

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

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE VIDROS  
OXIFLUOROBORATOS DE CHUMBO PELA TÉCNICA DE  
ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA**

**SÃO CARLOS  
2005**

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

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE VIDROS  
OXIFLUOROBORATOS DE CHUMBO PELA TÉCNICA DE  
ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA**

José Ezequiel de Souza

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências: Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez

São Carlos – São Paulo  
2005

Souza, José Ezequiel de

“Estudo Das Propriedades Elétricas De Vidros Oxifluoroboratos De Chumbo Pela Técnica De Espectroscopia De Impedância” – São Carlos, 2005.

91 p.

Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física de São Carlos, 2005.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandes

1. Propriedades. 2. Elétricas. 3. Oxifluoroboratos. 4. Impedância.

I. Título.



**UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO**  
Instituto de Física de São Carlos

Av. Trabalhador São-carlense, 400 - CEP 13566-590  
Caixa Postal 369 - CEP 13560-970  
São Carlos - SP - BRASIL

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **JOSÉ EZEQUIEL DE SOUZA**, APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 16/09/2005.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Antônio Carlos Hernandes (Orientador e Presidente)

Prof. Dr. Luiz Antônio de Oliveira Nunes - IFSC / USP

Prof. Dr. Rodrigo Fernando Bianchi - EP / USP

“De todas as artes, são tidas em maior apreço as que mais se aproximam do bom senso, isto é, da loucura. Mas, que vantagem proporcionam aos que delas fazem profissão? Morrem de fome os teólogos, definham os físicos, caem no ridículo os astrólogos, são desprezados os dialéticos.”

**Elogio da Loucura**  
**Erasmus de Rotterdam (1509)**

Dedico este trabalho aos meus  
sobrinhos Victor, Nicoli e Gabriel.

## AGRADECIMENTOS

---

Ao Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandez, meu orientador, que soube entender as dificuldades e oferecer incansável sua orientação, apoio, amizade e confiança, sem os quais esse trabalho não teria sido realizado.

Aos professores do Grupo Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos, que direta ou indiretamente apoiaram-me nesse trabalho.

Ao Ms. Eng. Luis Carlos Caraschi pela ajuda e paciência no melhoramento do aparato experimental.

Aos técnicos do GCCMC, Dr. Marcello Andreetta, Dra. Maria Inês Basso Bernardi, Cássio Dominicucci, Geraldo Frigo, Manoel Roncon, pelo inestimável solicitude, apoio e amizade.

As secretárias Erica e Mirian pela ajuda, amizade e diálogos de final de tarde.

Aos amigos do GCCMC, recentes e de longa data, Diógenes Ardila, Zélia Macedo, Cynthia Ferrari, Fábio Dias, Lauro Maia, Cristiane Santos, Carlos Feitosa, Igor Medeiros, André Martinez, Renato Silva, Ronaldo Silva, Agnaldo Garcia, Davi Neves, Eduardo Antonelli, Péron Neves, Seila Rojas, e os que souberam conviver, entender e ajudar em todos os momentos.

Ao amigo Gentil Neto que, ao questionar, contribuiu de forma significativa no conteúdo desse trabalho.

Aos são-carlenses, Lígia, Júnior, Sérgio, Marcos e Raquel pelos momentos de descontração, pelas orações e pela música.

Aos amigos da graduação, Daniel Andrade, Rafael Frigori e Gláucia Pereira, pelo carinho, atenção e momentos compartilhados.

A Naomi Higa, que dividiu comigo grandes alegrias e tristezas, e que me ajudou a tomar decisões importantes.

Aos bom-repousenses, amigos de todas as horas, Leonardo, Pablo, Carlos Eduardo, Giovane, Willian, Dário e Dênis.

Aos meus irmãos, Ernani, Erasmo, Eduardo e Evaldo que, sempre preocupados, incentivaram-me em todos os momentos.

Aos meus pais que, ao se esforçarem para entender o meu trabalho, deram-me total liberdade de escolha.

A Deus, pela minha vida, e pelas pessoas que de alguma forma fazem ou fizeram parte da minha história e, as quais gostaria de agradecer neste momento.

SUMÁRIO.....	i
LISTA DE FIGURAS.....	ii
LISTA DE TABELAS.....	vi
LISTA DE ABREVIATURAS.....	vii
LISTA DE SÍMBOLOS.....	viii
RESUMO.....	ix
ABSTRACT.....	x
<b>INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
<b>OBJETIVOS.....</b>	<b>3</b>
<b>ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO.....</b>	<b>3</b>
<b>CAPÍTULO 1: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....</b>	<b>4</b>
1.1. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA EM CAMPOS DEPENDENTES DO TEMPO.....	4
1.2. O MODELO DE DEBYE.....	8
1.3. FUNDAMENTOS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA.....	11
1.4. ANÁLISE DOS DIAGRAMAS DE IMPEDÂNCIA ATRAVÉS DE CIRCUITOS EQUIVALENTES.....	15
1.5. OUTROS MODELOS DA DISPERSÃO DIELÉTRICA EM MATERIAIS.....	18
1.6. CIRCUITOS EQUIVALENTES PARA SISTEMAS COMPLEXOS.....	27
<b>CAPÍTULO 2: VIDROS OXIFLUOROBORATOS DE CHUMBO.....</b>	<b>31</b>
2.1. PROPRIEDADES ELÉTRICAS EM VIDROS CONDUTORES IÔNICOS.....	33
<b>CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>35</b>
3.1. PREPARAÇÃO DOS VIDROS BPP.....	35
3.2. MÉTODO DE ARQUIMEDES PARA DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE.....	36
3.3. ANÁLISE TÉRMICA – <i>DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY</i> (DSC).....	37
3.4. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX).....	38
3.5. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	39
3.6. ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ATÔMICA COM PLASMA ACOPLADO INDUTIVAMENTE (ICP-AES).....	40
3.7. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA (IS).....	43
3.7.1. <i>Condições de medida</i> .....	43
3.7.2. <i>Colocação de eletrodos</i> .....	44
3.7.3. <i>Testes preliminares</i> .....	44
3.8. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA NO REGIME <i>DC</i> .....	46
<b>CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>47</b>
4.1. ANÁLISE QUÍMICA.....	47
4.2. MEDIDAS DE DENSIDADE.....	48
4.3. ANÁLISE TÉRMICA.....	50
4.4. DIFRATOMETRIA DE RAIOS X.....	52
4.5. MEDIDAS DE IMPEDÂNCIA.....	54
4.5.1. <i>BPP00</i> .....	55
4.5.1.1. <i>Caracterização ac</i> .....	55
4.5.1.2. <i>Caracterização dc</i> .....	58
4.5.2. <i>BPP05 a BPP20</i> .....	59
4.5.3. <i>Condutividade elétrica e permissividade dielétrica</i> .....	69
<b>CAPÍTULO 5: CONCLUSÕES.....</b>	<b>75</b>
APÊNDICE 1: O MODELO RFEB – “ <i>RANDOM FREE ENERGY BARRIER</i> ”.....	76
APÊNDICE 2: CONDUTIVIDADE DE POLARIZAÇÃO EM CRISTAIS KLTN.....	79
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>88</b>

## LISTA DE FIGURAS

---

- Figura 1: Dispersão dielétrica e fator de perda para um composto polar na fase condensada (Böttcher e Bordewijk, 1978). ..... 8
- Figura 2: Dependência temporal da polarização  $\vec{P}$  em um dielétrico após a aplicação de um campo elétrico em  $t = 0$  (McDonald, 1987)..... 11
- Figura 3: (a) Gráfico de  $\varepsilon''$  versus  $\varepsilon'$  no plano complexo; (b) parte real e parte imaginária da permissividade em função da frequência. .... 11
- Figura 4: Representação da impedância na forma vetorial, utilizando coordenadas polares e cartesianas. .... 13
- Figura 5: (a) circuito elétrico e (b) diagrama correspondente. .... 16
- Figura 6: Diagrama de impedância para um arco circular descentralizado de um ângulo  $\theta$  (McDonald, 1987). .... 18
- Figura 7: Comportamento típico de  $\sigma'(\omega)$  em um modelo de hopping. A saturação de  $\sigma'(\omega)$  nas altas frequências se dá quando  $\omega$  está próximo da frequência máxima de saltos,  $\Gamma_{\max}$ , tipicamente próxima a  $10^{12}$  Hz. A menor frequência de saltos efetivos do sistema, que corresponde ao maior tempo de espera em um sítio da rede, é dada pela frequência do onset,  $\omega_m$ , e geralmente está próxima da frequência de pico da perda dielétrica (Dyre, 1988)..... 23
- Figura 8: Potencial típico para um sólido desordenado descrito pelo modelo simétrico de hopping (RFEB) em uma dimensão. As setas indicam as duas possibilidades de saltos para o portador de carga mostrado. O termo simétrico refere-se ao fato de ser a mesma a proporção dos saltos para frente ou para trás através de uma barreira (Dyre, 2000). .... 24
- Figura 9: Resposta dielétrica de um material com o predomínio da influência de cargas móveis lentas (íons ou elétrons envolvidos em processos hopping). Não há um pico na perda dielétrica, já que nenhum processo dipolar está envolvido; no entanto, em baixas frequências, observa-se uma distinta lei de potência semelhante à Equação (46), porém com um expoente,  $n_{LFD}$ , muito menor, reflexo da dispersão em baixas frequências. (Jonscher, 1999)..... 24
- Figura 10: Condutividade elétrica dependente da frequência nas mesmas condições da Figura 9. O valor experimental, devido a LFD, diverge em relação ao comportamento dc esperado (linha tracejada). (Jonscher, 1999)..... 25
- Figura 11: Espectro de impedância da cerâmica  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  produzida por reação de estado sólido (Macedo, 2004) e sinterizada a  $1050^\circ\text{C}/2\text{h}$ . A medida de IS foi realizada a  $500^\circ\text{C}$  e os números indicam o logaritmo da frequência. Os arcos deconvoluídos A, B, C representam, respectivamente, as contribuições do contorno de grão, contorno das lâminas, e do bulk. As micrografias revelam detalhes do pó com estrutura laminar, e da cerâmica sinterizada..... 30
- Figura 12: Unidade formadora tetraedricamente coordenada:  $\text{PbO}_4$ ..... 32

<i>Figura 13: Amostras vítreas após o tratamento térmico.....</i>	<i>36</i>
<i>Figura 14: (a) Aparato de medida de impedância composto pelo Solartron (1), microcomputador (2), forno (3) e célula de medida (4). (b) Célula para medidas até 750 °C.....</i>	<i>43</i>
<i>Figura 15: Influência da temperatura nas medidas de impedância. ....</i>	<i>45</i>
<i>Figura 16: Tempo de estabilização da temperatura.....</i>	<i>46</i>
<i>Figura 17: Comparação entre a densidade e a relação Pb/B. ....</i>	<i>49</i>
<i>Figura 18: (a) Volume molar em função da quantidade de fluoreto de chumbo (a linha é um guia para os olhos). (b) Efeito da composição no volume molar de vidros germanatos alcalinos (Shelby, 1997).....</i>	<i>50</i>
<i>Figura 19: DSC dos vidros BPP. ....</i>	<i>51</i>
<i>Figura 20: Detalhe da transição vítrea com a indicação das máximas temperaturas utilizadas nas medidas de impedância.....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 21: Difrátogramas das amostras após tratamento térmico a 400 °C por 30 min. Formação da fase <math>\beta</math>-PbF<sub>2</sub> com <math>x &gt; 5</math>.....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 22: Difrátograma dos vidros BPP antes do tratamento térmico a 400 °C (pó). A amostra BPP30 apresenta-se na forma de vitro-cerâmica com a presença evidente da fase <math>\beta</math>-PbF<sub>2</sub>. ....</i>	<i>53</i>
<i>Figura 23: Diagrama experimental composto de cinco medidas de impedância no mesmo intervalo de frequência do vidro BPP00 a temperatura de 290 °C, e ajuste pelo circuito da Figura 24. ....</i>	<i>55</i>
<i>Figura 24: Circuito equivalente e expressão matemática para o ajuste dos espectros de impedância dos vidros BPP00.....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 25: Valores estimados da capacitância do sistema BPP00 e fator de descentralização, <math>\Psi_{ZC}</math>, em função da temperatura.....</i>	<i>56</i>
<i>Figura 26: Diagramas de Arrhenius para a condutividade do sistema vítreo BPP00.....</i>	<i>57</i>
<i>Figura 27: Medida da corrente elétrica versus tensão aplicada para BPP00 a 290 °C.....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 28: Diagramas de impedância para os vidros BPP05, BPP10, BPP15 e BPP20, nas temperaturas de 230, 240 e 250 °C.....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 29: Circuito equivalente utilizado para o ajuste dos dados de impedância das amostras BPP10, BPP15 e BPP20.....</i>	<i>61</i>
<i>Figura 30: Diagramas experimentais de impedância, ajuste e deconvolução dos semicírculos para <math>T = 230</math> °C. ....</i>	<i>63</i>
<i>Figura 31: Esquema da migração de cargas no processo de aplicação de um campo dc sobre a amostra vítrea. ....</i>	<i>63</i>

<i>Figura 32: Medidas experimentais antes (A) e depois (D) da aplicação de uma tensão dc sobre a amostra BPP15 a T = 240 °C. ....</i>	<i>65</i>
<i>Figura 33: Ensaio de aplicações dc e ac da amostra BPP15. Após a aplicação de uma tensão dc há um aumento na resistividade o qual pode ser revertido com a aplicação de um campo ac. ....</i>	<i>65</i>
<i>Figura 34: Microscopia óptica (Microscópio Olympus BHA-751-p-ls). Aspectos do crescimento superficial e volumétrico de uma fase cristalina, após a aplicação do campo elétrico dc. ....</i>	<i>67</i>
<i>Figura 35: MEV da superfície da amostra BPP15 após a aplicação do campo elétrico. (a) Parte não atingida pela cristalização. (b) Região onde ocorreu crescimento de grãos cristalinos. ....</i>	<i>68</i>
<i>Figura 36: Difratoograma de raios X das amostras BPP15 e BPP20 após aplicação do campo dc. Evidência da formação da fase <math>\beta</math>-PbF<sub>2</sub> e subsequente formação de chumbo metálico. ....</i>	<i>68</i>
<i>Figura 37: Diagramas de Arrhenius para a condutividade da matriz vítrea do sistema BPP. ....</i>	<i>69</i>
<i>Figura 38: Valores da condutividade elétrica e da frequência de pico em função da composição na temperatura de 250 °C. ....</i>	<i>70</i>
<i>Figura 39: Constante dielétrica para as várias composições. Quanto maior a condutividade maior o efeito LFD. ....</i>	<i>71</i>
<i>Figura 40: Resposta dielétrica da composição BPP10 a T = 225 °C com a presença de LFD. ....</i>	<i>72</i>
<i>Figura 41: Condutividade elétrica dependente da frequência para a amostra BPP05 a T = 275 °C. Os valores experimentais em baixas frequências apresentam o efeito LFD (Jonscher, 1977). ....</i>	<i>72</i>
<i>Figura 42: Condutividade dos vidros BPP a T = 225 °C. Os ajustes RFEB consideram apenas a parte real da Equação A.1.6. A dispersão nos valores experimentais da composição BPP00 é um reflexo dos baixos valores de condutividade que estavam sendo mensurados. ....</i>	<i>73</i>
<i>Figura 43: (a) Ajuste RFEB para BPP20 a T = 225 °C. É evidente a divergência entre valores experimentais e ajuste. (b) Valores do fator de qualidade do ajuste, R<sup>2</sup>, para T = 225 °C. Era esperado um valor maior de R<sup>2</sup> para a amostra BPP00, o que não foi possível devido a grande dispersão dos pontos experimentais na temperatura avaliada. ....</i>	<i>74</i>
<i>Figura A.2.1: Amostras do cristal KLTN. ....</i>	<i>79</i>
<i>Figura A.2.2: Sistema Peltier com o detalhe do porta amostra. ....</i>	<i>80</i>
<i>Figura A.2.3: Constante dielétrica a 1KHz, mostrando a Temperatura de Curie, T<sub>C</sub> = 11°C e T<sub>C</sub> = 12°C, para as amostras H6 e H4, respectivamente. ....</i>	<i>82</i>
<i>Figura A.2.4: Constante dielétrica para a amostra H4. Detalhe das variações na intensidade em função da frequência. ....</i>	<i>83</i>

<i>Figura A.2.5: Esquema do circuito para a caracterização dc.....</i>	<i>83</i>
<i>Figura A.2.6: Variação da corrente elétrica em 20 minutos de aquisição: (a) T = 25 e 30 °C; (b) T = -5, 0 e 5 °C.....</i>	<i>84</i>
<i>Figura A.2.7: (a) Linearidade ôhmica do cristal, abaixo e acima de T<sub>c</sub>. (b) Determinação da resistividade a T = 25 °C.....</i>	<i>85</i>
<i>Figura A.2.8: Espectro de impedância da amostra H4 na temperatura de 550 °C.....</i>	<i>85</i>
<i>Figura A.2.9: Parte real da permissividade da amostra H4 em função da frequência.....</i>	<i>86</i>
<i>Figura A.2.10: Condutividade dc e tangente de perda em função do inverso da temperatura.....</i>	<i>87</i>

## LISTA DE TABELAS

---

<i>Tabela 1: Relação entre os formalismos derivados da impedância, com <math>\mu = i\omega C_0</math> (Macdonald, 1987).....</i>	<i>15</i>
<i>Tabela 2: Resumo das principais equações para a permissividade e para a condutividade elétrica. ....</i>	<i>26</i>
<i>Tabela 3: Parâmetros operacionais para a análise de ICP-AES.....</i>	<i>42</i>
<i>Tabela 4: Relação entre as quantidades teóricas e experimentais dos componentes majoritários (boro e chumbo), e densidade experimental determinadas pelo método de Arquimedes. ....</i>	<i>48</i>
<i>Tabela 5: Valores de <math>T_g</math>, <math>T_x</math> e <math>\Delta T</math> para os vidros BPP.....</i>	<i>50</i>
<i>Tabela 6: Comparação dos valores de resistividade ac e dc do vidro BPP00 para <math>T = 290</math> °C. ....</i>	<i>59</i>
<i>Tabela 7: Valores de energia de ativação aparente para todas as composições estudadas.....</i>	<i>70</i>

## LISTA DE ABREVIATURAS

---

BPP:  $B_2O_3 - PbO - PbF_2$

BPP00:  $50BO_{1.5} - (50-x)PbO - xPbF_2$ , com  $x = 00$

BPP05:  $50BO_{1.5} - (50-x)PbO - xPbF_2$ , com  $x = 05$

BPP10:  $50BO_{1.5} - (50-x)PbO - xPbF_2$ , com  $x = 10$

BPP15:  $50BO_{1.5} - (50-x)PbO - xPbF_2$ , com  $x = 15$

BPP20:  $50BO_{1.5} - (50-x)PbO - xPbF_2$ , com  $x = 20$

BPP30:  $50BO_{1.5} - (50-x)PbO - xPbF_2$ , com  $x = 30$

KLTN:  $K_{1-y}Li_yTa_{1-x}Nb_xO_3$

*ac*: Corrente (ou campo elétrico) alternada(o)

*dc*: Corrente (ou campo elétrico) contínua(o)

CPE: *Constant Phase Element* – Elemento de Fase Constante

DE: Distributed Element – Elemento “Distribuído”

RC: Circuito composto de um resistor e um capacitor em paralelo

KWW: Função de relaxação não-Debye Kohlrausch–Williams–Watts

LFD: *Low-Frequency Dispersion*

RFEB: *Random Free Energy Barrier*

DRX: Difractometria de Raios X

DSC: *Differential Scanning Calorimetry* – Calorimetria Exploratória Diferencial

ICP-AES: *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*

IS: *Impedance Spectroscopy* – Espectroscopia de Impedância

MEV (SEM): Microscopia Eletrônica de Varredura (*Scanning Electron Microscopy*)

XPS: *X-ray Photoelectron Spectroscopy*

## LISTA DE SÍMBOLOS

---

$T$	temperatura
$k_B$	constante de Boltzmann
$t$	tempo
$f$	freqüência do sinal
$\omega$	freqüência angular
$\varepsilon^*$	permissividade dielétrica
$\chi^*$	susceptibilidade dielétrica do meio
$\sigma^*(\omega)$	condutividade elétrica
$Z^*$	impedância
$M^*$	módulo elétrico
$Y^*$	admitância
$\vec{D}$	vetor deslocamento
$\tilde{\rho}$	densidade volumétrica de carga
$\vec{E}$	campo elétrico
$\vec{B}$	indução magnética
$\vec{H}$	campo magnético efetivo
$\vec{M}$	magnetização do meio
$\vec{J}$	densidade de corrente
$c$	velocidade da luz
$\mu_0$	permeabilidade magnética do vácuo
$\varepsilon_0$	permissividade dielétrica do vácuo
$\vec{P}$	polarização do meio
$Q_0$	densidade de carga interfacial
$Q$	densidade de carga induzida
$g$	função resposta dielétrica
$i$	operador imaginário
$V^*$	tensão aplicada
$I^*$	corrente de resposta
$E_a$	energia de ativação aparente
$\rho$	resistividade elétrica

A caracterização elétrica de materiais vítreos foi efetuada por meio da análise da condutividade em função da frequência da amplitude do sinal (*ac*) e da condutividade *dc*, utilizando para tanto a técnica de espectroscopia de impedância (IS) e medidas da corrente elétrica direta em função da voltagem *dc* aplicada. As medidas de IS foram realizadas no intervalo de frequência de 1 Hz até 1 MHz e em função da temperatura. Avaliou-se as propriedades elétricas de vidros oxifluoroboratos de chumbo (BPP),  $50\text{BO}_{1.5} - (50-x)\text{PbO} - x\text{PbF}_2$ , com  $x = 0, 5, 10, 15$  e  $20$  (% catiônica). As amostras vítreas foram sintetizadas por mistura convencional e fusão das quantidades apropriadas dos reagentes. Observou-se que a condutividade *dc* aumenta com a temperatura seguindo a lei de Arrhenius, com uma única energia de ativação aparente para o processo de condução na matriz vítrea. Há também um aumento da condutividade em cinco ordens de grandeza, por uma relação “quase” linear, com o aumento do fluoreto de chumbo na composição das amostras. As técnicas de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Difração de Raios X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES) foram empregadas para auxiliar no entendimento do sistema BPP e dos processos de condução envolvidos. A temperatura de transição vítrea e a densidade foram determinadas para todas as composições. As quantidades de boro e chumbo, determinadas pela técnica de ICP-AES, indicam uma perda de chumbo durante a preparação dos vidros, perda mais evidenciada para a composição de  $x = 20\%$ . Com a aplicação de tensão *dc* sobre a amostra houve cristalização da fase  $\beta\text{-PbF}_2$  e redução para chumbo metálico.

## ABSTRACT

---

Electrical properties of lead oxifluoroborate glasses were investigated. Measurements were carried out by impedance spectroscopy (IS) in the frequency range from 1 Hz to 1 MHz and direct current (*dc*) measurements. All measurements were performed in a temperature between 25 and 300 °C. Glassy samples of  $50\text{BO}_{1.5} - (50-x)\text{PbO} - x\text{PbF}_2$  system, where  $x = 0, 5, 10, 15$  and  $20$  (cationic %), were synthesized by conventional mixing and melting of appropriate amounts of starting reagents. The glass conductivity increases with temperature following the Arrhenius law, with single apparent activation energy for conduction process. The lead fluoride addition even causes a conductivity enhancement which goes from  $10^{-10}$  up to  $10^{-4}$  S/cm at 250 °C. Differential Scanning Calorimetry (DSC), X-Ray Diffraction (DRX), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES) techniques were applied to aid in the understanding of the material and its conductive processes. Glass transition temperatures and density were available for all compositions. Boron and lead amounts, determined by ICP-AES, are evidence of a process in which a lead is lost, a reason for density reduction of the  $x = 20\%$  composition. The use of *dc* voltage caused a  $\beta\text{-PbF}_2$  phase crystallization and a lead reduction.

A crescente demanda de novos dispositivos do estado sólido para a aplicabilidade nas mais diversas áreas tecnológicas e industriais tem resultado numa crescente procura por novos materiais e na investigação de suas propriedades físico-químicas. Dentre as técnicas para a caracterização dos materiais está a espectroscopia de impedância, a qual tem sido utilizada extensivamente como ferramenta analítica na determinação de propriedades elétricas de diferentes sistemas. A técnica permite estudar cristais, cerâmicas, vidros, semicondutores e polímeros, e determinar as propriedades elétricas e dielétricas específicas do material e de defeitos microestruturais, em uma faixa de frequência,  $f$ , que vai de  $10^{-4}$  a  $10^7$  Hz (Macdonald, 1987).

No vasto campo de estudo da dependência da resposta elétrica com a frequência do sinal aplicado, identificam-se duas escolas distintas, dependendo da maneira de apresentar os resultados: a escola "dielétrica", que utiliza a permissividade dielétrica,  $\varepsilon^*(\omega = 2\pi f)$ ; e a escola "semicondutora", que prefere expressar os resultados em termos da condutividade elétrica,  $\sigma^*(\omega)$  (Dyre, 1988).

Na escola semicondutora, Pollak e Geballe (1961), estudando semicondutores de silício dopados, foram os primeiros a propor uma lei de potência do tipo  $\sigma'(\omega) \propto \omega^s$ , onde  $s$  estaria próximo de 0,8. Esta dependência da condutividade elétrica em corrente alternada (ac) com a frequência aparece freqüentemente, não importando o tipo de material estudado e tampouco sua temperatura. Na escola "dielétrica", Jonscher (1977) procurou estabelecer um modelo para este comportamento que ele chamou 'universal'. Novamente foram utilizadas leis de potência, porém, com ênfase dada à permissividade dielétrica.

As leis de potência, apesar de serem muito utilizadas, podem trazer dificuldades no real entendimento dos processos físicos que ocorrem ao aplicar-se um campo elétrico alternado sobre um material. No entanto, ao propor o modelo de distribuição aleatória de barreiras de energia livre para a condução *ac* em sólidos desordenados, Dyre (1988) desenvolve uma imagem simples dos processos de condução elétrica. Baseando-se em mecanismos de *hopping* para a condução iônica e de *hopping* ou tunelamento assistido por fônons para a condução eletrônica. Este modelo tem sido empregado com bastante sucesso para explicar o comportamento elétrico de vários materiais, mas para sistemas que apresentam mais de uma fase, algumas alterações e adições ao mesmo são necessárias para delinear uma visão mais detalhada (Bianchi et al., 1999). Por fim, para a interpretação dos sinais de sistemas mais complexos, é comum a utilização de circuitos equivalentes.

Neste trabalho, utilizamos a técnica de espectroscopia de impedância no estudo dos mecanismos de condução iônica de matrizes vítreas  $50\text{BO}_{1.5} - (50-x)\text{PbO} - x\text{PbF}_2$ , com  $x = 0, 5, 10, 15$  e  $20$  (% catiônica), denominadas oxifluoroboratos de chumbo (BPP). O sistema vítreo  $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{PbO} - \text{PbF}_2$  foi proposto por Gressler e Shelby (1989). A adição de fluoreto de chumbo na preparação dos vidros tem um papel importante no aumento da condutividade iônica dos mesmos, e do ponto de vista tecnológico, condutores iônicos têm sido bastante estudados devido as suas potencialidades, por exemplo, como eletrólitos sólidos e em aplicações na preparação de dispositivos eletrocromáticos. A análise da dependência da condutividade com a porcentagem de  $\text{PbF}_2$ , e também com a temperatura, foi realizada a partir da construção de circuitos equivalentes e da proposta de um modelo microscópico de condução, seguindo os moldes do modelo de Dyre (1988).

## OBJETIVOS

---

Caracterizar eletricamente o sistema vítreo  $50\text{BO}_{1.5} - (50-x)\text{PbO} - x\text{PbF}_2$ , com  $x = 0, 5, 10, 15$  e  $20$  (% catiônica), utilizando da técnica de espectroscopia de impedância, e avaliar os processos de condução e polarização elétrica presentes no mesmo.

## ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO

---

Este trabalho está dividido da seguinte forma: no Capítulo 1 são apresentados os aspectos gerais das propriedades elétricas de materiais sólidos, como condutividade iônica e polarização dielétrica, assim como uma breve revisão teórica sobre a técnica de espectroscopia de impedância e alguns modelos de condução e polarização em materiais. Já no Capítulo 2, faz-se uma apresentação do sistema vítreo estudado e no Capítulo 3 são descritos os métodos experimentais utilizados para a preparação das amostras e a sua caracterização. No Capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos. Por fim, no Capítulo 5 são apresentadas as conclusões da dissertação e as sugestões para trabalhos futuros.

## **CAPÍTULO 1:**

# **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

## CAPÍTULO 1: REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

No Capítulo 1 serão dadas as formulações básicas para a descrição das propriedades físicas estudadas por espectroscopia de impedância, e os modelos utilizados para a discussão dos resultados.

### 1.1. Caracterização elétrica em campos dependentes do tempo

Para um meio dielétrico as equações de Maxwell na forma diferencial (no SI) são dadas por:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \tilde{\rho} \quad (\text{Lei de Gauss para o campo elétrico});$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (\text{Lei de Faraday-Lenz});$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (\text{Lei de Gauss para o campo magnético});$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (\text{Lei de Ampère-Maxwell}),$$

onde  $\vec{E}$  é o campo elétrico aplicado,  $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$  é o vetor deslocamento (campo elétrico efetivo no interior do dielétrico),  $\epsilon_0$  é a permissividade dielétrica do vácuo,  $\vec{P}$  é a polarização do meio,  $\tilde{\rho}$  é a densidade volumétrica de carga,  $\vec{B}$  é a indução magnética (densidade de fluxo magnético),  $\vec{H} = \vec{B}/\mu_0 - \vec{M}$  é o campo magnético efetivo no interior do dielétrico,  $\mu_0$  a permeabilidade magnética do vácuo e  $\vec{M}$  a magnetização do meio,  $\vec{J}$  é a densidade de corrente. Por fim, deve-se notar que  $\epsilon_0 \mu_0 = c^{-2}$ , onde  $c$  é a velocidade da luz, e por definição  $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ NA}^{-2}$ , assim  $\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$ . Com essas equações podemos estudar as características elétricas e magnéticas dos materiais. Nesse trabalho estamos interessados no estudo elétrico.

Um campo elétrico aplicado a um sólido pode produzir dois efeitos: polarização e condução. No primeiro caso, a polarização pode ser eletrônica, iônica, ou pela reorientação local de defeitos que possuem momentos de dipolo. No segundo caso ocorre o movimento de translação de portadores de carga (vacâncias, íons intersticiais etc.).

Partindo da definição de um capacitor, no qual não há nenhum meio material entre suas placas metálicas, e, sobre o qual está aplicado um campo elétrico  $\vec{E}$ , tem-se que a densidade de carga interfacial é dada por  $Q_0 = \varepsilon_0 |\vec{E}|$ . Se o campo varia no tempo, a densidade de carga  $Q_0$  acompanha o campo exatamente, pois não há inércia na resposta do vácuo. Porém, se o capacitor é preenchido por um meio material – gás, líquido ou sólido – então a densidade de carga induzida é acrescida pela polarização do meio:

$$Q = Q_0 + |\vec{P}| = \varepsilon_0(1 + \chi) |\vec{E}| = \varepsilon |\vec{E}|. \quad (1)$$

$\varepsilon$  é a permissividade dielétrica e  $\chi$  a susceptibilidade do meio, sendo, as duas, grandezas proporcionais entre si (Jonscher, 1977).

