución se puede escribir:

$$\rho_\omega(x) = A_\omega\left(\frac{\mathrm{e}^{k_\omega x} - \mathrm{e}^{-k_\omega x}}{2}\right) = A_\omega \mathrm{senh}(k_\omega x) \tag{3.44}$$

Para determinar el valor de la constante A_ω, calcularemos previamente el valor del campo eléctrico en el interior de la muestra usando la ley de Gauss.

$$E_\omega(x) = \frac{1}{\varepsilon_0\varepsilon_m}\int \rho_\omega(x)\ \mathrm{d}x + E_0 = \frac{A_\omega}{\varepsilon_0\varepsilon_m k_\omega}\cosh(k_\omega x) + E_0 \tag{3.45}$$

El campo eléctrico así calculado ha de verificar que

$$\int_{-d}^{+d} E(x')\ \mathrm{d}x' = \frac{2A_\omega}{\varepsilon_0\varepsilon_m k_\omega^2}\mathrm{senh}(k_\omega d) + 2dE_0 = 2dE_\mathrm{a} \tag{3.46}$$

donde E_a es el valor medio del campo en el interior de la muestra.

Con el resultado anterior la constante de integración E_0 se puede escribir:

$$E_0 = E_\mathrm{a} - \frac{A_\omega}{\varepsilon_0\varepsilon_m k_\omega}\left(\frac{\mathrm{senh}(k_\omega d)}{k_\omega d}\right) \tag{3.47}$$

y finalmente el campo queda:

$$E_\omega = E_\mathrm{a} + \frac{A_\omega}{\varepsilon_0 \varepsilon_m k_\omega}\left(\cosh(k_\omega x) - \frac{\mathrm{senh}(k_\omega x)}{k_\omega d}\right) \tag{3.48}$$

Al considerar los electrodos bloqueantes, la corriente en los electrodos ha de anularse, es decir, $j(\pm d) = 0$. Al aplicar esta condición a la ecuación 3.30 en el caso $x = +d$ resulta:

$$\sigma E(d) = D \left.\frac{\partial \rho(x)}{\partial x}\right]_{x=d} \tag{3.49}$$

El cálculo de la derivada anterior resulta:

$$\left.\frac{\partial \rho(x)}{\partial x}\right]_{x=d} = A_\omega k_\omega \cosh(k_\omega d) \tag{3.50}$$

De manera que, utilizando la expresión del campo dada por la ecuación 3.48, la condición de electrodos bloqueantes se puede escribir:

$$\sigma E_\mathrm{a} + \frac{\sigma A_\omega}{\varepsilon_0 \varepsilon_m k_\omega}\left(\cosh(k_\omega d) - \frac{\mathrm{senh}(k_\omega d)}{k_\omega d}\right) = D A_\omega k_\omega \cosh(k_\omega d) \tag{3.51}$$

de donde finalmente se puede despejar el valor de A_ω, el cual resulta:

$$A_\omega = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_m k_\omega E_\mathrm{a}}{\frac{\mathrm{senh}(k_\omega d)}{k_\omega d} + \left(\frac{D k_\omega^2 \varepsilon_0 \varepsilon_m}{\sigma} - 1\right)\cosh(k_\omega d)} \tag{3.52}$$

Utilizando que $\tau = \varepsilon_0 \varepsilon_m / \sigma$ y que $D\tau = \lambda_D^2$, la ecuación anterior se puede escribir

$$A_\omega = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_m k_\omega E_\mathrm{a}}{\frac{\mathrm{senh}(k_\omega d)}{k_\omega d} + (\lambda_D^2 k_\omega^2 - 1)\cosh(k_\omega d)} \tag{3.53}$$

El uso de la ecuación 3.42 permite escribir la anterior como

$$A_\omega = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_m k_\omega E_\mathrm{a}}{\frac{\mathrm{senh}(k_\omega d)}{k_\omega d} + \mathrm{j}\omega\tau \cosh(k_\omega d)} \tag{3.54}$$

Finalmente, usando la ecuación 3.44, la densidad de carga en el medio se obtiene:

$$\rho_\omega(x) = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_m k_\omega E_\mathrm{a} \mathrm{senh}(k_\omega x)}{\frac{\mathrm{senh}(k_\omega d)}{k_\omega d} + \mathrm{j}\omega\tau \cosh(k_\omega d)} \tag{3.55}$$

Para calcular el valor de la permitividad eléctrica, calcularemos previamente el momento dipolar que resulta del macrodipolo, es decir, de la carga de espacio.

$$\begin{aligned} P_\omega^c &= \frac{1}{2d}\int_{-d}^{+d} x'\rho_\omega(x')\,\mathrm{d}x' \\ &= \frac{\varepsilon_0\varepsilon_m k_\omega E_\mathrm{a}\int_{-d}^{+d} x'\mathrm{senh}(k_\omega x')\,\mathrm{d}x'}{2d\left[\frac{\mathrm{senh}(k_\omega d)}{k_\omega d}+\mathrm{j}\omega\tau\cosh(k_\omega d)\right]} \\ &= \varepsilon_0\varepsilon_m E_\mathrm{a}\left[\frac{\cosh(k_\omega d)-\frac{\mathrm{senh}(k_\omega d)}{k_\omega d}}{\frac{\mathrm{senh}(k_\omega d)}{k_\omega d}+\mathrm{j}\omega\tau\cosh(k_\omega d)}\right] \end{aligned} \tag{3.56}$$

De esta forma la polarización presente en la muestra P_ω se puede entender como la suma de la polarización del medio, P_ω^m, más la debida a la carga de espacio, P_ω^c

$$P_\omega = P_\omega^m + P_\omega^c = \varepsilon_0(\varepsilon_m - 1)E_\mathrm{a} + P_\omega^c \tag{3.57}$$

Si ε es la permitividad total del medio, la polarización presente en él se puede expresar

$$P_\omega = \varepsilon_0(\varepsilon - 1)E_\mathrm{a} \tag{3.58}$$

De las dos ecuaciones anteriores resulta que la permitividad relativa total del medio es

$$\varepsilon = \varepsilon_m + \frac{P_\omega^c}{\varepsilon_0 E_\mathrm{a}} \tag{3.59}$$

Finalmente, sustituyendo el resultado de la ecuación 3.56 en la anterior resulta:

$$\varepsilon = \varepsilon_m\left[\frac{1+\mathrm{j}\omega\tau}{\mathrm{j}\omega\tau+\frac{\tanh(k_\omega d)}{k_\omega d}}\right] \tag{3.60}$$

que se puede escribir también:

$$\varepsilon = \varepsilon_m\left[\frac{1+\mathrm{j}\omega\tau}{\mathrm{j}\omega\tau+\frac{\tanh(X_d)}{X_d}}\right] \tag{3.61}$$

donde $X_d = d\sqrt{1+\mathrm{j}\omega\tau}/\lambda_D$

Coelho ha mostrado que el diagrama de Argand correspondiente a la relajación de carga de espacio según este modelo es muy parecido al círculo de Cole-Cole [Coe83].

Caso de electrodos parcialmente bloqueados

El caso de electrodos parcialmente bloqueados también ha sido considerado por Coelho [Coe83]. Para introducir dicha condición, Coelho supone una densidad de corriente a

través de los electrodos ($x = \pm d$) que es proporcional a la densidad de carga en la interfase:

$$j(d) = \gamma D \frac{\rho(X_d)}{d} \tag{3.62}$$

en la que γ es un coeficiente adimensional que caracteriza la *transparencia* del electrodo al paso de la corriente. En el caso de $\gamma = 0$, el problema se reduce al caso de bloqueo total.

La permitividad en esta situación vale:

$$\varepsilon = \varepsilon_m \left[\frac{(1 + \mathrm{j}\omega\tau)(1 + \gamma \frac{\tanh X_d}{X_d})}{\mathrm{j}\omega\tau + [(1 + \mathrm{j}\omega\tau)\gamma + 1] \frac{\tanh(X_d)}{X_d}} \right] \tag{3.63}$$

La representación en el plano de Argand en este caso da como resultado arcos deprimidos asimétricos.

3.6 Corrientes TSDC debidas a carga de espacio iónica

Estos picos son atribuidos a los movimientos de cargas iónicas, intersticiales o huecos. De acuerdo con Bucci *et al.* [Buc66], estos picos tienen las siguientes propiedades:

1. La temperatura del máximo del pico, T_m, no está bien definida. El valor de ésta crece con la temperatura de polarización.
2. El área del pico no es una función lineal del campo de polarización aplicado, especialmente para campos aplicados bajos.
3. La forma del pico no permite la determinación de ninguna energía de activación.

Sin embargo otros autores señalan que el área de estos picos es aproximadamente proporcional al campo para campos de polarización bajos y que la temperatura de los máximos depende de la concentración de impurezas en la muestra [Kun72, Pod73].

La dispersión de resultados indica el hecho de que la relajación de la carga de espacio de naturaleza iónica es más compleja que la de origen dipolar. A pesar de ello, se han desarrollado modelos simples para estos procesos. Uno de ellos [Kun72], asume que la no uniformidad de la distribución de carga puede representarse mediante una carga $Q(t)$ en los electrodos. De manera que suponen un campo uniforme en el material:

$$F(t) = \frac{Q(t)}{S\varepsilon_0\varepsilon} \tag{3.64}$$

La intensidad de corriente medida durante el calentamiento es:

$$I(t) = -\frac{dQ(t)}{dt} \tag{3.65}$$

que se halla relacionada con la conductividad σ del material por la ecuación:

$$I(t) = S\sigma F(t) \tag{3.66}$$

donde S es el área de los electrodos. En este punto suponen que la contribución de una de las especies iónicas presentes es dominante y que, en el rango de temperaturas de la experiencia, la conductividad es activada térmicamente, de manera que se puede expresar:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp(-E/kT) \tag{3.67}$$

Estas especies iónicas se deben a la disociación de las impurezas presentes, con lo que la energía de activación E está dada por:

$$E = E_{\mathrm{m}} + \frac{E_{\mathrm{d}}}{2} \tag{3.68}$$

es decir, la suma de las energías de activación del proceso de migración de los iones y la mitad de la energía de disociación.

Sustituyendo las ecuaciones 3.64 y 3.67 en la ecuación 3.65 resulta:

$$I(t) = -\frac{dQ}{dt} = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0\varepsilon} Q \exp(-E/kT) \tag{3.69}$$

La integración de la ecuación 3.69 para el caso de una velocidad de calentamiento constante β da como resultado:

$$I(T) = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0\varepsilon} Q_0 \exp(-\frac{E}{kT}) \exp\left[-\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0\varepsilon\beta}\int_{T_0}^{T} \exp(-\frac{E}{k\theta})\mathrm{d}\theta\right] \tag{3.70}$$

en la que T_0 es la temperatura inicial de la descarga y Q_0 la carga en los electrodos a dicha temperatura.

La ecuación 3.70 representa formalmente la misma ecuación que la de Bucci–Fieschi, es decir una ecuación de cinética de primer orden. Se ha encontrado, especialmente en sales inorgánicas, que la corriente de despolarización parece seguir cinéticas de orden superior [Pod73, Kri74]. También hay que tener en cuenta que el campo en la muestra durante la descarga puede no ser uniforme, pudiendo tomar una amplia variedad de formas, lo que requeriría que la corriente fuera evaluada por métodos numéricos.

3.6.1 TSDC en procesos interfaciales

En el caso de materiales con heterogeneidades se puede esperar que se produzca polarización interfacial, del tipo de Maxwell–Wagner–Sillars. Un modelo sencillo de corrientes de despolarización termoestimulada debida a estos procesos y basado en un condensador de dos capas fue propuesto por Harasta y Thurzo a principio de los 70. La formulación de Van Turnhout [VT75, Van79], conduce a una expresión de la corriente, para una temperatura de polarización T_p, una tensión de polarización V_p y una velocidad de calentamiento constante β, que está dada por:

$$J = \frac{[\varepsilon_1\sigma_2(T) - \varepsilon_2\sigma_1(T)][\varepsilon_1\sigma_2(T_p) - \varepsilon_2\sigma_1(T_p)]}{(\varepsilon_1 d_2 + \varepsilon_2 d_1)^2[d_1\sigma_2(T_p) + d_2\sigma_1(T_p)]} V_p \ \exp\left[-\int_0^T \frac{dT'}{\beta\tau^*(T')}\right] \tag{3.71}$$

Los subíndices 1 y 2 hacen referencia a las dos capas del condensador y $\tau^*(T)$ es un tiempo de relajación dado por

$$\tau^*(T) = \frac{\varepsilon_0(\varepsilon_1 d_2 + \varepsilon_2 d_1)}{d_1\sigma_2(T) + d_2\sigma_1(T)} \tag{3.72}$$

En la mayoría de dieléctricos la polarización interfacial y la de carga de espacio no pueden separarse, lo que dificulta la comparación entre la teoría y los resultados experimentales.

3.7 Corrientes TSDC debidas a portadores de carga electrónicos

El movimiento de portadores de carga electrónicos, electrones y huecos, puede contribuir a la polarización en materiales dieléctricos. Cuando un campo eléctrico es aplicado a cierta temperatura sobre un material que presenta conducción electrónica pueden producirse inyección de carga en la muestra desde los electrodos y el movimiento de portadores intrínsecos y extrínsecos. Si enfriamos la muestra, algunos portadores pueden quedar atrapados en estados localizados, y cuando la muestra es calentada de nuevo mientras es cortocircuitada a través de un amperímetro, los procesos de liberación, reatrapamiento y recombinación de estos portadores dan lugar a una corriente. Esta polarización electrónica puede lograrse también mediante radiaciones (como en radioelectretes y fotoelectretes), bombardeo con un haz de electrones monoenergético, carga por corona, frotamiento, electrodos líquidos e incluso deformación mecánica [Hil86].

El tratamiento de las corrientes de despolarización debidas a carga de espacio electrónica es más difícil que la debida a dipolos o a desplazamiento de iones, ya que los procesos de relajación son más complejos. Han sido propuestos varios modelos basados en

hipótesis específicas acerca de la estructura de bandas, la distribución de niveles de atrapamiento y de los procesos de relajación, los cuales han sido discutidos en la literatura [Van79, VT80, VT75, Hil86, Che81, Lew91]. Por lo tanto, un aspecto importante en el estudio de las corrientes de despolarización por carga de espacio electrónica es la elección de las hipótesis y del modelo adecuados para explicar los resultados experimentales.

La mayoría de los modelos existentes asumen que, una vez que el portador atrapado es liberado por la estimulación térmica, éste se puede mover libremente por la banda de conducción (electrones) o la de valencia (huecos) hasta que es reatrapado o alcanza un centro de recombinación. El modelo de bandas es utilizado, como una aproximación, incluso en el caso de materiales no cristalinos como los polímeros amorfos. En el caso de que la probabilidad de reatrapamiento sea muy superior a la de recombinación, se suele suponer que la conducción es por saltos entre estados localizados.

3.7.1 Modelo de Müller

Un modelo simple de corrientes de despolarización originado por carga de espacio fue propuesto por Müller [Mül74]. Supuso un material dieléctrico cuya conductividad es activada térmicamente según:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \ \exp(-\frac{E_a}{kT}) \tag{3.73}$$

Para evitar la inyección de carga desde los electrodos, el material dieléctrico se dispone entre dos finas láminas de material altamente aislante. La corriente de despolarización se debe entonces a desplazamientos de carga y no a la redistribución de carga en exceso localizada junto a los electrodos durante la polarización. La corriente de despolarización es pues:

$$J(t) = -\frac{dP(t)}{dt} = \sigma F(t) = \sigma \frac{fP(t)}{\varepsilon_0 \varepsilon_2} \tag{3.74}$$

En esta expresión f está dada por

$$f = \frac{2\varepsilon_2 d_1}{\varepsilon_1 d_2 + 2\varepsilon_2 d_1} \tag{3.75}$$

y los subíndices 1 y 2 hacen referencia a las láminas que evitan la inyección y a la muestra respectivamente (d es el espesor).

Si el calentamiento de la muestra se hace siguiendo una función recíproca de la forma:

$$\frac{1}{T} = \frac{1}{T_0} - at \tag{3.76}$$

la polarización se expresa:

$$P(T) = P_0 \ \exp\left[-\frac{f\sigma_0 k}{\varepsilon_0 \varepsilon_2 E_a}\left(\exp(-\frac{E_a}{kT}) - \exp(-\frac{E_a}{kT_0})\right)\right] \tag{3.77}$$

Eligiendo una temperatura inicial T_0 suficientemente baja, se puede despreciar el segundo término entre los paréntesis cuadrados, y la densidad de corriente de despolarización resulta:

$$J(T) = \frac{f\sigma_0 P_0}{\varepsilon_0 \varepsilon_2} \exp\left[-\frac{E_a}{kT} - \frac{f\sigma_0 k}{a\varepsilon_0\varepsilon_2 E_a} \exp(-\frac{E_a}{kT})\right] \tag{3.78}$$

que corresponde a un pico de descarga asimétrico cuyo máximo está dado por la condición:

$$\frac{f\sigma_0 k}{a\varepsilon_0\varepsilon_2 E_a} \exp(-\frac{E_a}{kT_m}) = 1 \tag{3.79}$$

en la que T_m es la temperatura del máximo del pico. La energía de activación puede calcularse a partir de la ecuación:

$$E_a = \frac{J_m k \mathrm{e}}{aP_0} \tag{3.80}$$

en la que J_m es la densidad de corriente del máximo del pico y P_0 la polarización a la temperatura T_0.

3.7.2 Modelo de Creswell y Perlman

Creswell y Perlman desarrollaron un modelo para describir las corrientes de despolarización que se obtienen de láminas cargadas por corona, asumiendo una distribución uniforme de carga (libre y atrapada) en el volumen del material [Cre70]. Utilizaron el siguiente sistema de ecuaciones para describir el proceso de relajación:

$$dJ = \frac{\rho_f \; dx \; v(x)}{d} \tag{3.81}$$

$$J(x) = \rho_f \; \mu \; F(x) \tag{3.82}$$

$$\frac{dF(x)}{dx} = \frac{\rho}{\varepsilon_0 \varepsilon} \tag{3.83}$$

En estas ecuaciones dJ es la contribución a la densidad de corriente medida en el circuito externo, $\rho_f \; dx$ son los portadores libres por unidad de superficie en el elemento dx, $v(x)$ es la velocidad de dicha capa de portadores y d es el espesor de la muestra. La segunda ecuación es la ley de Ohm (μ es la movilidad de los portadores y $F(x)$ es el campo). La tercera ecuación es la ley de Gauss: el campo F(x) es creado por la densidad de carga total ρ, libre más atrapada. En el caso de un calentamiento de la muestra a velocidad constante β, las soluciones de estas ecuaciones están bien establecidas para dos casos límite. En el caso de reatrapamiento lento, la solución está dada por:

$$J = \frac{\mu \mathrm{e}^2 \delta^2 n_0^2}{2\varepsilon_0 \varepsilon d} \frac{\tau}{\tau_0} \exp\left[-\frac{E_a}{kT} - \frac{2}{\beta\tau_0} \int_{T_0}^{T} \exp(-\frac{E_a}{kT'}) \, dT'\right] \tag{3.84}$$

y en el caso de reatrapamiento rápido la solución es

$$J = \frac{\mu e^2 \delta^2 n_0^2}{2\varepsilon_0 \varepsilon d} \frac{N_c}{N_t} \exp\left[-\frac{E_a}{kT} - \frac{2}{\beta \tau_0 N_t} \int_{T_0}^{T} N_c \exp(-\frac{E_a}{kT'})\, dT'\right] \tag{3.85}$$

en las que δ es la distancia de penetración de la capa de carga, e la carga del electrón, τ la vida media de los electrones libres, N_c la concentración efectiva de estados de conducción, N_t la concentración de trampas, y n_0 la concentración inicial de electrones atrapados. La vida media de un electrón en una trampa es de la forma $\tau_0 \exp(E_a/kT)$, siendo E_a la profundidad de la misma.

3.8 Modelos cinéticos para corrientes TSDC

La teoría usada para explicar la termoluminiscencia debida a los procesos de relajación de distribuciones de carga de espacio es también aplicable para explicar la corriente en las medidas TSDC del mismo origen [Che81, pág. 5]. La descripción teórica de estos fenómenos está basada en el formalismo de la cinética de las reacciones químicas [Bra79b, Secc. 2.6].

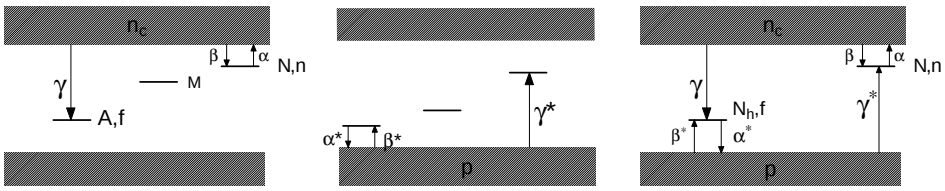


Figura 3.14. Procesos considerados en los modelos cinéticos que tienen en cuenta niveles de atrapamiento discretos y centros de recombinación. (a) *Modelo de trampas electrónicas de tipo único*: Se considera un único tipo de trampas de concentración N a cierta profundidad. Estas se hallan conectadas térmicamente con la banda de conducción por las transiciones α y β. Cualquier otro tipo de trampa se halla desconectada térmicamente de la banda de conducción. Los centros de recombinación de concentración A se caracterizan por un coeficiente de recombinación γ. La concentración de electrones libres es n_c, la de trampas ocupadas es n y la de centros de recombinación vacíos es f. (b) *Modelo de trampas de huecos de tipo único*: Es el análogo para huecos del caso anterior. Aquí p es la concentración de huecos en la banda de conducción. (c) Diagrama para un sólido que tiene trampas de electrones (que pueden actuar como centros de recombinación para huecos) y trampas para huecos (que pueden actuar como centros de recombinación para electrones).

3.8.1 TSDC debida a trampas de electrones

Supongamos un caso sencillo de sólido que contiene un único tipo de trampas de electrones de concentración N en un nivel de profundidad E_a. Supongamos además que tenemos otro nivel más profundo de trampas de concentración M, que en nuestro rango de temperaturas se halla "desconectado térmicamente", es decir, que ni capturan electrones libres ni permiten que escapen los que se encuentran en ellas. Tenemos además una concentración indeterminada de centros de recombinación, siendo f la concentración de centros de recombinación vacíos. Esta situación es la descrita en la figura 3.14 izquierda. La neutralidad eléctrica exige:

$$f = n_c + n + M \tag{3.86}$$

donde n_c es la concentración de electrones libres y n la de trampas llenas del nivel de profundidad E_a y concentración N. La ecuación que rige la concentración de electrones en la banda de conducción es:

$$\frac{dn_c}{dt} = \alpha n - \beta n_c(N - n) - \gamma n_c(n_c + n + M) \tag{3.87}$$

El primer término corresponde a la liberación de electrones, proporcional al número de electrones atrapados. El segundo corresponde al atrapamiento de electrones, proporcional al producto de la concentración de electrones libres y a la de trampas vacías. El último término hace referencia al proceso de recombinación, proporcional al producto de la concentración de electrones en la banda de conducción y, considerando la ecuación 3.86 a la de centros de recombinación vacíos. Así de la ecuación 3.86, teniendo en cuenta que la trampas de tipo M están desconectadas térmicamente, obtenemos:

$$\frac{df}{dt} = \frac{dn_c}{dt} + \frac{dn}{dt} = -\gamma n_c(n_c + n + M) \tag{3.88}$$

En el modelo considerado, el único proceso por el que se reduce el número de centros de recombinación es por recombinación de un electrón libre. Así podemos escribir la intensidad de la corriente como:

$$I \propto \frac{df}{dt} = -\gamma n_c f \tag{3.89}$$

En el caso de la termoluminiscencia se suele introducir un coeficiente que da cuenta de la eficiencia del proceso, $\eta_{\text{exp}} < 1$, ya que existen procesos de relajación no radiativos, pérdidas por absorción, reflexiones internas en la superficie de la muestra, etc.. En el caso de las TSDC tampoco se espera un rendimiento del 100% en el proceso, así que se habrá de tener en cuenta que los valores obtenidos en cuanto a la carga total liberada por la descarga no estará reflejada completamente por la corriente medida en el circuito exterior, no pudiéndose obtener valores absolutos de aquella magnitud.

El sistema de ecuaciones 3.87, 3.88 y 3.89 no puede ser resuelto analíticamente. Por ello se recurre a resolución numérica de las ecuaciones para valores determinados del conjunto de parámetros que las rigen [Che70, Kel71]. Debido a la rápida variación de la función $\exp(-E/kT)$, asociada al parámetro α que determina el ritmo de liberación de los electrones atrapados, los métodos numéricos habituales no son aplicables de manera que se utiliza el método de Runge–Kutta–Gill junto con una elección adecuada del tamaño del paso de cálculo [Kel71]. Sin embargo, el principal problema es que estos métodos no permiten determinar el valor de los parámetros a partir de un pico experimental. Para poder evaluar los parámetros relevantes de estos procesos, se desarrollaron formulaciones, bajo ciertas hipótesis, que presentan una mayor simplicidad y que permiten, además, la clasificación de los picos.

Las dos asunciones básicas fueron hechas inicialmente por Adirovich para explicar la fosforescencia [Che81, pág. 27] y más tarde fueron utilizadas en los procesos estimulados térmicamente [Hal60, Dus67]. Estas son:

- $n_c \ll n$: En todo momento la concentración de electrones en la banda de conducción (o, en su caso, huecos en la banda de valencia) es mucho menor que la de electrones atrapados (o, correspondientemente, huecos). Nótese que en el caso más desfavorable, en equilibrio, uno espera tener una proporción entre ellos $n_c/n \approx \exp(-E/kT)$ y que la temperatura a la que ocurren estos picos $E/kT > 10$, de manera que se puede suponer que n_c/n es muy pequeño.

- $|\frac{dn_c}{dt} \ll \frac{dn}{dt}|$: Lo que significa que no hay una acumulación sustancial de carga en la banda de conducción. Así se puede aproximar la ecuación $\dot{f} = \dot{n} + \dot{n_c}$ (3.88) por la condición menos rigurosa $\dot{f} \approx \dot{n}$.

Usando estas condiciones, Halperin y Braner formularon la ecuación [Hal60]

$$I \propto \frac{df}{dt} = -\frac{\alpha\gamma n f}{\gamma f + \beta(N-n)} \tag{3.90}$$

que incluye las dos funciones desconocidas f y n, con lo que no se puede resolver sin condiciones adicionales. Sin embargo, podemos tomar esta ecuación como punto de partida y, mediante condiciones adicionales, obtener los casos extremos de cinéticas de primer y segundo orden, y con ello entender los demás casos como de orden intermedio.

Cinética de primer orden

En el caso de que el reatrapamiento sea despreciable, es decir, que el proceso predominante de relajación sea mediante liberación de los portadores seguido de una rápida

recombinación, se obtiene el modelo de cinética de primer orden sugerido por Randall y Wilkins [Ran45]. Esta condición supone que en la ecuación 3.90 podemos hacer que

$$\gamma f \gg \beta(N-n) \tag{3.91}$$

de manera que la ecuación 3.90 se puede escribir:

$$I \propto \frac{df}{dt} = -\alpha n \tag{3.92}$$

Como hemos supuesto además que $\dot{f} \approx \dot{n}$, resulta:

$$I \propto \frac{dn}{dt} = -\alpha n \tag{3.93}$$

Introduciendo la dependencia de α con la temperatura $\alpha = s_0 \exp(-E_a/kT)$ en la que E_a es la profundidad de atrapamiento, obtenemos para el caso de una velocidad de calentamiento constante v la ecuación:

$$I(T) = en_0 s_0 \ \exp(-\frac{E_a}{kT}) \ \exp\left[-\frac{s_0}{v}\int_{T_0}^{T} \exp(-\frac{E_a}{kT}) \ dT\right] \tag{3.94}$$

en la que n_0 es la concentración de portadores atrapados a la temperatura inicial de la descarga T_0.

Cinética de segundo orden

Supongamos ahora que los portadores excitados térmicamente sufren en promedio varios reatrapamientos antes de alcanzar un centro de recombinación. Esta condición la podemos expresar como:

$$\beta(N-n) \gg \gamma f \tag{3.95}$$

Si suponemos además que el atrapamiento está lejos de su estado de saturación, $n \ll N$, y que $f \approx n$, resulta la ecuación de segundo orden

$$I \propto \frac{df}{dt} \approx \frac{dn}{dt} = -s_0' n^2 \ \exp(-\frac{E_a}{kT}) \tag{3.96}$$

en la que hemos introducido $\alpha = s_0 \exp(-E_a/kT)$ y hemos definido $s_0' = s_0\gamma/(\beta N)$. La solución de esta ecuación para una velocidad de calentamiento constante v corresponde a la ecuación de Garlick y Gibson [Gar48]:

$$I = en_0^2 s_0' \ \exp(-\frac{E_a}{kT}) \left[1 + \frac{n_0 s_0'}{v}\int_{T_0}^{T} \exp(-\frac{E_a}{kT}) \ dT\right]^{-2} \tag{3.97}$$

Ecuación mixta de primer y segundo orden

En el caso de la cinética de segundo orden, la condición $f \approx n$ parece la menos plausible ya que, en muestras reales, pueden encontrarse gran cantidad de defectos e impurezas. La cinética, en el caso en el que las trampas profundas M no están desconectadas térmicamente en el proceso de relajación, resulta de $f = n_c + n + M$, en la que sólo n_c es despreciable. Podemos suponer además que la probabilidad de reatrapamiento es parecida a la de recombinación, es decir, $\beta \approx \gamma$, resultando una ecuación de la forma [Che81, pág. 33]:

$$I \propto \frac{df}{dt} = -s'n(n+M) \tag{3.98}$$

en la que s' es un factor proporcional a α cuya dependencia de la temperatura se puede expresar como $s' = s'_0 \ \exp(-\frac{E_a}{kT})$.

Finalmente, la ecuación 3.98 puede escribirse:

$$I \propto \frac{df}{dt} = -s'_0 n^2 \ \exp(-\frac{E_a}{kT}) - s'_0 Mn \ \exp(-\frac{E_a}{kT}) \tag{3.99}$$

cuya solución para una velocidad de calentamiento constante v es [Che81, pág. 33]:

$$I(T) = \frac{es'M^2\kappa \ \exp\left[\frac{Ms'}{v}\int_{T_0}^{T}\exp(-\frac{E_a}{kT})dT\right]\exp(-\frac{E_a}{kT})}{\left(\exp\left[\frac{Ms'}{v}\int_{T_0}^{T}\exp(-\frac{E_a}{kT})dT\right]-\kappa\right)^2} \tag{3.100}$$

en la que $\kappa = n_0/(n_0+M)$ y n_0 es la concentración de portadores atrapados a la temperatura inicial de la descarga T_0.

Cinética de orden general

Algunos autores consideran que los modelos cinéticos anteriores no describen adecuadamente todos los procesos cinéticos posibles [May64, Che69]. Por ello introdujeron una ecuación empírica para tratar los casos intermedios, dando lugar al modelo de cinética de orden general. La ecuación básica propuesta es:

$$I \propto \frac{dn}{dt} = -s'_0 n^b \exp(-\frac{E_a}{kT}) \tag{3.101}$$

en la que se ha introducido la dependencia del factor de frecuencia con la temperatura, siendo s'_0 un factor preexponencial independiente de la temperatura cuyas unidades en el Sistema Internacional son $C^{1-b}\ s^{-1}$. El orden del proceso está dado por el parámetro empírico b, que no es necesariamente entero. En el límite $b = 1$ tiene por solución la ecuación de Randall y Wilkins (cinética de primer orden), mientras que en el límite $b = 2$ tiende a la ecuación de Garlick y Gibson (cinética de segundo orden). Los valores diferentes

a estos límites no tienen una correspondencia con procesos físicos, pero, a pesar de ello, las energías de activación obtenidas a partir de esta ecuación son muy aproximados a sus valores reales [Swi91]. Los valores entre ambos límites se pueden entender como un balance entre los procesos que los rigen, pero en la bibliografía aparecen valores de b menores que la unidad y mayores que 3, extendiéndose en un intervalo efectivo $0.5 \leq b \leq 3.0$ [Che81, pág. 34]. Este modelo da buenos resultados en el estudio de la relajación de carga de espacio en PMMA [Mud97, Mud98, Mud99] y PEI [Bel98].

La ecuación que da la corriente para una descarga termoestimulada a velocidad de calentamiento constante v y en el caso $b \neq 1$ es

$$I = es_0 n_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k\,T}\right) \left(\frac{(b-1)s_0}{v} \int_{T_0}^{T} \exp(-\frac{E_a}{k\,T'})\, dT' + 1\right)^{\frac{-b}{(b-1)}} \tag{3.102}$$

En la figura 3.15 se muestra el efecto del parámetro b sobre las propiedades de simetría de la curva de descarga. Para valores cercanos a 1 se observa el pico asimétrico característico de la cinética de primer orden. Los valores próximos a 2 originan curvas más simétricas características de la cinética de segundo orden. Valores superiores a 2 dan lugar a curvas asimétricas que se extienden ampliamente por la zona de temperaturas altas. Se observa además que con el incremento del orden cinético aumenta la razón de la semianchura de la curva a la altura de la misma. Los efectos de la energía de activación y del factor de frecuencia s_0 se muestran en las figuras 3.16 y 3.17 respectivamente.

3.8.2 TSDC debida a trampas para electrones y huecos

Los modelos desarrollados en la sección anterior bajo la hipótesis de un único tipo de trampas presentes en el medio, ya sean de tipo electrónico o para huecos, obviamente no son apropiadas cuando los procesos cinéticos descritos tienen lugar simultáneamente para electrones y huecos. Para el caso en que las trampas de electrones llenas sean los únicos centros de recombinación para huecos y, recíprocamente, las trampas de huecos llenas sean los únicos centros de recombinación para electrones se han obtenido soluciones aproximadas. Las curvas obtenidas en estos casos son simplemente la suma de dos ecuaciones del tipo de las de Randall y Wilkins o de las de Garlick y Gibson, de manera que la complejidad adicional reside en los parámetros añadidos para el conjunto de trampas de huecos. Sin embargo, las soluciones detalladas para estos procesos han sido poco tratadas [Bra79b, Secc. 2.6.2]

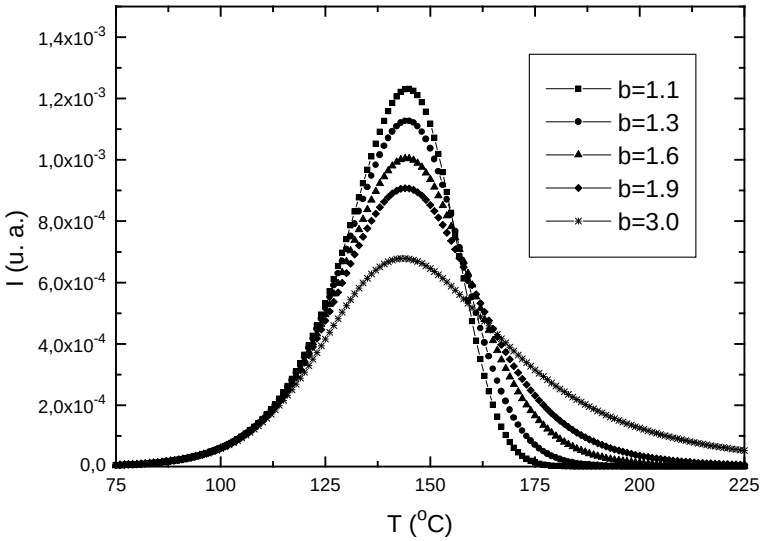


Figura 3.15. Efecto del orden cinético en la forma de la curva de descarga TSDC. Los valores se han calculado a partir de la ecuación 3.102 usando los valores: n_0= 1; $s_0 = 10^{12}$ s^{-1}; $E_a = 1.2$ eV; $\beta = 2.5\,^o$C min^{-1}; los valores de b se hallan indicados en la figura.

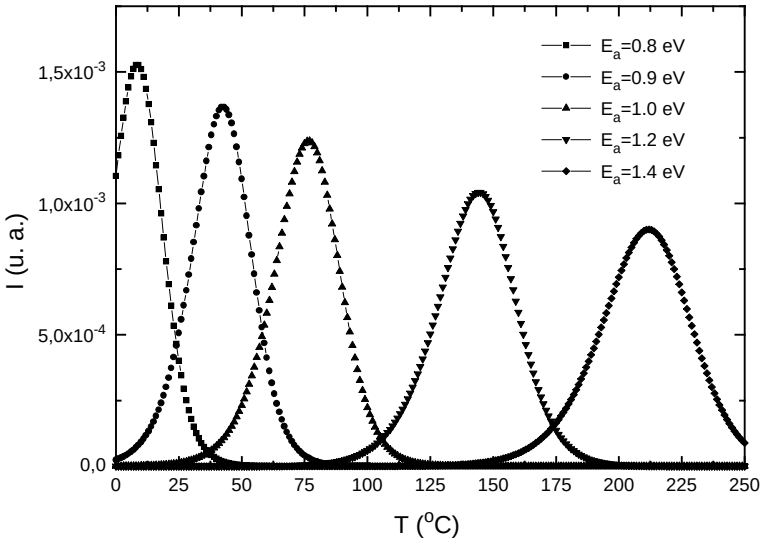


Figura 3.16. Efecto de la energía de activación en la forma de la curva de descarga TSDC. Los valores se han calculado a partir de la ecuación 3.102 usando los valores: n_0= 1; $s_0 = 10^{12}$ s^{-1};$b = 1.5$; $\beta = 2.5\,^o$C min^{-1}; los valores de E_a se hallan indicados en la figura.

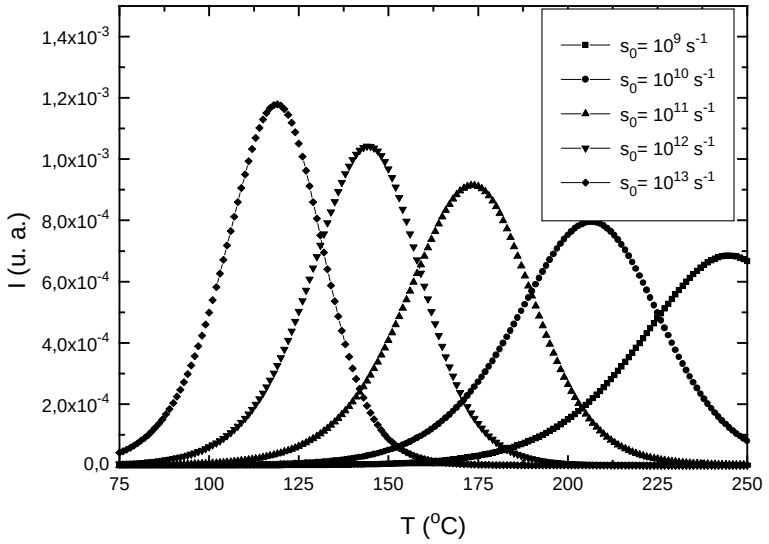


Figura 3.17. Efecto del factor de frecuencia en la forma de la curva de descarga TSDC. Los valores se han calculado a partir de la ecuación 3.102 usando los valores: n_0= 1; b = 1.5; E_a = 1.2 eV; β = 2.5 ^{o}C min^{-1}; los valores de s_0 se hallan indicados en la figura.

3.9 Determinación de la distribución de carga

3.9.1 Introducción

La carga de espacio en el interior del dieléctrico modifica el valor del campo eléctrico. En una configuración plana metal–dieléctrico–metal, el campo en ausencia de carga de espacio es uniforme, mientras que en presencia de una distribución de carga de espacio variará con la profundidad. Por este motivo, el valor del campo eléctrico puede tomar valores grandes comparados con el del campo aplicado en algunas regiones del material, favoreciéndose así el proceso de ruptura dieléctrica. Así, el conocimiento de la distribución de la carga de espacio en un material y del campo eléctrico resultante, tiene un gran interés desde el punto de vista de las aplicaciones, ya que su determinación y control permite la mejora de los aislantes usados en electrotecnia. Este interés puede extenderse a la investigación básica del transporte de la carga en los aislantes, puesto que se puede obtener información sobre estos procesos mediante el estudio de la evolución temporal de las distribuciones.

Gross ideó un método que se basaba en seccionar en capas finas una muestra polarizada y determinar posteriormente la carga que contenía cada una de ellas mediante calentamiento de las mismas. De esta manera, la representación de la carga liberada por cada capa en función de la posición que ocupaba proporcionaba información sobre la

distribución espacial de la carga. Este método presenta varios inconvenientes:

- El proceso de preparación de las secciones puede modificar la distribución de la carga (mediante el frotamiento puede cargarse el material, pueden originarse tensiones durante el mecanizado, el calor originado durante el corte puede hacer que relajen algunos mecanismos, etc.)
- El método es destructivo: no se puede repetir la medida sobre la misma muestra, ni se puede combinar con la medida de TSDC sobre la muestra completa, ya que ambos métodos comparten el carácter destructivo.
- Baja resolución espacial. El incremento de la resolución espacial necesita de secciones más finas, con lo que los inconvenientes descritos en el primer punto adquieren mayor importancia.

Durante los últimos 20 años se han desarrollado diversos métodos para la determinación de la distribución de la carga en el interior de un dieléctrico [Coe93, Vel96]. A continuación presentamos brevemente algunos de estos métodos, la mayoría de los cuales se basan en la detección de señales eléctricas provocadas por la propagación de una perturbación través de la muestra. Estos métodos forman parte del grupo que se conoce como métodos de desplazamiento relativo. En estos procesos, la información acerca de la distribución de la carga se obtiene a partir de la corriente (o la tensión) registrada en un circuito exterior mientras que se producen desplazamientos de las cargas atrapadas en el material respecto de la posición de los electrodos. Estos desplazamientos se producen por medios mecánicos (en los métodos acústicos) o por dilatación térmica no uniforme (en los métodos térmicos).

3.9.2 Métodos acústicos

El método del pulso de presión inducido por láser (LIPP)

El método del pulso de presión inducido por láser (*laser induced pressure pulse, LIPP*) se basa en la propagación de un pulso de presión generado por el impacto de un haz láser sobre un blanco que se halla en contacto con un electrodo de la muestra, mientras ésta se halla conectada al sistema de registro. Al incidir el pulso láser, el blanco se evapora y, por conservación de la cantidad de movimiento, un pulso de compresión atraviesa la muestra a la velocidad del sonido. Este pulso provoca deformaciones no uniformes en la muestra que evolucionan con el tiempo, las cuales dan lugar a una corriente en el circuito exterior debido a la variación de las cargas inducidas en los electrodos. El método requiere de un láser pulsado de gran potencia y de un buen acoplamiento acústico entre el blanco y la

muestra. El método fue propuesto por Laurenceau *et al* [Lau77]. en 1977 y desarrollado posteriormente por Sessler *et al.* [Ses82].

La corriente registrada en función del tiempo viene dada por la relación:

$$I(t) = \chi C G(\varepsilon) \int_0^d E(x) \frac{\partial P(x,t)}{\partial t}\, dx \tag{3.103}$$

en la que χ es el coeficiente de compresibilidad del material, C la capacidad de la muestra, $G(\varepsilon)$ un factor relacionado con la sensibilidad del material a la presión, $E(x)$ es el campo eléctrico en función de la distancia al electrodo junto al blanco, $P(x,t)$ es la presión en el instante t a la distancia x y d es el espesor de la muestra. Tras un proceso de deconvolución, se puede obtener el valor del campo eléctrico.

El método del escalón de presión generado piezoeléctricamente, PPS

El método es similar en su fundamento al método LIPP referido anteriormente. En este caso el procedimiento utilizado es la propagación a través de la muestra de un escalón de presión generado por la aplicación de un escalón de tensión a un disco piezoeléctrico en contacto con la muestra. La muestra se halla cortocircuitada a través de un electrómetro, registrándose la corriente en función del tiempo, que obedece a la ecuación 3.103 y cuya deconvolución permite obtener la función de distribución de carga. Estos escalones de presión son altamente reproducibles, de manera que la práctica de procesos de promediado de registros repetidos permite mejorar mucho la relación señal ruido.

El método de la onda acústica eléctricamente estimulada, ESAW

El método consiste en la aplicación de un pulso de tensión entre los electrodos de una muestra. Uno de los electrodos está acoplado a un transductor piezoeléctrico. El campo que aparece en la muestra por el pulso aplicado provoca fuerzas sobre las cargas, cuyos sentidos dependen del signo de éstas, que finalmente resultan en pulsos de presión que viajan en ambas direcciones en la muestra. El pulso es detectado mediante el transductor y su deconvolución permite obtener la distribución de la carga. El método fue introducido en 1983 [Tak83], y mejorado posteriormente, por Maeno *et al.* [Mae88].

3.9.3 Métodos térmicos

El método del pulso térmico

En este caso el desplazamiento relativo de las cargas respecto de los electrodos se consigue mediante un pulso de luz que ilumina uno de los electrodos de la muestra, fabricado de

un material absorbente y que por lo tanto se calienta. En este caso la energía térmica se difunde por la muestra, provocando la expansión térmica y variaciones de la permitividad del medio a su paso por el material. Esto, como en el caso anterior, provoca variaciones de potencial entre los electrodos de una muestra en circuito abierto, o una corriente si ésta está cortocircuitada a través de un electrómetro. El método fue elaborado por Collins [Col75]. En el caso de una muestra cortocircuitada, la corriente registrada obedece a la ecuación:

$$I(t) = \frac{A}{d}\int_0^d G(x)\frac{\partial T(x,t)}{\partial t}\,dx \tag{3.104}$$

con la función de distribución:

$$G(x) = (\alpha_\varepsilon - \alpha_x)\int_0^x \rho(\xi)\,d\xi + \lambda(x) \tag{3.105}$$

donde A y d son el área y el espesor de la muestra respectivamente, α_ε es el coeficiente de temperatura de la permitividad dieléctrica, α_x es el coeficiente de expansión térmica, λ el coeficiente piroeléctrico, T la temperatura absoluta y ρ la densidad volúmica de carga total, dada por:

$$\rho(x) = \rho_l - \frac{dP(x)}{dx} \tag{3.106}$$

siendo ρ_l la densidad de carga libre y $P(x)$ la polarización presente en la muestra.

La ecuación 3.104 permite obtener la función de distribución $G(x)$, realizando la deconvolución de la señal $I(t)$ medida en la experiencia, si se conoce $\partial T(x,t)/\partial t$. Esta función generalmente se determina mediante la ecuación de difusión del calor. Mediante este método no es posible la separación de las contribuciones de la carga libre (ρ_l), la de la carga de polarización ($-dP(x)/dx$) y la de la corriente piroeléctrica resultante sin información adicional sobre el material. Aunque en materiales no piroeléctricos el último término no aparece, las contribuciones de las distribuciones de carga real y de polarización no pueden separarse.

El método del escalón térmico, TS

El principio de este método es similar al del pulso térmico. En este caso el desplazamiento relativo de las cargas se consigue mediante la aplicación de un escalón de temperatura a uno de los electrodos en una muestra que inicialmente estaba en equilibrio térmico. La distribución de temperatura en el interior de la muestra evoluciona provocando expansiones no uniformes (o contracciones, en el caso de escalones negativos) que dan origen a una corriente que obedece a la misma ecuación que en el caso anterior.

El método, desarrollado por A. Toureille [Tou90], presenta la ventaja de que no requiere la disposición de electrodos de características especiales sobre la muestra, por lo que se pueden emplear los electrodos metálicos por vaporización en vacío que se usan

comúnmente en otros tipos de medidas eléctricas (conductividad, pérdidas dieléctricas, corrientes estimuladas térmicamente). Así se pueden realizar medidas comparativas evitando efectos no deseables debido a diferencias en los electrodos empleados. También, al ser un método no destructivo, permite la medida de la distribución de la carga y posteriormente la de la corriente de despolarización estimulada térmicamente sobre la misma muestra, lo que resulta en información complementaria: por un lado la distribución espacial de la carga y, por el otro, los parámetros que determinan sus procesos de relajación [Jou94, Vel96]. Este método será descrito con más detalle en el capítulo que dedicamos en esta tesis a la descripción de los métodos experimentales utilizados (sección 5.4.2).

El método del haz láser modulado en intensidad, LIMM

Este método, sugerido inicialmente por Lang y Das-Gupta en 1981, se basa en el calentamiento de una muestra, colocada en un criostato y provista de electrodos opacos, mediante un haz láser modulado sinusoidalmente en intensidad [Lan84]. Este proceso hace que una onda térmica penetre en la muestra. La amplitud de esta onda decrece fuertemente con la profundidad de penetración y la frecuencia de modulación. La absorción de calor hace que aparezca una corriente, dada por la ecuación 3.104, que presenta también modulación. La fase e intensidad de la corriente es registrada mediante un amplificador lock-in y su posterior deconvolución permite obtener la función de distribución.

3.9.4 Otros métodos

Irradiación con haz de electrones

Este método se basa en la irradiación de una muestra que mantiene una distribución de carga con un haz de electrones monoenergético. La muestra se halla cortocircuitada y el haz de electrones incide a través de uno de los electrodos [Gro80, pág. 247]. El haz penetra en la muestra y crea un electrodo virtual cuya profundidad crece con la energía de los electrones incidentes. El avance de este electrodo virtual hace que la carga inducida en el electrodo posterior varíe en el tiempo. En la práctica la energía del haz se incrementa en escalones, de manera que se determina la densidad de carga presente en el volumen del material a partir del registro de la carga liberada en los sucesivos escalones. Existe en el mercado un modelo de microscopio electrónico de barrido adaptado especialmente para este tipo de medidas [LEO98a] que ofrece un alto grado de reproducibilidad en medidas de caracterización de la carga de espacio.

Utilización del efecto Kerr

El efecto electro-óptico de Kerr puede utilizarse para estudiar la distribución del campo y, por lo tanto, de la carga de espacio en dieléctricos transparentes, preferentemente en aquellos que presentan una birrefringencia electro-óptica elevada, como los derivados nitrados y clorados del benceno. Las posibilidades de aplicación de este método en polímeros se ven muy reducidas debido a que los polímeros policristalinos son usualmente opacos. Sin embargo, se puede aplicar al estudio de la distribución del campo en aislantes en fase líquida de interés industrial como los aceites de transformador, el agua y el nitrógeno líquido. Una descripción de este método se puede encontrar en [Coe93, pág. 69].

Bibliografía

[Alb84] Albella, J. M., Martínez, J. M., *Física de Dieléctricos* (Marcombo, Barcelona, 1984).

[Bel98] Belana, J., Cañadas, J. C., Diego, J. A., Mudarra, M., Díaz-Calleja, R., Friedericks, S., Jaïmes, C., Sanchis, M. J., *Polym. Int.*, **46**, (1998) 11.

[Bra79a] Braünlich, P. (editor), *Thermally stimulated relaxation in solids* (Springer Verlag, Berlin, 1979).

[Bra79b] Braünlich, P., Kelly, P., Fillard, J. P., *Thermally stimulated luminiscence and conductivity*, capítulo 2. En Braünlich [Bra79a], 1979, (págs. 35–92).

[Buc66] Bucci, C., Fieschi, R., Guidi, G., *Phys. Rev.*, **148**, (1966) 816.

[Che69] Chen, R., *J. Electrochem. Soc.*, **116**, (1969) 1254.

[Che70] Chen, R., *Chem. Phys. Lett.*, **6**, (1970) 125.

[Che81] Chen, R., Kirsh, Y., *Analisys of thermally stimulated processes* (Pergamon Press, Oxford, 1981).

[Coe83] Coelho, R., *Revue Phys. Appl.*, **18**, (1983) 137.

[Coe93] Coelho, R., Aladenize, B., *Les diélectriques, propietés dieléctriques des matériaux isolants*. Traité des Nouvelles Technologies (Hermes, Paris, 1993).

[Col75] Collins, R. E., *Appl. Phys. Lett.*, **26**, (1975) 675.

[Cre70] Creswell, R. A., Perlman, M. M., *J. Appl. Phys.*, **41**, (1970) 2365.

[Dus67] Dussel, G. A., Bubbe, R. H., *Phys. Rev.*, **155**, (1967) 764.

[Gar48] Garlick, G. F. J., Gibson, A. F., *Proc. Phys. Soc.*, **A60**, (1948) 574.

[Gro80] Gross, B., *Radiation–Induced charge storage and polarization effects*, capítulo 4. En Sessler [Ses80], 1980, (págs. 217–284).

[Hal60] Halperin, A., Braner, A. A., *Phys. Rev.*, **117**, (1960) 408.

[Hil86] Hilczer, B., Małecki, J., *Electrets*. Studies in Electrical and Electronic Engineering (Elsevier-PWN Polish Scientific Publishers, Varsovia, 1986).

[Jou94] Joumha, A., *Influence des matériaux d'electrodes sur les caractéristiques diélectriques des polymères isolants. Aplication aux condensateurs de puissance* (Tesis, Université de Montpellier II, 1994).

[Kel71] Kelly, P., Laubitz, M. J., Braünlich, P., *Phys. Rev. B*, **4**, (1971) 1960.

[Kri74] Kristianpoller, N., Kirsh, Y., *Phys. Status Solidi*, **A21**, (1974) 87.

[Ku87] Ku, C. C., Liepins, R., *Electrical properties of polymers: Chemical principles* (Hanser Publishers, Munich, 1987).

[Kun72] Kunze, I., Müller, P., *Phys. Status Solidi*, **A13**, (1972) 197.

[Lan84] Lang, S. B., Das-Gupta, D. K., *Ferroelectrics*, **60**, (1984) 23.

[Lau77] Laurenceau, P., Dreyfus, G., Lewiner, J., *Phys. Rev. Lett.*, **38**, (1977) 46.

[Leó97] León, C., Lucía, M. L., Santamaría, J., *Phys. Rev. B*, **55(2)**, (1997) 882.

[LEO98a] LEO, En *Electric charge in solid insulators (Proceedings of CSC3 – Tours 1998)*, editor Damamme, G. (Société Française du Vide, Paris, 1998), págs. 421–428.

[Leó98b] León, C., Lucía, M. L., Santamaría, J., Sánchez-Quesada, F., *Phys. Rev. B*, **57(1)**, (1998) 41.

[Lew91] Lewandowski, A. C., McKeever, S. W. S., *Phys. Rev. B*, **43**, (1991) 8163.

[Mac53] Macdonald, J. R., *Phys. Rev.*, **92(1)**, (1953) 4.

[Mae88] Maeno, T., Futami, T., Kushibe, H., Takada, T., Cook, C. M., *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **23(3)**, (1988) 433.

[May64] May, C. E., Partidge, J. A., *J. Chem. Phys.*, **40**, (1964) 1401.

[Mea68] Meaudre, R., Mesnard, G., *Rev. Phys. Appl.*, **3**, (1968) 247.

[Mea76] Meaudre, R., Meaudre, M., *Phys. Status Solidi*, **A37**, (1976) 633.

[Mot71] Mott, N. F., Davis, E. A., *Electronic processes in non–crystalline materials* (Clarendon Press, Oxford, 1971).

[Mud97] Mudarra, M., Belana, J., *Polymer*, **38**, (1997) 5815.

[Mud98] Mudarra, M., Belana, J., Cañadas, J. C., Diego, J. A., *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **36**, (1998) 1971.

[Mud99] Mudarra, M., Belana, J., Cañadas, J. C., Diego, J. A., *Polymer*, **40**, (1999) 2659.

[Mül74] Müller, P., *Phys. Status Solidi*, **A23**, (1974) 165.

