UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA

SBI-IFUSP

305M810T3539

Processos de Relaxação Dielétrica em vidros
BABAL Irrradiados com Raio X

Mário Sandro Francisco da Rocha

INSTITUTO DE FÍSICA

Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo:

3539

ex. 1

Tese apresentada ao Instituto de Física da USP, para a obtenção do título de doutor em ciências.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Walter Maigon Pontuschka (orientador) - IFUSP

Profa. Dra. Alaide Pellegrini Mammana - ITI/Campinas

Prof. Dr. Antônio Domingues dos Santos - IFUSP

Prof. Dr. José Carlos Sartorelli - IFUSP

Prof. Dr. José Roberto Martinelli - IPEN

Prof. Armando Corbani Ferraz
Presidente da Comissão de Pós Graduação

São Paulo
maio/2001

14105/2001

R672p
D
ex. 1

FICHA CATALOGRÁFICA

**Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo**

Rocha, Mário Sandro Francisco da

Processos de Relaxação Dielétrica em Vidros Basal
Irradiados com Raio X. São Paulo, 2001.

Tese (Doutoramento) - Universidade de São Paulo.
Instituto de Física – Departamento de Física Geral

Orientador: Prof. Dr. Walter Maigon Pontuschka
Área de Concentração: Física do Estado Sólido

Unitermos: 1. Vidros Boratos; 2. Relaxação Dielétrica;
3. Danos da Irradiação; 4. Dipolos Elétricos.

USP/IF/SBI-034/2001

À minha mãe Adelman

Aos meus irmãos Marcelo e Verônica

Ao meu filho Davi

À minha esposa Arlete

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Walter Maigon Pontuschka pela amizade, paciência, dedicação e competência como orientador.

Ao Laboratório de Microeletrônica do Centro Tecnológico para a Informática - CTI e ao Instituto de Microeletrônica, na pessoa da Profa. Dra. Alaide Pellegrini Mammana.

Ao Laboratório de Dosimetria da Física Nuclear, pelo empréstimo da sala e equipamentos de raios x e γ , imprescindíveis à realização do meu trabalho.

À colega Carla, pela boa vontade em viabilizar o uso dos equipamentos utilizados na irradiação de nossas amostras.

Ao Prof. Dr. Pedro K. Kiyohara, pela metalização de nossas amostras e pela doação do forno elétrico, indispensável à fabricação de nossos vidros.

Aos colegas de equipe Paulo Bergo, Sidney, Signo Tadeu, José Mário, Luzia e a todos os colegas e amigos do Depto. de Física Geral, que direta ou indiretamente colaboraram com o meu trabalho.

Aos Srs. Marcelino e Rubens da oficina mecânica de nosso departamento, pelas boas idéias e competência na implementação de vários dispositivos mecânicos utilizados em nosso trabalho.

Ao IPEN, pelo empréstimo dos fornos e da politriz utilizados na confecção de algumas de nossas principais amostras.

Ao Dr. Odair pelo empréstimo do controlador de temperatura.

Ao colega Celso da Física Nuclear, pelo empréstimo da bomba de vácuo mecânica utilizada em nossas medidas em baixas temperaturas.

Ao Laboratório Didático do IFUSP, pelo "empréstimo" de vários materiais e equipamentos de medidas.

Aos professores responsáveis das disciplinas em que fui monitor: Profa. Dra. Valquíria, Prof. Dr. Antônio Domingues dos Santos, Prof. Dr. Renato Jardim, Prof. Dr. Philippe Gouffon e Profa. Dra. Coraci.

Ao CNPq, pelo suporte financeiro.

Resumo

A formação de pares e^-h^+ é o efeito imediato da ação da radiação ionizante sobre a matéria. Nos vidros boratos sem impurezas, os elétrons liberados durante o processo de irradiação são capturados por estados metaestáveis das vacâncias de oxigênio cujos níveis estão distribuídos em torno de uma profundidade média de aproximadamente 0,2eV abaixo da base da banda de condução. Nessas vacâncias são formados os centros de elétrons do boro (BEC). Os buracos correspondentes deixados na banda de valência se estabilizam em sítios de oxigênio que ligam átomos de boro tri-coordenados a átomos de boro tetra-coordenados, formando assim os centros de buracos boro-oxigênio (BOHC), com energia de aproximadamente 1,0eV acima do topo da banda de valência.

Nos vidros boratos com baixa concentração de impurezas, tais como o ferro e o hidrogênio, comumente encontradas em muitas amostras, uma parcela específica dos elétrons e buracos produzidos pela irradiação é neutralizada por íons dessas impurezas, sob condições que dependem da afinidade química e do estado de oxidação do sistema. Com isso, as concentrações de BEC e BOHC diminuem imediatamente após a irradiação da amostra. Como os vidros boratos são bons isolantes elétricos, espera-se que cada par (BEC^- , $BOHC^+$) se forme a partir de átomos que sejam primeiros ou segundos vizinhos na matriz vítrea estando, portanto, a uma distância suficientemente pequena para formarem dipolos elétricos metaestáveis. A mesma hipótese vale para o caso envolvendo impurezas onde, por exemplo, o par ($[Fe^{2+}]^-$, $BOHC^+$) formaria também um dipolo elétrico local metaestável.

Em nosso trabalho usamos a técnica de análise de impedância para estudar a presença desses dipolos em vidros previamente expostos à radiação ionizante. Estudamos os vidros $Al_2O_3.6B_2O_3.3BaO$ (Ax) e $2/7(100-x)Al_2O_3.5/7(100-x)B_2O_3.xBaO$ (Bx) (mol %), onde x é a porcentagem de álcali no vidro. Determinamos experimentalmente as constantes dielétricas ϵ' dos vidros Ax (para x = 30) e Bx (para x = 20, 30 e 40) e comparamos os resultados. Constatamos que o vidro B20 apresenta uma curva de resposta em baixas frequências que indica uma relaxação dipolar bem acentuada em relação aos demais vidros. Observamos também, através de nossos espectros de impedância, a presença de dipolos elétricos induzidos por raio x.

Abstract

The immediate effect of the action of the ionizing radiation on the matter is the formation of e^-h^+ pairs. For the borate glasses free of impurities the electrons released during the irradiation process are trapped by metastable states of oxygen vacancies whose levels are distributed among an average value of about 0.2 eV below the bottom of the conduction band. At these vacancies the formation of boron electron centers (BEC) take place. The holes left in the valence band are stabilized at the oxygen sites bridging tri-coordinated to tetra-coordinated borons, forming the boron-oxygen hole centers (BOHC) with average energy of about 1.0 eV above the top of valence band.

In borate glasses with low content of impurities such as iron and hydrogen that are often found in most samples, a specific fraction of the electrons and holes are scavenged by the ions of these impurities, under conditions that are dependent of the chemical affinity and of the oxidation state of the system. As a consequence, the BEC and BOHC concentrations decrease immediately after the sample irradiation. As the borate glasses are good electrical insulators, it is expected that each pair (BEC^- , $BOHC^+$) be formed from atoms occupying the first or second nearest neighboring sites in the glassy matrix so that the distance among them is sufficiently small to the metastable electrical dipoles being formed. The same hypothesis is valid for the case involving impurities where, e.g. the ($[Fe^{2+}]^-$, $BOHC^+$) pair is a local metastable electrical dipole.

In this work the technique of impedance analysis is applied to study the presence of these dipoles in glasses previously submitted to the ionizing radiation. We studied the glasses of composition $Al_2O_3.6B_2O_3.3BaO$ (Ax) and $2/7(100-x)Al_2O_3.5/7(100-x)B_2O_3.xBaO$ (Bx) (mol %), where x is the alkali percent fraction in the glass. Experimental evaluation of dielectric constants ϵ' was performed for the Ax ($x = 30$) and Bx ($x = 20, 30$ and 40) and the results were compared. It was found that the B20 glass shows a feature that indicates a greater dipolar relaxation as compared with the other samples. It was demonstrated, also by impedance spectroscopy, the presence of dipoles induced by x-ray.

Índice

1	INTRODUÇÃO	3
2	ASPECTOS TEÓRICOS	7
2.1	Os principais centros intrínsecos induzidos por irradiação ionizante nos vidros boratos	7
2.2	A condução de corrente contínua e a relação de Nernst-Einstein	8
2.3	Capacitores	9
2.4	Dielétricos	10
2.4.1	Tipos e grupos de cargas	12
2.5	Corrente de absorção e constante dielétrica	18
2.6	Análise elementar de espectros de impedância	20
2.6.1	Modelos Elétricos	20
2.6.2	Análise unidimensional de sinais não periódicos	21
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	25
3.1	Medida do Efeito de Bordas	25
3.2	Produção do Vidro	27
3.3	Produção das Amostras	28
3.4	Medidas de Parâmetros de Impedância	30
3.4.1	Descrição do impedancímetro	31
3.4.2	Efeitos de artefato na análise de impedância	33
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
4.1	Comportamento da constante dielétrica com a concentração de álcali	43
4.1.1	Determinação dos Parâmetros Geométricos	43
4.1.2	Determinação de ϵ'	46
4.2	Efeito da radiação ionizante sobre o vidro aluminoborato de bário	48

4.2.1	Análise dos efeitos de artefato	48
4.2.2	Medidas à Temperatura Ambiente	58
4.2.3	Medidas à Temperatura do Nitrogênio Líquido . .	67
5	CONCLUSÕES	72
A	Efeito de uma pequena perturbação no alinhamento das placas de um capacitor de placas paralelas	74
B	Parâmetros de Impedância X Frequência	77
C	Configuração do hardware utilizado para executar o programa de aquisição e tratamento de dados	81
D	Parâmetros de Impedância X Tempo	82
E	Cálculo de κ' e κ''	84
F	Simulação do Circuito RLC	88
G	O Programa BORATO.BAS	89
H	O Programa AREA.PAS	92

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Os centros de defeitos induzidos pela radiação ionizante em vidros boratos são geralmente descritos por modelos microscópicos construídos a partir de informações locais extraídas através de duas classes de abordagens distintas: a) indiretamente, por comparação com estruturas cristalinas com a mesma estequiometria do vidro, ou b) diretamente, através de várias técnicas espectroscópicas, tais como absorção ótica, infravermelho, Raman, difração de raio X, Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE), etc. Os modelos específicos que freqüentemente são criados para explicar os mecanismos de recombinação entre os portadores de carga também dependem das informações disponíveis sobre a estrutura química dos sítios onde os defeitos estão localizados.

No trabalho pioneiro de E. L. Yasaitis e B. Smaller, publicado em 1953 [1], o efeito da radiação γ em vidros borosilicatos foi detectado por RPE mostrando uma linha possuindo uma estrutura hiperfina de quatro picos, a qual foi atribuída à presença do B^{11} ($I=3/2$). A extensa literatura subsequente foi aos poucos definindo uma interpretação cada vez mais detalhada dos espectros de RPE de vidros boratos previamente expostos à radiação ionizante.

Os espectros de RPE de muitos vidros boratos, previamente expostos à radiação ionizante, apresentam uma estrutura hiperfina atribuída aos isótopos B^{10} (19,78%, com $I=3$) e B^{11} (80,224%, com $I = 3/2$). As tentativas de interpretar corretamente esses picos de ressonância já foram motivo de muita controvérsia [2-4]. A existência dos centros de elétrons do boro (BEC) foi demonstrada pela primeira vez por Griscom [5], em vidros boratos alcalinos irradiados com raio X às baixas temperaturas. Por outro lado, Krogh-Moe estudou e identificou várias unidades superestruturais, inicialmente em cristais contendo boro [6-11] e relacionando posteriormente esse estudo aos vidros, o que resultou na classificação completa das possíveis unidades estruturais presentes nos vidros bora-

tos [12, 13].

O efeito imediato da ação da radiação ionizante sobre a matéria é a formação de pares e^-h^+ . As informações hoje disponíveis sobre a estrutura química dos sítios onde esses pares são formados, constitui a base dos modelos específicos que freqüentemente são criados para explicar os mecanismos de recombinação dos portadores de carga.

Nos vidros boratos sem impurezas, os elétrons liberados durante o processo de irradiação são capturados por estados metaestáveis das vacâncias de oxigênio localizadas a uma profundidade média de aproximadamente 0,2 eV [14] abaixo da base da banda de condução. Nessas vacâncias são formados os centros de elétrons do boro (BEC) [5]. Os buracos correspondentes, deixados na banda de valência, se estabilizam em sítios de oxigênio que ligam átomos de boro tri-coordenados a átomos de boro tetra-coordenados [15], formando assim os centros de buracos boro-oxigênio (BOHC), com energia de aproximadamente 1,0 eV [14] acima do topo da banda de valência.

Nos vidros boratos com baixa concentração de impurezas, entre as quais o ferro e o hidrogênio são as mais freqüentes, uma parcela específica dos elétrons e buracos produzidos pela irradiação é capturada por íons dessas impurezas, sob condições que dependem da afinidade química e do estado de oxidação do sistema. Com isso, as concentrações de BEC e BOHC diminuem imediatamente após a irradiação da amostra, conforme foi demonstrado por RPE [16-18].

Aquecendo-se uma amostra de vidro borato, previamente irradiada com raio X ou γ à temperatura de 77K, observa-se que, dentro do intervalo de temperatura de 80K a 320K, aproximadamente, a amostra emite uma luz de coloração azulada [14, 19]. Essa emissão é atribuída principalmente à transições radiativas diretas dos elétrons termicamente ativados dos BEC's para a banda de condução, onde ganham mobilidade para encontrar os buracos correspondentes dos BOHC's cujas energias estão distribuídas em torno da média de aproximadamente 1,0 eV acima da banda de valência. Uma outra possibilidade é a recombinação direta entre BEC's e BOHC's vizinhos através da delocalização da função de onda do elétron, produzida por excitações térmicas, até que a mesma alcance um sítio adjacente contendo um buraco capturado. O amplo intervalo de temperatura em que se observa o decaimento dos BEC's deve-se à distribuição estatística das profundidades dos níveis de defeitos locais, em relação ao valor médio de 0,2 eV. Nos vidros aluminoboratos de bário, o pico de termoluminescência devido a essas recombinações e^-h^+ é observado à temperatura de 140K, aproximadamente. Esse pi-

co corresponde à máxima razão de decaimento observada por EPR [19]. Após a total eliminação dos BEC's, pode-se observar por Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) a persistência de uma linha forte característica do BOHC, mostrando que alguns buracos permanecem em seus sítios e, portanto, um igual número de elétrons continuam ligados aos íons das impurezas sempre presentes no vidro. Mesmo nos vidros não dopados é comum a presença de impurezas de Fe^{2+} e Fe^{3+} e de pequenas quantidades de pontes de hidrogênio e hidroxilas. Já foi confirmado experimentalmente que uma parte dos elétrons reduzem os íons $(Fe^{3+})^0$ para $(Fe^{2+})^-$, e há evidências de que alguns elétrons reagem com prótons produzidos pela radiólise do hidrogênio atômico, produto remanescente da irradiação de impureza proveniente da incompleta eliminação da água durante o processo de fusão do vidro. Com o aquecimento subsequente da amostra, o próximo pico de termoluminescência, de coloração avermelhada, é atribuído à recombinação dos buracos que sobreviveram em sítios mais profundos, com os elétrons previamente capturados pelos íons Fe^{3+} durante a irradiação da amostra. Esse processo ocorre dentro do intervalo de temperaturas entre 350K e 650K, aproximadamente. W.M. Pontuschka et al. [20] propôs um modelo estrutural para a recombinação do par $([Fe^{2+}]^-, BOHC^+)$ no qual se assume que o íon $[Fe^{2+}]$ ocupa um sítio com simetria tetraédrica ou octaédrica (Fig. 1.1).

Como os vidros boratos são bons isolantes elétricos, espera-se que cada par $(BEC^-, BOHC^+)$ se forme a partir de átomos que sejam primeiros ou segundos vizinhos na matriz vítrea estando, portanto, a uma distância suficientemente pequena para formarem dipolos elétricos metaestáveis. A mesma hipótese vale para o caso envolvendo impurezas onde, por exemplo, o par $([Fe^{2+}]^-, BOHC^+)$ formaria também um dipolo elétrico metaestável.