Quando os dipolos elétricos não são capazes de seguir instantaneamente a oscilação do campo elétrico, surge uma polarização e tal efeito é chamado de relaxação dielétrica. Neste caso, o campo oscilante e a reorientação dos dipolos ficam defasados originando uma dissipação de energia. Assim, é possível definir uma resposta temporal na forma de uma corrente:

$$\vec{J}_{tot} = \frac{d\vec{P}}{dt}. \quad (2)$$

É possível então solucionar a Equação (2) sabendo-se que a resposta da polarização para um campo  $\vec{E}(t)$  arbitrário é dada pela integral de convolução:

$$\vec{P}(t) = \varepsilon_0 \int_0^{\infty} g(\tau) \vec{E}(t - \tau) d\tau, \quad (3)$$

onde  $g(t)$  é a função resposta dielétrica. Em um campo que oscila harmonicamente com frequência angular  $\omega = 2\pi f$ , sendo  $f$  a frequência em Hz, a transformada de Fourier da Equação (3) dá a seguinte dependência da polarização:

$$P(\omega) = \varepsilon_0 \chi^*(\omega) E(\omega), \quad (4)$$

sendo  $P(\omega)$  e  $E(\omega)$  os componentes de Fourier de  $P(t)$  e  $E(t)$ , respectivamente, e  $\chi^*(\omega)$  a transformada complexa de Fourier de  $g(t)$ :

$$\chi^*(\omega) = \chi'(\omega) - i\chi''(\omega) = \int_0^{\infty} g(t) \exp(i\omega t) dt, \quad (5)$$

onde  $i = \sqrt{-1}$  é o operador imaginário e o asterisco dá a indicação da função complexa. A parte real de  $\chi^*(\omega)$  dá o componente da polarização em fase com o campo e é freqüentemente chamada de constante dielétrica; a parte imaginária, conhecida como perda dielétrica, dá o componente em quadratura. A Equação (5) mostra que  $\chi'(\omega)$  e  $\chi''(\omega)$  são inter-relacionadas e de fato, elas são transformadas de Hilbert uma da outra (Erdelyi, 1954), e neste contexto são conhecidas como as relações de Kramers-Kronig, as quais são válidas em condições mais gerais, sujeitas apenas à linearidade da resposta. Assim, qualquer uma das três funções  $\chi'(\omega)$ ,  $\chi''(\omega)$  ou  $g(t)$  determina completamente a resposta do sistema sendo possível derivar as duas restantes a partir da primeira (Böttcher e Bordewijk, 1978).

A tangente de perda é outra quantidade importante a ser definida, pois reflete a dissipação de energia sob a forma de calor, sendo um importante fator quando se avalia o potencial tecnológico de um material:

$$\tan \delta = \frac{\chi''}{\chi'} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}. \quad (6)$$

Note que em um campo de intensidade de pico  $|\vec{E}_0|$  a energia perdida por radiano é  $\varepsilon_0 \chi''(\omega) |\vec{E}_0|^2 / 2$ , e a potência média absorvida por unidade de volume é a parte real de  $\sigma_{tot}^*(\omega) |\vec{E}_0|^2 / 2$ , e isto também define a condutividade elétrica em corrente alternada (*ac*), mostrando a relação entre a condutividade e a permissividade dielétrica.

A notação em termos da condutividade elétrica é utilizada no estudo da resposta elétrica de materiais condutores. Sendo  $\vec{J}_{tot}$  a densidade de corrente (com contribuições de ambas as cargas livres e ligadas) e  $\vec{E}$  o campo elétrico aplicado, pode-se considerar separadamente os efeitos de condução e polarização assim, tem-se a seguinte equação:

$$\vec{J}_{tot} = \sigma_c \vec{E} + i\varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t}. \quad (7)$$

Se o campo elétrico oscila harmonicamente,  $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \exp(i\omega t)$ , então  $\vec{J}_{tot} = \sigma_c \vec{E} + i\omega\varepsilon \vec{E}$ . Desta forma temos:

$$\begin{aligned} \sigma_{tot}^*(\omega) &= \sigma_c^* + i\omega\varepsilon^*(\omega) = (\sigma_c' + i\sigma_c'') + i\omega(\varepsilon' - i\varepsilon'') \text{ ou} \\ \sigma_{tot}^*(\omega) &= (\sigma_c' + \omega\varepsilon'') + i(\sigma_c'' + \omega\varepsilon'). \end{aligned} \quad (8)$$

A Equação (8) permite então, as seguintes definições:

$$\sigma_p'(\omega) \equiv \omega\varepsilon''(\omega); \quad \sigma_p''(\omega) \equiv \omega\varepsilon'(\omega), \quad (9)$$

onde os índices *c* e *p* referem-se a condução e polarização, respectivamente. (Veja discussão no Apêndice 2).

Desta forma, para diferentes materiais, comportamentos elétricos distintos – isolantes, condutores ou mistos – são esperados. A Equação (8) pode então ser simplificada, considerando argumentos físicos, por exemplo, quando o componente condutiva for muito maior que o componente de polarização, a parte capacitiva pode ser suprimida, ou vice-versa (para materiais capacitivos).

A permissividade dielétrica pode ser medida num amplo intervalo de freqüência por meio de diferentes técnicas experimentais. De forma geral, para todos compostos polares, a apresentação gráfica das partes real e imaginária da permissividade assume a mesma configuração (veja a Figura 1). No regime de baixas freqüências,  $\varepsilon'(\omega)$  é igual a constante dielétrica estática  $\varepsilon_s$  e  $\varepsilon''(\omega)$  é zero. Com o aumento da freqüência,  $\varepsilon'(\omega)$  sofre um primeiro decréscimo e depois, em freqüências mais altas do espectro eletromagnético (Infra-Vermelho, Luz Visível e Ultra-Violeta) existem estreitos acréscimos seguidos por nova diminuição. O fator de perda,  $\varepsilon''(\omega)$  apresenta picos nas vizinhanças das freqüências onde  $\varepsilon'(\omega)$  sofre mudanças (Böttcher e Bordewijk, 1978).

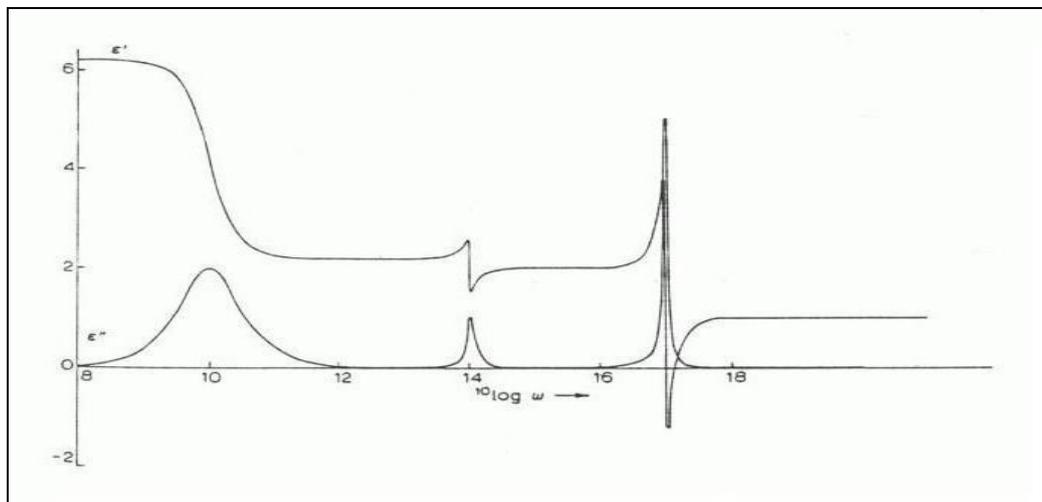


Figura 1: Dispersão dielétrica e fator de perda para um composto polar na fase condensada (Böttcher e Bordewijk, 1978).

## 1.2. O Modelo de Debye

O conceito de dipolos dando origem à polarização foi introduzido por Debye (1912) e, pela semelhança entre os

espectros da permissividade dielétrica de líquidos dipolares e sólidos desordenados, a derivação do arquétipo da resposta dipolar para sólidos seguiu-se posteriormente (Debye, 1945).

A resposta de Debye é obtida para um conjunto de dipolos ideais não-interagentes em um meio puramente viscoso sem força elástica de restauração, ou seja, que têm o mesmo tempo de espera antes de fazer uma transição, ou alternativamente, para um conjunto de dipolos idênticos, os quais têm uma perda de energia proporcional à frequência.

Quando um campo elétrico  $\vec{E}$  é aplicado a um material isolante, a polarização resultante  $\vec{P}$  pode ser classificada em duas partes, de acordo com o tempo de resposta:

1. Uma polarização quase instantânea devido ao deslocamento dos elétrons em relação ao núcleo, o que define a constante dielétrica em altas frequências:

$$\varepsilon_{\infty} - 1 = \frac{\vec{P}_{\infty}}{\vec{E}\varepsilon_0}. \quad (10)$$

2. Uma polarização  $\vec{P}(t)$  dependente do tempo, devida à orientação de dipolos no campo elétrico. Se o campo é aplicado por um tempo infinitamente longo, a polarização total resultante  $\vec{P}_S$  define a constante dielétrica estática  $\varepsilon_S$ :

$$\varepsilon_S - 1 = \frac{\vec{P}_S}{\vec{E}\varepsilon_0} \quad \text{e} \quad (11)$$

$$\vec{P}_S = \vec{P}_{\infty} + \vec{P} \quad (t = \infty). \quad (12)$$

Assumindo que exista apenas um tempo de relaxação  $\tau$ , ou seja,  $\vec{P}(t)$  governado por uma cinética de primeira ordem, a taxa com que  $\vec{P}$  se aproxima de  $\vec{P}_S$  será proporcional à diferença entre eles:

$$\tau \frac{d\vec{P}}{dt} = \vec{P}_S - \vec{P}. \quad (13)$$

A Figura 2 ilustra esta situação para uma tensão aplicada  $V_0(t)$ , constante a partir do instante  $t=0$ . A solução da Equação (13) para um campo periódico  $\vec{E}^*(\omega, t) = \vec{E}_0 \exp(i\omega t)$  é:

$$\vec{P}^*(\omega, t) = \frac{1}{4\pi} \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \vec{E}_0 \exp(i\omega t). \quad (14)$$

Podemos então definir uma constante dielétrica complexa:

$$\epsilon^*(\omega) - \epsilon_\infty = 4\pi \frac{\vec{P}^*(\omega, t)}{\vec{E}^*(\omega, t)} \quad e \quad (15)$$

$$\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau}, \quad (16)$$

onde  $\epsilon^*(\omega)$  pode ser escrita como  $\epsilon^* = \epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)$ , e portanto pode ser separada em seus componentes real e imaginário:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \quad e \quad (17)$$

$$\epsilon''(\omega) = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \omega\tau. \quad (18)$$

As Equações (17) e (18), conhecidas como relações de dispersão de Debye, têm sido o modelo básico de relaxação dielétrica desde que foram propostas.

As representações usuais de  $\epsilon'(\omega)$  e  $\epsilon''(\omega)$  (no plano complexo e em função da freqüência) são apresentadas na Figura 3. A representação no plano complexo (Figura 3(a)) resulta em um semicírculo centrado no ponto  $\epsilon_s - \epsilon_\infty / 2$ , no eixo das abscissas.

Representada em função da freqüência, a parte imaginária da permissividade apresenta um máximo na freqüência de relaxação (ou freqüência de pico),  $\omega_p = 1/\tau$ . A parte real apresenta um degrau que corresponde a  $\Delta\epsilon' = \epsilon_s - \epsilon_\infty$  e um ponto de inflexão em  $\omega_p$ .

Como visto na Equação (7), além de induzir uma polarização, a ação de um campo elétrico externo pode provocar condução de cargas no material. Este processo leva a desvios no modelo de

Debye e nestes casos em geral, opta-se por caracterizar as relaxações do material através de sua impedância,  $Z^*(\omega)$ .

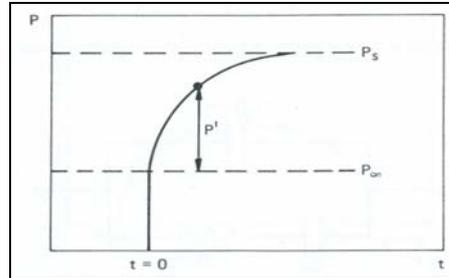


Figura 2: Dependência temporal da polarização  $\vec{P}$  em um dielétrico após a aplicação de um campo elétrico em  $t=0$  (McDonald, 1987).

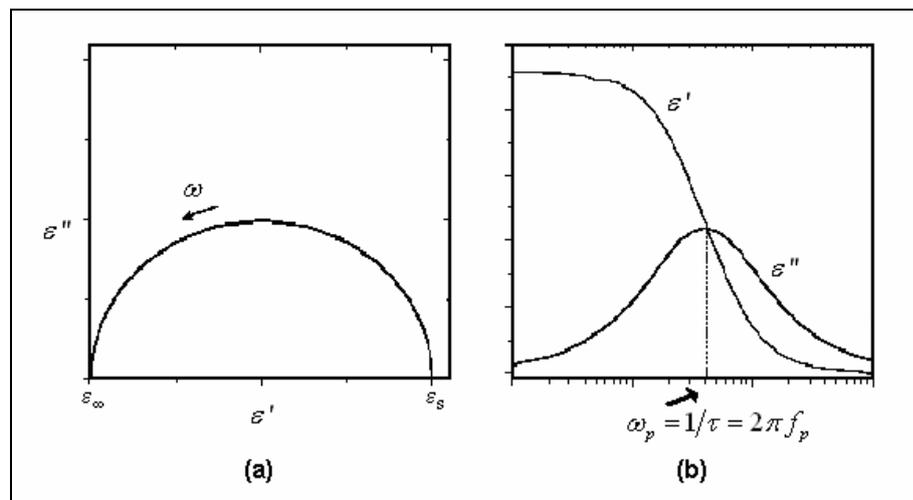


Figura 3: (a) Gráfico de  $\varepsilon''$  vs.  $\varepsilon'$  no plano complexo; (b) parte real e parte imaginária da permissividade em função da frequência.

### 1.3. Fundamentos de Espectroscopia de Impedância

Apesar da Espectroscopia de Impedância (IS – Impedance Spectroscopy) ser bem conhecida para sistemas eletroquímicos em solução, foi através do estudo pioneiro de Bauerle (1969) que esta técnica começou ser aplicada em sólidos, tornando-se uma ferramenta analítica muito importante na pesquisa e no desenvolvimento de materiais, uma vez que ela envolve medidas

elétricas relativamente simples, cujos resultados podem ser freqüentemente relacionados com variáveis físicas complexas, tais como: transporte de massa, taxas de reações químicas, corrosão, propriedades dielétricas e efeitos de polarização, defeitos, microestrutura e influências composicionais na condutividade de sólidos. Esta correspondência é possível devido à utilização de medidas da condutividade total em corrente alternada – *ac* – em uma faixa de freqüência que pode se estender de  $10^{-4}$  Hz até  $10^7$  Hz. Como resultado, é possível separar as propriedades elétricas e dielétricas específicas do material e dos defeitos microestruturais, e, também, obter informações adicionais sobre os mecanismos de condução e de polarização dielétrica que apenas as medidas de condutividade em corrente contínua – *dc* – não seriam capazes de fornecer. Medidas *dc* fornecem apenas o valor da condutividade total, não permitindo informações sobre as diferentes contribuições e mecanismos de relaxação que podem existir em um material. Para materiais policristalinos ou cerâmicos, por exemplo, podem ser observadas contribuições intragranular e intergranular; para materiais vítreos, pode existir a contribuição de uma segunda fase precipitada; ou também, efeitos de eletrodo podem ser evidenciados. Finalmente, tem-se que a condutividade total é dependente das características da amostra, tais como: composição química, pureza, homogeneidade microestrutural, distribuição e volume de poros e defeitos, tamanho de grão etc. (Macdonald, 1987).

A espectroscopia de impedância consiste em submeter a amostra a ser analisada a um campo elétrico alternado com freqüência variável,  $\omega = 2\pi f$ , e de pequena amplitude  $V^*(\omega) = V_0 \exp(i\omega t)$ . O material responde a este sinal com uma corrente elétrica  $I^*(\omega) = I_0 \exp[i(\omega t + \Phi)]$ , onde  $\Phi$  é o ângulo de fase entre a tensão aplicada e a corrente elétrica. A impedância,  $Z^*(\omega)$ ,

sendo uma generalização da Lei de Ohm,  $R = V/I$ , pode então ser escrita segundo a equação:

$$Z^*(\omega) = Z^* = \frac{V^*(\omega)}{I^*(\omega)} = \frac{V_0 \exp(i\omega t)}{I_0 \exp[i(\omega t + \Phi)]} = |Z| \exp(i\Phi). \quad (19)$$

$Z^*(\omega)$  é um número complexo que pode ser representado em coordenadas polares pelo módulo  $|Z^*|$  e a fase  $\Phi$ , ou em coordenadas cartesianas conforme a equação:

$$Z^* = \text{Re}[Z^*] + i \text{Im}[Z^*] = Z' + iZ'', \quad (20)$$

onde  $\text{Re}[Z^*]$  é a parte real da impedância e  $\text{Im}[Z^*]$  a parte imaginária.

Assim temos:

$$\text{Re}[Z^*] = Z' = |Z^*| \cos \Phi \quad \text{e} \quad (21)$$

$$\text{Im}[Z^*] = Z'' = |Z^*| \sin \Phi. \quad (22)$$

Com o ângulo de fase:

$$\Phi = \tan^{-1} \left( \frac{Z''}{Z'} \right). \quad (23)$$

E o módulo:

$$|Z^*| = \sqrt{(Z')^2 + (Z'')^2}. \quad (24)$$

O plano de representação, chamado diagrama de Argand ou plano complexo, é tal que na abscissa tem-se a parte real ( $Z'$ ), e na ordenada tem-se a parte imaginária ( $-Z''$ ), Figura 4.

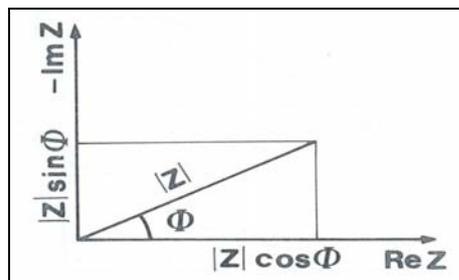


Figura 4: Representação da impedância na forma vetorial, utilizando coordenadas polares e cartesianas.

Convencionalmente a espectroscopia de impedância consiste em medidas de  $Z^*$  em função de  $f$  (freqüência do sinal) ou  $\omega = 2\pi f$  (freqüência angular), sobre um amplo intervalo de freqüência. A faixa de trabalho em freqüência depende tanto do objetivo da análise – estudo do eletrólito ou das reações de interfaces – como da impedância do sistema. No caso dos estudos das propriedades específicas do material são utilizados valores entre 10 e  $10^7$  Hz e, para o estudo das reações de eletrodo, valores entre  $10^{-4}$  e  $10^4$  Hz. As amplitudes que podem ser utilizadas são definidas a partir de testes preliminares sobre a linearidade do sistema.

A impedância é, por definição, uma quantidade complexa sendo real apenas quando  $\Phi = 0$  e assim,  $Z^*(\omega) = Z'$ , isto é, para um comportamento puramente resistivo.

Há ainda diversas outras quantidades derivadas relacionadas à impedância às quais freqüentemente possuem importante função em IS. A primeira é a admitância  $Y^*$ , definida como o inverso da impedância:

$$Y^* = \frac{1}{Z^*} = Y' + iY'' , \quad (25)$$

onde o componente real  $Y'$  é denominado de condutância e está relacionado diretamente com a condutividade da seguinte forma

$$\sigma'(\omega) = \frac{l}{A} Y' = \frac{l}{A} \frac{Z'}{|Z^*|^2} \text{ e} \quad (26)$$

$$\sigma''(\omega) = \frac{l}{A} Y'' = \frac{l}{A} \frac{Z''}{|Z^*|^2} . \quad (27)$$

O módulo elétrico  $M^*$  é relacionado com a impedância através da relação:

$$M^* = i\omega C_0 Z^* = M' + iM'' , \quad (28)$$

onde  $C_0 = \varepsilon_0 A/l$ ,  $C_0$  é a capacitância da célula de medida vazia com área de eletrodo  $A$  e distância de separação  $l$ .

Por fim, é possível relacionar a permissividade,  $\varepsilon^*$ , e a impedância,  $Z^*$ , definindo  $\varepsilon^*$  como o inverso do módulo elétrico complexo  $M^*$ :

$$\varepsilon^* = \frac{1}{M^*} = \frac{Y^*}{i\omega C_0} = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \frac{l}{\omega\varepsilon_0 A} \left[ \frac{Z''}{|Z^*|^2} - i \frac{Z'}{|Z^*|^2} \right]. \quad (29)$$

Portanto, os quatro formalismos básicos são inter-relacionados e podem ser subdivididos em dois conjuntos principais  $(Z^*, M^*)$  e  $(Y^*, \varepsilon^*)$  a partir das equações acima. As inter-relações entre as quatro funções estão resumidas na Tabela 1.

Tabela 1: Relação entre os formalismos derivados da impedância, com  $\mu = i\omega C_0$  (Macdonald, 1987).

	$M^*$	$Z^*$	$Y^*$	$\varepsilon^*$
$M^*$	$M^*$	$\mu Z^*$	$\mu/Y^*$	$1/\varepsilon^*$
$Z^*$	$M^*/\mu$	$Z^*$	$1/Y^*$	$1/\mu\varepsilon^*$
$Y^*$	$\mu/M^*$	$1/Z^*$	$Y^*$	$\mu\varepsilon^*$
$\varepsilon^*$	$1/M^*$	$1/\mu Z^*$	$Y^*/\mu$	$\varepsilon^*$

#### 1.4. Análise dos diagramas de impedância através de circuitos equivalentes

A análise de um espectro de impedância por meio de modelos físicos de todos os processos que podem ocorrer em um sistema material-eletrodo pode ser muito complicada. A maneira mais usual de análise é aproximar os dados experimentais de impedância pela impedância de um circuito elétrico equivalente constituído de resistores, capacitores e em alguns casos, indutores ideais.

A analogia possível entre os sinais de impedância de sistemas materiais e componentes eletrônicos ideais torna a técnica de IS bastante versátil, pois é possível construir circuitos equivalentes, os quais facilitam o entendimento dos processos de condução e polarização ocorridos durante a aplicação do campo.

A Figura 5 apresenta um circuito elétrico e seu diagrama de impedância correspondente.

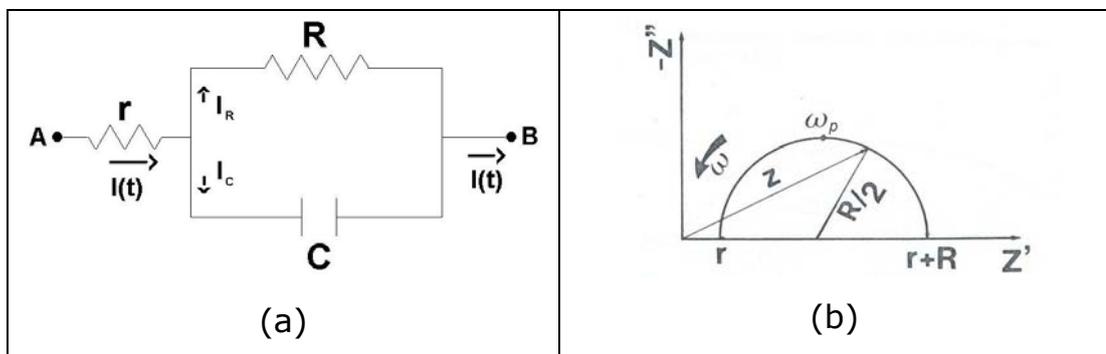


Figura 5: (a) circuito elétrico e (b) diagrama correspondente.

De acordo com Daniel (1967), a impedância do circuito esquematizado na Figura 5(a) pode ser calculada da seguinte forma: considera-se uma tensão de entrada  $V_{AB} = V^*(t) = V_0 \exp(i\omega t)$ ; a impedância do resistor  $r$ ,  $Z_r^*$ , é dada pelo próprio valor de  $r$ . É necessário, então, analisar a impedância do circuito  $RC$  paralelo,  $Z_{RC}^*$ .

Temos:

$$I^*(t) = I_R + I_C, \quad (30)$$

onde

$$I_R = \frac{V^*(t)}{R} = \frac{V_0}{R} \exp(i\omega t), \quad (31)$$

com a corrente  $I_R$  e a tensão  $V^*(t)$  em fase.

Para  $I_C$ , temos:

$$I_c(t) = C \frac{dV^*(t)}{dt} = C \frac{d}{dt}[V_0 \exp(i\omega t)] = Ci\omega V_0 \exp(i\omega t) = i\omega CV^*(t), \quad (32)$$

uma vez que  $Q(t) = CV(t)$  e, portanto,  $\frac{dQ}{dt} = I_c(t) = C \frac{dV^*(t)}{dt}$ .

Podemos reescrever a Equação (30) considerando (31) e (32)

$$I^*(t) = \frac{V^*(t)}{R} + i\omega CV^*(t). \quad (33)$$

Logo:

$$\frac{I^*(t)}{V^*(t)} = \frac{1}{Z_{RC}} = \frac{1}{R} + i\omega C = \frac{1+i\omega RC}{R}, \quad (34)$$

ou seja,

$$Z_{RC}^*(\omega) = \frac{R}{1+i\omega\tau} = \frac{R-i\omega\tau R}{1+(\omega\tau)^2} = \frac{R}{1+(\omega\tau)^2} - i \frac{\omega\tau R}{1+(\omega\tau)^2}, \quad (35)$$

onde  $\tau = RC$  é a constante de tempo do circuito paralelo RC.

Portanto, a impedância total pode ser escrita na forma:

$$Z^*(\omega) = r + \frac{R}{1+(\omega\tau)^2} - i \frac{\omega\tau R}{1+(\omega\tau)^2} = Z' + iZ'' \quad (36)$$

Separando-se a parte real da imaginária:

$$\text{Re}[Z^*(\omega)] = r + \frac{R}{1+(\omega\tau)^2} = Z' \quad \text{e} \quad (37)$$

$$\text{Im}[Z^*(\omega)] = -\frac{\omega\tau R}{1+(\omega\tau)^2} = Z'' \quad (38)$$

Representando a parte imaginária  $\text{Im}[Z^*(\omega)]$  em função da parte real  $\text{Re}[Z^*(\omega)]$ , obtém-se:

$$\left[ (Z' - r) - \frac{R}{2} \right]^2 + [Z'']^2 = \left[ Z' - \left( r + \frac{R}{2} \right) \right]^2 + [Z'']^2 = \left[ \frac{R}{2} \right]^2. \quad (39)$$

A Equação (39) representa a equação de uma circunferência de raio  $R/2$  e de centro  $(r+R/2)$  esquematizada na Figura 5(b). Dessa forma, tem-se que  $Z_r$  é igual a  $r$ ;  $R$  é a distância entre os dois pontos de intersecção do semicírculo com o eixo dos reais.

Pela Figura 5(a), cada elemento  $RC$  pertencente a um semicírculo particular, possui uma constante de tempo ou tempo

de relaxação,  $\tau$ , o qual pode também ser visto no ponto máximo do semicírculo da Figura 5(b) seguindo a relação  $\omega_p \tau = 1$ , sendo neste caso  $\omega_p = 2\pi f_p$ , onde  $f_p$  é a frequência de relaxação. Com a determinação da frequência de relaxação característica é possível calcular a capacitância,  $C$ , do circuito:

$$C = \frac{1}{2\pi f_p R}. \quad (40)$$

### 1.5. Outros modelos da dispersão dielétrica em materiais

A resposta do circuito RC é equivalente à solução encontrada para o modelo de Debye, porém, são poucos os sistemas que obedecem exatamente às equações Debye. Frequentemente, observa-se uma depressão no arco da Figura 3(a) e um alargamento no pico de relaxação apresentado na Figura 3(b) (veja a Figura 6).

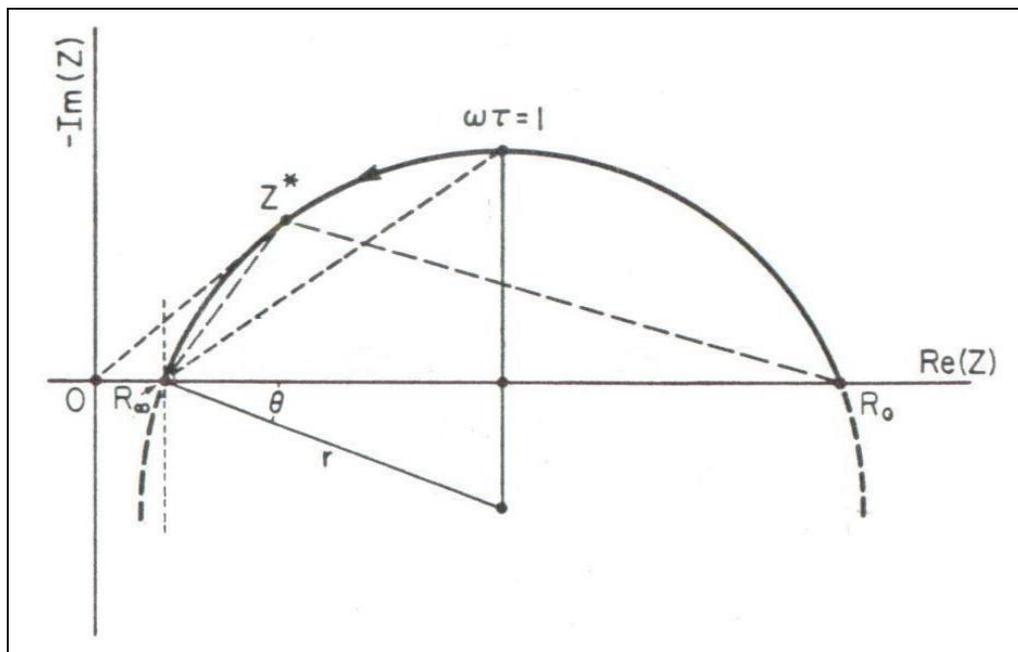


Figura 6: Diagrama de impedância para um arco circular descentralizado de um ângulo  $\theta$  (McDonald, 1987).

Vários modelos foram propostos nas últimas décadas para explicar os espectros de distintos materiais, e geralmente as distorções em relação ao Modelo de Debye são relatadas como oriundas de uma distribuição nos valores da constante de tempo característica do processo de relaxação. Então, no intuito de ajustar os espectros experimentais, muitos pesquisadores propuseram funções matemáticas, acrescentando parâmetros variáveis.

A função relaxação chamada de exponencial alargada ou Kohlrausch (1847) – Williams–Watts (1970), KWW, foi a primeira aproximação não-Debye a ser apresentada. Ela é escrita no domínio temporal como:

$$g(t) = g(0) \exp[-(t/\tau)^\beta], \quad (41)$$

com  $0 \leq \beta \leq 1$ . Esta função contém três parâmetros e leva a uma assimetria no pico da perda dielétrica. Infelizmente, a Equação (41) não pode ser transformada analiticamente para o domínio da frequência (Hunt, 1993), exceto para os limites  $\omega \rightarrow 0$  de ou  $\omega \rightarrow \infty$ , onde:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \varepsilon(\omega) \propto \omega^1, \quad \lim_{\omega \rightarrow \infty} \varepsilon(\omega) \propto \omega^{-\beta}. \quad (42)$$

Após a representação fenomenológica macroscópica da relaxação não-Debye expressa pela Equação (42), outras expressões surgiram, considerando distintas funções matemáticas  $g(t)$  que, substituídas na Equação (5), levam a descrições variadas do sistema (Wang e Bates, 1992).

Em 1941, Cole e Cole propuseram uma função empírica para representar esse desvio, descrevendo o comportamento da permissividade dielétrica através da expressão:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^\alpha}. \quad (43)$$

Cole e Davidson (1951) por sua vez lançaram a equação:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + i\omega\tau)^\beta}. \quad (44)$$

E Havriliak e Negami (1966) propuseram a generalização:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau)^\alpha]^\beta}, \quad (45)$$

onde os fatores  $\alpha$  e  $\beta$  estão diretamente ligados à descentralização do semicírculo, em relação ao eixo dos reais, e à largura da distribuição dos tempos de relaxação. Tais parâmetros não têm, a priori, uma motivação física bem definida, assim, reportar valores particulares para eles não diz nada sobre o sistema, já que não existe nenhum modelo microscópico concreto do qual derive estes valores (Hunt, 1993).