[O'D73] O'Dwyer, J. J., *The theory of electrical conduction and breakdown in solid dielectrics*. Monographs on the Physics and Chemistry of Materials (Oxford University Press, London, 1973).

[Pod73] Podgoršak, E. B., Moran, P. R., *Phys. Rev. B*, **8**, (1973) 3405.

[Ran45] Randall, J. T., Wilkins, M. H. F., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **A184**, (1945) 366.

[Ses80] Sessler, G. M. (editor), *Electrets* (Springer Verlag, Berlin, 1980).

[Ses82] Sessler, G. M., West, J. E., Gerhard-Multhaupt, G., *Phys. Rev. Lett.*, **48**, (1982) 563.

[Swi91] Swiatec, J., Mandowski, A., En *Trends in non-crystalline solids (Proceedings of the Third International Workshop on Non-Crystallinbe Solids – Matalascañas, 1991)*, editores Conde, A., Conde, F., Millán, M. (World Scientific, Singapur, 1991).

[Tak83] Takada, T., Sakai, T., *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **18(6)**, (1983) 619.

[Tou90] Toureille, A., Abdelrrezzak, A. D. M. C., *Materials Science*, **XVI(4)**, (1990) 11.

[Van79] Vanderschueren, J., Gasiot, J., *Field–Induced Thermally Stimulated Currents*, capítulo 4. En Braünlich [Bra79a], 1979, (págs. 135–224).

[Vel96] Vella, N., *Etude de la nature et de l'origine des charges d'espace dans les polymères soumis a de forts champs électriques* (Tesis, Institut National Polytechnique de Toulouse, 1996).

[VT75] Van Turnhout, J., *Thermally stimulated discharge of polymer electrets* (Elsevier Sci. Pub. Co., Amsterdam, 1975).

[VT80] Van Turnhout, J., *Thermally stimulated discharge of electrets*, capítulo 3. En Sessler [Ses80], 1980, (págs. 81–216).

Capítulo 4

Consideraciones prácticas sobre las corrientes de despolarización estimulada térmicamente

4.1 Introducción

Desde el punto de vista experimental, la realización de los estudios de corrientes termoestimuladas son relativamente sencillos. Las medidas de TSDC consisten básicamente en registrar la corriente de despolarización de una muestra dieléctrica que ha sido polarizada previamente. Una descripción detallada del dispositivo experimental empleado se encuentra en el capítulo 5. En la figura 4.1 se ha representado el esquema eléctrico junto con los esquemas de los tratamientos eléctrico y térmico que se aplican a la muestra en el caso de los termoelectretes, los más utilizados en este tipo de estudios.

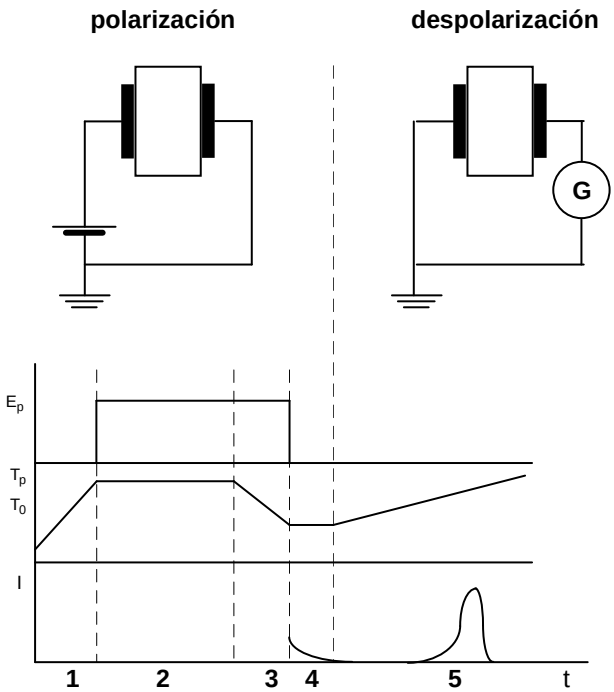


Figura 4.1. Esquema del proceso de una experiencia de TSDC convencional.

Para la realización de las medidas, la muestra se dispone entre dos electrodos en el interior de un recinto cuya temperatura se puede controlar. Las etapas a seguir, según se enumeran en la figura 4.1 son [Hil86, Che81, Van79, VT80]:

1. La muestra es calentada hasta la *temperatura de polarización* T_p.
2. Una vez la muestra se halla a dicha temperatura se le aplica el *campo polarizador* E_p mientras la temperatura se mantiene constante. Esta etapa es la denominada de polarización isoterma y su duración es el llamado *tiempo de polarización isoterma* t_p.

3. La muestra es entonces enfriada hasta una temperatura T_0, mientras el campo se mantiene aplicado produciéndose una *polarización no-isoterma.*

4. Seguidamente se retira el campo eléctrico y la muestra es cortocircuitada a través de un electrómetro a la temperatura T_0 (*temperatura de depósito e inicial de la descarga*) y mantenida a esta temperatura por un *tiempo de depósito* t_d, a la que se produce cierta despolarización isoterma. Los mecanismos de polarización cuyo tiempo de relajación sea muy largo comparado con la escala de tiempo de la experiencia darán lugar a la polarización permanente en la muestra.

5. Finalmente la muestra se calienta, usualmente a velocidad constante, produciéndose la *despolarización termoestimulada*, mientras la corriente detectada por el electrómetro es registrada en función de la temperatura.

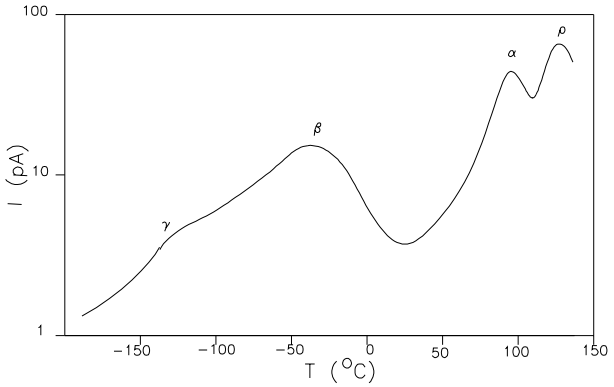


Figura 4.2. Ejemplo de un espectro TSDC del polimetacrilato de metilo según Vanderschueren [Van79]: $T_p = 120\,^o$C; $E_p = 20$kVcm^{-1}. Muestra metalizada por ambas caras.

La corriente obtenida tras el proceso constituye el espectro TSDC, el cual se halla formado por una serie de picos cuya forma y posición dependen de los procesos microscópicos que los originan. En el caso de los polímeros, los picos del espectro TSDC se nombran según el siguiente convenio: en los polímeros amorfos, aparece un pico que refleja la transición vítrea en el material, y que se asocia al movimiento cooperativo de los grupos laterales junto con segmentos de la cadena principal, que recibe el nombre de pico α. Los picos que aparecen a temperaturas más bajas se nombran β, γ, δ, ... en sentido de temperaturas decrecientes (véase la figura 4.2). Por encima de la relajación α suele aparecer un pico (ρ), que es generalmente asociado a polarización de carga de espacio, y que es detectado únicamente mediante esta técnica, no observándose en medidas de análisis dieléctrico convencional [VT75, Bel98].

La geometría de electrodos planos y paralelos que se utiliza generalmente en este tipo de estudios puede realizarse mediante dos disposiciones. En una de ellas ambos electrodos

se hallan íntimamente unidos al aislante (por ejemplo, mediante vaporización en vacío o con pintura conductora), disposición que llamamos M2 (figura 4.3), o dejando un boquete de aire entre uno de los electrodos y la muestra, disposición que llamamos M1 (figura 4.4).

La diferencia entre ambos procedimientos radica en que la disposición M2 evita durante la polarización el depósito de carga superficial en la muestra por descarga en corona [Ses80b, pág. 30]. Mediante este proceso, los iones presentes en el boquete de aire que queda entre el electrodo y la superficie de una muestra M1 son acelerados, de manera que los iones con el mismo signo que el electrodo se ven impulsados hacia la superficie de la muestra. Al tener estos iones energías bajas no pueden atravesar la superficie y, o bien quedan depositados en ella, o bien transfieren su carga a las trampas superficiales, resultando del proceso un depósito de carga superficial con el mismo signo que el del electrodo (*homocarga*). En el caso de las muestra M2 el proceso de polarización resulta de la orientación dipolar o de la migración de portadores de carga, de manera que en las regiones próximas a los electrodos aparece carga de signo opuesto a la de éstos (*heterocarga*).

Durante la descarga las diferencias radican en que el campo eléctrico medio es nulo en la muestra M2 al estar cortocircuitada, mientras que en la muestra M1 el campo en el interior de la muestra puede ser no nulo, con lo que puede medirse la corriente óhmica. Además, las corrientes de despolarización originadas por la relajación de la homocarga tienen el mismo signo que las corrientes de polarización (figura 4.5), mientras que la de la heterocarga tienen signo opuesto(figura 4.2).

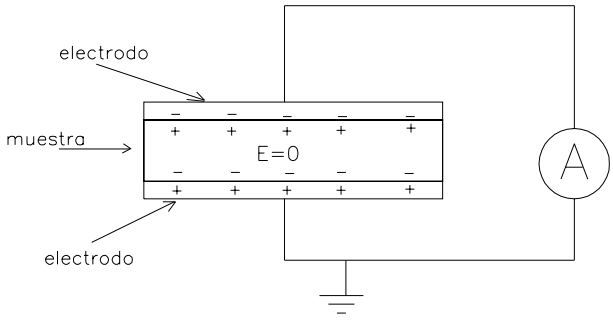


Figura 4.3. Despolarización de un electrete M2.

4.2 Determinación del origen de la corriente

Existen varios procesos microscópicos que pueden dar origen a corriente de despolarización [Ses80b] y el aspecto de los picos de descarga originados por ellos es muy parecido. Esto hace difícil determinar el mecanismo de relajación que origina los picos a partir de

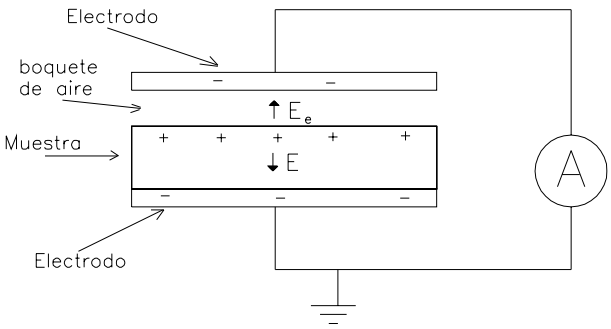


Figura 4.4. Despolarización de un electrete M1 en el que sólo hay homocarga.

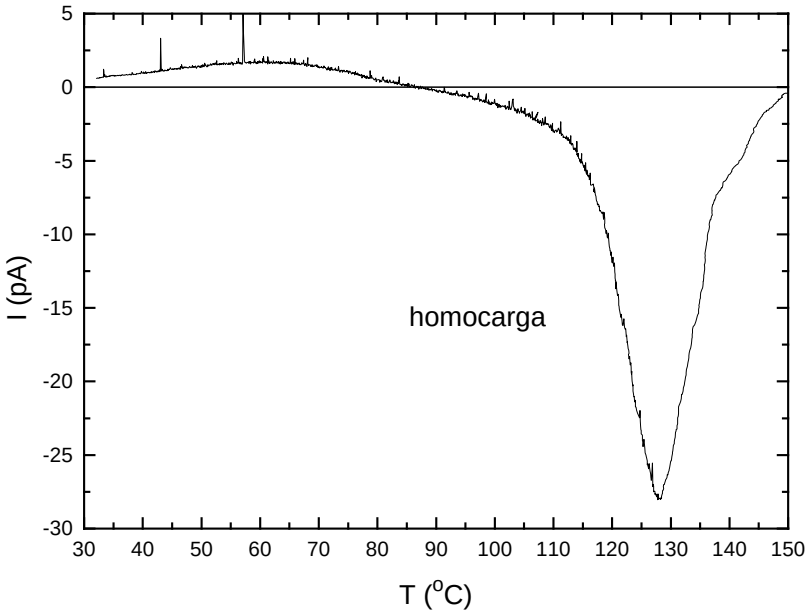


Figura 4.5. Ejemplo de un espectro TSDC de una muestra M1. Condiciones de polarización: $T_p = 120\,^o$C; $V_p = 5$kV; $t_p = 2$ min. Polarización convencional

consideraciones directas sobre los mismos, por lo que son necesarios métodos y técnicas adicionales.

Un primer indicio se puede obtener a partir de la naturaleza del material en estudio. En efecto, en materiales polares podemos tener presentes ambos tipos de mecanismos de polarización, pero en materiales no polares únicamente podremos tener polarización por carga de espacio. La comparación de las medidas TSDC con medidas de pérdidas dieléctricas también puede ser muy útil, porque existe una correspondencia entre las relajaciones polares que aparecen en el espectro TSDC y las relajaciones observadas por pérdidas dieléctricas, ya que a las frecuencias usuales para éstas no aparecen picos originados por carga de espacio. Así, la ausencia de una determinada relajación en las medidas de pérdidas puede atribuirse a polarización por carga de espacio. Análogamente, puede realizarse la comparación mediante medidas de pérdidas mecánicas [Ada71, Bel98, DC98a].

Las comparaciones con medidas de conductividad estimulada térmicamente, termoluminiscencia y emisión de electrones estimulada térmicamente también pueden ser útiles para distinguir la naturaleza del pico de relajación, e incluso para determinar si un pico de carga de espacio es de origen iónico o electrónico [Che81, Lew91]. La aparición de picos de origen dipolar en materiales polares puede evitarse utilizando técnicas de polarización especiales para el llenado de trampas como la carga mediante haz de electrones o la polarización por corona a bajas temperaturas [Cre70].

La utilización de diferentes tipos de electrodos también puede dar información, ya que el comportamiento de la unión conductor–dieléctrico puede sufrir variaciones que influyan en el aspecto de los picos de carga, mientras que las relajaciones de tipo dipolar son insensibles a dichos cambios [VT75]. En general también se puede afirmar que los picos de origen dipolar presentan una mejor reproducibilidad que los de carga de espacio. Otro parámetro que permite diferenciar estos mecanismos es el campo polarizador: en el caso de picos de origen dipolar el área de los picos varía linealmente con el campo polarizador, mientras que los de carga de espacio no presentan en general tal comportamiento. El comportamiento del pico frente diferentes condiciones de polarización también puede dar información del mecanismo que lo origina [Bel93].

La comparación de las descargas de muestras M1 y M2 puede permitir la identificación de picos de relajación de carga de espacio. Comparando las descargas de las figuras 4.2 y 4.5 se puede ver que el signo del pico ρ aparece invertido en una respecto de la otra. Esto se debe a que en la muestra M1 se inyecta homocarga, dando lugar durante la despolarización a un pico de corriente en la región de temperaturas a las que se manifiesta la carga de espacio, pero de signo invertido. Este tipo de comportamiento es característico de los picos de carga de espacio, puesto que la polarización dipolar siempre da lugar a heterocarga.

4.3 Determinación del carácter distribuido de una relajación

Como se puso de manifiesto en la sección 2.6.6, si se varían las condiciones de formación de un termoelectrete en el que hay presente una distribución de tiempos de relajación o energías de activación, se observan cambios más o menos pronunciados en la posición y forma del pico de descarga, que se deben al efecto de las condiciones de formación sobre la función de llenado. Sin embargo, en un proceso no distribuido se espera que la posición del pico esté fijada por los valores de la energía de activación y del tiempo de relajación característicos del proceso, observándose únicamente variaciones en el tamaño del pico al ser éste proporcional a la polarización inicial presente en el material.

La existencia de procesos distribuidos es muy común, especialmente en los polímeros, dada la complejidad de su estructura a diferentes escalas. Se ha de añadir además que la velocidad de enfriamiento en el proceso de polarización también es un factor determinante en las propiedades de un pico distribuido. Así, el nivel de saturación diferencial alcanzado por las componentes de la distribución en un proceso de polarización convencional hace que el pico TSDC obtenido posteriormente no sea característico de la función de distribución correspondiente a la temperatura de polarización. La constatación de modificaciones significativas en la forma y posición del pico de descarga cuando las condiciones de polarización son modificadas es, pues, un argumento en favor de la existencia de procesos distribuidos en el material objeto de estudio.

Otro método ampliamente utilizado para determinar la existencia de una distribución es el de polarización fraccionada, muestreo térmico o polarización por ventanas térmicas que será descrito en la sección 4.7. Además, estos métodos permiten obtener información acerca de la estructura de la relajación [Bel98] e incluso permiten determinar si la distribución es de frecuencias naturales o de energías de activación.

4.4 Métodos de separación de picos

La presencia en el espectro TSDC de picos anchos no sólo ha de ser atribuida al carácter distribuido del proceso que los origina [Bel98], ya que también se pueden deber a la superposición de relajaciones originadas por mecanismos de diferente naturaleza pero con valores parecidos de los parámetros que determinan sus cinéticas. Por ello, el espectro puede estar formado por picos que se solapan parcialmente, en los que aún se pueden ver los máximos diferenciados, e incluso que se solapan en alto grado siendo observable sólo uno de los máximos de los picos. Para poder separar estos picos se han desarrollado métodos experimentales de separación de picos (*peak cleaning*). Los más utilizados son

el de Perlman y el de Bucci. La utilización de las técnicas de polarización fraccionada (sección 4.5) también permite la separación de relajaciones parcialmente superpuestas [Bel85, Bel93, Mud99a]

El método de Perlman es aplicable a todas las técnicas basadas en la estimulación térmica. Aplicado inicialmente en medidas de termoluminiscencia, su uso fue extendido a medidas de TSDC por Creswell y Perlman [Cre70]. En la figura 4.6 se muestra una aplicación de dicho método. En primer lugar se obtiene el espectro completo. En él aparecen las relajaciones α y ρ del PMMA, que en este material se hallan parcialmente superpuestas (línea de trazos), aunque los máximos de los picos aparecen resueltos a las temperaturas T_{m1} y T_{m2} respectivamente. A continuación se realiza una segunda descarga para las mismas condiciones de polarización. En esta ocasión se descarga en primer lugar el pico de temperatura baja calentando la muestra hasta una temperatura T_a tal que $T_{m1} < T_a < T_{m2}$. Seguidamente se vuelve a enfriar la muestra y se descarga de nuevo completamente con lo que se obtiene la relajación de temperatura alta pura o casi pura. La relajación de temperatura más baja se puede obtener restando la relajación de temperatura alta de la descarga completa.

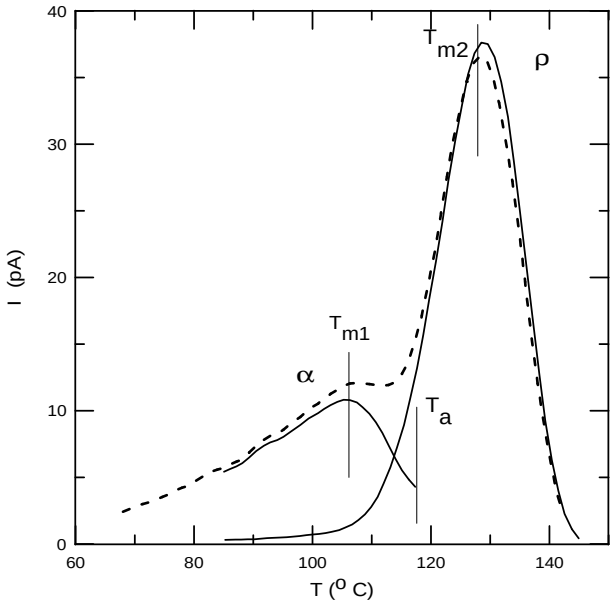


Figura 4.6. Aplicación del método de separación de picos de Perlman para aislar las relajaciones α y ρ en polimetacrilato de metilo. En trazo discontinuo la descarga completa. En trazo continuo, el pico ρ aislado. La diferencia entre la curva discontinua y el pico ρ permite obtener la relajación α completa.

El método de Bucci es específico para las medidas TSDC [Buc66]. Igual que en el método anterior, en primer lugar se obtiene el espectro completo. Esto permite elegir dos temperaturas T_1 y T_2, de manera que $T_{m1} < T_1 < T_2 < T_{m2}$ y que T_1 esté ligeramente por

encima de T_{m1} y T_2 ligeramente por debajo de T_{m2}. De esta forma los tiempos de relajación de los procesos que originan estos picos verifican $\tau_1(T_1) \ll \tau_2(T_1)$. La muestra se polariza entonces a la temperatura T_1 durante un tiempo $t_p \approx \tau_1(T_1)$, con lo que se consigue la saturación de la relajación de baja temperatura y apenas se excita el mecanismo de la de alta. La posterior descarga permite obtener el pico de baja temperatura casi puro. Para obtener el pico de alta temperatura se procede a una nueva polarización isoterma a una temperatura superior a T_{m2} completándose con una polarización no isoterma hasta T_2 (enfriamiento con campo aplicado). Esta nueva descarga permite obtener el pico de temperatura alta.

Es interesante notar que las relajaciones presentes en los polímeros tienen usualmente carácter distribuido. Por ello, estos métodos, a pesar de conducir a una separación de las relajaciones, dan lugar a picos que no son característicos de la función de distribución presente en el material, ya que la forma y posición de aquellos se ve fuertemente influenciada por las condiciones de polarización diferencial de las diferentes componentes de cada relajación. En estos casos, los métodos de polarización por ventanas permiten estudiar las componentes elementales de cada una de las relajaciones y, simultáneamente, la separación de los picos a que dan lugar. Estos métodos se describen en la siguiente sección.

4.5 Métodos de polarización por ventanas térmicas

En el proceso de polarización convencional, tal como se refleja en el esquema de la figura 4.7, se distinguen dos etapas: una isoterma, durante la cual se aplica el campo eléctrico a la temperatura de polarización, y otra no isoterma en la que el campo eléctrico actúa sobre la muestra mientras ésta es enfriada. Obviamente, la polarización obtenida mediante tal procedimiento está asociada a un intervalo de temperaturas amplio, de manera que los mecanismos que se activan en dicho intervalo se verán afectados en mayor o menor grado y se manifestarán en la descarga TSDC posterior.

Desde la década de los setenta, se han desarrollado diferentes procedimientos de polarización cuyo objeto es evitar los efectos descritos. Estas técnicas han sido aplicadas por diferentes autores con algunas diferencias, recibiendo por ello diferentes denominaciones: polarización fraccionada (*fractional polarization*), muestreo térmico (*thermal sampling* o *thermal slicing*) y polarización por ventanas térmicas (*windowing polarization*) [Hin73, Zie77, Van77, Dua78, Lac80, Shr80, Gou85, Bel85, Lac94, Far95, Mud99a].

Uno de los procedimientos se debe a Vanderschueren, y se ilustra en la figura 4.8 [Van77]. Vanderschueren denominó a este procedimiento polarización fraccionada y, según puede observarse, en él no hay etapa de polarización isoterma y el campo es aplicado sólo durante algunos intervalos en el enfriamiento. En el caso de relajaciones distribuidas

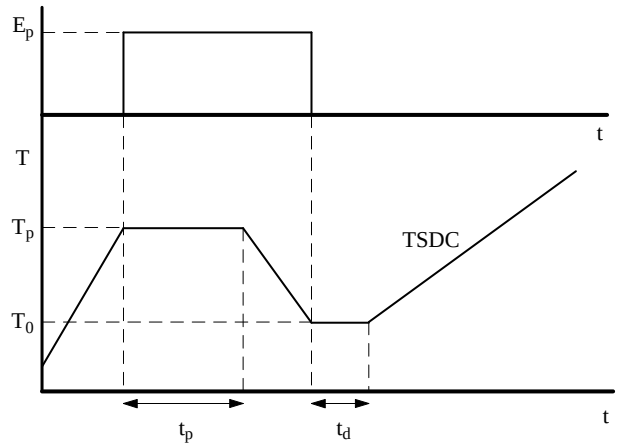


Figura 4.7. Tratamientos térmicos y eléctricos en la polarización convencional de un termoelectrete.

el espectro TSDC obtenido en la descarga posterior consiste en una serie de picos que coinciden aproximadamente con los intervalos de temperaturas en los que el campo ha sido aplicado, es decir, es la respuesta de las componentes de la relajación que han sido activadas durante el enfriamiento. Hay que resaltar que, en este caso, el procedimiento de polarización está claramente determinado por la cinética de enfriamiento, con lo que la descarga obtenida no es característica de la distribución, sino que depende de dicha cinética. Sin embargo, la presencia de estas componentes en el espectro TSDC puede utilizarse como indicador del carácter distribuido de la relajación en estudio.

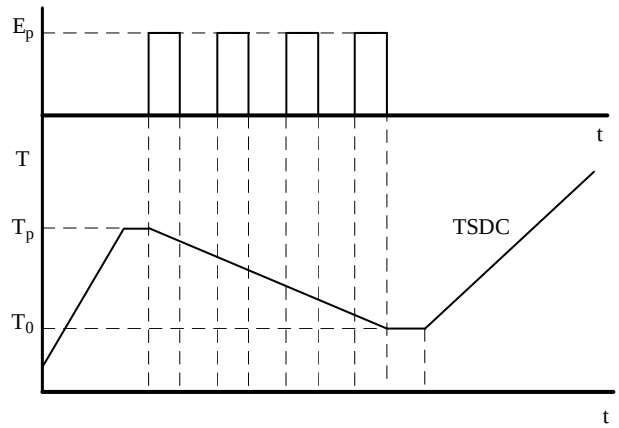


Figura 4.8. Tratamientos térmicos y eléctricos en la polarización fraccionada de termoelectrete según Vanderschueren [Van77].

A mediados de la década de los setenta, se publicaron una serie de artículos en los que se establecen los fundamentos de lo que en la actualidad se conoce *análisis del mapa*

de relajación (RMA por "Relaxation Map Analysis") [Lac80]. Este método se basa en la polarización por ventanas térmicas (WP), el cual se ilustra en la figura 4.9.

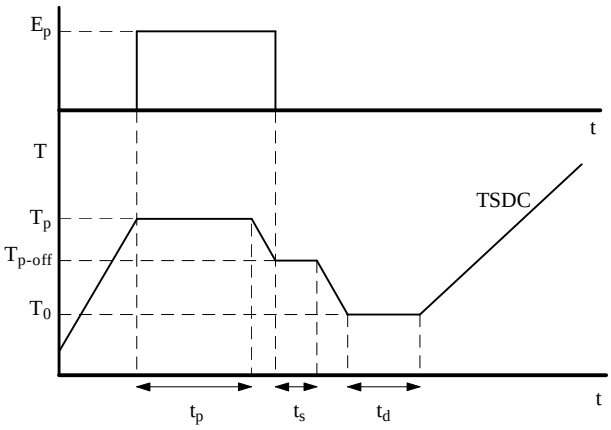


Figura 4.9. Tratamientos térmicos y eléctricos en la polarización por ventanas térmicas de un termoelectrete según Lacabanne [Lac80].

El tratamiento seguido para la formación de electretes por WP es el siguiente. En primer lugar se calienta la muestra hasta la temperatura de polarización T_p, a la que se aplica el campo polarizador E_p durante el tiempo de polarización isoterma t_p. A continuación se enfría la muestra con el campo aplicado hasta la temperatura T_{p-off} a la que se retira el campo aplicado. La muestra se puede almacenar a esta temperatura durante un tiempo t_s, durante el que tiene lugar un proceso de despolarización isoterma. Seguidamente, la muestra es enfriada hasta la temperatura inicial de la descarga T_0, y depositada a esta temperatura durante un intervalo de tiempo t_d antes de la descarga. Mediante este procedimiento, la carga que resulta del proceso de polarización se halla asociada a un reducido intervalo de temperaturas determinado por la anchura de la ventana de polarización $\Delta T_w = T_p - T_{p-off}$, que suele ser menor de 10 ^{o}C.

Si los parámetros de polarización se eligen convenientemente, el pico de despolarización obtenido es casi "simple", es decir, poco distribuido y puede ser descrito con buena aproximación por un tiempo de relajación único. Haciendo variar entonces la temperatura de polarización en el intervalo de temperaturas por el que se extiende la relajación objeto de estudio, se obtienen una serie de picos que constituyen los modos elementales de relajación, los cuales se suelen considerar componentes elementales del tipo de Debye de la relajación. El espectro así resuelto constituye el denominado mapa de relajación del material.

En nuestro grupo de trabajo solemos aplicar una variante del procedimiento anterior en el que la polarización se realiza mediante ventanas de anchura nula, lo cual creemos que mejora la resolución en la obtención de las componentes [Bel98, Mud99b]. En la

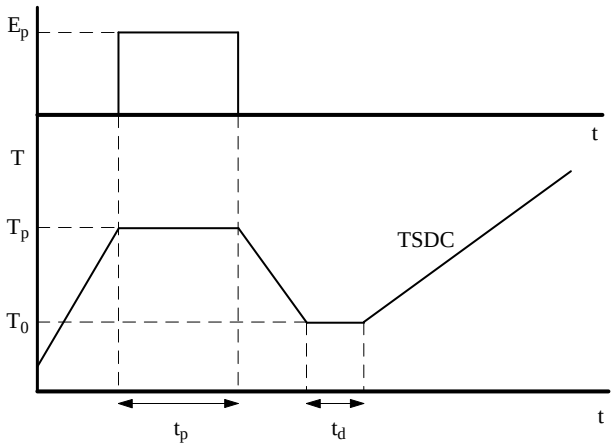


Figura 4.10. Tratamientos térmicos y eléctricos en la polarización por ventanas térmicas de anchura nula.

figura 4.10 se muestra el tratamiento seguido, y en ella se puede observar que sólo hay polarización isoterma, no existiendo etapa intermedia de despolarización isoterma. El espectro del PMMA que se obtiene aplicando dicho método a temperaturas por encima de la ambiente se puede ver en la figura 4.11 y puede ser comparado con el obtenido en una polarización convencional (figura 4.2). En dicho espectro aparecen las componentes elementales de las tres relajaciones, β', α y ρ que componen la descarga de un electrete polarizado según la manera convencional. Los mapas de relajación obtenidos, permiten estudiar la estructura de las relajaciones, ya que las componentes elementales obedecen a tiempos de relajación simples y pueden estudiarse mediante los procedimientos descritos en la sección 4.6

4.6 Evaluación de los parámetros de relajación

Tal como se refleja en varias de las participaciones en la pasada "3rd International Conference on Electric Charge in Solid Insulators" (Tours, julio de 1998) es necesario fijar normas para las especificaciones de los materiales dieléctricos con referencia al efecto de la carga de espacio, y, también fijar procedimientos para la caracterización de la misma [DR98, LG98]. El programa propuesto por los comités técnicos CT 32–13 y CT 32–4 del IEEE/DEIS incluye:

1. Normalización de los procedimientos de preparación de las muestras y medidas posteriores, con el objeto de reducir la dispersión en los resultados obtenidos por diferentes grupos.

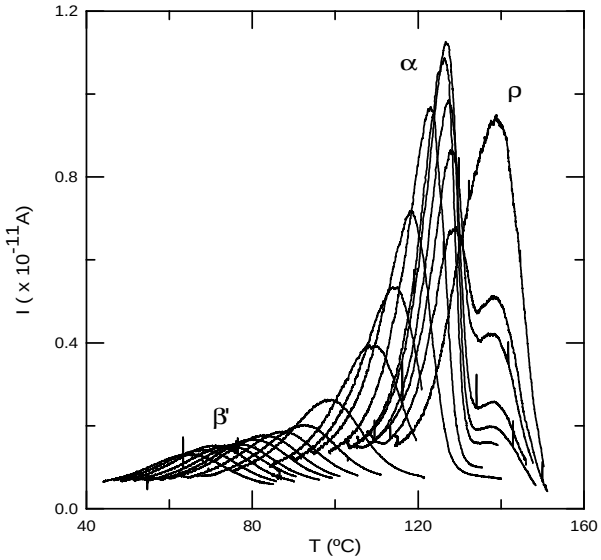


Figura 4.11. Componentes elementales de las relajaciones del PMMA a temperaturas superiores a la ambiente obtenidas mediante polarización por ventanas de anchura nula. Condiciones de polarización: $V_p = 1000$ V; $t_p = 30$ min.; T_p (^{o}C): 48, 51, 54, 57, 60, 63, 66, 70, 75, 80, 90, 95, 100, 105, 110, 112, 113, 115, 117, 120 (que se corresponden con el sentido creciente de las temperaturas de los máximos de los picos).

2. Encontrar la relación entre los parámetros que caracterizan la carga de espacio con la rigidez dieléctrica y el envejecimiento eléctrico.

3. Fijar cuál es la técnica más eficiente para determinar la calidad de los productos.

Como se puede ver, estos puntos son básicos para el desarrollo de la industria del sector. Los parámetros a determinar en la caracterización de las relajaciones en función de su origen se resumen en la tabla 4.1. En este punto hay que resaltar que un gran número de dichos parámetros pueden obtenerse a partir de estudios basados en la corrientes de despolarización estimulada térmicamente.

En la sección 4.5 se ha discutido la posibilidad de descomponer las relajaciones obtenidas por TSDC en sus componentes elementales, las cuales obedecen a procesos no distribuidos y a las que se pueden aplicar los modelos desarrollados para ellos. En primer lugar nos ocuparemos de este tipo de curvas, para luego considerar brevemente el caso de procesos distribuidos.

Gran parte de las ecuaciones que resultan de los modelos de tiempos de relajación único, son formalmente análogas a la ecuación de cinética de primer orden, en la que el

Tipo de carga	Parámetros de caracterización
Polarización dipolar	• Calor específico: $c_p(t)$, $c_p(T)$ • $(\partial P/\partial T)_E$, $(\partial P/\partial t)_T$ • $\varepsilon(\omega, T,$ esfuerzo mecánico$)$ • Tiempo de relajación • Energía de activación de la relajación
Carga de espacio	• Signo de la carga atrapada • Sección eficaz de atrapamiento • Distribución de trampas y carga en función del campo de la carga de espacio, temperatura y espesor de la muestra • Concentración de la carga de espacio que activa la relajación de carga • Estadística de las características de las trampas • Variación de la energía total en función de la cantidad de carga atrapada • Activadores de la relajación energética (temperatura, campo de la carga de espacio) • Energía de activación de la relajación • Tiempo de relajación • Energía liberada por la relajación de carga.

Tabla 4.1. Parámetros que caracterizan los procesos de relajación eléctrica en aislantes en función de su origen.

tiempo de relajación obedece a la ley de Arrhenius (por ejemplo las de Bucci–Fieschi y de Randall–Wilkins). Dicha ecuación tiene un máximo que corresponde a la posición:

$$T_m = \left[\frac{E_a}{k}\beta\tau_0 \exp(\frac{E_a}{kT_m})\right]^{1/2} \tag{4.1}$$

A partir de esta condición, se puede calcular el valor de E_a si se conoce el del factor preexponencial y, recíprocamente, el de τ_0 dado el de E_a.

Un problema importante en la determinación de los parámetros es que la función $\exp(-y)$, en la que $y = E_a/(kT)$, no es integrable. En la mayoría de los modelos aparece la misma, y algunos autores utilizan la aproximación en serie de dicha integral:

$$\int_0^T \exp(-y)\mathrm{d}y = \frac{\exp(-y)}{y^2}\left(1 - \frac{2!}{y} + \frac{3!}{y^2}\cdots\right) \tag{4.2}$$

Aproximando la serie por el primer término resulta la ecuación:

$$I(T) = s_0 n_0 \ \exp\left[-\frac{E_a}{kT} - \frac{s_0}{\beta}\frac{kT^2}{E_a}\exp(-\frac{E_a}{kT})\right] \tag{4.3}$$

Se puede estimar que el error al truncar la serie por el primer término es del orden del 10%, mientras que si se usa un término más el error se reduce hasta un 1%. Un tratamiento general de este tipo de series se puede encontrar en [Che81]. Actualmente, con la potencia de cálculo que proporcionan los ordenadores, la determinación numérica de dicha integral no es ningún inconveniente. Un método de gran eficacia para dicho cálculo es el de las cuadraturas de Gauss [Qin94]

Los procedimientos desarrollados para la determinación de los parámetros de relajación a partir de medidas TSDC se pueden dividir en los grupos que tratamos en las siguientes subsecciones:

4.6.1 Métodos heurísticos

Estos métodos se desarrollaron en los inicios de la investigación de estos procesos, y están basados en observaciones empíricas y en reglas no probadas. Su exactitud es bastante pobre en general y únicamente deben de tenerse en cuenta como primera aproximación. Algunos de estos métodos se presentan en [Che81, Cap. 6].

4.6.2 Método de la pendiente inicial

.

Este método se basa en que, durante las descargas TSDC, para valores de la temperatura $T \ll T_m$ y próximos a la temperatura inicial de la descarga ($T \gtrsim T_0$) el valor de la integral

$$\int_{T_0}^{T} \exp(-\frac{E_a}{kT'})\, dT' \tag{4.4}$$

es muy pequeño, con lo que se puede aproximar a cero. Esto hace que en la mayoría de los modelos de descarga TSDC la corriente sea de la forma:

$$I(T) \propto \exp(-\frac{E_a}{kT}) \tag{4.5}$$

Por ello, la representación de la corriente inicial de la descarga en un diagrama de Arrhenius (representación de $\ln(I(T))$ frente a $1/T$) da lugar a una recta cuya pendiente es E_a/k, de la que se puede obtener el valor de la energía de activación [Gar48]. Hay que resaltar que este procedimiento es válido para todos los modelos cinéticos, salvo en algunas situaciones extremas como la descrita por Braünlich [Bra67].

Además de las dificultades experimentales de este método, ya que las medidas se hacen a temperaturas en las que las corrientes son muy débiles, se han señalado otros

inconvenientes que presenta. Uno de ellos es que no da ninguna información acerca de la cinética del proceso que tiene lugar, aunque se ha propuesto una variante que permite obtener el orden cinético del proceso de forma aproximada [Hal60]. Otro inconveniente es que las medidas se han de hacer a temperaturas muy por debajo de las que corresponden a la relajación en estudio y para las que la contribución de los procesos de relajación que respondan a ellas pueden tener una importancia relativamente grande [Mud99b].

4.6.3 Método de Bucci

Este método, basado en la integración gráfica, fue propuesto para relajaciones de origen dipolar pero puede extenderse fácilmente para el caso de relajaciones de carga de espacio haciendo corresponder la polarización presente en la muestra con la carga atrapada en ella [Buc66]. En relajaciones de cinética de primer orden como la de Debye, la densidad de corriente se puede escribir:

$$J(T) = \frac{P(T)}{\tau(T)} \tag{4.6}$$

donde $P(T)$ es la polarización remanente en la muestra a la temperatura T. De esta ecuación se deduce que el tiempo de relajación a dicha temperatura se puede expresar

$$\tau(T) = \frac{P(T)}{J(T)} \tag{4.7}$$

Por otro lado sabemos que en la descarga TSDC $J(t) = dP(t)/dt$, con lo que la polarización residual en el instante t, en el que la muestra se halla a la temperatura T, se puede obtener mediante la integración de la densidad de corriente entre dicho instante y un tiempo muy largo para el que, a la temperatura alcanzada, la muestra se haya despolarizado completamente (se corresponde con el área sombreada de la figura 4.12):

$$P(t) = \int_t^{\infty} J(t)\, dt \tag{4.8}$$

que en función de la temperatura queda:

$$P(T) = \int_T^{T_\infty} \frac{J(T)}{\beta}\, dT \tag{4.9}$$

donde hemos hecho en cambio de variable $\beta = dT/dt$.

El tiempo de relajación resulta

$$\tau(T) = \frac{\int_T^{T_\infty} \frac{J(T)}{\beta}\, dT}{J(T)} = \frac{\int_T^{T_\infty} \frac{I(T)}{\beta}\, dT}{I(T)} \tag{4.10}$$

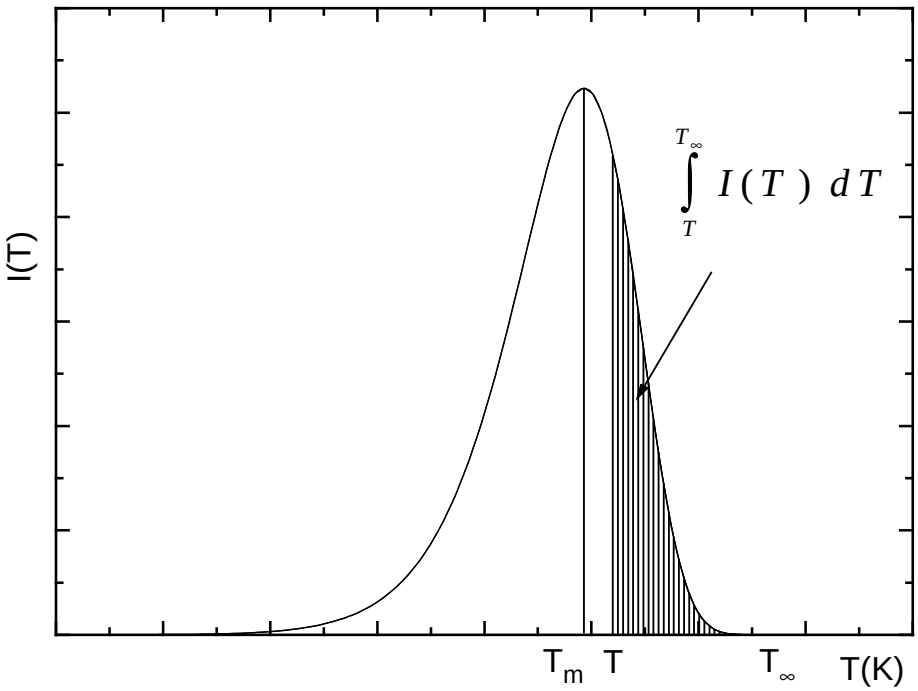


Figura 4.12. Esquema del cálculo de la polarización instantánea de la muestra a cierta temperatura T durante la descarga TSDC.

Para obtener la segunda igualdad hemos tenido en cuenta que $I = J \cdot S$, donde S es el área de los electrodos. A partir de la medida de la corriente de despolarización termoestimulada se puede obtener el tiempo de relajación en función de la temperatura, ya que la integral se puede calcular por métodos de integración gráfica. La representación de $\ln(\tau)$ frente a $1/T$ o $1/(T - T_\infty)$, conocidas como representación de Bucci–Fieschi–Guidi (BFG), permite obtener los parámetros de relajación, puesto que en los casos más conocidos resulta:

$$\ln(\tau(T)) = \ln(\tau_0) + \frac{E_a}{kT} \qquad \text{Arrhenius} \tag{4.11}$$

$$\ln(\tau(T)) = \ln(\tau_0) - \ln(T) + \frac{E_a}{kT} \qquad \text{Eyring} \tag{4.12}$$

$$\ln(\tau(T)) = \ln(\tau_0') + \frac{E_w}{k(T - T_\infty)} \qquad \text{WLF} \tag{4.13}$$

En la figura 4.13 se muestra un ejemplo de la aplicación de este método en el que la representación de BFG da lugar a una recta indicando una dependencia de τ con la temperatura de tipo Arrhenius. La pendiente de la misma es E_a/k y su término independiente es $\ln(\tau_0)$.

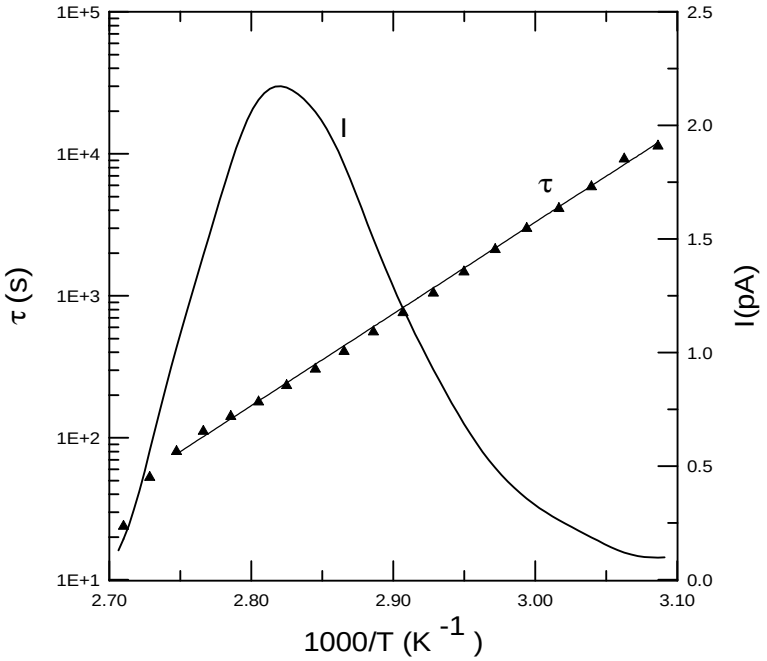


Figura 4.13. Gráfico de Bucci–Fieschi–Guidi de una descarga de un electrete de PMMA polarizado mediante una ventana de anchura nula. Parámetros de polarización: $T_p = 90$ ^{o}C; $t_p = 2$ min; $E_p = 1.33$MV m^{-1}. Los parámetros de la relajación calculados en este caso resultan: $E_a = 1.28$ eV y $\tau_0 = 1.38 \cdot 10^{-16}$ s.

4.6.4 Métodos basados en la forma del pico

Estos métodos tienen en consideración un número reducido de puntos, mientras que otros métodos, como el de Bucci o el de ajuste de curvas tienen en cuenta la totalidad de la curva de descarga, por lo que se espera de estos mayor precisión. En la mayoría de los casos, los puntos que se toman son la temperatura del máximo T_m y los valores T_1 y T_2, que son las temperaturas en los que la intensidad tiene la mitad de su valor máximo, a temperaturas por encima y por debajo del máximo respectivamente. En un número pequeño de casos se usan los puntos de inflexión en lugar de los anteriores.

Mediante aproximaciones en series de la ecuación de la descarga se llegan a expresiones como la de Dussel y Bube para cinética de primer orden [Dus67]

$$E_a = 1.41k\frac{T_m T_1}{T_m - T_1} \tag{4.14}$$

Lushchik introdujo otra expresión para los procesos de cinética de primer orden que,

a diferencia de la anterior, tiene en cuenta el punto a alta temperatura [Che81, pág. 159]:

$$E_a = 2k\frac{T_m^2}{T_2 - T_m} \tag{4.15}$$

Chen introdujo correcciones para considerar los procesos de segundo orden resultando para ellos [Che81, pág. 160]

$$E_a = 1.7k\frac{T_m^2}{T_2 - T_m} \tag{4.16}$$

Posteriormente aparecieron expresiones a partir de aproximaciones más refinadas, pero no tan sencillas como las anteriores y por lo tanto con mayor dificultad de aplicación. Una amplia discusión de la problemática de estos métodos puede encontrarse en la monografía de Chen y Kirsh [Che81, Secc. 6.4].

4.6.5 Método de la velocidad de calentamiento

Este método se basa en la variación que experimenta la posición del máximo del pico cuando se modifica la velocidad de calentamiento entre descargas sucesivas, manteniendo constantes el resto de condiciones de polarización [Che81, pág 167]. El caso más sencillo corresponde al de las relajaciones que obedecen a una cinética de primer orden, en las que la condición del máximo se puede escribir:

$$\beta = \frac{kT_m^2}{\tau_0 E_a}\ \exp(-\frac{E_a}{kT_m}) \tag{4.17}$$

En la expresión se ve que el segundo miembro es una función creciente de T_m, de manera que, cuando se incrementa la velocidad de calentamiento, se espera un desplazamiento del máximo del pico hacia temperaturas más altas. Esta propiedad se puede usar para determinar los parámetros de la relajación. Mediante dos velocidades de calentamiento β_1 y β_2, se obtienen las respectivas temperaturas de los máximos T_{m1} y T_{m2}. Escribiendo la ecuación anterior para ambos casos, dividiendo una por la otra, y reordenando la ecuación resultante, se obtiene para la energía de activación:

$$E_a = \frac{kT_{m1}T_{m2}}{T_{m1} - T_{m2}}\ \ln\left[\frac{\beta_1}{\beta_2}\frac{T_{m2}^2}{T_{m1}^2}\right] \tag{4.18}$$

El valor de τ_0 se obtiene utilizando la condición del máximo. Si se utilizan varias velocidades de calentamiento se puede observar que la representación de $\ln(T_m^2/\beta)$ en función del inverso de la temperatura de los máximos da una línea recta cuya pendiente es E_a/k y que tiene por término independiente $\ln(k/(\tau_0 E_a))$.

4.6.6 Método del ajuste de curvas

El método de la pendiente inicial es un caso de ajuste de un cierto número de puntos medidos a un modelo, siendo en este caso la parte inicial de la descarga ajustada a una función exponencial $\exp(-E_A/(kT))$. En sentido general, cuando se usa este procedimiento, se asume que la descarga tiene una determinada forma matemática, dependiente de un cierto número de parámetros, y se desarrolla un proceso de ajuste de los datos al modelo cuyo fin es optimizar el valor de los parámetros. Dada la elevada potencia de cálculo de la que se dispone hoy día mediante ordenadores, estos métodos se han difundido ampliamente. A través de ellos, no sólo se puede conseguir una estimación de los valores de los parámetros que caracterizan la relajación, sino que además estos métodos permiten la validación del modelo en ensayo para las condiciones experimentales empleadas.

Los modelos utilizados en TSDC dan lugar a ecuaciones para la corriente que presentan algunas dificultades: contienen integrales no resolubles analíticamente y son claramente no lineales en los parámetros que las caracterizan. Por ello, los algoritmos de ajuste se basan en procedimientos de minimización multidimensional de funciones y en el ajuste no lineal por mínimos cuadrados [Mac87, Sec. 3.2].

El objetivo de estos procedimientos es el de minimizar una suma de la forma:

$$S^2 = \sum_{i=1}^{N} w_i^2 \left[I(T_i) - I_c(T_i, \lambda_1, \lambda_2, \ldots) \right]^2 \tag{4.19}$$

en la que N es el número de puntos experimentales medidos, T_i es la temperatura correspondiente a cada una de las medidas, $I(T_i)$ es la intensidad de la corriente medida a esta temperatura, $I_c(T_i, \lambda_1, \lambda_2, \ldots)$ es la intensidad de la corriente calculada según el modelo considerado a la temperatura T_i y para los valores correspondientes de los parámetros $\lambda_1, \lambda_2, \ldots$. Finalmente w_i es un factor de peso, que determina la proporción en que contribuye cada punto a la suma total.

Existen varios procedimientos para la elección de tales pesos. Un procedimiento puede ser tomarlos todos iguales entre sí, por ejemplo igual a la unidad: $w_i = 1, \quad \forall i$. Esta elección hace que sólo los valores grandes contribuyan apreciablemente a la suma total, resultando un ajuste pobre. Elecciones más adecuadas pasan por tomar el inverso del error absoluto para cada una de las medidas (con lo que S^2 es la función χ^2), tomar el inverso del valor de la medida (con lo que se minimiza la suma de los errores relativos al cuadrado), e incluso el inverso de la raíz cuadrada del valor medido, así cada punto medido contribuye con su error relativo multiplicado por el propio valor (esto da como resultado un mejor ajuste en los puntos entorno de los máximos de la función).

4.7 Métodos para determinar si la distribución es en la energía de activación o en el factor preexponencial

Usualmente una relajación de tipo distribuido puede ser descrita formalmente tanto mediante una distribución de tiempos de relajación como de energías de activación, por lo que, para calcular dicha función de distribución, es necesario tener argumentos previos en favor de una u otra. Uno de los procedimientos para determinar la naturaleza de la distribución es utilizar la técnica de análisis del mapa de relajación [Lac80](véase la sección 4.5. En el caso de que la distribución sea en τ_0, los valores calculados para éste parámetro cambian gradualmente con la temperatura de polarización, mientras que en el caso de una distribución en E_a aquellos valores sufren sólo pequeñas variaciones. Obviamente, los valores calculados de E_a varían de forma recíproca.

Otro método que se utiliza para determinar el carácter de la distribución y estudiar su estructura es el de las despolarizaciones parciales. El método consiste en la preparación de una muestra mediante polarización convencional y despolarizarla por etapas, mediante calentamientos en intervalos de temperatura estrechos que alcanzan temperaturas finales crecientes, entre las que se realizan enfriamientos. Una revisión de este método se puede ver en [VT80, Sec. 3.8.1]. Estas despolarizaciones parciales se realizan hasta completar la despolarización total de la muestra y la energía de activación correspondiente a cada temperatura alcanzada se determina mediante el método de la pendiente inicial. La interpretación de los resultados se hace de dos maneras. Una consiste en la representación de la energía de activación frente a la temperatura alcanzada en la descarga. Si se observan escalones en la gráfica suelen atribuirse a la presencia de varios mecanismos de relajación superpuestos, siendo sus energías de activación características las correspondientes a los respectivos escalones. La otra representación está asociada a despolarizaciones parciales en intervalos térmicos muy estrechos, de los que se representa el número de despolarizaciones que corresponde a cada energía de activación frente a ésta. Esta representación da una idea cualitativa de la función de distribución correspondiente, y, en el caso de relajaciones de carga de espacio, ésta se puede asociar a la distribución de niveles de atrapamiento.

4.8 Ley de compensación

Al estudiar la estructura de las relajaciones observadas por TSDC mediante la técnica del análisis del mapa de relajación se suele observar variaciones tanto en la energía de activación como en el factor preexponencial. En algunos casos se ha observado que las variaciones de estos dos parámetros parecen no ser totalmente independientes, ya que en

una representación gráfica del $\ln(\tau_0)$ en función de la energía de activación correspondiente para las diferentes componentes elementales de la relajación se obtienen puntos alineados. Este tipo de comportamiento indica una relación entre el factor preexponencial y la energía de activación de la forma:

$$\tau_0 = \tau_c \exp(-\frac{E_a}{kT_c}) \tag{4.20}$$

con lo que el tiempo de relajación en función de la temperatura, para el caso de funciones de tipo Arrhenius, resulta:

$$\tau = \tau_c \ \exp\left[\frac{E_a}{k}(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_c})\right] \tag{4.21}$$

Las constantes introducidas, τ_c y T_c, reciben el nombre de tiempo y temperatura de compensación respectivamente. Los significados físicos de esta ley y de las constantes introducidas no están claros y son objeto de cierta controversia. Existen evidencias de que puede observarse en gran variedad de fenómenos como el exterminio térmico de organismos unicelulares, reacciones de mezcla, disolución de monocapas metálicas por efecto de la temperatura, conducción en semiconductores y aislantes, etc [Lac94, MR97]. Algunos autores la han utilizado para identificar procesos de relajación en un material por diferentes técnicas mediante la comparación de los parámetros de compensación e incluso para determinar diferentes mecanismos microscópicos que se superponen en un único pico [DV86]. La aparición de fenómenos de compensación ha sido observada en la relajación originada por la transición vítrea en muchos materiales poliméricos e incluso se han considerado como una consecuencia del carácter cooperativo de los movimientos moleculares que la originan [Lac94], pero también se ha establecido que dichos fenómenos se presentan en algunas relajaciones que tienen lugar a temperaturas inferiores a la de la transición vítrea [Ale83, Cri89, Iba91, McC84, Ron83, Ron85].