Em nosso trabalho usamos a técnica de análise de impedância para detectar a presença desses dipolos em vidros previamente expostos à radiação ionizante. Estudamos os vidros $10Al_2O_3.60B_2O_3.30BaO$ (Ax) e $2/7(100-x)Al_2O_3.5/7(100-x)B_2O_3.xBaO$ (Bx), onde x é a porcentagem molar de óxido alcalino-terroso no vidro. Determinamos experimentalmente as constantes dielétricas ϵ' dos vidros Ax (para x = 30) e Bx (para x = 20, 30 e 40) e comparamos os resultados. Constatamos que para frequências inferiores a 100KHz, aproximadamente, o vidro B20 apresenta uma curva de resposta que indica uma relaxação dipolar bem acentuada em relação aos demais vidros. Observamos também, através de nossos espectros de impedância, a presença de dipolos induzidos pela radiação X.

Figura 1.1: Modelo estrutural para a recombinação do par $([\text{Fe}^{2+}]^-, \text{BOHC}^+)$ [14].

Capítulo 2

ASPECTOS TEÓRICOS

2.1 Os principais centros intrínsecos induzidos por irradiação ionizante nos vidros boratos

A Fig. 2.1 mostra esquematicamente a estrutura de um vidro aluminoborato de bário típico, onde podemos observar unidades estruturais BO_3 distribuídas aleatoriamente na rede, pares de sítios de boro tetracoordenados, átomos de oxigênio terminais (NBO: "non-bridging oxygen") e cátions modificadores intersticiais. As impurezas podem ocupar sítios intersticiais ou substitucionais da rede contínua aleatória (CNR: "continuous random network") do vidro.

Figura 2.1: Projeção bidimensional da estrutura de um vidro aluminoborato de bário típico [21].

Aceita-se atualmente que o BOHC é um buraco estabilizado em um orbital molecular $p\pi$ de um oxigênio que liga um boro tri-coordenado a um boro tetra-coordenado da matriz vítrea. Dois sítios adicionais são também aceitos como prováveis na formação dos centros de buracos: um oxigênio ligando dois tetraedros (“Bridging Oxygen” ou BO), onde o átomo de boro pode ser substituído por um íon de alumínio ou de alguma outra impureza (veja Fig. 1.1); e um centro de buraco formado em um átomo de oxigênio terminal (Oxygen Hole Center ou OHC). O BEC consiste de um elétron que se estabiliza em um orbital sp^3 de uma vacância de oxigênio localizada em uma unidade estrutural tetraédrica do boro.

2.2 A condução de corrente contínua e a relação de Nernst-Einstein

Em muitos vidros óxidos, a condutividade elétrica deve-se ao movimento iônico [22]. Os trabalhos pioneiros de Warburg (1884) [23] e outros pesquisadores, mostraram que nos vidros óxidos convencionais contendo uma certa porcentagem de óxidos alcalinos a condutividade eletrolítica deve-se exclusivamente ao movimento dos íons alcalinos. A análise de distribuição radial feita por Warren (1937) [24] e Warren e Biscoe (1938) [25] indicou que um íon alcalino, por exemplo o sódio, mantém sua neutralidade se estabelecendo em sítios de oxigênio.

Quando um campo elétrico estático é aplicado ao vidro, os íons alcalinos movem-se em direção ao eletrodo negativo dando origem à condução de uma corrente iônica através do vidro. A dependência da condutividade σ com a temperatura segue a equação de Arrhenius

$$\sigma = A_1 \exp(-\Delta E_\sigma / RT) \quad (2.1)$$

onde o fator preexponencial A_1 e a energia de ativação ΔE_σ são constantes independentes da temperatura, R é a constante universal dos gases e T a temperatura absoluta.

Como a condução elétrica é causada pelo movimento iônico, temos uma relação entre o coeficiente D de difusão iônica e a condutividade elétrica σ , ou seja,

$$\sigma = Ce^2 D / KT \quad (2.2)$$

onde C é a concentração de carga iônica alcalina, K é a constante de Boltzmann e e a carga do íon [34].

Na prática, as observações experimentais apresentam um pequeno desvio em relação aos resultados previstos pela equação de Nernst-Einstein que frequentemente costuma ser corrigido com a introdução de um fator f na Eq. 2.2, ou seja,

$$\sigma = Ce^2 D / fKT \quad (2.3)$$

2.3 Capacitores

Como se sabe, capacitor é um dispositivo formado por um par de condutores isolados entre si, cuja principal finalidade é armazenar carga ou energia elétrica. Nos circuitos de corrente alternada o capacitor, associado a outros componentes, pode ser usado para retificar a corrente alternada ou como substituto para os resistores, uma vez que ele permite a passagem da corrente alternada e possui também resistência elétrica (reatância capacitiva).

Se os potenciais das placas de um capacitor forem φ_1 e φ_2 , e a distância entre elas suficientemente pequena em relação às suas dimensões, as linhas de campo desse sistema terão o comportamento mostrado na Fig. 2.2.

Figura 2.2: Seção de um capacitor de placas paralelas mostrando linhas de campo.

Entre as placas do capacitor e longe das bordas, o campo elétrico é aproximadamente constante, igual a

$$E = \frac{\rho}{\epsilon_0}, \quad (2.4)$$

onde E é o módulo do campo elétrico, ρ é o módulo da densidade superficial de carga das placas e ϵ_0 é a permissividade elétrica no vácuo.

Usando a Eq. 2.4 e a definição do potencial elétrico temos

$$\rho = \epsilon_0 E = \frac{\epsilon_0}{d}(\varphi_1 - \varphi_2). \quad (2.5)$$

Desprezando o efeito de bordas, ou seja, considerando ρ constante em toda a placa, a carga dessa placa poderá ser obtida a partir da Eq. 2.5. Para isso devemos multiplicar ambos os lados dessa equação pela área A da placa para obtermos a expressão

$$Q = \frac{\epsilon_0 A}{d}(\varphi_1 - \varphi_2). \quad (2.6)$$

A carga Q é também definida como a carga do capacitor.

Experimentalmente observa-se que, para um par de placas fixas, a razão $Q/(\varphi_1 - \varphi_2)$ é constante, ou seja

$$Q = C(\varphi_1 - \varphi_2) \quad (2.7)$$

e que $C > \frac{\epsilon_0 A}{d}$, onde C é definida como a capacitância do capacitor. No equilíbrio, os potenciais φ_1 e φ_2 são constantes ao longo da superfície das placas. Por outro lado ρ é constante longe das bordas. Isso sugere que nas bordas deva existir uma concentração extra de cargas, que depende apenas da configuração geométrica do sistema. Portanto, a solução exata do nosso problema deve ser da forma

$$Q = f \frac{\epsilon_0 A}{d}(\varphi_1 - \varphi_2), \quad (2.8)$$

onde f é o fator de correção do efeito de bordas.

2.4 Dielétricos

Dielétricos são materiais cuja propriedade elétrica fundamental é a de polarizarem-se sob a ação de um campo elétrico externo, sendo que essa polarização é, no geral, um efeito coletivo produzido por dipolos com tempos de relaxação que podem variar entre 10^{-15} s a anos, dependendo do tipo de dipolo e da temperatura do material. Uma classe muito importante desses materiais são os isolantes, cujo comportamento, nas substâncias homogêneas, pode ser descrito completamente em uma forma macroscópica simples. Quando o espaço entre as placas de um capacitor é preenchido com um dielétrico enquanto a diferença de potencial entre as placas é mantida constante, a razão $Q/(\varphi_1 - \varphi_2)$ aumenta para um

valor que passa a ser a constante característica desse novo capacitor. Matematicamente temos

$$Q = C(\varphi_1 - \varphi_2) = \kappa C_0(\varphi_1 - \varphi_2), \quad (2.9)$$

onde C é a capacitância do capacitor com o dielétrico, C_0 é a capacitância do capacitor sem o dielétrico e κ , normalmente chamada de constante dielétrica, é uma propriedade intrínseca do material. Por causa da relação $\kappa = \epsilon/\epsilon_0$ entre a constante dielétrica e as permissividades ϵ (no material) e ϵ_0 (no vácuo), a constante dielétrica é muitas vezes denominada permissividade relativa. Essa constante, como podemos notar, é um número adimensional e para o vácuo é igual a unidade. Usando a Eq. 2.9 e lembrando da relação $Q = \rho A$ entre a carga e a densidade superficial de carga do capacitor, temos também a relação

$$\kappa = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \frac{Q}{Q_0} = \frac{\rho}{\rho_0}, \quad (2.10)$$

onde Q_0 e ρ_0 são a carga e a densidade superficial de carga do capacitor sem o dielétrico, respectivamente.

Na tabela 2.1 estão listadas as constantes dielétricas de algumas substâncias mais comuns.

Tabela 2.1: Constantes dielétricas de algumas substâncias mais comuns.

<i>Substância</i>	<i>Condições</i>	<i>Constante Dielétrica</i>
Ar	Gás, 0°C, 1 atm	1,00059
Cloreto de Hidrogênio (HCl)	Gás, 0°C, 1 atm	1,0046
Água (H_2O)	Gás, 110°C, 1 atm	1,0126
	Líquido, 20°C	80
Benzeno (C_6H_6)	Líquido, 20°C	2,28
Amônia (NH_3)	Líquido, -34°C	22
Óleo de transformador	Líquido, 20°C	2,24
Cloreto de Sódio ($NaCl$)	Cristal, 20°C	6,12
Enxofre	Sólido, 20°C	4,0
Quartzo (SiO_2)	Cristal, 20°C (eixo ótico perp.)	4,34
	Cristal, 20°C (eixo ótico paralelo)	4,27
Polietileno	Sólido, 20°C	2,25-2,3
Porcelana	Sólido, 20°C	6,0-8,0
Vidro Pirex 7070	Sólido, 20°C	4,00

O aumento da capacitância e conseqüente aumento da carga do capacitor provocado pela presença do dielétrico entre as placas deve-se à polarização das moléculas do dielétrico.

2.4.1 Tipos e grupos de cargas

Em qualquer material existem os seguintes tipos de cargas e associações:

- (a) Os elétrons internos, ou seja, aqueles localizados nos orbitais internos mais próximos do núcleo. Embora interajam muito pouco com o campo elétrico aplicado, entram em ressonância com campos eletromagnéticos de alta energia ($\approx 10^4 eV$) [27].
- (b) Os elétrons quasi-livres, ou seja, aqueles localizados nos orbitais eletrônicos mais externos. Esses elétrons contribuem para as polarizabilidades atômicas e/ou moleculares e também, no caso de estruturas moleculares alongadas, para as suas orientações em relação ao campo elétrico aplicado.
- (c) Os elétrons livres ou elétrons da banda de condução. Quando submetidos a um campo elétrico $\vec{E}$, esses elétrons movem-se com uma velocidade $\vec{v} = \mu \vec{E}$. A mobilidade μ , característica de cada material em uma dada temperatura, representa todas as colisões inelásticas que, em média, conferem aos elétrons a velocidade $\vec{v} = \mu \vec{E}$ no campo $\vec{E}$. Se a concentração de elétrons não é uniforme, o campo devido à difusão dos elétrons também contribui para o movimento.
- (d) Íons terminais, pares de íons terminais de cargas opostas formando dipolos moleculares (ex.: $Cl^- H^+$) ou associações dipolares em uma rede (ex.: $[Li]^- Mg^+$) na rede LiF , onde $[Li]^-$ é uma vacância de lítio e Mg^+ um cátion substitucional). Sob a ação de um campo elétrico externo, esses dipolos permanentes experimentam um torque que tende a orientá-los na direção do campo.
- (e) Os íons livres, como nos eletrólitos, que sob a ação de um campo elétrico aplicado, possuem geralmente baixa mobilidade. Dipolos iônicos como $(OH)^-$ possuem características iônicas e dipolares.
- (f) Finalmente, os multipolos, principalmente os quadrupolos, ou associações antiparalelas de dois dipolos, que sofrem alterações configuracionais quando submetidos a um campo uniforme, e um pequeno torque quando houver a presença de gradiente de campo elétrico.

Cada uma das configurações acima responde a campos elétricos de frequências inferiores ou iguais a um determinado valor crítico, acima do

qual a resposta ao campo aplicado vai se tornando desprezível. Quanto menor for a frequência do campo alternado aplicado, maior será o número de configurações excitadas. A frequência crítica de uma dada configuração depende das massas e das forças restauradoras (elásticas e inelásticas) relevantes. As forças elásticas, como a atração Coulombiana entre moléculas, estabelecem o caráter de ressonância da interação.

As interações do campo eletromagnético com as vibrações atômicas ou moleculares, ou com os elétrons da banda de valência ou dos poços quânticos internos ao gap de energia, são processos oscilatórios ressonantes governados por forças elásticas lineares. Essa analogia mecânica é apenas uma descrição aproximada para tipos de sistemas físicos cujo tratamento quantitativo exige o formalismo da mecânica quântica. Os números quânticos desses sistemas são geralmente muito grandes, de forma que um modelo ressonante clássico incluindo termos de atrito podem descrever satisfatoriamente essas interações (princípio da correspondência).

Se a frequência do campo aplicado é inferior à das vibrações atômicas, um novo tipo de interação pode aparecer, onde as forças restauradoras não são elásticas, mas de caráter viscoso, resultado de um processo termodinâmico irreversível. A lenta orientação coletiva dos dipolos ou a acumulação de cargas iônicas nas proximidades dos eletrodos é um exemplo desse tipo de interação, conhecido como *relaxação dielétrica*.

Existem basicamente três tipos de relaxação dielétrica:

1. **Relaxação dipolar** - É a polarização macroscópica dependente do tempo devida à orientação dos dipolos.
2. **Polarização e relaxação de interface** em materiais heterogêneos (efeito Maxwell-Wagner) - Ocorre quando as distribuições capacitivas e resistivas de voltagens não são iguais. Neste caso, o sistema evolui entre a distribuição de voltagens correspondente à distribuição de permissividades para a distribuição de voltagens correspondente à distribuição de resistividades, e vice-versa.
3. **Polarização e relaxação de translação** - Ocorre em materiais que contêm portadores que não se recombinaem nos eletrodos, comportando-se então, em campos elétricos de baixa frequência, como dipolos macroscópicos cuja direção é invertida a cada semi-período.

Nos dielétricos existem dois tipos de moléculas:

1. **Moléculas apolares:** são moléculas onde o centro de cargas positivas coincide com o centro de cargas negativas;
2. **Moléculas polares:** são moléculas onde o centro de cargas positivas está deslocado em relação ao centro de cargas negativas. Neste caso as moléculas formam pequenos dipolos chamados de dipolos permanentes, os quais normalmente estão orientados aleatoriamente.

Quando um dielétrico é submetido a um campo elétrico externo, as cargas positivas se deslocam em direção ao catodo e as negativas em direção ao anodo. Com isso, as moléculas apolares sofrem uma polarização induzida e os dipolos permanentes procuram alinhar-se paralelamente à direção do campo. A polarização do dielétrico é a soma desses dois tipos de polarização, sendo que a contribuição da polarização induzida é muito pequena comparada com a polarização dos dipolos permanentes.

A constante dielétrica é uma propriedade que nos indica o quanto um determinado dielétrico se polariza quando submetido a um campo elétrico.

A Fig. 2.3 mostra esquematicamente o efeito da polarização do dielétrico na densidade superficial de cargas do capacitor.

Figura 2.3: a) Capacitor com vácuo entre as placas. As cargas das placas produzem um campo elétrico E entre as placas; b) Capacitor preenchido com um material dielétrico: uma parte das cargas das placas é cancelada pelas cargas superficiais do dielétrico devidas aos dipolos desemparelhados.

Vamos assumir que a polarização por unidade de volume P de nosso material seja uniforme. Neste caso, a densidade volumétrica de carga será nula em qualquer elemento de volume no interior do dielétrico, pois as cargas positivas de cada dipolo são canceladas pelas cargas negativas dos dipolos vizinhos. Por outro lado, as superfícies do dielétrico que

estão em contato com as placas do capacitor são formadas por polos desemparelhados, os quais são cancelados pelas cargas das placas.

Para que o potencial entre as placas do capacitor não se altere por causa da presença do dielétrico, as cargas das placas canceladas pelas cargas da superfície do dielétrico deverão ser compensadas por um aumento da carga do capacitor de acordo com a Eq. 2.8.

Sabemos do eletromagnetismo que o módulo do vetor polarização é numericamente igual à densidade superficial de carga do dielétrico. Temos, então, a equação

$$Q_0 = \kappa_s Q_0 - P_s, \quad (2.11)$$

onde o subscrito s indica que a polarização e a constante dielétrica do dielétrico, estão numa situação estática imposta por um campo elétrico estático.

Dividindo a Eq. 2.11 por ϵ_0 , temos

$$E + \frac{P_s}{\epsilon_0} = \kappa_s E \quad (2.12)$$

Portanto

$$\kappa_s - 1 = \frac{P_s}{\epsilon_0 E} \quad (2.13)$$

A equação 2.13 estabelece a relação entre P e E no equilíbrio. Quando E depende do tempo, P em cada instante é geralmente diferente de $P_s(E)$.