Existe, porém, uma notável universalidade nas respostas de uma grande variedade de sistemas, o que é um tanto quanto incompatível com a multiplicidade das interpretações detalhadas aceitas correntemente. Certamente, esse comportamento universal sugere a dominância das interações de muitos corpos. Segundo Jonscher (1999), tem-se para este comportamento universal que:

$$\varepsilon''(\omega) \propto \omega^{n-1}, \quad \omega > \omega_p \text{ e } 0 \leq n \leq 1 \text{ e} \quad (46)$$

$$\varepsilon''(\omega) \propto \omega^m, \quad \omega < \omega_p \text{ e } 0 \leq m \leq 1. \quad (47)$$

Enquanto a resposta dipolar leva ao pico de perda observado na Figura 3(b), o material que possui componente condutivo pode deixar de apresentar este pico, ou seja, um desvio em relação à teoria de Debye. Neste caso, o campo elétrico age no sólido não somente pela reorientação dipolar, mas também pelo deslocamento dos portadores de carga, e o grau de localização destes portadores ganha importância, implicando em um termo adicional nas equações da permissividade. Assim, para a Equação (45), tem-se que:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau)^\alpha]^\beta} - i \frac{\sigma_c}{\omega}. \quad (48)$$

Dependendo da faixa de temperatura e/ou frequência investigada, ambos os comportamentos podem ser observados em materiais que possuem mecanismos de orientação dipolar e de condução. Para materiais ferroelétricos, por exemplo, além do vetor de polarização espontânea, participam também da polarização as cargas espaciais (portadores localizados nos contornos de grão de materiais policristalinos) e os *polarons* (portadores armadilhados em poços de potencial, que provocam deformações locais na rede), que agem como dipolos sob um campo *ac*. Por outro lado, o movimento de elétrons, buracos ou íons através dos defeitos (*hopping*) contribui significativamente com o componente condutivo em um largo intervalo de frequências, e é também termicamente ativado.

Para materiais que sofrem uma transição vítrea, como vidros e muitos polímeros, a influência da temperatura traz diferenças fundamentais nas respostas, abaixo ou acima da temperatura de transição,  $T_g$ . Abaixo de  $T_g$  os picos da perda dielétrica são mais largos e a dependência com a temperatura segue tipicamente a lei de Vogel-Fulcher,

$$\omega_p \propto \frac{1}{T - T_0}, \quad (49)$$

onde  $T_0$  é uma temperatura característica. Acima de  $T_g$  os picos se estreitam e têm uma dependência do tipo Arrhenius com a temperatura,

$$\omega_p \propto \exp(-E_a/k_B T), \quad (50)$$

onde  $E_a$  é uma energia de ativação aparente e  $k_B$  é a constante de Boltzmann ( $k_B = 8,614 \times 10^{-5}$  eV/K) (Jonscher, 1999).

O mesmo comportamento universal na dependência com a frequência do campo aplicado foi observado na escola "semicondutora" (o que é pertinente devido às implicações da

Equação (8)). Pollak e Geballe (1961) foram os primeiros a apresentar uma expressão na forma de uma lei de potência:

$$\sigma'(\omega) \propto \omega^s. \quad (51)$$

Desde então, leis de potência, inferidas por linhas retas em gráficos log-log, têm sido utilizadas. Porém, equações como a (51) podem causar confusões se tomadas literalmente, assim, faz-se mais conveniente falar em leis de potência aproximadas (Dyre, 1988).

Em busca de uma significância física para os índices presentes nas leis de potência, Dyre (1988) utiliza-se da figura do modelo de distribuições aleatórias de barreiras de energia livre – *Random Free Energy Barrier Model* (RFEB) – que é um modelo de *hopping*, ou seja, markoviano na sua essência, pois as probabilidades dos saltos dos portadores de cargas são supostas independentes do tempo (veja o Apêndice 1).

De fato, qualquer sólido que possua fases ou regiões com distintos valores de condutividade local tem uma condutividade total que cresce com a frequência (Maxwell, 1981; Wagner, 1913). Isto acontece porque em altas frequências o movimento localizado dos portadores de cargas torna possível o aproveitamento máximo das regiões mais condutoras, enquanto que em baixas frequências, o transporte das cargas tem que se estender por longas distâncias e é limitado por regiões de baixa condutividade (Dyre e Schrøder, 2000). Porém, como ilustrado na Figura 7, o aumento da condutividade continua até a frequência do campo ser menor que a frequência máxima de salto do portador (probabilidade de salto por unidade de tempo) no sólido. Esta frequência máxima está relacionada então à menor barreira de energia a ser transposta (Figura 8). No caso limite da condução *dc* os portadores de carga precisam de um caminho de “percolação” entre os eletrodos, que é

bastante desfavorável, sendo a origem da maior barreira de energia, associada à frequência mínima.

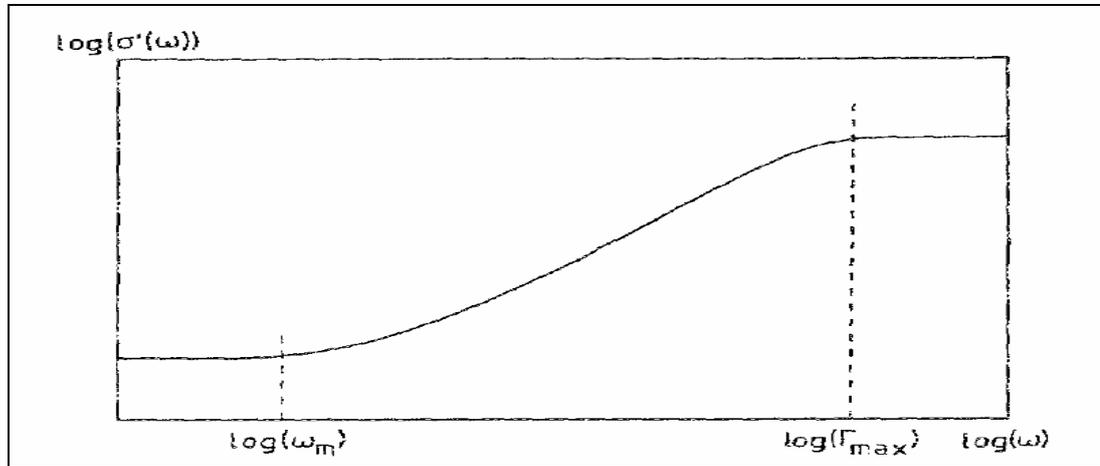


Figura 7: Comportamento típico de  $\sigma'(\omega)$  em um modelo de *hopping*. A saturação de  $\sigma'(\omega)$  nas altas frequências se dá quando  $\omega$  está próximo da frequência máxima de saltos,  $\Gamma_{max}$ , tipicamente próxima a  $10^{12}$  Hz. A menor frequência de saltos efetivos do sistema, que corresponde ao maior tempo de espera em um sítio da rede, é dada pela frequência do *onset*,  $\omega_m$ , e geralmente está próxima da frequência de pico da perda dielétrica (Dyre, 1988).

No modelo de RFEB os portadores permanecem no ponto de mínima energia do potencial. Ocasionalmente, um portador de carga obtém do banho térmico ao seu redor energia suficiente para saltar para um mínimo vizinho. Se a amplitude da barreira é dada por  $E$ , então a probabilidade por unidade de tempo de ocorrer um salto é dada por  $\exp(E/k_B T)$ . Em baixas temperaturas o portador de carga quase sempre escolhe a menor barreira. Isto implica o “mecanismo de recuperação”: depois de um salto o próximo salto mais provável é o que leva a posição inicial (Kimball e Adams, 1978; Funke, 1993).

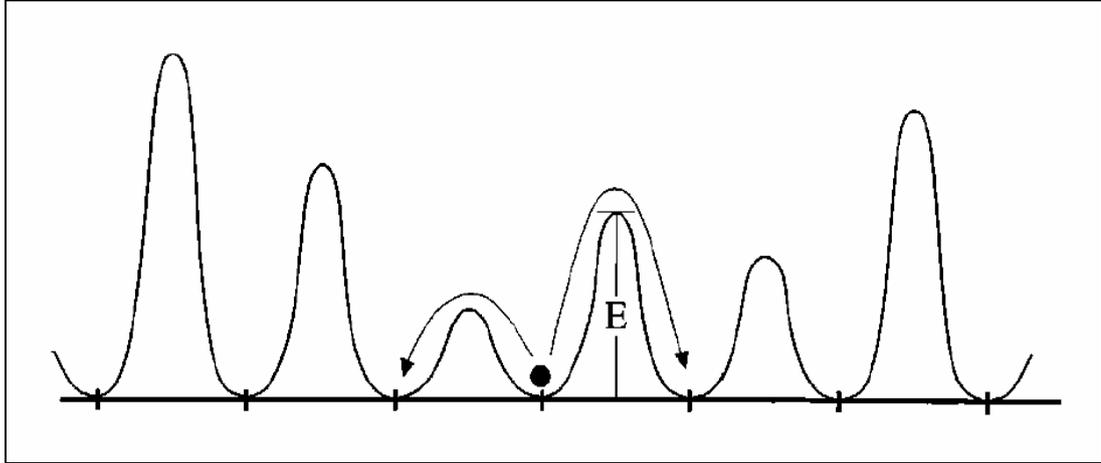


Figura 8: Potencial típico para um sólido desordenado descrito pelo modelo simétrico de *hopping* (RFEB) em uma dimensão. As setas indicam as duas possibilidades de saltos para o portador de carga mostrado. O termo simétrico refere-se ao fato de ser a mesma a proporção dos saltos para frente ou para trás através de uma barreira (Dyre, 2000).

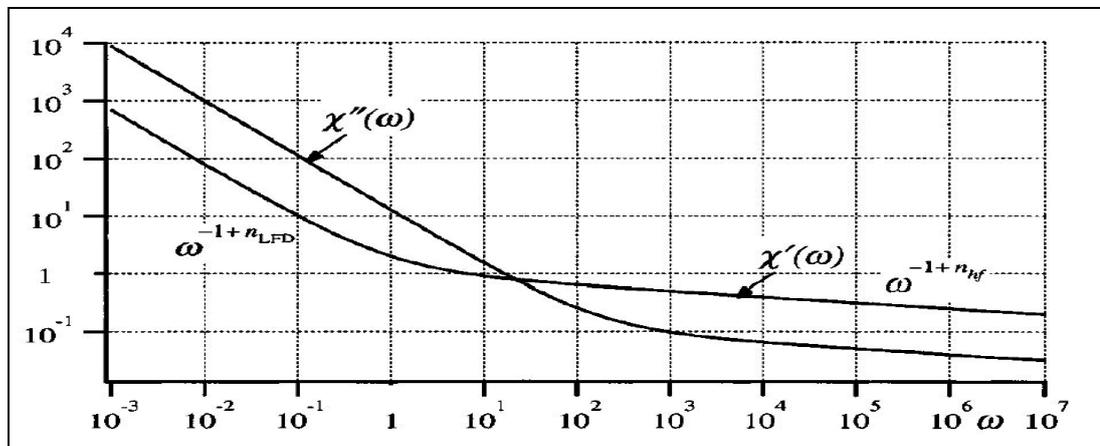


Figura 9: Resposta dielétrica de um material com o predomínio da influência de cargas móveis lentas (íons ou elétrons envolvidos em processos *hopping*). Não há um pico na perda dielétrica, já que nenhum processo dipolar está envolvido; no entanto, em baixas frequências, observa-se uma distinta lei de potência semelhante à Equação (46), porém com um expoente,  $n_{LFD}$ , muito menor, reflexo da dispersão em baixas frequências. (Jonscher, 1999).

A análise a partir da condutividade é conveniente não só para semicondutores, mas também para condutores iônicos ou onde os processos dipolares são inexistentes ou desconsideráveis frente à condução. Nesses casos, o comportamento da permissividade e da condutividade tem o aspecto ilustrado nas Figura 9 e Figura 10.

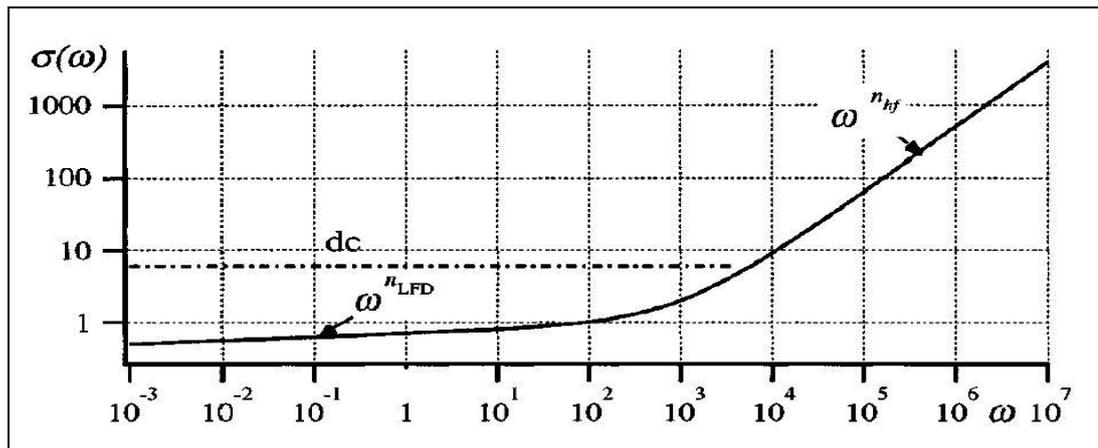


Figura 10: Condutividade elétrica dependente da freqüência nas mesmas condições da Figura 9. O valor experimental, devido a LFD, diverge em relação ao comportamento *dc* esperado (linha tracejada). (Jonscher, 1999).

Para clarificar os espectros mostrados nas Figura 9 e Figura 10 é preciso ainda relatar o processo chamado de “dispersão a baixas freqüências” – *low-frequency dispersion* (LFD) – o qual foi mencionado pela primeira vez no trabalho de Jonscher e Frost (1976) na forma de uma condutividade fracamente dependente da freqüência,  $\sigma'(\omega) \propto \epsilon_0 \omega \chi''(\omega) \propto \omega^{n_{LFD}}$ . Desde então, muitos artigos descrevem este comportamento dielétrico para uma ampla variedade de materiais. O significado físico de LFD está no fato que o grande aumento de  $\chi'(\omega)$  em baixas freqüências implica em um armazenamento de cargas, finito e reversível, no material ou em sua interface, algo que se distingue do comportamento *dc* no qual

não há armazenamento de cargas e, portanto,  $\chi'(\omega)$  é independente da frequência, como indicado pela linha tracejada da Figura 10. É importante perceber também que o efeito LFD é uma extensão do comportamento universal, com um índice diferente para a lei de potência (Jonscher, 1999).

Resumidamente, as principais equações relacionadas ao estudo da permissividade e condutividade elétrica estão indicadas na Tabela 2.

Tabela 2: Resumo das principais equações para a permissividade e para a condutividade elétrica.

Debye (1912)	$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau}$
Cole-Cole (1941)	$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau)^\alpha}$
Davidson-Cole (1951)	$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + i\omega\tau)^\beta}$
Havriliak-Negami (1966)	$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau)^\alpha]^\beta}$
Jonscher (1977)	$\begin{aligned} \varepsilon''(\omega) &\propto \omega^{n-1}, & \omega > \omega_p \text{ e } 0 \leq n \leq 1 \\ \varepsilon''(\omega) &\propto \omega^m, & \omega < \omega_p \text{ e } 0 \leq m \leq 1 \end{aligned}$
Dyre (1988)	$\sigma(\omega) = \sigma(0)[i\omega\tau / \ln(1 + i\omega\tau)], \quad \gamma_{\min} \ll \gamma_{\max}$

A dispersão da permissividade em baixas frequências também tem sido objeto de estudos teóricos que se utilizam dos conceitos de fractais para representar meios materiais desordenados (Niklasson, 1987; Dissado e Hill, 1989). Os modelos já foram aplicados com sucesso para alguns materiais reais (Jeevanandam e Vasudevan, 1998).

Por fim, deve-se considerar o desenvolvimento considerável nas teorias de relaxação dielétrica alcançado no trabalho de Weron (1991), o qual toma como ponto de partida o reconhecimento da natureza estocástica dos processos de relaxação. O ponto forte do trabalho de Weron, fundado sobre uma base estritamente matemática, é a possibilidade de se obter as leis universais de potência fracionária com um ou dois expoentes.

### 1.6. Circuitos equivalentes para sistemas complexos

A descentralização do arco obtido no plano complexo pode também ser representada num circuito equivalente através dos elementos de circuito distribuídos. Há dois tipos de distribuição (Macdonald, 1987) dos elementos em um circuito e ambas são relacionadas, mas de diferentes maneiras, a uma extensão espacial finita de qualquer sistema real. A primeira é associada diretamente com processos não localizados, tais como difusão, que pode ocorrer em um material completamente homogêneo, e cujas propriedades físicas, tais como a mobilidade das cargas e a susceptibilidade dielétrica, são as mesmas em qualquer região do material. O outro tipo, chamado de elemento distribuído (DE), aparece quando as propriedades microscópicas do material são "distribuídas". Neste caso, apenas o efeito médio da propriedade como um todo é considerado. Frequentemente, circuitos equivalentes para descrição de meios materiais incluem elementos DE, sendo uma ferramenta matemática expressa por equações como (43), (44) e (45).

De forma geral, quando se distinguem mais do que uma contribuição ou mecanismo de relaxação nos diagramas de impedância, o primeiro semicírculo, que aparece em altas frequências, descreve o comportamento interno do material, assim, pode-se determinar as propriedades volumétricas do mesmo, em

particular, a condutividade elétrica e a permissividade dielétrica. O segundo semicírculo é associado aos defeitos microestruturais (contorno de grão, fase precipitada, ilhas condutoras etc.) do material. Esta contribuição não existe, evidentemente, quando a amostra estudada é um monocristal ou uma amostra vítrea homogênea. No entanto, além das duas contribuições citadas, pode ocorrer uma terceira contribuição relacionada com a polarização nos eletrodos.

Para sistemas complexos propõe-se um circuito equivalente para cada uma das contribuições, prosseguindo a análise como descrito para o circuito RC ou similar. O processo de separação de cada uma das contribuições é chamado de deconvolução e, assim, de forma prática, tem-se:

a) *condutividade*: O termo resistivo é determinado efetuando a diferença entre os dois pontos de intersecção do semicírculo no eixo dos Reais. A partir da resistência  $R_1$  é possível calcular a condutividade específica do material,  $\sigma_s$ :

$$\sigma_s = \frac{K}{R_1} \quad (52)$$

onde,  $K = l/A$  é um fator geométrico, sendo  $l$  a espessura do material e  $A$  a área do eletrodo. O mesmo procedimento é utilizado para o cálculo da condutividade elétrica de uma segunda contribuição, caso ela exista. A condutividade total,  $\sigma_{tot}$ , pode ser calculada a partir da resistência total.

A condutividade e os tempos de relaxação são termicamente ativados, e a dependência com a temperatura pode ser representada em um gráfico tipo Arrhenius com o  $\log(\sigma')$  em função de  $1/T$ , através do qual é possível calcular uma energia de ativação aparente,  $E_a$ , do processo de condução, segundo a relação:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/k_B T). \quad (53)$$

b) *ângulo de descentralização*: o ângulo de descentralização pode ser caracterizado como uma medida representativa da heterogeneidade do sistema analisado.

c) *freqüência de relaxação*:  $f_p = \omega_p / 2\pi$  é determinada no ponto de máximo do semicírculo considerado.

d) *constante dielétrica*: após a determinação da freqüência de relaxação  $f_p$  e da resistência específica  $R_1$ , a capacitância média pode ser calculada segundo a Equação 40. Assim, considerando as características geométricas da amostra, a constante dielétrica específica,  $\varepsilon_s$ , do material pode ser calculada:

$$C_1 = \varepsilon_0 \varepsilon_s / K . \quad (54)$$

Quando a impedância do sistema é elevada, como por exemplo, em baixa temperatura ou dentro do intervalo de freqüência analisada onde o diagrama de Nyquist não é completo, a determinação da freqüência de relaxação  $f_p$  não é possível com suficiente precisão. Neste caso a constante dielétrica  $\varepsilon_s$  do material pode ser calculada a partir da evolução do oposto da parte imaginária da impedância  $-\text{Im}[Z^*(\omega)]$  em função do inverso da freqüência angular  $\omega$  no intervalo de altas freqüências:

$$-\text{Im}[Z^*(\omega)] = 1/iC_1\omega . \quad (55)$$

Esta determinação é unívoca quando a resposta do material é puramente capacitiva, no entanto, também pode ser aplicada para um circuito RC.

O exemplo da Figura 5, com a representação em impedância, também pode ser representado pelos outros três formalismos básicos (Tabela 1), que correspondem a diferentes formas de se escrever as equações para o circuito, porém, contendo basicamente as mesmas informações. A escolha do formalismo está vinculada as diferentes características do sistema e ao que se deseja estudar. Para circuitos mais complexos os dados podem ser

representados por todos os formalismos a fim de se obter a maior quantidade de informação possível. A impedância é usualmente utilizada para representar elementos mais resistivos em um circuito equivalente. Assim, em materiais policristalinos que possuem relativamente elevada resistência do contorno de grão e pequena resistência do grão, as resistências do contorno acabam dominando a resposta *ac*, e podem mascarar a contribuição do grão. Utilizando-se o formalismo do módulo elétrico, que representa melhor os elementos que possuem baixa capacitância, a resposta do grão passa a ser dominante. O sistema  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  (Macedo, 2004) mostra três contribuições deconvoluídas a partir da resposta de impedância, sendo um ótimo exemplo da potencialidade da técnica de IS na análise de novos materiais. Na Figura 11, nota-se que os grãos cerâmicos possuem uma estrutura de camadas. Esta estrutura do tipo laminar gera um mecanismo distinto de polarização que diferem das respostas de grão e contorno de grão (Lilley e Strutt, 1979), freqüentemente observadas em materiais cerâmicos.

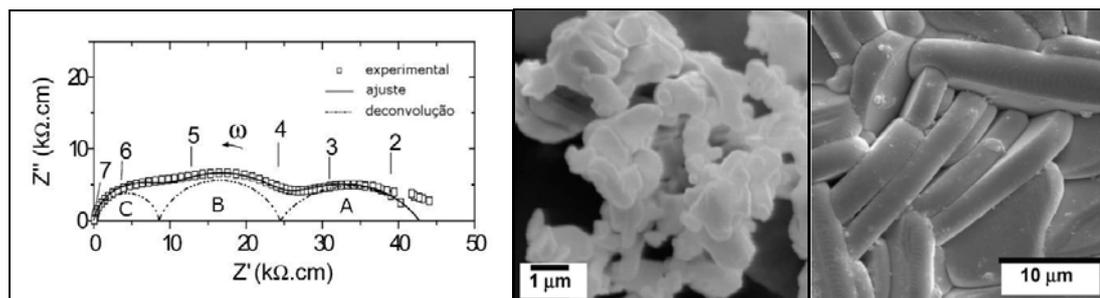


Figura 11: Espectro de impedância da cerâmica  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  produzida por reação de estado sólido (Macedo, 2004) e sinterizada a  $1050\text{ }^\circ\text{C}/2\text{h}$ . A medida de IS foi realizada a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  e os números indicam o logaritmo da freqüência. Os arcos deconvoluídos A, B, C representam, respectivamente, as contribuições do contorno de grão, contorno das lâminas, e do *bulk*. As micrografias revelam detalhes do pó com estrutura laminar, e da cerâmica sinterizada.

## **CAPÍTULO 2:**

# ***VIDROS OXIFLUOROBORATOS DE CHUMBO***

## **CAPÍTULO 2: VIDROS OXIFLUOROBORATOS DE CHUMBO**

---

De acordo com Shelby (1997), "vidro é um sólido amorfo com ausência completa de ordem a longo alcance e periodicidade, exibindo uma região de transição vítrea. Qualquer material, inorgânico, orgânico ou metal, formado por qualquer técnica, que exibe um fenômeno de transição vítrea é um vidro".

No setor industrial as aplicações para os vidros são variadas, sendo utilizados na fabricação de lâmpadas, fornos, instrumentos laboratoriais, soldas e selantes, fibras de vidro, tubos de televisores e vidros ópticos. Na área científico-tecnológica, suas aplicações são inúmeras, como em opto-eletrônica e, no caso de vidros condutores iônicos, como eletrólitos sólidos e em dispositivos eletrocromáticos. Como o vidro é um material mais fácil de manufaturar que a maioria dos cristais, os quais requerem a aplicação de rigorosas técnicas, tornou-se atraente principalmente por poder assumir variadas formas e configurações, como anéis, cilindros, barras e fibras.

Neste trabalho é apresentado o estudo de matrizes vítreas denominadas oxifluoroboratos de chumbo, aqui chamados BPP. O sistema  $PbO - PbF_2 - B_2O_3$  foi proposto por Gressler e Shelby (1989) por ocasião de seus estudos na área de condutividade elétrica de vidros silicatos,  $PbO - PbX_2 - SiO_2$  ( $X=F, Cl, Br, I$ ). Estes vidros, a despeito de apresentarem alta condutividade, exibiam pouca estabilidade física e química numa região de formação vítrea muito limitada (Shelby, 1985). Com o objetivo de aumentar a estabilidade das matrizes e a região de formação vítrea sem perder a condição de alta condutividade dos vidros fluorossilicatos, substituiu-se  $SiO_2$  por  $B_2O_3$ . Compostos a base de  $B_2O_3$  apresentam boa estabilidade térmica e mecânica, além de alto coeficiente de expansão térmica e baixa temperatura de

transição vítrea. O estudo estrutural destas matrizes foi primeiramente realizado por Pan e colaboradores (1994), o qual investigou o papel do flúor na rede vítrea.

Um modelo simplificado para a estrutura dos vidros oxifluoroboratos de chumbo foi proposto por Gressler e Shelby (1989) em analogia aos modelos utilizados para os sistemas boratos alcalinos. Embora o modelo explique razoavelmente algumas ocorrências, ele não inclui as diferenças entre íons Pb e íons alcalinos.

Em vidros com baixas concentrações de PbO ( $\leq 40$  mol%) as ligações predominantes são as B-O-B. Pelo modelo acima, a adição de PbO resulta na conversão de unidades  $\text{BO}_3$  em unidades  $\text{BO}_4$  até que aproximadamente metade das unidades B-O sejam tetraédricas, com a presença de íons  $\text{Pb}^{2+}$  atuando como compensadores de carga para os tetraedros negativamente carregados. Acima desta concentração de PbO a estrutura começa a perder conectividade e oxigênios não-ligantes são formados.

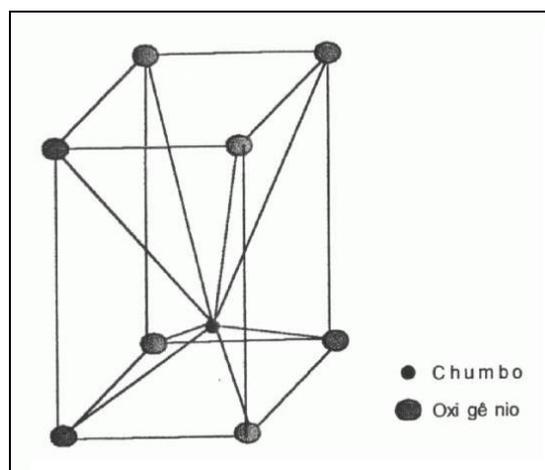


Figura 12: Unidade formadora tetraedricamente coordenada:  $\text{PbO}_4$ .

Em altas concentrações de PbO ( $> 40$  mol%), os íons Pb entram na rede substituindo os íons boro e desfazendo as ligações

B-O-B. Alguns autores afirmam que o chumbo pode entrar na rede através de ligações O-Pb-O ou como unidades piramidais  $\text{PbO}_4$ , estando o chumbo no vértice da pirâmide (Figura 12). Neste caso, acredita-se que as unidades  $\text{PbO}_4$  ligam-se preferencialmente a unidades  $\text{BO}_3$  que às  $\text{BO}_4$ , sendo que a ponte é feita por oxigênios partilhados nas ligações Pb-O-B.

Souza Filho e colaboradores (1999) realizaram a análise estrutural do sistema  $(50-x)\text{PbO} - x\text{PbF}_2 - 50\text{B}_2\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 20$  mol%) pelas técnicas de espectroscopia Raman e Infravermelho. Em sua análise, as unidades estruturais presentes no sistema são:  $\text{BO}_3$ ,  $\text{BO}_4$  e  $\text{PbO}_4$ , além de outras estruturas complexas do boro. Estudou-se também o papel dos íons  $\text{F}^-$  nas ligações  $\text{BO}_3 - \text{PbO}_4$ , as quais são quebradas, liberando o íon  $\text{Pb}^{2+}$  na rede vítrea.

Wang e colaboradores (1989), através de medidas de espectroscopia fotoeletrônica (XPS), relatam o aparecimento de um pico no espectro de vidros oxifluoroboratos de chumbo com o aumento da quantidade de  $\text{PbF}_2$ , pico este com mesma energia de ligação Pb-F que a de cristais  $\alpha\text{-PbF}_2$ .

Finalmente, encontram-se vidros de oxifluoroboratos de chumbo como bons receptores de íons terras raras, e dessa forma passíveis de serem utilizados na produção de lasers e dispositivos luminescentes (Souza Filho et al., 2000; Courrol et al., 2003).

### 2.1. Propriedades elétricas em vidros condutores iônicos

Há um grande interesse em sólidos com alta condutividade iônica, os condutores de íons rápidos ou supercondutores iônicos, para aplicações em dispositivos eletroquímicos como baterias, células combustíveis, sensores e *displays* (Teke e Chadwick, 1997). Dos vários materiais que exibem altas condutividades, os vidros condutores iônicos têm atraído uma atenção particular por serem

fáceis de preparar e processar. Vários vidros boratos têm exibido uma boa condutividade catiônica, especialmente para íons de lítio e prata (Ngai, 1993). Condutividade iônica foi reportada para vidros fluoroboratos de chumbo por Gopalakrishnan e colaboradores (1994), sendo sugerido através de medidas de XPS que os íons de chumbo e de flúor entram na rede do vidro borato. No mesmo trabalho, Gopalakrishnan e colaboradores (1994) encontraram indicativos de que os íons de flúor são os portadores de carga.

No trabalho de Sokolov e colaboradores (2002) tem-se a confirmação da participação do flúor como portador de carga. Através de variações da composição em vidros boratos de chumbo, foi evidenciada uma predominância total dos íons flúor no número real de portadores.

Do ponto de vista teórico, vários modelos de condução, com abordagem fenomenológica ou microscópica, foram propostos, por exemplo: Anderson-Stuart, teoria do eletrólito fraco, movimento correlacionado de íons etc. (Pradel e Ribes, 1989). A estrutura desordenada dos vidros é quase sempre utilizada como ponto de partida em modelos que consideram uma relaxação dielétrica não-Debye (Dyre, 1988). Em 1989, Elliott (1989) descreve um novo modelo para relaxação dielétrica em vidros condutores iônicos no qual o comportamento não-Debye é naturalmente previsto, sem a suposição arbitrária de uma distribuição de tempos de relaxação.

Não importando a abordagem utilizada, se a da escola "semicondutora" ou a da escola "dielétrica", muito tem sido estudado e sugerido com respeito às propriedades elétricas dos vidros. Assim, Dói (1992) mostra, do ponto de vista atômico, como a polarização iônica em vidros ocorre, e Dyre (2003), por sua vez, sugere que, assim como os cristais iônicos têm trivialmente um *band gap*, vidros iônicos também o teriam.

## **CAPÍTULO 3:**

# ***MATERIAIS E MÉTODOS***

## CAPÍTULO 3: MATERIAIS E MÉTODOS

---

Neste Capítulo, serão detalhados o processo de preparação das amostras e também as técnicas de caracterização que foram utilizadas.