En términos de la ecuación de Eyring el comportamiento observado en las relajaciones que siguen la ley de compensación refleja una relación lineal entre ΔS^* y ΔH^*, es decir la entropía y al entalpía de activación [Cri89, MR97]. Este comportamiento podría ser artificioso, es decir, consecuencia de un patrón de compensaciones estadísticas en los errores experimentales [Mia88], aunque esta explicación fue rebatida por Wintle [Win88]. Por otro lado, este comportamiento puede revelar alguna propiedad física real, como parece ser el caso de los mecanismos de relajación en materiales poliméricos estudiados por técnicas estimuladas térmicamente, tanto mecánicas como eléctricas, habiendo comprobado McCrum *et al.* que la ley de compensación concuerda en gran manera con las predicciones teóricas [McC82]. También se ha sugerido que la existencia de la ley de compensación puede estar originada por algún mecanismo térmico de transferencia de información entre los dos parámetros de activación [Ron85].

Una consecuencia de la ley de compensación es la existencia de un punto de coordenadas (T_c, τ_c) en los diagramas de Arrhenius o de Eyring en el que convergen las rectas

que representan los diferentes procesos térmicamente estimulados en el rango de temperaturas de compensación. Como se ha indicado anteriormente, el significado físico de tales valores y, por lo tanto, de la existencia de dicho punto no ha sido aún aclarada. Algunos autores creen que la temperatura de compensación es aquella a la que todas las relajaciones involucradas en el proceso tienen el mismo tiempo de relajación [Duf93], aunque se habían observado evidencias experimentales en contra [Rea89]. Los valores de la temperatura de compensación obtenidos de los datos experimentales son generalmente algunos grados superiores a la temperatura de transición vítrea [Man95, Lac94, MR96], aunque en relajaciones que tienen lugar a temperaturas inferiores a la T_g, se han obtenido valores de la temperatura de compensación también inferiores [Ale83]. La diferencia $T_c - T_g$ ha sido atribuida a efectos cinéticos y se supone dependiente de la rigidez de la cadena del polímero [Lac94]. También se ha mostrado que la temperatura de compensación puede ser relacionada con la variación del coeficiente de expansión térmica a través de la relajación considerada [Ron85].

4.9 Relación entre medidas TSDC y DEA

Para facilitar la interpretación de los datos procedentes de descargas TSDC y usar esta técnica como alternativa a las medidas de las pérdidas dieléctricas en función de la frecuencia y la temperatura, es necesario establecer correspondencias entre ambas. Obviamente, las corrientes de despolarización termoestimulada están más próximas a las medidas dieléctricas en función de la temperatura.

4.9.1 Frecuencia equivalente de las medidas TSDC

Para relajaciones dipolares tipo Debye en las que el tiempo de relajación tiene una dependencia con la temperatura de tipo Arrhenius, se puede estimar la frecuencia equivalente ω_{eq} de las medidas TSDC comparando las condiciones de máximo para los picos TSDC y los obtenidos para la parte imaginaria de la permitividad (ε'') [Van79, VT80]. La temperatura correspondiente al máximo de intensidad para las descarga TSDC se puede escribir a partir de la ecuación 4.1 como:

$$T_m = \left[\frac{E_a\ \beta\ \tau(T_m)}{k}\right]^{1/2} \tag{4.22}$$

El máximo del pico correspondiente de ε'' tiene lugar cuando $\omega\tau = 1$, de manera que, igualando los tiempos de relajación para ambas condiciones resulta:

$$\omega_{eq} = \frac{\beta\ E_a}{kT_m^2} \tag{4.23}$$

En el caso de relajaciones que obedecen a la relación de Williams-Landel-Ferry, se obtiene la expresión:

$$\omega_{eq} = \frac{\beta C_1 C_2}{(C_2 + T_m - T_g)^2} \tag{4.24}$$

Para los valores ordinarios de estos parámetros en las descargas TSDC se obtienen unas pulsaciones que equivalen a frecuencias del orden de $10^{-4} - 10^{-3}$ Hz, es decir, frecuencias muy bajas comparadas con las habituales en instrumentos de medida de pérdidas dieléctricas. Esto hace que la comparación directa de los resultados obtenidos sea difícil, pero la extrapolación de la posición de los picos observados en medidas dieléctricas convencionales se corresponde con la posición de los mismos en espectros TSDC, demostrando la consistencia del análisis.

4.9.2 Cálculo de la permitividad a partir de medidas TSDC

Van Turnhout derivó una expresión que permite el cálculo de la parte imaginaria de la permitividad, válida para relajaciones tipo Arrhenius en primera aproximación [VT75]. También se puede usar para procesos distribuidos en el factor preexponencial, pero con energía de activación constante. Esta expresión se puede escribir:

$$\varepsilon_0 E_p \varepsilon''[\omega_{eq}(T), T] \approx 1.47 \frac{kT^2}{\beta E_a} J(T) \tag{4.25}$$

Esta ecuación permite calcular ε'' punto a punto a partir de la densidad de corriente medida, suponiendo que la energía de activación es conocida. Cada uno de los valores obtenidos corresponde a una pulsación ω_{eq} diferente en el gráfico resultante, pues la frecuencia equivalente depende de la temperatura. En la práctica se pueden despreciar las variaciones de la frecuencia con la temperatura, lo que permite utilizar la aproximación $\omega_{eq}(T) \approx \omega_{eq}(T_m)$, resultando la expresión:

$$\varepsilon_0 E_p \varepsilon''[\omega_{eq}(T_m), T] \approx 1.47 \frac{kT_m^2}{\beta E_a} J(T) \tag{4.26}$$

La aplicabilidad de este procedimiento es limitado, pues los cálculos realizados muestran desviaciones respecto de la curva teórica a temperaturas por encima de la del máximo. Además, muy frecuentemente, las relajaciones en estudio presentan distribuciones de energías de activación.

Cálculo de la permitividad a partir de datos obtenidos por polarización mediante ventanas

Perlman y Unger [Per74] obtuvieron unas expresiones que permiten calcular las partes real e imaginaria de la permitividad bajo la suposición de que una relajación dada es la superposición de una serie de relajaciones discretas tipo Debye, cuyos parámetros característicos se pueden obtener a partir del mapa de relajación dieléctrica. Las expresiones resultantes son:

$$\varepsilon' - \varepsilon_\infty = \sum_{i=1}^{n} (\varepsilon - \varepsilon_\infty) \frac{1}{1 + \omega^2 \, \tau_i^2(T^*)} \tag{4.27}$$

$$\varepsilon'' = \sum_{i=1}^{n} (\varepsilon - \varepsilon_\infty) \frac{\omega \, \tau_i(T^*)}{1 + \omega^2 \, \tau_i^2(T^*)} \tag{4.28}$$

en las que el subíndice i corresponde a cada una de las ventanas de polarización y T^* a la temperatura a la que se calcula la permitividad. La amplitud de la relajación, $(\varepsilon - \varepsilon_\infty)$, se determina a partir de la relación:

$$(\varepsilon - \varepsilon_\infty) = \frac{P(T_p)}{\varepsilon_0 \, E_p} \tag{4.29}$$

asumiendo que la polarización "congelada" en cada ventana de polarización, $P(T_p)$, es la polarización de equilibrio correspondiente a dicha temperatura. Este método permite estudiar el comportamiento de las relajaciones a muy bajas frecuencias, debido a la baja frecuencia equivalente de las corrientes de despolarización termoestimulada. Una descripción detallada de la aplicación del método para estudiar el comportamiento de las relajaciones en polímeros a muy bajas frecuencias puede verse en [DC97, DC98b].

Bibliografía

[Ada71] Adamec, V., *Kolloid-Z. u. Z. Polymere*, **249**, (1971) 1085.

[Ale83] Alegría, A., Barandiarán, J. M., Colmenero, J., *Phys. Stat. Sol. (B)*, **120**, (1983) 349.

[Bel85] Belana, J., Colomer, P., Pujal, M., Montserrat, S., *Anales de Física serie B*, **81**, (1985) 136.

[Bel93] Belana, J., Mudarra, M., Calaf, J., Cañadas, J. C., Menéndez, E., *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **28(2)**, (1993) 287.

[Bel98] Belana, J., Cañadas, J. C., Diego, J. A., Mudarra, M., Díaz-Calleja, R., Friedericks, S., Jaïmes, C., Sanchis, M. J., *Polym. Int.*, **46**, (1998) 11.

[Bra67] Braünlich, P., *J. Appl. Phys.*, **38**, (1967) 2516.

[Buc66] Bucci, C., Fieschi, R., Guidi, G., *Phys. Rev.*, **148**, (1966) 816.

[Che81] Chen, R., Kirsh, Y., *Analisys of thermally stimulated processes* (Pergamon Press, Oxford, 1981).

[Cre70] Creswell, R. A., Perlman, M. M., *J. Appl. Phys.*, **41**, (1970) 2365.

[Cri89] Crine, J. P., *J. Appl. Phys.*, **66(3)**, (1989) 1308.

[Dam98] Damamme, G. (editor), *Electric charge in solid insulators (Proceedings of CSC3 – Tours 1998)* (Société Française du Vide, Paris, 1998).

[DC97] Díaz-Calleja, R., Sanchís, M. J., Alvarez, C., Riande, E., *J. Appl. Phys.*, **81**, (1997) 3685.

[DC98a] Díaz-Calleja, R., Friederichs, S., Jaïmes, C., Sanchis, M. J., Belana, J., Cañadas, J. C., Diego, J. A., Mudarra, M., *Polym. Int.*, **46**, (1998) 20.

[DC98b] Díaz-Calleja, R., Sanchís, M. J., Guzmán, J., Riande, E., *J. Appl. Phys.*, **84**, (1998) 4436.

[DR98] De Reggi, A. S., En Damamme [Dam98], (págs. 165–174).

[Dua78] Duaconu, I., Dumitrescu, S. V., *Europ. Polym. J.*, **14**, (1978) 971.

[Duf93] Dufresne, A., Lavergne, C., Lacabanne, C., *Solid State Comm.*, **88**, (1993) 753.

[Dus67] Dussel, G. A., Bubbe, R. H., *Phys. Rev.*, **155**, (1967) 764.

[DV86] Del Val, J. J., Alegría, A., Colmenero, J., Lacabanne, C., *J. Appl. Phys.*, **59**, (1986) 3829.

[Far95] Faruque, H. S., *J. Mat. Sci.*, **30**, (1995) 5210.

[Gar48] Garlick, G. F. J., Gibson, A. F., *Proc. Phys. Soc.*, **A60**, (1948) 574.

[Gou85] Gourari, A., Bendaoud, M., C.Lacabanne, Boyer, R. F., *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **23**, (1985) 889.

[Hal60] Halperin, A., Braner, A. A., *Phys. Rev.*, **117**, (1960) 408.

[Hil86] Hilczer, B., Małecki, J., *Electrets*. Studies in Electrical and Electronic Engineering (Elsevier-PWN Polish Scientific Publishers, Varsovia, 1986).

[Hin73] Hino, T., *J. Appl. Phys.*, **46**, (1973) 1956.

[Iba91] Ibar, J. P., *Thermochim. Acta*, **192**, (1991) 91.

[Lac80] Lacabanne, C., Goyaud, P., Boyer, R. F., *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **18**, (1980) 277.

[Lac94] Lacabanne, C., Lamure, A., Teyssedre, G., Bernes, A., Mourgues, M., *J. Non-Cryst. Sol.*, **172–174**, (1994) 884.

[Lew91] Lewandowski, A. C., McKeever, S. W. S., *Phys. Rev. B*, **43**, (1991) 8163.

[LG98] Le Gressus, C., Sarjeant, J., En Damamme [Dam98], (págs. 412–420).

[Mac87] Macdonald, J. R. (editor), *Impedance spectroscopy* (John Wiley and Sons, New York, 1987).

[Man95] Mano, J. F., Correia, N. T., Moura Ramos, J. J., Fernandes, A. C., *J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.*, **33**, (1995) 269.

[McC82] McCrum, N. G., Pizzoli, M., Chai, C. K., Treurnicht, I., Hutchinson, J. M., *Polymer*, **23**, (1982) 473.

[McC84] McCrum, N. G., *Polymer*, **25**, (1984) 299.

[Mia88] Mialhe, P., Charles, J. P., Khoury, A., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **21**, (1988) 383.

[MR96] Moura Ramos, J. J., Mano, J. F., Lacey, D., Nestor, G., *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **34**, (1996) 2067.

[MR97] Moura Ramos, J. J., Mano, J. F., Sauer, B. B., *Polymer*, **38(5)**, (1997) 1081.

[Mud99a] Mudarra, M., Belana, J., Cañadas, J. C., Diego, J. A., *Polymer*, **40**, (1999) 2659.

[Mud99b] Mudarra, M., Joumha, A., Belana, J., Toureille, A., *Polymer*, **40**, (1999) 6977.

[Per74] Perlman, M. M., Unger, S., *J. Appl. Phys.*, **45**, (1974) 2389.

[Qin94] Qingquan, L., Shuzhong, W., Xing, L., En *Proceedings of the 8th International Symposium on Electrets (ISE8)*, editores Lewiner, J., Morisseau, D., Alquié, C. (IEEE Service Center, Piscataway, NJ, USA, 1994) págs. 500–504.

[Rea89] Read, B. E., *Polymer*, **30**, (1989) 1439.

[Ron83] Ronarc'h, D., Audren, P., Haridoss, S., Herrou, J., *J. Appl. Phys.*, **54(8)**, (1983) 4439.

[Ron85] Ronarc'h, D., Audren, P., Moura, J. L., *J. Appl. Phys.*, **58(1)**, (1985) 474.

[Ses80a] Sessler, G. M. (editor), *Electrets* (Springer Verlag, Berlin, 1980).

[Ses80b] Sessler, G. M., *Physical Principles of Electrets*, capítulo 2. En Sessler [Ses80a], (págs. 13–80).

[Shr80] Shrivastava, S. K., Ranade, J. D., Shrivastava, A. P., *Thin Solid Films*, **67**, (1980) 201.

[Van77] Vanderschueren, J., *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **15**, (1977) 873.

[Van79] Vanderschueren, J., Gasiot, J., *Field–Induced Thermally Stimulated Currents*, capítulo 4. Topics in Applied Physics 37 (Springer Verlag, Berlín, 1979), (págs. 135–224).

[VT75] Van Turnhout, J., *Thermally stimulated discharge of polymer electrets* (Elsevier Sci. Pub. Co., Amsterdam, 1975).

[VT80] Van Turnhout, J., *Thermally stimulated discharge of electrets*, capítulo 3. En Sessler [Ses80a], 1980, (págs. 81–216).

[Win88] Wintle, H. J., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **21**, (1988) 1472.

[Zie77] Zielinski, M., Kryszewski, M., *Phys. Status Solidi*, **A42**, (1977) 305.

Capítulo 5

Parte Experimental

5.1 El polimetacrilato de metilo

El polimetacrilato de metilo (PMMA) es un polímero vinílico de gran importancia comercial. Su estructura química se puede ver en la figura 5.1. Es un termoplástico amorfo y transparente a las frecuencias ópticas que presenta una buena resistencia al deterioro por ácidos y a las condiciones ambientales. En el mercado se comercializa bajo varios nombres comerciales como Plexiglas®, Lucita®, Altuglas®, etc., encontrando aplicaciones en campos diversos como la industria automovilística (tulipas de las luces traseras, soportes de luces), en carteles anunciadores y donde sea necesario un aislante transparente. También se utiliza en aplicaciones biomédicas como lentes de contacto y córneas artificiales. Recientemente las propiedades eléctricas del PMMA están despertando un gran interés debido a su uso como *host* en sistemas poliméricos *guest-host* que se utilizan en estudios de óptica no lineal [Bau94, Zha96].

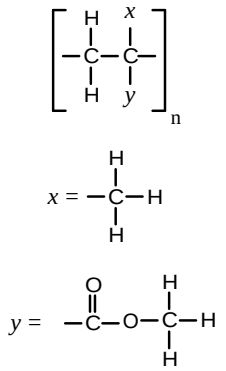


Figura 5.1. Estructura química del polimetacrilato de metilo (PMMA)

El PMMA es un polímero polar, cuya polarizabilidad se halla asociada a la rotación de su grupo éster lateral. El valor del momento dipolar permanente es de aproximadamente 1.5 D [Vel96]. En este estudio se han utilizado dos variedades comerciales que denominaremos PMMA1 y PMMA2, siendo esta segunda del tipo Altuglas®(fabricado por AtoHaas). Medidas realizadas por DSC muestran que la temperatura de transición vítrea (T_g)del PMMA1 es de unos 105 ^{o}C y la del PMMA2 es de aproximadamente 115 ^{o}C. Los espectros TSDC convencionales de ambas muestras (figuras 5.2 y 5.3) son similares, pudiéndose observar en el caso del PMMA2 un desplazamiento hacia temperaturas más altas de los picos α, ρ y T_{ll} consecuente con la diferencia entre sus T_g. Otras propiedades físicas y químicas del PMMA2 se muestran en la tabla 5.1.

Los espectros completos de ambos materiales (figuras 5.2 y 5.3) muestran 4 picos a temperaturas por encima de la ambiente. En orden de temperatura creciente, encontramos primero el pico β', que también se observa en medidas dieléctricas convencionales y en

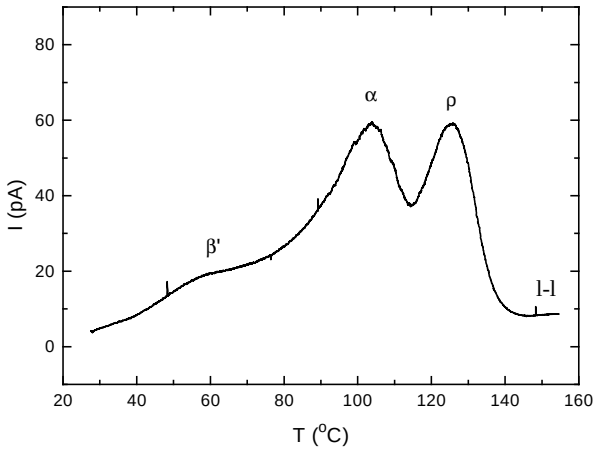


Figura 5.2. Espectros TSDC obtenidos de una muestra de PMMA1. Polarización no isoterma a 2 ^{o}C min^{-1} y 1.5 kV desde 140 ^{o}C

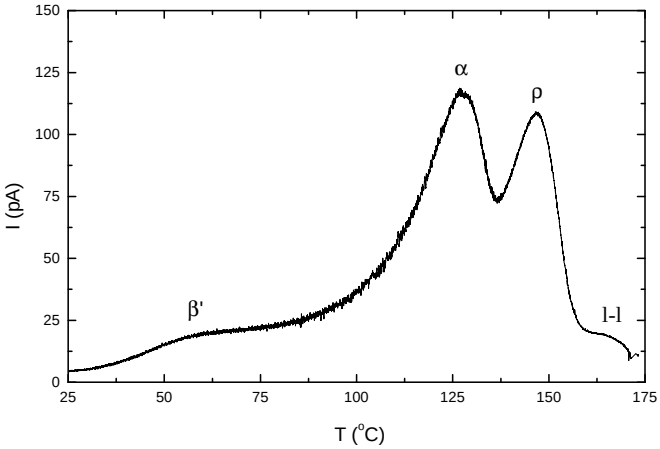


Figura 5.3. Espectro TSDC obtenido de una muestra de de PMMA2. Polarización no isoterma a 1 ^{o}C min^{-1} y 1.5 kV desde 150 ^{o}C

Propiedad	Valor
Densidad	1.19 g cm^{-3}
Módulo de Young	3.3 GPa
Alargamiento a la rotura	4% de elongación
Permitividad relativa (a 1 MHz)	2.6
Rigidez dieléctrica	19.7 MV/m
Resistividad de volumen	10^{15} Ω cm

Tabla 5.1. Algunas propiedades físicas del PMMA (Altuglas®) a 23 ^{o}C y 50% de humedad relativa.

medidas dilatométricas y que ha sido asociado a la presencia de secuencias atácticas en PMMA convencional [Wit69]. A temperaturas superiores encontramos la relajación principal α, cuyo origen es atribuido a la transición vítrea del material [Van71, Van72, Lac73, Sol74]. Desde el punto de vista eléctrico, estas dos relajaciones han sido atribuidas tradicionalmente a mecanismos uniformes, de naturaleza polar, si bien en el caso de la relajación α también se ha atribuido al desplazamiento y posterior atrapamiento de iones a distancias microscópicas [Van74a].

El pico ρ sólo se detecta mediante la técnica de las corrientes termoestimuladas, y es atribuido a la polarización por carga de espacio, ya que estudios previos han mostrado la sensibilidad del pico a la naturaleza de los electrodos [Van74b, pág. 100] y la no uniformidad del mecanismo de relajación [Bel93]. Finalmente, a temperaturas superiores se observa un pico, *l–l*, asociado a una transición líquido-líquido [Lac80], que también se ha observado en otros materiales como el PVC [Dou98].

Recientemente, ha aparecido un trabajo en el que mediante la combinación de medidas por TSDC y el uso de pequeñas sondas para determinar la distribución de potencial, se han simulado las características corriente-tensión a temperaturas por debajo de la de transición vítrea, que han resultado tener un comportamiento sublineal,es decir, de la forma $J = gV^n$, en la que g es una constante y $n < 1$. Para una temperatura de 353 K, el exponente vale $n \approx 0.5$ [Maz97].

Debido a ser un material relativamente simple, el PMMA ha sido utilizado también como objeto de medidas de los perfiles de distribución de carga por diversas técnicas. Maeno *et al.* midieron dichas distribuciones mediante el pulso electroacústico en muestras irradiadas con un haz de electrones [Mae88]. Estos autores observaron que tras la irradiación aparecían acumulaciones de carga negativa simétricas, cuyo máximo se desplazaba a profundidades mayores respecto de la superficie de la muestra cuando se incrementaba la energía del haz. Sus medidas permitieron concluir también que una vez finalizaba la irradiación, las acumulaciones de carga se desplazaban hacia el interior de la muestra mientras

la carga total decrecía. Berstein y Cooke emplearon la misma técnica de medida, pero en este caso sobre termoelectretes metalizados con aluminio [Ber91]. En su caso encontraron acumulaciones de carga neta negativa, siendo más significativas a temperaturas de polarización en torno a 90 ^{o}C.

Hay que destacar que el PMMA2 empleado en nuestro trabajo ha sido objeto de estudio en trabajos realizados por otros autores [Vel96, Jou94]. La comparación de nuestros resultados con los obtenidos por ellos permite contrastar la validez de nuestras medidas y además son una ayuda adicional para interpretar nuestros resultados, ya que han sido realizadas en condiciones diferentes.

5.2 La polieterimida

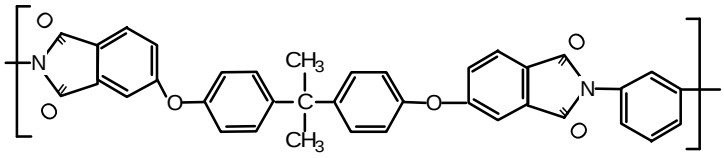
La polieterimida (PEI) es un termoplástico desarrollado a principio de la década de los 70 por la corporación General Electric, con una alta temperatura de transición vítrea y una alta resistencia a la tracción, que resulta de la combinación de grupos aromáticos éter con la estructura básica de imida, dando lugar a un material más flexible que ésta y cuyo procesado es más fácil [Fri95, cap. 10]. Presenta dos ventajas frente a la poliimida. Una de ellas es que se puede procesar más fácilmente debido a su menor temperatura de transición vítrea. La otra ventaja radica en que la polieterimida tiene una menor absorción de agua. La polieterimida tienen un mercado pequeño pero importante en las industrias electrónica, aeroespacial, y también en aplicaciones biomédicas. Este material encuentra aplicaciones en dispositivos eléctricos y electrónicos de altas prestaciones, dispositivos de microondas y elementos próximos al motor en el campo de la automoción. En al tabla 5.2 se muestran algunas de las propiedades del Ultem 1000, una de las variedades de polieterimida utilizadas en este trabajo.

Propiedad	Valor	Observaciones
T_g	217 ^{o}C	
Densidad	1.27 $g\ cm^{-3}$	
Módulo de Young	3.0 GPa	a 23 ^{o}C
Módulo de rigidez	3.31 GPa	a 23 ^{o}C
Alargamiento en la ruptura	6% de elongación	a 23 ^{o}C
Permitividad relativa	3.1	a 1 kHz y 23 ^{o}C
Rigidez dieléctrica	30 MV/m	a 23 ^{o}C
Resistividad de volumen	$7 \cdot 10^{15}$ Ω cm	a 23 ^{o}C

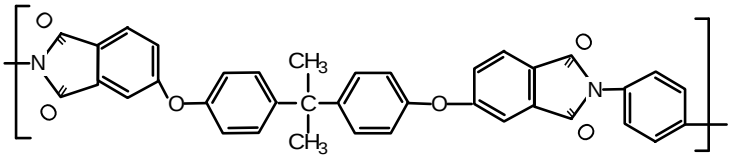
Tabla 5.2. Algunas propiedades físicas del Ultem 1000.

Las polieterimidas objeto de este estudio, fueron suministradas por General Electric a

la red de laboratorios ARPEGE para la caracterización de sus propiedades eléctricas, por lo que se dispone de información de estos materiales a partir de diversas técnicas [ARP98]. El nombre comercial de este material es Ultem, y dispusimos de dos variedades del mismo cuyas estructuras químicas se muestran en la figura 5.4. Como se puede comprobar en dichas figuras las estructuras moleculares del Ultem 1000 y del Ultem 5000 son muy similares. La diferencia entre ambas es que el enlace en el caso del Ultem 1000 se halla en posición meta mientras que en el Ultem 5000 está en posición para. Además, el Ultem 5000 recibe tratamientos para mejorar su resistencia química a ácidos fuertes, a bases y a disolventes orgánicos.



(a) Ultem 1000



(b) Ultem 5000

Figura 5.4. Estructuras químicas del Ultem 1000 y del Ultem 5000

Los estudios comparativos de estos materiales realizados por los diferentes laboratorios de la red ARPEGE muestran diferencias en las características eléctricas de estos materiales [ARP98]. Medidas de la rigidez dieléctrica permiten concluir que el Ultem 5000 tiene un valor del campo de ruptura mayor en los intervalos de temperatura ensayados (de 30 a 150 ^{o}C), observándose una disminución del valor del campo de ruptura con la temperatura [Zeb98]. Los intentos de explicar estos procesos a partir de las medidas de conductividad usando un modelo de ruptura térmica conducen a valores teóricos de los campos de ruptura que son el doble de los medidos experimentalmente. El modelo de ruptura térmica presupone un campo uniforme en el interior de la muestra, esto hace pensar que los efectos del campo residual creado por la carga de espacio en estos materiales favorece el proceso de ruptura. Las medidas de distribución de carga mediante la técnica del escalón térmico, muestran también diferencias en las distribuciones de carga presentes en el material que se explican bajo la hipótesis de una inyección de carga más elevada en el caso del Ultem 1000, lo que puede explicar su menor rigidez dieléctrica.

También se han observado diferencias en medidas isotérmicas de caída del potencial superficial [Kra98]. En este caso se ha comprobado que la caída del potencial es mucho

más rápida en el caso del Ultem 5000, y que dicha caída es más rápida cuanto más delgada es la muestra. Esta dependencia con el espesor la explican mediante las diferencias en el tiempo de tránsito, que es proporcional al espesor de la muestra. Además, las muestras de Ultem 5000 parecen más sensibles al cambio de signo del campo de polarización. Debido a la similitud de la estructura química de estos materiales, Krause, Yang y Sessler, atribuyen estos comportamientos a diferencias morfológicas en estos materiales [Kra98]. Correlacionando estos resultados con medidas de TSDC en circuito abierto y de DSC sobre muestras con diferentes espesores, concluyen que, a pesar de que ambos materiales son amorfos, no observaron ni picos de cristalización ni de fusión hasta temperaturas de 590 ^{o}C (a las que la muestra se había degradado totalmente), en las muestras de Ultem 5000 parece presentarse a altas temperaturas cierta ordenación de las cadenas que hace que la transición vítrea en las muestras delgadas sea menos acusada durante los enfriamientos. Esta ordenación sería responsable de una estructura de bandas más continua capaz de explicar la mayor rapidez en la caída de potencial. Nuestras medidas calorimétricas tampoco revelan ningún proceso de cristalización en las muestras empleadas [Bel98a, Bel98b], si bien en el caso del Ultem 5000 algunos autores han encontrado evidencias de la existencia cierta cristalinidad tras tratamientos químicos y térmicos [Nel91, Hsi92]. Centurioni *et al.* estudiaron el efecto del envejecimiento de dichas muestras por descargas parciales, deduciendo que en las áreas más envejecidas la caída de potencial es más rápida [Cen98].

La contribución de nuestro grupo se centró en la caracterización mediante técnicas de espectroscopia dieléctrica y relajación mecánica [DC98, Bel98a], junto con estudios de envejecimiento físico mediante TSDC [Bel98b].

5.3 Medidas de corrientes TSDC

5.3.1 Preparación de las muestras

Las medidas de corrientes de despolarización estimulada térmicamente se realizaron sobre muestras preparadas en configuración planoparalela electrodo-aislante-electrodo.

Las muestras de PMMA2 se cortaron de una lámina de Altuglas ® de grandes dimensiones y 1.5 mm de espesor. En primer lugar se prepararon cuadrados de unos 4 cm de lado y a partir de éstos se prepararon algunas muestras de 0.5 y 1.0 mm de espesor mediante abrasión mecánica. Posteriormente se mantuvieron las muestras en vacío durante 48 horas a 110 ^{o}C. Finalmente, se depositaron electrodos de aluminio centrados sobre las dos caras (o sólo por una para las medidas en circuito abierto) de 2 cm de diámetro mediante metalización en vacío. Las de PMMA1 se prepararon según el mismo procedimiento.

Las polieterimidas se recibieron en forma de láminas de varios espesores, los cuales variaban entre 50 μm y 1.5 mm. A partir de estas láminas se prepararon muestras siguiendo el mismo procedimiento que en el caso del PMMA. En este caso no se realizó ninguna acción mecánica sobre las muestras para modificar su espesor.

Las muestras fueron calentadas en la célula de medida hasta la temperatura final que se alcanzaría durante los procesos de despolarización termoestimulada con la finalidad de eliminar efectos debidos a tensiones presentes en el material o cargas acumuladas durante su preparación

5.3.2 Equipo de medida

Se utilizaron diferentes dispositivos experimentales, cuyo funcionamiento se basa en los mismos principios. La representación esquemática de los dispositivos se puede ver en la figura 5.5.

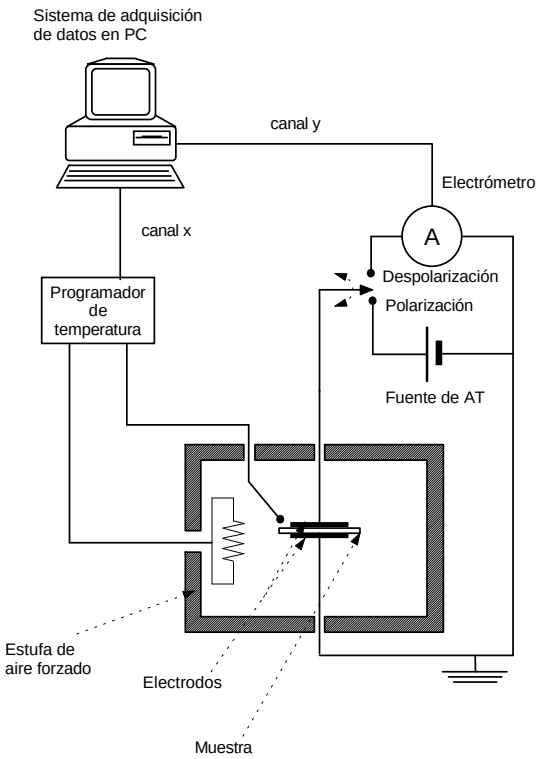


Figura 5.5. Representación esquemática de un equipo para la realización de medidas de corrientes de despolarización estimuladas térmicamente

El sistema consta de una célula de medida en el interior de una cámara cuya temperatura puede ser controlada mediante un programador de temperaturas. Un conmutador

permite que durante la polarización se aplique una diferencia de potencial entre los electrodos de la muestra y que durante la descarga la corriente de despolarización circule a través de un electrómetro. Un sistema de adquisición de datos en un ordenador personal efectúa el registro de los valores de la intensidad de la corriente que circula por el circuito y la temperatura a la que se halla la muestra durante la descarga.

El estudio de las relajaciones γ y β de la polieterimida, las cuales tienen lugar a bajas temperaturas, se realizaron en un aparato comercial de la marca Solomat, modelo TSC/RMA Spectrometer, del que dispone el Departament de Termodinàmica Aplicada de la Universitat Politècnica de València. Dicho dispositivo permite obtener espectros TSDC en el intervalo de temperaturas comprendido entre $-150\,^{o}$C y $400\,^{o}$C, con velocidades de enfriamiento y calentamiento de hasta $20\,^{o}$C min^{-1}. La medida de temperatura se realiza mediante una sonda Pt100 próxima a la muestra. El enfriamiento de la cámara se efectúa con nitrógeno líquido, mientras que la muestra se mantiene en un ambiente de gas Helio de alta pureza (99.9995%). Para las polarizaciones dispone de una fuente de alimentación de corriente continua, regulable de 0 a 500 V, con una precisión de $\pm 0.15\%$. La medida de la corriente de despolarización se realiza mediante un electrómetro cuyo intervalo de medida se extiende desde 10^{-2} a 10^{-17} A con selección automática de la escala, siendo su precisión en la escala de 20 pA de ± 0.0030 pA. El equipo se completa con un ordenador tipo PC, basado en un procesador Intel 80286, que permite la automatización de los procesos de polarización y registro de la corriente de despolarización en baterías de experimentos. Este soporte lógico también permite determinar algunos parámetros de las descargas, aunque en todos los casos se han calculado mediante programas desarrollados para tal efecto, ya que permiten un mayor flexibilidad.

Las medidas sobre PMMA se realizaron en un equipo que se construyó a tal efecto. Dicho equipo está formado por una estufa de aire forzado de la marca Selecta, modificada para controlar su temperatura mediante un programador Eurotherm modelo 818P. Este sistema permite efectuar calentamientos a velocidad constante de hasta $5\,^{o}$C min^{-1} en el intervalo de temperaturas comprendido entre la ambiente y $180\,^{o}$C. La medida de la temperatura se hace mediante una resistencia PT100 situada próxima a la muestra. El enfriamiento a temperaturas cercanas a la ambiente se realiza abriendo parcialmente la puerta de la estufa y controlando la temperatura con el programador. Para la polarización se dispone de una fuente Heizinger modelo LNC 10000-2 POS. Esta fuente es regulable de 0 a 10kV, de signo positivo respecto de tierra, y la corriente máxima que puede suministrar es de 2 mA, con un rizado menor de 2 V pap. La corriente de despolarización es medida con un electrómetro Keithley modelo 610C. Finalmente los datos de temperatura e intensidad eran recogidos en un ordenador tipo PC basado en un procesador Intel Pentium a través de una tarjeta conversora A/D de la marca Advantech, modelo 814B.

Las medidas de las componentes elementales de las relajaciones α y ρ del PEI se realizaron en un equipo similar al anterior, basados en una estufa Heraeus, que permite

alcanzar temperaturas de hasta 300 ^{o}C. En este caso la sonda de temperatura era un termopar tipo J (Fe /CuNi) situado próximo a la célula de medida. El programador de temperatura es un Eurotherm 903P y el electrómetro utilizado un Keithley 616. La fuente de alimentación es de la marca Brandenburg modelo 2570R con salida regulable en el rango de 0.5 a 5 kV y polaridad reversible. Esta fuente proporciona una corriente máxima de 5 mA, con un rizado rizado del 0.01%. Tanto en el caso anterior como en este, las conexiones eléctricas se realizaron mediante cables coaxiales, cortos y procurando que las curvaturas en los trazados fuesen pequeñas para evitar efectos piezoeléctricos indeseables en las medidas. La conmutación entre los procesos de polarización y despolarización se realizaba manualmente mediante conectores coaxiales tipo antena.

5.3.3 Parámetros estudiados

En el estudio de las corrientes termoestimuladas se utilizó en la mayor parte de los casos la técnica de polarización por ventanas. De este modo se obtuvieron picos correspondientes a fracciones de polarización poco distribuidas en el factor preexponencial y energía de activación. Además el uso de las ventanas nos ha permitido estudiar la estructura de las relajaciones.

En general se estudiaron los parámetros que caracterizan los picos de corriente, tales como la intensidad de los máximos, I_m, la temperatura a la que estos aparecen, T_m,y el área de los mismos. La determinación de los parámetros que caracterizan el proceso de relajación se realizó en base a modelos que tienen en cuenta el origen de la relajación y que pasamos a considerar brevemente.

Relajaciones dipolares

En el caso de las relajaciones dipolares se utilizó el modelo de Bucci-Fieschi para la caracterización de los parámetros de la relajación, suponiendo que el tiempo de relajación tiene una dependencia con la temperatura del tipo de Arrhenius. Mediante el método de ajuste de curvas, y en algunas ocasiones empleando el método de Bucci, se determinaron la energía de activación y el factor preexponencial del tiempo de relajación. El método de ajuste de curvas permite determinar además la polarización inicial en la muestra.

Relajación ρ

El estudio de los parámetros característicos de la relajación de carga de espacio también se hizo sobre descargas de termoelectretes formados por ventanas. En este caso, la determinación de los parámetros característicos se realizó a partir del modelo de cinética

de orden general. El ajuste de las curvas a este modelo permite obtener la carga atrapada inicialmente, el factor preexponencial del tiempo de relajación, la energía de activación (profundidad de atrapamiento de las cargas) y el orden cinético del proceso de relajación (que aporta información acerca de los mecanismos de relajación de la carga) [Mud97, Mud98a, Mud99].

5.4 Distribución de la carga

5.4.1 Preparación de las muestras

Las muestras para este tipo de medidas fueron preparadas de la misma manera que las utilizadas en medidas de corrientes de despolarización estimulada térmicamente (sección 5.3.1)

5.4.2 Dispositivo experimental

La distribución de la carga se obtuvo mediante la técnica del escalón térmico (TS). El dispositivo experimental utilizado ha sido desarrollado y construido en el Laboratoire d'Electrotechnique de la Université de Montpellier II (Francia), por el Dr. Alain Toureille. El esquema de funcionamiento se representa en la figura 5.6.

El sistema consta de una célula de medida encerrada en una caja metálica que actúa como jaula de Faraday. El electrodo superior se mantiene a temperatura ambiente, mientras que en el inferior, que se utiliza como radiador, se hace circular un líquido refrigerante a $-10\,^{o}$C, con lo que la muestra se halla sometida a partir de ese instante a un escalón de temperatura de $30\,^{o}$C entre ambos electrodos. Este escalón de temperatura hace que la distribución de temperaturas en el interior de la muestra evolucione, produciéndose microcontracciones en el material que dan lugar a variaciones en las cargas imágenes que hay en los electrodos, ya que la muestra se halla cortocircuitada a través de un amplificador de corriente. El amplificador de corriente utilizado es de la marca Keithley modelo 428. La corriente se registra en función del tiempo en un ordenador tipo PC para su posterior tratamiento. Algunos ejemplos de las corrientes que se registran en un electrete de PMMA se muestran en la figura 5.7

5.4.3 Tratamiento de los datos

Debido a que el contacto térmico entre el radiador y la muestra no es perfecto, se producen cierto retraso y una atenuación parcial del escalón de temperatura. Este efecto se tiene en

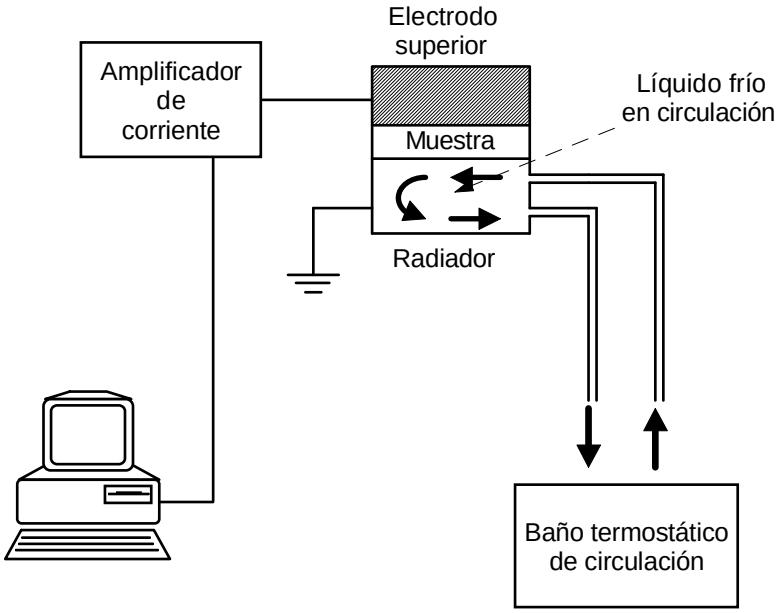


Figura 5.6. Representación esquemática del dispositivo para la medida de las distribuciones de carga mediante la técnica del escalón térmico

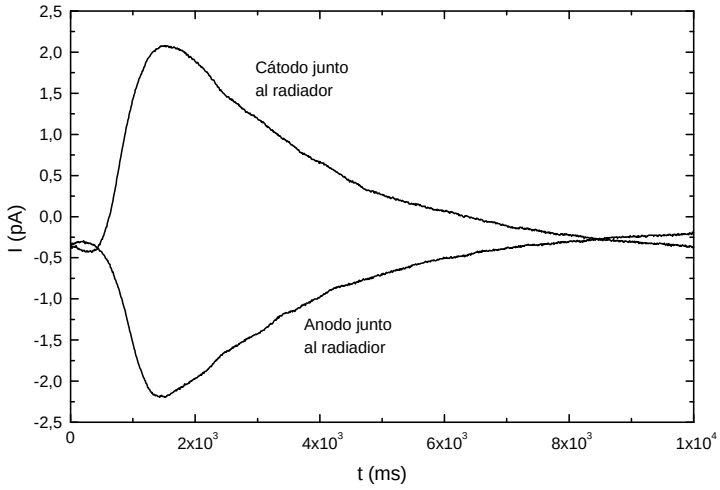


Figura 5.7. Ejemplos de la corriente registrada en una medida mediante la técnica del escalón térmico. La asimetría en las corrientes registradas cuando el ánodo y el cátodo están en contacto con el radiador evidencian efectos de inyección de carga

cuenta mediante un espesor equivalente x_0 que se suma al espesor d de la muestra [Tou90]. De esta forma la corriente registrada obedece a la ecuación:

$$I(t) = -\alpha C \int_{x_0}^{x_0+d} E(x) \frac{\partial T(x,t)}{\partial t}\, dx \tag{5.1}$$

donde x es la distancia desde el electrodo al que se aplica el escalón térmico, C es la capacidad de la muestra y $\alpha = \alpha_x - \alpha_\varepsilon$, siendo α_x el coeficiente de dilatación lineal del material y α_ε el coeficiente de temperatura de la permitividad. Para calcular el campo a partir de esta ecuación hay que determinar la distribución de temperatura en cada instante de tiempo. Para ello se resuelve la ecuación:

$$\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = W \frac{\partial T}{\partial t} \tag{5.2}$$

donde W es el inverso de la difusividad térmica del material.

En nuestro caso se utilizó el método de las derivadas sucesivas. En este método se considera la muestra como semiinfinita con un foco térmico en $x = 0$, y se consideran únicamente los primeros segundos de la señal medida. Este procedimiento resulta más estable que el desarrollo en serie de Fourier [Not98].

Característica	Valor
Resolución	Entre 1 y 100 μm
Sensibilidad	$\approx$ 1 mC/m^3
Espesor de la muestra	Entre 10 μm y 20mm
Precisión	5% en la región central, 10% en los bordes
Relación señal ruido	De 20 a 1000, según la rugosidad de la muestra

Tabla 5.3. Principales características del método del escalón térmico [Not98].

5.5 Análisis eléctrico dinámico DEA

5.5.1 Preparación de las muestras

Las muestras para este tipo de medidas fueron preparadas de la misma manera que las utilizadas en medidas de corrientes de despolarización estimulada térmicamente (sección 5.3.1)

5.5.2 Equipo de medida

Las mediciones de la partes real e imaginaria de la permitividad se realizó mediante un equipo comercial del que se dispone en el Departament de Termodinàmica Aplicada de la Universitat Politècnica de València. El modelo es un analizador dieléctrico DEA 2970 de TA Instruments. Este dispositivo permite realizar medidas de manera automatizada en el intervalo de temperaturas comprendido entre -150 hasta $500\,^{o}$C, utilizando nitrógeno líquido como refrigerante. El intervalo de frecuencias sobre el que puede realizar cubre 8 décadas (de 3 mHz a 10 kHz).

5.5.3 Tratamiento de los datos. El módulo eléctrico

El tratamiento de las medidas se hizo utilizando el formalismo del módulo eléctrico, introducido por McCrum [McC67, págs 108–111] y Macedo [Mac72] para el estudio de la polarización interfacial. Esta magnitud es el inverso de la permitividad compleja, $M^* = (\varepsilon^*)^{-1}$. En general, las técnicas de medidas dieléctricas con la frecuencia no se hallan más relacionadas con la permitividad que con el módulo, la admitancia o la impedancia eléctrica. De hecho, se pueden determinar unas en función de otras con facilidad [Ric98]. Desde el punto de vista físico, el módulo eléctrico representa la relajación del campo eléctrico en el material en condiciones de desplazamiento eléctrico constante (es decir, carga constante en el caso de un condensador), por lo que esta función representa el verdadero proceso de relajación dieléctrica [Wag97, Leó97, Ric98].

En efecto, el módulo se puede expresar como:

$$M^*(\omega) = M_\infty \left[1 - \int_0^\infty \left(-\frac{d\Phi}{dt} \right) \exp(-\mathrm{j}\omega t)\, dt \right] \tag{5.3}$$

que puede reescribirse de la forma [Leó97]:

$$\frac{M^*(\omega)}{M_\infty} = 1 + \dot{\Phi}^*(\omega) = \mathrm{j}\omega\Phi^*(\omega) \tag{5.4}$$

donde $\Phi(t)$ es la función de respuesta y $\Phi^*(\omega)$ su transformada de Fourier. Wagner y Richter describen un método para determinar $M(t)$ a partir de medidas de tensión en descargas termoestimuladas [Wag97]

Si se representa sobre el plano de Argand la permitividad compleja a una temperatura en torno a la de transición vítrea (figura 5.8) se puede ver que un arco representa la relajación de los dipolos moleculares que corresponde al pico α, mientras que los efectos conductivos se manifiestan por una cola en el extremo de baja frecuencia del arco. En la misma figura se puede comprobar que en el caso de la representación del módulo eléctrico se observan dos arcos. En el extremo de baja frecuencia se ve el correspondiente a la

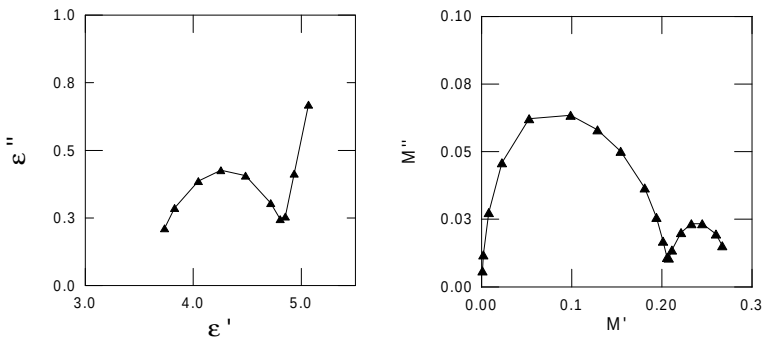


Figura 5.8. Representaciones en el plano de Argand de la permitividad ε y del módulo eléctrico M para el Ultem 1000 a T=247 ^{o}C.

relajación de la carga de espacio y en el extremo de alta frecuencia el del los dipolos moleculares.

En la figura 5.9 se observa que al representar la parte imaginaria de ambas funciones, ε^* y M^*, frente a la frecuencia del campo eléctrico, los procesos conductivos se manifiestan mediante un fuerte incremento del factor de pérdidas a bajas frecuencias en el caso de la permitividad, mientras que en la parte imaginaria del módulo eléctrico estos procesos dan como resultado un pico [Mac72]. Así, este formalismo resulta adecuado para estudiar los fenómenos de relajación de la carga de espacio, ya que su comportamiento queda reflejado en los cambios de estos picos [Mac72, Ric98, Mud98b].

5.6 Ajuste de los datos experimentales a los modelos teóricos

En la determinación de los parámetros de la relajación se ha utilizado el método del ajuste de curvas descrito en el apartado correspondiente de la sección 4.6. El proceso se basa en la minimización multidimensional de la función S^2, dada por la ecuación 4.19. Esta función representa la suma de los cuadrados de las diferencias entre los valores experimentales y los calculados, para cada valor de la variable independiente, pesados mediante el factor ω_i. En nuestro caso hemos tomado los factores de peso igual a los inversos de los valores experimentales, de manera que la función a minimizar, S^2, tiene el significado de la suma de los cuadrados de los errores relativos (*maximum likelihood*).

El proceso de minimización se realizó mediante rutinas de cálculo descritas por otros autores [Pre86]. El método utilizado fue el *downhill simplex*, el cual sólo requiere calcular la función y no sus derivadas, aunque se calcularon los valores del gradiente para com-

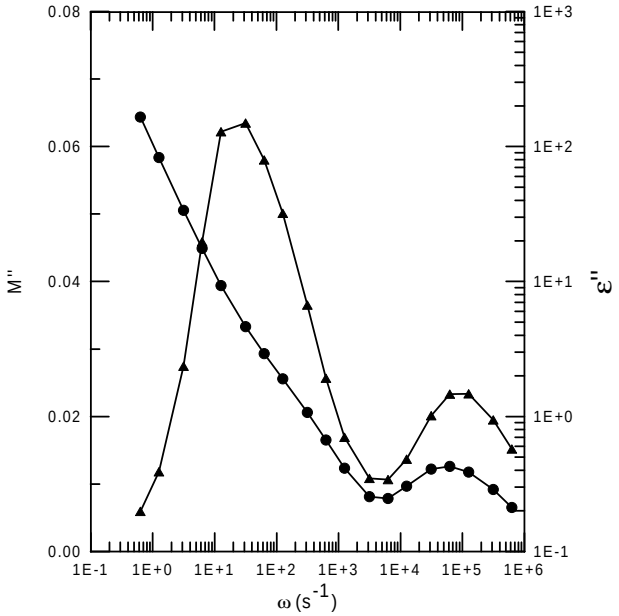


Figura 5.9. Partes imaginaria de la permitividad, ε", (•) y del módulo eléctrico, M", (△) frente a la frecuencia para el *Ultem 1000* a T=247 ^{o}C.

probar que, efectivamente, los parámetros encontrados correspondían a un mínimo de la función. Este método es menos eficiente desde el punto de vista de cálculo, ya que es necesario evaluar el valor de la función un número de veces mayor, pero, dada la gran potencia de cálculo de los ordenadores disponibles en la actualidad, no es un problema grave.

5.6.1 Aplicación al modelo de Bucci y Fieschi

Al aplicar este modelo a los picos de origen polar en las descargas TSDC, la corriente se calcula mediante la ecuación

$$I_c(T) = A\frac{P_0}{\tau_0}\ \exp(-\frac{E_a}{kT})\ \exp\left[-\frac{1}{\tau_0\beta}\int_{T_0}^{T}\exp(-\frac{E_a}{k\theta})\mathrm{d}\theta\right] \tag{5.5}$$

Esto hace que la función S^2 tenga tres parámetros a determinar:

$$\lambda_1 = A\ P_0 \tag{5.6}$$

$$\lambda_2 = \tau_0 \tag{5.7}$$

$$\lambda_3 = E_a \tag{5.8}$$

resultando

$$S^2 = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{I^2(T_i)} \left[I(T_i) - I_c(T_i, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3) \right]^2 \tag{5.9}$$

Cada vez que se evalúa la función es necesario calcular mediante métodos numéricos el valor de la integral que aparece en ella, ya que no admite solución analítica. El método utilizado fue el de Romberg [Pre86].

Al final del proceso de minimización se obtienen directamente el factor preexponencial y la energía de activación. El valor de la polarización inicial se obtiene dividiendo λ_1 por el área de los electrodos A.

5.6.2 Aplicación al modelo de cinética de orden general

La corriente de despolarización en las relajaciones de carga de espacio era calculada a partir de la ecuación

$$I_c = s_0 q_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k\,T}\right) \left(\frac{(b-1)s_0}{\beta} \int_{T_0}^{T} \exp(-\frac{E_a}{k\,T'})\; dT' + 1 \right)^{\frac{-b}{(b-1)}} \tag{5.10}$$

En esta ecuación encontramos 4 parámetros a determinar

$$\lambda_1 = q_0 \tag{5.11}$$
$$\lambda_2 = s_0 \tag{5.12}$$
$$\lambda_3 = E_a \tag{5.13}$$
$$\lambda_4 = b \tag{5.14}$$

Con lo que se obtienen directamente los parámetros característicos de la relajación al minimizar

$$S^2 = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{I^2(T_i)} \left[I(T_i) - I_c(T_i, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4) \right]^2 \tag{5.15}$$

Como en el caso anterior, es necesario la evaluación numérica de la integral, para lo que se empleó la misma rutina.

5.6.3 Aplicación al modelo de Coelho

En el caso de las medidas de DEA el estudio de la contribución de la carga al factor de pérdidas se realizó utilizando el modelo de Coelho, que fue descrito en la sección 3.5.3, en

el formalismo del módulo eléctrico. Se determinó la parte imaginaria del módulo eléctrico, estando éste dado en el modelo de Coelho por:

$$M^* = \left(\varepsilon_m \left[\frac{(1+\mathrm{j}\omega\tau)(1+\gamma\frac{tanh(X_d)}{X_d})}{\mathrm{j}\omega\tau + [(1+\mathrm{j}\omega\tau)\gamma+1]\frac{\tanh(X_d)}{X_d}} \right] \right)^{-1} \tag{5.16}$$

que se ajustó a los datos experimentales correspondientes en función de la frecuencia. En esta expresión:

$$X_d = \frac{d}{\lambda_D}\sqrt{1+\mathrm{j}\omega\tau} = \delta\sqrt{1+\mathrm{j}\omega\tau} \tag{5.17}$$

donde hemos definido el parámetro $\delta = d/\lambda_D$, en el que $2d$ es el espesor de la muestra y λ_D es la longitud de Debye (véase la ecuación 3.39). De esta manera, la función a ajustar es función de los parámetros:

$$\lambda_1 = \varepsilon_m \tag{5.18}$$

$$\lambda_2 = \tau \tag{5.19}$$

$$\lambda_3 = \delta \tag{5.20}$$

$$\lambda_4 = \gamma \tag{5.21}$$

y la función a minimizar resulta finalmente

$$S^2 = \sum_{i=1}^{N} \frac{1}{M''^2(\omega_i)} \left[M''(\omega_i) - M''_c(\omega_i, \lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda_4)\right]^2 \tag{5.22}$$

En el caso del Ultem 5000 se comprobó previamente que el arco asociado a la relajación de carga de espacio resultaba un semicírculo casi perfecto, de manera que se impuso en la función $\gamma = 0$, resultando la función a minimizar dependiente de los 3 parámetros restantes.

Bibliografía

[ARP98] ARPEGE, *Polym. Int.*, **46(1)**, (1998) 1.