Assumindo que a velocidade com que $P(t)$ se aproxima do equilíbrio (P_s) seja proporcional à diferença de $P(t)$ em relação ao equilíbrio, temos a seguinte equação diferencial:

$$\tau \frac{dP(t)}{dt} = P_s - P(t), \quad (2.14)$$

onde τ é uma constante.

Sabemos que em um dielétrico se manifestam normalmente vários mecanismos de polarização sendo um deles a polarização eletrônica, que é responsável pelo índice de refração do dielétrico. O tempo de resposta desse tipo de polarização é desprezível (da ordem de 10^{-15} s) para todas as frequências usadas em medidas elétricas. Podemos separar a polarização eletrônica da Eq. 2.14, reescrevendo a Eq. 2.13 como

$$\kappa_s - 1 = \frac{1}{\epsilon_0 E} (P_D + P_\infty) \quad (2.15)$$

onde P_D é a polarização estática “dipolar”, enquanto P_∞ é a polarização ótica, que está relacionada com a constante dielétrica ótica κ_∞ através da equação

$$\kappa_\infty - 1 = \frac{1}{\epsilon_0 E} P_\infty = n^2 - 1 \quad (2.16)$$

onde n é o índice de refração.

Quando um campo elétrico $E(t)$ é aplicado a um dielétrico, a resposta de P_∞ é instânea, enquanto P_D responde de acordo com a equação diferencial

$$\tau \frac{dP_D}{dt} + P_D(t) = (\kappa_s - \kappa_\infty) \epsilon_0 E(t), \quad (2.17)$$

onde o lado direito da equação é o valor de equilíbrio de P_D correspondente a $E(t)$, isto é, o valor de P_D se o campo $E(t)$ for aplicado por um tempo infinito.

A equação 2.17 é análoga à equação para a carga de um capacitor em série com um resistor. A solução geral dessa equação para um campo periódico

$$E^*(t) = E_0 e^{i\omega t} \quad (2.18)$$

precisa levar em conta o fato de que em $t = 0$ o dielétrico pode estar polarizado em consequência de sua história anterior. A solução geral da equação 2.17 pode ser expressa, em termos da quantidade complexa P_D^* para a polarização dipolar, como

$$P_D^*(t) = K e^{-\frac{t}{\tau}} + \epsilon_0 \frac{\kappa_s - \kappa_\infty}{1 + i\omega\tau} E_0 e^{i\omega t}, \quad (2.19)$$

onde K caracteriza a polarização inicial. Como podemos observar, o primeiro termo decai com o tempo e nas medidas de corrente alternada pode na prática ser desprezado em comparação com o segundo termo. Desprezando o primeiro termo, podemos definir a constante dielétrica pela equação

$$\kappa^*(\omega) - \kappa_\infty = \frac{\kappa_s - \kappa_\infty}{1 + i\omega\tau}, \quad (2.20)$$

onde $\kappa^*(\omega)$ pode ser separada nas partes real e imaginária.

Como

$$\kappa^*(\omega) = \kappa'(\omega) - i\kappa''(\omega), \quad (2.21)$$

temos

$$\kappa'(\omega) = \kappa_\infty + \frac{\kappa_s - \kappa_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.22)$$

As equações acima são usualmente chamadas equações de Debye e podem ser derivadas a nível molecular.

Quando o espaço entre as placas de um capacitor é preenchido por um dielétrico como, por exemplo, o vidro, teremos na superfície das placas uma carga elétrica adicional que será dependente do tempo e da taxa de polarização do vidro. Logo, a carga elétrica total sobre as placas será também uma quantidade dependente do tempo. O fluxo do campo elétrico associado a essa carga é chamado de deslocamento elétrico $\vec{D}$ e é numericamente igual á densidade de carga total nas placas.

Quando se aplica ao vidro um campo elétrico periódico de baixa frequência ω

$$\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i\omega t} \quad (2.23)$$

o correspondente deslocamento elétrico $\vec{D}$ também será periódico, porém, com uma defasagem δ motivada pela inércia do processo de polarização do dielétrico:

$$\vec{D} = \vec{D}_0 e^{i(\omega t - \delta)} \quad (2.24)$$

A relação entre $\vec{E}$ e $\vec{D}$ é dada pela equação

$$\vec{D} = \epsilon^* \epsilon_0 \vec{E} \quad (2.25)$$

onde ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo e ϵ^* é a constante dielétrica complexa, definida por

$$\epsilon^* = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (2.26)$$

sendo ϵ' a constante dielétrica propriamente dita e ϵ'' o fator de perda. Para o caso de materiais isotrópicos como o vidro, podemos considerar o campo elétrico e o deslocamento elétrico como quantidades escalares. Substituindo as Eqs. 2.23 e 2.24 em 2.25, obtemos

$$\epsilon_0 \epsilon^* = (D_0/E_0)(\cos\delta - i\sin\delta) \quad (2.27)$$

e portanto,

$$\tan\delta = \epsilon''/\epsilon'. \quad (2.28)$$

A quantidade $\tan\delta$ é denominada “ângulo de perda” ou “fator de dissipação”, sendo $\sin\delta$ o “fator de potência”. Quando δ é suficientemente pequeno, temos $\tan\delta \approx \sin\delta \approx \delta$. Portanto, quando medimos a constante dielétrica e o fator de perda, estamos também medindo a relação entre o campo aplicado e a polarização do dielétrico.

Como a corrente elétrica I é definida como a variação temporal da carga nas placas, temos

$$I = \dot{D}A = i\omega\epsilon_0\epsilon^*EA = (i\omega\epsilon_0\epsilon' + \omega\epsilon_0\epsilon'')V(A/L) \quad (2.29)$$

onde A e L são respectivamente a área e a espessura do vidro, sendo V a voltagem, dada por

$$V = EL = V_0e^{i\omega t}. \quad (2.30)$$

Pela Lei de Ohm temos

$$I = YV \quad (2.31)$$

onde Y é a admitância, com

$$\text{Real}(Y) = \omega\epsilon_0\epsilon''(A/L) \quad (2.32)$$

$$\text{Im}(Y) = \omega\epsilon_0\epsilon'(A/L). \quad (2.33)$$

Em um material dielétrico ideal, onde não ocorre diferença de fase entre a polarização e o campo elétrico, a admitância consiste apenas da parte imaginária, estando a fase da corrente atrasada em relação à voltagem de uma fase $\pi/2$. Nos dielétricos reais, entretanto, a diferença de fase é $\pi/2 - \delta$, por causa do pequeno atraso da polarização em relação ao campo elétrico.

2.5 Corrente de absorção e constante dielétrica

Quando uma voltagem constante V é aplicada sobre a amostra num instante $t = 0$, uma corrente dependente do tempo

$$I(t) = V\Phi(t) \quad (2.34)$$

irá fluir através da amostra, onde $\Phi(t)$ é a função de relaxação representando a forma pela qual a corrente muda com o tempo. Em geral, a voltagem pode variar com o tempo, caso em que devemos usar o princípio de superposição de Curie-Hopkins, expresso como

$$I(t) = \int_{t'=-\infty}^t dV(t')\Phi(t-t') = \int_{-\infty}^t \frac{dV(t')}{dt} \Phi(t-t')dt' \quad (2.35)$$

Costuma-se tirar para fora da integral acima os termos correspondentes às correntes estacionária e instantânea. O primeiro termo é proporcional a V e é dado por

$$I = G_0V \quad (2.36)$$

onde G_0 é a condutância estacionária. O segundo termo, devido à corrente de polarização é dado por

$$I = C_0 \frac{\delta V}{\delta t} \quad (2.37)$$

onde C_0 é a capacitância geométrica, dada por

$$C_0 = (A/L)\epsilon_0\epsilon_\infty, \quad (2.38)$$

sendo ϵ_∞ a constante dielétrica relativa da amostra para alta frequência. Portanto, segue-se que

$$I(t) = G_0 V + C_0 \frac{\delta V}{\delta t} + \int_{-\infty}^t \frac{\delta V(t')}{\delta t'} \Phi(t - t') dt' \quad (2.39)$$

Nesta equação e nas equações subseqüentes, $\Phi(t)$ representa a função de relaxação correspondente à corrente de carga anômala. Fazendo a mudança de variável

$$t - t' = \theta, \quad (2.40)$$

a corrente será dada por

$$I(t) = G_0 V + C_0 \frac{\delta V}{\delta t} + \int_0^\infty \frac{dV(t - \theta)}{d\theta} \Phi(\theta) d\theta. \quad (2.41)$$

Para a tensão de forma senoidal

$$V(t) = V_0 e^{i\omega t} \quad (2.42)$$

a corrente é dada por

$$I(t) = G_0 V + i\omega C_0 V + i\omega V \int_0^\infty e^{-i\omega\theta} \Phi(\theta) d\theta. \quad (2.43)$$

Por outro lado, a corrente de deslocamento está relacionada com a constante dielétrica do material pela Eq. 2.29

$$I = i\omega C_V \epsilon^* V, \quad (2.44)$$

onde C_V é a capacitância quando a constante dielétrica é substituída pelo vácuo, ou seja,

$$C_V = (A/L)\epsilon_0. \quad (2.45)$$

Comparando as Eqs. 2.43 e 2.29 temos

$$\epsilon_* = \epsilon_\infty + \frac{\sigma}{i\omega\epsilon_0} + \frac{1}{C_V} \int_0^\infty e^{-i\omega t} \Phi(t) dt \quad (2.46)$$

onde σ é a condutividade para a corrente contínua e nesta equação usamos t como variável de integração. Analogamente,

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{1}{C_V} \int_0^{\infty} \cos \omega t \Phi(t) dt \quad (2.47)$$

e

$$\epsilon'' = \frac{\sigma}{\omega \epsilon_0} + \frac{1}{C_V} \int_0^{\infty} \sin \omega t \Phi(t) dt. \quad (2.48)$$

As Eqs. 2.47 e 2.48, juntamente com a Eq. 2.34 são freqüentemente chamadas de equações fundamentais de absorção dielétrica. Essas equações estabelecem a relação entre a corrente de absorção e as constantes dielétricas. Portanto, é possível obter em princípio ϵ' e ϵ'' medindo-se a corrente de absorção.

2.6 Análise elementar de espectros de impedância

2.6.1 Modelos Elétricos

Um modelo elétrico detalhado de todos os processos físicos que podem ocorrer nos sistemas eletrodo-material pode ser ineficaz, prematuro ou excessivamente complicado para que tenha um uso aceitável. Tenta-se então mostrar que os dados experimentais de impedância $Z_e(\omega)$ podem ser bem aproximados pela impedância $Z_{ec}(\omega)$ de um circuito equivalente feito de resistores, capacitores e indutores ideais. Em tal circuito, um resistor poderá, por exemplo, representar a condutividade volumétrica do material, ou mesmo um estágio químico associado a uma reação no eletrodo (vide Randles [1947] apud Ross e William [28] ou Armstrong et al. [1978] apud Ross e William [28]). As capacitâncias e indutâncias estarão associadas a regiões de polarização de translação, a processos de adsorção específica e eletrocristalização nos eletrodos. É importante notar que elementos de circuito ordinários, como resistores e capacitores, são normalmente associados a grandezas constantes, possuindo propriedades ideais. Na prática, qualquer elemento real de circuito apresenta como propriedades residuais, resistências, capacitâncias, indutâncias e atrasos no tempo de resposta, as quais podem ser desprezadas dentro de um amplo intervalo de frequência. Quando os efeitos parasitas são visíveis nos espectros de impedância do sistema físico em estudo, é importante, porém, saber identificá-los para que possam ser levados em conta na construção do circuito equivalente. Com isso, um resistor físico

pode, com boa aproximação, ser representado em um circuito equivalente por um resistor com propriedade puramente resistiva e de resposta imediata a um estímulo elétrico.

A interpretação física dos elementos distribuídos em um circuito equivalente, é muitas vezes, bastante enganosa. Esses elementos são, no entanto, essenciais para a compreensão e interpretação de muitos espectros de impedância.

2.6.2 Análise unidimensional de sinais não periódicos

Nas medidas de impedância em baixas frequências (até 1KHz, aproximadamente, é muito comum a presença de sinais aparentemente randômicos, que normalmente possuem a conotação de ruído. Ao longo de nosso trabalho teremos a oportunidade de observar vários resultados em que esse ruído se faz presente. Na seção 4.2.1 discutiremos as possíveis causas da dispersão nas medidas de capacitância em baixas frequências e mostraremos como controlá-las. Está fora do escopo de nosso trabalho distinguir se esses sinais apresentam uma dinâmica estocástica ou caótica determinística, ou fazer um estudo detalhado nesse sentido. Acreditamos, no entanto, que o formalismo da teoria de caos seja uma ferramenta adequada para abordar esse tipo de problema.

Discutiremos a seguir, dentro de um nível introdutório, alguns conceitos básicos utilizados em teoria de caos na análise de sinais experimentais.

Para estudar a evolução de sistemas dinâmicos que apresentam caos, utiliza-se frequentemente relações de recorrência do tipo $x_{n+1} = f(\mu, x_n)$, onde x_n é o n -ésimo valor de x e μ é um parâmetro de controle. Estas equações, conhecidas como equações de diferença, são resolvidas numericamente por iteração, e suas soluções são em geral muito mais rápidas e mais fáceis de se obter do que as soluções das equações diferenciais originais.

Um sistema dinâmico com fluxo contínuo, dado pelo campo vetorial $\dot{\vec{x}} = f(\vec{x})$, pode ser convertido a um mapa discreto através de uma secção de Poincaré [30]. Para isto, toma-se uma hiper-superfície transversal ao fluxo (secção de Poincaré) e uma vizinhança de uma trajetória periódica que atravessa essa secção. Cada ciclo dessa trajetória, define um ponto no mapa. Como a equação diferencial que descreve o fluxo é determinística, existe para cada ponto do mapa, uma relação bem definida

entre suas coordenadas. Um mapa assim definido, é chamado de *mapa de Poincaré ou mapa de retorno*.

Os mapas unidimensionais conseguem mostrar muitas características do comportamento caótico, tais como, os mecanismos de bifurcação das soluções, sensibilidade às condições iniciais e os processos de estiramento e dobra necessários ao caos num espaço de fases finito. Tais mapas são classificados de acordo com os comportamentos que apresentam quando o parâmetro de controle é variado. Uma classe de mapas muito estudada são os mapas unimodais. Estes mapas definidos no intervalo $[0, 1]$, são monotônicos, apresentam um único máximo em $x = 1/2$ e possuem padrões de bifurcação semelhantes.

Um mapa unimodal bastante conhecido é o mapa logístico. Este mapa simples, dado pela equação de diferença

$$x_{n+1} = \mu x_n(1 - x_n) = f(\mu, x_n), x_n \in [0, 1] \quad (2.49)$$

corresponde à equação diferencial $dx/dt = \mu x(1 - x)$ que foi originalmente usada por P.F. Verhulst (1845) apud Baker e Gollup (1990) [31] para modelar a dinâmica de populações biológicas em um ambiente de alimento limitado [31].

O mapa logístico inclui-se no conjunto dos mapas unidimensionais que apresentam atratores estranhos com *dependência sensitiva às condições iniciais*; e é um protótipo para o cenário de Feigenbaum [30], onde as rotas para o caos se dão via bifurcações do tipo “flip”. Existe um grande número de evidências experimentais que aparecem no mapa logístico, além disso, alguns sistemas dissipativos com mais de uma dimensão, podem se comportar de maneira que apenas um grau de liberdade seja relevante.

O comportamento do mapa logístico depende sensivelmente do parâmetro μ , que varia de 0 a 4. Para $\mu \leq 3$ qualquer valor inicial x_n , evolue em direção a um único ponto de equilíbrio estável que se encontra na intersecção da bisettriz com $F_\mu(x) = \mu x(1 - x)$. Para $\mu = 3$, onde a derivada de $f(\mu, x)$ no ponto de equilíbrio vale -1, o equilíbrio bifurca por uma duplicação de período. A partir deste ponto, ocorre uma cascata subharmônica (*cascata flip*) que converge rapidamente para o ponto de acumulação $\mu_\infty = 3,5699\dots$, onde os pontos fixos tendem a um conjunto do tipo *Cantor* de dimensão $D = 0,5379$. Este tipo de comportamento é regido por leis de escala de caráter universal, que podem ser verificadas também experimentalmente.