### 3.1. Preparação dos vidros BPP

As amostras vítreas utilizadas nesse trabalho foram preparadas a partir da composição  $50\text{BO}_{1.5} - (50-x)\text{PbO} - x\text{PbF}_2$ , com  $x = 0, 5, 10, 15$  e  $20$  (% catiônica). As amostras foram sintetizadas por mistura convencional e fusão/moldagem das quantidades apropriadas de reagentes de elevado grau de pureza ( $\text{PbF}_2$  – Optipur Art.7386 MM = 245.20 g/mol, MERCK;  $\text{PbO}$  – FO Optipur Art.7400 MM = 223.20 g/mol, MERCK; e  $\text{B}_2\text{O}_3$  vítreo previamente fundido a partir de  $\text{B}_2\text{O}_3$  – Suprapur Art.169 MM = 69.62 g/mol, MERCK).

Os reagentes foram fundidos em um cadinho aberto de platina usando forno elétrico em uma temperatura de 780 °C. Depois de 5 minutos nessa temperatura, observou-se a fusão completa. Realizou-se então a homogeneização da massa fundida através de movimentos circulares do cadinho. O cadinho permaneceu no forno por mais 30 min, sendo realizadas mais duas homogeneizações durante este período.

Em seqüência, os vidros foram vertidos em um molde previamente aquecido a 200 °C. O estresse mecânico residual foi diminuído por tratamento térmico a 25 °C abaixo das respectivas temperaturas de transição vítrea por 4,5 horas.

Denominamos as amostras como BPP00, BPP05, BPP10, BPP15 e BPP20, para  $x = 0, 5, 10, 15$  e  $20$  (% catiônica), respectivamente, Figura 13. Testes preliminares de preparação de

vidros com  $x = 30$  (% catiônica) mostraram a formação de vitro-cerâmicas evidenciando uma saturação para a adição de  $PbF_2$  na rede vítrea.

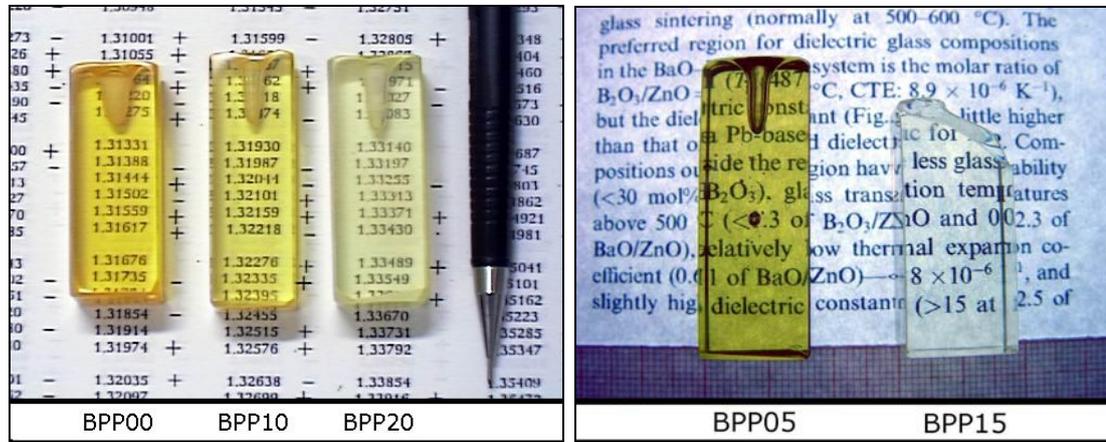


Figura 13: Amostras vítreas após o tratamento térmico.

### 3.2. Método de Arquimedes para determinação da densidade

Este método baseia-se na Lei de Arquimedes, segundo a qual o volume de um sólido pode ser obtido medindo-se o empuxo sofrido por ele quando mergulhado em um líquido de densidade conhecida, normalmente água. Inicialmente, mede-se a massa da amostra. O processo de determinação do volume consiste em colocar sobre a balança um béquer contendo água destilada e um suporte ao qual é acoplada uma pequena cesta, que fica suspensa e imersa na água. Após "tarar" a balança, coloca-se a amostra na cesta, de modo que ela seja pesada em imersão. Neste arranjo, o valor da massa medida em imersão é o próprio volume do corpo, e a densidade pode ser determinada diretamente pela relação massa/volume. Para determinação da densidade utilizou-se uma balança digital (Mettler Toledo, modelo AG285, precisão de 0,0001 g) equipada com aparato próprio para medida de densidade.

### 3.3. Análise Térmica – Differential Scanning Calorimetry (DSC)

Quando um material sofre uma reação físico-química ou transformação estrutural durante um processo térmico, ele libera (reação exotérmica) ou absorve (reação endotérmica) energia. Na técnica de DSC, compara-se a variação do calor absorvido entre a amostra e uma amostra padrão, a qual não apresenta nenhuma mudança estrutural nem variação abrupta do calor específico na faixa de temperatura da medida. Se a amostra sofre uma dessas variações, na curva registrada pelo equipamento aparece uma descontinuidade (variação do calor específico) ou um pico (mudança estrutural).

No estudo e caracterização de materiais vítreos, os parâmetros típicos a serem determinados são:  $T_g$ ,  $T_x$  e  $T_f$ .  $T_g$  é a temperatura de transição vítrea,  $T_x$  a temperatura de cristalização e  $T_f$  a temperatura de fusão da amostra. Um parâmetro regularmente utilizado para mensurar a estabilidade térmica do vidro é a diferença entre  $T_g$  e  $T_x$ : quanto maior este valor mais estável termicamente é o material. Em geral, adotam-se valores superiores a 70 °C como indicadores de boa estabilidade térmica frente a devitrificação.

A análise térmica foi realizada em atmosfera de gás nitrogênio, a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, no intervalo de temperatura de 25 °C a 600 °C. Foi utilizado um calorímetro, modelo DSC 2090 Differential Scanning Calorimeter, da TA Instruments.

### 3.4. Difractometria de raios X (DRX)

Esta técnica baseia-se na interferência dos raios X incidentes sobre uma amostra. Em materiais cristalinos, cada plano cristalográfico  $hkl$  se comporta como um espelho semitransparente, refletindo parte dos raios e transmitindo a outra parte. A interferência construtiva entre os raios refletidos dá origem aos picos no padrão de difração. A condição de refração é dada pela Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (56)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $d_{hkl}$  é a distância interplanar e  $\theta$  o ângulo de incidência do feixe.

O padrão de difração de raios X de uma substância define sua estrutura cristalina ou, mais especificamente, a forma e o tamanho da cela unitária determina as posições angulares das linhas de difração e o arranjo dos átomos na cela determina as intensidades destas. Embora no caso de vidros não haja uma regularidade de longo alcance na disposição dos átomos, ainda é possível aplicar a técnica de difração de raios X. Neste caso, pode-se estudar a região de formação vítrea e detectar possíveis fases cristalinas induzidas por tratamentos térmicos.

Os difratogramas foram obtidos em um difratômetro automático Rigaku-Rotaflex RU-200B, com radiação  $K_{\alpha}$  do Cu, em intervalo de varredura  $2\theta$  entre  $5^{\circ}$  e  $80^{\circ}$ , passo de  $0,02^{\circ}$  e taxa de aquisição de  $2^{\circ}/\text{min}$ . Para a análise qualitativa da fase estudada utilizou-se o banco de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, USA).

### 3.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura pode, basicamente, ser descrito como formado pelos sistemas de iluminação e de detecção e registro. Entre os dois sistemas localiza-se a unidade do objeto. As lentes são eletromagnéticas, de forma a prover um campo magnético uniforme e de simetria axial, que focaliza o feixe eletrônico. O sistema de iluminação é composto por um canhão que produz e acelera os elétrons por emissão termiônica, lentes compensadoras e lente objetiva que coletam e dirigem os elétrons para iluminar a amostra. O interior do microscópio é mantido em vácuo da ordem de  $10^{-5}$  torr, a fim de evitar desvios no feixe eletrônico.

A microscopia eletrônica de varredura apresenta vários modos de análise, onde cada um emprega como sinal uma diferente forma de energia proveniente da interação que ocorre entre o feixe eletrônico e a amostra analisada (Lawes, 1987). Esta interação pode produzir elétrons secundários, elétrons retro-espalhados, o qual enfatiza as diferenças de massa atômica de cada elemento mostrando uma imagem com maior contraste de tons de cinza, elétrons Auger, raios X característicos e fótons de diversas energias. Cada modo proporciona informações sobre diferentes propriedades físicas e químicas.

Em particular, o microscópio eletrônico de varredura destina-se ao estudo de microestrutura, textura, topografia e características superficiais de pós e objetos sólidos. Os raios X são usados para análise química, os elétrons secundários são utilizados na construção de uma imagem da superfície da amostra, da qual podemos extrair informações a respeito da forma e da distribuição de fases, contorno e tamanho de grãos de corpos cerâmicos, etc.

O microscópio eletrônico (DSM960, Zeiss) foi usado nas análises das amostras, as quais foram previamente polidas com lixa d'água 2000 e pó de alumina de 0,3  $\mu\text{m}$ . Entre cada processo de polimento foi realizada a limpeza em ultra-som. As amostras foram fixadas em pedestal metálico e recobertas com ouro pela técnica de *sputtering*.

### 3.6. Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-AES)

A emissão de luz por átomos ou íons produz linhas ou bandas no espectro, em comprimentos de onda que são característicos para cada elemento químico. Essas linhas de emissão podem ser usadas para identificar a presença de um elemento químico na composição de materiais, através da espectroscopia de emissão atômica. Para provocar a emissão, íons do elemento químico são introduzidos numa tocha. Essa tocha pode ser obtida pela aspensão de uma solução analítica contendo esses íons num plasma, mantido por uma bobina de radio frequência, denominado de *Inductively Coupled Plasma* (ICP), sendo denominada de tocha ICP. A concentração de um íon numa solução pode ser determinada a partir da medida da intensidade da luz, emitida na linha característica desse íon numa tocha ICP. A relação entre a intensidade de luz emitida e a concentração da solução é determinada a partir da intensidade emitida por uma solução de calibração, contendo o íon a ser analisado e cuja concentração é conhecida. Logo, a partir da análise espectroscópica da luz emitida por uma tocha ICP, é possível identificar e quantificar os íons presentes numa solução analítica. O nome dessa técnica é ICP-AES (*Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*), sendo capaz de determinar concentrações de  $10^{-1}$  até  $10^{-4}$  mg/L. A

composição química de uma amostra sólida também pode ser determinada por ICP-AES, para isso a amostra é digerida numa solução cuja concentração é proporcional a da amostra. O arranjo experimental que compõe a ICP-AES consiste de um sistema de introdução da amostra, tocha ICP, sistema de fornecimento de gás, gerador de rádio frequência, espectrômetro óptico, detectores, eletrônica e sistema de aquisição (Mulgrave, 1996). Os principais passos para analisar a composição de uma amostra por ICP-AES são:

1. Seleção dos elementos a serem detectados;
2. Preparação da solução da amostra usando métodos de química quantitativa;
3. Preparação das soluções de calibração;
4. Medida das intensidades das linhas de emissão apropriadas para cada elemento, para as soluções de calibração e da amostra;
5. Construção das curvas de calibração, contendo a razão entre intensidade e concentração para cada elemento selecionado;
6. Determinação das concentrações da amostra para os elementos analisados, considerando a calibração e o fator de diluição da solução da amostra.

Neste trabalho, para eliminar possíveis impurezas superficiais oriundas da preparação e manuseio dos vidros, como o corte e polimento, foi adotado um rigoroso processo de limpeza. As amostras foram atacadas em HCl (37%) por um minuto e imersas em água destilada. A camada superficial atacada pelo ácido foi removida com a aplicação de frequências de ultra-som. Esse processo foi aplicado duas vezes para cada amostra.

Após a limpeza superficial, os vidros foram triturados em almofariz de alumina. Em seguida, aproximadamente 50 mg de

cada uma das diferentes composições foram dissolvidos em 100 mL de HCl (37%). Os parâmetros técnicos para a realização das medidas de ICP-AES são dados na Tabela 3.

Tabela 3: Parâmetros operacionais para a análise de ICP-AES.

<b>Parâmetros Operacionais</b>	<b>ICP-AES</b>
Freqüência do gerador (MHz)	40
Potência RF (kW)	1,0
Gás de plasma – fluxo (L/min)	15,0
Gás auxiliar – fluxo (L/min)	0,5
Nebulizador de gás – fluxo (L/min)	1,0
Fluxo na amostra (mL/min)	1,0
Fluxo de ar (shear) (L/min)	18,0
Fluxo de água (L/min)	1,0
Tocha injetora de alumina	2,0 mm diâmetro interno
Bomba	Peristáltica, 3-canais
Comprimento de onda (nm)	B I 208,889 B I 249,676 B I 249,772 Pb I 217,000 Pb II 220,353 Pb I 283,305 Pb I 405,774

### 3.7. Espectroscopia de Impedância (IS)

#### 3.7.1. Condições de medida

As medidas elétricas foram realizadas por meio um analisador de impedância comercial da marca Solartron, modelo SI 1260, conectado a um computador. Este analisador permite a medida de módulo de impedância compreendida entre  $10^{-3}$  e  $100 \times 10^6 \Omega$  com uma precisão de 0,01%, Figura 14(a).

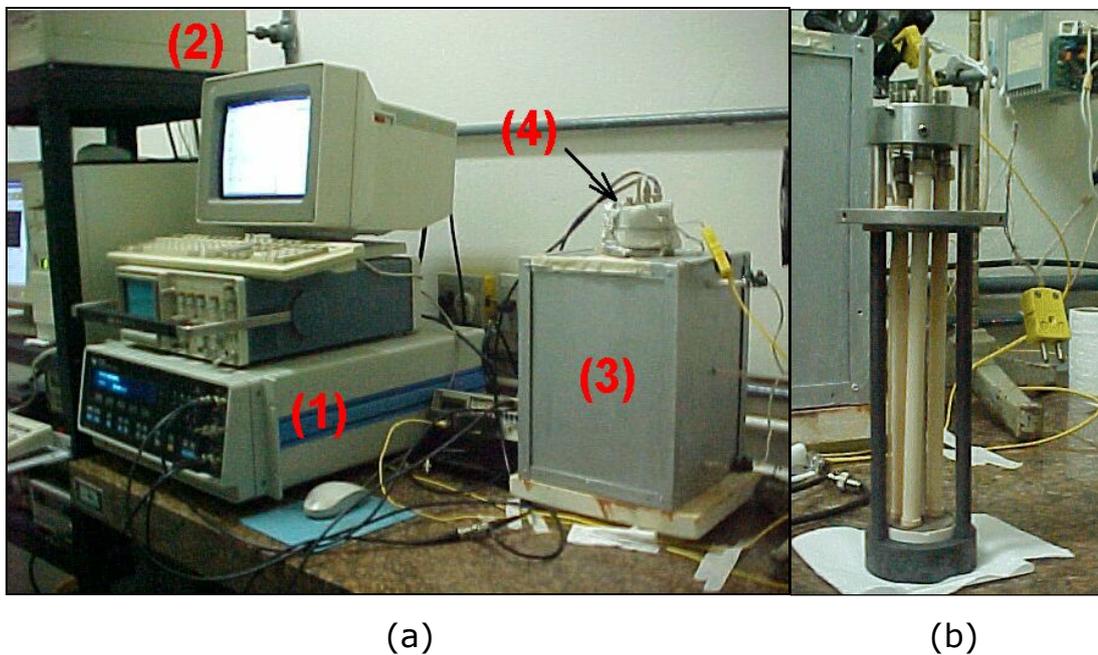


Figura 14: (a) Aparato de medida de impedância composto pelo Solartron (1), microcomputador (2), forno (3) e célula de medida (4). (b) Célula para medidas até 750 °C.

Para as medidas dos vidros BPP utilizou-se uma célula de medida constituída de aço inoxidável, suportada por três hastes presas a uma base por um suporte circular do mesmo material (Figura 14(b)). A célula suporta três amostras, que são colocadas sobre uma placa de platina constituindo-se no eletrodo inferior. Este eletrodo é conectado ao equipamento por um terminal

individual, sendo que o eletrodo superior (platina) fecha seu circuito para cada amostra. O monitoramento da temperatura é realizado por um termopar platina-platina rhódio (10%) disposto próximo e na região central da placa de platina. O termopar é apoiado sobre uma pequena peça cerâmica a qual lhe fornece uma maior estabilidade térmica e, também, simula as condições de variação da temperatura na amostra a ser medida. O aquecimento da célula foi realizado por forno elétrico controlado por um controlador Eurotherm 808, com precisão de medida  $\pm 0,5$  °C.

### 3.7.2. Colocação de eletrodos

As diversas amostras vítreas foram cortadas em forma de cilindros os quais tiveram suas faces paralelas polidas com lixa d'água 2000. Foram então realizadas as medidas dos parâmetros geométricos. Ainda, antes da deposição do eletrodo, as pastilhas passaram por um processo de limpeza superficial num banho em acetona sujeito a freqüências de ultra-som. Uma solução de prata foi depositada em ambas as faces das amostras. Posteriormente os cilindros foram levados à estufa para eliminação do solvente e aderência do eletrodo.

### 3.7.3. Testes preliminares

As medidas de impedância para a caracterização elétrica dos vidros BPP foram realizadas no intervalo de freqüência de 1 Hz a 1 MHz com uma tensão alternada de amplitude 750 mV. A escolha dessa amplitude foi feita após testes preliminares de linearidade entre a tensão aplicada e a corrente elétrica no regime *ac* e *dc*.

As medidas foram realizadas em intervalos de 5 °C durante o ciclo de resfriamento entre 300 °C e 25 °C. Utilizamos os

diagramas obtidos durante o resfriamento devido a maior estabilização térmica nesta etapa. Contudo, algumas medidas foram realizadas durante o ciclo de aquecimento com o intuito de verificar sistematicamente a reprodutibilidade dos resultados. Medidas isotérmicas foram utilizadas para evitar processos de condução induzidos por gradientes térmicos. É importante salientar que a história térmica é decisiva nas propriedades dos vidros, portanto, todas as medidas respeitaram um limite máximo de temperatura de aproximadamente 10 °C abaixo da  $T_g$  (detalhe na Figura 20).

Deve-se notar que a resposta da impedância é muito sensível à temperatura, como pode ser observado na Figura 15. Realizou-se um ensaio onde a amostra BPP15 foi mantida a 240 °C, e, em seguida, uma tensão alternada de frequência  $f = 10\text{Hz}$  foi aplicada sobre a mesma. Assim, pode observar que pequenas variações da temperatura acarretaram em mudanças nos valores da resistência.

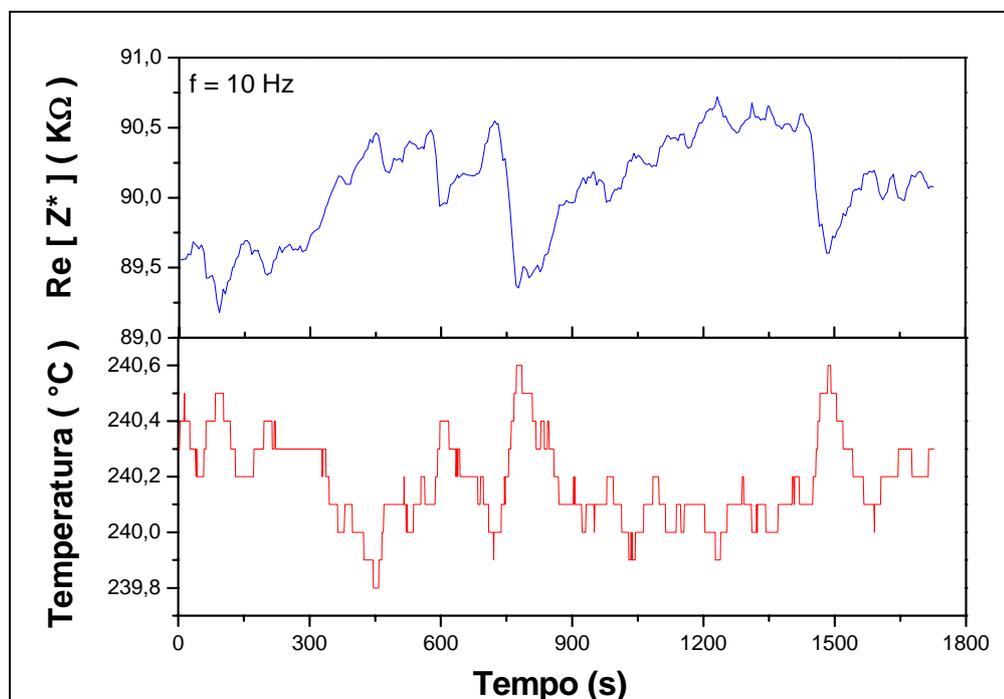


Figura 15: Influência da temperatura nas medidas de impedância.

Para a estabilização da temperatura esperou-se em média 60 min. Porém, em virtude dos pequenos desvios da temperatura foram realizadas cinco medidas de impedância para cada isoterma.

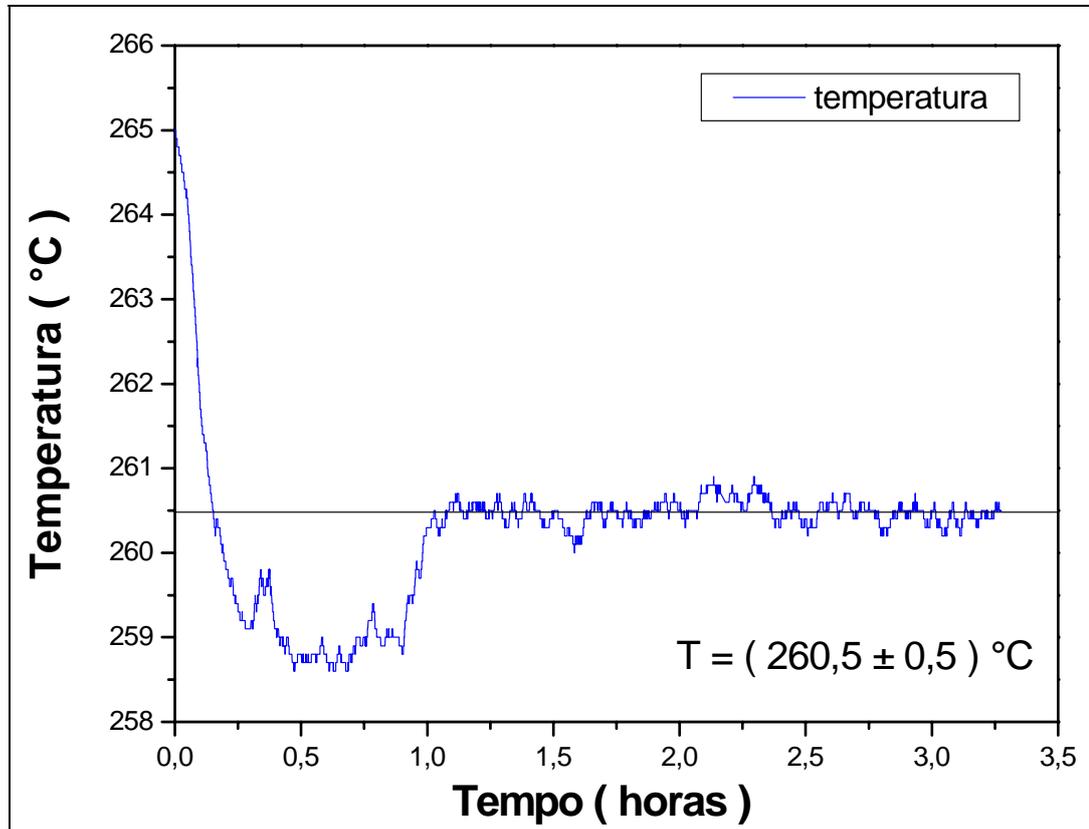


Figura 16: Tempo de estabilização da temperatura.

### 3.8. Caracterização elétrica no regime *dc*

Para a caracterização elétrica *dc* foi utilizada uma fonte de tensão Keithley 228A Voltage/Current Source e um eletrômetro Keithley 610C. A coleta dos valores de corrente elétrica foi feita de forma automatizada com o auxílio de um microcomputador. Os valores de temperatura também foram coletados.

## **CAPÍTULO 4:**

# ***RESULTADOS E DISCUSSÃO***

## CAPÍTULO 4: RESULTADOS E DISCUSSÕES

---

O Capítulo 4 está dividido em cinco secções, das quais as quatro primeiras trazem uma caracterização geral com a análise química, medidas de densidade, análise térmica e difração de raios X do sistema vítreo estudado. A última secção traz, por fim, a análise das propriedades elétricas.

### 4.1. Análise Química

Os elementos majoritários analisados foram o boro e o chumbo. Como dado na Tabela 3, foram utilizados três comprimentos de onda para a detecção do boro e quatro para a detecção do chumbo repetindo-se as medidas para cada amostra. Tomou-se o valor médio de todas as quantidades medidas para cada composição do vidro. Esta média foi comparada com o valor nominal esperado para a cada solução. A razão teórica entre as massas molares do chumbo e do boro nas composições estudadas é 19.1657, porém, encontramos experimentalmente um valor menor, o que é uma evidência da perda de chumbo durante o processo de preparação do vidro. Esta perda provavelmente está relacionada com a incorporação deficiente do chumbo na matriz vítrea. Com o acréscimo do fluoreto de chumbo esta incorporação se dá mais facilmente, até o limite entre 15 e 20 da porcentagem catiônica. Todos os valores estão representados na Tabela 4.

Na análise de impureza para as amostras vítreas de BPP todos os elementos foram detectados em quantidades menores que uma parte por milhão (1 ppm).

Tabela 4: Relação entre as quantidades teóricas e experimentais dos componentes majoritários (boro e chumbo), e densidade experimental determinadas pelo método de Arquimedes.

<b>Amostra</b>	<b>Razão (Pb/B)<sub>exp</sub></b>	<b>(Pb/B)<sub>exp</sub> / (Pb/B)<sub>teor</sub></b>	<b>Densidade (g/cm<sup>3</sup>)</b>
<b>BPP00</b>	<b>(17,3±0,3)</b>	<b>(0,90±0,02)</b>	<b>(6,639±0,008)</b>
<b>BPP05</b>	<b>(17,9±0,3)</b>	<b>(0,93±0,02)</b>	<b>(6,716±0,004)</b>
<b>BPP10</b>	<b>(17,9±0,4)</b>	<b>(0,93±0,02)</b>	<b>(6,701±0,004)</b>
<b>BPP15</b>	<b>(18,3±0,3)</b>	<b>(0,96±0,02)</b>	<b>(6,735±0,003)</b>
<b>BPP20</b>	<b>(15,6±0,5)</b>	<b>(0,81±0,03)</b>	<b>(6,501±0,005)</b>

#### 4.2. Medidas de densidade

As medidas de densidade foram efetuadas como descrito na Secção 3.2. e os valores não diferem dos encontrados pelo método geométrico (ver Tabela 4).

A densidade de um vidro pode variar fortemente com a composição, pequenas mudanças da temperatura e com a história térmica da amostra. Mudanças na morfologia também podem ter um pequeno efeito sobre a densidade para vidros com separação de fases. E, finalmente, a cristalização de um vidro pode alterar significativamente a densidade se a densidade da fase cristalina é muito diferente da densidade do vidro restante (Shelby, 1997).

Na Figura 17 observa-se o reflexo da suposta perda de chumbo, encontrada pela técnica de ICP-AES, sobre a densidade. Se a rede formada pelos óxidos formadores vítreos primários contém um grande número de interstícios livres, é possível introduzir um número elevado de íons modificadores. Este processo aumenta a massa da substância sem, no entanto, aumentar o volume da mesma, causando um aumento da densidade. Calculando-se o volume molar, pode-se entender melhor o efeito

da composição, considerando mudanças da própria rede vítrea e os efeitos da incorporação dos íons na mesma, pois a natureza não-usual da densidade desaparece. Na Figura 18, o exemplo de vidros germanatos alcalinos evidencia o aumento do volume molar na ordem  $\text{Li} < \text{Na} < \text{K} < \text{Rb} < \text{Cs}$ . Adições de lítio ou sódio reduzem o volume molar implicando em uma retração da rede vítrea. Potássio, rubídio, e césio, por outro lado, aumentam o volume molar dos vidros, o que implica que eles forçam um aumento no volume da estrutura (Shelby, 1997).

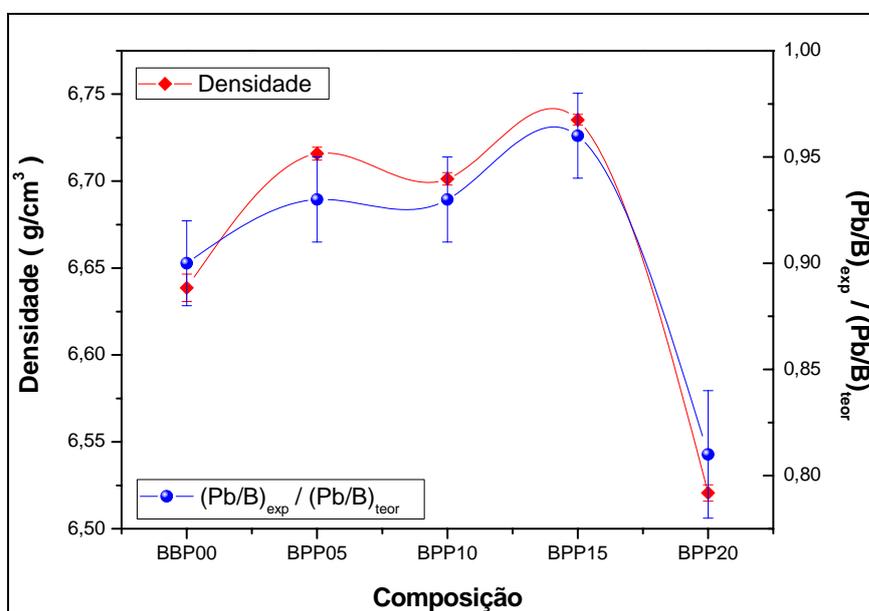


Figura 17: Comparação entre a densidade e a relação Pb/B.

No caso das composições estudadas pode-se dizer que o flúor causa uma expansão da rede vítrea, no entanto, há uma saturação na quantidade de flúor para quantidades maiores que 20% de  $\text{PbF}_2$  (% catiônica). O flúor, que substitui o oxigênio do óxido de chumbo, começa a aparecer como íon livre, facilitando a formação de íons  $\text{Pb}^{2+}$  e, posteriormente, a formação da fase cristalina  $\text{PbF}_2$ . Este aumento de íons livres de flúor tem um impacto importante no aumento da condutividade elétrica do material.

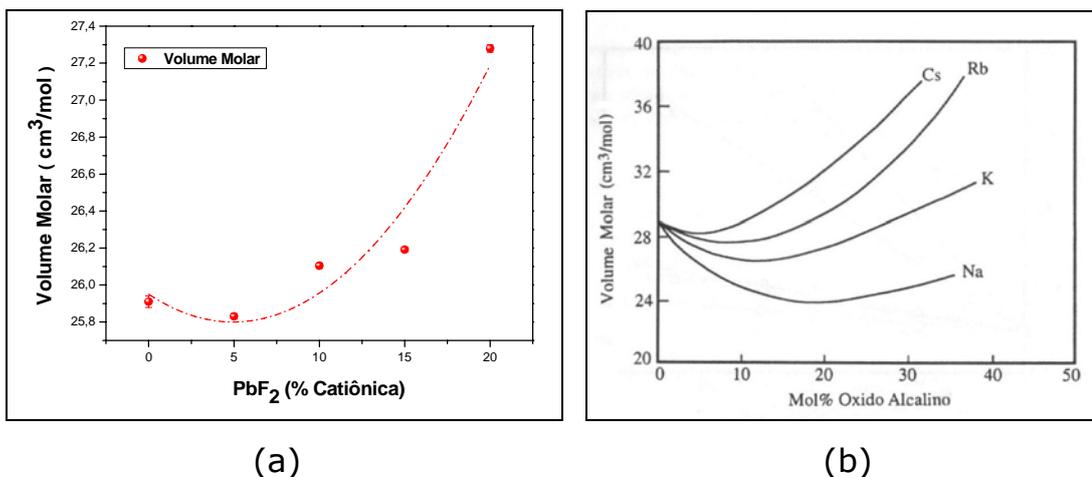


Figura 18: (a) Volume molar em função da quantidade de fluoreto de chumbo (a linha é um guia para os olhos). (b) Efeito da composição no volume molar de vidros germanatos alcalinos (Shelby, 1997).