[Bau94] Bauer, S., Ren, W., Bauer-Gogonea, S., Gerhard-Multhaupt, R., Liang, J., Zyss, J., Alheim, M., Stähelin, M., Zysset, B., En Lewiner *et al.* [Lew94], (págs. 800–805).

[Bel93] Belana, J., Mudarra, M., Calaf, J., Cañadas, J. C., Menéndez, E., *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **28(2)**, (1993) 287.

[Bel98a] Belana, J., Cañadas, J. C., Diego, J. A., Mudarra, M., Díaz-Calleja, R., Friedericks, S., Jaïmes, C., Sanchis, M. J., *Polym. Int.*, **46**, (1998) 11.

[Bel98b] Belana, J., Cañadas, J. C., Diego, J. A., Mudarra, M., Díaz-Calleja, R., Friedericks, S., Jaïmes, C., Sanchis, M. J., *Polym. Int.*, **46**, (1998) 29.

[Ber91] Bernstein, J. B., Cooke, C. M., *IEEE Trasn. Electr. Insul.*, **26**, (1991) 1087.

[Cen98] Centurioni, L., Gustavino, F., Tiemblo, P., Yang, G. M., Sessler, G. M., *Polym. Int.*, **46(1)**, (1998) 47.

[Dam98] Damamme, G. (editor), *Electric charge in solid insulators (Proceedings of CSC3 – Tours 1998)* (Société Française du Vide, Paris, 1998).

[DC98] Díaz-Calleja, R., Friederichs, S., Jaïmes, C., Sanchis, M. J., Belana, J., Cañadas, J. C., Diego, J. A., Mudarra, M., *Polym. Int.*, **46**, (1998) 20.

[Dou98] Doulache, N., Gourari, A., Bendaoud, M., En Lewiner *et al.* [Lew94], (págs. 523–527).

[Fri95] Fried, J. R., *Polymer Science and Technology* (Prentice Hall, Englewood Cliffs, NJ, USA, 1995).

[Hsi92] Hsieh, A. J., Desper, C. R., Schneider, N. S., *Polymer*, **33**, (1992) 306.

[Jou94] Joumha, A., *Influence des matériaux d'electrodes sur les caractéristiques diélectriques des polymères isolants. Aplication aux condensateurs de puissance* (Tesis, Université de Montpellier II, 1994).

[Kra98] Krause, E., Yang, G. M., Sessler, G. M., *Polym. Int.*, **46(1)**, (1998) 59.

[Lac73] Lacabanne, C., Chatain, D., *J. Poly. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **11**, (1973) 2315.

[Lac80] Lacabanne, C., Goyaud, P., Boyer, R. F., *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **18**, (1980) 277.

[Leó97] León, C., Lucía, M. L., Santamaría, J., *Phil. Mag. B*, **75(5)**, (1997) 629.

[Lew94] Lewiner, J., Morisseau, D., Alquié, C. (editores), *Proceedings of the 8th International Symposium on Electrets (ISE8)* (IEEE Service Center, Piscataway, NJ, USA, 1994).

[Mac72] Macedo, P. B., Moynihan, C. T., Bose, R., *Phys. Chem. Glasses*, **13**, (1972) 171.

[Mae88] Maeno, T., Futami, T., Kushibe, H., Takada, T., Cooke, C. M., *IEEE Trans. on Electr. Insul.*, **23**, (1988) 433.

[Maz97] Mazur, K., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **30**, (1997) 1383.

[McC67] McCrum, N. G., Read, B. E., Williams, G., *Anelastic and dielectric effects in polymeric solids* (Wiley, London, 1967).

[Mud97] Mudarra, M., Belana, J., *Polymer*, **38**, (1997) 5815.

[Mud98a] Mudarra, M., Belana, J., Cañadas, J. C., Diego, J. A., *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **36**, (1998) 1971.

[Mud98b] Mudarra, M., Belana, J., Díaz-Calleja, R., Cañadas, J. C., Diego, J. A., Sellarès, J., Sanchis, M. J., En Damamme [Dam98], (págs. 604–607).

[Mud99] Mudarra, M., Belana, J., Cañadas, J. C., Diego, J. A., *Polymer*, **40**, (1999) 2659.

[Nel91] Nelson, K. M., Seferis, J. C., Zachmann, H. G., *J. Appl. Polym. Sci.*, **42**, (1991) 1289.

[Not98] Notingher, Jr., P., Toureille, A., En Damamme [Dam98], (págs. 205–209).

[Pre86] Press, W. H., Flannery, B. P., Teukolsky, S. A., Vetterling, W. T., *Numerical recipes* (Cambridge University Press, Cambridge, 1986).

[Ric98] Richert, R., Wagner, H., *Solid State Ionics*, **105**, (1998) 167.

[Sol74] Solunov, H., Vassilev, T., *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **12**, (1974) 1273.

[Tou90] Toureille, A., Abdelrrezzak, A. D. M. C., *Materials Science*, **XVI(4)**, (1990) 11.

[Van71] Vanderschueren, J., *Polymer J.*, **2**, (1971) 173.

[Van72] Vanderschueren, J., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **10**, (1972) 543.

[Van74a] Vanderschueren, J., En *Electrets. Charge Storage and Transport in Dielectrics*, editor Perlman, M. M. (Electrochemical Soc., NJ, USA, 1974), Págs. 155–166.

[Van74b] Vanderschueren, J., *L'effect thermoélectret et des phénomènes de relaxation dans les polymères à état solide* (Tesis, Universitéde Liège, 1974).

[Vel96] Vella, N., *Etude de la nature et de l'origine des charges d'espace dans les polymères soumis a de forts champs électriques* (Tesis, Institut National Polytechnique de Toulouse, 1996).

[Wag97] Wagner, H., Richert, R., *Polymer*, **38(23)**, (1997) 5801.

[Wit69] Wittmann, J. C., Kovacs, A. J., *J. Polym. Sci: C*, **16**, (1969) 4443.

[Zeb98] Zebouchi, N., Truong, V. H., Essolbi, R., Se-Ondoua, M., Malec, D., Vella, N., Malrieu, S., Toureille, A., Schué, F., Jones, R. G., *Polym. Int.*, **46(1)**, (1998) 54.

[Zha96] Zhang, H., Xia, Z., Zhou, S., Ding, H., Cao, Y., Lin, H., Zhu, J., En *Proceedings of the 9th International Symposium on Electrets (ISE9)*, editores Xia, Z., Zhang, H. (IEEE Service Center, Piscataway, NJ, USA, 1996), págs. 462–467.

Capítulo 6

Estudio de la relajación β' del PMMA por TSDC y el método del escalón térmico combinados

6.1 Introducción

El estudio de la carga atrapada en un electrete tiene dos vertientes complementarias. Por un lado, tenemos el estudio de la distribución espacial de la carga activada durante el proceso de polarización, cuyo conocimiento permite calcular el valor del campo eléctrico en el interior del material y, por el otro, la caracterización de los mecanismos de polarización. A pesar del interés que tienen ambos estudios por sí mismos, hemos de resaltar que no se puede entender el proceso de transporte de carga en los materiales aislantes sin tener en cuenta ambos aspectos simultáneamente. Sin embargo, desde el punto de vista experimental, no disponemos de ninguna técnica que permita realizar ambas caracterizaciones simultáneamente, por lo que se ha de recurrir a técnicas complementarias [Jou94, Vel96]

En la sección 3.9 se han presentado una serie de técnicas que permiten el estudio de la distribución espacial de la carga. Por otro lado, para la caracterización de los procesos de atrapamiento y transporte, también existen varias técnicas, (corrientes de polarización y despolarización termoestimuladas, termoluminiscencia, características IV, etc.). Un problema importante a la hora de correlacionar los resultados obtenidos a partir de ellas es el papel que juegan los electrodos, tanto en el proceso de preparación previa de la muestra (polarización, irradiación, etc), como en el proceso final de medida [Jou94]. En general estas técnicas requieren de electrodos que posean características especiales (en el caso de la termoluniniscencia electrodos transparentes; en el caso del LIPP electrodos que absorban la energía del pulso láser y se evaporen con facilidad, etc.). Obviamente, el uso de electrodos de diferente naturaleza puede hacer que el comportamiento eléctrico de nuestro material sea diferente aunque el resto de condiciones experimentales se mantenga constante, y, por ello, la comparación y correlación de los resultados obtenidos por diferentes técnicas suelen presentar problemas.

La técnica de las corrientes estimuladas térmicamente (TSDC) y el método del escalón térmico (TS) permiten salvar el problema de la naturaleza de los electrodos, ya que ambas permiten realizar las medidas sobre muestras preparadas exactamente igual. De hecho, al ser el método del escalón térmico una técnica no destructiva, se puede realizar la medida de la distribución de la carga en primer lugar y, a continuación, se puede llevar a cabo la medida de las corrientes de despolarización termoestimulada sobre la misma muestra, lo que garantiza la perfecta complementariedad de los resultados. La combinación de ambas técnicas ya ha sido utilizada por otros autores en el estudio de los efectos de los electrodos en medidas eléctricas [Jou94] y el origen de la carga de espacio en polímeros [Vel96] con excelentes resultados.

En este capítulo presentamos un estudio de los mecanismos de polarización en el intervalo de temperaturas en el que tiene lugar la relajación β' en el PMMA mediante el uso combinado de las técnicas TSDC y del escalón térmico. El interés de este intervalo de temperaturas radica en el hecho de que en él se han observado un fuerte aumento de la

conductividad de este material [VT75a], una disminución de su rigidez dieléctrica [Wat96] y la aparición de fenómenos de inyección de carga [Ber91, Vel94, Wat98], por lo que la combinación de ambas técnicas puede aportar alguna luz sobre el origen de tales cambios de comportamiento. El material empleado en este estudio es el PMMA2.

Por otro lado, en la parte alta del intervalo de temperaturas de polarización empleado en este estudio se activan los mecanismos de polarización que dan lugar a la relajación α, si bien ésta no se llega a desarrollar completamente. Aunque en este trabajo no hemos abordado su estudio, creemos que los resultados obtenidos también pueden ayudar a esclarecer la naturaleza de la relajación α, ya que en este material se ha relacionado tanto con mecanismos dipolares [Van71, Van72, Lac73, Sol74] como con mecanismos de carga de naturaleza iónica del tipo Gerson [Van74].

6.2 Medidas de TSDC

En la figura 6.1 se muestra la descarga TSDC de un electrete de PMMA2 polarizado convencionalmente a una temperatura de polarización que permite ver el espectro desde temperatura ambiente hasta la temperatura de transición vítrea. Esta descarga muestra la presencia de dos picos. Alrededor de los 105 ^{o}C aparece la relajación α y entre 60 y 80 ^{o}C se observa, superpuesta a la anterior, la presencia de la relajación β', si bien ésta no muestra un pico diferenciado.

Seguidamente se obtuvieron las componentes elementales del espectro anterior mediante la polarización por ventanas de 10 ^{o}C de anchura en el intervalo de temperaturas de polarización comprendido entre 60 y 100 ^{o}C (figura 6.2, en trazo continuo). Aunque las ventanas de polarización se hallan regularmente espaciadas en el intervalo de temperaturas estudiado, se pueden observar diferencias entre los comportamientos de aquellas descargas correspondientes a las T_p más bajas y los que presentan las de temperaturas de polarización más altas. El límite entre ambos grupos se puede fijar a $T_p \approx 80\,^o$C, ya que, como puede verse, hay un fuerte incremento en el valor de la intensidad máxima de las descargas por encima de esta temperatura de polarización.

Obviamente, estas diferencias se deben a la presencia de las dos relajaciones superpuestas en el rango de temperatura estudiado, por lo que podemos considerar que la relajación α se activa por encima de esta temperatura límite, siendo la intensidad de esta relajación muy superior a la de la β', lo que está de acuerdo con el resultado de la descarga del electrete polarizado convencionalmente de la figura 6.1

Las energías de activación y factores preexponenciales de las descargas de la figura 6.2 se han determinado por dos métodos diferentes: el de la pendiente inicial y por ajuste de las curvas a la ecuación de Bucci-Fieschi. Los resultados obtenidos se pueden com-

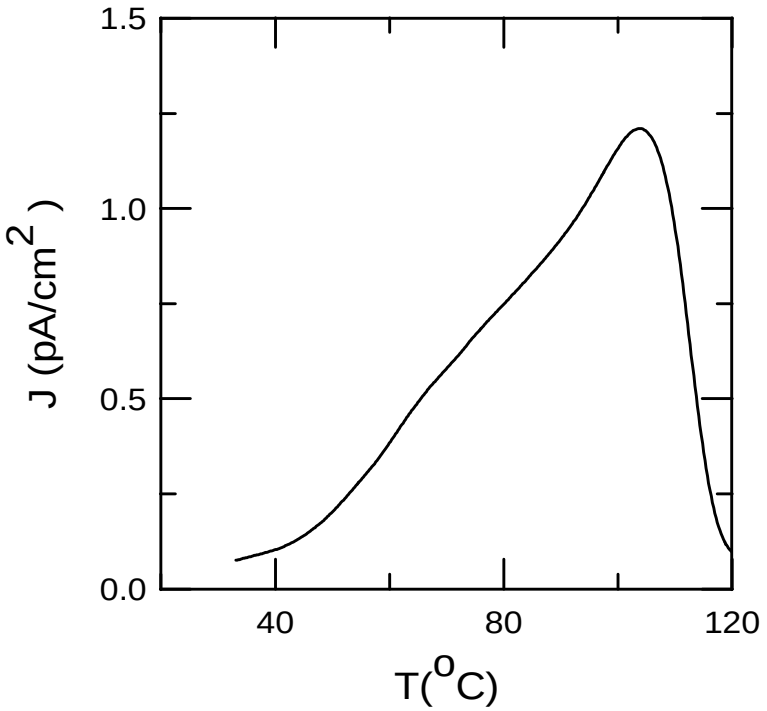


Figura 6.1. Curva TSDC de un electrete de PMMA polarizado convencionalmente. Condiciones de polarización: $T_p = 100\,^o$C, $t_p = 2$ min, $V_p = 2$ kV.

parar en la tabla 6.1. Como ejemplo de la precisión del ajuste de las curvas al modelo de Bucci-Fieschi, hemos representado algunos de los valores calculados sobre las curvas experimentales (figura 6.2, símbolos).

	Ajuste de curvas			*Pendiente inicial*	
T_p (^{o}C)	$P_0(\mu\mathrm{C\,m^{-2}})$	E_a (eV)	τ_0 (s)	E_a (eV)	τ_0 (s)
60	5.69	1.24	1.86×10^{-16}	0.75	1.80×10^{-12}
70	7.32	1.10	4.46×10^{-14}	0.80	2.03×10^{-13}
80	7.96	1.09	1.62×10^{-13}	0.95	9.21×10^{-13}
90	9.37	1.18	1.98×10^{-14}	1.00	5.92×10^{-14}
100	9.24	1.20	1.85×10^{-14}	1.20	1.41×10^{-17}

Tabla 6.1. Parámetros característicos de los procesos de relajación de las descargas representadas en la figura 6.2. Estos han sido calculados por dos métodos: el de la pendiente inicial y el de ajuste de las curvas al modelo de Bucci-Fieschi.

Los valores de la energía de activación obtenidos por ambos métodos parecen divergir

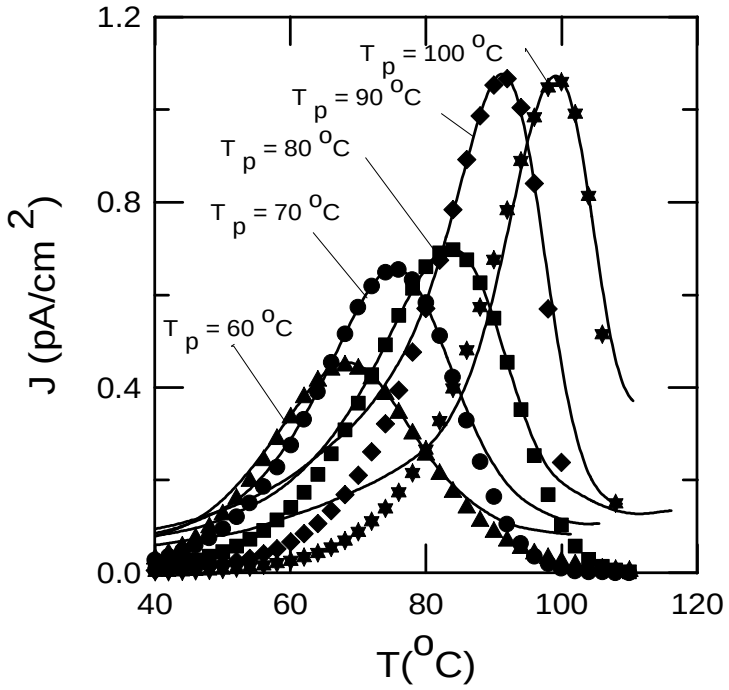


Figura 6.2. Curvas TSDC de electretes de PMMA2 polarizados por ventanas. Condiciones de polarización: t_p = 2 min, V_p = 2 kV, T_p: indicadas en la figura, anchura de las ventanas de polarización: 10 ^{o}C. Trazo continuo: curvas experimentales. Símbolos: valores calculados.

no únicamente en valor, sino también en tendencia, tal como se muestra en la figura 6.3. Para temperaturas de polarización por debajo de 80 ^{o}C, la energía de activación calculada por el método de la pendiente inicial crece con la temperatura de polarización, mientras que la obtenida mediante el ajuste de las curvas decrece suavemente. A temperaturas superiores ambos valores crecen y, finalmente, a 100 ^{o}C se obtiene el mismo valor por los dos métodos.

También se observan diferencias en las tendencias del factor preexponecial del tiempo de relajación calculado por ambos métodos cuando se representa en función de T_p(figura 6.4). Sin embargo, al tomar como referencia la temperatura de 80 ^{o}C, vemos que en ambos casos hay un cambio comportamiento. En el caso del método de la pendiente inicial, a partir de esta temperatura se produce una caída brusca del valor, mientras que en el caso del ajuste de las curvas, se observa un fuerte incremento hasta alcanzarla.

En la figura 6.5 hemos representado los valores obtenidos del factor preexponecial frente a la energía de activación para estudiar si existe alguna ley de compensación que los relacione. Aunque no se puede establecer la misma, nuevamente hay un cambio en la tendencia de los valores calculados a unos 80 ^{o}C, que es más acusado en el caso de los

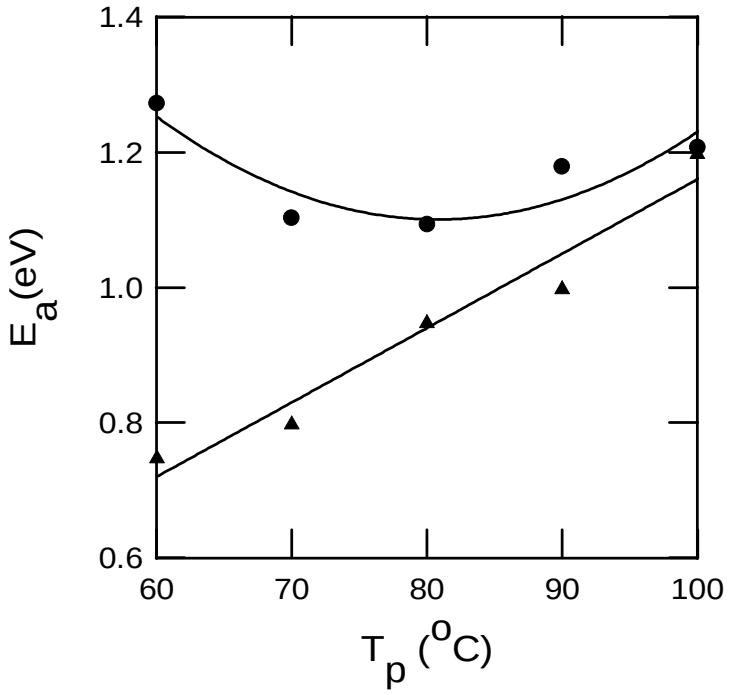


Figura 6.3. Energías de activación de los picos de descarga de la figura 6.2 en función de la temperatura de polarización. Método de cálculo: (▲) método de la pendiente inicial; (•) ajuste de las curvas a la ecuación de Bucci–Fieschi.

valores calculados mediante el método de ajuste de las curvas.

Los resultados anteriores son consecuencia de la existencia de dos procesos de relajación superpuestos en el intervalo de temperaturas estudiado, los cuales influyen de manera diferente en los procedimientos de cálculo. En efecto, en el caso del método de la pendiente inicial, sólo se tienen en cuenta los valores de la corriente correspondientes a la región de baja temperatura. En esta parte de la descarga, la importancia relativa de la contribución de la relajación β' a la corriente es mayor cuanto menor sea la temperatura de polarización. Sin embargo, en el procedimiento de cálculo mediante el ajuste de la curva se tiene en cuenta la totalidad de la curva de descarga, de manera que intervienen unos valores de la corriente en los que la contribución de la relajación β' es más importante (las zonas de baja temperatura) y otros en los que la contribución de la relajación α es la predominante (las de alta temperatura).

Por el razonamiento anterior, los valores obtenidos mediante el método de la pendiente inicial son más realistas para las temperaturas de polarización más bajas, ya que se hayan afectados en menor grado por la presencia de la relajación α. En el caso de la temperatura de polarización más alta empleada, los valores obtenidos por ambos métodos coinciden ya que en este caso sólo el mecanismo correspondiente a la relajación α es activado por

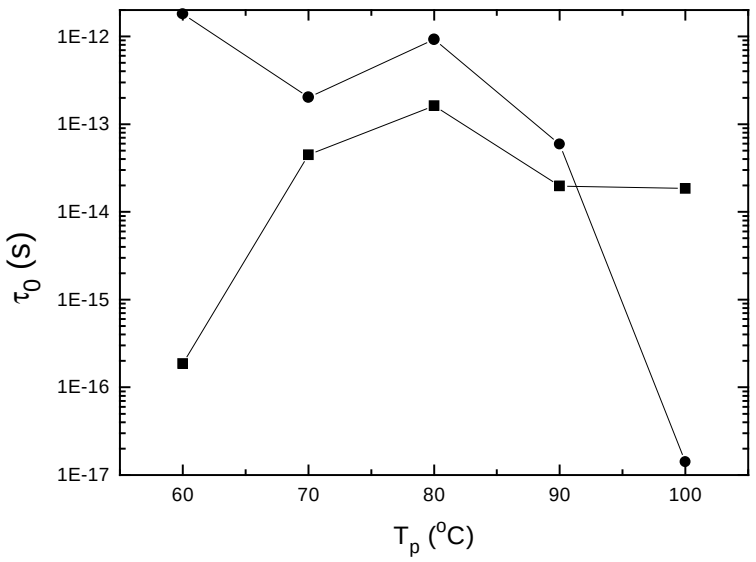


Figura 6.4. Factor preexponencial del tiempo de relajación, τ_0, en función de la temperatura de polarización calculado mediante el método de la pendiente inicial (▲) y ajuste de las curvas de la figura 6.2 a la ecuación de Bucci–Fieschi (■). Las líneas continuas son una guía para la interpretación.

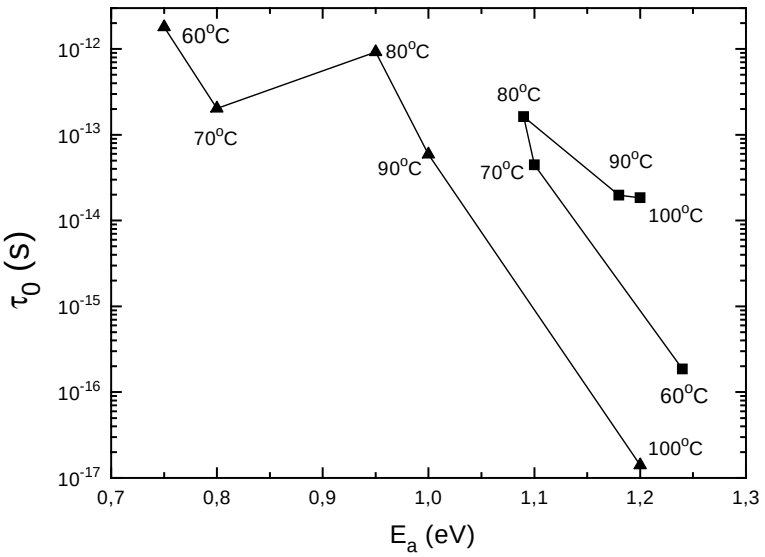


Figura 6.5. Factor preexponencial del tiempo de relajación, τ_0, en función de la energía de activación calculado mediante el método de la pendiente inicial (•) y ajuste de las curvas de la figura 6.2 a la ecuación de Bucci–Fieschi (■). Las líneas continuas son una guía para la interpretación.

haberse realizado la polarización a temperaturas superiores a aquellas a las que relajación β' es activada.

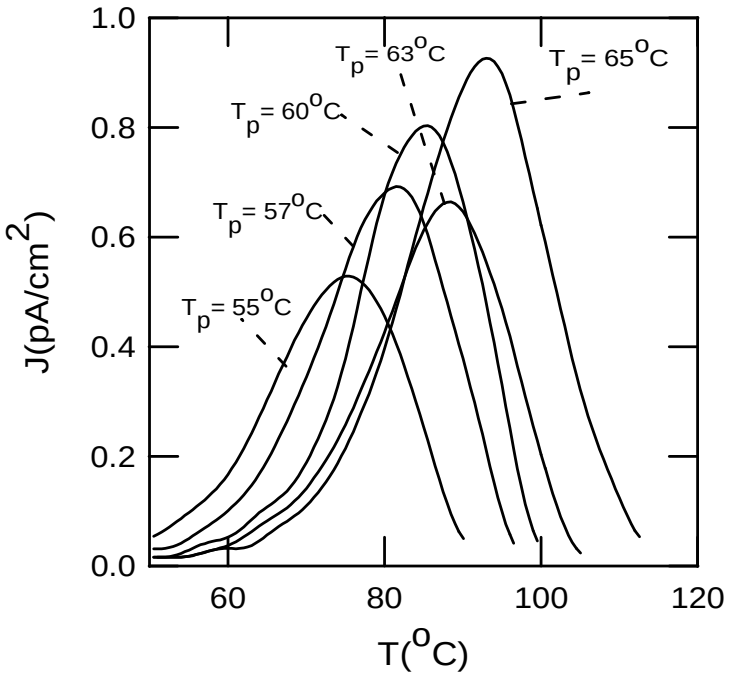


Figura 6.6. Descarga TSDC de electretes de PMMA polarizados por ventanas. Condiciones de Polarización: $t_p = 2$ min, $V_p = 4$ kV, T_p indicadas en la figura, anchura de las ventanas de polarización: $0\,^o$C.

El efecto de la anchura de las ventanas de polarización se puede estudiar comparando las descargas de la figura 6.2 con las de la figura 6.6, que corresponden a electretes polarizados mediante ventanas de anchura de $10\,^o$C y $0\,^o$C respectivamente. En el caso de la figura 6.2 sólo se observan diferencias en el comportamiento global de las descargas, mientras que para ventanas de polarización de anchura nula (figura 6.6) se puede observar que la intensidad máxima crece inicialmente con la temperatura de polarización, pasa por un máximo a $T_p \approx 60\,^o$C, para luego volver a crecer debido a la presencia del pico α. Esto indica que existe una temperatura de polarización óptima $T_{\rm po}$, temperatura a la que la polarización inducida en el material es máxima para un mecanismo de polarización dado [Bel93, Bel98]. En nuestro caso, para temperaturas de polarización superiores a los $60\,^o$C el mecanismo que origina la relajación β' es activado cada vez en menor grado, mientras que el que origina el pico α adquiere importancia creciente.

De la discusión anterior se puede deducir que la anchura de las ventanas de polarización es un parámetro que tiene gran influencia sobre la resolución que se consigue en el estudio de la estructura de las relajaciones mediante el método WP. Aunque en la bibliografía se pueden encontrar habitualmente estudios en los que se emplean ventanas cuyas anchuras

van desde 5 a 10 ^{o}C [Ron83, Far95], el hecho de que una relajación se extienda sobre un intervalo de temperaturas reducido, como los aproximadamente 15 ^{o}C en el caso de la relajación β' del PMMA, hace que el empleo de ventanas excesivamente anchas pueda dar lugar al enmascaramiento de comportamientos [Bel98, Mud99].

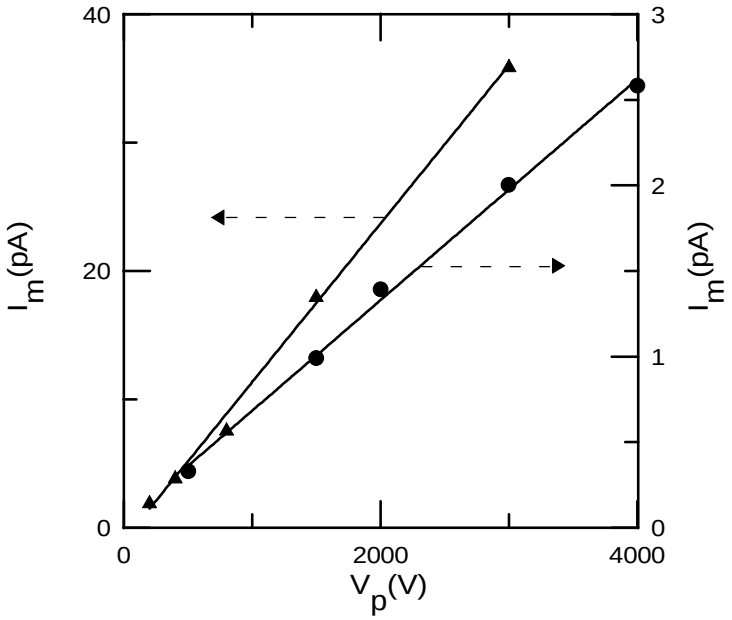


Figura 6.7. Intensidad máxima de los picos en función de la tensión de polarización. Condiciones de polarización: $t_p = 30$ min; T_p: • (60 ^{o}C), ▲ (112 ^{o}C); polarización por ventanas de anchura nula.

Para determinar la naturaleza de estas relajaciones, se ha estudiado el comportamiento de la intensidad máxima de los picos con la tensión de polarización (figura 6.7). Las temperaturas de polarización elegidas han sido 60 ^{o}C y 112 ^{o}C, temperaturas a las que las contribuciones de las relajaciones β' y α son las predominantes respectivamente. En ambos casos la intensidad máxima es lineal con la tensión de polarización, siendo este comportamiento característico de mecanismos uniformes. El pico β' ha sido aislado en el PMMA por otros autores mediante el método de limpieza de picos [Kry76]. En el material que emplearon, la temperatura del máximo de este pico tenía lugar a unos 50 ^{o}C. Vanderschueren también lo observó y encontró que seguía una cinética monomolecular [Van74], resultado que Kryszewsky *et. al* utilizaron para sugerir que este mecanismo es de naturaleza dipolar [Kry76], lo que está de acuerdo con nuestros resultados. Wittman y Kovacs observaron este proceso mediante medidas dilatométricas y lo atribuyeron a la presencia de secuencias atácticas en el PMMA convencional [Wit69].

6.3 Distribución de la carga

Previamente a cada una de las descargas de los electretes estudiados en la sección anterior, se procedió a la obtención de las distribuciones de carga en los mismos mediante la técnica TS. Los perfiles de distribución de carga obtenidos se muestran en la figura 6.8. Como se puede comprobar, estas distribuciones de carga son aproximadamente simétricas para temperaturas de polarización de hasta aproximadamente 80 ^{o}C, pero a temperaturas superiores la asimetría entre las zonas anódica y catódica se incrementa.

Los perfiles simétricos que se observan a temperaturas bajas se pueden atribuir a una distribución de carga de origen dipolar, en los que la polarización no es uniforme, ya que, si fuese uniforme, la densidad volúmica de carga ligada

$$\rho_b = -\frac{dP}{dx} \tag{6.1}$$

sería nula. El origen de la no homogeneidad de la polarización orientacional se puede atribuir a las tensiones mecánicas internas que aparecen en los materiales amorfos, como es el caso del PMMA, cuando son sometidos a tratamientos térmicos [Jou94, Vel96]. Estas tensiones dependen de la cinética de enfriamiento, siendo más importantes cuanto mayor es la velocidad de enfriamiento, ya que las zonas próximas a las superficies se enfrían más rápidamente que las del interior. Por ello, aquellas zonas se contraen menos que éstas, apareciendo esfuerzos de compresión junto a las superficies y de tracción en el interior. Estas tensiones afectan a la movilidad de los segmentos de la cadena del polímero y, al aplicar el campo, los dipolos ligados a la cadena se orientan en mayor o menor grado dependiendo de su posición. Este efecto ha sido comprobado en PMMA, observándose una mayor densidad de carga en muestras sometidas a enfriamiento rápido, a la vez que el perfil de la distribución mantiene la simetría entre las zonas anódica y catódica [Jou94]. El comportamiento lineal de las intensidades con el campo, observado a baja temperatura, confirma esta hipótesis, pues es característico de mecanismos de polarización uniformes. Por otro lado, para explicar las distribuciones asimétricas obtenidas para temperaturas de polarización más altas, tendremos que considerar el papel de los electrodos en los procesos de inyección de cargas de signos diferentes.

Los perfiles de carga correspondientes a las temperaturas de polarización bajas tienen valores de la densidad de carga que disminuyen en valor absoluto con la temperatura de polarización. Este comportamiento puede admitir dos explicaciones. Por un lado, si tenemos en cuenta que el PMMA es un material amorfo y que estamos realizando tratamientos térmicos por debajo de su temperatura de transición vítrea, el material se halla tanto más alejado del equilibrio cuanto más baja es la temperatura de polarización, por lo que podemos suponer que las tensiones serán mayores y, por lo tanto, la polarización más inhomogénea.

La otra explicación se basa en la suposición de procesos de inyección de carga en

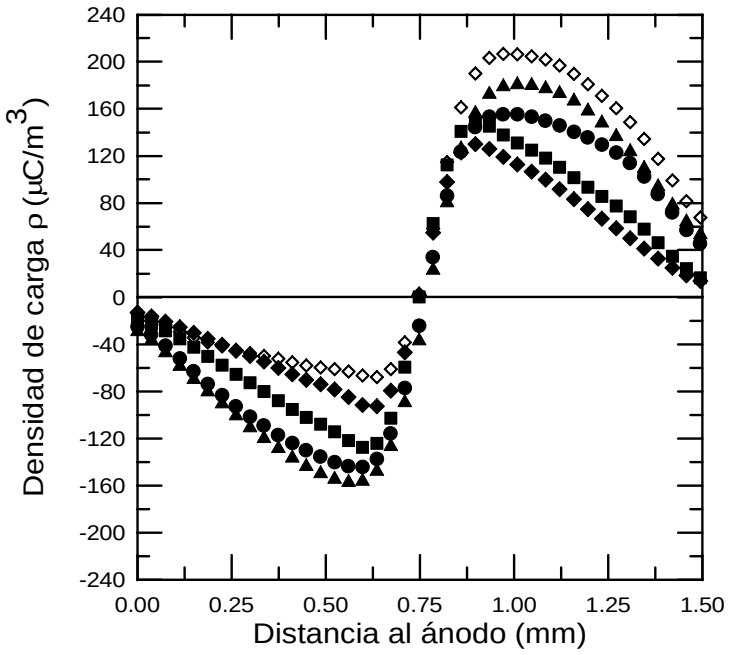


Figura 6.8. Perfiles de distribución de carga de los electretes cuyas descargas están representadas en la figura 6.2. Fueron obtenidas antes de su despolarización termoestimulada. Temperaturas de polarización: ▲ (60 ^{o}C); • (70 ^{o}C); ■ (80 ^{o}C); ♦ (90 ^{o}C); ◊ (100 ^{o}C).

ambos electrodos, ambos con la misma eficiencia, de forma que la homocarga inyectada en ambos electrodos, acumulada junto a ellos debido a la baja conductividad del material a estas temperaturas, compensa parcialmente la heterocarga del mecanismo dipolar. En la figura 6.9 hemos representado unos perfiles idealizados de distribución de carga para explicar este proceso. En orden creciente de temperaturas, suponemos que inicialmente hay inyección de carga desde ambos electrodos con igual eficacia (T_1, T_2, T_3). La cantidad de carga inyectada se incrementa con la temperatura, y cuando la superponemos a una distribución simétrica de heterocarga (figura 6.10) podemos reproducir el comportamiento observado en las medidas a las T_p bajas: el área encerrada por la curva junto a ambos electrodos disminuye por igual, manteniéndose la simetría de la distribución.

Para la temperatura más alta hemos supuesto que la eficiencia de la inyección anódica es muy superior a la de la catódica y, además, que a esta temperatura la movilidad de los portadores positivos es alta, de manera que pueden difundirse a través de la muestra. Esto deja para la distribución de la carga (figura 6.9, T_4) un exceso de carga positiva en la muestra, y explica la gran asimetría que se observa cuando superponemos esta distribución de carga positiva sobre la distribución polar inicial (figura 6.10, T_4). Este comportamiento se corresponde con la distribución de carga obtenida para la ventana

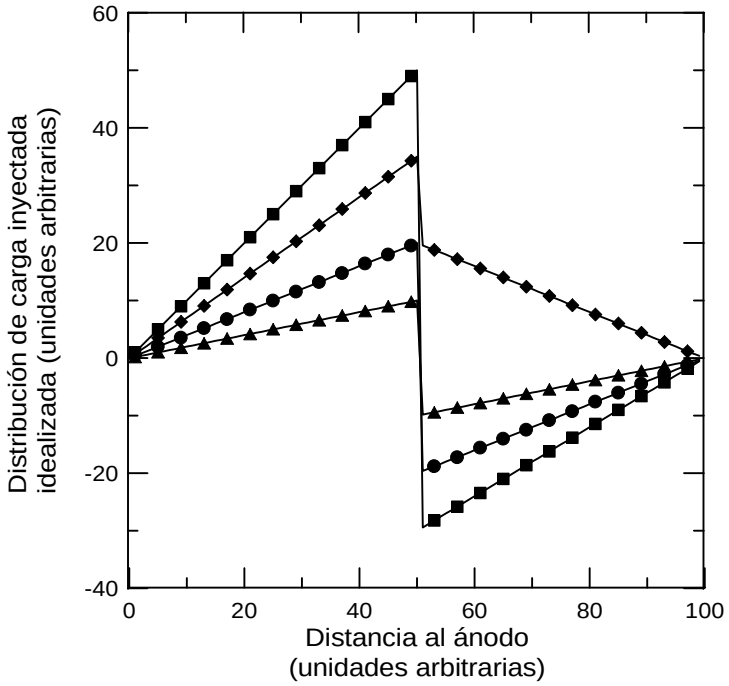


Figura 6.9. Perfiles de la distribución de carga idealizada, originados por inyección de carga desde los electrodos, a diferentes temperaturas: ▲ (T_1); • (T_2); ■ (T_3); ♦ (T_4). $T_1 < T_2 < T_3 < T_4$. La curva correspondiente a T_4 muestra un fuerte incremento de la carga inyectada desde el ánodo y difusión de los portadores positivos a través de la muestra.

de polarización $100 - 90\,^o$C, para la que las medidas de TSDC muestran claramente el desarrollo de la relajación α.

En el caso de la explicación basada en un cambio en la eficiencia de los procesos de inyección en los electrodos para explicar la disminución de los valores de la densidad de carga con la temperatura de polarización para T_p bajos, es necesario suponer un cambio brusco en las propiedades de los electrodos a unos $80\,^o$C que permita explicar el comportamiento a las T_p altas. Este inconveniente de la explicación, junto con el hecho de que se haya observado que cuanto mayor es la velocidad de enfriamiento, mayor es la inhomogeneidad de la polarización, refuerzan la primera explicación dada para aquel fenómeno.

Los resultados indican, por tanto, que la relajación β' tiene un origen dipolar, mientras que la corriente registrada en el caso del pico α se debe a la superposición de una corriente de fondo de origen polar a la que se superpone un proceso de relajación de carga libre. Sin embargo, las medidas de TSDC, indican sendos mecanismos de naturaleza uniforme como origen de ambas relajaciones, por lo que estos resultados pueden parecer contradictorios a primera vista. En efecto, en las medidas de corrientes termoestimuladas la carga libre se

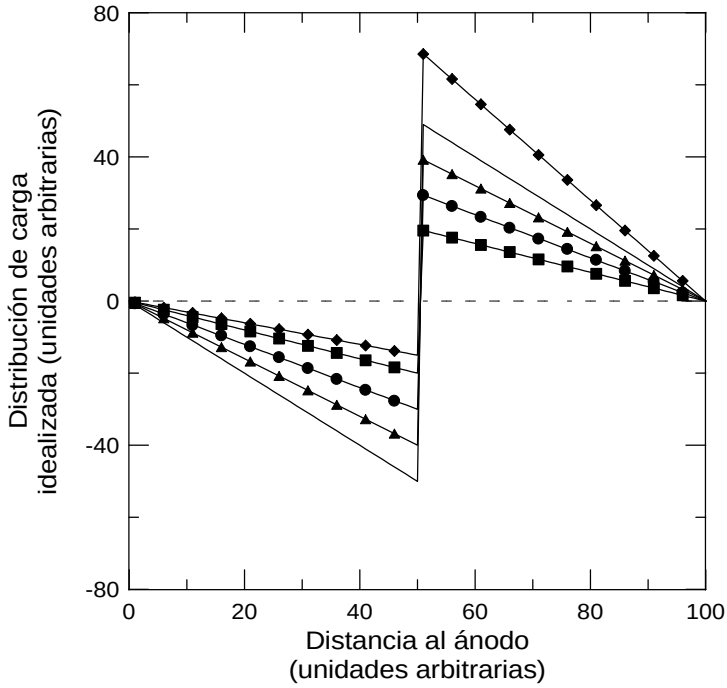


Figura 6.10. Perfiles idealizados de distribución de carga que resultan de la superposición de los perfiles de inyección de la figura 6.9 a un perfil polar simétrico (línea continua). Los significados de los símbolos son los de la figura 6.9.

halla asociada a mecanismos de carácter no uniforme, los cuales se suelen identificar por la no linealidad de la intensidad máxima de los picos con el campo de polarización. Las explicación a esta aparente contradicción la podemos encontrar en la importancia relativa de ambas contribuciones en la corriente que origina el pico α.

La corriente medida será la suma de la corriente originada por los movimientos de los dipolos moleculares y la de las cargas liberadas, así:

$$I \propto A\dot{P} + q\dot{n} \tag{6.2}$$

donde A es el área de los electrodos. En los modelos convencionales utilizados en los estudios de TSDC, los valores máximos de las intensidades consideradas son proporcionales a la polarización inicial, P_0, y a la carga atrapada inicial, n_0. Si la primera contribución es muy superior a la segunda el comportamiento global de la descarga estará dominado por la respuesta dipolar, dando un comportamiento esencialmente uniforme a la corriente medida.

En el caso de la distribución de carga, la densidad de carga total obedece a la ecuación:

$$\rho_{\text{total}} = \rho_l + \rho_b = \rho_l - \frac{dP}{dx} \tag{6.3}$$

de manera que la importancia relativa de la fracción de carga de espacio inyectada será mayor o menor dependiendo de la inhomogeneidad espacial de la polarización y no de la polarización misma. En el caso de que la polarización sea relativamente homogénea, la carga de espacio puede ser una fracción importante de la densidad de carga total medida, aunque en valor absoluto la cantidad de carga libre sea pequeña. Si suponemos entonces que en nuestras condiciones experimentales la polarización orientacional es importante y, además, relativamente homogénea, podemos explicar la contradicción que encontramos de un mecanismo de polarización de carga de espacio con un comportamiento aparentemente uniforme.

Los resultados obtenidos se pueden correlacionar con otro tipo de medidas efectuadas en este material. La resistividad del PMMA muestra un importante decrecimiento a temperaturas en torno a los $80 - 90\,^{o}$C [VT75b, págs. 28–31]. También Adamec y Mateovà observan un fuerte crecimiento de la conductividad del PMMA a temperaturas alrededor de la transición vítrea en medidas de la conductividad eléctrica realizadas mediante rampas de temperatura a velocidad constante, incremento que atribuyen a la conductividad inherente del material, aunque no especifican su origen [Ada74]. Nuestros resultados permiten interpretar este incremento de la conductividad como el resultado del proceso de inyección de carga desde el ánodo que aparece a estas temperaturas. Por otro lado, las medidas de la rigidez dieléctrica de un PMMA, cuya temperatura de transición vítrea es similar a la del que hemos empleado nosotros, muestran que hay una disminución significativa en el valor del campo requerido para producir la perforación a temperaturas por encima de los $80\,^{o}$C [Wat96], la cual es también es atribuida a la aparición de inyección anódica [Wat98].

Las medidas de distribución de la carga realizadas en PMMA (Plexiglas-G®[†]) por el método de la onda acústica estimulada eléctricamente (ESAW) muestran que a temperaturas de unos $90\,^{o}$C aparece carga neta localizada en la región anódica [Ber91]. Sin embargo, en este caso la carga es de signo negativo. En dicho estudio las muestras fueron provistas del mismo tipo de electrodos que hemos usado nosotros. Los rangos de temperatura y los valores de los campos aplicados fueron también similares, pero existen algunas diferencias importantes respecto de nuestras medidas que pueden influir en las diferencias respecto de nuestros resultados. Las muestras que utilizaron eran más gruesas (5.28 mm) que las nuestras (1.5 mm). También los procesos de polarización fueron diferentes: en su caso, las polarizaciones fueron convencionales y con el ánodo conectado a tierra, mientras que en el nuestro la polarización fue por ventanas y era el cátodo el electrodo conectado a tierra. No obstante, hemos de añadir que mediante la técnica TS también se ha observado inyección de carga negativa en Altuglas® cuando se han realizado polarizaciones convencionales a altas temperaturas seguidas de un proceso de *peak cleaning* para eliminar la contribución dipolar [Vel94].

[†]Plexiglas® es la marca comercial de AtoHaas para su PMMA en Estados Unidos

6.4 Conclusiones

En el intervalo de temperaturas usado en este estudio se han observado la presencia de dos relajaciones en el PMMA, la β' y α en sentido de temperatura creciente, que se manifiestan mediante dos picos con un alto grado de solapamiento. El uso combinado de las técnicas TSDC y TS permite explicar la naturaleza de los mecanismos de estas relajaciones. El mecanismo que origina la relajación β' es de naturaleza dipolar y en el caso de la relajación α encontramos la superposición de un mecanismo dipolar y otro de carga de espacio.

En el caso del mecanismo que da origen a la relajación β' se observa un decrecimiento de la densidad de carga con T_p que se puede atribuir a la mayor homogeneidad de la polarización en el material cuando la polarización se realiza a temperaturas superiores.

El mecanismo de carga de espacio tiene su origen en un proceso de inyección anódica acompañado de un incremento en la movilidad de los portadores de carga positiva. Estos procesos tienen lugar a partir de 80 ^{o}C y pueden explicar el incremento de la conductividad del PMMA y la disminución de su rigidez dieléctrica a partir de estas temperaturas. Este mecanismo podría ser el que a temperaturas más altas diese lugar al pico ρ.

El poder de resolución del método de polarización por ventanas para la determinación de la estructura de una relajación, se ve incrementado por el uso de ventanas de anchura nula. La práctica de usar ventanas de polarización relativamente anchas, que aparece frecuentemente en la literatura, puede enmascarar la existencia de relajaciones de poca intensidad y que aparezcan en un intervalo de temperaturas reducido superpuestas a otras relajaciones de mayor intensidad.

Bibliografía

[Ada74] Adamec, V., Mateová, E., *Polymer*, **16**, (1974) 166.

[Bel93] Belana, J., Mudarra, M., Calaf, J., Cañadas, J. C., Menéndez, E., *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **28(2)**, (1993) 287.

[Bel98] Belana, J., Cañadas, J. C., Diego, J. A., Mudarra, M., Díaz-Calleja, R., Friedericks, S., Jaïmes, C., Sanchis, M. J., *Polym. Int.*, **46**, (1998) 11.

[Ber91] Bernstein, J. B., Cooke, C. M., *IEEE Trasn. Electr. Insul.*, **26**, (1991) 1087.

[Far95] Faruque, H. S., *J. Mat. Sci.*, **30**, (1995) 5210.

[Jou94] Joumha, A., *Influence des matériaux d'electrodes sur les caractéristiques diélectriques des polymères isolants. Aplication aux condensateurs de puissance* (Tesis, Université de Montpellier II, 1994).

[Kry76] Kryszewski, M., Zielinski, M., Sapieha, S., *Polymer*, **17**, (1976) 212.

[Lac73] Lacabanne, C., Chatain, D., *J. Poly. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **11**, (1973) 2315.

[Mud99] Mudarra, M., Belana, J., Cañadas, J. C., Diego, J. A., *Polymer*, **40**, (1999) 2659.

[Ron83] Ronarc'h, D., Audren, P., Haridoss, S., Herrou, J., *J. Appl. Phys.*, **54(8)**, (1983) 4439.

[Sol74] Solunov, H., Vassilev, T., *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **12**, (1974) 1273.

[Van71] Vanderschueren, J., *Polymer J.*, **2**, (1971) 173.

[Van72] Vanderschueren, J., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **10**, (1972) 543.

[Van74] Vanderschueren, J., En *Electrets. Charge Storage and Transport in Dielectrics*, editor Perlman, M. M. (Electrochemical Soc., NJ, USA, 1974), pág. 155.

[Vel94] Vella, N., Joumha, A., Toureille, A., En *Proceedings of the 8th International Symposium on Electrets (ISE8)*, editores Lewiner, J., Morisseau, D., Alquié, C. (IEEE Service Center, Piscataway, NJ, USA, 1994), pág. 230.

[Vel96] Vella, N., *Etude de la nature et de l'origine des charges d'espace dans les polymères soumis a de forts champs électriques* (Tesis, Institut National Polytechnique de Toulouse, 1996).

[VT75a] Van Turnhout, J., *Thermally stimulated discharge of polymer electrets* (Elsevier Sci. Pub. Co., Amsterdam, 1975).

[VT75b] Van Turnhout, J., *Thermally stimulated discharge of polymer electrets* (Tesis, Centraal Laboratorium TNO, Delft, 1975).

[Wat96] Watson, D. B., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **29**, (1996) 3129.

[Wat98] Watson, D. B., *Comunicación privada*, 1998.

[Wit69] Wittmann, J. C., Kovacs, A. J., *J. Polym. Sci: C*, **16**, (1969) 4443.

Capítulo 7

La relajación de carga de espacio en el PMMA

7.1 Introducción

En 1974 C. Lacabanne y D. Chatain introdujeron el método de la polarización por ventanas (WP) para el estudio de los fenómenos de relajación dieléctrica mediante la técnica TSDC. Este procedimiento permite obtener las componentes elementales de las relajaciones moleculares que en las medidas convencionales de TSDC aparecen superpuestas en un pico ancho. Estas componentes constituyen lo que se denomina el *mapa de relajación* y su estudio el *análisis del mapa de relajación* (RMA) [Van79, Lac80, VT80, Tey95, Dev97].

En relación con otras técnicas de análisis de materiales dieléctricos, la técnica TSDC sobre muestras polarizadas convencionalmente permite obtener una información sobre los procesos de relajación molecular que es parecida a la que se obtiene mediante medidas de análisis mecánico (DMTA) o análisis eléctrico dinámico (DEA), pero con una sensibilidad mayor debido a la baja frecuencia equivalente de las medidas TSDC [Van79, VT80]. Por otra parte, el procedimiento de polarización por ventanas permite obtener información acerca de la estructura de los procesos de relajación de una manera que no tiene equivalente en el resto de técnicas dieléctricas.

Las medidas de TSDC, además de aportar una mayor sensibilidad y dar información adicional acerca de la estructura de las relajaciones dipolares, también da información acerca de la relajación de la carga de espacio. En el caso de los materiales poliméricos, los procesos de relajación de carga de espacio se ponen de manifiesto a través de un pico que suele aparecer a temperaturas por encima de la T_g, el cual recibe el nombre de pico ρ, y que no se observa mediante ningún otro tipo de medidas de relajación dieléctrica [VT75, Van74b]. Desde que se observó por primera vez y se determinó su relación con la carga libre atrapada, se ha estudiado en diversos materiales, fundamentalmente sobre muestras polarizadas convencionalmente [Sol74, Sol77, Bel91, Bel93, Vel94, Jou94, Vel96, Bel98].

En este capítulo se analiza la relajación de la carga de espacio aprovechando el poder de resolución de la técnica TSDC combinada con el método WP para determinar la estructura de dicha relajación. En la primera sección haremos algunas consideraciones, necesarias para la aplicación de la técnica de polarización por ventanas en el estudio de la relajación de la carga de espacio y para la interpretación física de los resultados. Seguidamente, emplearemos el método que se ha desarrollado para el estudio de los efectos de los parámetros más importantes que rigen la formación de la carga de espacio en el proceso de polarización: temperatura, campo y tiempo de polarización.

Estudiaremos también los perfiles de distribución de carga resultante en electretes polarizados mediante ventanas, y finalmente veremos los efectos de la carga de espacio en la medidas de pérdidas dieléctricas a altas temperaturas y baja frecuencia.

7.2 Aplicación del método de polarización por ventanas al estudio de la relajación de carga de espacio en el PMMA

En la figura 7.1 se muestra la descarga de un electrete de PMMA2 polarizado convencionalmente. En ella se puede observar que, en el rango de temperaturas superiores a la temperatura ambiente, el espectro TSDC muestra 4 relajaciones. En sentido de temperaturas crecientes, estas relajaciones reciben los nombres: β', cuyo máximo aparece a unos 60 ^{o}C; α, a unos 115 ^{o}C y relacionada con la transición vítrea del material; ρ, a unos 135 ^{o}C, relacionada con la relajación de carga de espacio, y finalmente, a unos 160 ^{o}C aparece un pico que se ha relacionado con una transición líquido-líquido [Lac80].

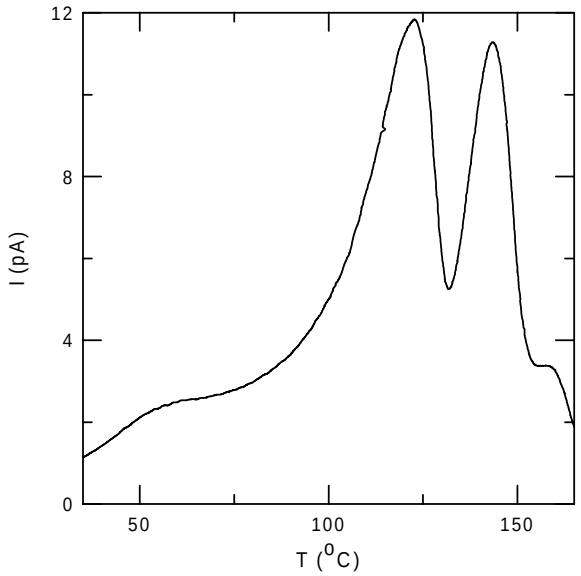


Figura 7.1. Descarga TSDC de un electrete de PMMA2 polarizado convencionalmente. Parámetros de polarización: $T_p = 135\,^o$C, $V_p = 500$ V, $t_p = 45$ min, $T_0 = 30\,^o$C, $t_s = 5$ min.

Las descargas de electretes polarizados por ventanas de anchura nula en el intervalo de temperaturas sobre el que se extiende el pico de carga de espacio se muestran en la figura 7.2. Para temperaturas de polarización hasta 110 ^{o}C, la descarga muestra que durante la polarización son activados tanto los procesos que dan lugar al pico α, como los que originan el pico ρ. Por encima de esta temperatura, los mecanismos que originan la relajación α son sucesivamente activados en menor grado, hasta que, finalmente, para $T_p \geq 115\,^o$C sólo es activada la carga de espacio.