Os valores de μ_n onde ocorre as bifurcações, obedecem a seguinte lei de escala:

$$\delta = \frac{\mu_n - \mu_{n-1}}{\mu_{n+1} - \mu_n} \quad (2.50)$$

Verifica-se também que as distâncias d_n , dos pontos de cruzamento da reta $x = 1/2$ com os pontos fixos do diagrama de bifurcações, até o ponto fixo mais próximo, têm razões constantes dadas por

$$-\alpha = \frac{d_n}{d_{n+1}}, \quad \alpha \gg 1. \quad (2.51)$$

Para $\mu > \mu_c = 3,5699\dots$, as regiões de comportamento caótico são interrompidas pela ocorrência de janelas de periodicidade. A maior destas janelas ocorre para $3,8284\dots < \mu < 3,8496\dots$, onde encontra-se um ciclo de período 3. É possível mostrar através de um gráfico de $F_\mu^{(3)}(x)$, que do lado esquerdo desta janela, existem 3 valores de x onde a curva é tangente à linha diagonal $x_{n+3} = x_n$. Os pontos de tangência, são os valores dos estados estacionários de x que aparecem no início da janela. Este tipo particular de transição é chamada de bifurcação tangente.

Em nosso trabalho, tivemos que fazer a aquisições de várias séries temporais para verificar a estabilidade de nosso sistema de medidas. Essas séries (obtidas através de um analisador de impedância) é um conjunto de eventos onde cada valor (x_n) do parâmetro de impedância está associado ao tempo (T_n) determinado pelo modo de operação do aparelho de medida. O parâmetro de controle é a frequência do sintetizador do aparelho.

Takens apud Nelson [30] demonstrou em 1980 que é possível reconstruir certas propriedades topológicas de um atrator a partir de uma receita simples. Vetores $\vec{\sigma}_i$ m -dimensionais são reconstruídos a partir da série temporal x_i (onde $x_i = x(t_i)$, $i = 1, N$) por meio do vetor

$$\sigma_i = x(t_i), x(t_i + p), \dots, x(t_i + (m - 1)p), \quad (2.52)$$

onde m é a chamada dimensão de imersão e p é o passo de reconstrução ("time-delay"). O método de Takens é também chamado método dos atrasos temporais.

A técnica utilizada para reconstruir um atrator estranho é fazer um gráfico bidimensional de x_n X x_{n+1} . Essa técnica pode ser generalizada num gráfico de maior dimensão. Pode-se, por exemplo, plotar x_n contra x_{n+1} contra x_{n+2} . Esse artifício ilustra o argumento de Farmer: "Quando

se pensa numa variável, a sua evolução deve ser influenciada por quaisquer outras variáveis com as quais interage. Seus valores devem estar de alguma forma, contidos na história dessa coisa. Sua marca deve, de alguma forma, estar ali.” [32].

Nas altas frequências, onde o regime é periódico, os valores X_n são regulares e o gráfico é aproximadamente um ponto. Quando a frequência diminui, o sistema pode eventualmente entrar numa bifurcação de duplicação de período, o gráfico então seria dois pontos.

O mapa logístico é necessariamente uma seção de Poincaré de fluxos com mais de duas dimensões. Assim, podemos por analogia, chamar nossos mapas x_n versus x_{n+1} de *Mapas de Retorno*, que é uma denominação também usada para designar os mapas de Poincaré.

Capítulo 3

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1 Medida do Efeito de Bordas

Para medir o fator f da Eq. 2.8, utilizamos o dispositivo mostrado na Fig. 3.1.

Figura 3.1: Arranjo experimental para medir a capacitância de um capacitor de placas paralelas com a distância entre as placas variável.

Duas placas de latão retangulares, de 3,95 X 4,00 cm, estão liga-

das a um sistema mecânico de forma a formarem um capacitor onde a distância entre as placas pode variar. Uma das placas é colada a um suporte retangular de acrílico fixo sobre uma plataforma A de $15 \times 7 \times 0,4$ cm, do mesmo material. Sobre a plataforma A duas barras, também de acrílico, são afixadas de modo a servirem de guia para que uma segunda plataforma B possa deslizar, sempre na mesma direção sobre a plataforma A . A outra placa do capacitor é colada a um suporte de acrílico que está ligado através de uma mola, a um outro suporte retangular fixo na plataforma B . Três parafusos atravessam o suporte fixo e apoiam o suporte da placa. Esses parafusos são utilizados para ajustar o paralelismo entre as placas do capacitor. À medida que giramos os parafusos a mola é esticada, e com isso o suporte da placa se mantém fixo em relação à plataforma B . Podemos então, fazendo a plataforma B deslizar de encontro ao suporte fixo em A , aproximar as duas placas condutoras entre si e, usando os três parafusos, ajustar o paralelismo entre as placas.

A distância entre as placas do capacitor pode ser obtida indiretamente medindo-se, com um paquímetro, a distância entre as extremidades direita das plataformas A e B .

A incerteza no paralelismo das placas, ocasionada pelas limitações peculiares à acuidade visual, à existência de pequenas folgas e outras imprecisões no dispositivo mecânico, pode ser estimada a partir de uma análise matemática do problema. Uma situação provável de acontecer nesse experimento é a de que em uma das extremidades a distância entre as placas seja, em média, $d - \delta$ (maior proximidade), e na extremidade oposta essa distância seja, em média, $d + \delta$ (menor proximidade). Nesse caso, a capacitância medida seria, aproximadamente

$$C = f \frac{\epsilon_0 A}{d} \left(1 + \frac{\delta^2}{3d^2}\right), \quad (3.1)$$

A demonstração desse resultado está no apêndice A.

Para que a Eq. 2.7 possa ser aplicada a capacitores reais, costuma-se usar como artifício para minimizar o efeito de bordas, um dispositivo chamado *anel de guarda* ([38]), que consiste em se isolar a parte central do capacitor de sua região periférica através de um “gap” muito estreito. Ambas as regiões são mantidas sob o mesmo potencial, como mostra a Fig 3.2.

As investigações experimentais do comportamento dielétrico de vidros

Figura 3.2: Capacitor com um gap muito estreito.

submetidos a campos elétricos de baixa frequência podem ser classificadas em dois grupos, de acordo com o método experimental utilizado:

- (a) Estudar a corrente de carga e descarga do vidro em função do tempo, e calcular a perda dielétrica em função da frequência usando expressões vistas no capítulo anterior.
- (b) Medir as características dielétricas do vidro em função da frequência, usando uma ponte de capacitância.

Para os dois casos deveremos obter o mesmo resultado.

O método que desenvolvemos para obter os dados experimentais usados em nosso trabalho foi dividido em três etapas: a) Produção do Vidro, b) Produção das Amostras e c) Medidas de parâmetros de impedância.

3.2 Produção do Vidro

Em geral, para produzirmos um vidro de boa qualidade, é necessário sabermos lidar com os vários tipos de heterogeneidades que normalmente aparecem durante a fabricação do vidro. Alguns defeitos, como bolhas, estrias ou impurezas provenientes da contaminação pelo forno ou pelo cadinho, são em muitos casos difíceis de serem evitados ou eliminados. Frequentemente nos deparamos com fatores limitantes quando tentamos eliminar algum tipo de defeito. Por exemplo, quando o líquido que produzirá o vidro fica por muito tempo no forno, obteremos um vidro com um menor número de bolhas, porém com uma maior quantidade de impurezas provenientes do próprio forno.

O resfriamento dos nossos vidros foi efetuado em fôrmas que geraram amostras aproximadamente planas. Posteriormente, esses vidros foram polidos e metalizados de forma a resultarem em capacitores de placas paralelas.

A matéria prima de nossos vidro é uma composição de Al_2O_3 (óxido de alumínio da Merck), H_3BO_3 (ácido bórico da CAAL), usado como formador do vidro, e $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$ (hidróxido de bário da CAAL), usado como modificador, nas proporções dadas pelas seguintes equações estequiométricas

$$\begin{aligned} & \frac{2}{7}(100 - x)Al_2O_3 + \frac{10}{7}(100 - x)(H_3BO_3) + x[Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O] \rightarrow \\ & \frac{2}{7}(100 - x)Al_2O_3 \cdot \frac{5}{7}(100 - x)B_2O_3 \cdot xBaO + [\frac{30}{14}(100 - x) + 9x]H_2O \end{aligned} \quad (3.3)$$

Para calcular a massa de vidro desejada, usamos o programa *borato.bas*, listado no apêndice A, e para pesar as substâncias usamos uma balança analítica.

A matéria prima foi fundida em um forno elétrico, tipo mufla, em cadinhos de alumina de forma cilíndrica, com capacidade para aproximadamente $18cm^3$ ($2,8cm$ de diâmetro e $3cm$ de altura). Como a alumina faz parte da composição de nosso vidro, nossas amostras praticamente não apresentam impurezas devidas à contaminação pelo cadinho.

3.3 Produção das Amostras

Para evitar que os efeitos que queremos observar em nossas medidas de capacitância sejam camuflados pela impedância parasita sempre presente no tipo de experimento que realizamos, devemos obter o vidro no formato adequado de forma a maximizar a capacitância do capacitor produzido com esse vidro como dielétrico.

O espaço disponível para o porta amostras, na região onde é feito o vácuo do criostato que utilizamos nas medidas em baixas temperaturas, foi o fator que limitou a área de nosso capacitor. Tentamos então maximizar a capacitância, minimizando a espessura do capacitor.

Dentro de nossas condições experimentais, o melhor formato que conseguimos para nossas amostras foi o de lâminas quadradas de $(3,0 \times 3,0)cm^2$ de área e de $0,1cm$ de espessura.

A Fig. 3.3 mostra esquematicamente a forma metálica que utilizamos para modelar nosso vidro.

Figura 3.3: Esquema da fôrma usada para modelar nossas amostras.

Quando vertemos o vidro, ou seja, quando despejamos a matéria prima em fusão sobre a fôrma metálica, parte do vidro fica presa ao cadinho, causando um desperdício de matéria prima. Para melhorar o aproveitamento e, principalmente, para aumentar a homogeneização do vidro, precisamos aquecer o forno a uma temperatura tal que a viscosidade da matéria prima em fusão seja a menor possível. Essa temperatura deverá ser superior à temperatura de transição vítrea, que para o caso do $10Al_2O_3.60B_2O_3.30BaO$ é de aproximadamente $700^{\circ}C$. Verificamos que $1100^{\circ}C$ é uma temperatura suficiente para obtermos uma viscosidade satisfatória.

Depois que o forno atinge a temperatura de 1100°C , aproximadamente, a matéria prima em fusão, é mantida a essa temperatura por mais duas horas - tempo suficiente para eliminar as bolhas. Passado esse tempo, tiramos o cadinho do forno, vertemos o vidro sobre a forma e modelamos o mesmo usando o macho da forma (modelador) (vide Fig. 3.3). Em seguida colocamos o vidro em outro forno à uma temperatura de aproximadamente 400°C , para recozimento. Depois de uma hora a essa temperatura, desligamos o forno e deixamos o vidro esfriar lentamente até a temperatura ambiente. Esse tratamento térmico foi feito para minimizar as tensões internas que costumam provocar o trincamento do vidro.

A aplanagem e polimento das amostras foram feitos de duas maneiras:

1. **Amostra A30** - manualmente com lixas 50 e 320
2. **Amostras Bx** - com lixas 200 e 400 em uma politriz.

Como resultado, obtivemos amostras de espessuras pequenas e aproximadamente uniformes.

A metalização das amostras foi feita através de dois processos:

1. **Cola de prata** - recobrimento com cola de prata e tratamento térmico à temperatura de 200°C , durante 1 hora, para a eliminação da resina da cola.
2. **Ouro** - recobrimento por "sputtering"

Medindo a capacitância desses capacitores podemos determinar a constante dielétrica das nossas amostras. Essas medidas foram feitas às temperaturas ambiente e do nitrogênio líquido. Um sistema de controle de temperatura também foi utilizado para medidas em temperaturas intermediárias.

3.4 Medidas de Parâmetros de Impedância

A espectroscopia elétrica baseada em impedancimetria é usada para estudar o comportamento dos dielétricos sob a ação do campo elétrico dependente do tempo. Medindo parâmetros tais como a capacitância e a resistência elétrica, em função da frequência, podemos obter o espectro das partes real e imaginária da constante dielétrica do material estudado

e assim fazer uma análise estrutural desse material, com base na resposta dos vários tipos de polarização ao campo elétrico aplicado.

Os dados experimentais que utilizamos para estudar as propriedades dielétricas de nosso vidro, foram obtidos através de um analisador de impedância para baixa frequência modelo 4192A da HP (atualmente *Agilent Technologies*). A conexão do 4192A com a amostra é feita por meio de acessórios que acompanham o aparelho. Alguns desses acessórios são específicos para alguns tipos de medidas, e outros servem para tornar mais conveniente a conexão do aparelho com a amostra. A interface do 4192A com o microcomputador é feita através da placa HP-IB 82341D que dispõe de uma biblioteca básica com a qual desenvolvemos um software de aquisição codificado em Visual Basic para a automatização das funções do aparelho.

Como esse aparelho mede os parâmetros selecionados com base nas partes real e imaginária da impedância, temos que ter de antemão um modelo elétrico inicial de nosso sistema físico que seja suficientemente realista. Com base nesse modelo e na curva obtida a partir dos dados fornecidos pelo equipamento podemos então fazer cálculos e simulações computacionais para então construir um modelo elétrico mais detalhado para as nossas amostras.

3.4.1 Descrição do impedancímetro

O sintetizador de frequência interno do 4192A gera sinais entre 5Hz a 13MHz , com resolução máxima de 1mHz . O nível de oscilação varia entre 5mV a $1,1\text{V}_{rms}$, com resolução de 1mV , sendo que para níveis maiores que 100mV a resolução é de 5mV . A fonte interna de tensão de polarização cc ("dc bias"), usada apenas nas medidas de impedância, opera entre $\pm 35\text{V}$ a intervalos de 10mV . Tanto a frequência como a tensão de polarização cc podem ser incrementadas ou decrementadas manual ou automaticamente. O nível de oscilação só pode ser controlado manualmente.

O número de medidas que o 4192A realiza em cada segundo depende do modo de operação selecionado:

1. NORMAL - 5 medidas por segundo
2. AVERAGE - 1 medida por segundo. Nesse caso obtemos uma maior resolução e reprodutibilidade nas medidas.

3. HIGH SPEED - 10 medidas por segundo.

O 4192A pode medir 11 parâmetros de impedância, dentro dos respectivos intervalos de valores:

1. $|Z|$ - valor absoluto da impedância ($0,1m\Omega$ a $1,2999M\Omega$);
2. $|Y|$ - valor absoluto da admitância ($1ns$ a $12,999s$);
3. θ - ângulo de fase ($-180,00^\circ$ a $+180,00^\circ$);
4. R - resistência ($0,1m\Omega$ a $1,2999M\Omega$);
5. X - reatância ($0,1m\Omega$ a $1,2999M\Omega$);
6. G - condutância ($1ns$ a $12,999s$);
7. B - susceptância ($1ns$ a $12,999s$);
8. L - indutância ($0,01mH$ a $1,000KH$);
9. C - capacitância ($0,1pF$ a $100,0mF$);
10. D - fator de dissipação ($0,0001$ a $19,999$);
11. Q - fator de qualidade ($0,1$ a $1999,9$).

A tabela 3.1 mostra as funções do 4192A que são usadas para medir parâmetros de impedância. Elas estão disponíveis no painel do 4192A na mesma disposição em que aparecem na tabela.

Uma barra entre duas funções (ex.: R/G) indica que quando a função à esquerda da barra (R) é usada, o aparelho opera no modo de circuito equivalente série, e quando a função à direita da barra (G) é usada o aparelho opera no modo de circuito equivalente paralelo. Note que quando R ou G são selecionados no painel A, X ou B , respectivamente, são automaticamente selecionados no painel B.

Em cada ciclo, o 4192A mede simultaneamente dois parâmetros, independentes e complementares, os quais representam as características resistiva e reativa da amostra. O 4192A mede a impedância

$$Z = R_s + jX \quad (3.4)$$

no modo de circuito equivalente série, e a admitância

$$Y = G + jB \quad (3.5)$$

no modo de circuito equivalente paralelo.

Os demais parâmetros podem ser obtidos a partir das eqs. 3.4 e 3.5 e das equações da tabela 3.2.

Tabela 3.1: Funções do DISPLAY A/B para medidas de impedância.