#### 4.3. Análise Térmica

Temperaturas de transição de vítrea e de cristalização, e o ponto de fusão das amostras foram monitorados por DSC. A Tabela 5 apresenta os valores de  $T_g$ ,  $T_x$  e  $\Delta T = T_x - T_g$ . O método das tangentes foi utilizado para a determinação das referidas temperaturas, desse modo, o erro associado é de  $\pm 2$  °C.

Tabela 5: Valores de  $T_g$ ,  $T_x$  e  $\Delta T$  para os vidros BPP.

Amostra	$T_g$ (°C) ( $\pm 2$ )	$T_x$ (°C) ( $\pm 2$ )	$\Delta T$ (°C) ( $\pm 2$ )
BPP00	319	-	-
BPP05	287	388	101
BPP10	273	393	120
BPP15	258	380	122
BPP20	279	376	97
BPP30	265	363	98

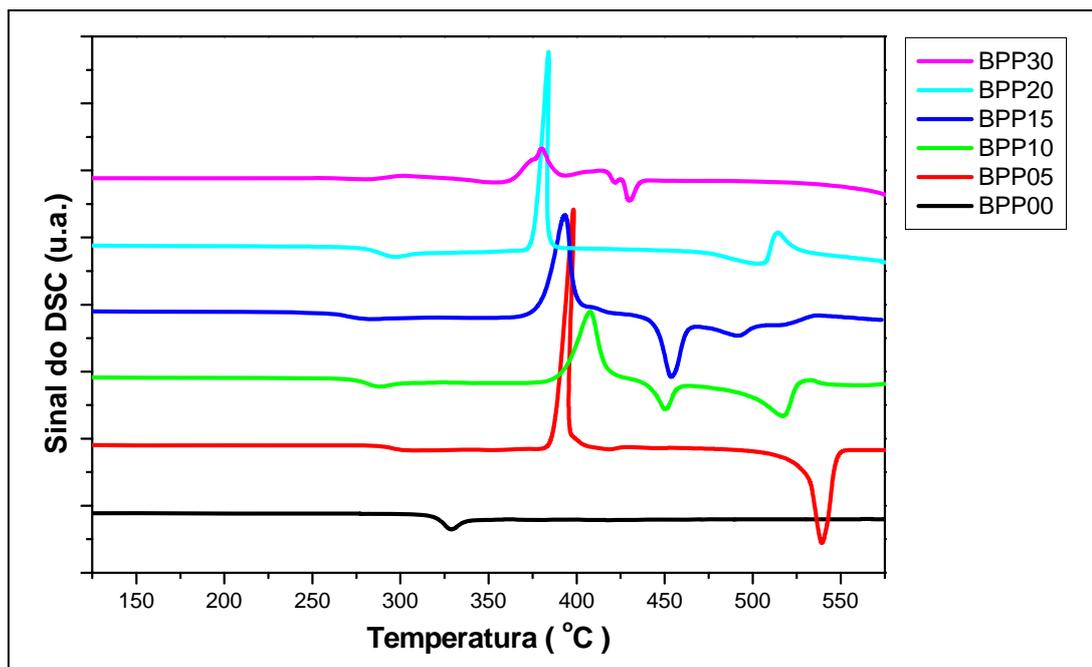


Figura 19: DSC dos vidros BPP.

Para a amostra BPP00 não foi observado nenhum pico de cristalização. Para as outras composições, a estabilidade térmica da matriz frente a devitrificação é alta, já que os valores estão acima de 70 °C. Porém, com o aumento de  $\text{PbF}_2$  na composição de 15 para 20, há uma redução significativa da estabilidade. A menor estabilidade para a composição BPP20 é um reflexo do início do patamar de saturação da inclusão do  $\text{PbF}_2$  na rede, o que favorece a formação da fase cristalina  $\beta\text{-PbF}_2$ .

Apesar da curva de DSC ter exibido um comportamento convencional nas regiões da  $T_g$  e  $T_x$  para todas as composições, observou-se dois picos endotérmicos, referentes à fusão de fases distintas não indexadas, para as amostras BPP10 e BPP15.

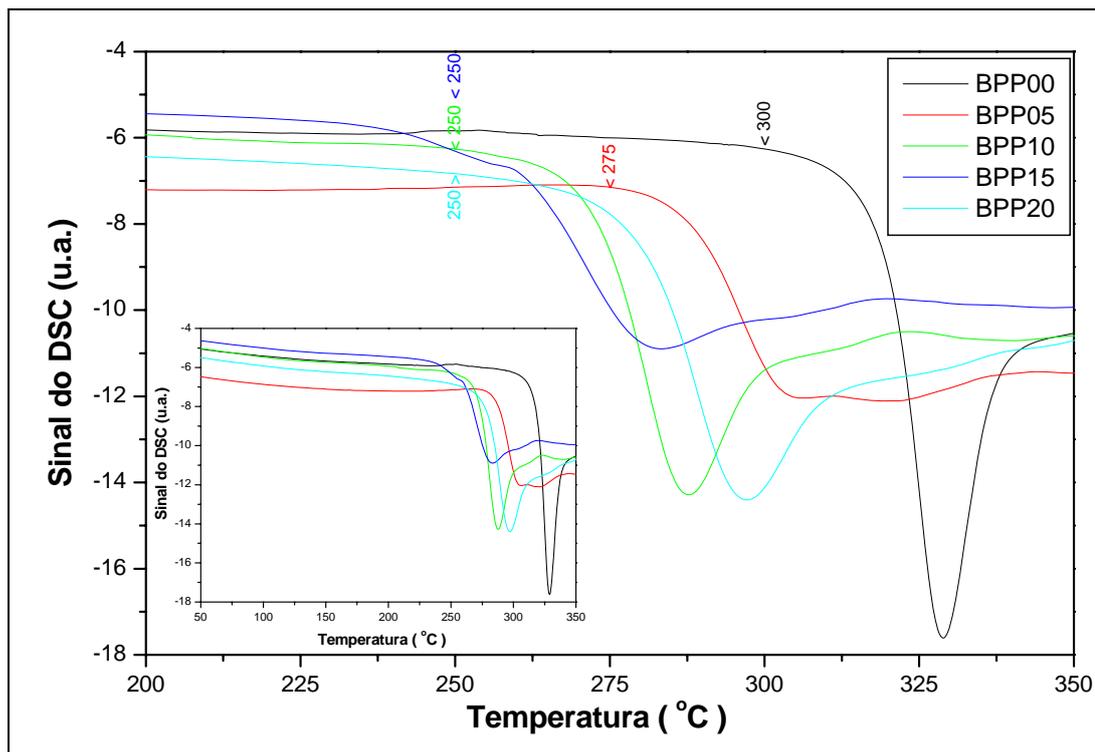


Figura 20: Detalhe da transição vítrea com a indicação das máximas temperaturas utilizadas nas medidas de impedância.

#### 4.4. Difratometria de Raios X

A formação de diferentes fases cristalinas foi confirmada por difração de raios X. Os vidros BPP foram triturados e levados à temperatura de 400 °C a uma taxa de 10 °C/min, onde permaneceram por 30 min. Após o resfriamento foi realizada a difratometria pelo método do pó, confirmando a presença da fase  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> e também outras fases não indexadas (Figura 21). Para o vidro BPP00 não houve cristalização e para a composição BPP05 não se observou a formação da fase  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>. Antes do tratamento térmico, fases cristalinas aparecem de forma evidente apenas na amostra BPP30 (Figura 22).

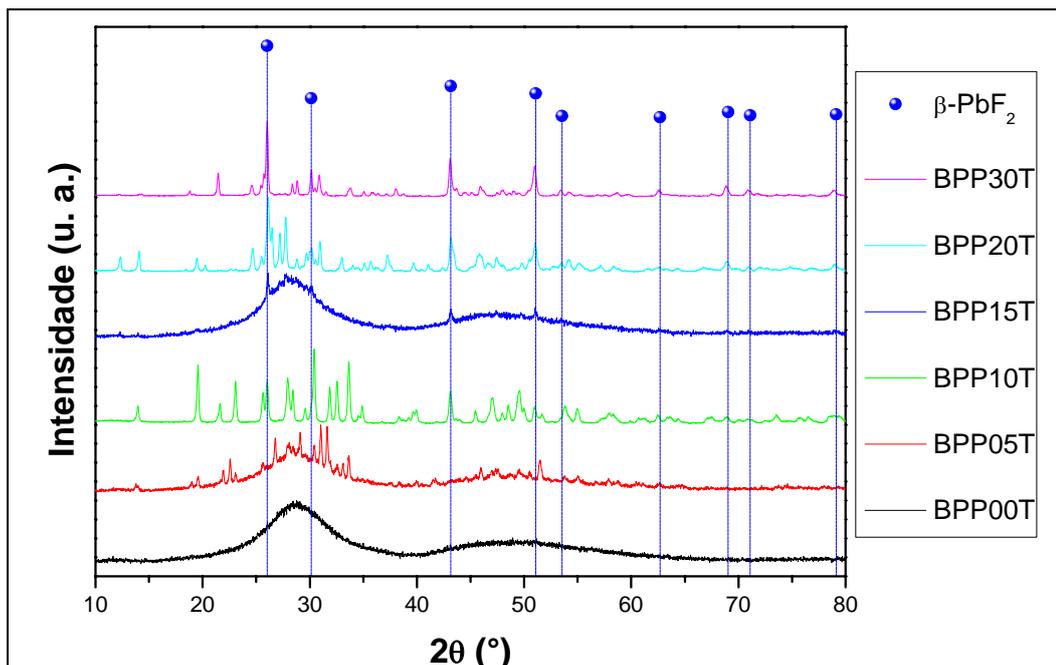


Figura 21: Difrátogramas das amostras após tratamento térmico a 400 °C por 30 min. Formação da fase  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> com  $x > 5$ .

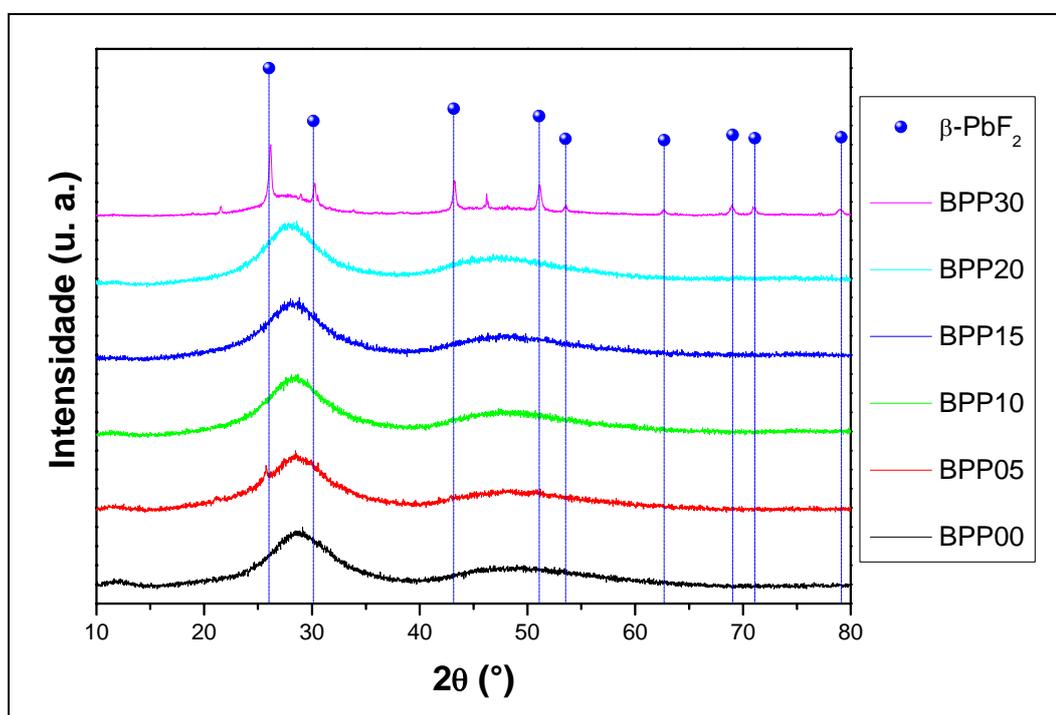


Figura 22: Difrátograma dos vidros BPP antes do tratamento térmico a 400 °C (pó). A amostra BPP30 apresenta-se na forma de vitro-cerâmica com a presença evidente da fase  $\beta$ -PbF<sub>2</sub>.

A análise qualitativa da fase estudada foi realizada através do banco de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, Swarthmore, USA).

#### 4.5. Medidas de impedância

A Espectroscopia de Impedância foi a principal técnica de caracterização utilizada neste trabalho. O objetivo da análise foi estudar os processos condutivos e como esses processos variam com a concentração de flúor no sistema vítreo  $50\text{BO}_{1.5} - (50-x)\text{PbO} - x\text{PbF}_2$ , onde  $x = 0, 5, 10, 15$  e  $20$ .

A fim de se obter precisamente os parâmetros característicos da cada processo de relaxação, todos os diagramas experimentais foram deconvoluídos com a ajuda do programa computacional *Zview for Windows - Impedance, Gain Phase, Graphing and Analysis Software* - que permite maior facilidade nos ajustes entre as curvas teóricas e experimentais, determinando-se assim a resistência e a capacitância pelo método dos mínimos quadrados, usando modelos de circuitos equivalentes.

A análise dos dados foi dividida em três partes. Primeiramente, um estudo detalhado da composição BPP00 foi realizado, e posteriormente, analisaram-se as composições com fluoreto de chumbo. Por último, efetuou-se uma análise da condutividade elétrica e a permissividade dielétrica de todas as composições, considerando os modelos discutidos no Capítulo 2. Os valores de condutividade foram obtidos através das equações (26) e (27), a partir dos valores experimentais de impedância.

#### 4.5.1. BPP00

##### 4.5.1.1. Caracterização *ac*

Os diagramas experimentais de impedância para as amostras BPP00 apresentam a forma de um arco semicircular em todo o intervalo de temperatura medido. Na Figura 23 são graficados os pontos experimentais para  $T = 290\text{ }^{\circ}\text{C}$  e também o ajuste obtido pelo circuito da Figura 24.

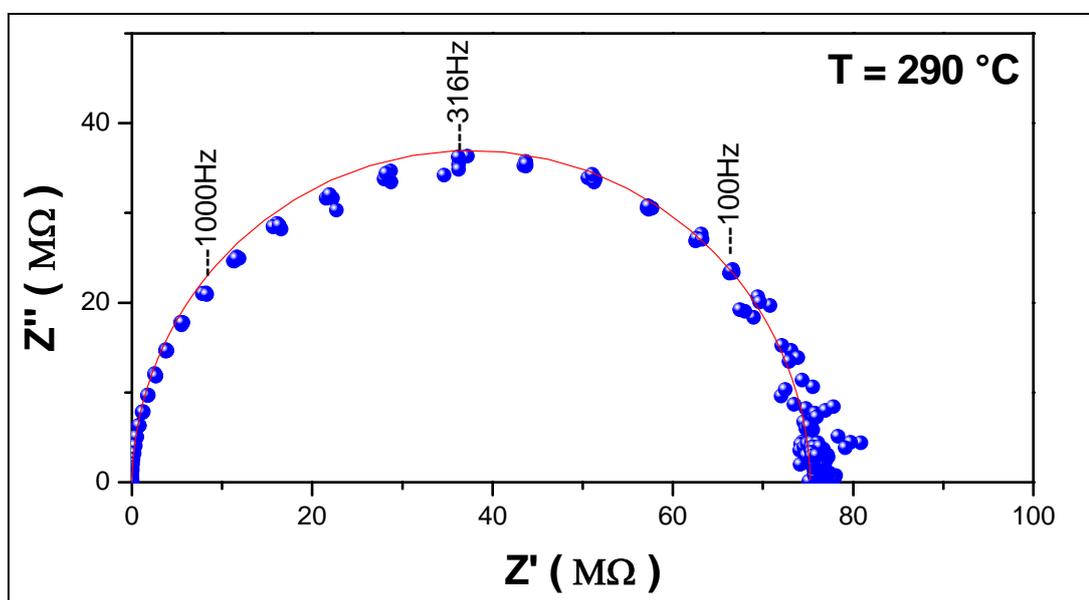


Figura 23: Diagrama experimental composto de cinco medidas de impedância no mesmo intervalo de frequência do vidro BPP00 a temperatura de  $290\text{ }^{\circ}\text{C}$ , e ajuste pelo circuito da Figura 24.

A análise dos resultados da amostra BPP00 mostrou a presença de um só mecanismo de relaxação elétrica. Foi usado um circuito equivalente composto de um elemento distribuído do tipo ZARC (equivalente a expressão de Cole-Cole na Tabela 2), associado a uma resistência,  $R_{\infty}$ , a qual também engloba os efeitos do eletrodo. Descreve-se, portanto, a resposta elétrica por um

semicírculo, o qual está associado ao comportamento da própria matriz vítrea, e que tem a forma apresentada na Figura 6, com  $\theta = \pi/2(1 - \Psi_{zc})$ . Em baixas frequências, evidenciam-se os efeitos de eletrodo com um grande aumento do ruído nas medidas.

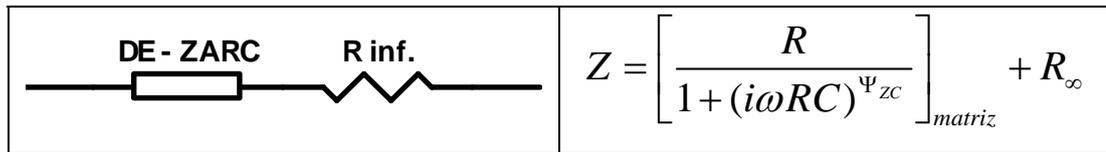


Figura 24: Circuito equivalente e expressão matemática para o ajuste dos espectros de impedância dos vidros BPP00.

A capacitância do sistema BPP00 diminui com a temperatura, conseqüência direta da desordem provocada pelo aumento da energia térmica. Em adição, o sistema vítreo torna-se cada vez mais homogêneo, o que pode ser evidenciado nos valores da descentralização que, com o aumento da temperatura tendem ao valor unitário (veja a Figura 25).

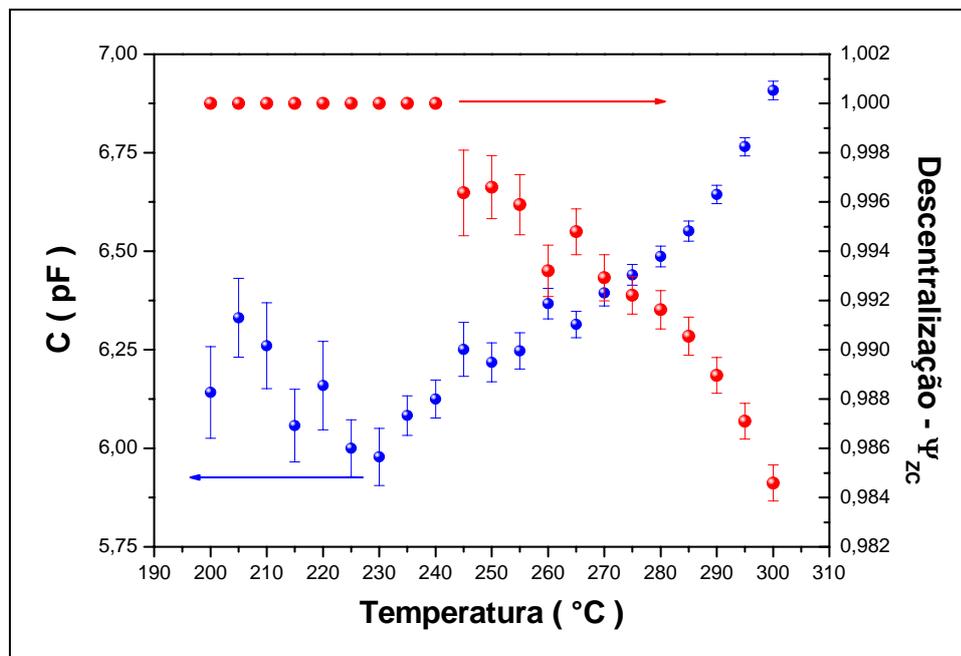


Figura 25: Valores estimados da capacitância do sistema BPP00 e fator de descentralização,  $\Psi_{zc}$ , em função da temperatura.

A Figura 26 apresenta o diagrama de Arrhenius para a amostra BPP00, a partir de medidas realizadas entre 200 e 300 °C. Aqui, cada ponto do gráfico, é o resultado do ajuste do semicírculo para cada temperatura medida. Nestes diagramas, observa-se um único valor de energia de ativação aparente para o processo de condução, calculada através da Equação (53). O valor de energia de ativação aparente encontrado foi  $E_a = (1,45 \pm 0,02)$  eV. Sendo um fator utilizado para comparações, pode-se dizer que a energia de ativação aparente é bastante alta, caracterizando a composição BPP00 como um dielétrico, apesar da pequena contribuição de condutividade elétrica existente.

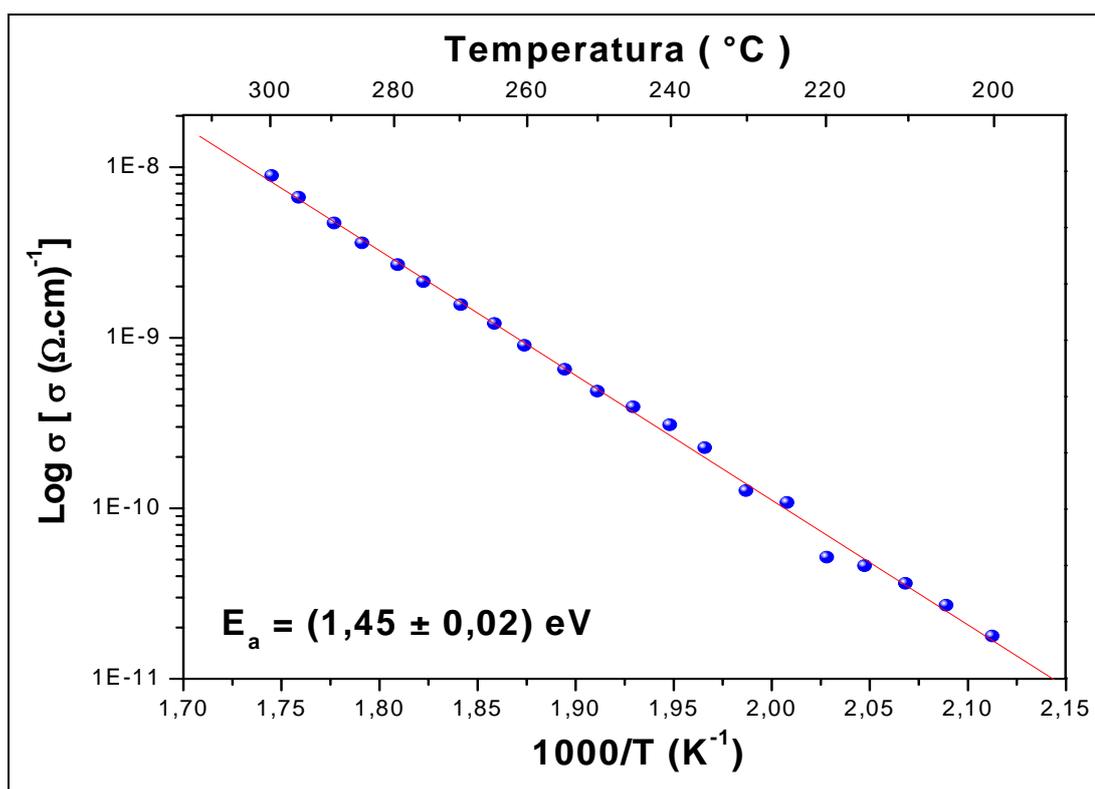


Figura 26: Diagramas de Arrhenius para a condutividade do sistema vítreo BPP00.

#### 4.5.1.2. Caracterização *dc*

A fim de assegurar a confiabilidade dos resultados obtidos pela técnica de espectroscopia de impedância foram realizadas algumas medidas de resistividade no regime *dc*. Nota-se pela Figura 27, que o vidro BPP00 apresenta um comportamento ôhmico na faixa de tensão avaliada, sendo o valor nominal da resistividade muito próximo do encontrado pelo ajuste dos diagramas em corrente alternada.

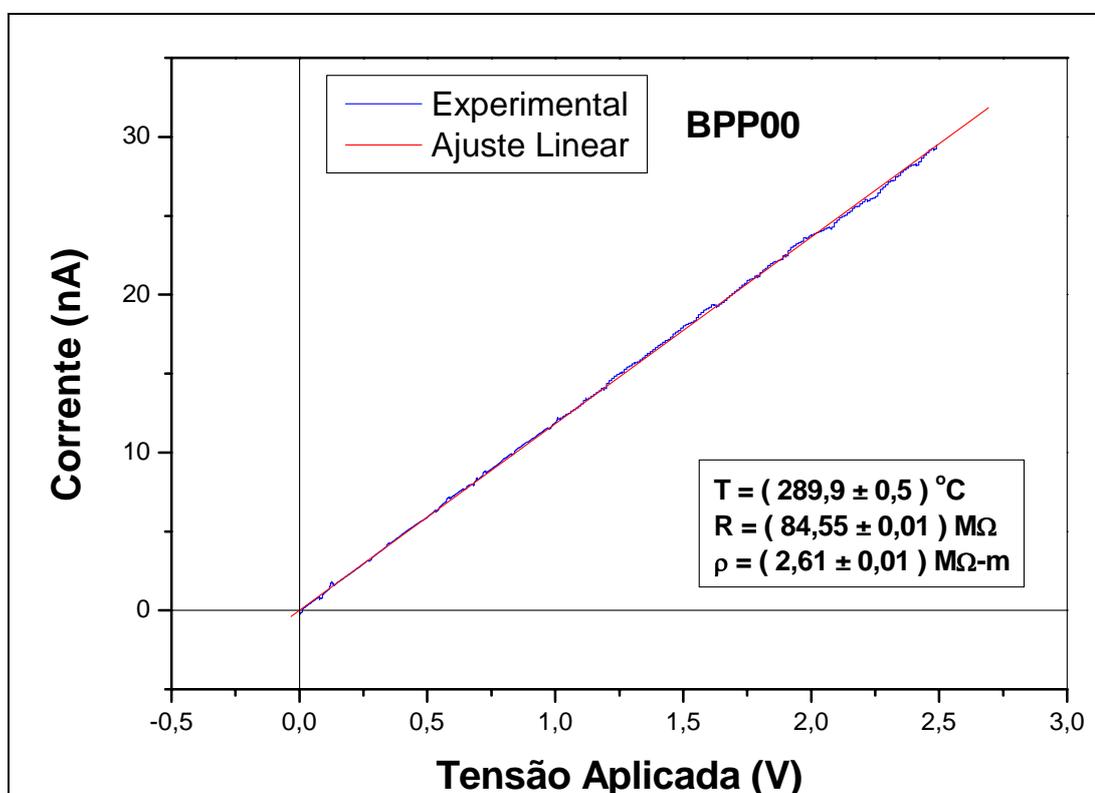


Figura 27: Medida da corrente elétrica vs. tensão aplicada para BPP00 a 290 °C.

A Tabela 6 apresenta a comparação entre as resistividades calculadas através das medidas no regime *dc* e os valores encontrados pelo ajuste dos diagramas de impedância. Dois circuitos equivalentes foram utilizados, o circuito RC simples e o

circuito representado na Figura 24. Os valores têm a mesma ordem de grandeza, sendo o valor encontrado a partir das medidas em corrente contínua ligeiramente maior, já que todas as contribuições resistivas (matriz vítrea, eletrodos, interfaces e conexões) são contabilizadas sem diferenciações.

Tabela 6: Comparação dos valores de resistividade *ac* e *dc* do vidro BPP00 para  $T = 290 \text{ }^\circ\text{C}$ .

$\rho_{dc}$ (M $\Omega$ .m)	$\rho_{ac} - RC$ (M $\Omega$ .m)	$\rho_{ac} - ZARC$ (M $\Omega$ .m)
$2,61 \pm 0,01$	$2,48 \pm 0,01$	$2,50 \pm 0,01$

#### 4.5.2. BPP05 a BPP20

De forma geral, os resultados de IS para sistemas vítreos têm o comportamento descrito por uma única relaxação não-Debye, como pode ser visto nos trabalhos de Lanfredi e colaboradores (2002) e em Balaya e Goyal (2003). Porém, apesar de ter sido adotado o mesmo procedimento de medida da composição BPP00, o estudo das composições com fluoreto de chumbo apresentou algumas diferenças nos espectros de IS.

A Figura 28 mostra os espectros de impedância das composições BPP05, BPP10, BPP15 e BPP20 nas temperaturas de 230, 240 e 250  $^\circ\text{C}$ . Nota-se que o aumento do fluoreto de chumbo na composição dos vidros proporciona não somente o aumento da condutividade, mas também a maior probabilidade de formação de fases cristalinas e o aumento das reações com o eletrodo, o que pode ser observado pela aparição de um semicírculo em frequências medianas e um comportamento linear para frequências mais baixas.

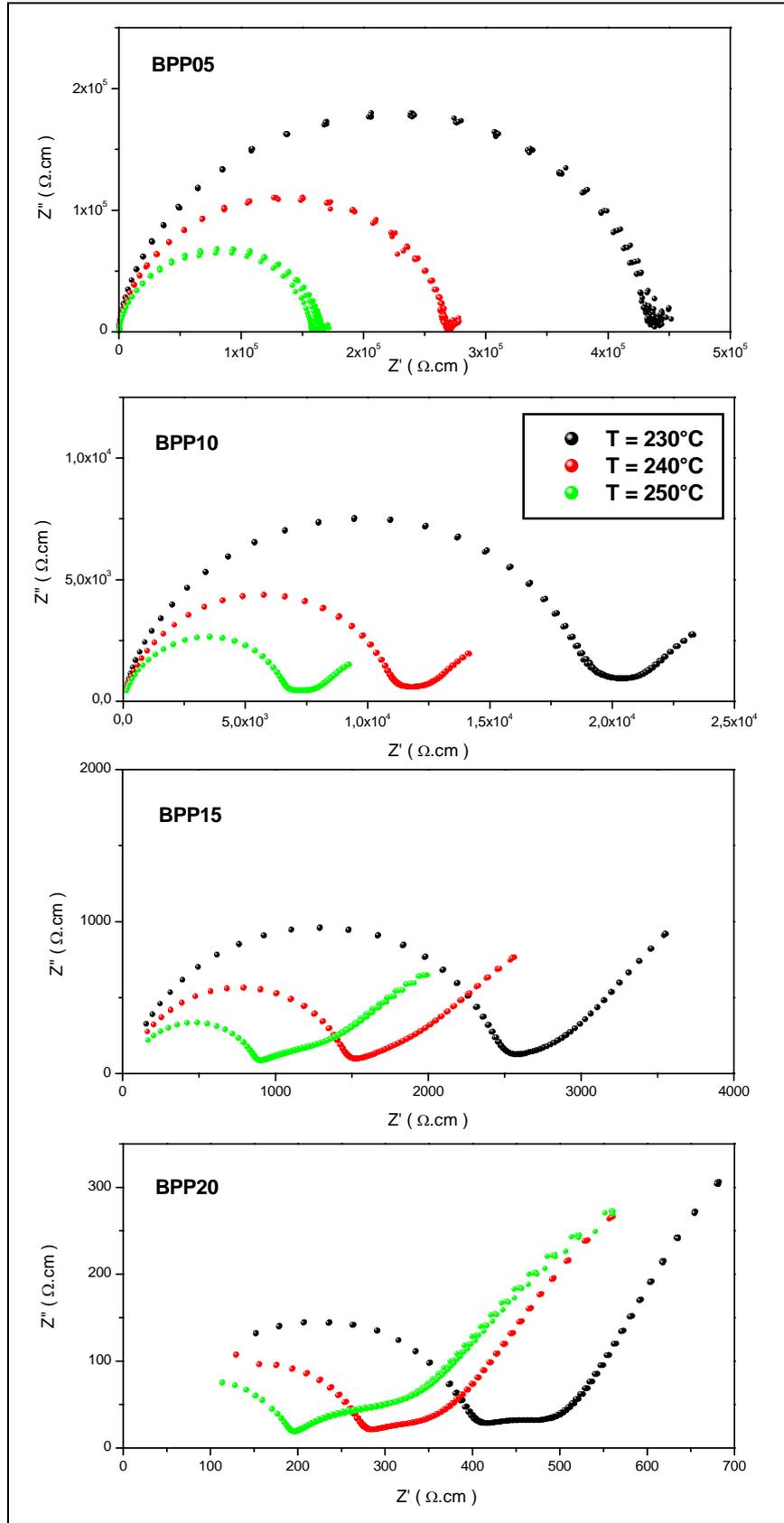


Figura 28: Diagramas de impedância para os vidros BPP05, BPP10, BPP15 e BPP20, nas temperaturas de 230, 240 e 250 °C.