Los picos obtenidos en el intervalo de temperaturas de polarización en el que sólo se

activa el pico ρ son componentes elementales de dicha relajación. Es destacable el hecho de que el valor de la intensidad máxima de los picos pasa por un valor máximo a una temperatura de polarización de unos 120 ^{o}C, siendo ésta por tanto su temperatura de polarización óptima, T_{po} [Bel91, Bel93].

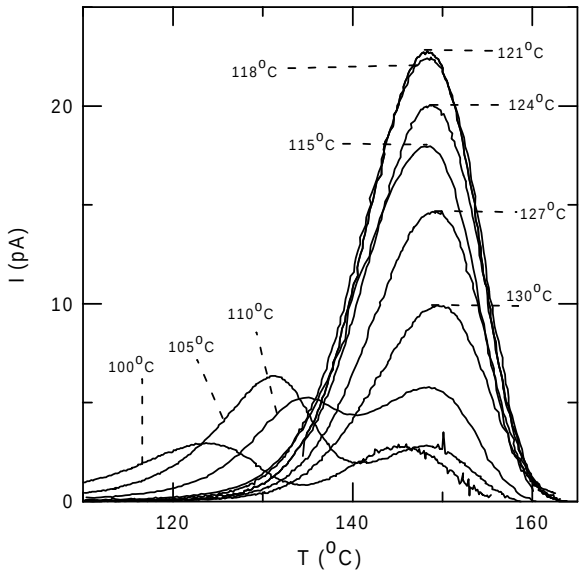


Figura 7.2. Descargas TSDC de un electrete de PMMA2 polarizado mediante la técnica de polarización por ventanas. Parámetros de polarización: $T_{\rm p}$ indicadas en la figura, $V_{\rm p}$ = 5000 V, $t_{\rm p}$ = 15 min, T_0 = 80 ^{o}C, $t_{\rm s}$ = 2 min, β = 5 ^{o}C/ min, anchura de la ventana de polarización $\Delta T_{\rm w} = 0$.

7.2.1 Efecto de la anchura de la ventana de polarización

Uno de los parámetros característicos de la polarización mediante WP es la anchura de las ventanas de polarización. Por ello estudiaremos a continuación su efecto sobre las descargas TSDC. Fijaremos dos temperaturas de polarización diferentes: 125 ^{o}C (figura 7.3) y 135 ^{o}C (figura 7.4). La primera de estas temperaturas se halla justo por encima de la T_{po}, mientras que la segunda se trata de una temperatura a la que se está agotando el pico ρ.

En el caso de $T_{\rm p}$ = 125 ^{o}C, al incrementar la anchura de la ventana de polarización, los cambios en la forma del pico se reducen a un ligero incremento de la intensidad máxima y a un desplazamiento del máximo hacia temperaturas más bajas(figura 7.3). Esto hace que el área crezca ligeramente por la contribución de la corriente a temperaturas por debajo del máximo. Cuando la anchura de la ventana alcanza los 10 ^{o}C se puede comprobar que la contribución del pico α se hace evidente y, para la ventana de polarización más ancha

de las utilizadas, 15 ^{o}C, la relajación α es predominante.

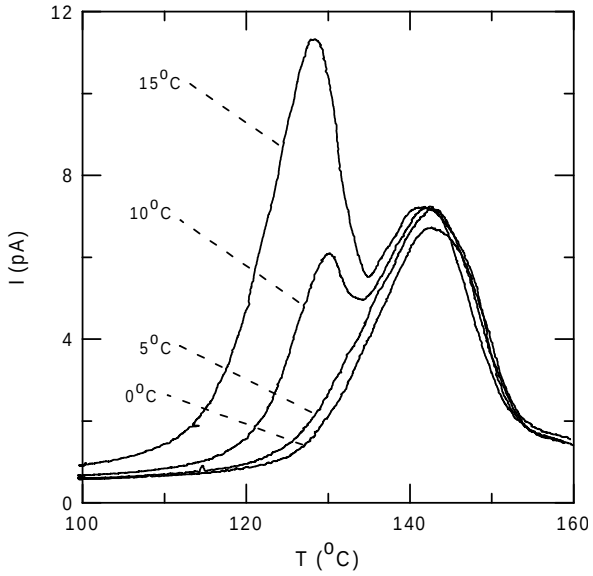


Figura 7.3. Efecto de la anchura de la ventana de polarización en la descarga TSDC de electretes de PMMA2 polarizados mediante WP. Parámetros de polarización: $T_\mathrm{p} = 125\,^o$C, $V_\mathrm{p} = 1000$ V, $t_\mathrm{p} = 40$ min, $T_0 = 100\,^o$C, $t_\mathrm{s} = 5$ min, $\beta = 2.5\,^o$C/ min, anchura de las ventanas ΔT_w indicadas en la figura.

Para $T_\mathrm{p} = 135\,^o$C, al incrementar la anchura de la ventana de polarización se observa que los cambios en la forma del pico ρ son más evidentes(figura 7.4). Los cambios se manifiestan como fuertes incrementos de la intensidad máxima del pico y de su área. En el caso de la ventana de máxima anchura utilizada, 20 ^{o}C, aparece una leve contribución del pico α, que se manifiesta como un hombro en la cola de baja temperatura del pico ρ. En ambos casos, se constata que los cambios más evidentes tienen lugar en la cola de baja temperatura del pico.

7.2.2 Efecto de la velocidad de enfriamiento

Otro parámetro importante en la polarización del material es la velocidad de enfriamiento. En el caso de las ventanas de anchura nula, el campo eléctrico no actúa sobre la muestra durante el enfriamiento, de manera que en esta etapa se produce cierta despolarización, que estará determinada por la cinética de enfriamiento.

Para comprobar este efecto hemos fijado la temperatura de polarización ($T_p = 135\,^o$C) y el resto de parámetros del proceso, salvo la velocidad de enfriamiento. Los resultados para velocidades de 1, 2.5 y 5 ^{o}C/min se muestran en la figura 7.5. Vemos en dicha figura que el incremento de la velocidad de enfriamiento supone un incremento del área del pico

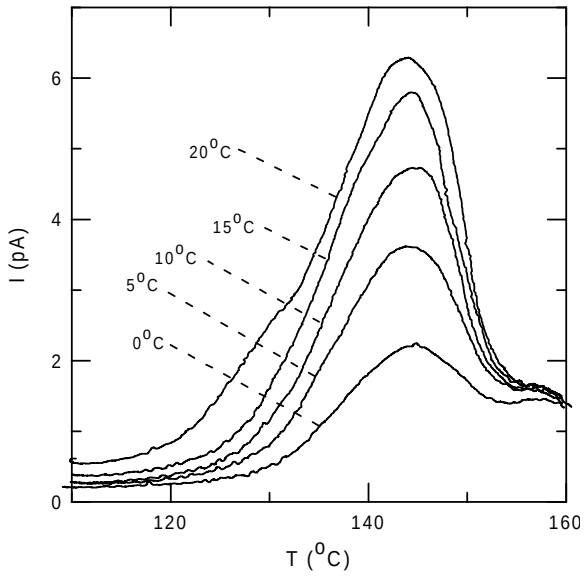


Figura 7.4. Efecto de la anchura de la ventana de polarización en la descarga TSDC de electretes de PMMA2 polarizados mediante WP. Parámetros de polarización: $T_p = 135\,^oC$, $V_p = 1000$ V, $t_p = 40$ min, $T_0 = 110\,^oC$, $t_s = 5$ min, $\beta = 2.5\,^oC/$ min, anchura de las ventanas ΔT_w indicadas en la figura.

y de su intensidad máxima, siendo los cambios evidentes en todo el rango de temperaturas que cubre el pico.

7.2.3 Interpretación de los resultados

Los resultados obtenidos se pueden explicar suponiendo la existencia de una distribución de niveles de atrapamiento con un máximo a cierta profundidad, tal como se muestra en la figura 7.6. Para la explicación de los resultados, tendremos en cuenta que la corriente originada por la relajación de la carga de espacio durante la despolarización del electrete se debe a los portadores que, durante el proceso de polarización, han quedado fuera de equilibrio térmico. En el proceso de despolarización los portadores fuera de equilibrio evolucionan hacia el mismo, estando este proceso caracterizado por un tiempo de relajación cuyo valor depende de la temperatura. A temperaturas bajas, el tiempo es largo comparado con la duración típica de las experiencias de laboratorio, lo que explica la persistencia de la polarización del electrete. Cuando se incrementa la temperatura el tiempo se reduce, por lo que la estimulación térmica resulta un método muy apropiado para el estudio de la carga de espacio en polímeros aislantes.

Cuando formamos un electrete aplicando la técnica WP, sólo una fracción de niveles de

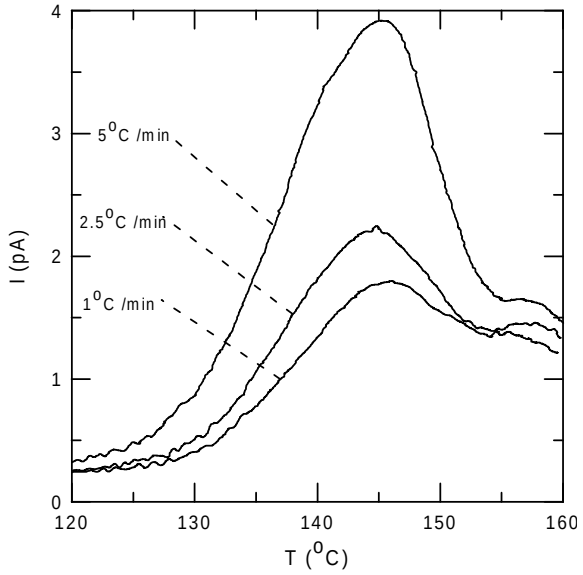


Figura 7.5. Efecto de la velocidad de enfriamiento sobre la descarga TSDC de un electrete de PMMA2 polarizado mediante WP. Parámetros de polarización: $T_p = 135\,^oC$, $V_p = 1000$ V, $t_p = 40\,\text{min}$, $T_0 = 110\,^oC$, $t_s = 5\,\text{min}$, $\Delta T_w = 0$, velocidad de calentamiento $\beta = 2.5\,^oC/\,\text{min}$, velocidades de enfriamiento indicadas en la figura.

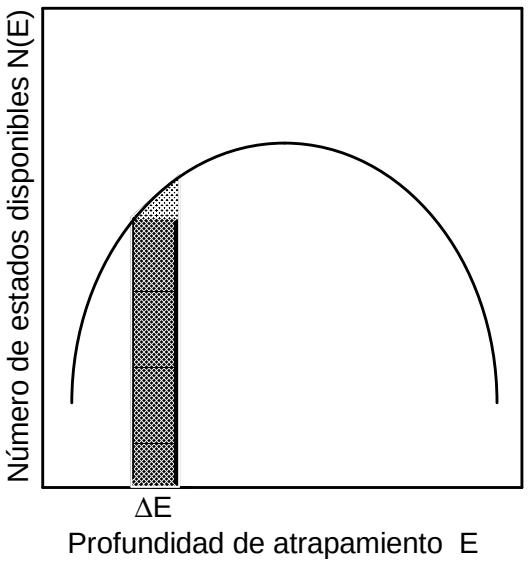


Figura 7.6. Representación esquemática de la distribución de niveles de atrapamiento propuesta.

atrapamiento ΔE se llena durante la polarización con portadores que la acción del campo eléctrico ha dejado fuera de equilibrio (figura 7.6). La profundidad y anchura de la fracción que se llena depende de la temperatura y de la anchura de la ventana de polarización. Es evidente que el grado de ocupación de dicha fracción dependerá de parámetros del proceso de polarización como los valores del campo, el tiempo de polarización, la velocidad de enfriamiento y el tiempo de depósito previo a la despolarización. Como veremos más adelante, estos factores también tienen influencia sobre la profundidad de atrapamiento.

La energía térmica de los portadores a la temperatura de polarización determina la fracción de niveles donde quedarán los portadores fuera de equilibrio mediante el siguiente mecanismo. Cuando se incrementa la temperatura de polarización aumenta la movilidad de los portadores, de manera que el campo eléctrico puede extraer del equilibrio térmico a portadores de niveles cada vez más profundos. Cuando dejamos de aplicar el campo, e iniciamos el enfriamiento, los portadores atrapados en los niveles más superficiales disponen de movilidad suficiente para alcanzar el equilibrio en un tiempo relativamente corto y únicamente la fracción más profunda permanece fuera de equilibrio al finalizar la polarización (figura 7.7). Como la profundidad de ambas fracciones crece con la temperatura de polarización, los niveles con portadores fuera de equilibrio al final del proceso de polarización van pasando de las fracciones más superficiales a las más profundas cuando se va incrementando la T_p, lo que permitirá el estudio de la distribución de niveles de atrapamiento en el material.

El intervalo de niveles que contribuirán a la corriente de despolarización puede no ser tan definido como se representa en la figura 7.6, ya que un estudio realizado en PET revela que la temperatura a la que aparece el máximo del pico se desplaza hacia valores más altos con el tiempo de depósito mientras que la intensidad de los máximos decrece [Bel95], de manera que la relajación isoterma de los portadores del extremo de menor profundidad de la fracción activada pone de manifiesto la existencia de portadores atrapados a mayor profundidad en número decreciente con ésta.

De este modo el espectro de la figura 7.2 es una consecuencia de la distribución de niveles de atrapamiento descrita anteriormente y del método WP. Cuando incrementamos la T_p vamos activando los portadores a profundidades crecientes, mientras que las descargas correspondientes reflejan a través de su área la cantidad de portadores atrapados a dichas profundidades. Del comportamiento del espectro se deduce que el número de estados localizados crece inicialmente con la temperatura de polarización (con la profundidad de atrapamiento), pasa por un máximo a unos 120 ^{o}C y luego decrece. Esta temperatura, que corresponde a la máxima área de la descarga, es la temperatura de polarización óptima, T_{po}, y corresponde, por lo tanto, a aquella temperatura de polarización a la que la carga es atrapada en los niveles en torno al máximo de la función de distribución.

También esta distribución de niveles de atrapamiento explica la diferencia de comportamiento de las descargas frente a variaciones de la anchura de la ventana a diferentes

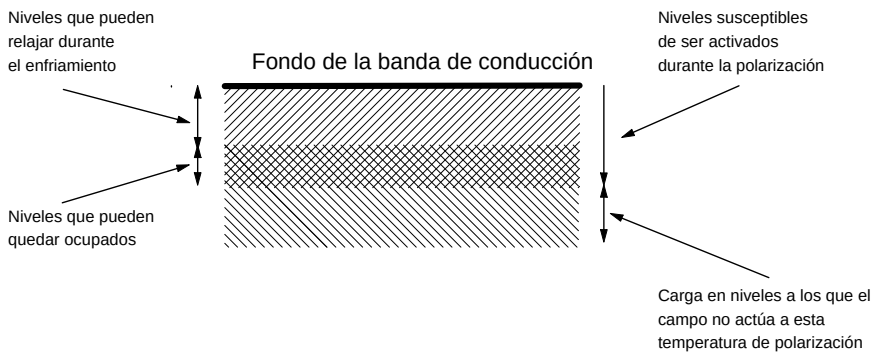


Figura 7.7. Representación esquemática del mecanismo que da origen a la carga de espacio en la polarización por ventanas. A una temperatura de polarización dada sólo los portadores en niveles hasta cierta profundidad pueden ser llevados a niveles fuera de equilibrio por la acción del campo. Durante el enfriamiento sólo la fracción más superficial de los portadores en equilibrio posee energía térmica suficiente para alcanzar la banda de conducción y llegar a algún centro de recombinación. Finalmente, tras el enfriamiento, sólo la fracción más profunda de los portadores susceptibles de quedar fuera de equilibrio se hallan en esta situación. Al incrementar la temperatura de polarización esta fracción fuera de equilibrio se halla cada vez a mayor profundidad.

temperaturas de polarización. En el caso de la figura 7.3, la temperatura de polarización, $T_p = 125\,^o$C, estaba justo por encima de la temperatura de polarización óptima. Por ello, cuando incrementábamos la anchura de la ventana de polarización, se iba incluyendo la contribución de la carga correspondiente al intervalo térmico cubierto por la ventana, quedando dicha carga atrapada en niveles más superficiales y cada vez con menor número de estados disponibles. Esto explica que las variaciones observadas en este caso sean pequeñas y que aparezcan en la cola de baja temperatura de la descarga.

En el caso de la figura 7.4, la temperatura de polarización, $T_p = 135\,^o$C, estaba muy por encima de la de polarización óptima. En esta situación, el incremento de la anchura de la ventana de polarización supone incluir la contribución de niveles con número creciente de estados disponibles en el intervalo térmico barrido durante el enfriamiento del proceso de polarización. Esto ocurre hasta que la temperatura de polarización óptima queda dentro del intervalo barrido durante el enfriamiento. A partir de este punto, el incremento de la anchura produce un efecto similar al del caso discutido en el párrafo anterior. Se puede ver que las variaciones relativas de las áreas decrecen en importancia con la anchura de la ventana, como se puede deducir de la discusión anterior. En ambos casos también se pone de manifiesto que si se incrementa excesivamente la anchura de la ventana de polarización, puede aparecer durante la descarga la contribución de otros mecanismos de polarización

superpuestos, en nuestro caso el que da lugar a la relajación α.

Las variaciones observadas con las diferentes velocidades de enfriamiento ensayadas son también consecuentes con las suposiciones hechas. Al estar estos procesos de relajación caracterizados por tiempos de relajación dependientes de la temperatura, si enfriamos rápidamente la muestra, ésta pasa un menor tiempo a temperaturas próximas a la de polarización, es decir, a temperaturas a las que los tiempos de relajación de la carga activada son relativamente cortos. Por ello, una velocidad de enfriamiento rápida supone una menor probabilidad de relajación de la carga activada, y, por lo tanto, una mayor cantidad de carga atrapada que contribuirá posteriormente a la descarga.

7.2.4 Aplicación del modelo cinético de orden general

Las consideraciones expuestas permiten afirmar que, en el intervalo de temperaturas utilizado, el proceso WP da como resultado electretes en los que la carga fuera de equilibrio está atrapada en niveles correspondientes a cierto intervalo de la función de distribución. Este intervalo, determinado fundamentalmente por la temperatura de polarización, es relativamente estrecho, lo que permite suponer que las descargas obtenidas son poco distribuidas en tiempos de relajación y que se pueden explicar por una energía de activación y factor preexponencial únicos. Por ello, hemos realizado el ajuste de las curvas experimentales de la figura 7.4 al modelo de cinética de orden general. Los parámetros obtenidos para las diferentes anchuras de la ventana de polarización se muestran en la tabla 7.1 y dos ejemplos de ajuste en la figura 7.8.

ΔT_{w} (^{o}C)	n_0 (nC)	E_{a} (eV)	s_0 (s^{-1})	b
0	1.08	2.52	$1.69 \cdot 10^{28}$	1.54
5	1.68	2.43	$1.84 \cdot 10^{27}$	1.31
10	2.09	2.10	$1.62 \cdot 10^{23}$	0.89
15	2.22	2.41	$9.93 \cdot 10^{26}$	0.90

Tabla 7.1. Parámetros cinéticos en función de la anchura de las ventanas de polarización (ΔT_{w}) obtenidos mediante el ajuste de las descargas TSDC de la figura 7.4 ($T_{\mathrm{p}} = 135\,^o$C) al modelo de cinética de orden general.

Los valores de la carga inicial atrapada, n_0, crecen cuando se incrementa la anchura de la ventana, lo que es consecuente con las hipótesis realizadas, ya que, al aumentar la anchura de la ventana de polarización, incluimos en la carga del electrete la contribución de niveles de menor profundidad. Hay que destacar que el valor de esta magnitud ha de seguir los cambios del área de la curva de descarga, ya que ésta es proporcional a la carga liberada durante la descarga.

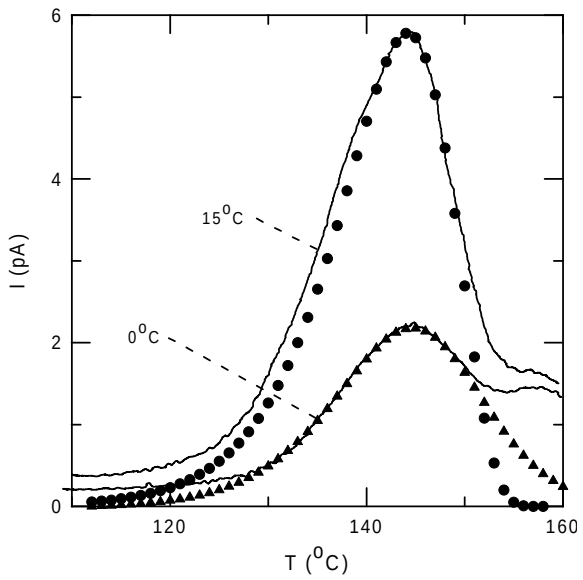


Figura 7.8. Ejemplos de ajuste de de las descargas representadas en la figura 7.4 a las curvas calculadas con los parámetros de la tabla 7.1.

La energía de activación (E_a), que en este modelo refleja la profundidad de atrapamiento de los portadores que contribuyen a la descarga, decrece inicialmente con la anchura de la ventana para volver a incrementar su valor en el caso de anchura máxima. El decrecimiento inicial se puede explicar por la menor profundidad de atrapamiento de los portadores que van contribuyendo a medida que la anchura de la ventana crece. El incremento que se produce para ventanas muy anchas se debe a la pobreza del ajuste de la descarga al modelo empleado. En efecto, en la figura 7.8 se puede comprobar que en el caso de la ventana de 15 ^{o}C de anchura el ajuste en el tramo de bajas temperaturas es peor que en el caso de ventanas de anchura nula. Ello se debe a que al incrementar la anchura de la ventana, también incrementamos la anchura de la fracción de niveles de atrapamiento que se llenan durante la polarización, de manera que la suposición de que el proceso de descarga es un proceso con tiempo de relajación simple deja de ser aproximadamente cierta y los efectos de la distribución de niveles de atrapamiento se hacen evidentes. La causa de las diferencias entre los valores calculados y los experimentales en el tramo de altas temperaturas se ha de explicar por la contribución evidente del pico correspondiente a la transición líquido-líquido [Lac80].

Los valores obtenidos para el factor de frecuencia, s_0, son mucho mayores que la frecuencia de Debye (10^{12}–10^{13} Hz). Estos valores tan altos se han obtenido también en el caso de la relajación α, con modelos basados en la ecuación de Bucci–Fieschi [Sau92, Lac94]. La explicación de estos valores para la relajación dipolar α se basa en el carácter cooperativo de los movimientos de los segmentos de la cadena del polímero que tienen lugar

durante la transición vítrea. Los hechos de que, por un lado, en los polímeros aislantes la relajación de la carga de espacio tenga lugar generalmente a temperaturas justo por encima de la de transición vítrea y que, por otro lado, comparta con ésta altos valores de los factores preexponenciales de la frecuencia, parecen indicar que existe una relación entre estos movimientos y la relajación de la carga de espacio. Las fluctuaciones en la distribución espacial y en la profundidad de las trampas presentes en el material, causados por los movimientos de los segmentos moleculares, son una probable vía de relación entre ambos procesos. Algunos autores han intentado considerar estos efectos en las corrientes termoestimuladas [Ark95, Ark97]. El comportamiento del factor de frecuencia frente a la anchura de la ventana de polarización es similar al explicado para la energía de activación.

Otro parámetro que caracteriza el proceso de relajación en el modelo cinético de orden general es el orden cinético de la relajación, b. Este parámetro puede interpretarse como un balance entre un proceso de relajación regido por una cinética de primer orden, es decir, donde la recombinación es el proceso más probable que conduce a la relajación de la carga de espacio, y la cinética de segundo orden, en la que el mecanismo de relajación más probable es el reatrapamiento. El orden cinético de la relajación disminuye con la anchura de la ventana (tabla 7.1). Esto, que podría interpretarse como un cambio en el mecanismo básico de relajación, creemos que se halla más relacionado con los cambios en la forma del pico. Los picos de cinética de segundo orden muestran una mayor simetría que los de primer orden. Como hemos visto, al aumentar la anchura de las ventanas de polarización, la carga que queda atrapada durante el enfriamiento contribuye principalmente en el tramo de temperatura baja. Así, la curva gana en asimetría y el orden cinético de la misma tiende a disminuir, siendo esta disminución un resultado artificioso del efecto de la distribución de niveles de atrapamiento cuando se incrementa la anchura de la ventana de polarización.

7.3 Efecto de la temperatura de polarización

En la sección anterior se ha visto como aplicando la técnica WP con ventanas de anchura nula se pueden obtener las componentes elementales de la relajación de carga de espacio, de una manera análoga a la que en el caso del análisis del mapa de relajación permite el estudio de la estructura de las relajaciones polares. En esta sección aplicaremos este método para el estudio del efecto de la temperatura de polarización, con el fin de obtener información sobre la función de distribución de niveles de atrapamiento que hemos propuesto. En este caso hemos obtenido las componentes elementales del pico ρ eligiendo los parámetros de polarización de manera que la descarga resultante se vea poco afectada por la influencia de las relajaciones α y la transición l–l. El material utilizado ha sido el PMMA1. El resultado se muestra en la figura 7.9

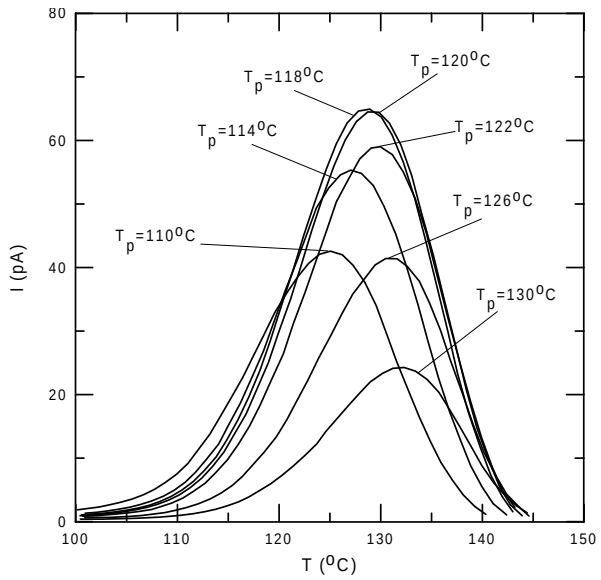


Figura 7.9. Descargas TSDC de electretes de PMMA1 polarizados por WP. Parámetros de polarización: T_p = indicadas en la figura, $E_p = 3750\,\mathrm{kVm}^{-1}$, $t_p = 10\,\mathrm{min}$, $T_f = 90\,^o\mathrm{C}$, $t_s = 3\,\mathrm{min}$.

$T_p(\,^o\mathrm{C})$	$I_m(pA)$	$T_m(\,^o\mathrm{C})$	Area del pico (nC)
110.0	42.6	125.0	18.7
114.0	55.3	127.0	23.3
118.0	64.9	128.9	27.1
120.0	64.5	128.7	26.8
122.0	59.0	129.9	24.4
126.0	41.4	130.5	16.7
130.0	24.3	132.3	9.7

Tabla 7.2. Parámetros que caracterizan las curvas de la figura 7.9 en función de la temperatura de polarización.

En la tabla 7.2 se encuentran los valores que caracterizan las curvas de descarga: las intensidades de los máximos, I_m, la temperatura a la que aparecen los mismos, T_m, y las áreas que encierran los picos, calculadas en unidades de carga. Dichas curvas de descarga fueron ajustadas al modelo de cinética de orden general, obteniéndose los valores para los parámetros cinéticos que se muestran en la tabla 7.3.

En la figura 7.10 se muestran algunas comparaciones entre las curvas experimentales y las calculadas con los parámetros cinéticos obtenidos. Hay que destacar la bondad del ajuste de los datos experimentales al modelo en todo el rango de temperatura, pudiéndose

T_p(^{o}C)	n_0 (nC)	$s_0(\cdot 10^{26}\,s^{-1})$	E_a (eV)	b
110.0	20.0	0.014	2.07	1.20
114.0	24.7	4.132	2.29	1.27
118.0	28.8	7.991	2.32	1.25
120.0	28.5	13.76	2.34	1.26
122.0	25.7	25.93	2.44	1.31
126.0	17.5	414.4	2.46	1.24
130.0	10.0	613.4	2.48	1.21

Tabla 7.3. Parámetros cinéticos en función de la temperatura de polarización para las descargas TSDC de la figura 7.9. Fueron obtenidos mediante el ajuste al modelo de cinética de orden general

observar que las mayores diferencias aparecen en la cola de baja temperatura. El buen ajuste de los datos al modelo confirma que el método de polarización por ventanas produce carga atrapada en el material cuya cinética obedece a un tiempo de relajación y una energía de activación poco distribuidos.

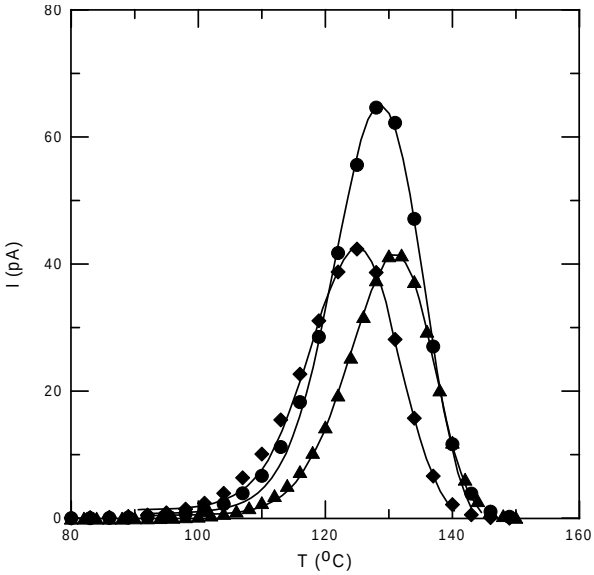


Figura 7.10. Ajustes de los datos experimentales al modelo de cinética de orden general. Las curvas representadas corresponden a algunas de las de la figura 7.9. Líneas continuas: datos experimentales. Símbolos: curvas calculadas. (♦) $T_p = 110\,^oC$; (•) $T_p = 120\,^oC$; (▲) $T_p = 126\,^oC$

En la figura 7.11 se ha representado los valores de las intensidades de los máximos, la carga inicial atrapada y las áreas de los picos frente a la temperatura de polarización. Se

puede comprobar que estos valores pasan por un máximo a una temperatura de polarización de unos 118 ^{o}C, que es la temperatura de polarización óptima para la relajación de carga de espacio en este material. El parecido comportamiento de las tres magnitudes indica que ha de existir una relación sencilla entre ellas. Estas relaciones se pueden ver en las figuras 7.12 y 7.13. Entre la intensidad de los máximos, las áreas de los picos y la carga inicial atrapada existen relaciones lineales, de manera que la intensidad de los máximos, un parámetro fácilmente calculable a partir de la curva de descarga, constituye un buen indicador de la evolución de la carga atrapada en los electretes formados por WP. En el caso de la figura 7.13, se puede comprobar que la pendiente es muy próxima a la unidad, lo que es de esperar dada la relación entre la carga atrapada inicialmente y el área de las curvas de descarga.

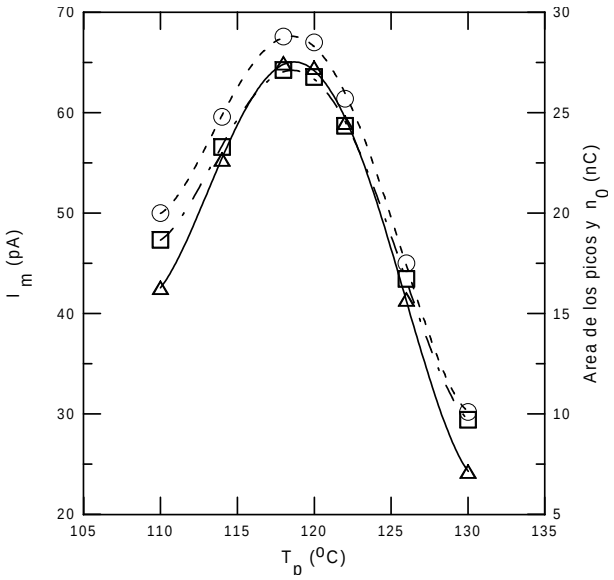


Figura 7.11. Intensidad de los máximos (△), áreas de los picos (□) y carga inicial atrapada (○) en función de la temperatura de polarización T_{p}.

Mientras que el valor de la carga atrapada inicialmente pasa por un máximo, la temperatura a la que aparecen los máximos crece linealmente con la temperatura de polarización (figura 7.14). El desplazamiento de los picos hacia temperaturas más altas es un indicador de que los portadores que contribuyen a la corriente de despolarización han sido atrapados en niveles de atrapamiento más profundos [Bel93,Bel95]. El comportamiento de la energía de activación de las descargas frente a la temperatura de polarización (figura 7.14) refleja este hecho, si bien la correlación en este caso no es lineal. Generalmente, el valor de T_{m} se relaciona con la profundidad de atrapamiento de la carga, por lo que hemos representado en la figura 7.15 la profundidad de atrapamiento frente a la temperatura del máximo de la curva de descarga, observándose que hay correlación entre ambos valores, pero que no se trata de una relación lineal. De esta forma, las variaciones de T_{m} son un indicador

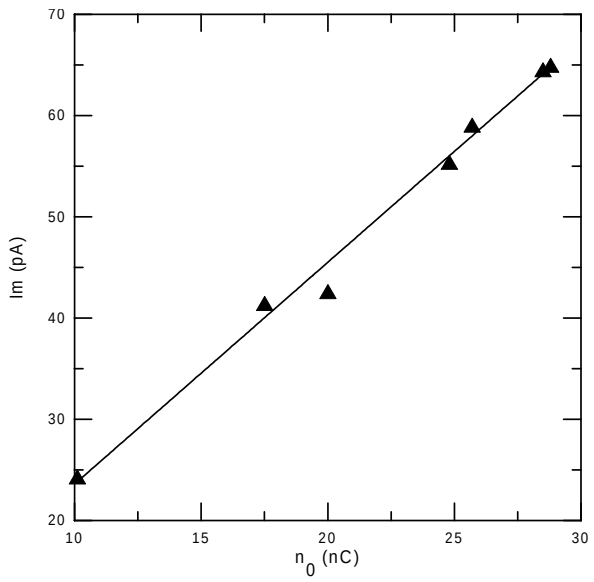


Figura 7.12. Intensidad máxima de las descargas frente a la carga inicial calculada para las mismas.

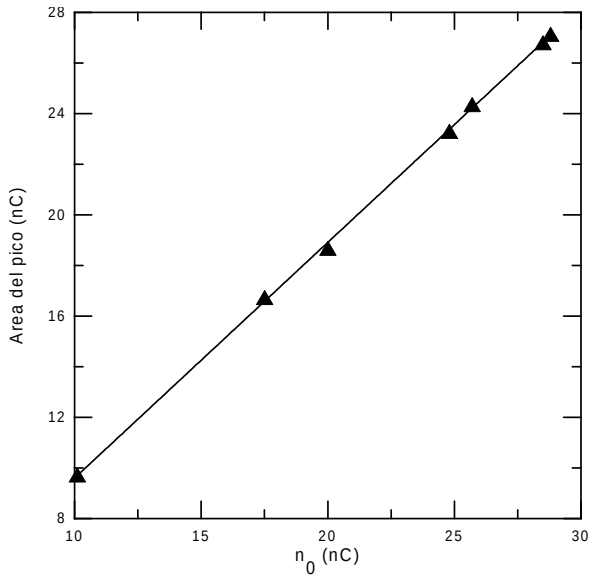


Figura 7.13. Area de las curvas de descarga en función de la carga inicial calculada para las mismas.

de la profundidad de atrapamiento de la carga implicada en el proceso, pero, en torno a temperaturas diferentes, variaciones en la posición del pico similares pueden corresponder a diferentes variaciones en la profundidad de atrapamiento.

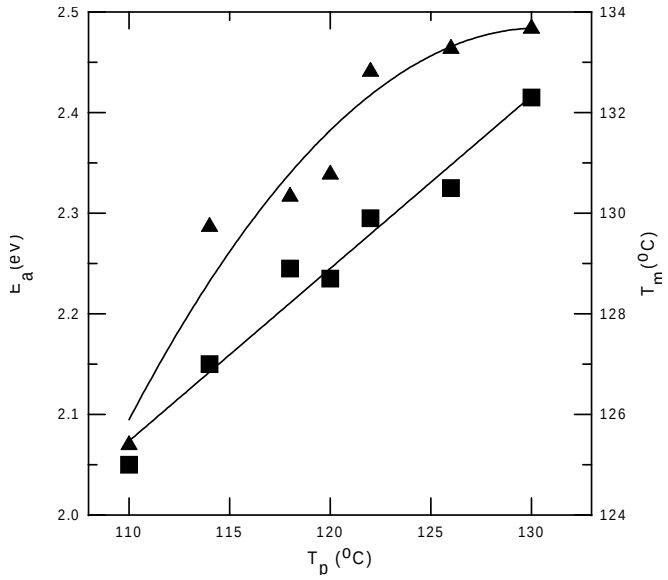


Figura 7.14. Temperatura de los máximos T_m (■) y energía de activación (E_a) (▲) en función de la temperatura de polarización.

En cuanto al orden cinético de esta relajación, b, se puede observar que la diferencia máxima entre los valores calculados es del orden del 9% y no parece haber una correlación entre ellos y la temperatura de polarización. Estas observaciones sugieren que el valor medio, $b = 1.25$, podría considerarse como representativo del orden cinético de esta relajación, indicando que la recombinación es el proceso más probable durante la relajación de la carga de espacio en este material.

Se ha constatado que la técnica WP da como resultado distribuciones de carga que se halla atrapada en una franja estrecha de niveles de atrapamiento, cuya profundidad depende de la temperatura de polarización. Este hecho permite estudiar, al menos cualitativamente, la distribución de niveles de atrapamiento en el material. De los parámetros que resultan del análisis de las descargas se obtiene información acerca del número de portadores atrapados (n_0) y de la profundidad de las trampas en las que se hallan localizados (E_a). De esta forma, la representación de n_0 frente a E_a, ha de reflejar cualitativamente las características de la función de distribución de trampas (figura 7.16).

De la figura 7.16 se desprende que dicha función de distribución es asimétrica, creciendo el número de estados disponibles hasta alcanzar su valor máximo a una profundidad de unos 2.35 eV. A partir de este valor, el número de estados decrece bruscamente, estando las trampas más profundas entre 2.5 y 2.6 eV. Los valores encontrados para la profundidad

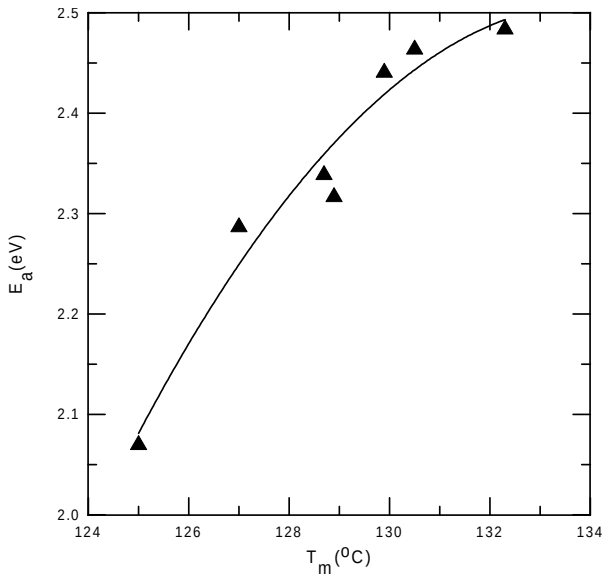


Figura 7.15. Energía de activación (profundidad de atrapamiento) calculada para las descargas frente a las temperaturas de los máximos de las mismas.

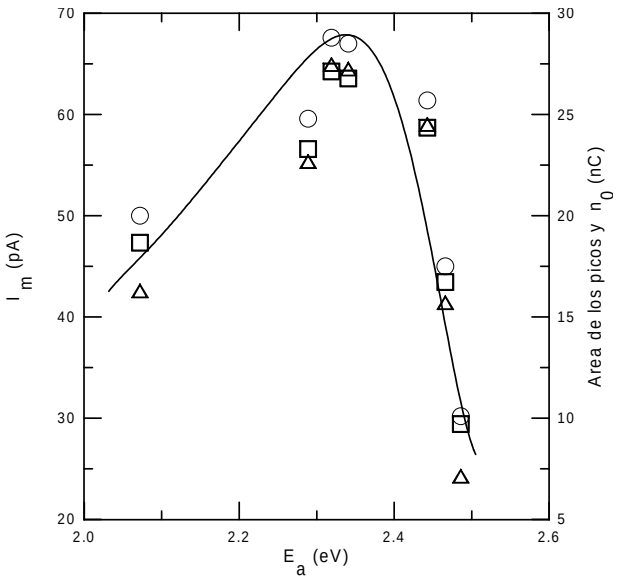


Figura 7.16. Intensidad de los máximos (△), áreas de los picos (□) y carga atrapada inicial (○) en función de la energía de activación de la descarga E_{a}.

de atrapamiento están de acuerdo con el valor estimado por Vanderschueren para el mecanismo de polarización de carga de espacio en PMMA, aunque dicha estimación la realizó sobre electretes polarizados convencionalmente y empleando el método de la pendiente inicial para su análisis [Van74a]. N. Vella [Vel96] encuentra también un valor de 2.4 eV para la energía de activación de la relajación de carga de espacio en el PMMA, siendo sus condiciones experimentales y método de cálculo similares a los de Vanderschueren. No descartamos la existencia de niveles de atrapamiento más profundos, los cuales podrían estar térmicamente desconectados.

Nuevamente los valores obtenidos para el factor de frecuencia, s_0, son muy elevados. Anteriormente hemos atribuido esta característica al efecto que han de tener las fluctuaciones de los movimientos moleculares en la liberación de los portadores atrapados. En este caso, el carácter cooperativo de los movimientos de los segmentos de la cadena principal en la transición vítrea, dado el alto valor del factor preexponencial estimado para ella, justifica el alto valor encontrado también en el caso de la relajación de la carga de espacio. El factor preexponencial de los tiempos de relajación encontrados en las relajaciones polares, y en concreto para la relajación α, siguen frecuentemente una ley de compensación [Ale83, Bar95, Iba91, Lac94, McC84, MR97, Sau92]. Vemos que la representación del logaritmo del inverso del factor de frecuencia frente a la energía de activación (figura 7.17) es lineal, indicando que la relajación de carga de espacio en este material también verifica dicha ley empírica. Los valores encontrados para los parámetros de compensación son $T_c = 160.9\,^oC$ y $\tau_c = 1.07\,s$. Hemos de destacar que el análisis empleado para encontrar los valores de los parámetros cinéticos, en otros materiales y relajaciones, está basada generalmente en el modelo de Bucci–Fieschi, es decir, en cinéticas de primer orden. En nuestro caso el orden cinético es diferente y a pesar de ello se sigue cumpliendo la ley.

7.4 Efecto del campo de polarización

Otro de los parámetros que condicionan el atrapamiento de la carga de espacio en el material es el campo que actúa sobre el mismo durante la polarización, al que dedicaremos esta sección. Para estudiar el efecto del campo se polarizaron muestras de PMMA2 mediante ventanas de anchura nula en las que todos los parámetros del proceso de polarización se mantuvieron constantes salvo la tensión aplicada. La temperatura de polarización elegida fue $T_p = 127\,^oC$. Se emplearon dos tiempos de polarización diferente. En el caso de tiempos cortos de polarización, las muestras se polarizaron durante 15 minutos, y para el caso de tiempos largos, durante 2 horas. Los potenciales aplicados variaron entre 200 y 5000 V. Las curvas fueron posteriormente ajustadas al modelo de orden cinético general. Los parámetros obtenidos para las descargas se encuentran en las tablas 7.4, 7.5, 7.6 y 7.7.

El comportamiento de la carga atrapada inicialmente frente a la tensión de polarización

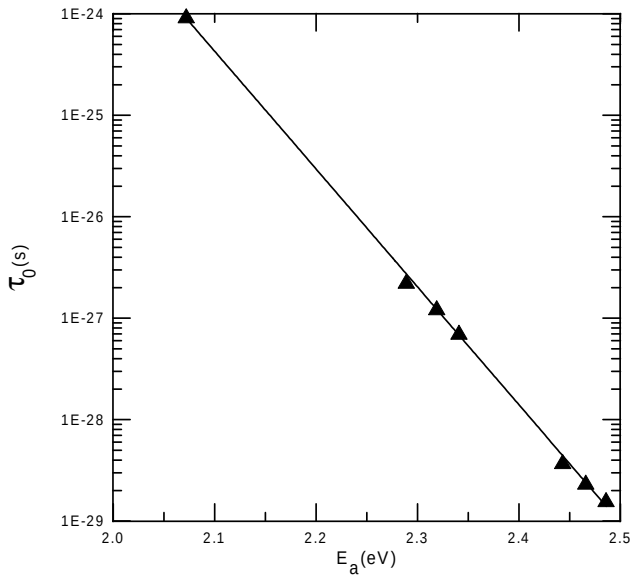


Figura 7.17. Variación del factor preexponencial del tiempo de relajación de los procesos de descarga en función de la energía de activación. La dependencia mostrada indica la existencia de una ley de compensación entre ambas.

V_{p} (V)	$I_{\mathrm{m}}(pA)$	T_{m}(^{o}C)	Area del pico (nC)
200	1.80	144.9	0.84
400	3.37	145.0	1.50
800	6.79	145.5	2.98
1500	15.7	144.9	7.14
3000	28.2	144.8	12.8
5000	44.8	145.0	19.6

Tabla 7.4. Parámetros que caracterizan las curvas TSDC del PMMA2 polarizado mediante ventanas de anchura nula en función del campo de polarización. Otros parámetros de polarización $T_p = 127\,^o$C, $t_p = 15$ min.

V_p (V)	n_0 (nC)	$s_0(\cdot 10^{26}\,s^{-1})$	E_a (eV)	b
200	0.85	0.763	2.33	1.23
400	1.49	12.8	2.59	1.32
800	2.99	$27.5\cdot 10^4$	2.78	1.49
1500	6.96	$20.6\cdot 10^3$	2.69	1.41
3000	12.6	62.1	2.48	1.24
5000	19.7	2.02	2.36	1.10

Tabla 7.5. Parámetros cinéticos, obtenidos mediante el ajuste al modelo de cinética de orden general, de las descargas TSDC del PMMA2 polarizado mediante ventanas de anchura nula, en función del campo de polarización. Otros parámetros de polarización $T_p = 127\,^oC$, $t_p = 15$ min.

V_p (V)	$I_m(pA)$	$T_m(\,^oC)$	Area del pico (nC)
200	5.32	146.8	2.20
400	11.0	146.9	4.83
800	20.6	147.0	8.79
1500	31.6	147.1	13.0
3000	45.5	146.1	19.1
5000	59.9	145.6	26.8

Tabla 7.6. Parámetros que caracterizan las curvas de las descargas TSDC del PMMA2 en función del campo de polarización. Otros parámetros de polarización $T_p = 127\,^oC$, $t_p = 2$ h.

V_p (V)	n_0 (nC)	$s_0(\cdot 10^{26}\,s^{-1})$	E_a (eV)	b
200	2.19	21.5	2.45	1.05
400	4.76	728	2.58	1.23
800	8.71	795	2.59	1.20
1500	13.1	235	2.54	1.13
3000	19.4	43.3	2.44	1.15
5000	27.3	$1.04\cdot 10^{-2}$	2.20	1.04

Tabla 7.7. Parámetros cinéticos, obtenidos mediante el ajuste al modelo de cinética de orden general, de las descargas TSDC del PMMA2 polarizado mediante ventanas de anchura nula en función del campo de polarización. Otros parámetros de polarización $T_p = 127\,^oC$, $t_p = 2$ h.

es lineal para tiempos de polarización cortos (figura 7.18). En el caso de tiempos largos, es una función creciente no lineal, de manera que a campos bajos la carga crece más rápidamente que a campos altos. También en este caso existen relaciones lineales entre la intensidad máxima de los picos, el área de los mismos y la carga inicial atrapada (figuras 7.19 y 7.20).

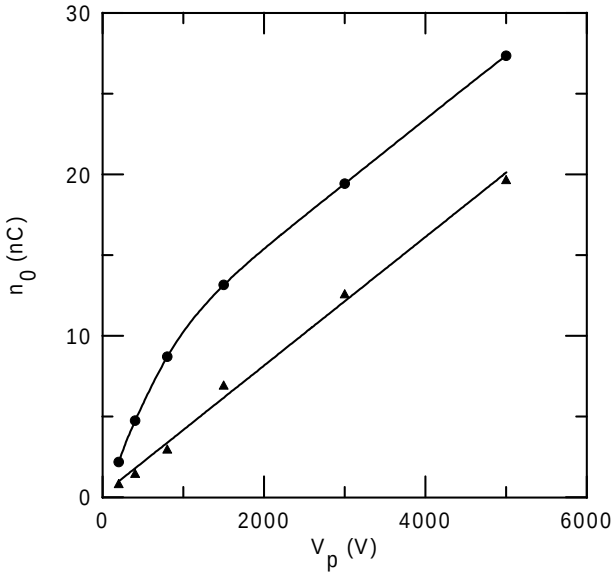


Figura 7.18. Carga inicial atrapada en función de la tensión aplicada durante la polarización. $T_p = 127\,^oC$, t_p: (•) 2 h; (▲) 15 min.

La energía de activación crece para pasar posteriormente por un máximo que se halla mejor definido en el caso del tiempo de polarización corto (figura 7.21). Los valores de la profundidad de atrapamiento son mayores en el caso de tiempos cortos para casi todas las tensiones de polarización aplicadas. El motivo de este comportamiento se ha de explicar por la disminución de la barrera de potencial que produce el campo eléctrico residual, el cual crece debido a la mayor cantidad de carga presente en el material cuando la polarización tiene lugar durante tiempos más largos. El máximo se halla peor definido en el caso de tiempos largos ya que para ellos la carga se halla más próxima a su valor de saturación, con lo que el mecanismo descrito es más efectivo.

La variación del orden cinético de la descarga por efecto del campo muestra un comportamiento similar al de la energía de activación (figura 7.22). Los valores calculados presentan un máximo, el cual es más definido en el caso de tiempos de polarización cortos. El paralelismo entre los comportamientos de b y E_a con el campo sugiere una relación entre el orden cinético del proceso y la profundidad de atrapamiento. En la figura 7.23 se observa cierta correlación entre el parámetro b y la profundidad de atrapamiento, aunque no se puede deducir una dependencia funcional explícita. Parece que cuando la carga

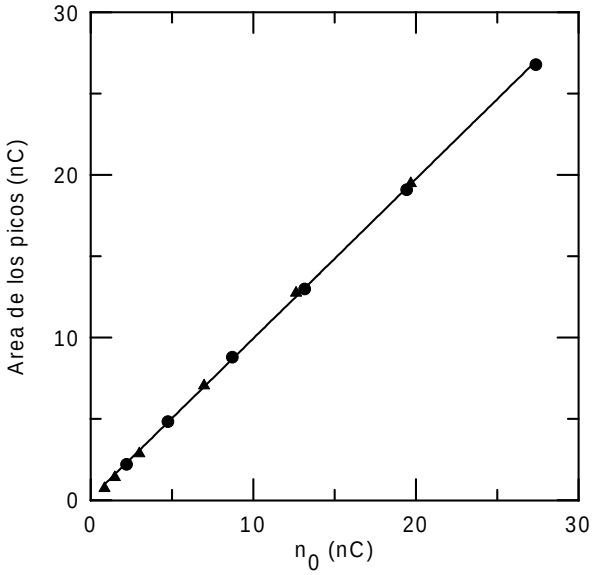


Figura 7.19. Area de los picos frente a la carga inicial atrapada para los diferentes campos de polarización empleados. $T_{\mathrm{p}} = 127\,^{o}\mathrm{C}$, t_p: (•) 2 h; (▲) 15 min.

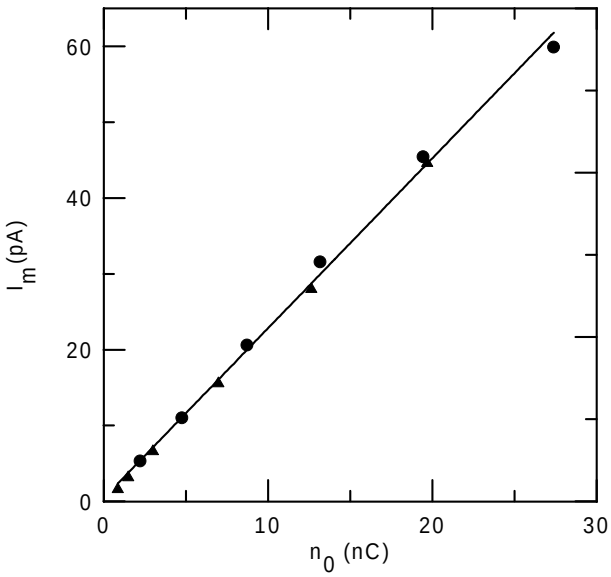


Figura 7.20. Intensidad máxima de los picos frente a la carga inicial atrapada para los diferentes campos de polarización empleados. $T_{\mathrm{p}} = 127\,^{o}\mathrm{C}$, t_p: (•) 2 h; (▲) 15 min.

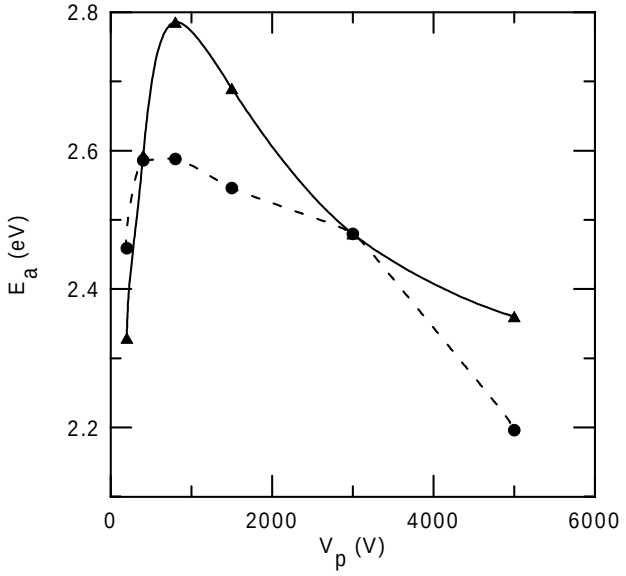


Figura 7.21. Energía de activación de la carga atrapada para los diferentes campos de polarización empleados. $T_{\mathrm{p}} = 127\,^{o}\mathrm{C}$, t_p: (•) 2 h; (▲) 15 min.