<i>Função do DISPLAY A</i>		<i>Função do DISPLAY B</i>	
$ Z $ / $ Y $	Módulo da Impedância/ Módulo da Admitância	θ (graus) θ (rad)	Ângulo de Fase em graus Ângulo de Fase em radianos
R/G	Resistência/Condutância	X/B	Reatância/Susceptância
L	Indutância	Q	Fator de Qualidade
C	Capacitância	D	Fator de Dissipação
		R/G	Resistência/Condutância

Tabela 3.2: Fórmula dos parâmetros nas medidas de impedância.

<i>Parâmetro</i>	<i>Circuito Equivalente</i>	
	Série	Paralelo
$ Z $	$\sqrt{R^2 + X^2}$	
$ Y $		$\sqrt{G^2 + B^2}$
θ	$\tan^{-1}(\frac{X}{R})$	$\tan^{-1}(\frac{B}{G})$
L	$\frac{X}{\omega}$	$\frac{-1}{\omega B}$
C	$\frac{-1}{\omega X}$	$\frac{B}{\omega}$
Q	$\frac{X}{R}$	$\frac{B}{G}$
D	$\frac{R}{X}$	$\frac{G}{B}$

$|Z|$ e $|Y|$ não dependem do modo do circuito equivalente escolhido. No entanto, quando escolhemos o modo, automaticamente escolhemos o parâmetro a ser medido ($|Z|$ ou $|Y|$). A capacitância e a indutância podem, no entanto, ser medidas nos dois modos (série ou paralelo), mas os valores de cada parâmetro são, no geral, diferentes para cada modo, dependendo do fator de perda da amostra. A tabela 3.3 mostra as fórmulas de conversão entre os modos para os parâmetros C, L, R e G.

3.4.2 Efeitos de artefato na análise de impedância

Quando medimos parâmetros de impedância com o 4192A, temos que considerar que em geral, as propriedades resistivas e reativas de qualquer

Tabela 3.3: Equações para o Fator de Dissipação.

Modo do Circuito		Fator de Dissipação	Conversão para Outros Modos
C	Série	$D = \frac{G}{\omega C_p} = \frac{1}{Q}$	$C_s = (1 + D^2)C_p, R = \frac{D^2}{1 + D^2} \cdot \frac{1}{G}$
	Paralelo	$D = \omega C_s R = \frac{1}{Q}$	$C_p = \frac{1}{1 + D^2} C_s, G = \frac{D^2}{1 + D^2} \cdot \frac{1}{R}$
L	Série	$D = \omega L_p G = \frac{1}{Q}$	$L_s = \frac{1}{1 + D^2} L_p, R = \frac{D^2}{1 + D^2} \cdot \frac{1}{G}$
	Paralelo	$D = \frac{R}{\omega L_s} = \frac{1}{Q}$	$L_p = (1 + D^2)L_s, G = \frac{D^2}{1 + D^2} \cdot \frac{1}{R}$

dispositivo elétrico não se manifestam isoladamente e que, além disso, para fazer qualquer medida elétrica são necessários bons condutores que liguem o dispositivo ao aparelho de medida. Temos portanto, que abordar nosso sistema de medida como sendo um circuito elétrico formado não só pelo componente que nos interessa medir, mas também pelos componentes auxiliares (como os fios de ligação) ou intrínsecos (como as placas do capacitor) a esse sistema, que trazem contribuições de natureza resistiva, indutiva ou capacitiva indesejáveis ao resultado da medida.

Um sistema preparado para medir capacitância pode ser representado pelo circuito RLC da Fig. 3.4, onde R é a resistência devida aos fios condutores e às placas do capacitor, L é a indutância desses fios e C a capacitância equivalente da associação em paralelo entre o capacitor a ser medido e o capacitor formado pelos fios de ligação, cuja capacitância é muito pequena, podendo ser desprezada.

Figura 3.4: Circuito RLC representando um sistema preparado para medir capacitância.

Esse circuito é descrito pelas equações:

$$Z = R - i \frac{1 - \omega^2 LC}{\omega C} \Rightarrow \quad (3.6)$$

$$\frac{1}{Z} = Y = \frac{\omega^2 RC^2}{(\omega RC)^2 + (1 - \omega^2 LC)^2} + i \frac{\omega C(1 - \omega^2 LC)}{(\omega RC)^2 + (1 - \omega^2 LC)^2}. \quad (3.7)$$

Comparando as equações 3.6 e 3.7 com as equações 3.4 e 3.5, temos

$$X = \frac{1 - \omega^2 LC}{\omega C} e \quad (3.8)$$

$$B = \frac{\omega C(1 - \omega^2 LC)}{(\omega RC)^2 + (1 - \omega^2 LC)^2}. \quad (3.9)$$

Pela tabela 3.1 a capacitância dada pelo aparelho é

$$C_s = \frac{-1}{\omega X}, \quad (3.10)$$

para o modo de circuito equivalente série, e

$$C_p = \frac{B}{\omega}, \quad (3.11)$$

para o modo de circuito equivalente paralelo.

Comparando as equações 3.10 e 3.11 com as equações 3.8 e 3.9, temos

$$C_s = \frac{C}{1 - \omega^2 LC}, \quad (3.12)$$

$$C_p = \frac{C(1 - \omega^2 LC)}{(\omega RC)^2 + (1 - \omega^2 LC)^2}. \quad (3.13)$$

Na Fig. 3.5 temos os gráficos comparativos entre a eq. 3.12 e os pontos experimentais obtidos das medidas de capacitância em um capacitor circular de placas paralelas, sem dielétrico.

Figura 3.5: Gráficos comparativos entre eq. 3.12, deduzida para o modelo mostrado na Fig. 3.4, proposto para um sistema de medidas de capacitância, e as medidas de capacitância tomadas no modo de circuito equivalente *série* em um capacitor circular de placas paralelas, sem dielétrico. O diâmetro das placas é de 1cm e o afastamento entre elas é de $1\mu\text{m}$. As placas do capacitor e os contatos da placa com o soquete são de ouro. As medidas foram feitas para três fios de diferentes comprimentos.

Como podemos observar, para medir um determinado parâmetro de impedância de nossa amostra, não basta conectá-la ao 4192A, selecionar no painel a função correspondente a esse parâmetro, executá-la e ler o resultado apresentado no display, pois esse resultado geralmente não corresponde ao valor da grandeza que realmente queremos determinar. Para extrair o “real” valor dessa grandeza, precisamos de um modelo elétrico que represente o nosso sistema de medida. Quanto melhor for esse modelo, mais precisos serão os nossos resultados.

Em um capacitor sem dielétrico, esperaríamos obter valores praticamente infinitos nas medidas de resistência, certamente fora da faixa de medida do 4192A. O que acontece na prática é que a partir de uma determinada frequência esses valores entram na faixa de medida do aparelho, diminuindo com o aumento da frequência, podendo chegar a menos que $1K\Omega$. Esse comportamento foi observado nas medidas de resistência de vários capacitores sem dielétrico utilizados em nosso trabalho, como por exemplo, o que utilizamos para construir o gráfico da Fig. 3.5. De acordo com nosso modelo, a resistência fornecida pelo 4192A não deveria depender da frequência, pois num circuito RLC a parte real da impedância é a resistência do circuito. Para entender esse comportamento, teremos que incluir em nosso modelo a impedância parasita da interface (“test fixture”) que faz a conexão do 4192A com o dispositivo que está sendo medido. Essa impedância corresponde a uma capacitância C_p que varia entre 0,01pF a 0,025pF, aproximadamente, para frequências entre 10KHz a 13MHz, como podemos observar pelo gráfico da Fig. 3.6, e pode ser lida quando nenhum dispositivo está conectado ao “test fixture”.

A Fig. 3.7 mostra um circuito mais completo para representar um sistema de medidas de capacitância, onde está incluída a impedância do “test fixture”. Neste circuito, admitimos C_p constante, desprezando os demais efeitos parasitas que o sistema possa apresentar. A parte real da impedância é dada por

$$Re[Z] = \frac{RC^2}{[C - C_p(\omega^2 LC - 1)]^2 + (\omega C_p RC)^2} + R_i \quad (3.14)$$

e a parte imaginária por

$$Im[Z] = \frac{(\omega^2 LC - 1)[C - C_i(\omega^2 LC - 1)] - (\omega RC)^2 C_i}{\omega[C - C_i(\omega^2 LC - 1)]^2 + (\omega RC_i C)^2} + \omega L_i. \quad (3.15)$$

Figura 3.6: Impedância parasita do "test fixture".

Com este modelo vemos claramente a dependência da leitura da resistência com a frequência do sintetizador do aparelho.

Figura 3.7: Circuito RLC representando um sistema para medir capacitância.

Vejamos, por exemplo, o que acontece quando construímos o gráfico da resistência em função da frequência para resistores comerciais de carvão. A Fig. 3.8 mostra que na faixa de frequência entre 5MHz e 6MHz todos os resistores apresentam um intervalo onde os valores da resistência se afastam rapidamente da faixa de medida do aparelho.

Figura 3.8: Gráfico mostrando o efeito indutivo de vários resistores comerciais de carvão na parte real da impedância dos resistores.

Esse comportamento foi identificado como uma ressonância do sistema elétrico cujo modelo está representado na Fig. 3.9, o qual pode ser descrito pelas equações

Figura 3.9: Modelo elétrico para o resistor de carvão.

$$Z = \frac{\frac{LR}{C} - \frac{R}{\omega C}(\omega L - \frac{1}{\omega C}) - i(\frac{R^2}{\omega C} + \frac{1}{\omega C})}{R^2 + (\omega L - \frac{1}{\omega C})^2}, \quad (3.16)$$

onde

$$Real[Z] = \frac{\frac{LR}{C} - \frac{R}{\omega C}(\omega L - \frac{1}{\omega C})}{R^2 + (\omega L - \frac{1}{\omega C})^2} \quad (3.17)$$

e

$$Im[Z] = \frac{-i(\frac{R^2}{\omega C} + \frac{1}{\omega C})}{R^2 + (\omega L - \frac{1}{\omega C})^2}. \quad (3.18)$$

Nas Figs. 3.10 e 3.11 temos as curvas experimental e teórica das partes real e imaginária da impedância em função da frequência para um resistor de carvão de $100K\Omega$.

Figura 3.10: Curvas experimental e teórica mostrando o comportamento da parte real da impedância em função da frequência para um resistor de carvão de $100K\Omega$. Os parâmetros utilizados no ajuste da curva teórica aos dados experimentais foram: $R = 101.41K$, $C = 2.07e^{-13}FeL = 6.512e^{-13}H$.

Figura 3.11: Curvas experimental e teórica mostrando o comportamento da parte imaginária da impedância em função da frequência para um resistor de carvão de $100K\Omega$. Os parâmetros utilizados no ajuste da curva teórica aos dados experimentais foram: $R = 101.41K$, $C = 2.07e^{-13}Fe$, $L = 6.512e^{-13}H$.

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Comportamento da constante dielétrica com a concentração de álcali

Determinamos experimentalmente (a partir dos resultados de medidas de capacitância em função da frequência do campo elétrico aplicado e dos parâmetros geométricos das amostras) a constante dielétrica dos vidros $10Al_2O_3.60B_2O_3.30BaO$ (Ax) e $\frac{2}{7}(100-x)Al_2O_3.\frac{5}{7}(100-x)B_2O_3.xBaO$ (Bx), onde x é a porcentagem molar de álcali (20%, 30% e 40%) no vidro.

4.1.1 Determinação dos Parâmetros Geométricos

Para calcular a área dos capacitores decalcamos as faces planas das amostras em duas folhas de papel sulfite, uma para cada face. Próximo aos decalques, reproduzimos a escala graduada de um paquímetro e digitalizamos as figuras com um "scanner". As imagens obtidas (arquivos *bmp*) foram editadas e lidas pelo programa *ÁREA* (apêndice H), que contando os pixels das regiões internas aos contornos das figuras determinou, com o auxílio da escala, a área A de cada capacitor. Repetimos esse procedimento 5 vezes para cada figura e calculamos a média e desvio padrão das áreas. As distâncias d são as médias de 20 medidas de espessura, feitas com um micrômetro, em 20 pontos diferentes de cada amostra. As medidas de capacitância das células vazias das amostras Bx podem ser observadas nos gráficos da Fig. 4.1.

Na Fig. 4.2 temos, para o capacitor da Fig. 3.1, o gráfico da razão entre as capacitâncias experimental e teórica em função da distância entre as placas, mostrando o efeito de bordas. Como podemos observar, quando a distância entre as placas é muito pequena, o desvio δ torna-se relativamente grande. Isto explica a dispersão observada no gráfico

Figura 4.1: Capacitâncias das células vazias (capacitores sem dielétrico) construídas com as geometrias das amostras Bx.

nas proximidades da origem. Podemos também observar nesse gráfico que para distâncias aproximadamente maiores que 1mm já não podemos desprezar o efeito de bordas.

O efeito de bordas foi determinado de duas maneiras:

1. interpolando-se a razão d/A das amostras aos pontos experimentais do gráfico da Fig. 4.2. Neste caso assumimos que o *fator efeito de bordas* independe da forma da amostra.
2. construindo-se réplicas sem dielétrico das amostras (células vazias) e calculando-se a razão entre os valores experimentais e teóricos de suas capacitâncias. As células vazias foram feitas com papel de alumínio colado sobre suportes de vidro. É possível que esses suportes, apesar de ficarem na parte externa do capacitor, contribuam

Figura 4.2: Gráfico da razão entre as capacitâncias experimental e teórica em função da distância entre as placas para um capacitor de placas de latão paralelas de dimensões 3,95 X 4,00 cm, no ar. Os valores experimentais de capacitância foram medidos à frequência de 100 KHz

para aumentar a capacitância, devido à polarização do vidro perto das bordas do capacitor. Com isso o *efeito de bordas* medido deve ser maior do que o produzido apenas pela concentração extra de cargas nas bordas.

Para verificar a validade do primeiro método teríamos que estudar a variação do efeito de bordas com a forma do capacitor. Esse estudo é bastante trabalhoso e foge do escopo de nosso trabalho. Comparando os dois métodos através da tabela 4.1 podemos observar que ambos apresentam resultados muito próximos. Isso sugere que nossa hipótese sobre a dependência do efeito de bordas com a razão d/A é razoável, pelo menos para as dimensões de nossas amostras.

O aumento da capacitância provocado pelo desvio em relação ao paralelismo entre as placas do capacitor foi determinado teoricamente pela Eq. 3.1, onde δ é o desvio padrão em relação ao valor médio da distância d entre as placas.

4.1.2 Determinação de ϵ'

A tabela 4.1 mostra as dimensões e valores de capacitância, teóricos e experimentais, dos capacitores com e sem dielétrico, bem como os respectivos valores experimentais da constante dielétrica ϵ' .

Tabela 4.1: Parâmetros geométricos e capacitâncias experimental e teórica dos capacitores com e sem dielétrico, utilizados na determinação das constantes dielétricas do vidro em três diferentes concentrações.