Por conseguinte, para análise dos diagramas de impedância propôs-se a presença de três mecanismos de condução, um na região de altas frequências, tipicamente relacionado com a contribuição da matriz vítrea e que corresponde ao comportamento específico do material; outro na região de médias frequências, relacionado com a contribuição dos contornos de grão e outros defeitos microestruturais, aqui especificados pela nucleação e crescimento de uma fase cristalina; por último, na região de baixas frequências, têm-se os efeitos de eletrodo, com uma possível difusão dos íons de flúor.

Tendo em vista a formação de uma segunda fase na amostra, podemos representá-la por um circuito equivalente constituído de três partes: dois elementos do tipo ZARC e um CPE, todos em série como indicado na Figura 29. Uma proposta semelhante foi feita por Narayanan e colaboradores (1993) ao estudarem células recarregáveis de lítio-cádmio. Considerando esse circuito e utilizando o programa Zview foi possível deconvoluir os diagramas de impedância (ajuste das curvas no plano de Nyquist) para as diversas temperaturas de medida. A Figura 30 apresenta a deconvolução para as várias amostras à temperatura de 230 °C. A composição BPP05 foi representada pelo circuito da Figura 24, devido à pequena influência da adição do fluoreto de chumbo.

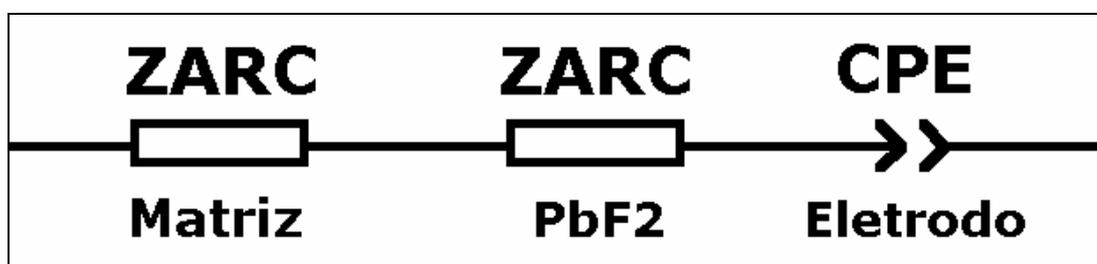
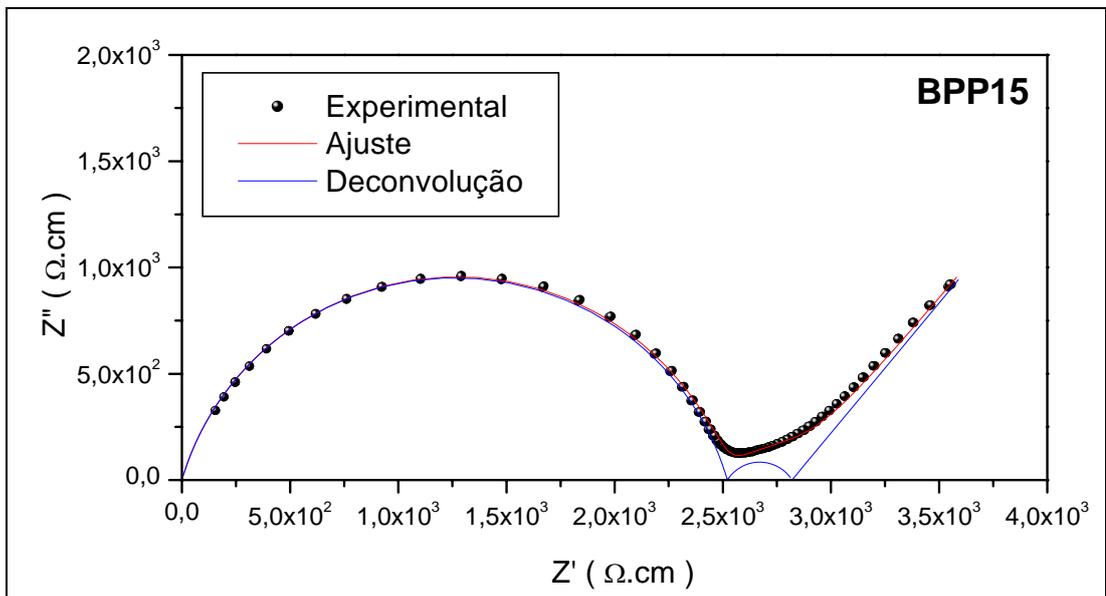
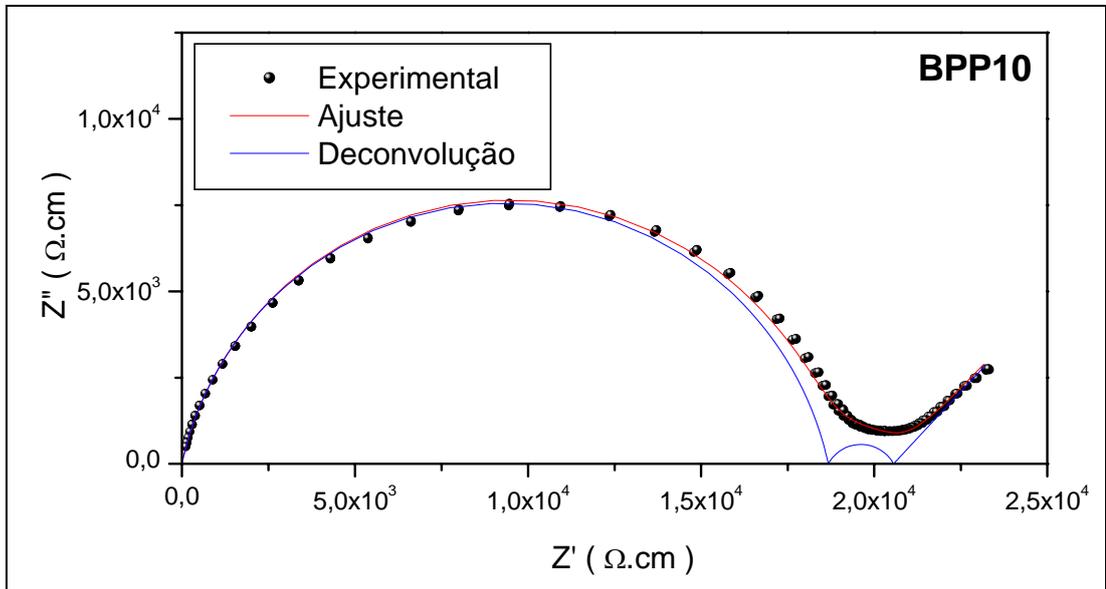
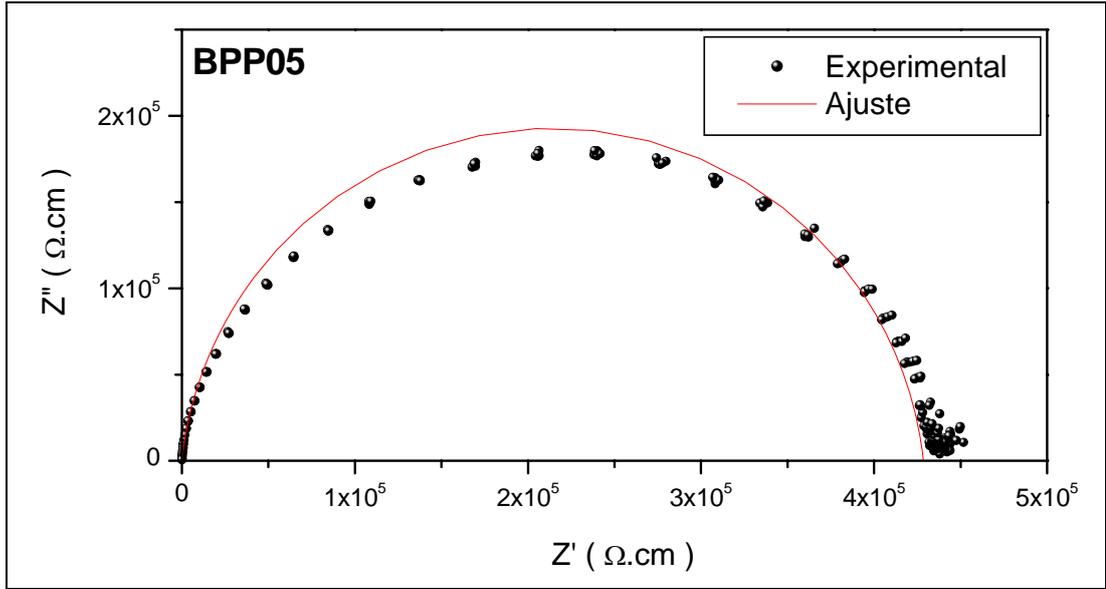


Figura 29: Circuito equivalente utilizado para o ajuste dos dados de impedância das amostras BPP10, BPP15 e BPP20.



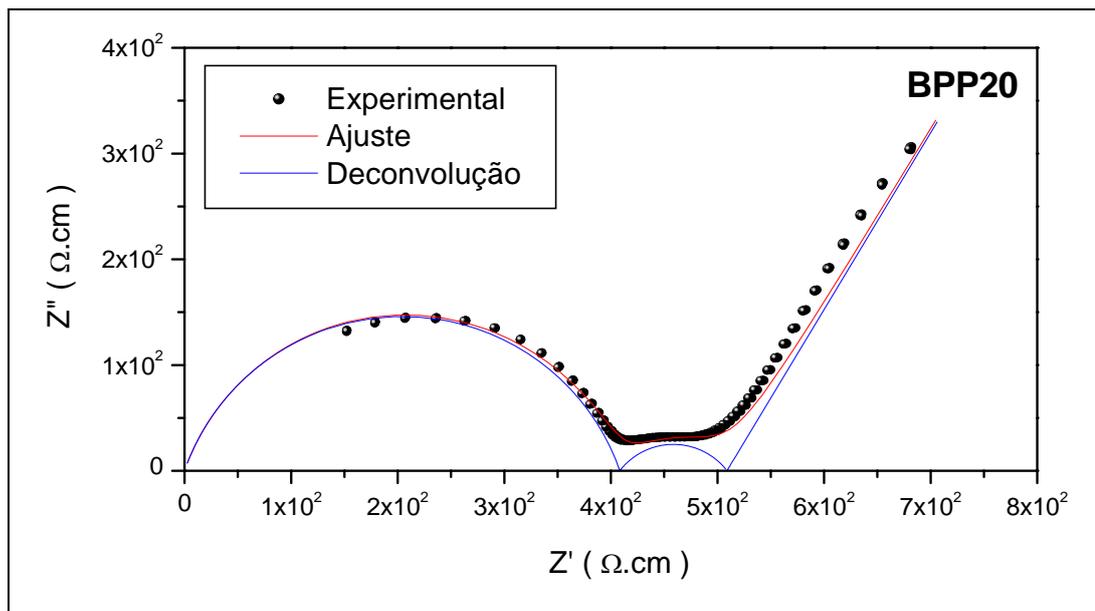


Figura 30: Diagramas experimentais de impedância, ajuste e deconvolução dos semicírculos para  $T = 230 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Uma hipótese dos processos ocorridos na aplicação do campo elétrico contínuo pode ser a seguinte: os íons livres de flúor, presentes na matriz vítrea, migram para a superfície da amostra a qual está em contato com o pólo positivo de tensão, deixando a outra face da amostra com um excesso de íons  $\text{Pb}^{2+}$ . Estes íons positivos, ávidos por encontrar um estado de neutralização elétrica, acabam atraindo íons de flúor e nucleando pequenos cristais da fase  $\beta\text{-PbF}_2$ , os quais podem crescer se a energia proveniente do campo é mantida.

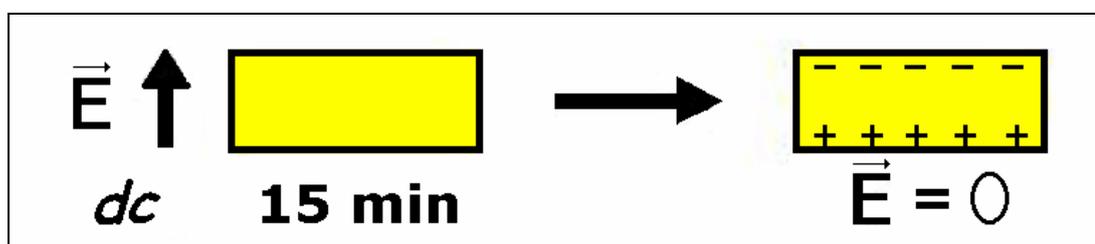


Figura 31: Esquema da migração de cargas no processo de aplicação de um campo  $dc$  sobre a amostra vítrea.

Como visto pela análise térmica dos vidros, a presença de  $\text{PbF}_2$  aumenta a possibilidade de aparecimento de fases cristalinas, desde que haja energia suficiente para a nucleação e crescimento de cristais na matriz vítrea. Porém, mesmo realizando todos os ensaios de caracterização elétrica em temperaturas menores que  $T_g$ , percebeu-se que a energia fornecida pelo campo elétrico era suficiente para desencadear o processo de nucleação e cristalização nas amostras.

O efeito de separação de cargas esquematizado na Figura 31 é facilmente entendido no caso da aplicação de um campo elétrico *dc*; mas, grosso modo, considera-se que a aplicação de um campo elétrico *ac* não causa o mesmo efeito de polarização do campo *dc*. No trabalho de Kusz e colaboradores (2003) é possível observar o resultado da aplicação *dc* sobre vidros germanatos de bismuto onde houve mudança de coloração dos extremos das amostras.

O campo *ac* geralmente atua redistribuindo as cargas no volume da amostra. No entanto, o deslocamento do flúor, mesmo que em pequenas distâncias, foi suficiente para causar a nucleação e crescimento da fase cristalina em algumas amostras que não foram submetidas a tensões *dc*.

Para avaliar o efeito da polarização nas amostras, efetuou-se um ensaio onde foram aplicadas sobre a composição BPP15 tensões *dc* e *ac* em ordem pré-determinadas. Partindo de uma amostra que já apresentava uma segunda contribuição no diagrama de impedância (dois arcos semicirculares), foi aplicada sobre a mesma uma tensão *dc* de 1,25 V por 20 h, coletando em seguida os valores de impedância (Figura 32). Após a realização de cinco coletas de impedância em função da frequência, efetuou-se a coleta em  $f = 10\text{Hz}$  por duas horas. O ensaio finalizou-se com mais uma medida elétrica *ac* em função da frequência.

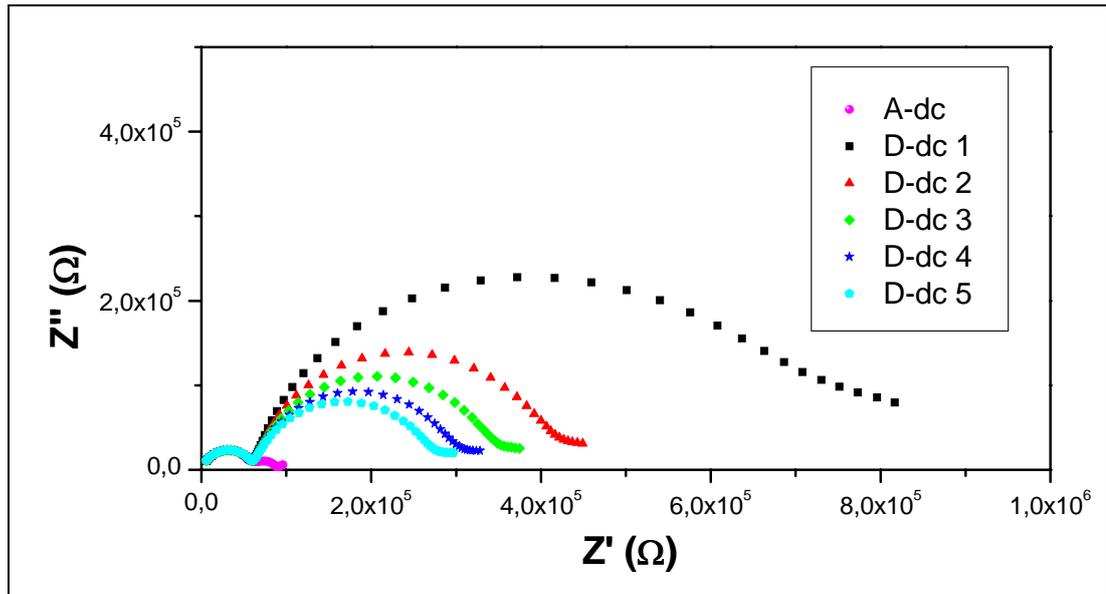


Figura 32: Medidas experimentais antes (A) e depois (D) da aplicação de uma tensão *dc* sobre a amostra BPP15 a  $T = 240 \text{ }^\circ\text{C}$ .

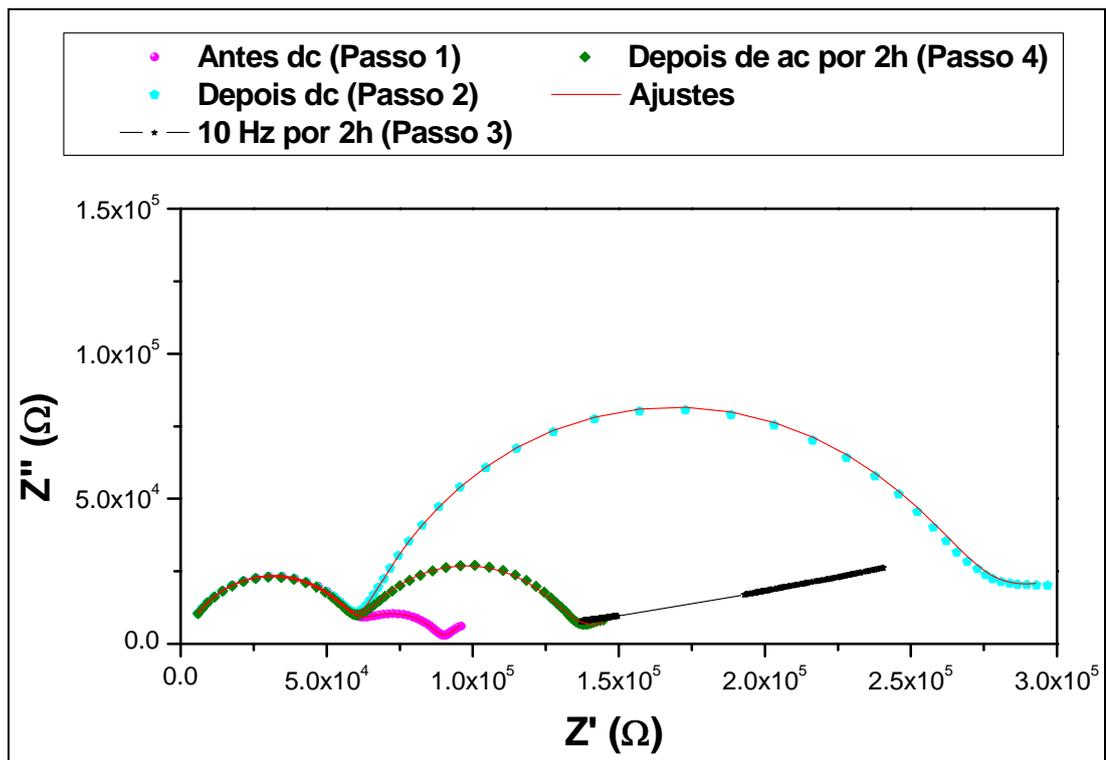


Figura 33: Ensaio de aplicações *dc* e *ac* da amostra BPP15. Após a aplicação de uma tensão *dc* há um aumento na resistividade o qual pode ser revertido com a aplicação de um campo *ac*.

O resultado desse ensaio evidenciou que a migração do flúor é reversível em grande parte, ou seja, a aplicação de um campo *ac* pode redistribuir efetivamente as cargas polarizadas pelo campo *dc*. Uma pequena relaxação térmica com o decorrer do tempo também pôde ser observada, mas essa é bem menos evidente. Apesar da redistribuição das cargas, a aplicação de tensão elétrica acaba por modificar a amostra, ou seja, a parte cristalizada não retorna ao estado vítreo.

Deve-se ressaltar que, como visto nas Figura 32 e Figura 33, a contribuição da impedância referente à matriz (altas frequências) fica praticamente inalterada após a aplicação do campo *dc*, uma evidência direta do surgimento de um segundo processo de relaxação devido somente aos íons livres, os quais se acumulam para formar uma fase distinta da matriz.

A amostra vítrea apresentou a formação de uma fase cristalina após a aplicação de um campo *dc* associado a um tratamento térmico em temperaturas próximas à  $T_g$ ; sendo que o crescimento dos cristais se deu tanto na superfície quanto de forma volumétrica, principiando-se, provavelmente, em pontos instáveis provenientes da própria preparação dos vidros como micro-cristais, micro-bolhas e ranhuras oriundas do corte e polimento. A Figura 34 mostra alguns detalhes dessa cristalização. A presença de grãos na fase cristalina e contornos dos mesmos é revelada por meio de imagens de microscopia atômica de varredura (Figura 35).

Com a continuação da aplicação do campo elétrico por um período de tempo relativamente longo, uma provável difusão de íons flúor para o eletrodo positivamente carregado e a escassez dos mesmos na outra face da amostra provocou a redução de íons  $Pb^{2+}$  em chumbo metálico, comprovada pela difração indexação da fase por difratometria de raios X (Figura 36).

É interessante ressaltar que Gerth e colaboradores (1999) utilizaram em seu trabalho o fato da aplicação de um campo *dc* propiciar a cristalização para crescerem cristais orientados de niobato de lítio.

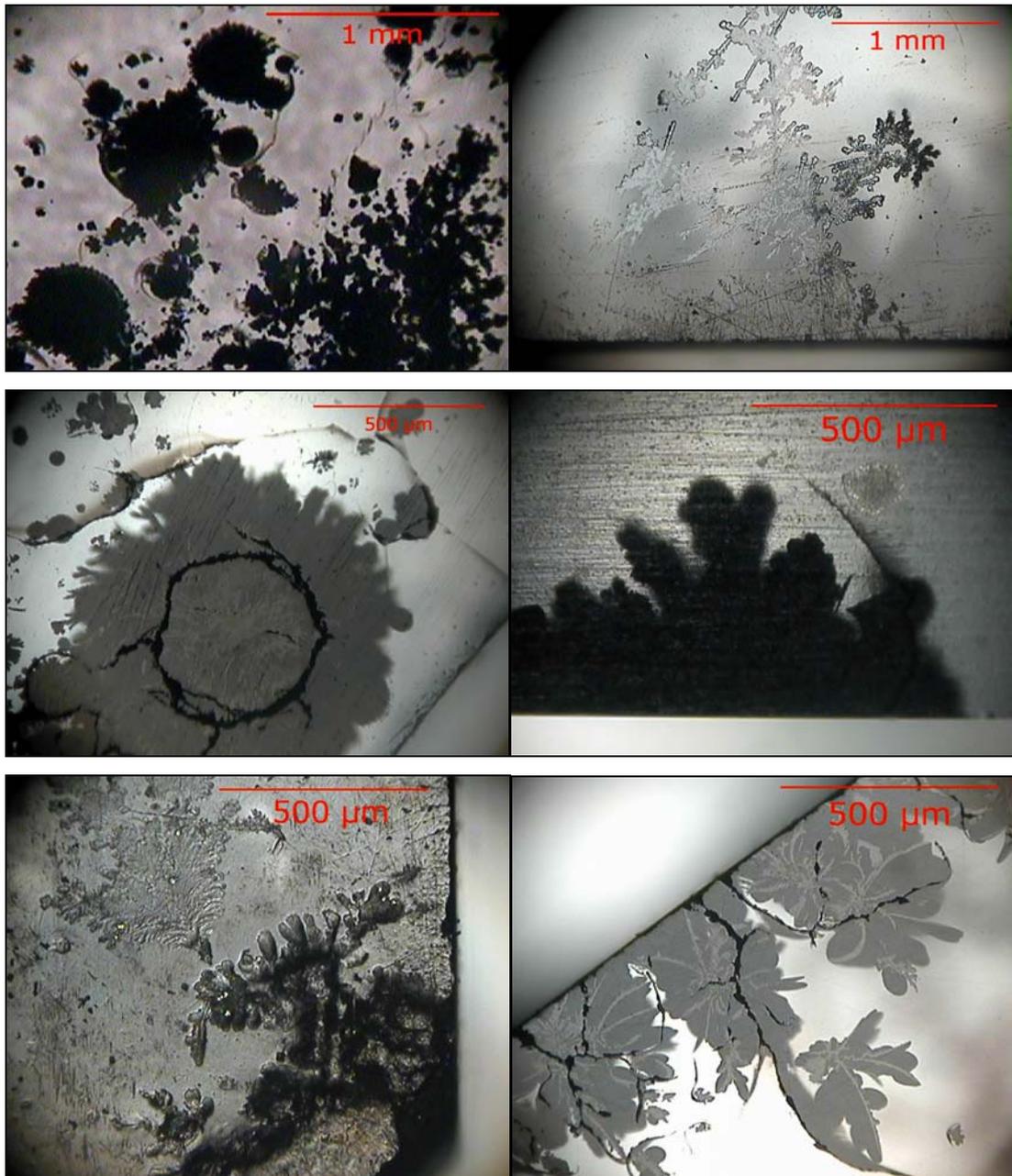


Figura 34: Microscopia óptica (Microscópio Olympus BHA-751-p-Is). Aspectos do crescimento superficial e volumétrico de uma fase cristalina, após a aplicação do campo elétrico *dc*.

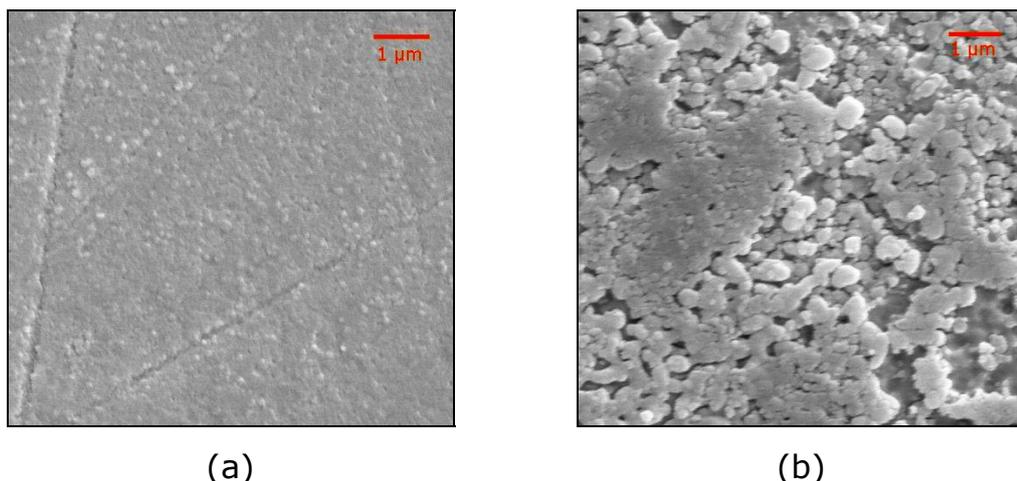


Figura 35: MEV da superfície da amostra BPP15 após a aplicação do campo elétrico. (a) Parte não atingida pela cristalização. (b) Região onde ocorreu crescimento de grãos cristalinos.

Para a análise da fase cristalina encontrada após a aplicação do campo elétrico *dc* sobre amostras de BPP15 e BPP20 foi utilizada a técnica de difração de raios X. Para uma amostra de BPP15, que permaneceu por algumas horas sob tensão *dc* de 1,25 V, houve a formação de  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> e, para a amostra de BPP20, deixada sob tensão *dc* por mais de 24 h, observou-se a formação de chumbo metálico.

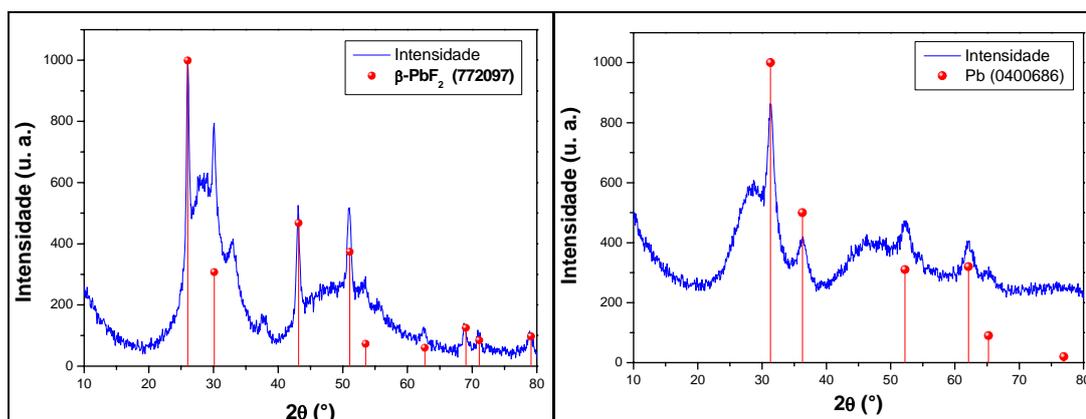


Figura 36: Difratoograma de raios X das amostras BPP15 e BPP20 após aplicação do campo *dc*. Evidência da formação da fase  $\beta$ -PbF<sub>2</sub> e subsequente formação de chumbo metálico.

### 4.5.3. Condutividade elétrica e permissividade dielétrica

Na Figura 37, observa-se que a condutividade  $dc$ , estimada através dos ajustes de impedância, cresce com a temperatura segundo a lei de Arrhenius, com uma única energia de ativação aparente para o processo de condução da matriz vítrea (ver Tabela 7). O decréscimo no valor de  $E_a$  com a adição de  $PbF_2$  na composição dos vidros está associado a um aumento na facilidade em promover a condução elétrica. Fica claro também que a adição do fluoreto de chumbo proporciona um aumento real da condutividade elétrica, sendo que a diferença entre a condutividade da amostra BPP00 e BPP20 chega a ser superior a cinco ordens de grandeza nas temperaturas mais altas do intervalo analisado.