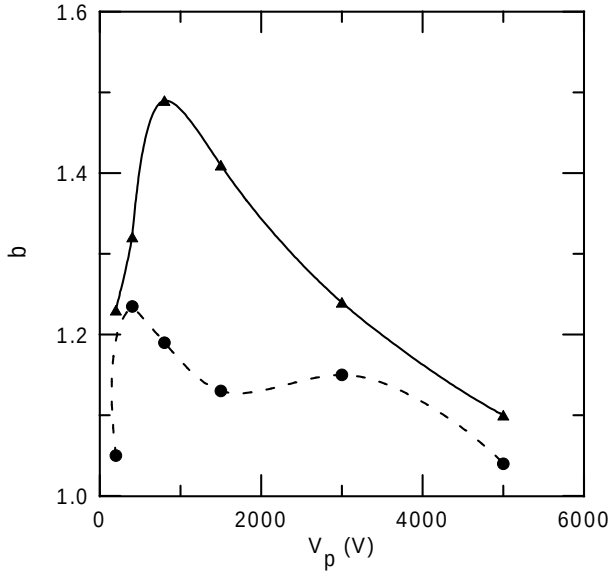


Figura 7.22. Orden cinético de la descarga en función de la profundidad de atrapamiento para los diferentes campos de polarización empleados. $T_{\mathrm{p}} = 127\,^{o}\mathrm{C}$, t_p: (•) 2 h; (▲) 15 min.

es atrapada en niveles más profundos aumenta el orden cinético, indicando que se incrementa la probabilidad de que la carga sufra algunos reatrapamientos antes de alcanzar finalmente un centro de recombinación.

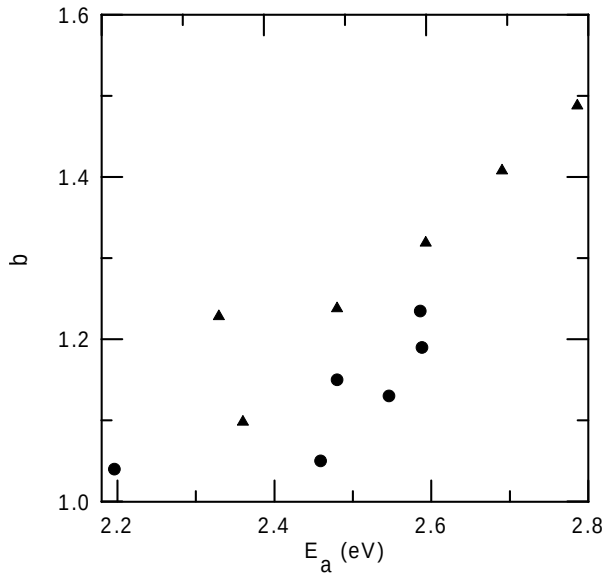


Figura 7.23. Orden cinético de la descarga en función de la profundidad de atrapamiento para los diferentes campos de polarización empleados. $T_{\mathrm{p}} = 127\,^{o}\mathrm{C}$, t_p: (•) 2 h; (▲) 15 min.

Como en los casos anteriores, los valores calculados del factor preexponencial vuelven a ser muy elevados. Al representar estos valores en una escala logarítmica en función de la diferencia de potencial aplicada (figura 7.24) se observa un comportamiento muy parecido al de la energía de activación. Esta similitud apunta nuevamente a la existencia de una ley de compensación que relaciona ambos parámetros, tal como se muestra en la figura 7.25.

7.5 Efecto del tiempo de polarización

El tiempo durante el cual el campo es aplicado sobre la muestra determina el grado de saturación alcanzado en el proceso de polarización. Las secciones anteriores muestran que dicho grado de saturación puede verse condicionado además por la temperatura de polarización y el campo aplicado. Es por ello que en esta serie de experiencias se eligieron cuatro temperaturas de polarización (112, 115, 118 y 121 ^{o}C) y dos valores del campo de polarización (1.0 y 2.3 MV m^{-1}). Para cada par de valores T_{p} y E_{p} se utilizaron varios tiempos de polarización, con valores comprendidos entre 5 minutos y 2 horas. El resto de

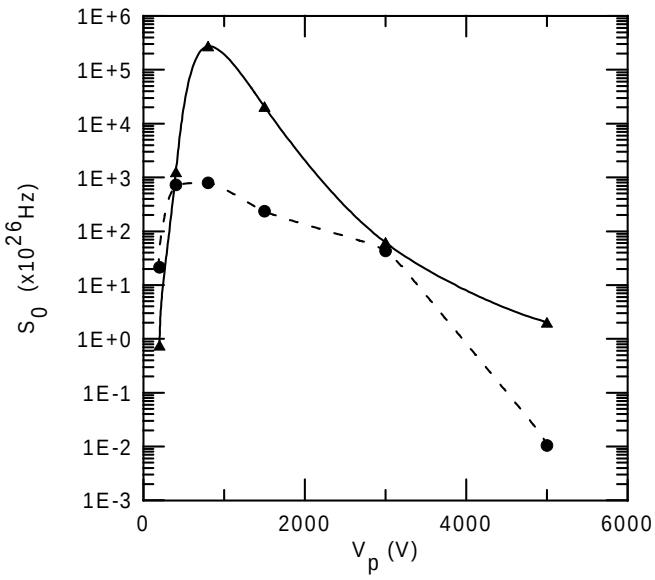


Figura 7.24. Factor preexponencial de la frecuencia de escape en función del potencial aplicado. $T_{\rm p} = 127\,^o$C, t_p =: (•) 2 h; (▲) 15 min.

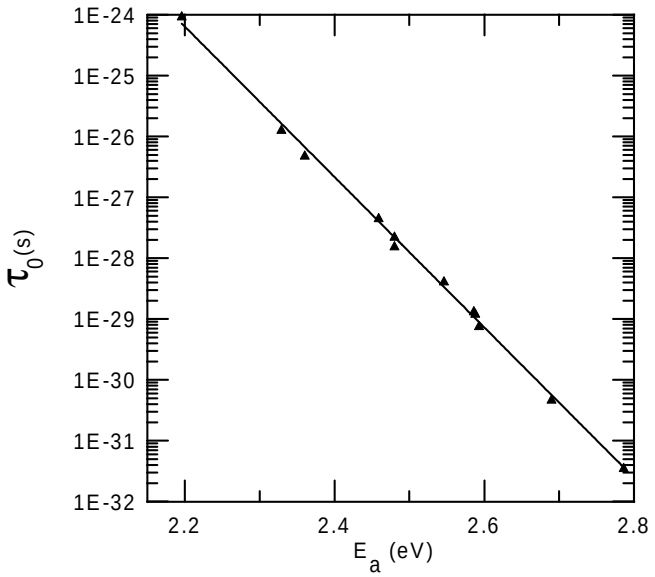


Figura 7.25. El factor preexponencial del tiempo de relajación, $\tau_0 = 1/s_0$, y la energía de activación se hallan correlacionadas de manera que existe una ley de compensación entre ellas. $T_{\rm p} = 127\,^o$C,

parámetros de polarización se mantuvieron constantes. Las velocidades de enfriamiento y calentamiento empleadas fueron de 2.5 ^{o}C min^{-1} en todos los casos. Posteriormente las curvas fueron ajustadas mediante el modelo de cinética de orden general, con lo que discutiremos el proceso de formación de la polarización de carga de espacio en este material mediante los valores de los parámetros obtenidos. En esta serie de experiencias usamos muestras de PMMA1.

Como en los apartados anteriores, se comprobó en primer lugar la relación entre las magnitudes indicadoras de la cantidad de carga de espacio que contribuye al proceso de polarización. En las figuras 7.26 y 7.27 se puede ver que la linealidad entre las intensidades de los máximos de los picos y las áreas de los mismos con la carga atrapada inicial se mantiene para todas las experiencias realizadas en esta serie, lo que confirma la utilidad del valor de I_{m} como indicador de la cantidad de portadores atrapados en el proceso de polarización, ya que esta relación es independiente de las condiciones de polarización ensayadas. Notemos además que, en el caso de la correlación entre la carga atrapada inicialmente y el área de los picos, la pendiente es aproximadamente igual a la unidad.

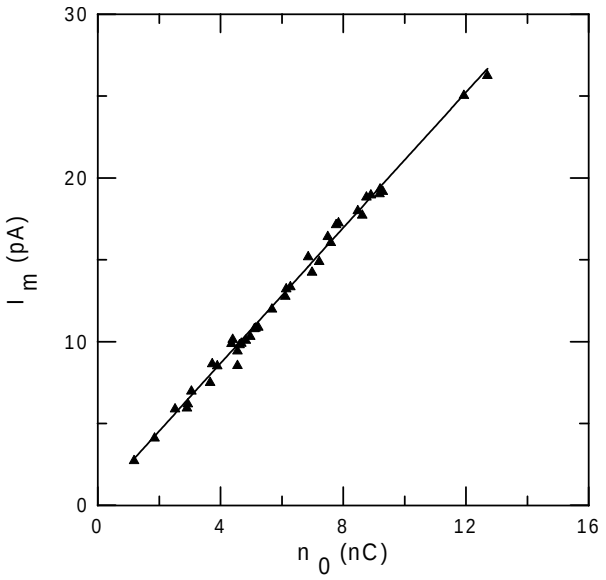


Figura 7.26. Intensidad máxima de los picos frente a la carga inicial atrapada para las diferentes condiciones de polarización.

La evolución de la cantidad de portadores atrapados en el proceso de polarización se muestra en las figuras 7.28 y 7.29. Se puede comprobar que el número de portadores atrapados tiende a la saturación con el tiempo de polarización en todos los casos, y que el tiempo necesario para alcanzar la saturación es menor cuanto mayores son la temperatura y el campo de polarización. Este efecto lo hemos relacionado con el incremento de la movilidad de los portadores con la temperatura y al correspondiente incremento de la

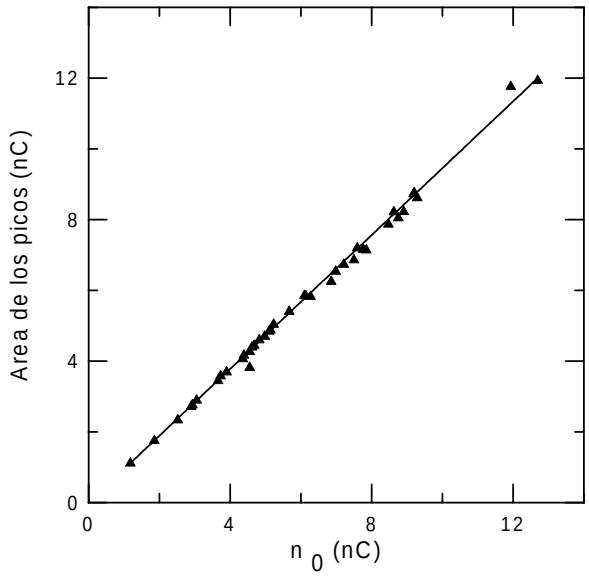


Figura 7.27. Area de los picos frente a la carga inicial atrapada para las diferentes condiciones de polarización.

velocidad que adquieren con el campo eléctrico aplicado, de manera que al incrementarse ambas cantidades aumenta el camino recorrido por unidad de tiempo de los portadores, y, por lo tanto, también la probabilidad de que un portador alcance una trampa y quede localizado en ella. De esta forma las trampas se llenan más rápidamente y se alcanza antes la saturación del proceso.

En estas figuras se puede observar que en el proceso de saturación, el número de portadores atrapado pasa por un máximo para luego decrecer ligeramente. El efecto es más evidente a la temperatura de 115 ^{o}C y para el campo aplicado más elevado (figura 7.29). Este comportamiento puede estar ligado al descenso de la barrera de potencial debido al campo creado por la carga atrapada. Esta disminución de la barrera hace que el tiempo de relajación disminuya y se produzca más liberación de carga durante la despolarización que tiene lugar en la etapa de enfriamiento. El hecho de que para dicha temperatura y campo se alcance el número máximo de portadores atrapados hace que el proceso sea más evidente.

El valor de n_0 alcanzado para cada valor de t_p depende de la temperatura de polarización y del campo aplicado. En las figuras 7.30 y 7.31 mostramos curvas isócronas en función de la temperatura de polarización para los respectivos campos de polarización. Se observa que la carga atrapada toma un valor máximo a una temperatura de polarización algo superior a 115 ^{o}C y que dicho máximo queda más definido cuando se alcanza la saturación. Esta temperatura es la T_po de la relajación en este material. Se puede observar que la leve disminución del número de portadores respecto del valor máximo es más

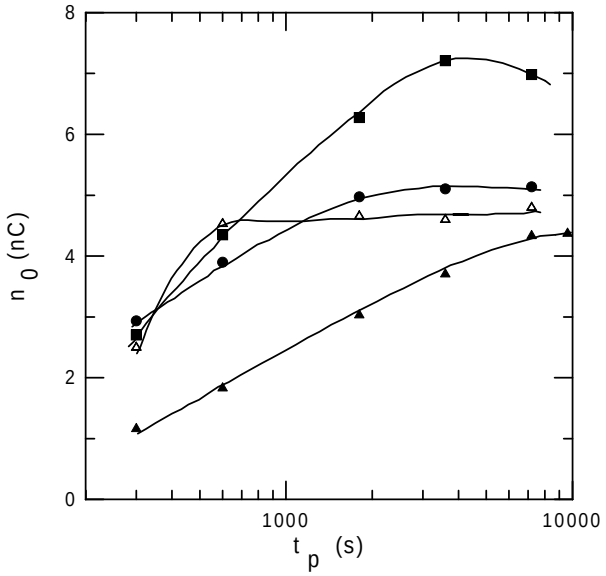


Figura 7.28. Carga atrapada inicial en función del tiempo de polarización isoterma para las diferentes temperaturas de polarización. $E_p = 1000\,\mathrm{kVm^{-1}}$; T_p =: ▲, 112 ^{o}C; ■, 115 ^{o}C; •, 118 ^{o}C; △, 121 ^{o}C.

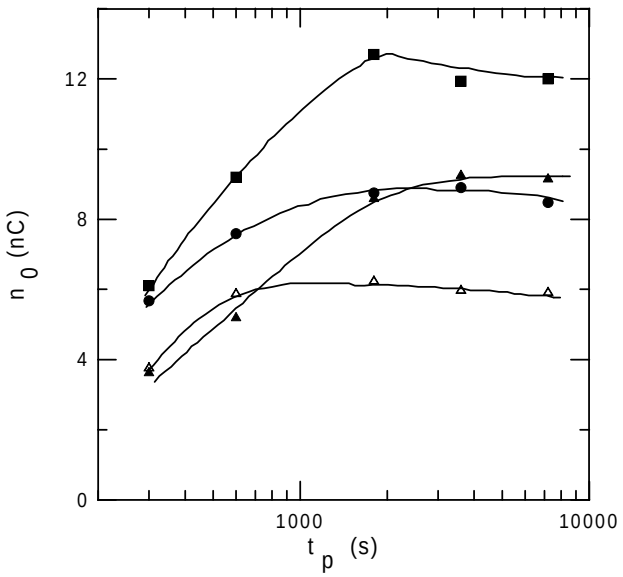


Figura 7.29. Carga atrapada inicial en función del tiempo de polarización isoterma para las diferentes temperaturas de polarización. $E_p = 2300\,\mathrm{kVm^{-1}}$; T_p =: ▲, 112 ^{o}C; ■, 115 ^{o}C; •, 118 ^{o}C; △, 121 ^{o}C.

evidente en torno a la T_{po} y para tiempos de polarización largos. Dado que la cantidad de carga atrapada es mayor a esta temperatura, es razonable pensar que el mecanismo de disminución de la barrera asociado al campo eléctrico residual, que facilita la liberación de portadores, sea más eficaz.

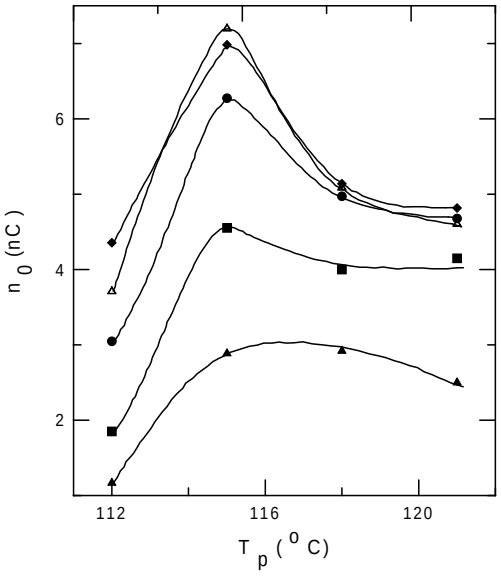


Figura 7.30. Curvas isócronas de la carga inicial atrapada en función de la temperatura de polarización. $E_{\mathrm{p}} = 1000\,\mathrm{kVm}^{-1}$; t_{p} =: ▲, 300 s; ■, 600 s; •, 1200 s; △, 3600 s; ♦, 7200 s.

La profundidad de atrapamiento de los portadores crece con el tiempo de polarización, como se ve en las figuras 7.32 y 7.33. En el caso del campo más alto, las energías de activación calculadas son ligeramente menores, lo que está de acuerdo con la disminución de la barrera de potencial asociada al campo residual discutida previamente y también con los resultados de la sección anterior en la que estudiamos el efecto del campo de polarización. En la figura 7.33 se puede ver que las curvas correspondientes a las temperaturas más elevadas se cortan en torno a $t_{\mathrm{p}} = 60$ minutos, con lo que en el caso de campos altos y tiempos largos parece que la profundidad de atrapamiento a temperaturas por encima de la T_{po} es menor.

El valor de la profundidad de atrapamiento a las diferentes temperaturas de polarización, para diferentes etapas del proceso de formación de la carga de espacio, se puede estudiar mediante las curvas isócronas en función de la temperatura de polarización representadas en las figuras 7.34 y 7.35. Se puede ver que, en todas las experiencias realizadas, la profundidad de atrapamiento se incrementa con el tiempo de polarización. En el caso del campo aplicado más bajo, la profundidad de atrapamiento crece con la temperatura para todos los tiempos de polarización, aunque no con la misma uniformidad (figura 7.34). A tiempos de polarización cortos, hay una diferencia brusca en la profundidad de las

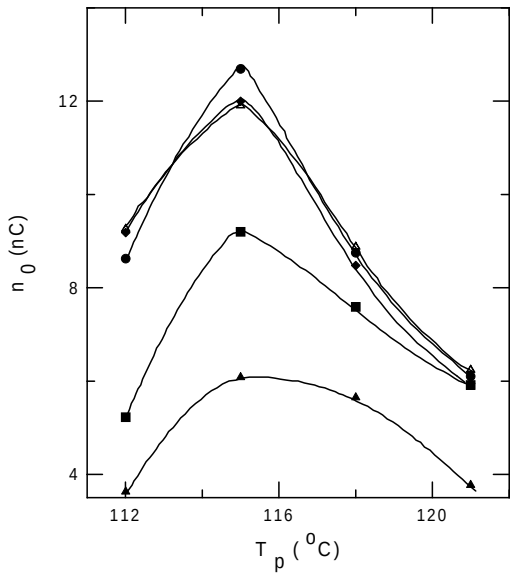


Figura 7.31. Curvas isócronas de la carga inicial atrapada en función de la temperatura de polarización. $E_p = 2300\,\mathrm{kVm^{-1}}$; t_p =: ▲, 300 s; ■, 600 s; •, 1200 s; △, 3600 s; ♦, 7200 s.

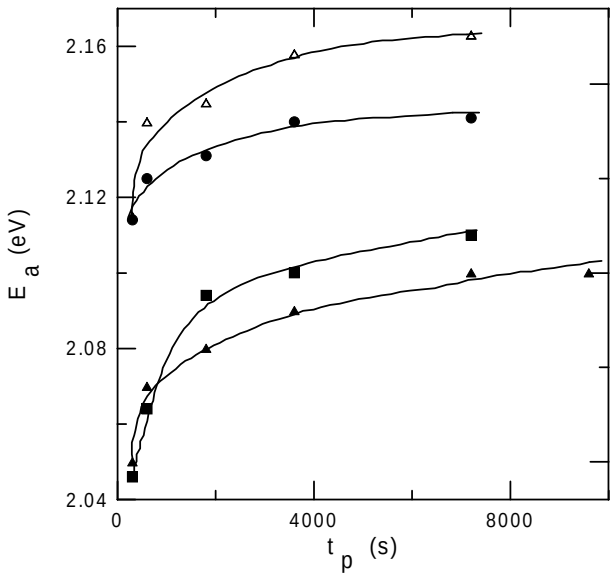


Figura 7.32. Energía de activación en función del tiempo de polarización isoterma para las diferentes temperaturas de polarización. $E_p = 1000\,\mathrm{kVm^{-1}}$; T_p =: ▲, 112 ^{o}C; ■, 115 ^{o}C; •, 118 ^{o}C; △, 121 ^{o}C.

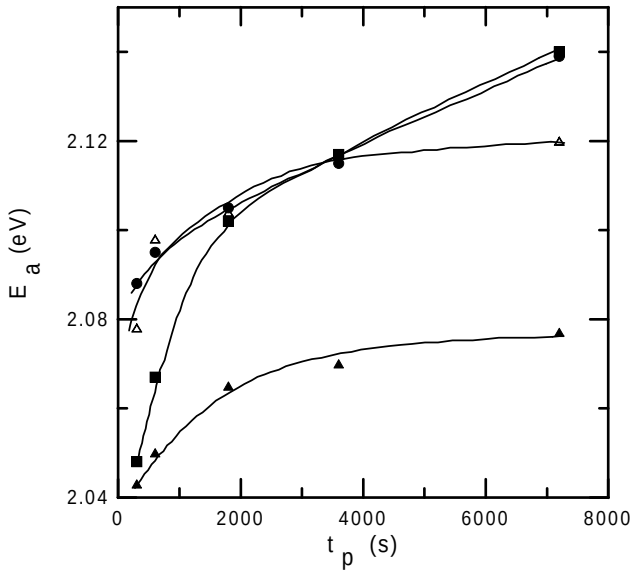


Figura 7.33. Energía de activación en función del tiempo de polarización isoterma para las diferentes temperaturas de polarización. $E_{\mathrm{p}} = 2300\,\mathrm{kVm}^{-1}$; $T_{\mathrm{p}} =$: ▲, 112 ^{o}C; ■, 115 ^{o}C; •, 118 ^{o}C; △, 121 ^{o}C.

trampas llenas por debajo y por encima de la T_{po}. Cuando el tiempo de polarización va incrementándose, la variación de la profundidad de atrapamiento es más suave.

En el caso del campos altos (figura 7.35) el comportamiento es similar para tiempos de polarización cortos, consistiendo en un cambio brusco de la profundidad de atrapamiento en torno a la T_{po}. Sin embargo, para tiempos de polarización largos, la profundidad de atrapamiento muestra un valor máximo en la vecindad de la T_{po}. Este comportamiento hace pensar en que el mecanismo de disminución de la barrera de potencial es más eficaz en las trampas más profundas, lo que podría deberse a que el origen de las mismas fuese diferente. En el caso del campo menor el efecto no se puso tan de manifiesto porque la carga atrapada inicial es aproximadamente la mitad que en este caso.

Los valores del orden cinético b calculados para las descargas de esta serie de experiencias varían entre 1.09 y 1.21, y no hemos encontrado evidencias de una correlación entre dichos valores y los de los parámetros de polarización. Por ello pensamos que el valor medio, que resulta ser de 1.14, puede ser interpretado como el orden cinético de la relajación de carga de espacio en este material.

Finalmente se ha comprobado la existencia del fenómeno de compensación para esta relajación en esta serie de experiencias, obteniéndose cierta correlación (figura 7.36), aunque los valores de los parámetros obtenidos, $T_{\mathrm{c}} = 225\,^o\mathrm{C}$ y $\tau_{\mathrm{c}} = 2.3\,\mathrm{ms}$, se hallan lejos de los valores encontrados en el caso del PMMA2.

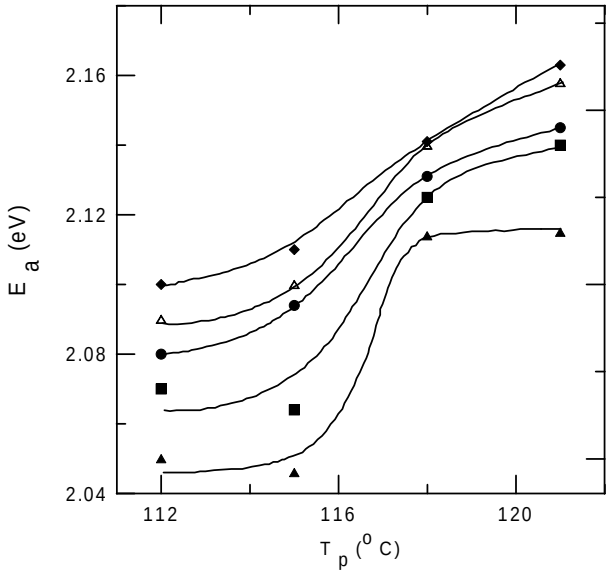


Figura 7.34. Curvas isócronas de la energía de activación en función de la temperatura de polarización. $E_{\mathrm{p}} = 1000\,\mathrm{kVm}^{-1}$; $t_{\mathrm{p}} =$: ▲, 300 s; ■, 600 s; •, 1200 s; △, 3600 s; ♦, 7200 s.

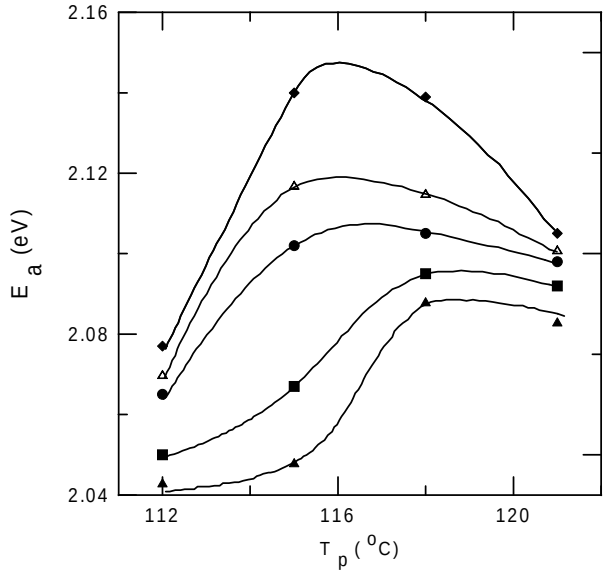


Figura 7.35. Curvas isócronas de la energía de activación en función de la temperatura de polarización. $E_{\mathrm{p}} = 2300\,\mathrm{kVm}^{-1}$; $t_{\mathrm{p}} =$: ▲, 300 s; ■, 600 s; •, 1200 s; △, 3600 s; ♦, 7200 s.

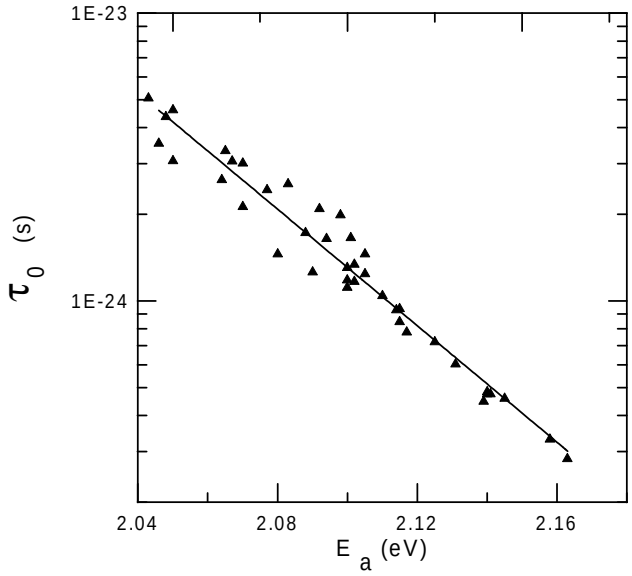


Figura 7.36. Factor preexponencial del tiempo de relajación frente a la energía de activación para todas las condiciones de polarización. El comportamiento indica que se relacionan mediante una ley de compensación.

7.6 Distribución de carga en electretes polarizados por WP

7.6.1 Introducción

Aunque existen estudios previos de la distribución de la carga en PMMA2 mediante la técnica del escalón térmico [Jou94, Vel94, Vel96], en la mayor parte de los casos la técnica empleada para la formación de los electretes en dichos trabajos ha sido la de polarización convencional, con lo que la carga atrapada está asociada a un amplio intervalo de temperaturas y, por lo tanto, puede responder a diversos mecanismos de polarización superpuestos, pudiendo éstos a su vez ser procesos distribuidos. El método seguido en ellos para separar la contribución de la carga de espacio de la de naturaleza dipolar es el de la limpieza de picos, que permite solucionar el problema de la separación de contribuciones, si bien la carga que queda en el material después de realizar la despolarización de la muestra sigue estando asociada a un amplio intervalo de temperaturas de polarización y, por lo tanto, a una distribución en tiempos de relajación y energías de activación.

Hemos de advertir que en estos trabajos previos se observa que, tal como muestran los resultados del capítulo anterior, los perfiles obtenidos para las distribuciones de carga de origen dipolar parecen plausibles desde el punto de vista físico, mientras que los atribuidos

a distribuciones de carga de espacio presentan un aspecto más complejo que hace que se hayan de interpretar de una manera global, analizando de manera comparativa los resultados de cada serie de experiencias [Jou94, Vel96]. Este problema podría ser atribuido al propio proceso de deconvolución, que es la parte más problemática de este método, y que en la actualidad es un aspecto en proceso de mejora [Not98].

En los trabajos citados se consideran los efectos del campo y de la temperatura de polarización y se concluye que, al incrementar el valor del campo de polarización, en el espectro TSDC la intensidad máxima de los picos crece casi linealmente con el campo con cierta tendencia hacia la saturación para campos altos. Hay que notar que dichos espectros muestran la presencia de un pico ρ débil superpuesto a la relajación α en el caso de campos bajos, por lo que la respuesta lineal de la I_m se puede atribuir a la carga dipolar presente en el material mediante un mecanismo similar al empleado en el capítulo anterior. A campos más elevados, el pico ρ aparece más desarrollado y es entonces cuando aparece la tendencia a la saturación, atribuible por tanto a una contribución más relevante de la carga de espacio en la descarga. Medidas previas sobre las mismas muestras mediante la técnica del escalón térmico muestran distribuciones de aspecto bastante simétrico, como cabe esperar en distribuciones de carga en las que la contribución dipolar es predominante. En el caso de valores altos del campo de polarización se observa una disminución del valor de la densidad total de carga, que es atribuida a la inyección de portadores desde los electrodos, de manera que el aporte de homocarga produce una compensación de la heterocarga [Vel96].

En electretes polarizados convencionalmente, el área de los picos se incrementa con el tiempo de polarización [Vel96], aunque a las temperaturas de polarización que se emplean, el pico ρ aparece muy poco desarrollado para tiempos de polarización cortos, observándose una mayor contribución del mismo para polarizaciones largas. En cuanto a las medidas de la distribución de carga muestran un perfil simétrico, en el que se observa una disminución de la densidad de carga total con el tiempo de polarización que se explica por la homogeneización de la orientación dipolar con el tiempo de polarización y por la inyección de carga que compensa la heterocarga [Vel96].

Para aislar la contribución de la carga de espacio en PMMA2, N. Vella [Vel94, Vel96] preparó un electrete polarizado convencionalmente a una temperatura superior a la T_{po} del pico ρ, de manera que en la posterior descarga TSDC se observa un pico de carga de espacio bien desarrollado. La medida de la distribución de carga previa a la aplicación del método de limpieza de picos muestra una distribución de carga algo asimétrica en la que se observa algo de inyección anódica. Tras aplicar el método de limpieza de picos con la finalidad de eliminar la contribución del mecanismo que da origen al pico α, en la distribución de carga resultante se puede ver un exceso de carga negativa, que se explica como consecuencia de un proceso de inyección catódica. Finalmente la descarga de esta carga residual, muestra un pico ρ, bien desarrollado, cuya energía de activación fue estimada

en 2.4 eV [Vel96]. Es destacable que el valor encontrado en este caso se corresponde muy aproximadamente con el valor que hemos encontrado para el nivel de atrapamiento con mayor número de trampas, por lo tanto en el caso de un electrete polarizado convencionalmente podemos decir que el valor que se obtiene es el de la componente elemental que contribuye mayoritariamente a la corriente.

En las anteriores secciones hemos visto que la separación de las contribuciones de las diferentes relajaciones también puede realizarse mediante la técnica de polarización por ventanas. El procedimiento desarrollado permite obtener electretes en los que la polarización se debe a un mecanismo de carga de espacio que es poco distribuido en tiempos de relajación y energías de activación. Esto nos va permitir estudiar en esta sección las distribuciones de la carga en electretes polarizados en unas condiciones tales que la polarización de los mismos se debe a carga de espacio, como en los estudios citados, pero a diferencia de estos no sometida a la distribución de niveles de atrapamiento.

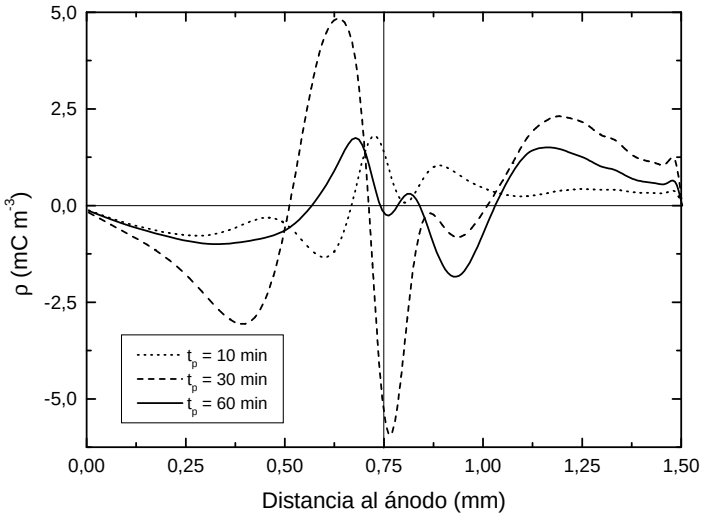


Figura 7.37. Distribución de carga en electretes de PMMA2 polarizados por ventanas de anchura nula a la temperatura de polarización óptima del pico ρ, $T_p = T_{po} = 120\,^o$C. El resto de parámetros de polarización son: $V_p = 4000$ V; t_p indicados en la figura.

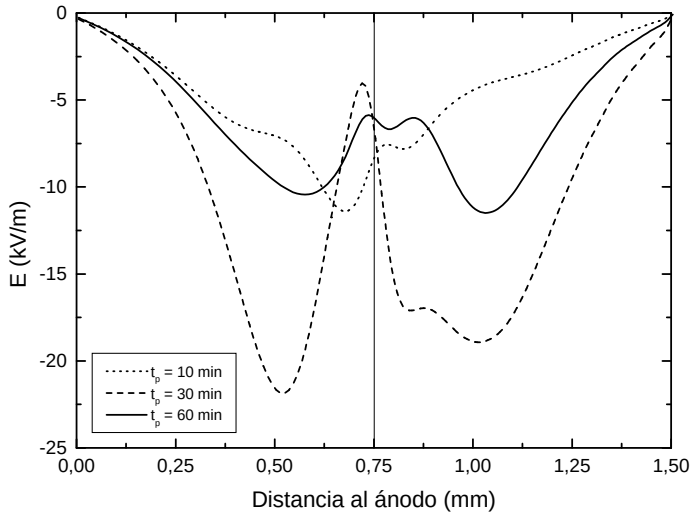


Figura 7.38. Campo eléctrico en electretes de PMMA2 polarizados por ventanas de anchura nula a la temperatura de polarización óptima del pico ρ, $T_p = T_{po} = 120\,^o$C. El resto de parámetros de polarización son: $V_p = 4000$ V; t_p indicados en la figura.

7.6.2 Efecto del tiempo de polarización

Se polarizaron electretes de PMMA2 a la temperatura de polarización óptima del pico ρ ($T_p = T_{po} = 120\,^o$C), y se fijaron todos los parámetros de polarización salvo el tiempo de polarización isoterma, que se utilizó como variable en el estudio. Las distribuciones de carga que se obtuvieron se muestran en la figura 7.37, en la que se puede comprobar que la evolución de la distribución de carga es más compleja que la descrita para electretes polarizados convencionalmente [Jou94, Vel96].

Para el tiempo de polarización más corto de los empleados, $t_p = 10$ min, se ve que se empieza a formar una distribución de carga consistente en heterocarga (negativa en la zona anódica y positiva en la zona catódica), aunque su forma no es tan simple como la observada en el caso de carga de origen dipolar.

Cuando incrementamos el tiempo de polarización, no sólo se incrementa el valor de la densidad de carga, sino que se observa la formación de una distribución que se puede considerar constituida por dos macrodipolos orientados en la dirección del campo, uno en cada mitad de la muestra. Al realizar una polarización más prolongada, la densidad de carga disminuye, lo que puede ser fruto de una homogeneización de la carga acompañada

de inyección de carga en los electrodos, que parece ligeramente más eficaz en el ánodo.

Las distribuciones correspondientes del campo eléctrico residual se muestran en la figura 7.38. El signo negativo del mismo indica que este campo tiene sentido opuesto al de polarización. Se puede observar que tras un crecimiento inicial del valor del campo, éste disminuye coincidiendo con el fenómeno de homogeneización.

7.6.3 Efecto de la tensión de polarización

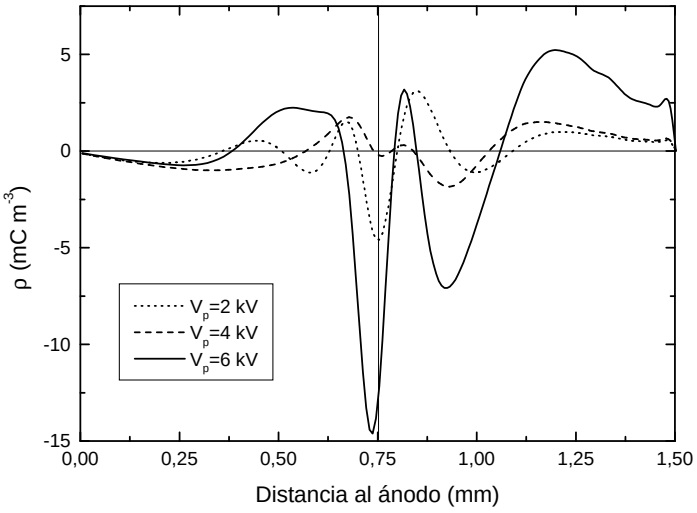


Figura 7.39. Distribución de carga en electretes de PMMA2 polarizados por ventanas de anchura nula a la temperatura de polarización óptima $T_p = T_{po} = 120\,^o$C. El resto de parámetros de polarización son: $t_p = 60$ min; V_p indicados en la figura.

El estudio del efecto del campo lo hemos realizado sobre electretes en los que las condiciones de polarización permitían suponer que la distribución de carga ya había superado el proceso de homogeneización. Las distribuciones obtenidas vuelven a mostrar un aspecto complejo, especialmente en la mitad catódica (figura 7.39), lo que probablemente se deba a que la mayor eficacia de la inyección de carga desde el ánodo provoca una mayor homogeneización de la distribución en dicha región. La diferencia observada entre las mitades anódica y catódica de la distribución de carga, se refleja en las correspondientes distribuciones del campo eléctrico a través de unos valores mucho más elevados del mismo en la mitad catódica (figura 7.40).

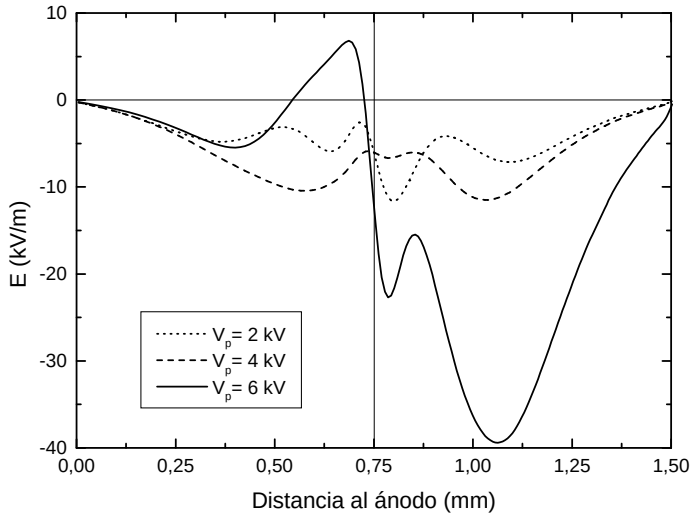


Figura 7.40. Campo eléctrico en electretes de PMMA2 polarizados por ventanas de anchura nula a la temperatura de polarización óptima $T_p = T_{po} = 120\,^oC$. El resto de parámetros de polarización son: $t_p = 60$ min; V_p indicados en la figura.

7.7 Relajación de la carga de espacio en PMMA mediante DEA

El fuerte incremento del módulo de pérdidas que se observa en los materiales poliméricos, a bajas frecuencias y a temperaturas próximas y por encima de la de transición vítrea, da lugar a un pico de la parte imaginaria del módulo eléctrico, M. En el caso del PMMA2, el aspecto de estos picos puede verse en la figura 7.41 (símbolos) [Mac72, Ric98, Mud98]. En el modelo de Coelho este pico se halla asociado a la relajación de un macrodipolo, formado por la carga de espacio y cuya evolución se halla asociada al transporte de carga por conductividad óhmica y por difusión [Coe83]. Este modelo tiene en cuenta que, en el caso de la carga libre, el efecto de los electrodos puede condicionar el comportamiento eléctrico del material. En el modelo de Coelho, el carácter de los electrodos se halla relacionado con el llamado factor de transparencia, γ, que en el límite de valor nulo indica que los electrodos se hallan bloqueados [Coe83]. En el caso de que los electrodos se hallen bloqueados parcialmente este parámetro toma valores no nulos.

El valor de la parte imaginaria del módulo eléctrico del PMMA2 fue ajustado al modelo de Coelho, obteniéndose un buen resultado, tal como se puede ver en la figura 7.41, donde

los valores calculados con el modelo se han representado en trazo continuo. Los valores de los parámetros se encuentran en la tabla 7.8

Los valores calculados del factor de transparencia indican que los electrodos se encuentran parcialmente bloqueados, y que el grado de bloqueo de los mismos se incrementa con la temperatura. En el modelo de Coelho este parámetro es un factor de proporcionalidad entre la concentración de portadores en la región próxima al electrodo y la densidad de corriente a través de éste. Por ello, creemos que no necesariamente el aumento del grado de bloqueo indica un cambio en el comportamiento del electrodo, sino que puede deberse a un aumento de la concentración de portadores junto al electrodo por el incremento de su movilidad con la temperatura como veremos seguidamente.

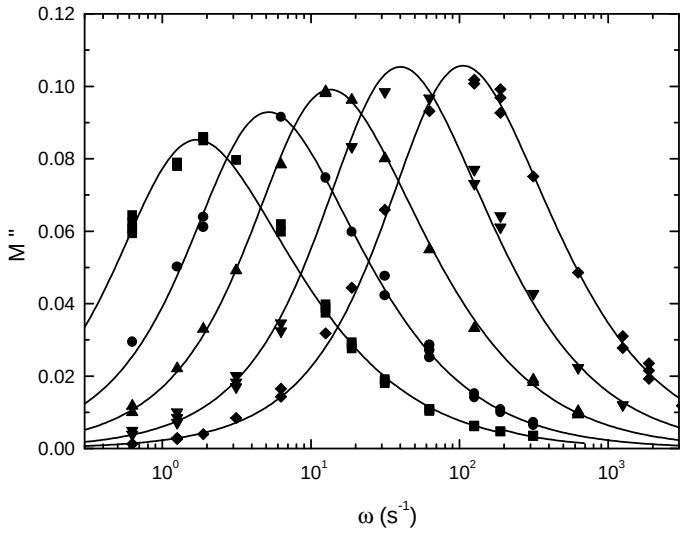


Figura 7.41. Parte imaginaria del módulo eléctrico del PMMA2 frente a la frecuencia para varias temperaturas: ■, 150 °C; •, 160 °C; ▲, 170 °C; ▼, 180 °C; ♦, 190 °C. (Símbolos: datos experimentales. Trazo continuo: valores calculados mediante el modelo de Coelho)

El tiempo de relajación de la carga, que viene dado en este caso por el tiempo de Maxwell $\tau = \varepsilon_0\varepsilon/\sigma$, disminuye con la temperatura (tabla 7.8). Si representamos el tiempo de relajación en un diagrama de Arrhenius (figura 7.42) vemos que está activado térmicamente. Los valores correspondientes del factor preexponencial y de su energía de activación se hallan en la tabla 7.9.

A partir de la definición del tiempo de Maxwell y de los correspondientes valores de la permitividad del medio se obtiene fácilmente el valor de la conductividad para las di-

T (^{o}C)	δ	τ (s)	γ	ε
150	19.25	0.975	68.22	1.01
160	15.23	0.337	17.62	1.17
170	11.71	0.124	32.29	1.03
180	6.60	0.043	13.35	1.15
190	6.56	0.016	12.94	1.17

Tabla 7.8. Parámetros del ajuste de la parte imaginaria de M al modelo de Coelho con electrodos parcialmente bloqueados para las curvas representadas en la figura 7.41.

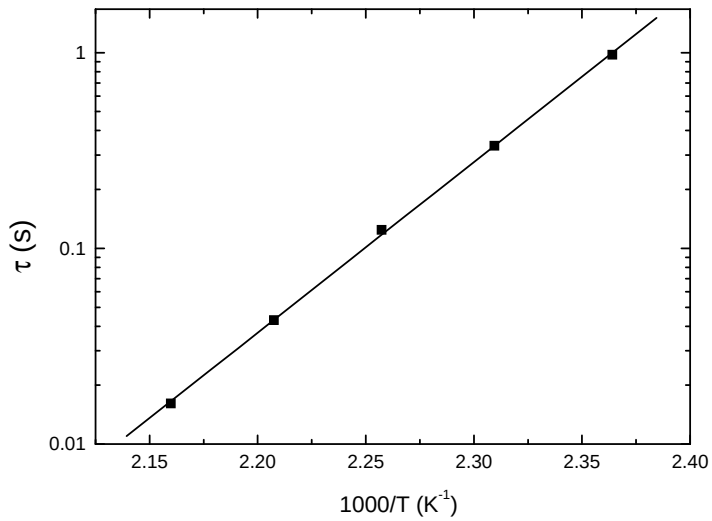


Figura 7.42. Tiempo de relajación dieléctrico frente al inverso de la temperatura en el caso del PMMA2.

Magnitud	Factor preexponencial	Energía de activación
τ	$2.40 \cdot 10^{-21}$ s	1.73 eV
σ	$1.35 \cdot 10^{10}$ $\Omega^{-1}\mathrm{m}^{-1}$	1.77 eV
μ	$1.078 \cdot 10^{25}$ $\frac{m^2}{\mathrm{Vs}}$	2.70 eV

Tabla 7.9. Factores preexponenciales y energías de activación del tiempo de relajación dieléctrico, la conductividad y la movilidad de los portadores del PMMA2.

T (^{o}C)	σ (Ω^{-1}m^{-1})	n_0 (m^{-3})	μ ($\frac{m^2}{sV}$)
150	$9.18 \cdot 10^{-12}$	$7.55 \cdot 10^{14}$	$7.59 \cdot 10^{-8}$
160	$3.12 \cdot 10^{-11}$	$5.62 \cdot 10^{14}$	$3.46 \cdot 10^{-7}$
170	$7.39 \cdot 10^{-11}$	$2.99 \cdot 10^{14}$	$1.54 \cdot 10^{-6}$
180	$2.37 \cdot 10^{-10}$	$1.08 \cdot 10^{14}$	$1.38 \cdot 10^{-5}$
190	$6.43 \cdot 10^{-10}$	$1.11 \cdot 10^{14}$	$3.62 \cdot 10^{-5}$

Tabla 7.10. Valores de la conductividad σ, la densidad de portadores n_0 y su movilidad μ, calculados a partir de los parámetros de la tabla 7.8

ferentes temperaturas (tabla 7.10). Esta conductividad crece con la temperatura y si la representamos en un diagrama de Arrhenius vemos que es activada térmicamente. Su energía de activación y factor preexponencial se hallan en la tabla 7.9. Dado que la conductividad del medio se puede escribir como: $\sigma = n_0 e \mu$, el incremento de la misma puede deberse tanto a un incremento de la movilidad, como a un incremento de la concentración de portadores o, también, a ambas causas a la vez.

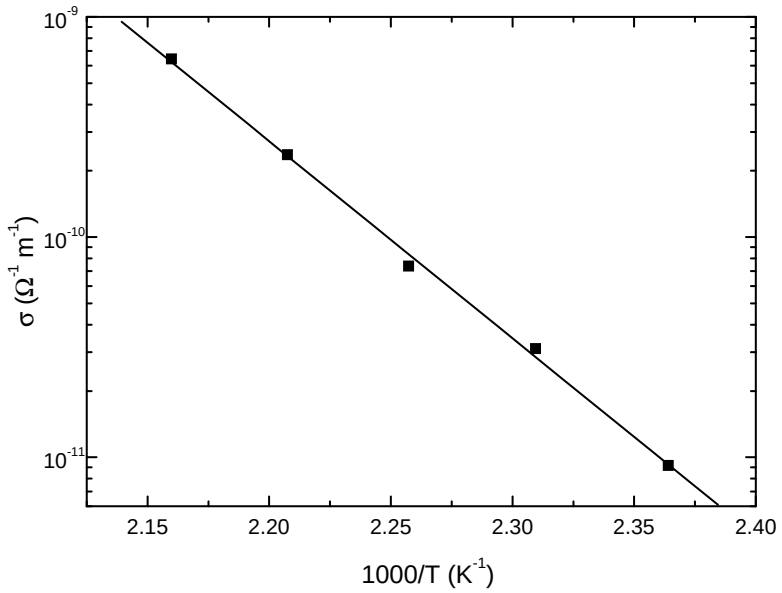


Figura 7.43. Conductividad del PMMA frente al inverso de la temperatura.

El valor de la concentración de portadores puede obtenerse a partir del parámetro

$\delta = d/\lambda_D$ mediante la relación:

$$n_0 = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon k T \delta^2}{e^2 d^2} \tag{7.1}$$

Los valores obtenidos para la concentración de portadores a las diferentes temperaturas se encuentran en la tabla 7.10. El comportamiento de la concentración de portadores no justifica la variación de la conductividad en dos órdenes de magnitud, ya que parece haber un suave descenso de la concentración de portadores disponibles para la conducción con la temperatura. El incremento de la conductividad en unos dos órdenes de magnitud hemos de justificarlo, pues, por un fuerte incremento de la movilidad de los portadores. Si calculamos ésta a partir de la definición de la conductividad dada anteriormente, resultan los valores de la tabla 7.10, que explican el incremento de la conductividad y que al ser representados en un diagrama de Arrhenius (figura 7.44), vemos que se trata de una movilidad activada térmicamente con los valores del factor preexponencial y la energía de activación que aparecen en la tabla 7.9.

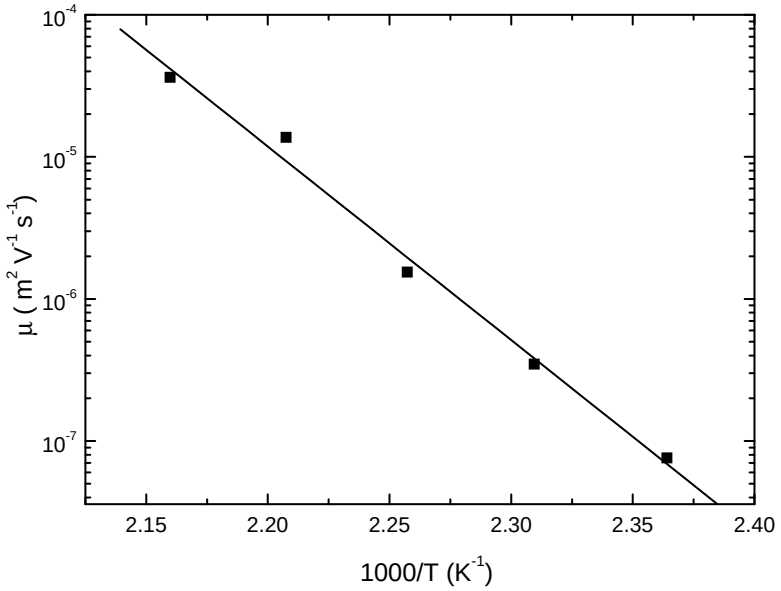


Figura 7.44. Movilidad de los portadores en el PMMA2 frente al inverso de la temperatura.

7.8 Conclusiones

Hemos extendido el método de polarización por ventanas, ampliamente utilizado para el estudio de la estructura de relajaciones polares, al estudio de la relajación de carga de espacio y la determinación de sus parámetros cinéticos. Este método se basa en las consideraciones siguientes:

- Mediante la polarización por ventanas en el intervalo térmico correspondiente a la relajación ρ se forman electretes en los que la carga activada se halla atrapada en trampas correspondientes a un estrecho intervalo de niveles de atrapamiento. La anchura de este intervalo se halla determinada por la anchura de las ventanas de polarización.
- Para la interpretación de los resultados en base a modelos con tiempo de relajación y energía de activación únicos es importante el uso de ventanas de anchura nula.
- El espectro de las componentes elementales de la relajación de carga de espacio permite obtener información cualitativa acerca de la función de distribución de niveles de atrapamiento.

Hemos utilizado el método apuntado para el estudio de la relajación de carga de espacio en el polimetacrilato de metilo y el efecto que tienen sobre ella los parámetros más característicos del proceso de polarización: el tiempo y la temperatura de polarización, así como el campo aplicado. De este estudio podemos destacar los siguientes resultados:

- La corriente de despolarización termoestimulada de electretes formados mediante ventanas de polarización de anchura nula puede describirse mediante el modelo de cinética de orden general con un buen grado de aproximación.
- Hemos podido interpretar la temperatura de polarización óptima del pico de carga de espacio como aquella a la que la carga activada durante el proceso de polarización corresponde a los niveles con mayor número de trampas.
- Se ha establecido una relación simple entre parámetros de forma de la curva de descarga y magnitudes importantes del proceso de relajación: la intensidad de los máximos es una función lineal de la carga inicial atrapada, y la temperatura a la que tienen lugar dichos máximos se halla relacionada con la profundidad de atrapamiento, si bien la relación no es tan sencilla en este caso.
- Se ha obtenido de forma cualitativa la función de distribución de niveles de atrapamiento. En el caso del material PMMA2, esta función presenta un máximo a unos

2.35 eV, y tiene cierta asimetría. Crece suavemente desde los niveles de atrapamiento superficiales y, una vez pasado el máximo, decrece rápidamente hacia unos 2.5 eV.

- El orden cinético de la relajación resulta ser de 1.14 en el PMMA1 y 1.25 en el PMMA2, indicando que en estos materiales el proceso más probable durante la relajación de la carga de espacio es el de recombinación.

- Se ha puesto en evidencia la existencia de una ley de compensación para la relajación de carga de espacio. Es de destacar que en este caso dicha ley se ha obtenido a partir de un modelo con cinética de orden diferente a 1.

- El grado de saturación de la carga de espacio en la muestra para un tiempo de polarización dado es tanto mayor cuanto mayores sean el campo aplicado y la temperatura de polarización. Cuanto mayor es el nivel de saturación alcanzada en las polarizaciones, más definida es la temperatura de polarización óptima.