Amostra	Parâmetros Geométricos		Capacitâncias		Const. Dielétrica	
A30(30%)	Área(cm^2)	$2,70 \pm 0,03$	C_0 teor.	$4,8 \pm 0,2$	ϵ' teor.	$4,3 \pm 0,2$
	Espessura(mm)	$(8,7 \pm 0,4)10^{-1}$	$C_{exp.}$	$20,77 \pm 0,05$		
	$d/A(100/cm)$	$(322 \pm 15)10^{-2}$				
	Efeito de Borda	$1,76 \pm 0,02$				
	Paralelismo	$1,0007046285$				
B20a(20%)	Área(cm^2)	$6,12 \pm 0,06$	C_0 teor.	$9,4 \pm 0,3$	ϵ' teor.	$(489 \pm 16)10^{-2}$
	Espessura(mm)	$(7,5 \pm 0,2)10^{-1}$	C_0 exp.	$10,5 \pm 0,5$	ϵ' exp.	$4,4 \pm 0,2$
	$d/A(100/cm)$	$1,23 \pm 0,03$	$C_{exp.}$	$45,95 \pm 0,05$		
	Efeito de Borda	$1,30 \pm 0,03$				
	Paralelismo	$1,000237037$				
B20b(20%)	Área(cm^2)	$3,98 \pm 0,02$	C_0 teor.	$7,0 \pm 0,2$	ϵ' teor.	$(447 \pm 13)10^{-2}$
	Espessura(mm)	$(7,5 \pm 0,2)10^{-1}$	$C_{exp.}$	$31,32 \pm 0,05$		
	$d/A(100/cm)$	$1,88 \pm 0,05$				
	Efeito de Borda	$1,483 \pm 0,011$				
	Paralelismo	$1,000237037$				
B30(30%)	Área(cm^2)	$3,82 \pm 0,05$	C_0 teor.	$(88 \pm 16)10^{-1}$	ϵ' teor.	6 ± 1
	Espessura(mm)	$(5,5 \pm 0,7)10^{-1}$	C_0 exp.	$8,2 \pm 0,5$	ϵ' exp.	$6,1 \pm 0,4$
	$d/A(100/cm)$	$1,44 \pm 0,18$	$C_{exp.}$	$50,13 \pm 0,05$		
	Efeito de Borda	$1,42 \pm 0,18$				
	Paralelismo	$1,005399449$				
B40(40%)	Área(cm^2)	$2,69 \pm 0,04$	C_0 teor.	$5,5 \pm 0,6$	ϵ' teor.	$5,5 \pm 0,6$
	Espessura(mm)	$(7,2 \pm 0,6)10^{-1}$	C_0 exp.	$5,6 \pm 0,5$	ϵ' exp.	$5,4 \pm 0,5$
	$d/A(100/cm)$	$(268 \pm 23)10^{-2}$	$C_{exp.}$	$30,11 \pm 0,05$		
	Efeito de Borda	$1,66 \pm 0,13$				
	Paralelismo	$1,002314814$				

A amostra B20a possuía uma trinca que se formou durante o polimento do vidro. Como a constante dielétrica desse vidro apresentou um comportamento anômalo (vide secção 4.2.2) após ser exposta a radiação X, quebramos a amostra na posição da trinca e com um dos pedaços construímos a amostra B20b. Após ter sido irradiada, a amostra B20a foi submetida a um tratamento térmico para a eliminação dos BOHC's, o que provocou a difusão do ouro para dentro do vidro. Lixamos então

a amostra B20b e depositamos novamente ouro em suas superfícies. Observamos que apesar dos parâmetros geométricos (forma e área) da amostra B20b serem bem diferentes dos da amostra B20a, as constantes dielétricas das duas amostras possuem valores muito próximos, mostrando que nosso método de medida é bastante satisfatório.

O gráfico da Fig. 4.3 mostra o comportamento da constante dielétrica ϵ' dos vidros A30 e Bx em função da frequência do campo elétrico aplicado e da composição do vidro.

Figura 4.3: Dependência de ϵ' com a concentração de álcali para os vidros Bx e comparação com a curva do vidro A30, onde a relação entre as concentrações de H_3BO_3 e Al_2O_3 foi alterada. Todas as medidas foram feitas à temperatura de $(24,0 \pm 0,2)^\circ C$.

Como podemos observar, a curva com decaimento mais acentuado é

a do vidro B20, o que nos leva a crer que abaixo de uma dada concentração de álcali o vidro passa por mudanças estruturais que resultam no surgimento de dipolos elétricos lentos, ou seja, com tempos de relaxação longos.

4.2 Efeito da radiação ionizante sobre o vidro aluminoborato de bário

Estudamos o efeito da radiação X nas propriedades elétricas dos vidros boratos através da comparação entre os espectros (obtidos por análise de impedância) de amostras submetidas ou não ao efeito da radiação ionizante. Algumas amostras de vidros silicatos também foram estudadas.

4.2.1 Análise dos efeitos de artefato

A contribuição dos BOHC's à polarização do vidro aluminoborato de bário foi estudada no vidro do tipo A30 antes do polimento. A amostra, em forma de disco com $(2,52 \pm 0,02)cm^2$ de área e $(1,25 \pm 0,04)cm$ de espessura, foi metalizada com cola de prata nas faces superior e inferior. Irradiamos a amostra com raio X (150Kv-5mA) durante 1,5 horas, à temperatura ambiente. Em seguida foram feitas 4 medidas da capacitância em função da frequência, no intervalo entre 70Hz a 13MHz. Para eliminar os centros de buracos, expusemos o vidro à temperatura de 400°C durante meia hora. Fizemos então 3 medidas para o vidro sem os BOHC's, calculamos a média e desvio padrão para os dois casos e comparamos os resultados através das curvas representadas na Fig. 4.4.

Como podemos observar, o efeito do raio X sobre a amostra produziu, um sensível aumento na capacitância, o qual se mostra mais acentuado à medida que avançamos para as frequências mais altas. Para interpretar corretamente esse resultado, temos que considerar as possíveis fontes de erro e os artefatos que tendem a mascarar os efeitos que realmente queremos observar.

Figura 4.4: Efeito da radiação X na capacitância da amostra A30 sem polimento e com a presença da resina da cola de prata. As duas curvas são médias de 4 aquisições para a amostra irradiada e de 3 aquisições para a amostra não irradiada. O desvio padrão da média é de $0,2\text{ pF}$. Todas as medidas foram feitas à temperatura de $(24,0 \pm 0,2)^{\circ}\text{C}$.

Antes de realizarmos qualquer medida, onde um ou mais parâmetros devem ser controlados, é importante observarmos a estabilidade dessa medida com relação ao tempo. Através desse procedimento podemos detectar, minimizar ou até mesmo eliminar os vários tipos de perturbações, tais como as deficiências de qualidade e tipo dos contatos elétricos, comprimento dos condutores, processo de recobrimento, etc, que quase sempre estão presentes em nossas medidas. A Fig. 4.5 mostra a curva de estabilidade da capacitância de nossa amostra para a frequência de 100KHz.

Figura 4.5: Curva de estabilidade do capacitor mostrado na Fig. 4.4. A aquisição foi feita à temperatura ambiente, na frequência de 100KHz.

Como podemos observar, a variação temporal dessa medida é, em uma hora, de aproximadamente 0,3%. O tempo de cada aquisição entre 10Hz-13MHz, no modo AVERAGE, com passo de frequência inicial de 1Hz (o qual é multiplicado por 10 quando muda de década) é de aproximadamente 10 min. Para o tipo de flutuação que estamos considerando, esse tempo corresponde a uma incerteza inferior a 0,05%, podendo ser desprezada.

Irregularidades nas superfícies metálicas do capacitor produzem valores de capacitância sensivelmente maiores que aqueles obtidos no caso de superfícies lisas. Superfícies rugosas possuem áreas superiores às aquelas que aparentam ter. Por outro lado, o campo elétrico dentro do capacitor só pode ser considerado uniforme se as cargas do capacitor estiverem distribuídas sobre superfícies planas. Caso contrário, a direção do campo elétrico nos pontos próximos às superfícies carregadas varia de acordo com a direção do elemento de superfície em cada ponto, produzindo no interior do dielétrico um campo resultante não uniforme e de menor intensidade com relação ao do capacitor de placas planas. É importante notar que, nesse caso, a análise do efeito da polarização do dielétrico na densidade superficial de cargas do capacitor é bem mais complexo do que a que fizemos na seção 2.4, pois os dipolos orientados pelo campo elétrico aplicado não se cancelam no interior do dielétrico.

Um dos efeitos mais interessantes produzidos por essas superfícies irregulares é o que podemos observar através do comportamento mostrado no gráfico da Fig. 4.6.

Figura 4.6: Espectro de um capacitor de vidro aluminoborato de bário (amostra A30 antes do polimento) não irradiado mostrando a dispersão da capacitância nas frequências inferiores a 1KHz, aproximadamente. A aquisição foi feita à temperatura ambiente.

Para as frequências mais baixas (até 1KHz, aproximadamente) o sistema comporta-se de forma bastante descontínua, com os pontos experimentais distribuídos caoticamente em torno de um valor médio com uma amplitude que cai exponencialmente com o aumento da frequência. Esse comportamento poderia ser atribuído à presença de dipolos elétricos com diferentes tempos de relaxação. Sabemos no entanto, que nosso vidro é um material bastante homogêneo, o que nos leva a crer que as flutuações observadas nas baixas frequências devem-se principalmente à falta de sincronismo entre o campo elétrico aplicado e a resposta dos elétrons livres dessas superfícies irregulares. Como consequência, temos nas placas do capacitor uma redistribuição fractal e aperiódica de cargas elétricas que também se reflete nas orientações das moléculas polares que estão próximas às superfícies carregadas do capacitor. Para verificar experimentalmente nossa hipótese, construímos um capacitor de placas paralelas, sem dielétrico, utilizando como matéria-prima apenas dois pedaços amassados de papel de alumínio. A Fig. 4.7 mostra, para esse capacitor, o espectro da capacitância em função da frequência.

Figura 4.7: Gráfico mostrando o efeito produzido por irregularidades nas superfícies de um capacitor de placas de alumínio tendo o ar como dielétrico. A aquisição foi feita à temperatura ambiente.

Como podemos observar, para as frequências inferiores a 10KHz, aproximadamente, esse capacitor apresenta o mesmo tipo de dispersão observada nos capacitores com dielétrico.

É importante notar que as imperfeições na superfície do vidro implicam que cada face do capacitor, possui no geral, áreas diferentes. Com isso a capacitância C_0 (célula vazia) desse capacitor dependerá do valor instantâneo do campo elétrico aplicado, ou seja, quando a direção do campo elétrico aplicado for tal que a superfície de maior área esteja com o máximo número de elétrons, teremos uma capacitância maior do que a que teríamos se esses elétrons estivessem na superfície de menor

área. Por outro lado, temos também nessas superfícies indutâncias cujo comportamento dependerá das velocidades instantâneas dessas cargas. Esses efeitos de superfície explicam a dispersão observada em baixas frequências entre os máximos e mínimos que limitam a envoltória da curva.

Para verificar experimentalmente as hipóteses acima propostas, lixamos a amostra até obtermos superfícies aproximadamente lisas, metalizamos essas superfícies com cola de prata e repetimos as medidas de capacitância feitas anteriormente. O gráfico da Fig. 4.8 mostra, como estávamos esperando, que as flutuações observadas na Fig. 4.4 foram em grande parte eliminadas e que apesar de termos reduzido bastante a espessura do vidro, a capacitância do novo capacitor diminuiu sensivelmente.

A relaxação observada nas curvas das Figs. 4.4 e 4.8 é atribuída em grande parte à resina da cola de prata que utilizamos para recobrir as superfícies do vidro e que não foi eliminada por meio de tratamento térmico. Com isso, medimos a capacitância de um sistema composto de diferentes distribuições capacitivas e resistivas de voltagens, e o que observamos na realidade foi o efeito Maxwell-Wagner.

Submetendo a amostra a um tratamento térmico para a evaporação da resina da cola, o espectro da capacitância em função da frequência que obtemos para essa amostra é o que podemos observar na Fig. 4.9.

Um outro efeito de artefato, presente nas curvas da Fig. 4.4 é o gradiente que observamos na capacitância quando as frequências se aproximam de 13MHz (acima de 7, aproximadamente, na escala logarítmica). Esse efeito, de acordo com o modelo proposto na secção 3.4.2, trata-se do início de um pico de ressonância em nosso sistema de medidas devido às resistências e indutâncias dos condutores que ligam a amostra ao aparelho de medida.

Ao repetirmos várias vezes a mesma aquisição, geralmente não conseguimos reproduzir os mesmos resultados, pois pequenas alterações nas condições das amostras, devidas ao manuseio, ou variações no posicionamento dos contatos com relação ao “test fixture” tendem a comprometer a reprodutibilidade dos resultados. Esse tipo de erro pode, no entanto, ser desprezado se tomarmos os devidos cuidados.

Comparando as Figs. 4.4 e 4.8 vemos que a presença da resina da cola de prata na superfície do vidro altera significativamente a capacitância da amostra. Com isso, não podemos afirmar com total segurança que a

Figura 4.8: Comportamento da constante dielétrica do vidro aluminoborato de bário com as superfícies lixadas. Todas as medidas foram feitas à temperatura de $(24,0 \pm 0,2)^{\circ}\text{C}$.

diferença observada no comportamento das curvas da Fig. 4.4 deve-se apenas ao efeito da radiação X sobre o vidro, pois pequenas variações na quantidade de cola de prata sobre a superfície do vidro (que neste caso provavelmente aconteceu) podem alterar os resultados das medidas de capacitância.

A medida que os efeitos acima discutidos foram aos poucos sendo identificados e controlados, a análise de nossos dados antigos foram aprimoradas e novas medidas foram realizadas visando sempre isolar o efeito da radiação X sobre as propriedades elétricas de nossos vidros.

Para estudar esse efeito realizamos uma grande quantidade de medidas a temperaturas ambiente e do nitrogênio líquido, utilizando vários tipos de arranjos experimentais. Um controlador de temperatura também

Figura 4.9: Comportamento da constante dielétrica do vidro aluminoborato de bário com as superfícies lixadas. Após o recobrimento das superfícies com cola de prata a amostra foi submetida a tratamento térmico para a evaporação da resina da cola. Todas as medidas foram feitas à temperatura de $(24,0 \pm 0,2)^{\circ}\text{C}$.

foi utilizado nas medidas em temperaturas intermediárias. Os resultados obtidos mostram sempre uma tendência de aumento da capacitância de nossas amostras quando irradiadas com doses suficientes para induzir centros de cor visíveis a olho nu.

4.2.2 Medidas à Temperatura Ambiente

Nas medidas feitas à temperatura ambiente, as amostras irradiadas apresentam valores de capacitância ligeiramente superiores aos das amostras não irradiadas. Os gráficos das Figs. 4.10 a 4.11 mostram o efeito da radiação X nas constantes dielétricas das amostras B20b e A30, respectivamente.

Figura 4.10: Efeito do raio X na constante dielétrica da amostra B20b. Irradiamos a amostra com 150KV-5mA durante 2,5 horas. As medidas foram feitas à temperatura ambiente.

A Fig. 4.12 é o diagrama de Cole-Cole para a amostra B20b. Essa forma de representação não será mais utilizada ao longo de nosso trabalho, pois nossas amostras, às temperaturas em que foram estudadas, são materiais isolantes que não constituem sistemas de Debye, sendo difíceis

Figura 4.11: Efeito do raio X na constante dielétrica da amostra A30. Irradiamos a amostra com 150KV-5mA durante 2,5 horas. As medidas foram feitas à temperatura ambiente.

de serem estudadas segundo essa forma de representação.

Figura 4.12: Diagrama de Cole-Cole mostrando o efeito do raio X na constante dielétrica da amostra B20b. Irradiamos a amostra com 150KV-5mA durante 2,5 horas. As medidas foram feitas à temperatura ambiente.

Através das Figs. 4.10 e 4.11 podemos observar que a diferença entre as curvas da amostra irradiada e não irradiada é geralmente mais acentuada nas frequências mais baixas, indicando que os dipolos elétricos induzidos por irradiação são dipolos lentos, com tempo de relaxação longo.

A constante dielétrica da amostra B20a apresentou, após ter sido irradiada com raio X durante 2,5 horas, um comportamento anômalo que desapareceu depois que submetemos essa amostra a uma temperatura de 400°C durante uma hora. A Fig. 4.13 é um gráfico comparativo entre as constantes dielétricas antes e depois da irradiação; e a Fig. 4.14 mostra a reversibilidade do processo de “aniquilação” de dipolos depois que a amostra B20a foi submetida a tratamento térmico.

Por causa da difusão de uma parte do filme de ouro para dentro do vidro, algumas regiões da superfície da amostra ficaram sem recobrimento, provocando uma queda na capacitância da amostra. A relaxação observada no comportamento da curva da amostra não irradiada foi, no entanto, restabelecida com o tratamento térmico.

Como não conseguimos explicar esse comportamento resolvemos repetir as medidas com uma nova amostra do mesmo vidro para constatar se o fenômeno era ou não reproduzível. Preparamos então a amostra B20b a partir de um dos pedaços da amostra B20a. A principal diferença entre as duas amostras é que a amostra B20b não possui nenhuma trinca.

A radiação X sobre a amostra B20b não apresentou o efeito de “aniquilação” de dipolos que observamos na curva da amostra B20a (vide Fig. 4.13), mas sim, o esperado efeito de aumento da constante dielétrica para as frequências mais baixas (até 100KHz, aproximadamente). (vide Fig. 4.10).

A ação da radiação X sobre as propriedades dielétricas dos vidros tipo B30 e B40 é bem menor que para as outros vidros estudados, como podemos observar através dos gráficos das Figs. 4.15 e 4.16.