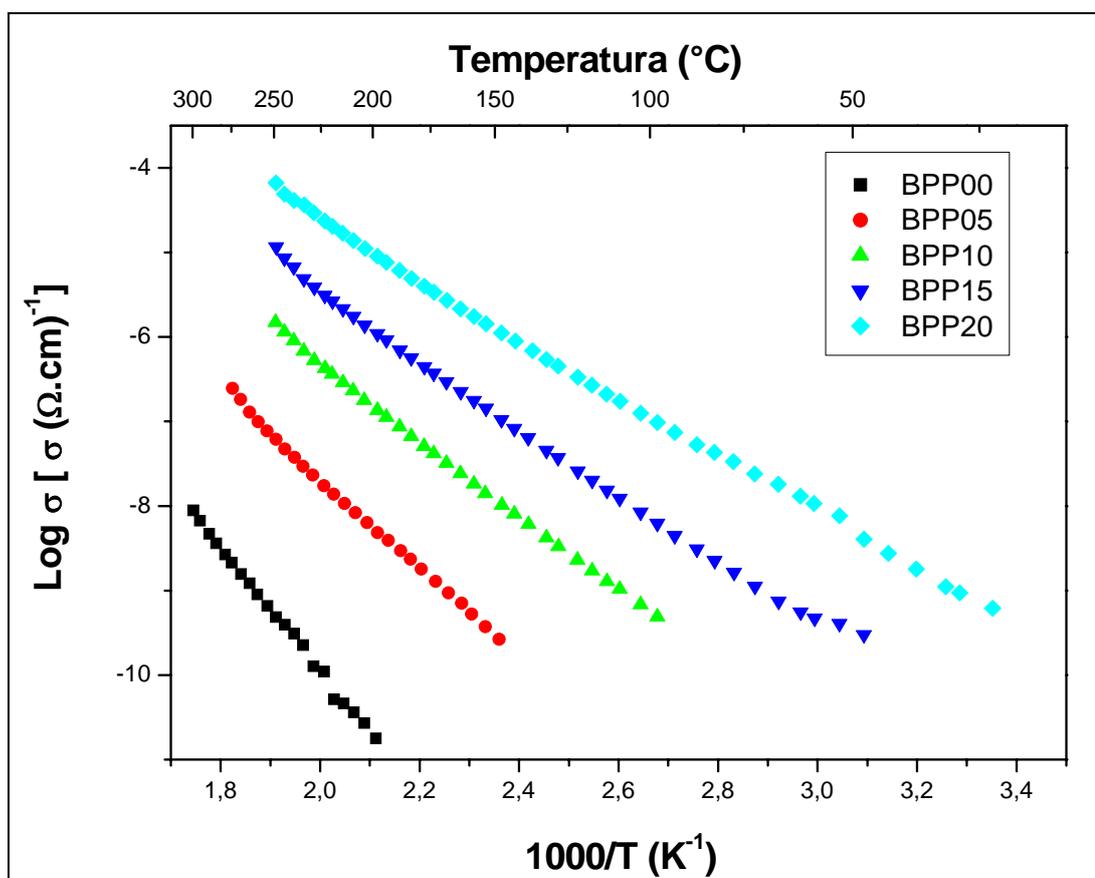


Figura 37: Diagramas de Arrhenius para a condutividade da matriz vítrea do sistema BPP.

Tabela 7: Valores de energia de ativação aparente para todas as composições estudadas.

Composição	$E_a$ – matriz ( eV )
BPP00	$1,45 \pm 0,02$
BPP05	$1,06 \pm 0,03$
BPP10	$0,89 \pm 0,02$
BPP15	$0,78 \pm 0,02$
BPP20	$0,68 \pm 0,02$

Considerando também somente o arco semicircular referente à matriz vítrea, notamos que o comportamento da frequência de máximo,  $f_p$ , acompanha o aumento da condutividade para as diversas composições, como ilustrado na Figura 38.

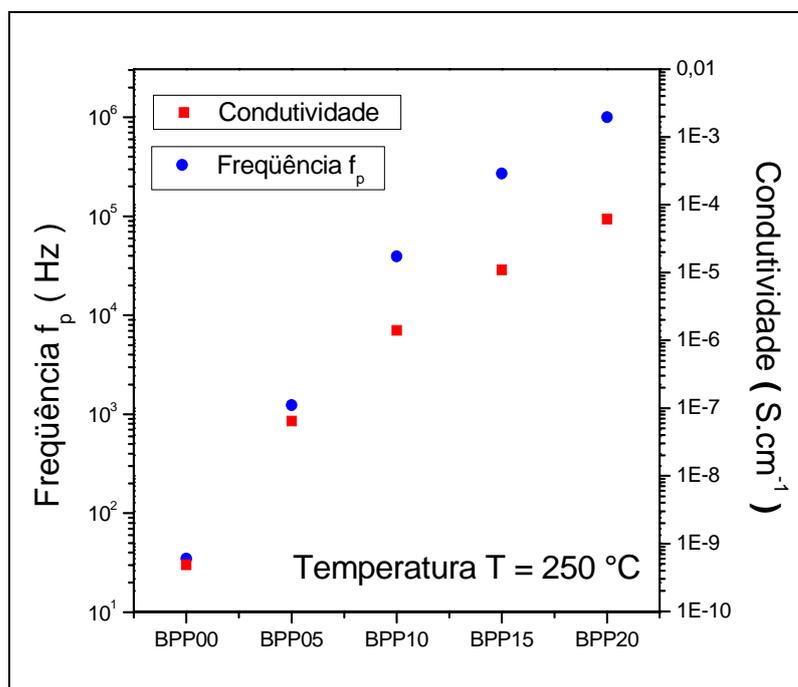


Figura 38: Valores da condutividade elétrica e da frequência de pico em função da composição na temperatura de 250 °C.

Considerando a resposta dielétrica dos vidros pode perceber que, na região de frequência onde há o predomínio da resposta da matriz, os valores da constante dielétrica são todos da mesma ordem ( $20 < \epsilon < 100$ ), porém, o comportamento descrito como LFD pode ser observado em todas as composições (

Figura 39). Nota-se que, quanto mais o efeito condutivo sobressai, maior é o efeito dispersivo em baixas frequências.

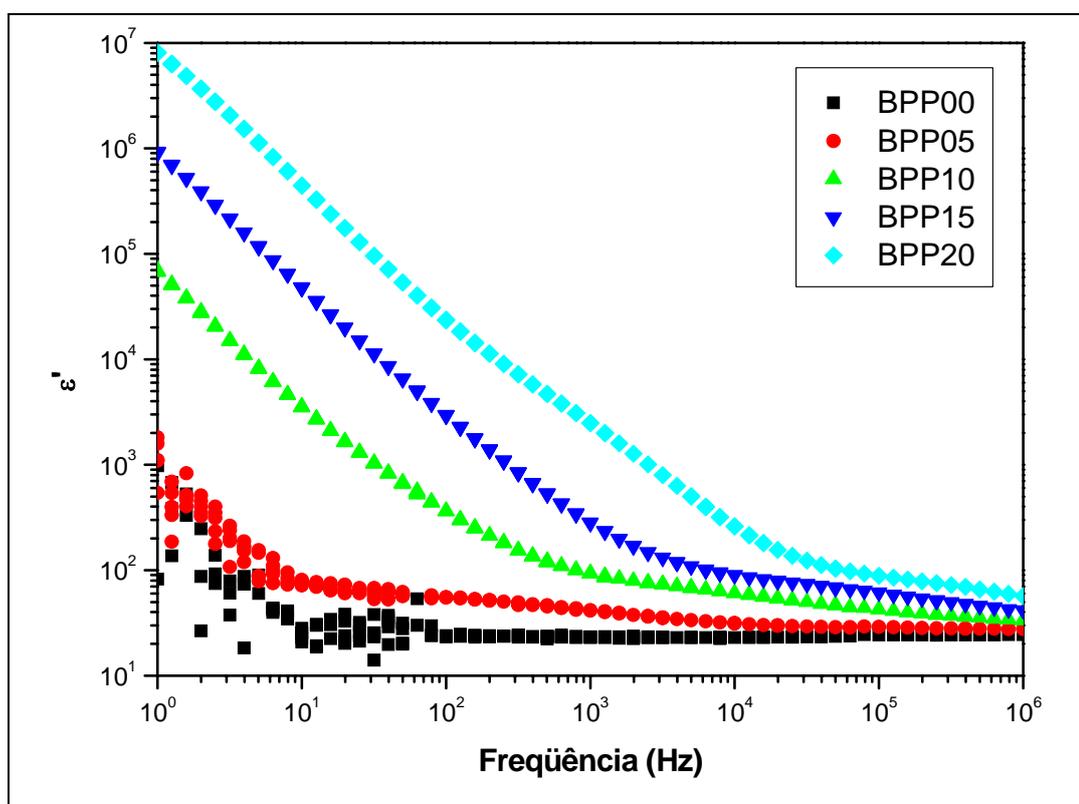


Figura 39: Constante dielétrica para as várias composições. Quanto maior a condutividade maior o efeito LFD.

O Modelo RFEB pode ser utilizado para descrever o sistema em questão, porém ele não consegue prever o efeito de dispersão para baixas frequências, tampouco os efeitos causados pelas fases secundárias. Nas Figura 40 e Figura 41 temos o comportamento da permissividade e da condutividade para as amostras BPP10 e BPP05, respectivamente. (Compare com as Figura 9 e Figura 10).

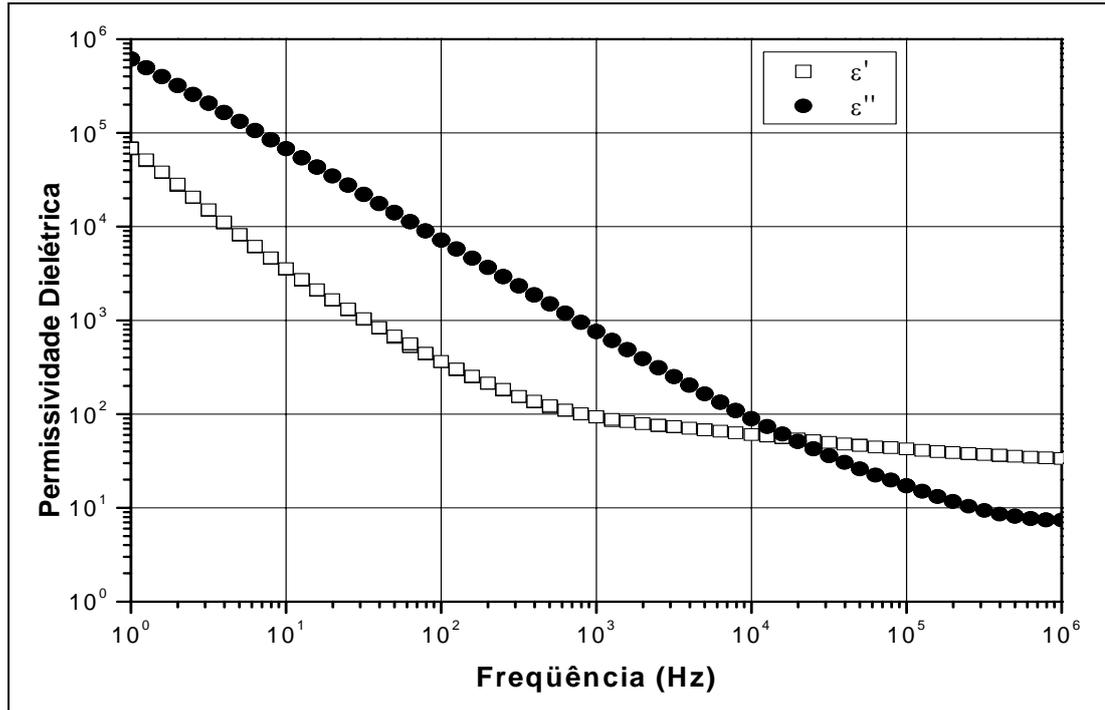


Figura 40: Resposta dielétrica da composição BPP10 a  $T = 225 \text{ }^\circ\text{C}$  com a presença de LFD.

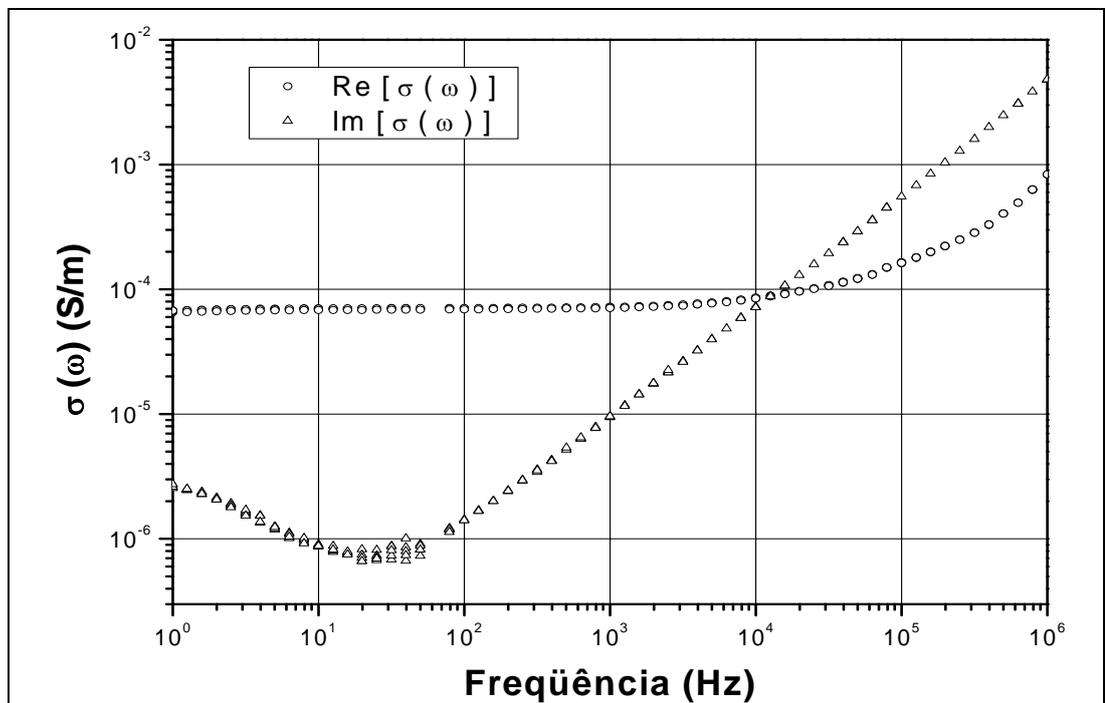


Figura 41: Condutividade elétrica dependente da frequência para a amostra BPP05 a  $T = 275 \text{ }^\circ\text{C}$ . Os valores experimentais em baixas frequências apresentam o efeito LFD (Jonscher, 1977).

O ajuste RFEB em 225 °C para todas as composições está ilustrado na Figura 42. Com o aumento de  $x$  e a conseqüente formação de fases cristalinas, já apresentada na secção anterior, ocorre um desvio gradativo entre os valores experimentais e os ajustes. Este desvio pode ser evidenciado na Figura 43(a), onde a resposta da amostra BPP20 é dada isoladamente. Em adição, é graficado na Figura 43(b) o fator  $R^2$  que se refere à qualidade do ajuste. O valor de  $R^2$  para o ajuste da amostra BPP00 deveria ser maior que o da amostra BPP05, porém a dispersão dos pontos experimentais a  $T = 225$  °C comprometeram o ajuste.

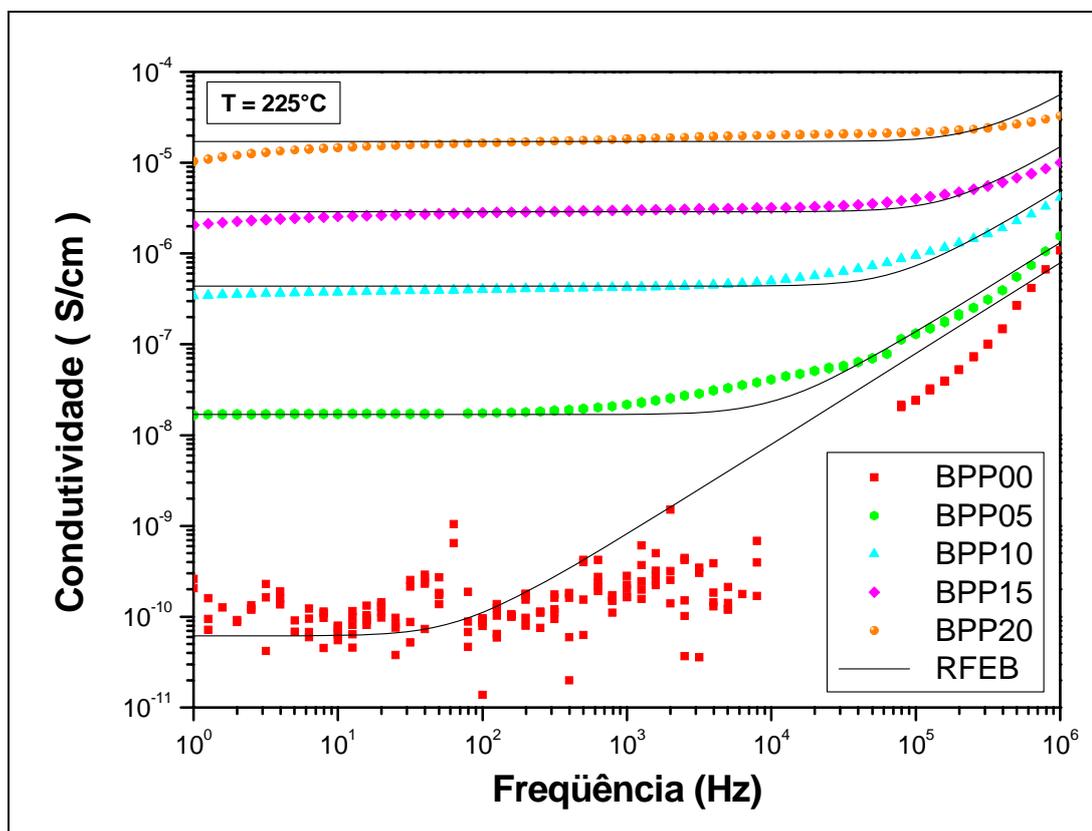


Figura 42: Condutividade dos vidros BPP a  $T = 225$  °C. Os ajustes RFEB consideram apenas a parte real da Equação A.1.6. A dispersão nos valores experimentais da composição BPP00 é um reflexo dos baixos valores de condutividade que estavam sendo mensurados.

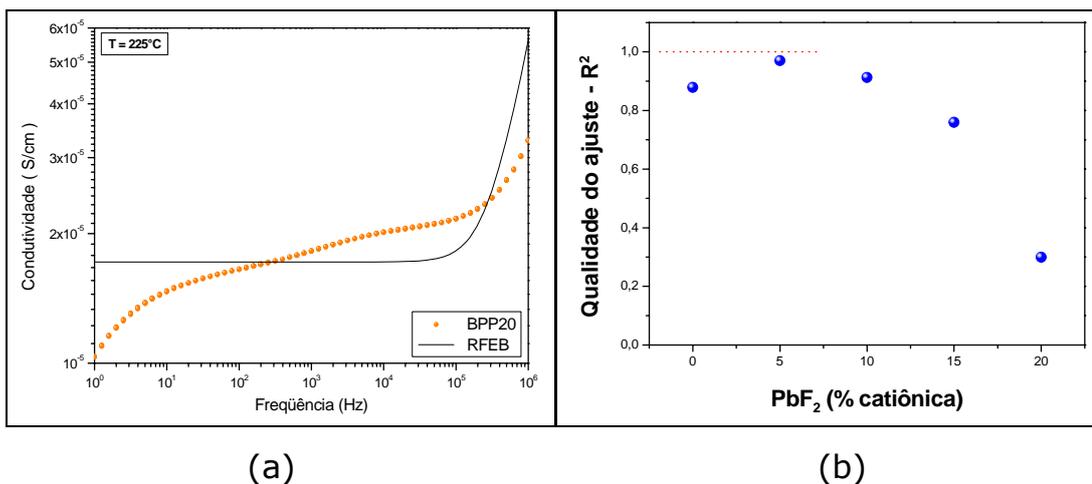


Figura 43: (a) Ajuste RFEF para BPP20 a  $T = 225 \text{ }^\circ\text{C}$ . É evidente a divergência entre valores experimentais e ajuste. (b) Valores do fator de qualidade do ajuste,  $R^2$ , para  $T = 225 \text{ }^\circ\text{C}$ . Era esperado um valor maior de  $R^2$  para a mostra BPP00, o que não foi possível devido a grande dispersão dos pontos experimentais na temperatura avaliada.

## **CAPÍTULO 5:**

# **CONCLUSÕES**

Nesse trabalho foi realizada a caracterização elétrica do sistema vítreo  $50\text{BO}_{1.5} - (50-x)\text{PbO} - x\text{PbF}_2$ , com  $x = 0, 5, 10, 15$  e  $20$  (% catiônica), usando da técnica de espectroscopia de impedância. Foram avaliados os processos de condução e polarização elétrica presentes no sistema. Vidros BPP ( $5 \leq x \leq 20$ ) apresentaram mecanismo de condução iônica, tendo o íon  $\text{F}^-$  como portador. A condutividade alcançou valores da ordem de  $10^{-4}$  S/cm para amostras BPP20, superando em cinco ordens de magnitude o valor de condutividade da composição BPP00 na mesma temperatura. A condutividade elétrica para cada matriz tem um comportamento do tipo Arrhenius com a temperatura e cresce com o aumento de  $x$ . A aplicação do campo  $dc$  afeta a homogeneidade das amostras provocando, sobre certas condições, cristalização da fase  $\beta\text{-PbF}_2$  e redução dos íons  $\text{Pb}^{2+}$  para chumbo metálico. Outras técnicas de caracterização físico-química foram utilizadas para a fundamentação das afirmações sobre composição, densidade e microestrutura das amostras.

Os ensaios presentes nesta dissertação tornam interessante a continuidade das investigações sobre cristalização por efeito de campo, das composições vítreas presentes e de outras composições relacionadas, tomando uma metodologia cuidadosa de exposição da amostra a várias taxas de aquecimento e intensidades do campo  $dc$  e  $ac$ .

# APÊNDICES

## Apêndice 1: O Modelo RFEB – “Random Free Energy Barrier”

---

No final da década de 80, para estudar o comportamento da curva universal  $\ln[\sigma'(\omega)] \times \ln(\omega)$ , Dyre (1988) investigou as características da condução eletrônica e iônica observadas em diversos materiais desordenados, como semicondutores amorfos, vidros e polímeros condutores, como função da frequência e da temperatura, propondo um modelo de distribuições aleatórias de barreiras de energia livre (Random Free Energy Barrier Model – RFEB). O modelo RFEB oferece um tratamento realista para a condução tanto eletrônica quanto iônica para os sistemas desordenados. Ele baseia-se em mecanismos de saltos (*hopping*) ou tunelamento assistido por fônons e é resolvido a partir dos tratamentos de Passeio ao Acaso Contínuo no Tempo (Continuous Time Random Walk – CTRW) e aproximação do Campo Médio (Effective-Medium Approximation – EMA). No modelo CTRW a “equação de movimento” de uma partícula (ou quasipartícula) segue a equação mestra (A1.1):

$$\frac{\partial P(s,t)}{\partial t} = -\gamma_s P(s,t) + \sum_{s'} \Gamma(s' \rightarrow s) P(s',t), \quad (\text{A1.1})$$

onde  $P(s,t)$  é a probabilidade de encontrar uma partícula no sítio  $s$  no tempo  $t$ ;  $\Gamma(s' \rightarrow s)$  é a “frequência de salto” (probabilidade) que tem uma partícula para transicionar do sítio  $s'$  para o  $s$  e  $\gamma_s$  é definido por:

$$\gamma_s = \sum_{s'} \Gamma(s \rightarrow s'), \quad (\text{A1.2})$$

sendo  $\Gamma(s \rightarrow s')$  “frequência de salto” de  $s$  para  $s'$ .

Para representar um sólido desordenado, considera-se que as frequências  $\Gamma_s$  variam aleatoriamente obedecendo a uma distribuição de probabilidades  $P(\Gamma)$ . O problema, a partir de então, é extrair a função  $\sigma^*(\omega)$  a partir de  $P(\Gamma)$ , trabalho nada trivial. Uma

das fortes suposições no modelo proposto por Dyre é que para um quadro microscópico do mecanismo de transporte em sistemas desordenados, a condução se faz por *hopping* com uma distribuição de barreira de energia. Mais amplamente se pode pensar em energia livre das barreiras com

$$\Gamma = \Gamma_0 \exp\left(-\frac{\Delta F}{k_B T}\right), \quad (\text{A1.3})$$

onde  $\Gamma_0$  é a freqüência de escape e a energia livre é  $\Delta F = \Delta E - T\Delta S$ , onde  $\Delta E$  é a energia da barreira e  $\Delta S$  é a entropia da barreira.

Com o tratamento combinado de CTRW e EMA, Dyre chegou a seguinte expressão para  $\sigma(\omega)$ :

$$\sigma_D^*(\omega) = \frac{\frac{\omega}{\gamma_{\min}} \sigma_0 i}{\ln\left(\frac{1 + \frac{\omega i}{\gamma_{\min}}}{1 + \frac{\omega i}{\gamma_{\max}}}\right)} - \frac{\omega \sigma_0 i}{\gamma_{\min} \ln\left(\frac{\gamma_{\max}}{\gamma_{\min}}\right)}, \quad (\text{A1.4})$$

onde

$$\sigma_0 = \kappa \gamma_{\min} \ln\left(\frac{\gamma_{\max}}{\gamma_{\min}}\right). \quad (\text{A1.5})$$

Nessas expressões,  $\kappa$  é uma constante e o parâmetro  $\sigma_0$  está relacionado com o número de portadores ( $n$ ) e com a sua distância média de salto ( $a$ ),  $\sigma_0 = na$ , e pode ser obtida a partir de gráficos experimentais tomando-se o valor da condutividade quando  $\omega$  tende a zero, ou seja, condutividade  $dc$ . Além disso,  $\gamma_{\min}$  está vinculado ao início da região onde a relação  $\sigma'(\omega) \propto \omega^s$  torna-se válida e  $\gamma_{\max}$  o valor da freqüência para o segundo patamar de condutividade.

Para  $\gamma_{\max} \rightarrow \infty$  e para  $\omega \ll \gamma_{\max}$ , temos:

$$\sigma_D^*(\omega) = \frac{\frac{\omega}{\gamma_{\min}} \sigma_0 i}{\ln \left( 1 + \frac{\omega i}{\gamma_{\min}} \right)}, \quad (\text{A1.6})$$

que é a expressão da condutividade de um material que apresenta um segundo patamar de condutividade para frequências muito acima dos valores medidos experimentalmente.

## Apêndice 2: Condutividade de polarização em cristais KLTN

Tantalatos Niobatos de Potássio e Lítio ( $K_{1-y}Li_yTa_{1-x}Nb_xO_3$  - KLTN) são cristais muito interessantes por causa de suas propriedades não-lineares (Trepakov et al., 2002). Apesar de serem cristais ferroelétricos, possuem uma temperatura de transição da fase ferroelétrica-paraelétrica dependente da composição, onde as relações (K/Li) e (Ta/Nb) são as principais responsáveis por essas variações (Hofmeister et al., 1992).

Nesse estudo foram avaliadas as propriedades elétricas e dielétricas de cristais ferroelétricos KLTN preparadas por C. E. M. de Oliveira (Hebrew University of Jerusalem) pelo método *Top Seeded Solution Growth* (TSSG) (Scheel, 2000). As amostras, retiradas de posições distintas do monocristal, apresentam variações na composição e, por conseguinte, nas propriedades dependentes da composição.

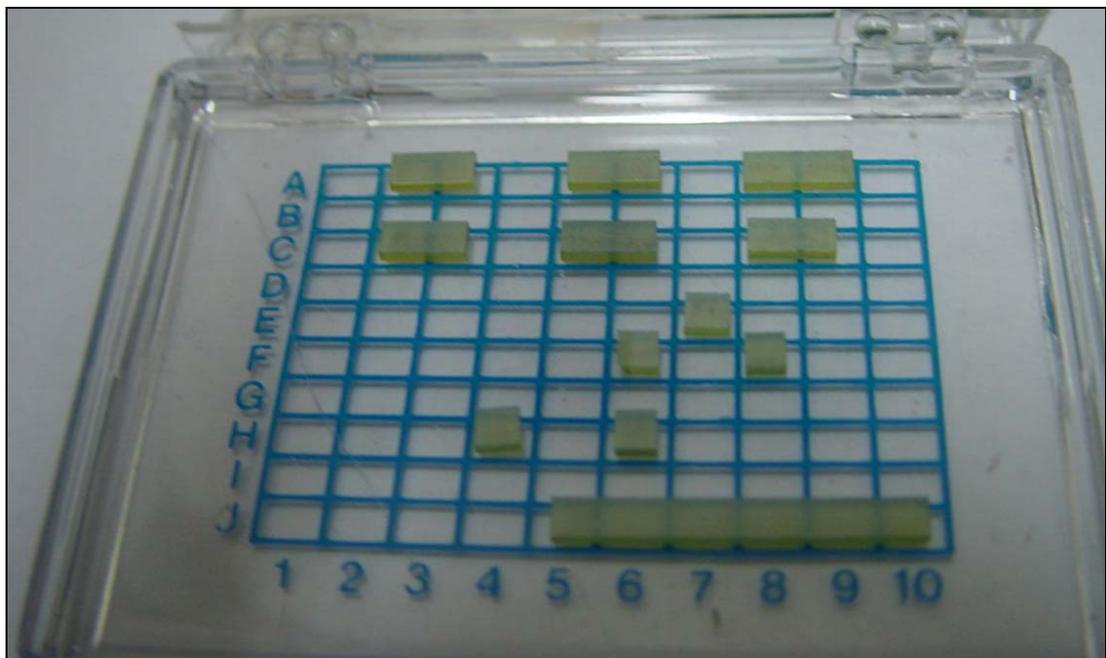


Figura A.2.1: Amostras do cristal KLTN.

Para as medidas das propriedades elétricas dos cristais KLTN foi desenvolvido um sistema que possibilita a variação da temperatura de  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  a  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , utilizando para isso um elemento TEC Peltier. A temperatura é controlada por um controlador Eurotherm 2416, com uma precisão de  $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Nesse sistema apenas uma amostra é fixada por vez em um suporte (cápsula de um diodo), como ilustrado na Figura A.2.2. A fixação é feita com tinta de prata a qual já se constitui no eletrodo.



Figura A.2.2: Sistema Peltier com o detalhe do porta amostra.

As amostras H4 e H6 foram selecionadas para a realização da caracterização elétrica (ver Figura A.2.1.). As faces paralelas, previamente polidas, foram recobertas com eletrodo de prata para garantir o contato elétrico em toda a superfície. Posteriormente o cristal foi fixado à célula de medida.

Em um segundo estágio foi feita a deposição de eletrodos de platina para a realização de medidas em altas temperaturas. Pasta de platina foi depositada sobre as faces paralelas dos cristais, os quais foram tratados termicamente a  $750\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 30 min para eliminar o solvente da pasta e firmar o eletrodo.

Para a caracterização *ac* utilizou-se a técnica de IS na faixa de frequência de 100 Hz à 1 MHz. A dependência com a temperatura de propriedades como a constante dielétrica pôde ser estabelecida realizando-se medidas no intervalo de -5 °C à 50 °C (sistema TEC Peltier) e de 50 °C à 750 °C (forno elétrico).

Devido à alta resistividade, não foi possível visualizar nenhum semicírculo na representação de Argand no intervalo de temperatura definido pelo sistema Peltier. Porém, como o cristal comporta-se como um ótimo dielétrico, fez-se uma análise da constante dielétrica em função da temperatura.

Para materiais ferroelétricos a constante dielétrica apresenta um pico ao passar pela temperatura na qual o material muda para a fase paraelétrica. Analisando o material do ponto de vista cristalográfico, nota-se que ocorre uma mudança de simetria cristalina, provocando o aparecimento de dipolos elétricos na cela unitária devido ao deslocamento dos íons e imprimindo um deslocamento particular aos cátions e ânions do cristal. Para que isto ocorra, basta que a cela unitária torne-se assimétrica em relação ao sistema cúbico.

Na temperatura de transição de fase, chamada Temperatura de Curie, os ferroelétricos tornam-se altamente polarizáveis e tanto a polarização iônica, como a eletrônica, atingem seu nível máximo. Em temperaturas menores, mas próximas à Temperatura de Curie, aumenta a mobilidade dos domínios ferroelétricos e os íons da rede oscilam com mais liberdade. As polarizações iônicas e eletrônicas também aumentam, porque a polarização entre os íons de cargas opostas é reduzida ao longo do eixo polar e, em consequência, pode ser observado um aumento na polarizabilidade em relação ao campo externo (Martel, 1991).

Acima da Temperatura de Curie, os efeitos de ativação térmica controlam a resposta dos íons a um campo elétrico

externo. A queda da constante dielétrica, na fase paraelétrica, pode ser aproximada pela lei de Curie-Weiss, que é expressa por  $\varepsilon = b/T - T_C$ , onde  $b$  é uma constante e  $T_C$  é a Temperatura de Curie.