- La profundidad de atrapamiento de la carga crece con el tiempo de polarización, si bien la temperatura y el campo de polarización influyen en la profundidad de la carga atrapada. En el caso de campos bajos, la profundidad de atrapamiento crece con la temperatura e inicialmente con el campo aplicado. A partir de cierto valor del campo aplicado se observa una disminución de la profundidad de atrapamiento, posiblemente relacionada con un mecanismo de disminución de la barrera de potencial por efecto del campo residual en el material, el cual parece ser más eficaz en las trampas más profundas.

Mediante la técnica del escalón térmico se ha estudiado la distribución de la carga de espacio en electretes polarizados mediante ventanas de anchura nula. En este caso se han observado perfiles de distribución de la carga más complejos que los observados en relajaciones de naturaleza dipolar y que los obtenidos en electretes polarizados convencionalmente, en los que la carga de espacio se ha aislado mediante limpieza de picos. Dentro del marco de las limitaciones de esta técnica experimental, se ha concluido que:

- A tiempos cortos se forma fundamentalmente heterocarga y con el tiempo de polarización se forma una distribución más compleja, formada por dos macrodipolos orientados en la dirección del campo.

- Para campos de polarización altos el campo residual es mucho mayor en la zona catódica, probablemente fruto de una mayor eficacia de la inyección en el ánodo.

Finalmente se ha estudiado las propiedades conductivas del polimetacrilato de metilo, así como el carácter de los electrodos utilizados, mediante el formalismo del módulo

eléctrico. Se ha aplicado el modelo de Coelho en la interpretación de los resultados. Las conclusiones del estudio son:

- La conductividad en el material a las temperaturas estudiadas es de carácter óhmico, siendo la conductividad activada térmicamente.
- Los electrodos están parcialmente bloqueados, observándose un cierto aumento del bloqueo en los mismos con la temperatura.
- La conductividad del material se incrementa en dos órdenes de magnitud en el intervalo de temperaturas estudiado. Este incremento en la conductividad no ha de ser atribuido a un incremento en la concentración de portadores, ya que parecen disminuir ligeramente, sino a un incremento de la movilidad de los mismos, que resulta ser activada térmicamente.

Bibliografía

[Ale83] Alegría, A., Barandiarán, J. M., Colmenero, J., *Phys. Stat. Sol. (B)*, **120**, (1983) 349.

[Ark95] Arkhipov, V. I., Adriaenssens, G. J., *J. Non-Cryst. Solids*, **181**, (1995) 274.

[Ark97] Arkhipov, V. I., Adriaenssens, G. J., *J. Non-Cryst. Solids*, **220**, (1997) 309.

[Bar95] Bartoš, J., Klimová, M., Szőcs, F., *Colloid. Polym. Sci.*, **273**, (1995) 766.

[Bel91] Belana, J., Calaf, J., Cañadas, J. C., Mudarra, M., Menéndez, E., En *Proceedings of the 7th International Symposium on Electrets (ISE7)*, editores Gerhard-Multhaupt, R., Künstler, W., Brehmer, L., Danz, R. (1991), págs. 557–562.

[Bel93] Belana, J., Mudarra, M., Calaf, J., Cañadas, J. C., Menéndez, E., *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **28(2)**, (1993) 287.

[Bel95] Belana, J., Mudarra, M., Colomer, P., Latour, M., *J. Mat. Sci.*, **30**, (1995) 5241.

[Bel98] Belana, J., Cañadas, J. C., Diego, J. A., Mudarra, M., Díaz-Calleja, R., Friedericks, S., Jaïmes, C., Sanchis, M. J., *Polym. Int.*, **46**, (1998) 11.

[Coe83] Coelho, R., *Revue Phys. Appl.*, **18**, (1983) 137.

[Dam98] Damamme, G. (editor), *Electric charge in solid insulators (Proceedings of CSC3 – Tours 1998)* (Société Française du Vide, Paris, 1998).

[Dev97] Devautour, S., Vanderschueren, J., Giuntini, J. C., Henn, F., Zanchetta, J. V., *J. Appl. Phys.*, **82(10)**, (1997) 5057.

[Iba91] Ibar, J. P., *Thermochim. Acta*, **192**, (1991) 91.

[Jou94] Joumha, A., *Influence des matériaux d'electrodes sur les caractéristiques diélectriques des polymères isolants. Aplication aux condensateurs de puissance* (Tesis, Université de Montpellier II, 1994).

[Lac80] Lacabanne, C., Goyaud, P., Boyer, R. F., *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **18**, (1980) 277.

[Lac94] Lacabanne, C., Lamure, A., Teyssedre, G., Bernes, A., Mourgues, M., *J. Non-Cryst. Sol.*, **172–174**, (1994) 884.

[Mac72] Macedo, P. B., Moynihan, C. T., Bose, R., *Phys. Chem. Glasses*, **13**, (1972) 171.

[McC84] McCrum, N. G., *Polymer*, **25**, (1984) 299.

[MR97] Moura Ramos, J. J., Mano, J. F., Sauer, B. B., *Polymer*, **38(5)**, (1997) 1081.

[Mud98] Mudarra, M., Belana, J., Díaz-Calleja, R., Cañadas, J. C., Diego, J. A., Sellarès, J., Sanchis, M. J., En Damamme [Dam98], (págs. 604–607).

[Not98] Notingher, Jr., P., Toureille, A., En Damamme [Dam98], (págs. 205–209).

[Ric98] Richert, R., Wagner, H., *Solid State Ionics*, **105**, (1998) 167.

[Sau92] Sauer, B. B., Avrakian, P., *Polym.*, **33(24)**, (1992) 5128.

[Sol74] Solunov, H., Vassilev, T., *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **12**, (1974) 1273.

[Sol77] Solunov, C. A., Ponevsky, C. S., *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **15**, (1977) 969.

[Tey95] Teyssedre, G., Lacabanne, C., *J. Phys. D*, **28**, (1995) 1478.

[Van74a] Vanderschueren, J., En *Electrets. Charge Storage and Transport in Dielectrics*, editor Perlman, M. M. (Electrochemical Soc., NJ, USA, 1974).

[Van74b] Vanderschueren, J., *L'effect thermoélectret et des phénomènes de relaxation dans les polymères à état solide* (Tesis, Universitéde Liège, 1974).

[Van79] Vanderschueren, J., Gasiot, J., *Field–Induced Thermally Stimulated Currents*, capítulo 4. Topics in Applied Physics 37 (Springer Verlag, Berlín, 1979), (págs. 135–224).

[Vel94] Vella, N., Joumha, A., Toureille, A., En *Proceedings of the 8th International Symposium on Electrets (ISE8)*, editores Lewiner, J., Morisseau, D., Alquié, C. (IEEE Service Center, Piscataway, NJ, USA, 1994), pág. 230.

[Vel96] Vella, N., *Etude de la nature et de l'origine des charges d'espace dans les polymères soumis a de forts champs électriques* (Tesis, Institut National Polytechnique de Toulouse, 1996).

[VT75] Van Turnhout, J., *Thermally stimulated discharge of polymer electrets* (Tesis, Centraal Laboratorium TNO, Delft, 1975).

[VT80] Van Turnhout, J., *Thermally stimulated discharge of electrets*, capítulo 3. Topics in Applied Physics 33 (Springer Verlag, Berlín, 1980), (págs. 81–216).

Capítulo 8

La relajación de carga de espacio en las polieterimidas

8.1 Introducción

La polieterimida es una resina termoplástica amorfa [Eas93] sintetizada a principios de los años 70 en el centro de investigación y desarrollo de la *General Electric*. Sus buenas propiedades mecánicas y eléctricas la convierten en un material de gran interés en aplicaciones industriales. En una serie de publicaciones recientes se ha realizado un amplio estudio de las propiedades eléctricas de este material en las dos variedades comerciales utilizadas en este trabajo, Ultem 1000 y Ultem 5000. Estas publicaciones se recogen en un número monográfico de la revista *Polymer International* dedicado al trabajo de la red europea ARPEGE [ARP98], siendo este capítulo una parte de nuestras contribuciones dentro de este grupo.

En este capítulo se pretende caracterizar mediante la técnica TSDC los procesos de relajación del Ultem 1000, comparando los resultados obtenidos con los de análisis dieléctrico convencional (DEA). Seguidamente se comparan los resultados en el rango de temperaturas de las relajaciones α y ρ con los obtenidos en el caso del Ultem 5000. Finalmente estudiaremos el proceso de relajación de la carga de espacio en estas polieterimidas a partir de la contribución de la conductividad en las medidas de DEA. La explicación la basaremos en el modelo de Coelho bajo el formalismo del módulo eléctrico [Coe83, DC98, Mud98].

8.2 Medidas TDSC sobre Ultem 1000

8.2.1 Electretes formados mediante polarización convencional

Se realizaron varias descargas de electretes polarizados convencionalmente con el fin de comparar sus espectros con los espectros que resultan de las medidas de DEA. La parte imaginaria de la permitividad muestra tres relajaciones en el intervalo de temperaturas comprendido entre -150 y $250\,^{o}$C (figura 8.1). En torno a la temperatura de transición vítrea se observa el pico α superpuesto a un fuerte incremento de los valores del factor de pérdidas. A temperaturas más bajas aparece el pico β, que en este material se extiende sobre un amplio intervalo de temperaturas. Finalmente centrado a unos $-100\,^{o}$C encontramos el pico γ. Las medidas del módulo de pérdidas mecánicas presentan un aspecto muy similar al que se muestra en la figura 8.1 para el factor de pérdidas dieléctricas [DC98].

La figura 8.2 muestra el espectro TSDC en el intervalo de temperaturas entre -150 y $225\,^{o}$C. En ella se observa, a una temperatura de unos $-120\,^{o}$C, el pico correspondiente a la relajación γ. En el intervalo comprendido entre -100 y $200\,^{o}$C, el correspondiente a la relajación β, se observan dos picos. A partir de los $200\,^{o}$C se observa una corriente creciente que se debe a la relajación α de este material. Este punto se confirma por la descarga de la figura 8.3, la cual comprende el intervalo de temperatura entre -50

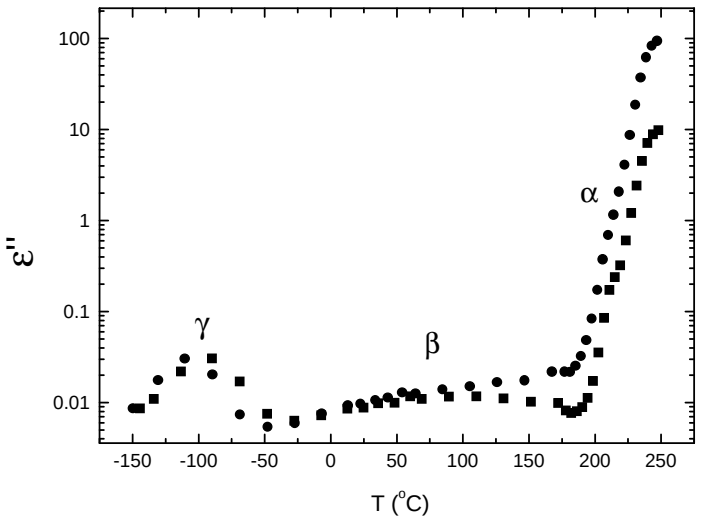


Figura 8.1. Parte imaginaria de la permitividad del Ultem 1000 a 10 Hz (■) y 1 Hz (•)

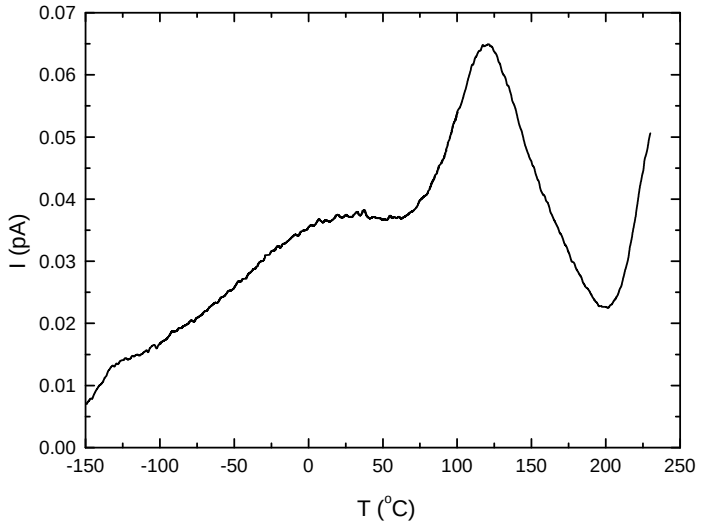


Figura 8.2. Descarga TSDC de un electrete de Ultem 1000 polarizado convencionalmente. Parámetros de polarización: $E_p = 10$ kV/cm; $T_p = 100\,^oC$; $t_p = 15$ min; $T_f = -150\,^oC$; $t_{dep} = 5$ min; $\beta = 7\,^oC$/min

y 250 ^{o}C, y muestra a unos 220 ^{o}C la relajación α asociada a la transición vítrea del material y a temperaturas ligeramente superiores el pico ρ que no se observa en medidas de DEA. La ampliación del intervalo de temperaturas de la relajación β que se muestra en la figura 8.3 muestra nuevamente la existencia de dos picos.

De esta descripción se desprende que hay una clara correspondencia entre las medidas dieléctricas convencionales y las medidas de corrientes de despolarización termoestimulada, si bien, debido a la baja frecuencia equivalente de estas últimas se obtiene más resolución de la estructura de las relajaciones. En efecto, en el caso de la relajación β, que en medidas dieléctricas convencionales y en medidas de relajación mecánica se manifiesta como un pico muy ancho, la técnica TSDC permite distinguir la presencia de dos picos, lo que es indicativo de que dicha relajación presenta una estructura fina. Por otro lado, en las medidas de corrientes de despolarización termoestimulada se observa un pico adicional, el pico ρ, asociado a la relajación de la carga de espacio en el material.

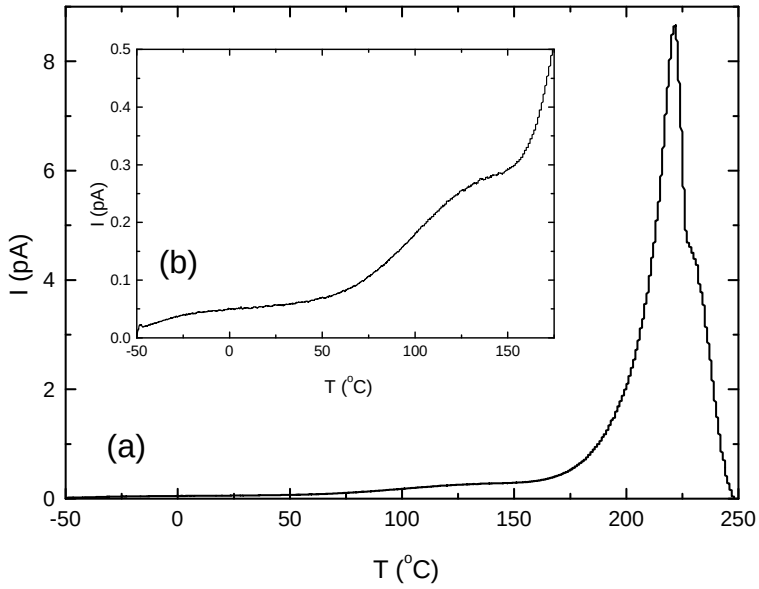


Figura 8.3. (a) Descarga TSDC de un electrete de Ultem 1000 polarizado convencionalmente. Parámetros de polarización: E_p = 10 kV/cm; T_P = 220 ^{o}C; t_p = 15 min; T_f = −50 ^{o}C; t_{dep} = 5 min; β = 7 ^{o}C/min. (b) Detalle del intervalo de temperaturas correspondiente a la relajación β en (a)

8.2.2 Electretes formados mediante polarización por ventanas

La descarga de electretes polarizados convencionalmente da lugar a espectros TSDC en los que los procesos de relajación distintos, pero con tiempos de relajación similares pueden aparecer superpuestos en un único pico. Esto se debe al efecto del campo eléctrico aplicado durante el enfriamiento que activa mecanismos distintos del activado a la temperatura de polarización. Por ello, hemos realizado un estudio de la estructura de las diferentes relajaciones utilizando el método de polarización por ventanas con la finalidad de resolver la estructura de las relajaciones observadas en el espectro completo, ya que mediante este método se activan únicamente los mecanismos de polarización susceptibles de activarse a la temperatura de polarización.

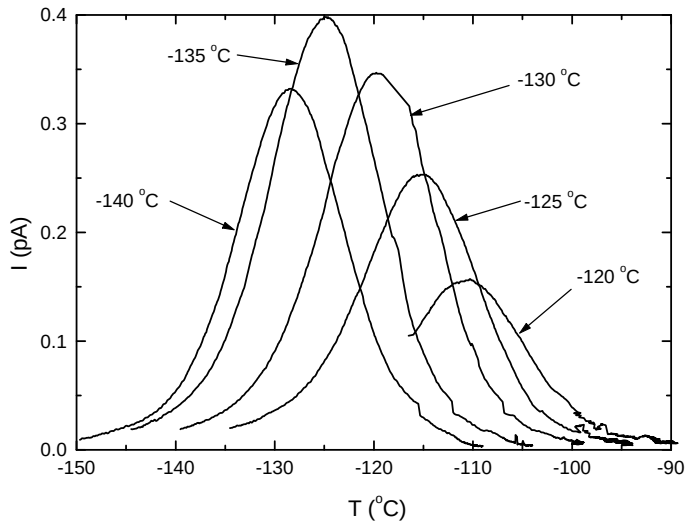


Figura 8.4. (a) Descarga TSDC de electretes de Ultem 1000 polarizados por ventanas. Parámetros de polarización: $E_p = 20$ kV/cm; T_p indicada en la figura; $t_p = 15$ min; $t_{dep} = 10$ min; $\beta = 7\,^o$C/min.

En la figura 8.4 se muestra el espectro TSDC obtenido a partir de electretes formados mediante ventanas de polarización de anchura nula en el intervalo de temperaturas de polarización en el que se activa la relajación γ. La temperatura de los máximos del pico varía con la temperatura de polarización, indicando que se trata de una relajación distribuida con una temperatura de polarización óptima de unos $-135\,^o$C. La relajación γ se ha atribuido al agua absorbida en el material, ya que el pico disminuye notablemente en medidas dieléctricas convencionales en el caso de muestras que habían sido secadas previamente [DC98]. A pesar de que la solubilidad del agua en este material es baja, hay

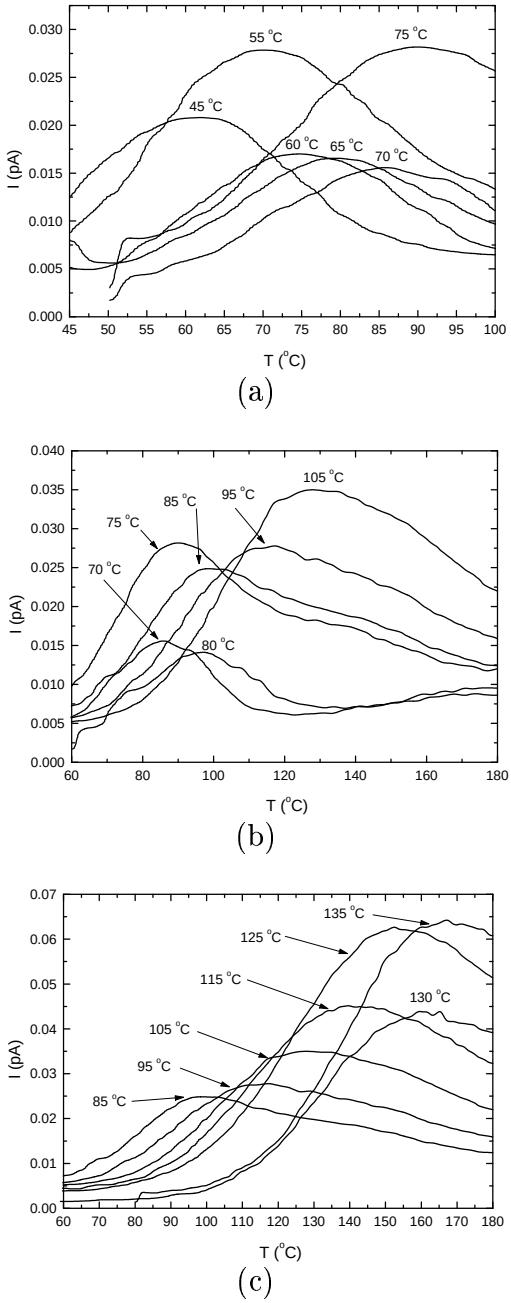


Figura 8.5. Descarga TSDC de electretes de Ultem 1000 polarizados por ventanas mostrando la estructura de las relajaciones: (a) β_3; (b) β_2; (c) β_1. Parámetros de polarización: $E_p = 20$ kV/cm; T_p indicada en la figura; $t_p = 15$ min; $t_{dep} = 3$ min; $\beta = 7\,^o$C/min.

una pequeña cantidad de agua que afecta a sus propiedades eléctricas [Oka92].

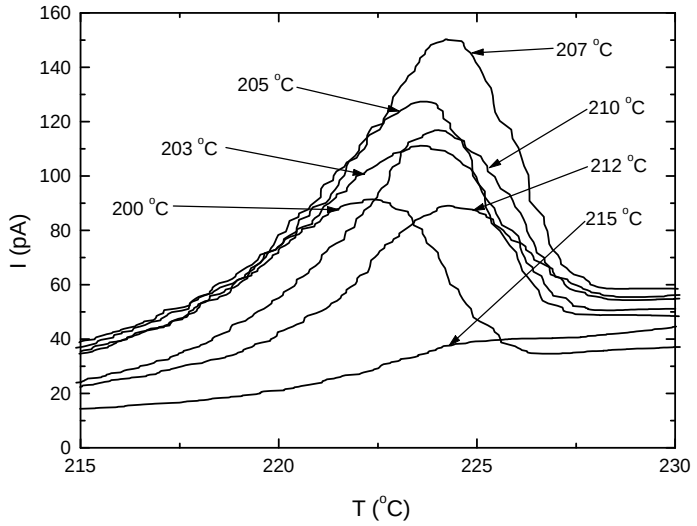


Figura 8.6. Descarga TSDC de electretes de Ultem 1000 polarizados por ventanas de anchura nula en el intervalo de la relajación α. Parámetros de polarización: E_p = 10 kV/cm; T_p indicada en la figura; t_p = 15 min; t_{dep} = 10 min; β = 2.5 ^{o}C/min.

En el intervalo de temperaturas sobre el que se observa la relajación β, tanto en medidas DEA como en corrientes termoestimuladas, se pueden apreciar tres picos y, consecuentemente, tres temperaturas de polarización óptima como muestran las figuras 8.5-a, 8.5-b y 8.5-c. Como estos picos abarcan el intervalo correspondiente a la relajación β, los hemos denominado β_1, β_2 y β_3 en el sentido de temperatura decreciente. De esta manera vemos que mediante la técnica de polarización por ventanas se incrementa aún más el poder de resolución de la técnica TSDC, alcanzando unos niveles no comparables con los de ninguna otra de las técnicas de análisis dieléctrico.

Entendemos que la existencia de estas tres temperaturas de polarización óptima se halla asociada a tres mecanismos de relajación diferenciados a nivel molecular. La naturaleza de los movimientos moleculares asociados a las relajaciones subvítreas de los polímeros no es aún completamente conocida [Van77, Col87, Sau93, Cor97]. Generalmente se acepta que estas relajaciones se originan bien por movimientos de grupos laterales, o bien por movimientos de libración de los grupos laterales acoplados con movimientos locales de los segmentos de la cadena principal. En el caso de polímeros sin cadenas laterales, estas relajaciones pueden ser el resultado de movimientos de segmentos cortos de la cadena principal.

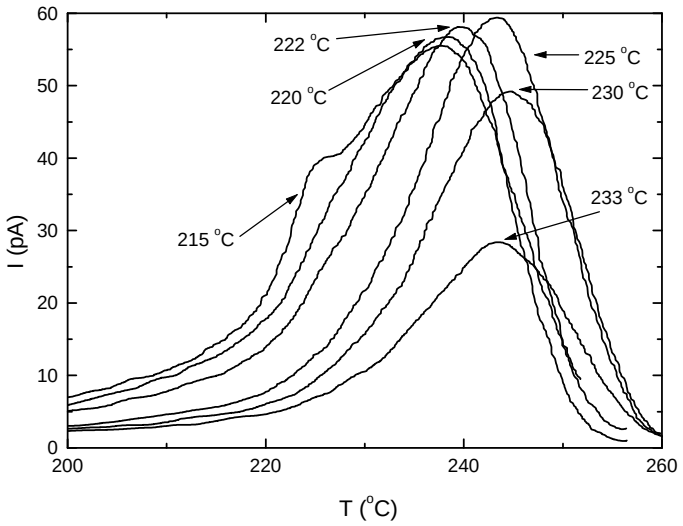


Figura 8.7. Descarga TSDC de electretes de Ultem 1000 polarizados por ventanas de anchura nula en el intervalo de la relajación ρ. Parámetros de polarización: $E_p = 10$ kV/cm; T_p indicada en la figura; $t_p = 15$ min; $t_{dep} = 10$ min; $\beta = 2.5\,^o$C/min.

El origen molecular de las relajaciones secundarias ha sido estudiado para varios compuestos basados en el bisfenol A, como el policarbonato de bisfenol A, aunque en el caso del PEI ha sido poco tratado [DC98]. Como ambos compuestos contienen la misma unidad de bisfenol A, puede suponerse que algunos aspectos de su comportamiento estructural serán parecidos. En general, el movimiento independiente de un grupo respecto de otro en la cadena no es fácil, excepto en el caso del metilo del grupo isopropilideno. De todas formas, la rotación del grupo metilo sobre su eje C_3 juega un papel secundario en los procesos de relajación, debido a que la rotación no requiere volumen adicional y al pequeño momento dipolar del grupo alquilo. En el caso del grupo fenileno se puede esperar una contribución mayor [DC98].

La descomposición de la relajación α en sus componentes elementales por ventanas de polarización de anchura nula se muestra en la figura 8.6. Dicha relajación tiene su temperatura de polarización óptima a aproximadamente $207\,^o$C. Como se puede ver en la figura, el pico ρ emerge antes del agotamiento total de la corriente que da lugar a la despolarización del pico α, produciéndose un solapamiento entre ambas relajaciones. En el caso de $T_p = 215\,^o$C, el pico α aparece como una suave ondulación sobre la corriente de fondo que dará lugar al pico ρ.

La afirmación anterior se puede comprobar en la figura 8.7 en la que se presenta la descomposición de la relajación ρ en sus componentes. La curva de descarga correspondiente a $T_p = 215\,^oC$ es la misma que la de la figura anterior, mostrándose el grado de solapamiento entre ambas relajaciones. En el caso de este pico la temperatura de polarización óptima se puede estimar en unos $225\,^oC$.

Un resumen de las relajaciones observadas, sus temperaturas de polarización óptima y las temperaturas a las que se observan los máximos de corriente correspondientes se muestran en la tabla 8.1.

Relajación	T_{po} (^oC)	T_m (^oC)
γ	-135	-123
β_3	55	70
β_2	75	90
β_1	125	152
α	207	225
ρ	225	244

Tabla 8.1. Temperaturas de polarización óptima, T_{po}, y temperaturas de los máximos, T_m, para las relajaciones presentes en el espectro TSDC del Ultem 1000

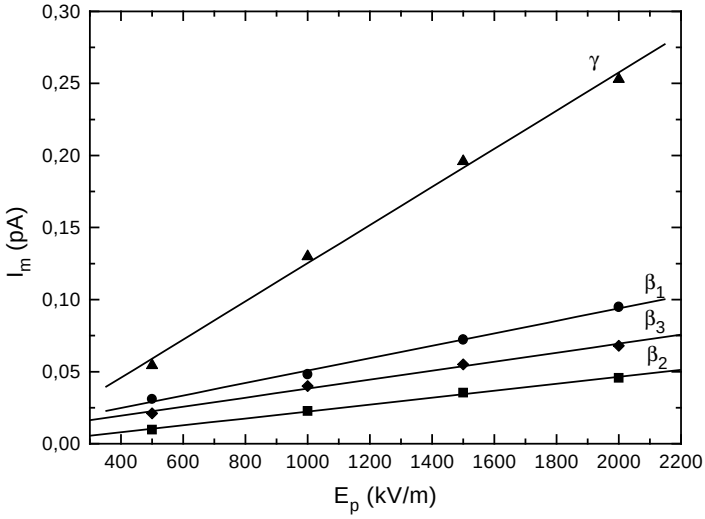
8.2.3 Efecto del campo de polarización

Dependencia de I_m con el campo de polarización

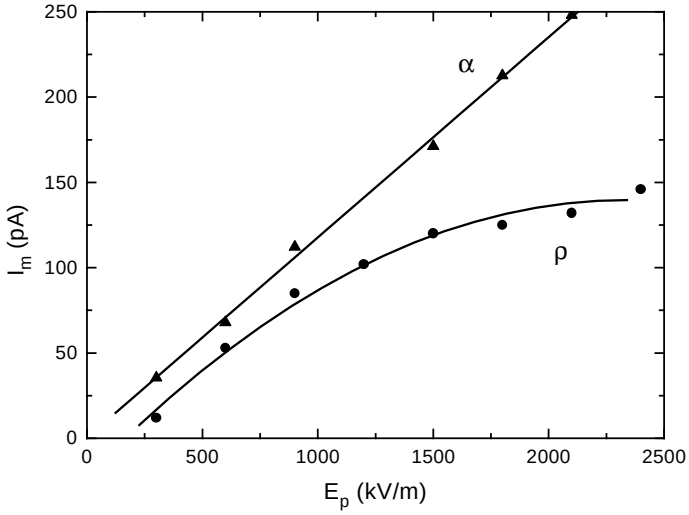
Se ha estudiado el efecto del campo de polarización sobre los picos observados. En este estudio, las polarizaciones se efectuaron a las correspondientes temperaturas de polarización óptima (tabla 8.1). Los resultados se muestran en las figuras 8.8-a y 8.8-b. En el caso de las relajaciones γ, β_1, β_2, β_3 y α se observa una dependencia lineal clara. Este comportamiento, unido al hecho de que estas relajaciones se observan también en las medidas de análisis dieléctrico convencional, hace que su origen se pueda atribuir a un mecanismo uniforme, probablemente de origen dipolar. En el caso de la relajación ρ se observa un comportamiento no lineal, atribuido generalmente a procesos de relajación de carga libre [Bel91, Bel93, Bel98a].

Efecto del campo en la relajación de carga de espacio

En el caso de la relajación de carga de espacio se polarizaron muestras de Ultem 1000 mediante ventanas térmicas de anchura nula a la $T_{po}(\rho)$, aplicando tensiones de polarización



(a)



(b)

Figura 8.8. Intensidad máxima de los picos (a) γ, β_1, β_2, β_3 y (b) α y ρ en función del campo eléctrico aplicado durante la polarización.

comprendidas entre 300 V y 2400 V y manteniendo el resto de parámetros de polarización constantes. Las descargas resultantes pueden verse en la figura 8.9. Los parámetros que caracterizan a las descargas se muestran en las tablas 8.2 y 8.3. Los valores de la tabla 8.3 se han obtenido mediante ajuste al modelo de cinética de orden general. La calidad del ajuste se puede valorar en la figura 8.10. Se puede comprobar que la curva calculada se ajusta bien a la experimental, observándose las mayores diferencias en la cola de baja temperatura, debido probablemente a la transición vítrea, la cual tiene lugar a estas temperaturas [Bel98b].

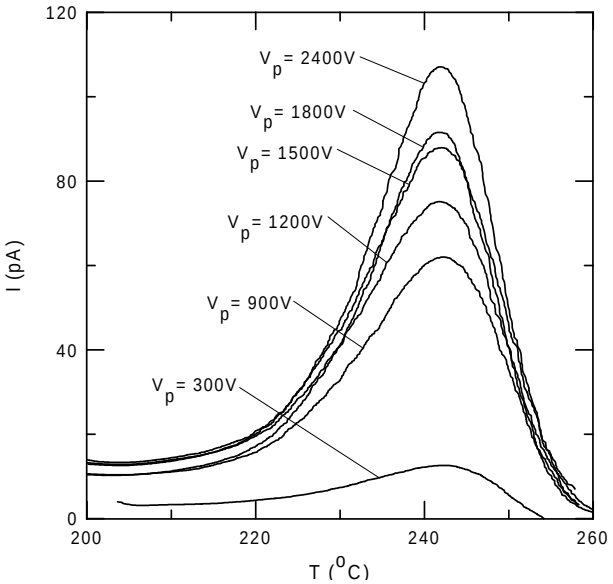


Figura 8.9. Descargas TSDC de electretes de Ultem 1000 polarizados por ventanas térmicas de anchura nula a la temperatura de polarización óptima de la relajación de carga de espacio. Condiciones de polarización: $T_p = 225\,^oC$, $t_p = 90\,min$, V_p indicadas en la figura.

V_p (V)	Area (nC)	I_m (pA)	T_m (^oC)
300	7.97	12.6	242.6
900	28.7	62.0	242.3
1200	36.5	75.2	241.9
1500	49.4	87.9	242.0
1800	45.2	91.6	241.9
2400	36.4	107.1	242.0

Tabla 8.2. Parámetros que caracterizan las curvas de descarga TSDC de electretes de Ultem 1000 polarizados mediante ventanas de anchura nula a la T_{po} del pico ρ para diferentes campos aplicados.

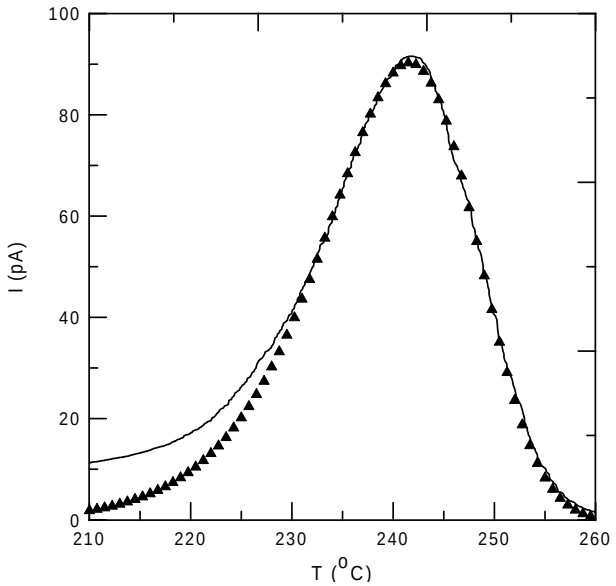


Figura 8.10. Comparación de la descarga TSDC correspondiente a la curva obtenida para $V_p = 1800\,\mathrm{V}$ de la figura 8.9.

V_p (V)	q_0 (nC)	s_0 (s^{-1})	E_a (eV)	b	n_0 (m^{-3})
300	7.53	$4.33 \cdot 10^{21}$	2.44	1.02	$8.55 \cdot 10^{17}$
900	36.1	$3.19 \cdot 10^{22}$	2.53	1.05	$4.09 \cdot 10^{18}$
1200	43.4	$4.62 \cdot 10^{22}$	2.55	1.03	$4.92 \cdot 10^{18}$
1500	48.1	$1.39 \cdot 10^{24}$	2.70	1.08	$5.46 \cdot 10^{18}$
1800	44.6	$3.17 \cdot 10^{28}$	3.24	1.14	$5.06 \cdot 10^{18}$
2400	52.2	$5.79 \cdot 10^{28}$	3.16	1.09	$5.92 \cdot 10^{18}$

Tabla 8.3. Parámetros del ajuste de las descargas TSDC de electretes de Ultem 1000 polarizados por ventanas de anchura nula a T_{po} del pico ρ. La densidad de estados, n_0, se ha calculado a partir de q_0, la carga inicial atrapada y la geometría de la muestra según se explica en el texto.

En el espectro de la figura 8.7 se vio que las áreas de las curvas correspondientes a las temperaturas de polarización por debajo de la T_{po} varían suavemente, mientras que las correspondientes a los valores superiores disminuyen bruscamente con la temperatura de polarización. Si seguimos los criterios desarrollados en el capítulo dedicado al estudio de la carga de espacio en el PMMA, podemos considerar que la función de distribución de de las trampas crece suavemente hasta alcanzar un valor máximo a cierta profundidad de atrapamiento. A profundidades mayores el número de estados disponibles disminuye de una manera más brusca, de una manera análoga al caso del polimetacrilato de metilo. La densidad de trampas llenas, n_0, que aparece en la tabla8.3 se ha calculado mediante la expresión $n_0 = q_0/(e\ \pi\ r^2\ d)$ en la que r es el radio de los electrodos y d el espesor de la muestra. Hemos supuesto además que la carga atrapada es de naturaleza electrónica.

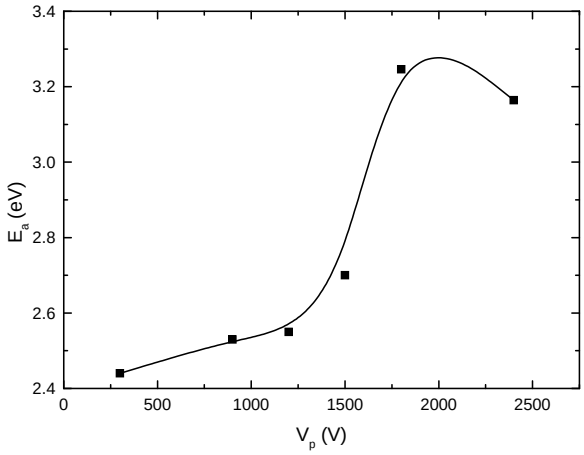


Figura 8.11. Profundidad de atrapamiento, E_a, de la carga en función del potencial aplicado durante la polarización para los picos de la figura 8.9.

En la tabla 8.3 y en la figura 8.11 vemos que la profundidad de atrapamiento crece con el campo aplicado de una manera suave inicialmente, para sufrir un fuerte incremento en torno a los 1500 V. A $V_p \approx 1800$ V se encontraría la máxima profundidad, para el tiempo y la temperatura de polarización utilizadas, y a campos superiores parece disminuir de manera suave ya que un incremento del 33% en el valor del campo origina una leve disminución de la profundidad de atrapamiento. Este comportamiento es análogo al que se observó en el caso del PMMA (figura 7.21).

Hemos comprobado también que en este material existe una correlación lineal entre la intensidad máxima de los picos de descarga y la carga atrapada inicialmente (figura 8.12). Finalmente hemos constatado que, como en el caso del PMMA, se produce también el

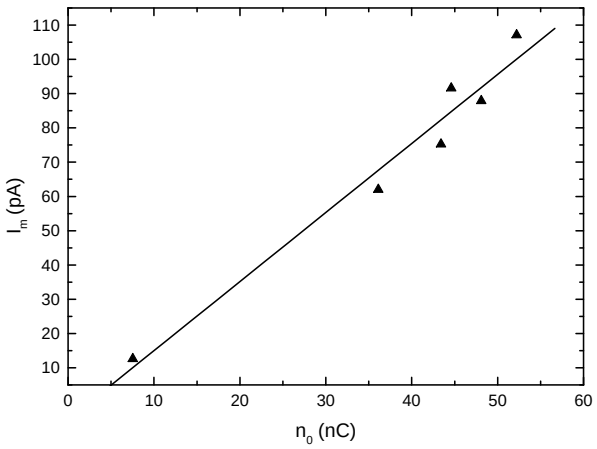


Figura 8.12. Intensidad máxima de los picos en función de la carga inicial atrapada para los picos de la figura 8.9.

fenómeno de compensación en la relajación ρ del Ultem 1000 (figura 8.13). Los valores de los parámetros de compensación encontrados son: $\tau_c = 2.35$ s y $T_c = 284.3\,^o$C.

8.2.4 Medidas TSDC en circuito abierto

Para confirmar el origen del pico ρ, se realizaron medidas de corrientes termoestimuladas sobre muestras metalizadas por una cara, cargadas mediante corona y despolarizadas en circuito abierto. En la figura 8.14 se muestran algunos de los resultados.

Las descargas que se presentan corresponden a dos electretes polarizados a $T_p = 200\,^o$C. En un caso se utilizó un campo bajo durante un tiempo de polarización relativamente largo (curva a), y en el otro un campo más elevado pero durante un tiempo de polarización más corto (curva b). Se puede observar en ambas descargas la presencia del pico α, con carácter heteropolar y cuyo máximo aparece a $T_m \approx 223\,^o$C. En el intervalo de temperaturas donde aparece el pico ρ se observa un pico heteropolar en el caso de campos bajos y tiempos largos, mientras que para campos más altos y tiempos de polarización más cortos toma carácter homopolar. Krause, Yang y Sessler han realizado medidas sobre muestras polarizadas a temperatura ambiente mediante corona, en las que, si bien muestran el comportamiento global del pico ρ es parecido, aparece a temperaturas ligeramente más bajas [Kra98].

El cambio de signo de la corriente en el caso del pico ρ se puede explicar bajo la

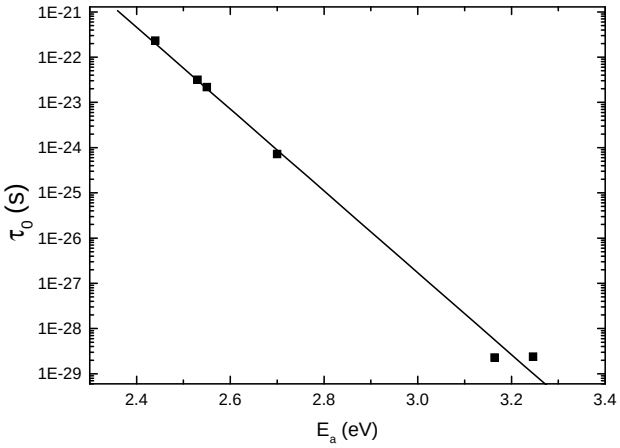


Figura 8.13. Los valores del factor preexponencial del tiempo de relajación, $\tau_0 = 1/s_0$ y la energía de activación calculados para el pico ρ (tabla 8.3) siguen la ley de compensación. Los parámetros de compensación encontrados son: $\tau_c = 2.35$ s y $T_c = 284.3\,^oC$.

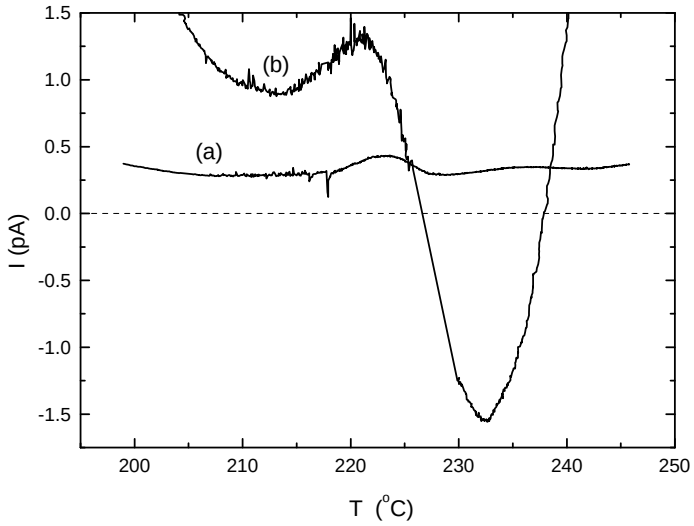


Figura 8.14. Descarga TSDC de electretes de Ultem 1000 cargados en corona y despolarizados en circuito abierto. Parámetros de polarización: $T_p = 200\,^oC$; $T_f = 200\,^oC$; $\beta = 2.5\,^oC/min$. (a)$V_p = 800$ V, $t_p = 1$ h; (b) $V_p = 2500$ V, $t_p = 15$ min.

hipótesis de que este pico es debido a la relajación de carga libre, ya que en un electrete polarizado por una sola cara existe la posibilidad de formar distribuciones de carga libre superficial y de volumen. La carga superficial, que se origina mediante la carga por corona, tiene signo homopolar y da lugar a una corriente homopolar durante la descarga. Por otro lado, la carga de volumen da lugar a una corriente heteropolar durante la descarga.

La carga mediante corona se produce en tiempos relativamente breves, pero requiere campos relativamente elevados. Así, en la curva b de la figura 8.14 se observa una descarga en la que predomina la carga libre superficial, mientras que en la curva a de la misma figura, se observa una descarga en la que la contribución mayoritaria se debe a la carga libre en el volumen del material, ya que en este caso el campo aplicado fue relativamente bajo, con lo que la carga en corona es menos eficaz, y el tiempo de polarización suficientemente largo para que la distribución de carga de volumen predomine.

La energía de activación del pico homopolar fue calculada mediante el procedimiento de ajuste del pico al modelo de cinética de orden general. En la figura 8.15 se muestra el resultado del proceso de ajuste de la curva. A pesar de que el tiempo de polarización utilizado es muy corto, se detectó la presencia del pico α en la parte de baja temperatura y también una corriente de fondo, heteropolar, a altas temperaturas. Por este motivo el ajuste se realizó en el entorno del máximo del pico, tal como se muestra en trazo continuo en la figura 8.15.

El valor de la energía de activación obtenido es de 2.37 eV, el cual es consecuente con el obtenido en el caso de la relajación de la carga de volumen. El orden cinético que resulta del ajuste, b=1.08, también concuerda con el valor obtenido para la carga volúmica, lo que confirma que la recombinación es el mecanismo más probable en el proceso de relajación de la carga en esta variedad de polieterimida.

8.2.5 Energías de activación de las relajaciones

Las energías de activación de las relajaciones de naturaleza dipolar se han calculado empleando el método de Bucci, mientras que para la relajación de carga libre se utilizó el método de ajuste de la curva de descarga a la ecuación cinética de orden general. Los valores calculados se obtuvieron para las temperaturas de polarización óptima de cada uno de los picos (tabla 8.4).

Estos valores pueden compararse con los obtenidos de medidas de DMTA y DEA que aparecen en la tabla 8.5 [DC98]. En el caso de las relajaciones γ y β, los valores fueron obtenidos a partir de la representación del logaritmo de la frecuencia a la que aparece el máximo de los respectivos picos con el inverso de la temperatura y ajustando los valores

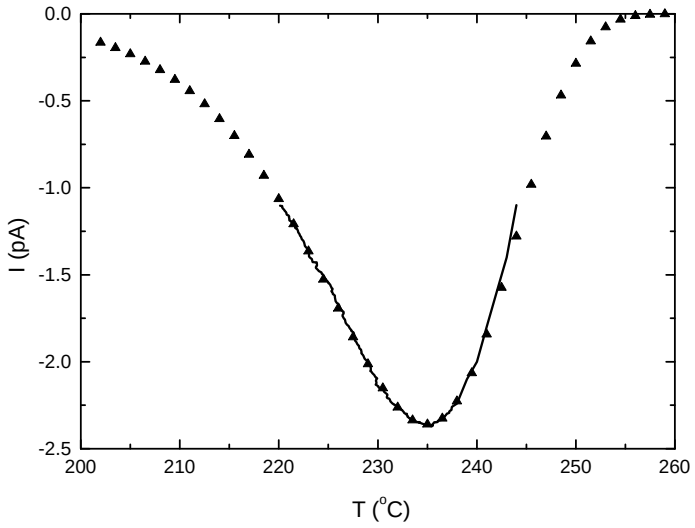


Figura 8.15. Descarga TSDC de un electrete de Ultem 1000 cargado en corona y despolarizado en circuito abierto. Parámetros de polarización: $T_p = 210\,^oC$; $T_f = 210\,^oC$; $\beta = 2.5\,^oC/min$ $V_p = 3500$ V, $t_p = 5$ s. En trazo continuo la curva experimental. Los símbolos corresponden a los valores calculados.

Relajación	E_a (eV)
γ	0.36
β_3	0.55
β_2	0.60
β_1	0.61
α	1.20
ρ	2.67

Tabla 8.4. Energías de activación de las relajaciones del Ultem 1000 a sus correspondientes T_{po}.

a una ecuación de Arrhenius

$$\ln f = \ln f_0 - \frac{E_a}{kT} \tag{8.1}$$

En el caso de la relajación α se sustrajo la contribución de la conductividad [DC98] y se utilizó la ecuación de Williams-Landel-Ferry

$$\ln a_T = A - \frac{B}{T - T_\infty} \tag{8.2}$$

En esta ecuación $a_T = f/f_0$, f es la frecuencia a la que tiene lugar el máximo del pico y f_0 es una frecuencia de referencia (en este caso $f_0 = 1$ Hz). El parámetro T_∞ es de carácter empírico, y generalmente toma un valor próximo a $T_g - 50$. La determinación de este parámetro se hace de manera que la representación de $\ln a_T$ frente a $1/(T - T_\infty)$ se ajuste lo mejor posible a una línea recta. La energía de activación se calcula finalmente como:

$$E_a = kB\left(\frac{T}{T - T_\infty}\right)^2 \tag{8.3}$$

Relajación	E_a (eV)	
	DMTA	DEA
γ	0.49	0.43
β	2.19	1.69
α	7.31	7.28

Tabla 8.5. Energías de activación de las relajaciones del Ultem 1000 calculadas mediante DMTA y DEA según se explica en el texto. Para la relajación α, el cálculo se realizó a $T = 225\,^oC$ con $T_\infty = 140\,^oC$ (para DMTA) y $T_\infty = 167\,^oC$ (para DMA) [DC98].

Los datos obtenidos mediante DEA y DMTA (tabla 8.5) presentan una buena correspondencia entre sí. Si los comparamos con los datos obtenidos mediante corrientes termoestimuladas (tabla 8.4) se observa que los datos correspondientes a la relajación γ son de la misma magnitud, sin embargo, son notablemente superiores para el resto de relajaciones.

Las diferencias en el caso de la relajación β pueden explicarse por la superposición en un único pico de los tres mecanismos de relajación que se observan en las medidas de TSDC. De esta forma, podemos decir que la técnica TSDC combinada con la polarización mediante ventanas posee mayor sensibilidad y poder de resolución, por lo que, no sólo ha permitido revelar la estructura compleja de la relajación β, sino que además proporciona valores más realistas de las energías de activación de los procesos que las originan.

En el caso de la relajación α, los valores que resultan de las medidas de DEA y DMTA, aunque concuerdan entre sí, son muy altos comparados con el valor que se obtiene en el caso de las corrientes termoestimuladas. Estas discrepancias pueden deberse a las diferencias en el proceso de cálculo, ya que para las medidas de corrientes termoestimuladas se utilizó la ecuación de Arrhenius, aunque este valor tan alto puede atribuirse también al hecho de que el número de valores de la frecuencia que fueron empleados en los cálculos fue bajo, lo que puede ser una causa de errores elevados [DC98].

8.3 Comparación de los espectros del Ultem 1000 y Ultem 5000

En el intervalo de temperatura entre 30 ^{o}C y 300 ^{o}C, las medidas de DSC de las dos variedades de polieterimida presentan únicamente una diferencia notable en el valor de la temperatura de transición vítrea. En el caso del Ultem 5000 dicha temperatura es de $T_g \approx 235\,^o$C, es decir unos 20 ^{o}C por encima de la observada en el caso del Ultem 1000.

8.3.1 Espectros de electretes formados convencionalmente

En la figura 8.16 se muestran descargas de electretes de Ultem 5000 polarizados en diferentes condiciones, con la finalidad de determinar los picos que se observan a temperaturas de polarización por encima de la temperatura ambiente.

El aspecto de las curvas obtenidas para el Ultem 5000 son muy parecidas a las del Ultem 1000: se observa la relajación α asociada a la transición vítrea del material, a temperaturas superiores de ésta el pico ρ y a temperaturas inferiores la relajación β, que también aparece como un doble pico en este caso.

8.3.2 Electretes polarizados por ventanas

En la figura 8.17 se muestran algunas de las componentes elementales de la relajación α. La temperatura de polarización óptima de esta relajación es aproximadamente 215 ^{o}C. Los resultados obtenidos para la relajación ρ (figura 8.18) indican que en este caso la T_{po} se halla en torno a los 235 ^{o}C. También se observa en esta figura que aparece una fuerte corriente de fondo, de manera que tras el máximo del pico la corriente no vuelve a cero. Esta corriente crece con la temperatura hasta valores muy elevados (del orden del nA) y también aparece en descargas en circuito abierto (figura 8.19). La comparación de los valores de las T_{po} y T_m correspondientes para las dos variedades de polieterimida se

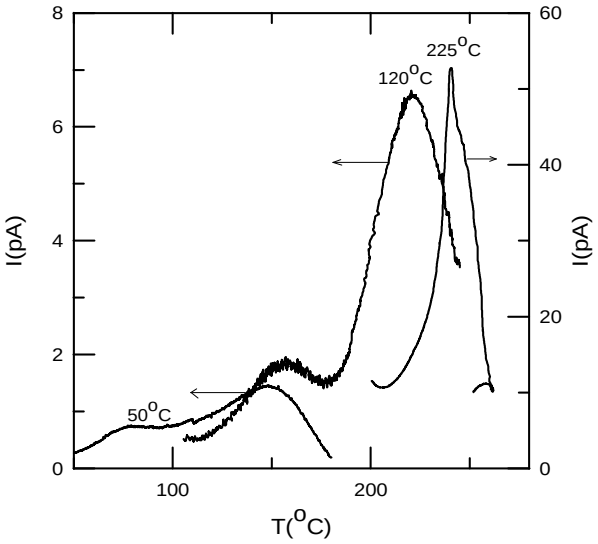


Figura 8.16. Descarga TSDC de electretes de Ultem 5000. Parámetros de polarización: T_p indicada en la figura; $\beta = 2.5\,^oC/min$; $V_p = 1500$ V; $t_p = 45$ min; los valores de T_f son, en el sentido de temperaturas de polarización crecientes, $30\,^oC$, $120\,^oC$ y $200\,^oC$ respectivamente

Relajación	α		ρ	
Material	α(U-1000)	α(U-5000)	ρ(U-1000)	ρ(U-5000)
$T_{po}(\,^oC)$	207	215	225	235
$T_m(\,^oC)$	225	239	244	252
$E_a(eV)$	1.2	1.3	2.7	2.6
b	–	–	1.1	1.1

Tabla 8.6. Parámetros que caracterizan a las relajaciones α y ρ del Ultem 1000 y Ultem 5000, calculados a las T_{po} correspondientes .

pueden ver en la tabla 8.6

La comparación de las descargas de electretes formados a la temperatura de polarización óptima del pico ρ de cada uno de los polímeros, mientras se mantienen el resto de parámetros de polarización constantes, muestran que en el caso del Ultem 1000 la cantidad de carga atrapada es notablemente mayor, lo que indica una mayor capacidad de atrapamiento (figura 8.20).