Observamos, também, o efeito da radiação X em uma amostra feita a partir de uma lâmina de vidro silicato, através da comparação entre três espectros de capacitância da amostra. O primeiro e o segundo espectros foram obtidos, respectivamente, antes e depois da amostra ter sido irradiada com raio X. A amostra foi irradiada em duas etapas, dentro das seguintes condições de irradiação: a primeira com 250KV-5mA durante uma hora e a segunda com 300KV-5mA durante uma hora. O terceiro

Figura 4.13: Efeito da radiação X na constante dielétrica da amostra B20a. Depois de irradiada, a constante dielétrica da amostra B20a apresenta, para as frequências inferiores a 10 KHz, aproximadamente, um comportamento anômalo. As duas aquisições de dados foram feitas à temperatura ambiente.

espectro foi obtido depois que a amostra foi submetida a tratamento térmico feito a 100°C durante uma hora.

A Fig. 4.17 mostra que os resultados obtidos estão de acordo com o esperado sobre o comportamento dos dipolos induzidos por radiação.

Depois do tratamento térmico alguns centros de buracos ainda estão presentes no vidro, os quais são responsáveis pelos valores superiores de capacitância que a amostra, nessas condições, apresenta em relação aos da amostra não irradiada.

Figura 4.14: Gráfico mostrando a reversibilidade do processo de “aniquilação” de dipolos pela radiação ionizante. As duas aquisições foram feitas à temperatura ambiente.

Figura 4.15: Efeito da radiação X sobre as propriedades dielétricas do vidro B30 . Irradiamos a amostra com 150KV-5mA durante duas horas. As medidas foram feitas à temperatura ambiente.

Figura 4.16: Efeito da radiação X sobre as propriedades dielétricas do vidro B40 . Irradiamos a amostra com 150KV-5mA durante duas horas. As medidas foram feitas à temperatura ambiente.

Figura 4.17: Efeito da radiação X sobre as propriedades dielétricas de uma amostra de vidro silicato. A amostra foi irradiada em duas etapas, dentro das seguintes condições de irradiação: a primeira com 250KV-5mA durante uma hora e a segunda com 300KV-5mA durante uma hora. As medidas foram feitas à temperatura ambiente.

4.2.3 Medidas à Temperatura do Nitrogênio Líquido

As medidas em baixas temperaturas foram realizadas durante a irradiação da amostra.

Para obedecer as normas de segurança em proteção radiológica, o analisador de impedância e o microcomputador tiveram que ser operados fora da sala de Raio X. Com isso tivemos que utilizar fios de aproximadamente 5 metros de comprimento para fazer a ligação da amostra ao aparelho de medida, o que muito contribuiu para os efeitos de artefato sempre presentes nesse tipo de medida. A alta indutância dos fios produzem ressonâncias que tornam inviável qualquer tipo de análise em determinadas faixas de frequência. As medidas em baixas frequências, que são as de maior interesse, também ficaram prejudicadas pelo ruído experimental. Tivemos então que restringir nossas análises a intervalos de frequência menores.

Os gráficos das Figs. 4.18 e 4.19 mostram, para a temperatura do nitrogênio líquido, o comportamento da capacitância da amostra A30 em função da frequência do campo elétrico aplicado e da dose de radiação na amostra.

Figura 4.18: Efeito da radiação X sobre as propriedades dielétricas do vidro A30 . Irradiamos a amostra com 150KV-5mA durante 4,5 horas. As medidas foram feitas à temperatura do nitrogênio líquido.

Figura 4.19: Efeito da radiação X sobre as propriedades dielétricas do vidro A30 entre 10 e 40KHz. Irradiamos a amostra com 150KV-5mA durante 4,5 horas. As medidas foram feitas à temperatura do nitrogênio líquido.

Mais uma vez pudemos observar que o efeito da radiação ionizante em vidros boratos se manifesta através do aumento da capacitância da amostra em função da dose de irradiação à qual foi submetida. Esse efeito, apesar de pequeno, é mensurável e reproduzível, podendo ser de grande utilidade na descrição dos mecanismos de recombinação entre cargas elétricas e na elaboração de modelos estruturais para esses vidros.

O vidro silicato estudado na secção 4.2.2 foi também estudado à temperatura do nitrogênio líquido. A Fig. 4.20 mostra, para esse vidro, o comportamento da capacitância em função da frequência e da dose de irradiação sobre a amostra. A primeira dose de raio X foi de 250KV-5mA aplicada durante uma hora e a segunda foi de 300KV-5mA aplicada durante uma hora adicional.

Figura 4.20: Gráfico da capacitância em função da frequência do campo elétrico aplicado para um vidro silicato submetido a duas diferentes doses de radiação X. As medidas foram feitas à temperatura do nitrogênio líquido

Capítulo 5

CONCLUSÕES

Os resultados que obtivemos por análise de impedância mostram que os centros intrínsecos induzidos por raio X nas amostras A30 e B20b de vidros boratos formam dipolos elétricos cuja resposta ao campo elétrico dependente do tempo é mais intensa nas frequências inferiores a 100KHz, aproximadamente. Nas demais amostras esse efeito é mais difícil de ser observado.

Os principais centros intrínsecos induzidos pela radiação ionizante em vidros boratos são os BEC's e os BOHC's. Como vimos, esses centros já foram bastante estudados e possuem atualmente uma descrição bem estabelecida. Outros centros também importantes são aqueles formados pelas impurezas Fe^{2+} e Fe^{3+} e por pontes de hidrogênio e hidroxilas.

À temperatura ambiente, 90% dos BEC's, aproximadamente, já foram eliminados [18]. Os elétrons capturados pelos orbitais dos sítios de vacâncias de oxigênio, duplamente ocupados (não paramagnéticos), foram também eliminados com os BEC's às temperaturas mais baixas. Por outro lado, os elétrons capturados pelos íons Fe^{3+} são responsáveis pela luminescência avermelhada que observamos na mesma faixa de temperaturas onde desaparece o BOHC [20]. Com isso, a contribuição dipolar mais importante para a constante dielétrica do vidro B20b irradiado deve-se então a presença de dipolos formados por um BOHC e um cátion que previamente capturou um elétron, sendo o exemplo mais provável o dipolo ($[Fe^{2+}]^-$, $BOHC^+$). Comportamento análogo também foi observado no vidro silicato (vide Fig. 4.17), onde o aumento da capacitância persiste após tratamento térmico à temperatura de 100°C. Neste trabalho obtivemos, pela primeira vez, a comprovação experimental da natureza dipolar da interação entre esses dois tipos de centros intrínsecos.

À temperatura do nitrogênio líquido os dipolos têm um menor número

de graus de liberdade, o que dificulta sua resposta às oscilações do campo elétrico aplicado. Como os BEC's só são estáveis às baixas temperaturas, sua contribuição para a constante dielétrica não pode então ser observada por análise de impedância devido ao congelamento dos graus de liberdade do movimento de rotação e libração dos dipolos elétricos envolvidos. Para estudar a interação dipolar entre os BEC's e BOHC's, teremos então que utilizar uma técnica insensível a esse tipo de dificuldade, como por exemplo, a técnica de Corrente de Despolarização Termicamente Estimulada (CDTE) [43].

Para as frequências mais baixas a constante dielétrica apresenta um comportamento não linear que normalmente recebe a conotação de ruído. O tratamento mais adequado para caracterizar esse tipo de dinâmica é a aplicação dos métodos experimentais e do formalismo da teoria de caos. Para isso, precisamos controlar a rugosidade das superfícies das amostras e obter, para cada padrão de rugosidade, séries temporais longas, onde a frequência do campo elétrico aplicado seja o parâmetro de controle.

Os resultados experimentais mostram que à temperatura ambiente a metodologia utilizada pode nos fornecer informações importantes sobre a natureza dos dipolos induzidos por irradiação.

Apêndice A

Efeito de uma pequena perturbação no alinhamento das placas de um capacitor de placas paralelas

A Fig.A.1 mostra um capacitor de placas paralelas onde uma das placas (1) está no plano xy e a outra (2) a uma distância d desse plano. A placa 2 sofre uma pequena rotação θ em torno do eixo principal de inércia paralelo ao eixo x .

Figura A.1: Capacitor de placas paralelas onde uma das placas está ligeiramente inclinada em relação a outra.

Como a capacitância do condensador de placas paralelas (desprezando o efeito de bordas) é dada pela equação

$$C = \frac{\epsilon_0 A}{d}, \quad (\text{A.1})$$

o correspondente valor, para o capacitor de área infinitesimal $a(dy)$ é igual a

$$dC = \frac{\epsilon_0 a(dy)}{z(y)}, \quad (\text{A.2})$$

onde a é a largura da placa. Temos, também,

$$\tan \theta = \frac{2\delta}{l} = \frac{z - d + \delta}{y} \Leftrightarrow z = y \frac{2\delta}{l} + d - \delta. \quad (\text{A.3})$$

Substituindo esse último resultado na Eq. A.2, obtemos

$$dC = \frac{\epsilon_0 a(dy)}{(d - \delta + y \frac{2\delta}{l})}. \quad (\text{A.4})$$

Como no equilíbrio o potencial em cada placa do capacitor é constante, os segmentos dC formam uma associação de capacitores em paralelo. Portanto, para calcularmos a capacitância do condensador representado pela Fig. A.1, basta integramos a Eq. A.4. Logo,

$$C = \epsilon_0 a \int_0^l \frac{dy}{d - \delta + \frac{2\delta}{l}y}. \quad (\text{A.5})$$

Fazendo a substituição de variáveis,

$$u = d - \delta + \frac{2\delta}{l}y \quad (\text{A.6})$$

$$\Rightarrow du = \frac{2\delta}{l}dy \Rightarrow dy = \frac{l}{2\delta}du \quad (\text{A.7})$$

e a Eq. A.5 fica

$$C = \epsilon_0 a \frac{l}{2\delta} \int_{d-\delta}^{d+\delta} \frac{du}{u} \quad (\text{A.8})$$

$$= \epsilon_0 a \frac{l}{2\delta} \ln u \Big|_{d-\delta}^{d+\delta} \quad (\text{A.9})$$

$$= \epsilon_0 a \frac{l}{2\delta} [\ln(d + \delta) - \ln(d - \delta)] \quad (\text{A.10})$$

$$= \epsilon_0 a \frac{l}{2\delta} [\ln d(1 + \frac{\delta}{d}) - \ln d(1 - \frac{\delta}{d})] \quad (\text{A.11})$$

$$= \epsilon_0 a \frac{l}{2\delta} [\ln(1 + \frac{\delta}{d}) - \ln(1 - \frac{\delta}{d})]. \quad (\text{A.12})$$

Como $\delta < d$, podemos substituir as expansões

$$\ln\left(1 + \frac{\delta}{d}\right) = \frac{\delta}{d} - \frac{1}{2} \frac{\delta^2}{d^2} + \frac{1}{3} \frac{\delta^3}{d^3} \dots \quad (\text{A.13})$$

e

$$\ln\left(1 - \frac{\delta}{d}\right) = -\frac{\delta}{d} - \frac{1}{2} \frac{\delta^2}{d^2} - \frac{1}{3} \frac{\delta^3}{d^3} \dots \quad (\text{A.14})$$

na Eq. A.12 e escrever

$$C = \frac{a}{4\pi} \frac{l}{2\delta} \left[2 \frac{\delta}{d} + \frac{2}{3} \frac{\delta^3}{d^3} + \dots \right] \quad (\text{A.15})$$

$$= \frac{\epsilon_0 a l}{d} \left[1 + \frac{\delta^2}{3d^2} + \dots \right]. \quad (\text{A.16})$$

Como $\delta \ll d$, podemos usar a aproximação

$$C \approx \frac{\epsilon_0 A}{d} \left(1 + \frac{\delta^2}{3d^2} \right). \quad (\text{A.17})$$

Apêndice B

Parâmetros de Impedância X Frequência

```
Private Sub CO_Click()  
    Calc.Show  
End Sub
```

```
Private Sub Command1_Click()  
    Dim status As Long  
    Dim defrm As Long  
    Dim vi As Long  
    Dim strRes As String * 200  
    Dim c As Double  
    Dim f As Double  
    Dim pi As Double  
    Dim D As Double  
    Dim TimeAnt  
    Dim mede As Boolean  
  
    On Error GoTo ErrorHandler  
  
    pi = 3.14159265359  
    fi = Val(f1.Text)  
    ff = Val(f2.Text)  
    fp = Val(f3.Text)  
    bi = Val(b1.Text)  
    bf = Val(b2.Text)  
    bp = Val(b3.Text)  
    Open "c:\vbvisa\dados\" + NomeArq.Text + "1.txt" For Output As #1  
    Open "c:\vbvisa\dados\" + NomeArq.Text + "2.txt" For Output As #2  
    status = viOpenDefaultRM(defrm)  
    If (status < VI_SUCCESS) Then GoTo VisaErrorHandler  
    status = viOpen(defrm, "GPIB0::9::INSTR", VI_NULL, VI_NULL, vi)  
    If (status < VI_SUCCESS) Then GoTo VisaErrorHandler  
    Item = TipoMed.ListIndex  
    mede = True
```

```

Select Case Item
  Case 0
    a$ = "*A1"
  Case 1
    a$ = "*A2"
  Case 2
    a$ = "*A3"
  Case 3
    a$ = "*A4"
    status = viVPrintf(vi, "*B3" + Chr$(10), 0)
    'c = (3.14159265359 * (0.5 * (10 ^ (-2))) ^ 2 / (10.53245 * (10 ^ (-6)))) * (1
End Select
status = viVPrintf(vi, a$ + Chr$(10), 0)
Item = Modo.ListIndex
Select Case Item
  Case 0
    status = viVPrintf(vi, "*C1" + Chr$(10), 0)
  Case 1
    status = viVPrintf(vi, "*C2" + Chr$(10), 0)
  Case 2
    status = viVPrintf(vi, "*C3" + Chr$(10), 0)
End Select
If Average.Value = 1 Then
  status = viVPrintf(vi, "*V1" + Chr$(10), 0)
Else
  status = viVPrintf(vi, "*V0" + Chr$(10), 0)
End If
If HSpeed.Value = 1 Then
  status = viVPrintf(vi, "*H1" + Chr$(10), 0)
Else
  status = viVPrintf(vi, "*H0" + Chr$(10), 0)
End If
If LogSweep.Value = 1 Then
  status = viVPrintf(vi, "*G1" + Chr$(10), 0)
Else
  status = viVPrintf(vi, "*G0" + Chr$(10), 0)
End If
status = viVPrintf(vi, "*TF" + f1.Text + "EN" + Chr$(10), 0)
status = viVPrintf(vi, "*PF" + f2.Text + "EN" + Chr$(10), 0)
status = viVPrintf(vi, "*SF" + f3.Text + "EN" + Chr$(10), 0)
status = viVPrintf(vi, "*OL" + OL.Text + "EN" + Chr$(10), 0)
fpasso = Val(f3.Text)
For j = bi To bf Step bp
  status = viVPrintf(vi, "*BI" + Str$(j) + "EN" + Chr$(10), 0)
  For i = 1 To 10
    status = viVScanf(vi, "%t", strRes)
  Next
  status = viVPrintf(vi, "*TF" + f1.Text + "EN" + Chr$(10), 0)
  status = viVPrintf(vi, "*PF" + f2.Text + "EN" + Chr$(10), 0)
  status = viVPrintf(vi, "*SF" + f3.Text + "EN" + Chr$(10), 0)

```

```

status = viVPrintf(vi, "*W1" + Chr$(10), 0)
status = viVPrintf(vi, "*W2" + Chr$(10), 0)
status = viVPrintf(vi, "*W0" + Chr$(10), 0)
status = viVPrintf(vi, "*F1" + Chr$(10), 0)
status = viVPrintf(vi, "*EX" + Chr$(10), 0)
fa = fi
mede = True
TimeAnt = Time
While fa < ff
  If mede Then
    status = viVScanf(vi, "%t", strRes)
    If a$ = "*A4" Then
      X1$ = Mid$(strRes, 5, 11)
      b$ = Str$(Val(X1$))
    Else
      b$ = Mid$(strRes, 5, 11)
    End If
    f = 1000 * Val(Mid$(strRes, 34, 10))
    Print #1, Str$(f) + "    " + b$
    b$ = Mid$(strRes, 21, 11)
    If (Val(b$) > 0) And (a$ = "*A4") Then
      D = Val(b$) / (2 * pi * f * Val(X1$))
      X2$ = Str$((D ^ 2) / ((1 + D ^ 2) * Val(b$)))
      Print #2, Str$(f) + "    " + Str$(D) + "    " + X2$
    Else
      Print #2, Str$(f) + "    " + b$
    End If
    fa = Val(Mid$(strRes, 34, 10))
    For i = 1 To 4
      If fa > 10 ^ (i - 1) - fp And fa < 10 ^ (i - 1) + fp And fa < ff Then
        fp = 9 * (10 ^ (i - 1)) * fpasso
        status = viVPrintf(vi, "*SF" + Str$(fp) + "EN" + Chr$(10), 0)
      End If
    Next
    status = viVPrintf(vi, "*W2" + Chr$(10), 0)
    status = viVPrintf(vi, "*EX" + Chr$(10), 0)
  End If
  lx$ = "1:" + Right$("00" + dt.Text, 2) + ":00 PM"
  If (Time - TimeAnt) > CDate(lx$) - #1:00:00 PM# Then
    mede = True
    TimeAnt = Time
  Else
    If dt.Text <> "" Then
      mede = False
    End If
  End If
Wend
Next
Call viClose(defrm)
Close #1