Observou-se que o pico na constante dielétrica na transição ferroelétrica–paraelétrica foi ligeiramente diferente para as amostras H4 e H6 ( $T_C = 12$  e  $11$  °C, respectivamente), o que pode ser evidenciado na Figura A.2.3. No intervalo de frequência analisado, não há deslocamento do pico, porém há variações nas intensidades do mesmo.

Na Figura A.2.4, percebe-se a continuidade entre as medidas feitas no sistema Peltier e na célula que foi aquecida até 750 °C. A partir de 300 °C inicia-se um discreto aumento na constante dielétrica devido ao aumento da condutividade. Neste caso, o movimento de defeitos e vacâncias de oxigênio são os prováveis responsáveis pela condução em altas temperaturas.

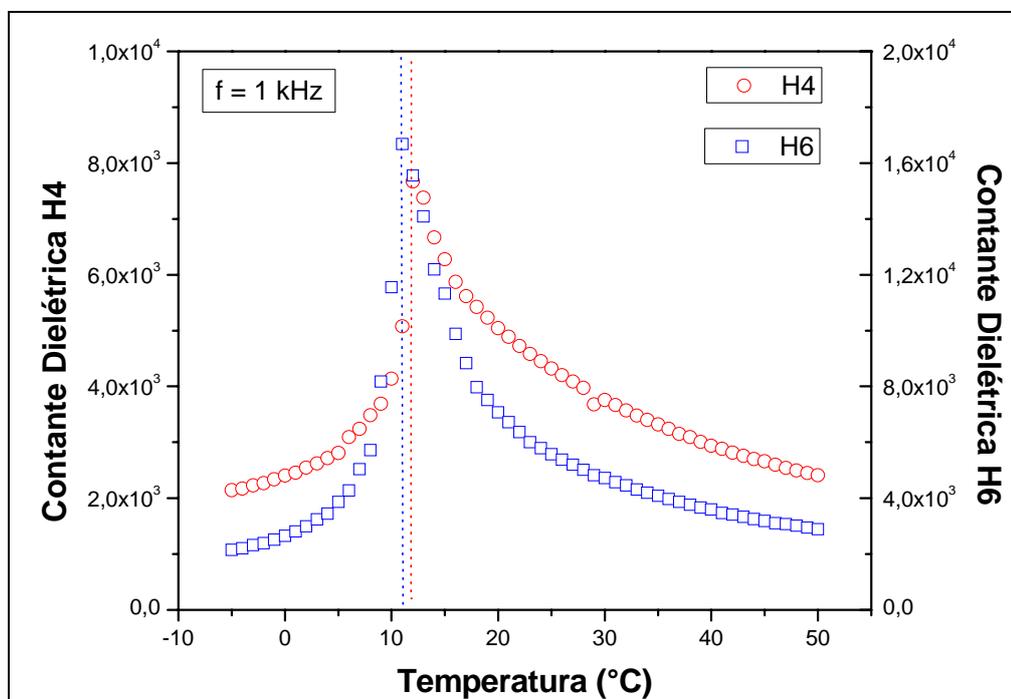


Figura A.2.3: Constante dielétrica a 1 kHz, mostrando a Temperatura de Curie,  $T_C = 11$  °C e  $T_C = 12$  °C, para as amostras H6 e H4, respectivamente.

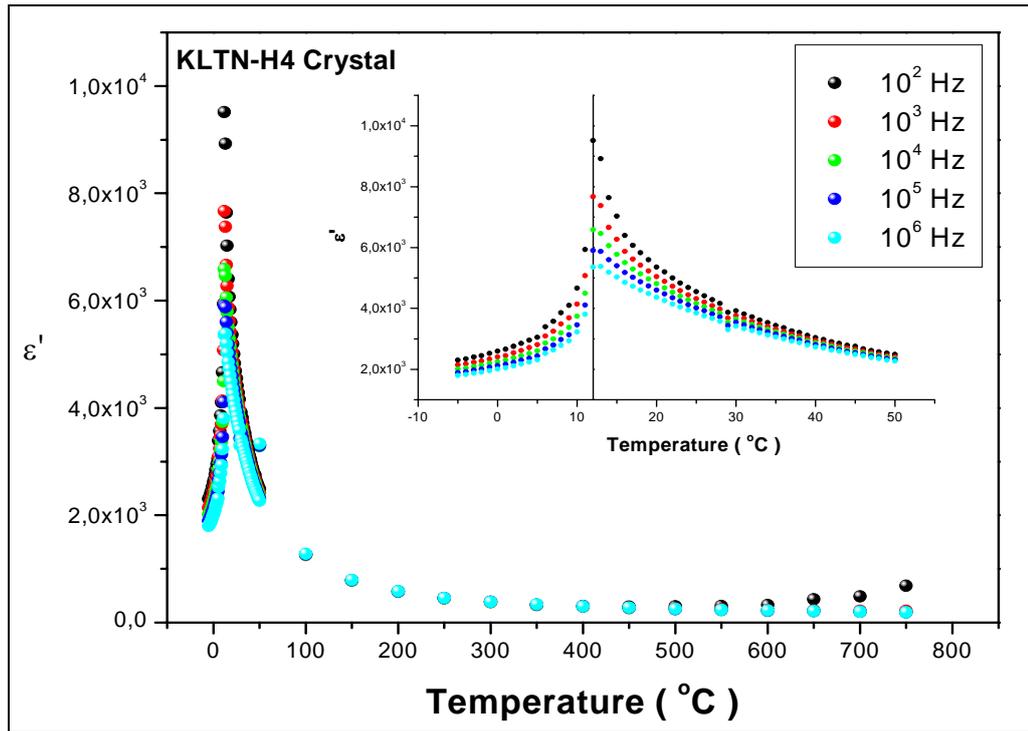


Figura A.2.4: Constante dielétrica para a amostra H4. Detalhe das variações na intensidade em função da frequência.

A caracterização *dc* dos cristais KLTN foi realizada de forma convencional, com a determinação da amplitude de corrente em função da voltagem aplicada (Figura A.2.5). Encontrou-se uma variação abrupta da resistividade elétrica desse material que provavelmente está relacionada com a transição de fase ferroelétrica-paraelétrica.

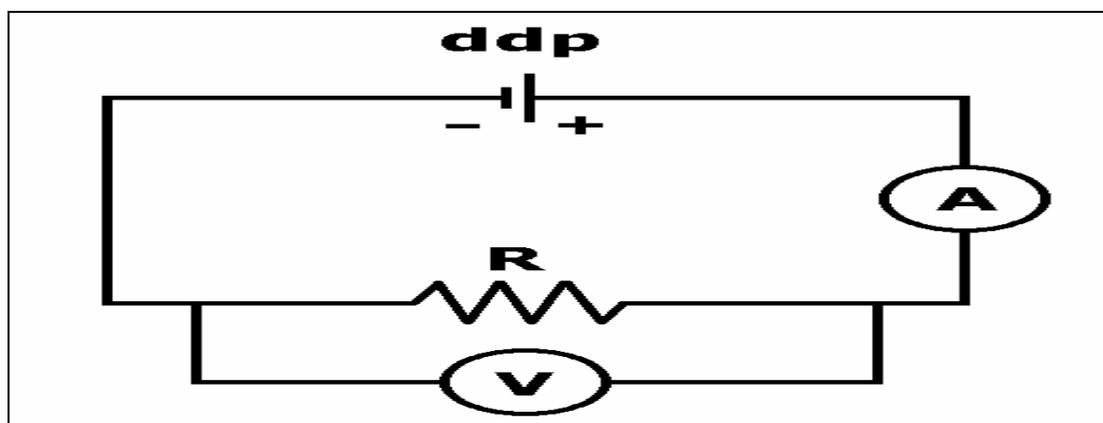


Figura A.2.5: Esquema do circuito para a caracterização *dc*.

Para a determinação da condutividade  $dc$  o seguinte procedimento foi adotado: para cada temperatura foram aplicadas no cristal tensões de 1 e 2 V por 20 minutos. Os primeiros 10 minutos de aquisição da corrente elétrica foram desconsiderados (o cristal deveria estar em equilíbrio, já passado o tempo de polarização do mesmo). As Figuras A.2.6(a) e A.2.6(b) mostram os sinais da corrente elétrica obtidos em 20 minutos, detalhando a boa estabilidade da mesma nos 10 minutos finais. Foi considerada a média dos valores coletados da corrente elétrica e levando-se em conta a linearidade ôhmica do sistema, avaliada detalhadamente em 10 °C e 15 °C (Figura A.2.7(a)), determinou-se o valor da resistividade, normalizando os valores de resistência pelo fator geométrico da amostra. Note que, no intervalo de temperatura percorrido pelo sistema Peltier, o cristal é muito resistivo.

A temperatura ambiente observou-se uma resistividade da ordem de 30GΩ.m pela aproximação linear da Lei de Ohm,  $V = RI$  (Figura A.2.7(b)). Este valor é coerente com a estimativa feita a partir da extensão do ajuste linear (Arrhenius) da curva de condutividade obtida em altas temperaturas (Figura A.2.10).

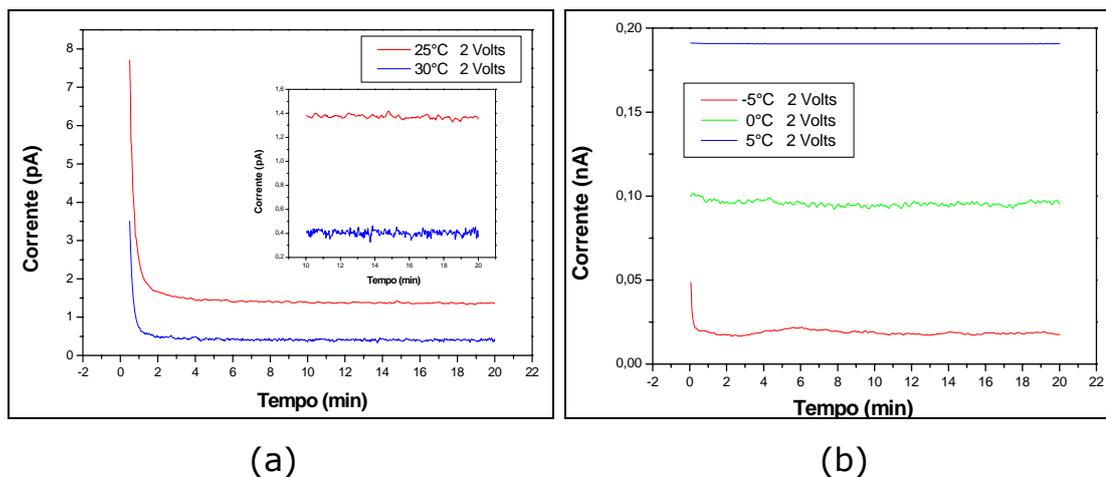


Figura A.2.6: Variação da corrente elétrica em 20 min de aquisição: (a)  $T = 25$  e  $30$  °C; (b)  $T = -5, 0$  e  $5$  °C.

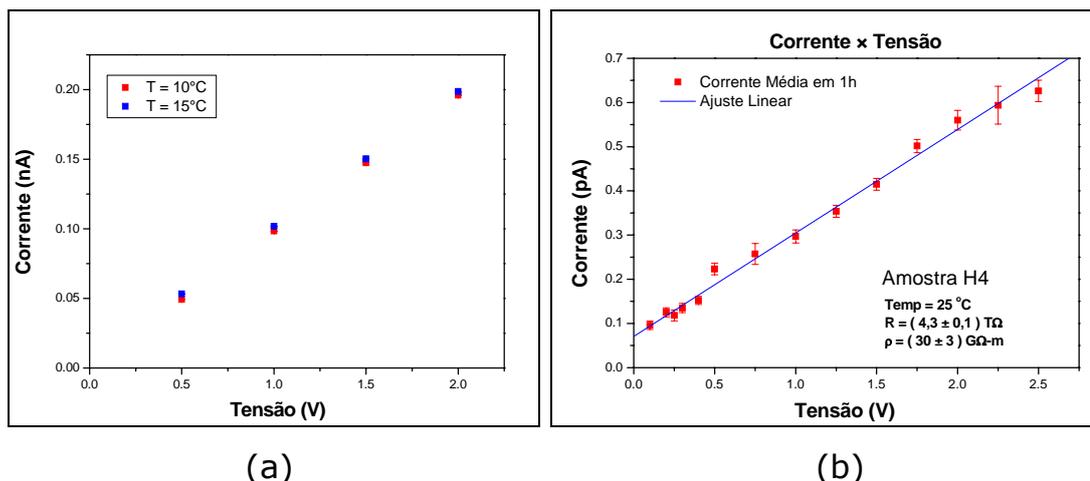


Figura A.2.7: (a) Linearidade ôhmica do cristal, abaixo e acima de  $T_c$ . (b) Determinação da resistividade a  $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Para temperaturas superiores a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  foi possível visualizar um semicírculo no plano complexo, os quais foram ajustados pela Equação (35) de um circuito RC simples (Figura A.2.8). Apesar da obtenção do semicírculo, a constante dielétrica é constante em quase todo o intervalo de frequência medido, o que está ilustrado na Figura A.2.9. É possível notar, porém, uma pequena LFD em temperaturas mais altas ( $T > 300 \text{ }^\circ\text{C}$ ), advinda do aumento da condutividade.

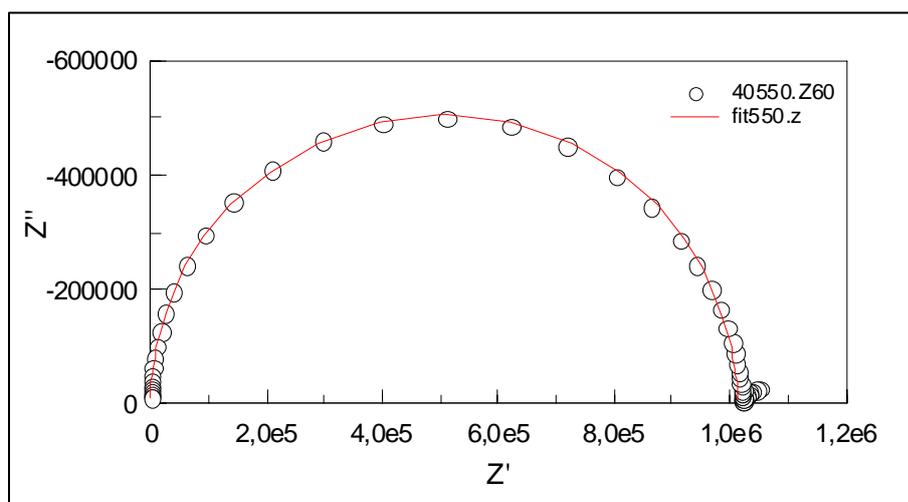


Figura A.2.8: Espectro de impedância da amostra H4 na temperatura de  $550 \text{ }^\circ\text{C}$ .

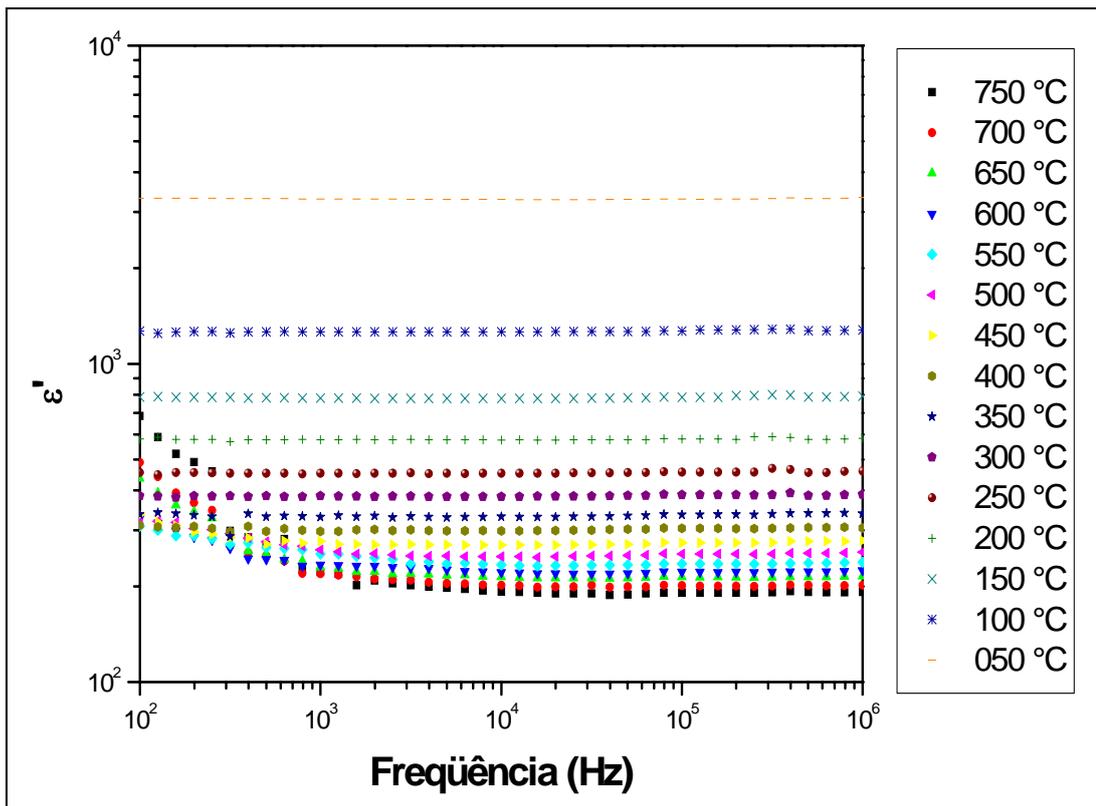


Figura A.2.9: Parte real da permissividade da amostra H4 em função da frequência.

Na Figura A.2.10, tem-se a variação da condutividade e da tangente de perda dielétrica em função da temperatura. É possível observar a proximidade das retas obtidas pela medida direta da condutividade  $dc$  e pelo ajuste dos espectros de impedância para temperaturas maiores que 300 °C. A energia de ativação aparente,  $E_a$ , obtida a partir da Equação (53) foi de  $(1,055 \pm 0,007)$  eV e  $(1,08 \pm 0,01)$  eV para os ajustes das curvas do sinal  $ac$  e  $dc$ , respectivamente.

Por fim, considerando as definições dadas pelas Equações (6) e (9), deve-se ressaltar a equivalência entre a parte imaginária da permissividade e a condutividade elétrica. Assim, mesmo sabendo que a condutividade como função da temperatura deveria seguir o comportamento de Arrhenius, é possível observar um aumento da condutividade total do cristal, um reflexo direto da maior

mobilidade dos dipolos em torno da temperatura de transição de fase. Apesar de Bitton et al. (2002) já terem apresentado resultados sobre o cristal KLTN, no estudo presente tem-se claramente evidenciado a contribuição da corrente de polarização na composição da condutividade elétrica total.

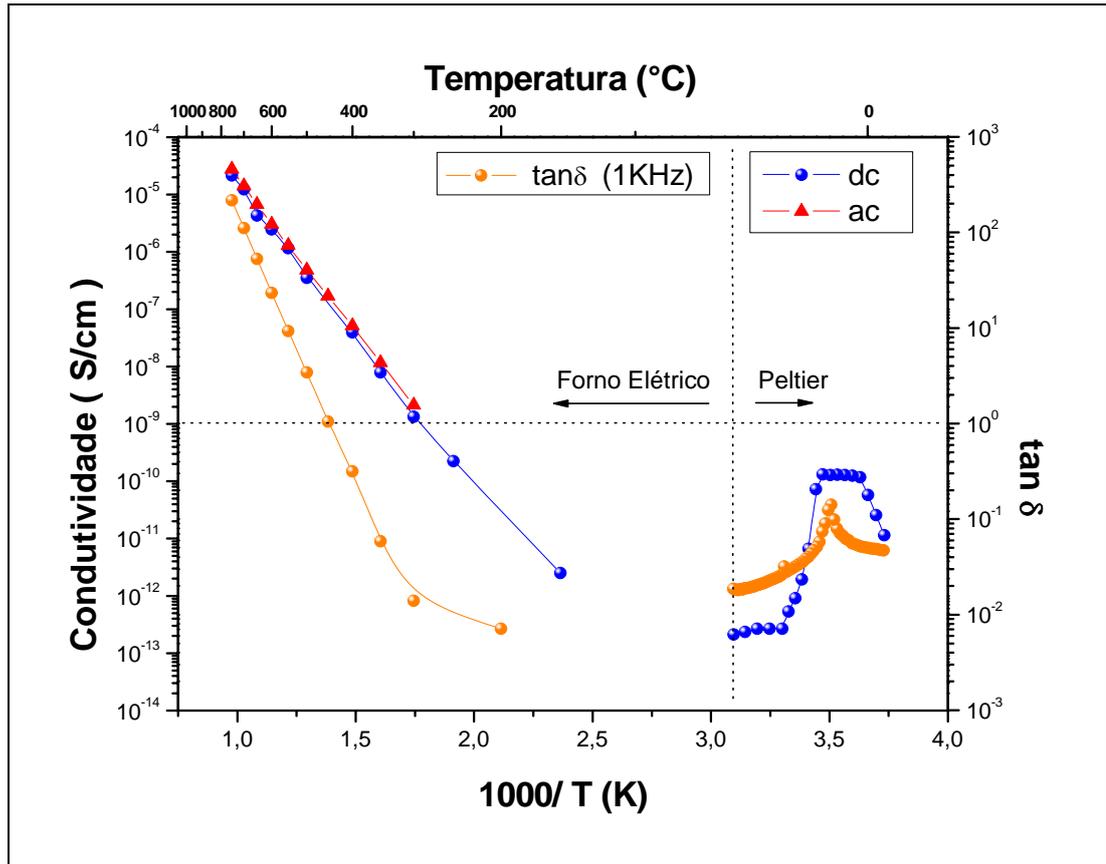


Figura A.2.10: Condutividade  $dc$  e tangente de perda em função do inverso da temperatura.

# **REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

- BALAYA**, P. e P. S. Goyal, **2005**, "Non-Debye conductivity relaxation in a mixed glassformer system", *J. Non-Cryst. Solids*, 351, 1573-1576.
- BAUERLE**, J. E., **1969**, "Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method", *J. Phys. Chem. Solids*, 30, 2657-2670.
- BIANCHI**, R. F., G. F. Leal Ferreira, C. M. Lepienski, R. M. Faria, **1999**, "Alternating electrical conductivity of polyaniline", *J. Chem. Phys.*, 110, 4602-4607.
- BITTON**, G., Y. Feldman, A. J. Agranat, **2002**, "Relaxation processes of off-center impurities in KTN:Li crystals", *J. Non-Cryst. Solids*, 305, 362-367.
- BÖTTCHER**, C. J. F., e P. Bordewijk, **1978**, *Theory of Electric Polarization, Vol. 2, Dielectric Polarization* (Elsevier, Amsterdam).
- COLE**, K. S., e R. H. Cole, **1941**, "Dispersion and absorption in dielectrics I. Alternating current characteristics", *J. Chem. Phys.*, 9 (4), 341-351.
- DANIEL**, V. V., **1967**, *Dielectric Relaxation* (Academic Press, London).
- DAVIDSON**, D. W., e R. H. Cole, **1951**, "Dielectric relaxation in glycerol, propylene glycol, and normal-propanol", *J. Chem. Phys.* 19, 1484-1490.
- DEBYE**, P., **1912**, *Z. Phys.*, 13, 97.
- DEBYE**, P., **1945**, *Polar molecules*, (Dover, New York).
- DISSADO**, L. A. e R. M. Hill, **1989**, "The fractal nature of the cluster model dielectric response functions", *J. Appl. Phys.*, 66 (6), 2511-2524.
- DOI**, A., **1992**, "Atomistic view of conduction polarization in ionic glasses", *Phys. Chem. Glasses*, 33, 184-186.
- DYRE**, J. C., **1988**, "The random free energy barrier model for *ac* conduction in disordered solids", *J. Appl. Phys.*, 64, 2456-2468.
- DYRE**, J. C., e T. B. Schrøder, **2000**, "Universality of *ac* conduction in disordered solids", *Re. Mod. Phys.*, 72 (3), 873-892.
- DYRE**, J. C., **2003**, "Is there a 'native' band gap in ion conducting glasses?", *J. Non-Cryst. Solids*, 324, 192-195.
- ELLIOTT**, S. R., **1989**, "A model for non-Debye relaxation in ionically conducting glasses", *Mat. Science Eng.*, B3, 69-72.
- ERDELYI**, A., **1954**, *Tables of integral transforms, Vol. 2*, 249 (McGraw-Hill, New York).
- FUNKE**, K., **1993**, "Jump relaxation in solid electrolytes", *Prog. Solid State Chem.*, 22, 111-195.

- GERTH**, K., C. Rüssel, R. Keding, P. Schleevoigt, H. Dunken, **1999**, "Oriented crystallization of lithium niobate containing glass ceramic in an electric field and determination of the crystallographic orientation by infrared spectroscopy", *Phys. Chem. Glasses*, 40(3), 135-139.
- GRESSLER**, C. A., e J. E. Shelby, **1988**, "Leas fluoroborate glasses", *J. Appl. Phys.*, 64 (9) 4450-4453.
- GRESSLER**, C. A., e J. E. Shelby, **1989**, "Properties and structure of PbO – PbF<sub>2</sub> – B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses", *J. Appl. Phys.*, 66 (3), 1127-1131.
- HAVRILIAK**, S., e S. Negami, **1966**, "A complex plane analysis of  $\alpha$ -dispersions in some polymer systems", *J. Polym. Sci.: Part C*, 14, 99-117.
- HOFMEISTER**, R., A. Yariv, A. Agranat, **1993**, "Growth and characterization of the perovskite K<sub>1-y</sub>Li<sub>y</sub>Ta<sub>1-x</sub>Nb<sub>x</sub>O<sub>3</sub>:Cu", *J. Cryst. Growth*, 131, 486-494.
- HUNT**, A., **1993**, "Non-Debye relaxation and the glass transition", *J. Non-Cryst. Solids*, 160, 183-227.
- JEEVANANDAM**, P. e S. Vasudevan, **1998**, "Anomalous low frequency dispersion and dielectric relaxation in the layered intercalated compounds Cd<sub>0.75</sub>PS<sub>3</sub>A<sub>0.5</sub>(H<sub>2</sub>O) [A = K, Cs]", *J. Chem. Phys.*, 108 (3), 1206-1215.
- JONSCHER**, A. K., e M. S. Frost, **1976**, "Weakly frequency-dependent electrical-conductivity in a chalcogenide glass", *Thin Solid Films*, 37, 267-273
- JONSCHER**, A. K., **1977**, "The 'universal' dielectric response", *Nature*, 267, 673-679.
- JONSCHER**, A. K., **1999**, "Dielectric relaxation in solids", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 32, R57-R70.
- KIMBALL**, J. C., e L. W. Adams, Jr., **1978**, "Hopping conduction and superionics conductors", *Phys. Rev. B*, 18, 5851-5858.
- KOHLRAUSCH**, R., **1847**, *Ann. Phys. Lpz.*, 12 (1847), 393; *Pogg. Ann. Phys.*, 91, (1854) 179.
- KUSZ**, B., K. Trzebiatowski, R. J. Barczynski, **2003**, "Ionic conductivity of bismuth silicate and bismuth germinate glasses", *Sol. State Ionics*, 159, 293-299.
- LANFREDI**, S., P. S. Saia, R. Lebullenger, A. C. Hernandez, **2002**, "Electric conductivity and relaxation in fluoride, fluorophosphate and phosphate glasses: analisys by impedance spectroscopy", *Sol. State Ionics*, 146, 329-339.
- LAWES**, G., **1987**, *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis* (John Wiley & Sons, London).

- LILLEY, E. e J. E. Strutt, **1979**, "Bulk and grain boundary ionic conductivity in polycrystalline  $\beta''$ -alumina", *Phys. Stat. Sol. (a)*, 54, 639-650.
- MACEDO, Z. S., C. R. Ferrari, A. C. Hernandez, **2004**, "Impedance spectroscopy of  $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$  ceramic produced by self-propagating high-temperature synthesis technique", *J. Eur. Ceram. Soc.*, 24, 2567-2574.
- MACDONALD, J. R., **1987**, *Impedance spectroscopy emphasizing solid material and systems* (Wiley Interscience, New York).
- MARTEL, G. G., **1991**, *Síntese e caracterização de cerâmicas ferroelétricas de  $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3$* , Tese de Doutorado, USP-IFSC, (São Carlos, SP).
- MAXWELL, J. C., **1981**, *A treatise on electricity and magnetism, Vol.1*, Terceira edição (Clarendon, Oxford).
- MULGRAVE, **1996**, *Liberty II Analytical Methods book: manual de equipamento*, Cap. 1, (Varian Austrália Pty Ltd., Victoria – Austrália).
- NARAYANAN, S. R., D. H. Shen, S. Surampudi, A. I. Attia, G. Halpert, **1993**, "Electrochemical impedance spectroscopy of lithium-titanium disulfide rechargeable cells", *J. Electrochem. Soc.*, 140 (7), 1854-1861.
- NGAI, K. L., **1993**, "Absence of difference between  $^{11}\text{B}$  nuclear spin relaxation and Li ion conductivity relaxation in  $(\text{LiCl})_{0.6}-(\text{Li}_2\text{O})_{0.7}-(\text{B}_2\text{O}_3)_{1.0}$  superionic glasses", *J. Non-Cryst. Solids*, 162, 268-274.
- NIKLISSON, G. A., **1987**, "Fractal aspects of the dielectric response of charge carriers in disordered materials", *J. Appl. Phys.*, 62 (7) R1-R14.
- PAN, Z., D. O. Henderson, e S. H. Morgan, **1994**, "A raman investigation of lead haloborate glasses", *J. Chem. Phys.*, 101, 1767-1774.
- POLLAK, M., e T. H. Geballe, **1961**, "Low-frequency conductivity due to hopping processes in silicon", *Phys. Rev.*, 122, 1742-1753.
- PRADEL, A. e M. Ribes, **1989**, "Ionic Conductive Glasses", *Mat. Science Eng. B3*, 45-56.
- SHEEL, H. J., **2000**, "Historical aspects of crystal growth technology", *J. Cryst. Growth*, 211, 1-12.
- SHELBY, J. E., **1985**, "Properties of lead fluorosilicate glasses", *J. Am. Ceram. Soc.*, 68, 551-554.
- SHELBY, J. E., **1997**, *Introduction to glass science and technology* (RSC Paperbacks, Cambridge).
- SOUZA FILHO, A. G., I. Guedes, P. T. C. Freire, J. Mendes Filho, M. C. C. Custódio, R. M. Lebullenger, e A. C. Hernandez, **1999**, "Raman spectroscopy study of high  $\text{B}_2\text{O}_3$  content lead fluoroborate glasses", *J. Raman Spectrosc.*, 30, 525-529.

- TEKE**, M. e A. V. Chadwick, **1997**, "Ionic transport in fluoroborate glasses", Mat. Science Forum, 239-241, 421-424.
- TREPAKOV**, V. A., L. Jastrabik, S. Kapphan, E. Giulotto, A. J. Agranat, **2002**, "Phase transitions, related properties and possible applications of (K,Li)(Ta,Nb)O<sub>3</sub> crystals", Optical Materials, 19, 13-21.
- WAGNER**, K. W., **1913**, "Zur theorie der unvollkommenen dielektrika", Ann. Phys., 40, 817-855.
- WANG**, J. C. e J. B. Bates, **1992**, "Non-Debye dielectric response and distribution of activation energies", Sol. Stat. Ionics, 50, 75-86.
- WANG**, Y., A. Osaka, Y. Miura, T. Tsugaru, **1989**, "X-ray photoelectron spectroscopic study of lead fluoroborate glasses", J. Mat. Science Lett., 8, 421-423.
- WERON**, K., **1991**, "A probabilistic mechanism hidden behind the universal power law for dielectric relaxation: general relaxation equation", J. Phys. Condens. Matter, 3, 9151-9162.
- WILLIAMS**, G., e D. C. Watts, **1970**, "Non-symmetrical dielectric relaxation behavior arising from a simple empirical decay function", Trans. Faraday Soc., 66, 80-&.