Esta mayor capacidad de atrapamiento queda también reflejada en el caso de elec-

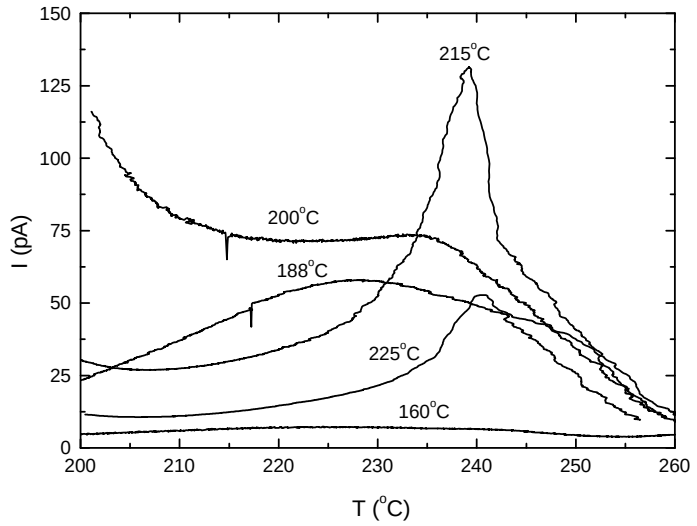


Figura 8.17. Descarga TSDC de electretes de Ultem 5000 polarizados por ventanas en el intervalo correspondiente a la relajación α. Parámetros de polarización: T_p indicada en la figura; $\beta = 2.5\,^{o}$C/min; $V_p = 1500$ V; $t_p = 45$ min; anchura de las ventanas de polarización $10\,^{o}$C

tretes polarizados convencionalmente como se muestra en la figura 8.21. En ella se han separado, mediante la técnica de limpieza de picos, las relajaciones α y ρ en las descargas de electretes convencionales formados en las mismas condiciones de polarización. Se puede comprobar que no sólo los picos α y ρ aparecen desplazados a temperaturas más altas en el caso del Ultem 5000, sino que sus tamaños son notablemente más reducidos. Esta menor capacidad de atrapamiento en el caso del Ultem 5000 creemos que puede estar relacionada con la mayor rigidez dieléctrica de este material que ha sido descrita por otros autores [Zeb98].

Un estudio en curso sobre las relajaciones de baja temperatura del Ultem 5000 parece indicar que la relajación γ tiene un comportamiento parecido a los obtenidos en el caso del Ultem 1000, mientras que la estructura de la relajación β es más compleja, pudiéndose identificar hasta 5 componentes elementales [Bel].

8.3.3 Energías de activación

Se determinaron las energías de activación de las relajaciones α y ρ por los métodos de las áreas parciales y de ajuste al modelo de cinética de orden general respectivamente.

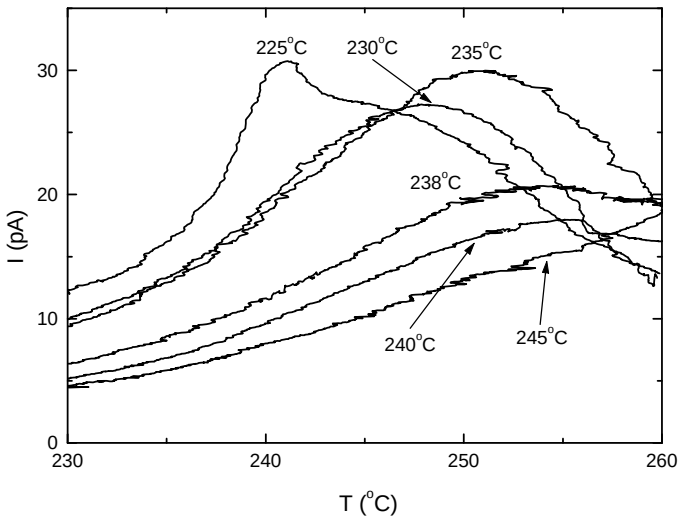


Figura 8.18. Descarga TSDC de electretes de Ultem 5000 polarizados por ventanas en el intervalo correspondiente a la relajación ρ. Parámetros de polarización: T_p indicada en la figura; $\beta = 2.5\,^oC/min$; $V_p = 1500$ V; $t_p = 45$ min; anchura de las ventanas de polarización $10\,^oC$

Los resultados obtenidos se pueden comparar con los correspondientes al Ultem 1000 en la tabla 8.6. Es destacable que los resultados obtenidos son muy similares para ambos polímeros.

8.4 Estudio de la relajación de la carga de espacio mediante el formalismo del módulo eléctrico

8.4.1 Introducción

Mediante el formalismo del módulo eléctrico podemos realizar el estudio comparativo de las conductividades a alta temperatura de las dos polieterimidas objeto de este trabajo. En la figura 8.1 se representó el factor de pérdidas del Ultem 1000 en el intervalo comprendido entre $-150\,^oC$ y $250\,^oC$. A temperaturas próximas a la T_g se produce un fuerte incremento de la parte imaginaria de la permitividad debido la conductividad creciente del material. En el caso del Ultem 5000 el factor de pérdidas tiene un comportamiento global parecido.

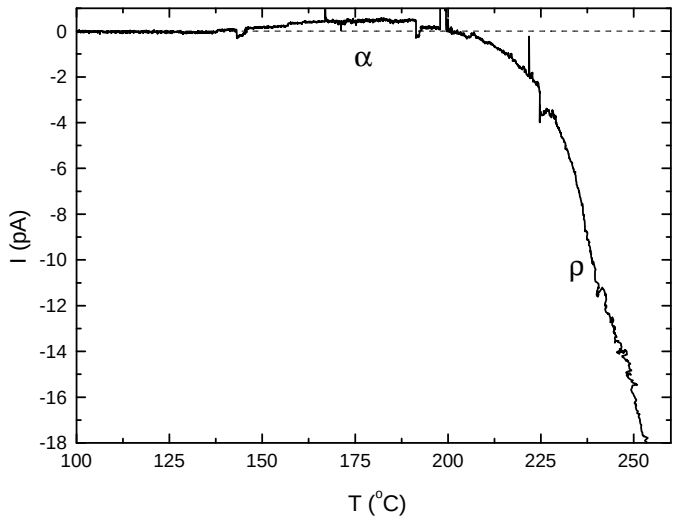


Figura 8.19. Descarga TSDC de electretes de Ultem 5000 cargado en corona mediante un pulso de +5000 V a temperatura ambiente. La velocidad de calentamiento es de $\beta = 2.5\,^{o}$C/min.

La representación de la permitividad en el plano de Argand a $T = 230\,^{o}$C (figura 8.22) muestra un arco, que se asocia a la relajación α del material, y en el extremo de baja frecuencia del arco un fuerte incremento de la parte imaginaria de la permitividad debido a la conductividad. Las representaciones correspondientes del módulo eléctrico en el plano complejo a esta temperatura muestran dos arcos (figura 8.23), de manera que los efectos de la conductividad del material se halla representada por un arco en el extremo de bajas frecuencias.

Si representamos ahora la parte imaginaria de la permitividad y el módulo eléctrico en función de la frecuencia para ambas polietererimidas (figuras 8.24 y 8.25) vemos que en el caso de la permitividad los procesos conductivos se manifiestan mediante un fuerte incremento del factor de pérdidas a bajas frecuencias, mientras que la parte imaginaria del módulo eléctrico presenta un pico a estas frecuencias. Como vimos en la sección 7.7, el estudio de este pico mediante el modelo de Coelho proporciona información acerca de los procesos de transporte de carga en estos materiales.

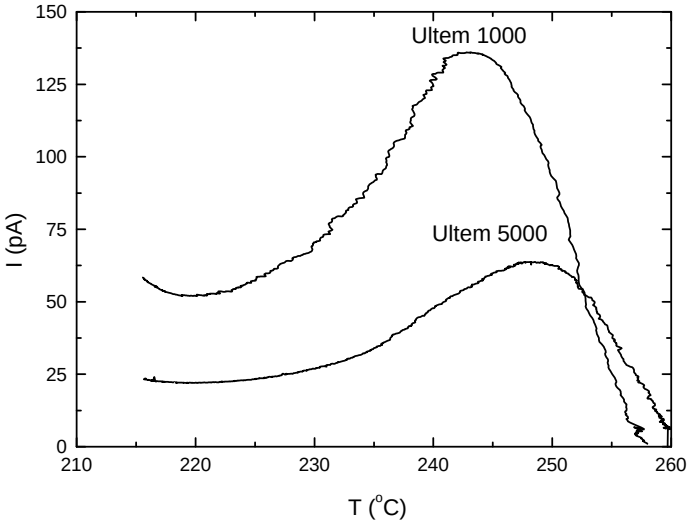


Figura 8.20. Diferencias entre los picos ρ del Ultem 1000 y del Ultem 5000 polarizados por ventanas de anchura nula a sus respectivas T_{po}. Otros parámetros de polarización: $\beta = 2.5\,^{o}$C/min; $V_p = 2000$ V; $t_p = 30$ min;

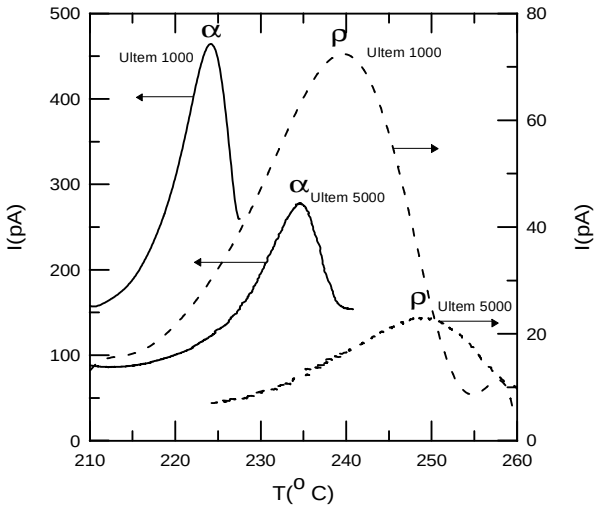


Figura 8.21. Diferencias entre los picos α y ρ del Ultem 1000 y del Ultem 5000 en electretes polarizados convencionalmente en las mismas condiciones. Los picos aparecen separados mediante la técnica de *peak cleaning*. Parámetros de polarización: $T_p = 250\,^{o}$C; $\beta = 2.5\,^{o}$C/min; $V_p = 2500$ V; $t_p = 0$ min; $T_f = 200\,^{o}$C

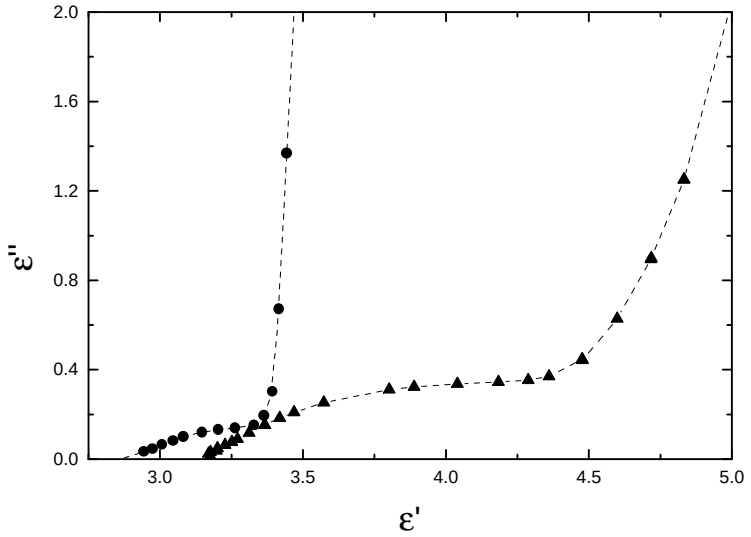


Figura 8.22. Representaciones en el plano de Argand de la permitividad ε para el Ultem 1000 (▲) y el Ultem 5000 (•) a T=230 ^{o}C.

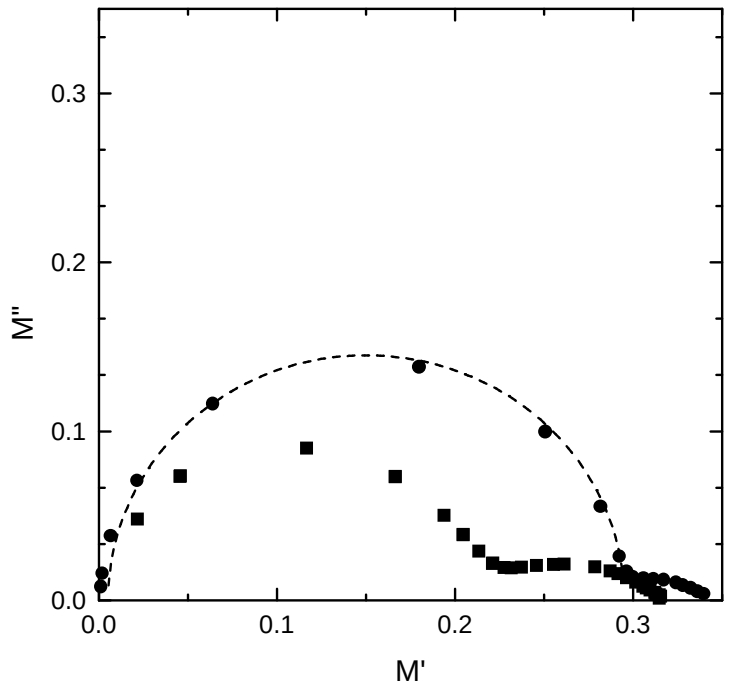


Figura 8.23. Representaciones en el plano de Argand del módulo eléctrico M para el Ultem 1000 (■) y el Ultem 5000 (•) a T=230 ^{o}C.

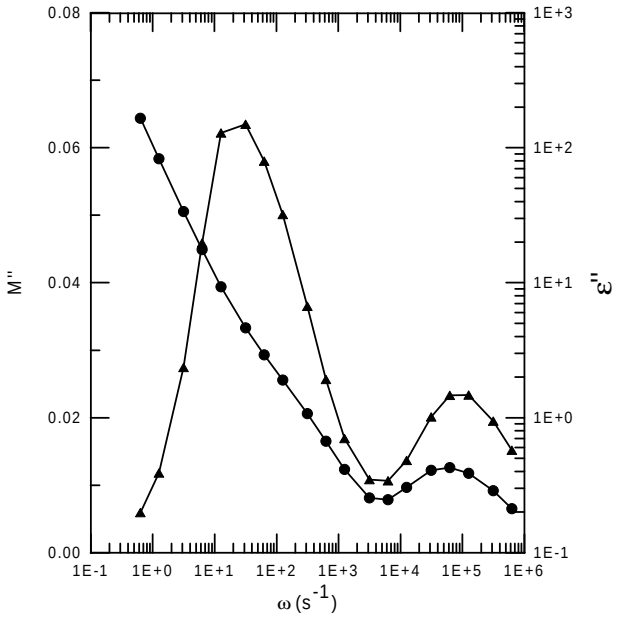


Figura 8.24. Partes imaginarias de la permitividad ε" (•) y del módulo eléctrico M" (▲) frente a la frecuencia para el Ultem 1000 a T=247 ^{o}C.

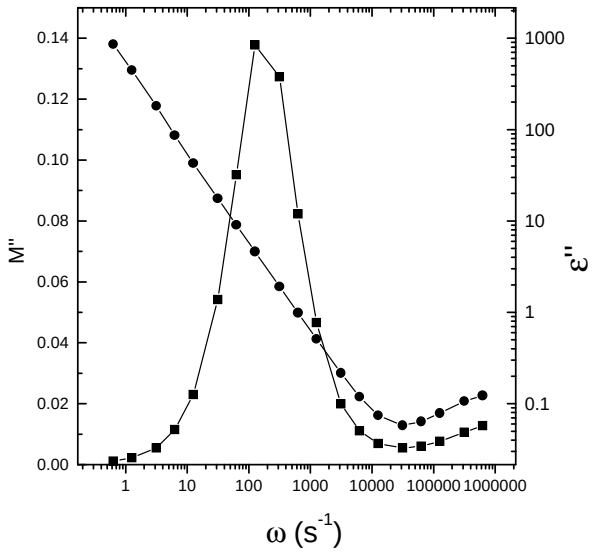


Figura 8.25. Partes imaginarias de la permitividad ε" (•) y del módulo eléctrico M" (■) frente a la frecuencia para el Ultem 5000 a T=250 ^{o}C.

8.4.2 Medidas en Ultem 5000

En las figuras 8.23 y 8.26 se muestran los diagramas en el plano de Argand del módulo eléctrico de las dos variedades de polieterimida estudiados a distintas temperaturas. En el caso del Ultem 5000 el arco asociado a la conductividad del material es un semicírculo muy perfecto, mientras que para el Ultem 1000 se obtiene un arco deprimido.

El modelo de Coelho predice un diagrama de Argand para la permitividad que no difiere sustancialmente del semicírculo de Debye si los electrodos se hallan completamente bloqueados. Obviamente, la inversión de dichos valores en el plano complejo también dan como resultado un semicírculo para el módulo eléctrico sobre dicho plano. Por ello, hemos considerado que la contribución de la carga de espacio a la permitividad en el Ultem 5000 se ajustará al modelo de Coelho en el límite de $\gamma \to 0$ (electrodos completamente bloqueados).

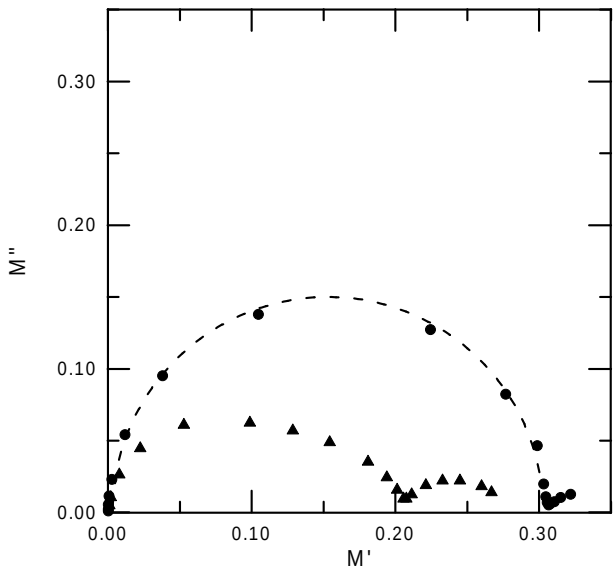


Figura 8.26. Representaciones en el plano de Argand del módulo eléctrico M^* para el Ultem 1000 (▲) y Ultem 5000 (•) correspondientes a T=250 ^{o}C.

En la figura 8.27 se puede comprobar que la suposición anterior explica satisfactoriamente el comportamiento del pico de conductividad en el Ultem 5000. De manera que, siguiendo el modelo utilizado, los procesos básicos que originan la relajación son la conducción óhmica y la difusión de portadores, a la vez que los electrodos se encuentran totalmente bloqueados. En la tabla 8.7 se muestran los resultados del ajuste en el caso del Ultem 5000. Al haber fijado el valor de $\gamma = 0$, los parámetros que resultan del ajuste son δ, τ y ε. El resto de magnitudes (la conductividad, la concentración de portadores y su movilidad) se han calculado a partir de los primeros y de las condiciones del experimento

T (^{o}C)	δ	τ (s)	σ (Ω^{-1}m^{-1})	n_0 (m^{-3})	μ ($\frac{\mathrm{m}^2}{\mathrm{sV}}$)
230	1.204	$1.10 \cdot 10^{-1}$	$2.58 \cdot 10^{-10}$	$7.11 \cdot 10^{14}$	$2.27 \cdot 10^{-6}$
240	1.254	$4.10 \cdot 10^{-2}$	$6.90 \cdot 10^{-10}$	$7.86 \cdot 10^{14}$	$5.48 \cdot 10^{-6}$
250	1.241	$1.47 \cdot 10^{-2}$	$1.92 \cdot 10^{-9}$	$7.85 \cdot 10^{14}$	$1.53 \cdot 10^{-5}$
260	1.229	$5.06 \cdot 10^{-3}$	$5.59 \cdot 10^{-9}$	$7.84 \cdot 10^{14}$	$4.45 \cdot 10^{-5}$
270	1.250	$2.63 \cdot 10^{-3}$	$1.06 \cdot 10^{-8}$	$8.26 \cdot 10^{14}$	$7.97 \cdot 10^{-5}$

Tabla 8.7. Parámetros del ajuste de la parte imaginaria de M al modelo de Coelho para las curvas representadas en la figura 8.27 (Caso del Ultem 5000). A partir de dichos parámetros se han calculado la conductividad σ, la densidad de portadores n_0 y su movilidad μ mediante el procedimiento descrito en la sección 7.7

según el procedimiento descrito en la sección 7.7.

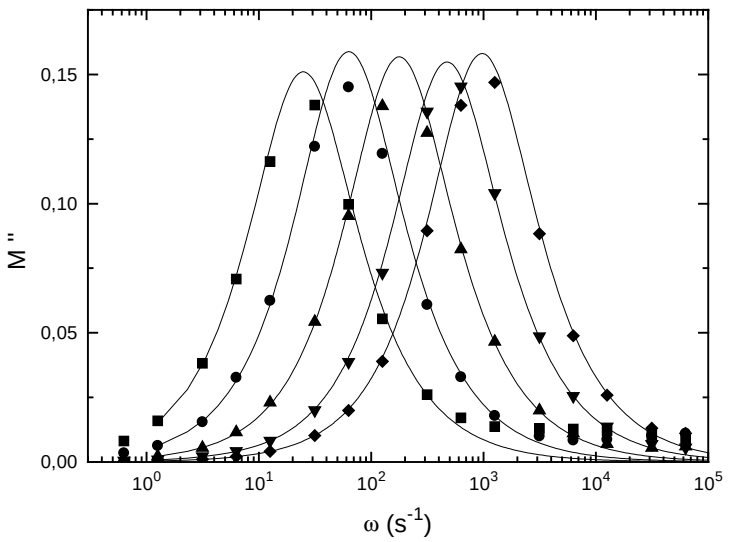


Figura 8.27. Módulo eléctrico del Ultem 5000 frente a la frecuencia para varias temperaturas: ■, 230 ^{o}C; •, 240 ^{o}C; ▲, 250 ^{o}C; ▼, 260 ^{o}C; ♦, 270 ^{o}C. Los símbolos son los valores medidos, y las curvas continuas los valores calculados mediante el modelo de Coelho para los parámetros de la tabla 8.7

El tiempo de relajación τ representa el tiempo de relajación de Maxwell, el cual, como se ve en la tabla 8.7, disminuye con la temperatura. La representación de τ en un diagrama de Arrhenius indica que el tiempo de relajación es activado térmicamente, con el factor preexponencial y la energía de activación de la tabla 8.8. Esta disminución de τ se debe al incremento de la conductividad del material con la temperatura. En la tabla 8.7 se aprecia que la conductividad se incrementa unos dos órdenes de magnitud en el intervalo de temperaturas estudiado. Si utilizamos un diagrama de Arrhenius para representar dicha

variación, encontramos que la conductividad es activada térmicamente (figura 8.29). Los valores del factor preexponencial, σ_0, y la energía de activación correspondientes son los de la tabla 8.8.

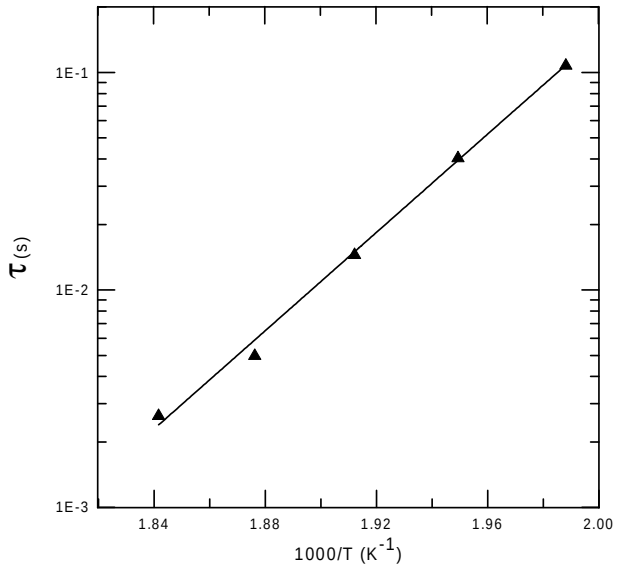


Figura 8.28. Tiempo de relajación dieléctrico frente al inverso de la temperatura en el caso del Ultem 5000.

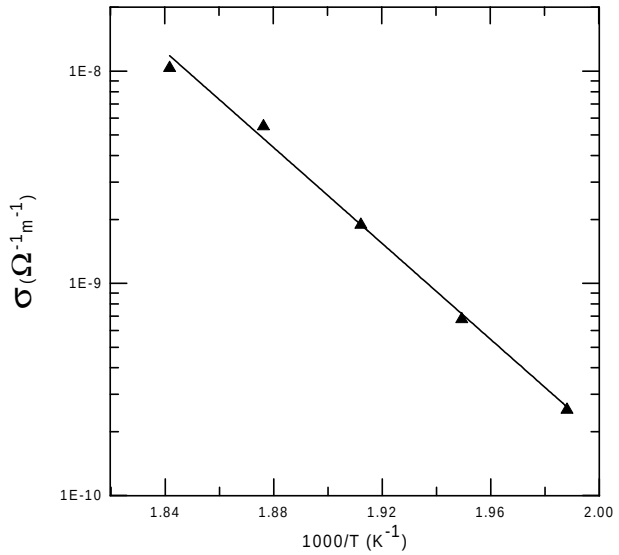


Figura 8.29. Conductividad del Ultem 5000 frente al inverso de la temperatura.

El incremento de la conductividad del Ultem 5000 está causado por el incremento de la movilidad de los portadores, ya que los valores de la densidad de portadores en el material

Magnitud	Factor preexponencial	Energía de activación
τ	$3.72 \cdot 10^{-24}$ s	2.24 eV
σ	$7.52 \cdot 10^{12}\ \Omega^{-1}\mathrm{m}^{-1}$	2.24 eV
μ	$3.72 \cdot 10^{16}\ \frac{m^2}{\mathrm{Vs}}$	2.17 eV

Tabla 8.8. Factores preexponenciales y energías de activación del tiempo de relajación dieléctrico, la conductividad y la movilidad de los portadores del Ultem 5000.

varía poco sobre el intervalo de temperaturas. La densidad de portadores experimenta en este caso un ligero incremento, al contrario que lo que se observó para el PMMA2. La movilidad de los portadores, que sufre un incremento de dos órdenes de magnitud, también es activada térmicamente (figura 8.30), con los valores de los parámetros de la tabla 8.8.

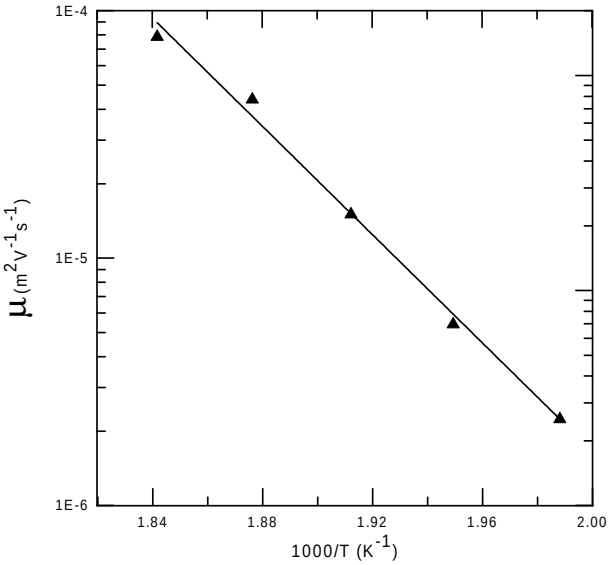


Figura 8.30. Movilidad de los portadores en el Ultem 5000 frente al inverso de la temperatura.

8.4.3 Medidas en Ultem 1000

El diagrama de Argand del módulo eléctrico muestra una arco deprimido a las frecuencias y temperaturas a las que se produce la relajación de carga libre en el Ultem 1000 (figuras 8.23 y 8.26). En el marco del modelo de Coelho, esta forma particular de los diagramas se puede explicar por un bloqueo parcial en los electrodos. El ajuste de los

datos experimentales a dicho caso muestra un alto grado de concordancia, tal como se puede apreciar en la figura 8.31. Los valores de los parámetros obtenidos del ajuste son los que aparecen en la tabla 8.9.

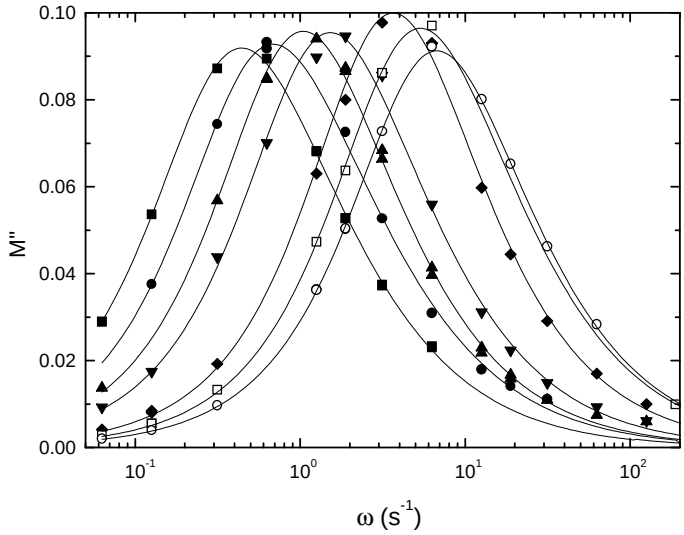


Figura 8.31. Módulo eléctrico del Ultem 1000 frente a la frecuenciapara varias temperaturas: ■, 235 ^oC; •,240 ^oC; ▲, 245 ^oC; ▼,250 ^oC; ♦, 260 ^oC; □, 265 ^oC; ∘,270 ^oC. Los símbolos son los valores medidos, y las curvas continuas los valores calculados mediante el modelo de Coelho para los parámetros de la tabla 8.9

Los resultados indican que el factor de transparencia se mantiene dentro del mismo orden de magnitud, con cierta tendencia global a disminuir con la temperatura. En el caso del Ultem 5000 se realizó el ajuste imponiendo $\gamma = 0$, es decir, bajo la suposición de bloqueo total de los electrodos y no variando este comportamiento en el intervalo de temperaturas ensayado. Estos resultados parecen sugerir que, en el comportamiento de la unión electrodo–dieléctrico, la naturaleza de los materiales en contacto es un factor más determinante que la temperatura.

El tiempo de relajación de la carga en el material disminuye con la temperatura, siendo un proceso activado térmicamente (figura 8.32). La energía de activación en este caso tiene un valor ligeramente inferior al que encontramos para el Ultem 5000 (tabla 8.10).

Nuevamente hemos de atribuir la disminución del tiempo de relajación al incremento de la conductividad, causado por el incremento de la movilidad de los portadores (tabla 8.11), ya que la variación de la concentración de portadores es relativamente pequeña, mostrando una tendencia a disminuir con la temperatura, aunque suavemente. Hemos de añadir que

T (^{o}C)	δ	τ (s)	γ	ε
235	13.42	3.622	29.5	1.35
240	11.94	2.411	30.6	1.17
245	11.94	1.434	16.7	1.78
250	11.94	1.007	19.5	1.61
255	11.94	0.653	18.1	1.70
260	11.94	0.384	11.8	2.11
265	10.53	0.293	18.4	1.50
270	10.53	0.223	14.4	1.88

Tabla 8.9. Parámetros del ajuste de la parte imaginaria de M al modelo de Coelho con electrodos parcialmente bloqueados para las curvas representadas en la figura 8.31 (Caso del Ultem 1000). A partir de dichos parámetros se han calculado la conductividad σ, la densidad de portadores n_0 y su movilidad μ

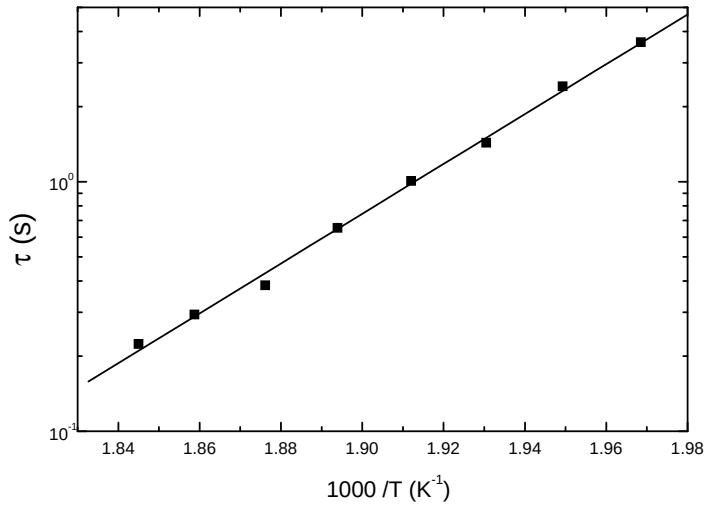


Figura 8.32. Tiempo de relajación dieléctrico frente al inverso de la temperatura en el caso del Ultem 1000.

Magnitud	Factor preexponencial	Energía de activación
τ	$7.91 \cdot 10^{-20}$ s	1.98 eV
σ	$3.58 \cdot 10^{8}\ \Omega^{-1}\mathrm{m}^{-1}$	1.98 eV
μ	$4.14 \cdot 10^{12}\ \frac{m^2}{\mathrm{Vs}}$	2.20 eV

Tabla 8.10. Factores preexponenciales y energías de activación del tiempo de relajación dieléctrico, la conductividad y la movilidad de los portadores del Ultem 1000.

T (^{o}C)	σ ($\Omega^{-1}\mathrm{m}^{-1}$)	n_0 (m^{-3})	μ ($\frac{\mathrm{m}^2}{\mathrm{s\,V}}$)
235	$7.82 \cdot 10^{-12}$	$8.98 \cdot 10^{16}$	$5.47 \cdot 10^{-10}$
240	$1.17 \cdot 10^{-11}$	$7.12 \cdot 10^{16}$	$1.03 \cdot 10^{-9}$
245	$1.97 \cdot 10^{-11}$	$7.19 \cdot 10^{16}$	$1.71 \cdot 10^{-9}$
250	$2.81 \cdot 10^{-11}$	$7.26 \cdot 10^{16}$	$2.42 \cdot 10^{-9}$
255	$4.33 \cdot 10^{-11}$	$7.33 \cdot 10^{16}$	$3.69 \cdot 10^{-9}$
260	$7.37 \cdot 10^{-11}$	$7.40 \cdot 10^{16}$	$6.21 \cdot 10^{-9}$
265	$9.65 \cdot 10^{-11}$	$5.81 \cdot 10^{16}$	$1.03 \cdot 10^{-8}$
270	$1.27 \cdot 10^{-10}$	$5.86 \cdot 10^{16}$	$1.35 \cdot 10^{-8}$

Tabla 8.11. Ultem 1000: Valores de la conductividad σ, la densidad de portadores n_0 y su movilidad μ, calculados a partir de los parámetros de la tabla 8.9 mediante el procedimiento descrito en la sección 7.7

tanto la conductividad como la movilidad se hallan activadas térmicamente (figuras 8.33 y 8.34), siendo la energía de activación de la movilidad parecida en ambos casos, mientras que la de la conductividad es ligeramente menor en el caso del Ultem 1000, como se puede concluir comparando los valores de las tablas 8.8 y 8.10.

Si comparamos ahora los resultados obtenidos para ambas variedades de polieterimida, encontramos que la conductividad del Ultem 5000 es 2 órdenes de magnitud mayor que la del Ultem 1000 (tablas 8.7 y 8.11). Esto ocurre a pesar de que la concentración de portadores en el caso del Ultem 5000 es unas 100 veces menor a todas las temperaturas del intervalo de nuestro estudio. La explicación radica en la gran diferencia entre las movilidades de los portadores en ambos materiales, que creemos que se han de atribuir a la diferencia en los tratamientos que reciben estos materiales, más que a la diferencia en sus estructuras moleculares, ya que mientras que sus estructuras químicas son muy similares, la variedad denominada Ultem 5000 recibe tratamientos para hacerla más resistente desde el punto de vista químico.

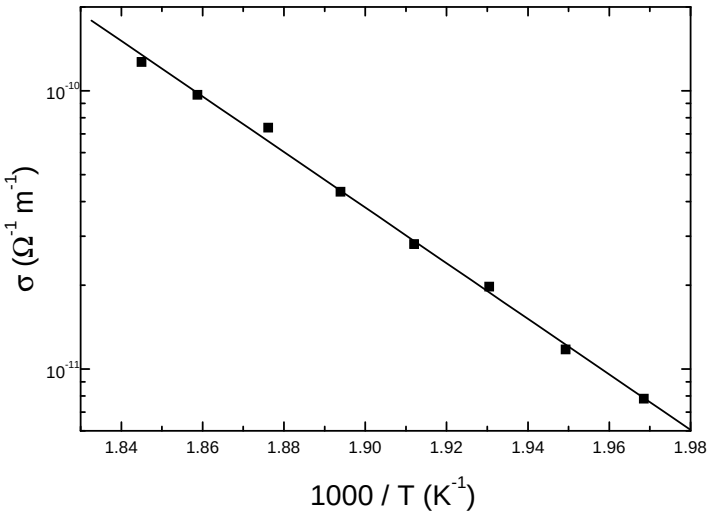


Figura 8.33. Conductividad del Ultem 1000 frente al inverso de la temperatura.

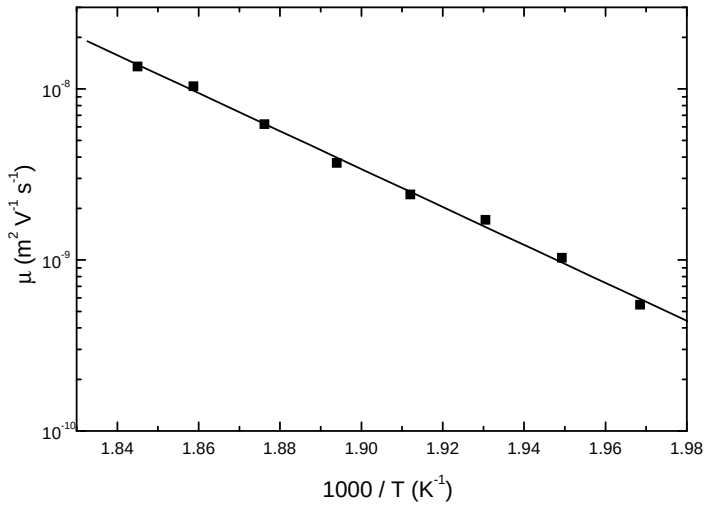


Figura 8.34. Movilidad de los portadores en el Ultem 1000 frente al inverso de la temperatura.

8.5 Conclusiones

Hemos caracterizado las relajaciones dieléctricas del Ultem 1000 mediante la técnica de las corrientes estimuladas térmicamente. Los resultados obtenidos son comparables a los que proporcionan las medidas de DEA y DMTA.

En el material se producen tres procesos de relajación de naturaleza dipolar y uno de carga de espacio. Este último proceso da lugar a un pico sólo en el caso de las corrientes termoestimuladas, debido a la baja frecuencia equivalente de éstas. El gran poder de resolución de la técnica TSDC ha permitido alcanzar el desdoblamiento del pico β, que puede resolverse en un doble pico en medidas TSDC convencionales, mientras que en las medidas del módulo de pérdidas ambos picos aparecen confundidos en un pico muy ancho.

El uso de la polarización por ventanas mejora el poder de resolución de la técnica TSDC, lo que nos ha permitido estudiar las componentes elementales de las diferentes relajaciones, las cuales tienen carácter distribuido. En el caso de la relajación β se han detectado tres temperaturas de polarización óptima, que ponen de manifiesto la existencia de tres mecanismos de relajación a nivel microscópico.

Se han determinado los parámetros que rigen las cinéticas de las diferentes relajaciones y se han comparado con los valores proporcionados por otras técnicas. Las energías de activación para la relajación γ se corresponden bien entre ellas, pero hay diferencias en la β y la α. Las diferencias en el caso de la relajación β son atribuibles al efecto de la superposición, de los tres mecanismos diferenciados que se observan mediante TSDC, en un pico ancho en las medidas DEA y DMTA, por lo que creemos que los valores obtenidos mediante corrientes termoestimuladas son más realistas. Las diferencias en las energías de activación de la relajación α creemos que están relacionadas con las diferencias en los procesos de cálculo.

Las corrientes TSDC que resultan de la carga de espacio en este material obedecen a un proceso de relajación cuya cinética es próxima a la unidad, lo que evidencia que la recombinación es el mecanismo más probable durante la relajación.

Se ha comprobado la existencia de una ley de compensación para la relajación de carga de espacio en este material a su temperatura de polarización óptima y utilizando el campo de polarización como variable.

En el intervalo de temperaturas superiores a la temperatura ambiente, las dos variedades de polieterimida utilizadas tienen un espectro TSDC similar, si bien en el caso del Ultem 5000 los picos aparecen desplazados a temperaturas superiores. Las energías de activación de las relajaciones α y ρ de ambas variedades de polieterimida son parecidas. Los órdenes cinéticos de la relajación de carga de espacio también son parecidos en ambos materiales. La principal diferencia entre ellos, es la mayor capacidad de atrapamiento del

Ultem 1000, que creemos que puede ser la causa de su menor rigidez dieléctrica.

El modelo de Coelho ha resultado satisfactorio para la interpretación del efecto de la relajación de la carga de espacio en las medidas dieléctricas convencionales en ambas variedades de polieterimida. En ambos casos se ha obtenido una conductividad activada térmicamente, siendo en el caso del Ultem 5000 unos dos órdenes de magnitud mayor en el intervalo de temperaturas estudiado. En ambos casos el incremento de la conductividad con la temperatura se ha de atribuir a la movilidad creciente de los portadores, ya que se ha determinado que la concentración de portadores varía poco en dicho intervalo térmico.

Por otro lado se han observado diferencias en el comportamiento de los electrodos. En el Ultem 5000 los electrodos se hallan completamente bloqueados, mientras que en el Ultem 1000 el bloqueo en los mismos es parcial. En ambos casos, el valor del factor de transparencia de los electrodos no parece depender de la temperatura, por lo que creemos que en el comportamiento de la unión metal–aislante es más determinante la naturaleza de los materiales que la temperatura.

Bibliografía

[ARP98] ARPEGE, *Polym. Int.*, **46(1)**, (1998) 1.

[Bel] Belana, J., *Pendiente de publicación.*

[Bel91] Belana, J., Calaf, J., Cañadas, J. C., Mudarra, M., Menéndez, E., En *Proceedings of the 7th International Symposium on Electrets (ISE7)*, editores Gerhard-Multhaupt, R., Künstler, W., Brehmer, L., Danz, R. (1991), págs. 557–562.

[Bel93] Belana, J., Mudarra, M., Calaf, J., Cañadas, J. C., Menéndez, E., *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **28(2)**, (1993) 287.

[Bel98a] Belana, J., Cañadas, J. C., Diego, J. A., Mudarra, M., Díaz-Calleja, R., Friedericks, S., Jaïmes, C., Sanchis, M. J., *Polym. Int.*, **46**, (1998) 11.

[Bel98b] Belana, J., Cañadas, J. C., Diego, J. A., Mudarra, M., Díaz-Calleja, R., Friedericks, S., Jaïmes, C., Sanchis, M. J., *Polym. Int.*, **46**, (1998) 29.

[Coe83] Coelho, R., *Revue Phys. Appl.*, **18**, (1983) 137.

[Col87] Colmenero, J., Alegría, A., Alberdi, J. M., Del Val, J. J., Ucar, G., *Phys. Rev. B*, **35(8)**, (1987) 3995.

[Cor97] Correia, N. T., Campos, J. M., Moura Ramos, J. J., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93(1)**, (1997) 157.

[DC98] Díaz-Calleja, R., Friederichs, S., Jaïmes, C., Sanchis, M. J., Belana, J., Cañadas, J. C., Diego, J. A., Mudarra, M., *Polym. Int.*, **46**, (1998) 20.

[Eas93] Eastmond, G. C., Paprotny, J., Webster, I., *Polymer*, **34**, (1993) 2865.

[Kra98] Krause, E., Yang, G. M., Sessler, G. M., *Polym. Int.*, **46(1)**, (1998) 59.

[Mud98] Mudarra, M., Belana, J., Díaz-Calleja, R., Cañadas, J. C., Diego, J. A., Sellarès, J., Sanchis, M. J., En *Electric Charge in Solid Insulators (Proceedings of CSC3 – Tours, 1998)*, editor Damamme, G. (Société Française du Vide, Paris, 1998), págs. 604–607.

[Oka92] Okamoto, K. I., Tanihara, N., Watanabe, H., Tanaka, K., Kita, H., Nakamura, A., Kussuki, Y., Nakagawa, K., *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **30**, (1992) 1223.

[Sau93] Sauer, B. B., Dipaolo, N. V., Avrakian, P., Kampert, W. G., *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **31**, (1993) 1851.

[Van77] Vanderschueren, J., *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, **15**, (1977) 873.

[Zeb98] Zebouchi, N., Truong, V. H., Essolbi, R., Se-Ondoua, M., Malec, D., Vella, N., Malrieu, S., Toureille, A., Schué, F., Jones, R. G., *Polym. Int.*, **46(1)**, (1998) 54.

Capítulo 9

Conclusiones

Hemos realizado un estudio de la relajación de carga de espacio en el polimetacrilato de metilo y en dos variedades de polieterimida, en el que hemos utilizado la técnica de las corrientes de despolarización estimulada térmicamente, la del análisis dieléctrico dinámico y la del escalón térmico.

La elección de estas técnicas permite realizar las medidas sobre muestras cuyo acondicionamiento previo es el mismo y sobre las que se han dispuesto electrodos del mismo tipo, factores a los que comúnmente se les atribuye la gran dispersión de valores de los parámetros que caracterizan los procesos de formación, transporte y relajación de la carga de espacio.

Los resultados se han presentado en tres capítulos, que se han estructurado siguiendo los siguientes criterios:

- Un capítulo dedicado al estudio de la relajación subvítrea β' del polimetacrilato de metilo mediante la aplicación combinada de las técnicas del escalón térmico y de las corrientes termoestimuladas.
- Otro dedicado al estudio de la relajación de carga de espacio en el polimetacrilato de metilo, la cual se manifiesta mediante el pico ρ en el caso de las corrientes termoestimuladas. En el caso de las medidas dieléctricas convencionales su efecto se halla asociado a un fuerte incremento del factor de pérdidas a frecuencias bajas y a temperaturas por encima de la de transición vítrea.
- Un tercer capítulo en el que presentamos en primer lugar una caracterización de las relajaciones de la polieterimida Ultem 1000, y seguidamente un estudio comparado de las relajaciones α y ρ de Ultem 1000 y Ultem 5000.

Relajación subvítrea del PMMA

En el intervalo de temperaturas comprendido entre la temperatura ambiente y la de transición vítrea del PMMA aparece un pico en el espectro TSDC denominado β', cuya temperatura de polarización óptima es de unos 60 ^{o}C.

El estudio de esta relajación mediante la combinación de las corrientes de despolarización termoestimulada y el escalón térmico, permite atribuir el origen de esta relajación a un mecanismo de tipo uniforme, de naturaleza dipolar.

A temperaturas de polarización por encima de 80 ^{o}C, superiores a la T_{po} de la relajación β' y a las que el pico α ya es activado, se ha observado un proceso de inyección anódica, que creemos acompañado de, un incremento de la movilidad de los portadores positivos que permite explicar el incremento de la conductividad y la disminución de la rigidez dieléctrica observada por otros autores.

Relajación de carga de espacio del polimetacrilato de metilo

Medidas TSDC

El estudio mediante corrientes de despolarización termoestimulada se ha realizado empleando la técnica de polarización por ventanas térmicas.

Para la explicación de los resultados obtenidos hemos aportado una interpretación que permite extender el método del análisis del mapa de relajación, habitual en el estudio de las relajaciones dipolares, al caso de la carga de espacio. Según este método experimental, la curva de descarga obtenida procede del proceso de relajación de carga atrapada en una franja de niveles de atrapamiento, cuya anchura depende fundamentalmente de la anchura de la ventana de polarización y cuya profundidad depende de las condiciones de polarización.

En el caso de ventanas de polarización de anchura nula, la carga de espacio se halla en una franja estrecha de niveles de atrapamiento, de manera que se puede suponer que el proceso de relajación es no distribuido y aplicar, por lo tanto, un modelo de relajación simple para su estudio. Hemos utilizado el modelo de cinética de orden general, obteniéndose unos buenos resultados de ajuste.

El procedimiento desarrollado permite explicar, al menos de una forma cualitativa, la función de distribución de niveles de atrapamiento. En el caso del PMMA2, el número de trampas parece crecer suavemente hasta alcanzar un máximo a una profundidad de unos 2.35 eV, para, una vez superado éste, decrecer bruscamente a una profundidad de unos 2.5 eV. A partir de esta función de distribución de niveles de atrapamiento se puede interpretar la temperatura de polarización óptima como aquella temperatura a la que la carga es atrapada en la franja de niveles correspondientes al máximo de la función.

El orden cinético de la relajación es de 1.14 en el caso del PMMA1 y de 1.25 en el del PMMA2, indicando que, en estos materiales, el proceso de relajación más probable de la carga de espacio es el de la recombinación de portadores.

Los valores encontrados para las energías de activación y los factores preexponenciales del tiempo de relajación siguen leyes de compensación. Hemos de resaltar que la existencia de leyes de compensación en el caso de aisladores se había encontrado en procesos de relajación dipolar analizados mediante modelos de cinética de primer orden, mientras que en nuestro caso se ha comprobado en un proceso de relajación de carga de espacio que obedece a una cinética que no es de primer orden.

El grado de saturación alcanzado en la formación de la carga de espacio en la muestra para un tiempo de polarización dado es tanto mayor cuanto mayores sean el campo aplicado y la temperatura de polarización, observándose que cuanto mayor es el nivel de

saturación alcanzada en las polarizaciones, más definida es la temperatura de polarización óptima.

La profundidad de atrapamiento de la carga crece con el tiempo de polarización, si bien la temperatura y el campo de polarización influyen en la profundidad de la carga atrapada. En el caso de campos bajos, la profundidad de atrapamiento crece con la temperatura e inicialmente con el campo aplicado. A partir de cierto valor del campo aplicado se observa una disminución de la profundidad de atrapamiento, posiblemente relacionada con un mecanismo de disminución de la barrera de potencial por efecto del campo residual en el material, el cual parece ser más eficaz en las trampas más profundas.

Distribución de la carga

Hemos estudiado la distribución de la carga de espacio en electretes polarizados mediante ventanas de anchura nula a la temperatura de polarización óptima, temperatura a la que se obtiene la mayor cantidad de carga atrapada. Los perfiles de distribución de la carga que se han obtenido son más complejos que los observados en relajaciones de naturaleza dipolar y que los obtenidos en electretes polarizados convencionalmente que se han descrito en la bibliografía, y en los que la carga de espacio se había aislado mediante la técnica limpieza de picos.

Nuestros resultados indican que a tiempos de polarización cortos se forma fundamentalmente heterocarga y que al incrementarse los tiempos se forman distribuciones más complejas, en las que se observan dos macrodipolos orientados en la dirección del campo.

Para campos de polarización altos, el campo residual es mucho mayor en la zona catódica, probablemente fruto de una mayor eficacia de la inyección en el ánodo, lo que produce una compensación de la heterocarga. Esta mayor eficiencia de la inyección anódica parece corresponderse con los resultados obtenidos a temperaturas por debajo de la de transición vítrea.

Medidas de análisis eléctrico dinámico

Hemos estudiado las propiedades conductivas del polimetacrilato de metilo, así como el carácter de los electrodos utilizados, mediante el formalismo del módulo eléctrico. Se ha aplicado el modelo de Coelho en la interpretación de los resultados.

Hemos observado un buen ajuste de los resultados experimentales a dicho modelo, lo que supone que a temperaturas por encima de la de transición vítrea los procesos de transporte de carga en este material son la difusión y la conducción óhmica. Los electrodos presentan un bloqueo parcial, observándose un ligero aumento del bloqueo de los mismos

con la temperatura. Esta situación de bloqueo parcial puede explicar la existencia de fenómenos de inyección que, como la técnica del escalón térmico ha evidenciado, parecen ser más eficaces en el ánodo.

La conductividad en el material a temperaturas por encima de la de transición vítrea es de carácter óhmico, resultando ser activada térmicamente. Su valor se incrementa en dos órdenes de magnitud en el intervalo de temperaturas estudiado. Este incremento en la conductividad no ha de ser atribuido a un incremento en la concentración de portadores, ya que ésta parece disminuir ligeramente, sino a un incremento de la movilidad de los mismos, que resulta ser activada térmicamente.

Relajación de carga de espacio de la polieterimida

Los resultados obtenidos en la caracterización mediante corrientes termoestimuladas de las relajaciones presentes en el *Ultem 1000* son comparables a los que proporcionan las medidas de DEA. En el material se producen tres procesos de relajación de naturaleza dipolar y uno de carga de espacio. Este último proceso da lugar a un pico sólo en el caso de las corrientes termoestimuladas, debido a la baja frecuencia equivalente de éstas.

El gran poder de resolución de la técnica TSDC ha permitido alcanzar el desdoblamiento del pico β, que puede resolverse en un doble pico en medidas TSDC convencionales, mientras que en las medidas del factor de pérdidas ambos picos aparecen confundidos en un pico muy ancho. El uso de la polarización por ventanas mejora el poder de resolución de la técnica TSDC, lo que nos ha permitido apreciar las componentes elementales de las diferentes relajaciones, las cuales tienen carácter distribuido. En el caso de la relajación β se han detectado tres temperaturas de polarización óptima, que ponen de manifiesto la existencia a nivel microscópico de tres mecanismos de relajación.

Se han determinado los parámetros que rigen las cinéticas de las diferentes relajaciones y se han comparado con los valores proporcionados por otras técnicas. Las energías de activación para la relajación γ se corresponden bien con los valores obtenidos mediante otras técnicas, pero hay diferencias en la β y la α.

Las diferencias en el caso de la relajación β son atribuibles al hecho de que los tres mecanismos diferenciados que se observan mediante TSDC aparecen superpuestos en solo pico ancho en las medidas DEA y DMTA. Por este motivo, creemos que los valores obtenidos mediante corrientes termoestimuladas son más realistas. Las diferencias en las energías de activación de la relajación α creemos que están relacionadas con las diferencias en los procesos de cálculo.

Las corrientes TSDC que resultan de la carga de espacio en este material obedecen a un proceso de relajación cuya cinética es próxima a la unidad, lo que evidencia que la

recombinación es el mecanismo más probable durante la relajación. Como en el caso del PMMA, se ha observado una ley de compensación para la relajación de carga de espacio en este material.

Hemos comparado los espectros TSDC del *Ultem 1000* y el *Ultem 5000* a temperaturas por encima de la ambiente. Ambas variedades tienen un espectro TSDC similar, si bien en el caso del *Ultem 5000* los picos aparecen desplazados a temperaturas superiores. Las energías de activación de las relajaciones α y ρ de ambas variedades de polieterimida son comparables. Los órdenes cinéticos de la relajación de carga de espacio también son parecidos en ambos materiales. La principal diferencia entre ellos, es la mayor capacidad de atrapamiento del *Ultem 1000*, que creemos que puede ser la causa de su menor rigidez dieléctrica.

El modelo de Coelho ha resultado satisfactorio para la interpretación del efecto de la relajación de la carga de espacio en las medidas dieléctricas convencionales en ambas variedades de polieterimida. En ambos casos se ha obtenido una conductividad activada térmicamente, siendo en el caso del *Ultem 5000* unos dos órdenes de magnitud mayor en el intervalo de temperaturas estudiado. En ambos casos el incremento de la conductividad con la temperatura se ha de atribuir a la movilidad creciente de los portadores, ya que se ha determinado que la concentración de portadores varía poco en dicho intervalo térmico.

Por otro lado se han observado diferencias en el comportamiento de los electrodos. En el *Ultem 5000* los electrodos se hallan completamente bloqueados, mientras que en el *Ultem 1000* el bloqueo en los mismos es parcial. En ambos casos, el valor del factor de transparencia de los electrodos no parece depender de la temperatura, por lo que creemos que en el comportamiento de la unión metal–aislante es más determinante la naturaleza de los materiales que la temperatura.