```

```
Close #2
GoTo Fim

ErrorHandler:
MsgBox "*** Error : " + Error$, MB_ICON_EXCLAMATION
End

VisaErrorHandler:
Dim strVisaErr As String * 200
Call viStatusDesc(defrm, status, strVisaErr)
MsgBox "*** Error : " + strVisaErr
End

Fim:
End Sub

Private Sub Command2_Click()

End Sub

Private Sub Form_Load()
TipoMed.ListIndex = 0
Modo.ListIndex = 0
End Sub

Private Sub sai_Click()
End
End Sub

Private Sub Timer1_Timer()

End Sub

Private Sub Timer_Timer()
mede = True
End Sub
```

Apêndice C

Configuração do hardware utilizado para executar o programa de aquisição e tratamento de dados

1. Motherboard padrão ATX para processador de 266MHz
2. Processador de 266MHz, com cache de 512KB e performance igual ou superior a do Pentium II (iCOMP Index 2.0 = 303)
3. Memória RAM de 128MB (60 ns)
4. Placa de vídeo de 4MB VRAM ou superior
5. Disco Rígido de 3.1GB padrão IDE (5200rpm, com tempo de acesso de 10ms)
6. Disco flexível de 3.5" e 1.44MB
7. Teclado Ergonômico de 106 teclas
8. Mouse com resolução dinâmica mínima de 400dpi
9. Multimídia 16X, compatível c/SoundBlast, placa de som, caixas amplificadoras, fone de ouvido, microfone pedestal e títulos (drive de CDRom padrão IDE)
10. Monitor de 17", tela plana, digital, dot pit 0.26mm, resolução máxima de 1600X1280 @ 66Hz em modo não entrelaçado
11. Software Windows 95

Apêndice D

Parâmetros de Impedância X Tempo

```
Dim tempo As Double
Dim status As Long
Dim defrm As Long
Dim vi As Long
Dim strRes As String * 200
Private Sub Command1_Click()
    On Error GoTo ErrorHandler

    Open "c:\vbvisa\dados\" + NomeArq.Text + "1.txt" For Output As #1
    Open "c:\vbvisa\dados\" + NomeArq.Text + "2.txt" For Output As #2
    status = viOpenDefaultRM(defrm)
    If (status < VI_SUCCESS) Then GoTo VisaErrorHandler
    status = viOpen(defrm, "GPIB0::9::INSTR", VI_NULL, VI_NULL, vi)
    If (status < VI_SUCCESS) Then GoTo VisaErrorHandler
    Item = TipoMed.ListIndex
    Select Case Item
        Case 0
            a$ = "*A1"
        Case 1
            a$ = "*A2"
        Case 2
            a$ = "*A3"
        Case 3
            a$ = "*A4"
    End Select
    status = viVPrintf(vi, a$ + Chr$(10), 0)
    If Average.Value = 1 Then
        status = viVPrintf(vi, "*V1" + Chr$(10), 0)
    Else
        status = viVPrintf(vi, "*V0" + Chr$(10), 0)
    End If
    If HSpeed.Value = 1 Then
        status = viVPrintf(vi, "*H1" + Chr$(10), 0)
    Else
```



```
        status = viVPrintf(vi, "*H0" + Chr$(10), 0)
    End If
    status = viVPrintf(vi, "*W0" + Chr$(10), 0)
    status = viVPrintf(vi, "*F1" + Chr$(10), 0)
    status = viVPrintf(vi, "*EX" + Chr$(10), 0)
    Timer1.Enabled = True
    tempo = 0
    GoTo Fim

ErrorHandler:
    MsgBox "*** Error : " + Error$, MB_ICON_EXCLAMATION
    End

VisaErrorHandler:
    Dim strVisaErr As String * 200
    Call viStatusDesc(defrm, status, strVisaErr)
    MsgBox "*** Error : " + strVisaErr
    End

Fim:
End Sub

Private Sub sai_Click()
    Call viClose(defrm)
    Close #1
    Close #2
    End
End Sub

Private Sub Timer1_Timer()
    status = viVScanf(vi, "%t", strRes)
    tempo = tempo + 1 / 12
    Print #1, Mid$(strRes, 5, 11) + "    " + Str$(tempo)
    Print #2, Mid$(strRes, 21, 11) + "    " + Str$(tempo)
End Sub
```

Apêndice E

Cálculo de κ' e κ''

```
Private Sub Argan_Click()  
    Dim Freq As Double  
    Dim C1 As Double  
    Dim C2 As Double  
    Dim G1 As Double  
    Dim G2 As Double  
    Dim epsilon11 As Double  
    Dim epsilon12 As Double  
    Dim epsilon21 As Double  
    Dim epsilon22 As Double  
  
    Dim lixo As Double  
    pi = 3.14159265359  
  
    Open "c:\vbvisa\dados\" + InputArq.Text + ".txt" For Input As #1  
    Open "c:\vbvisa\dados\" + InputArq3.Text + ".txt" For Input As #2  
    Open "c:\vbvisa\dados\" + OutputArq.Text + ".txt" For Output As #3  
    Open "c:\vbvisa\dados\" + OutputArq2.Text + ".txt" For Output As #4  
    Open "c:\vbvisa\dados\" + OutputArq3.Text + ".txt" For Output As #5  
  
    Do While Not EOF(1)  
        Input #1, Freq, C1, lixo  
        Input #2, Freq, G1, lixo  
        epsilon11 = (C1 * 10 / 8.854)  
        epsilon21 = 10 * G1 / (2 * pi * Freq * 8.854 * (10 ^ (-12)))  
        Print #3, Str$(Freq) + " " + Str$(epsilon11)  
        Print #4, Str$(Freq) + " " + Str$(epsilon21)  
        Print #5, Str$(epsilon11) + " " + Str$(epsilon21)  
    Loop  
  
    Close #1  
    Close #2  
    Close #3  
    Close #4  
    Close #5  
End Sub
```

```
Private Sub ArganRel_Click()
    Dim Freq As Double
    Dim C1 As Double
    Dim C2 As Double
    Dim G1 As Double
    Dim G2 As Double
    Dim epsilon11 As Double
    Dim epsilon12 As Double
    Dim epsilon21 As Double
    Dim epsilon22 As Double

    Dim lixo As Double
    pi = 3.14159265359

    Open "c:\vbvisa\dados\" + InputArq.Text + ".txt" For Input As #1
    Open "c:\vbvisa\dados\" + InputArq2.Text + ".txt" For Input As #2
    Open "c:\vbvisa\dados\" + InputArq3.Text + ".txt" For Input As #3
    Open "c:\vbvisa\dados\" + InputArq4.Text + ".txt" For Input As #4
    Open "c:\vbvisa\dados\" + OutputArq.Text + ".txt" For Output As #5
    Open "c:\vbvisa\dados\" + OutputArq2.Text + ".txt" For Output As #6
    Open "c:\vbvisa\dados\" + OutputArq3.Text + ".txt" For Output As #7

    Do While Not EOF(1)
        Input #1, Freq, C1, lixo
        Input #2, Freq, C2, lixo
        Input #3, Freq, G1, lixo
        Input #4, Freq, G2, lixo
        epsilon11 = (C1 * 10 / 8.854)
        epsilon12 = (C2 * 10 / 8.854)
        epsilon21 = 10 * G1 / (2 * pi * Freq * 8.854 * (10 ^ (-12)))
        epsilon22 = 10 * G2 / (2 * pi * Freq * 8.854 * (10 ^ (-12)))
        Print #5, Str$(Freq) + " " + Str$(epsilon12 - epsilon11)
        Print #6, Str$(Freq) + " " + Str$(epsilon22 - epsilon21)
        Print #7, Str$(epsilon12 - epsilon11) + " " + Str$(epsilon22 - epsilon21)
    Loop

    Close #1
    Close #2
    Close #3
    Close #4
    Close #5
    Close #6
    Close #7
End Sub

Private Sub Command1_Click()

End Sub
```

```
Private Sub eps_Click()
```

```
    Dim Freq As Double
    Dim C1 As Double
    Dim C2 As Double
    Dim G1 As Double
    Dim G2 As Double
    Dim C0 As Double
    Dim d0 As Double
    Dim d1 As Double
    Dim d2 As Double
    Dim K As Double
    Dim epsilon1 As Double
    Dim epsilon2a As Double
    Dim epsilon2b As Double
```

```
    Dim lixo As Double
    pi = 3.14159265359
```

```
    Open "c:\vbvisa\dados\" + InputArq.Text + ".txt" For Input As #1
    Open "c:\vbvisa\dados\" + InputArq2.Text + ".txt" For Input As #2
    Open "c:\vbvisa\dados\" + InputArq3.Text + ".txt" For Input As #3
    Open "c:\vbvisa\dados\" + InputArq4.Text + ".txt" For Input As #4
    Open "c:\vbvisa\dados\" + OutputArq.Text + ".dat" For Output As #5
```

```
    C0 = 5.0028E-13
    d0 = 10.702
    d1 = 13
    d2 = 13.5
    K = 1.2885E-12
```

```
    Do While Not EOF(1)
```

```
        Input #1, Freq, C1, lixo
        Input #2, Freq, C2, lixo
        Input #3, Freq, G1, lixo
        Input #4, Freq, G2, lixo
        C1 = C1
        C2 = C2
        G1 = G1
        G2 = G2
```

```
        epsilon1 = ((C1 - C0) * ((d1 - d0) ^ 2) - (C2 - C0) * ((d2 - d0) ^ 2)) / ((d1 - d2))
        epsilon2a = ((d1 - 2 * d0) * G1) / (2 * pi * Freq * K)
        'epsilon2b = ((d2 - 2 * d0) * G2) / (2 * pi * Freq * K)
```

```
        Print #5, Str$(Freq) + "    " + Str$(epsilon1) + "    " + Str$(epsilon2a)
    Loop
```

```
    Close #1
    Close #2
    Close #3
    Close #4
```

```
Close #5
End Sub
```

```
Private Sub eps2l_Click()
```

```
Dim Freq As Double
Dim G As Double
Dim lixo As Double
pi = 3.14159265359
```

```
Open "c:\vbvisa\dados\" + InputArq.Text + ".txt" For Input As #1
Open "c:\vbvisa\dados\" + OutputArq.Text + ".txt" For Output As #2
```

```
Do While Not EOF(1)
```

```
Input #1, Freq, G, lixo
```

```
Print #2, Str$(Freq) + " " + Str$(10 * G / (2 * pi * Freq * 8.854 * (10
```

```
Loop
```

```
Close #1
```

```
Close #2
```

```
End Sub
```

```
Private Sub eps1_Click()
```

```
Dim Freq As Double
Dim C As Double
Dim lixo As Double
```

```
Open "c:\vbvisa\dados\" + InputArq.Text + ".txt" For Input As #1
```

```
Open "c:\vbvisa\dados\" + OutputArq.Text + ".dat" For Output As #2
```

```
Do While Not EOF(1)
```

```
Input #1, Freq, C, lixo
```

```
Print #2, Str$(Freq) + " " + Str$(C * 10 * (10 ^ 12) / 8.854)
```

```
Loop
```

```
Close #1
```

```
Close #2
```

```
End Sub
```


Apêndice F

Simulação do Circuito RLC

```
Private Sub Command1_Click()  
    Dim r As Double  
    Dim c As Double  
    Dim f As Double  
    Dim a As String  
    Dim passo As Long  
    Dim pi As Double  
  
    pi = 3.14159265359  
    r = 0.425  
    l = 5.263 * (10 ^ (-6))  
    cs = 50 * (10 ^ (-12))  
    Open "c:\vbvisa\dados\" + NomeArq.Text + ".txt" For Output As #1  
    passo = 1  
    f = 1  
    Do  
        If (f >= 100) And (f < 1000) Then passo = 10  
        If (f >= 1000) And (f < 10000) Then passo = 100  
        If (f >= 10000) And (f < 100000) Then passo = 1000  
        If (f >= 100000) And (f < 13000000) Then passo = 10000  
        c = (cs * (1 - ((2 * pi * f) ^ 2) * l * cs)) / (((2 * pi * f * r * cs) ^ 2) + ((1 -  
        'c = cs / (1 - ((2 * pi * f) ^ 2) * l * cs)  
        a = Str$(c)  
        'For j = 1 To Len(z)  
        '    If Mid(a, j, 1) = "." Then  
        '        Mid(a, j, 1) = ","  
        '    End If  
        'Next  
        Print #1, Str$(f) + "          " + a  
        f = f + passo  
    Loop Until f >= 13000000  
    Close #1  
End Sub
```


Apêndice G

O Programa BORATO.BAS

```
' C\alculo estequiom\etrico para a produ\c\~ao do vidro Alumino Borato
' de B\ario (10Al2O3.6OB2O3.3OBaO)
' A rea\c\~ao qu\{i}mica para produzir o vidro \e dada pela equacao:
' 10(Al2O3) + 120(H3BO3) + 30[Ba(OH)2.8H2O] -> 10Al2O3.6OB2O3.3OBaO + 450H2O
```

```
' Vari\aveis usadas no programa (as massas est\~ao em gramas):
' mVidro      : massa desejada do vidro
' mH          : massa do hidrog\enio
' mAl         : massa do alum\{i}nio
' mB          : massa do boro
' mO          : massa do oxig\enio
' mBa        : massa do B\ario
' m1molMist   : massa da mat\eria prima para produzir um mol do
'              vidro
' m1molAgua   : massa da \agua liberada durante a fabrica\c\~ao
'              de um mol do vidro
' m1molVidro  : massa de um mol do vidro
' mOxidoAl1mol : massa do \oxido de alum\{i}nio para produzir um mol
'              do vidro
' mAcidoB1mol  : massa do \acido b\orico para produzir um mol do
'              vidro
' mHidroxidoB1mol : massa do hidr\oxido do b\ario hidratado para
'              produzir um mol do vidro
' mOxidoAlmVidro : massa do \oxido de alum\{i}nio para produzir mVidro
'              do vidro
' mAcidoBmVidro : massa do \acido b\orico para produzir mVidro do
'              vidro
' mHidroxidoBamVidro : massa do hidr\oxido do b\ario hidratado para
'              produzir mVidro do vidro
```

```
CLS ' Limpa a tela
```

```
mH = 1.008
mAl = 26.98
mB = 10.81
mO = 15.994
```

```

mBa = 137.3
INPUT "Entre com a massa do vidro (em gramas) que voc deseja produzir ", mVidro

' Massas para produzir um mol de vidro:
' a) Massa da Mistura:
    m1molMist = (20 * mAl + 690 * mO + 900 * mH + 120 * mB + 30 * mBa) / 100
' b) Massa da \ 'Agua:
    m1molAgua = (450 * 15.994 + 900 * 1.008) / 100
' c) Massa do Vidro:
    m1molVidro = m1molMist - m1molAgua

PRINT " Clculo estequiometrico para a produo do vidro Alumino Borato de Brio "
PRINT "                                     (10Al2O3.60B2O3.30BaO)"
PRINT
PRINT "Para produzir 1 mol do vidro temos:"
PRINT "   Massa da matria prima necessaria ="; STR$(m1molMist); "g"
PRINT "   Massa da gua liberada              ="; STR$(m1molAgua); "g"
PRINT "   Massa do vidro produzido            ="; STR$(m1molVidro); "g"

' Massa da mat\ 'eria prima para produzir mVidro do vidro
mMatPrimmVidro = mVidro * m1molMist / m1molVidro
PRINT
PRINT "Massa da matria prima para produzir"; STR$(mVidro); "g do vidro          ="; S
Perc = mVidro / m1molVidro
PRINT "Percentual em relao a massa para produzir 1 mol do vidro ="; STR$(Perc); "%"

' Contribui\c\c\~ao de cada subst\~ancia na produ\c\c\~ao de 1 mol do vidro
' a) \ 'Oxido de alum\ 'i}nio:
    mOxidoAl1mol = (20 * 26.98 + 30 * 15.994) / 100
' b) \ 'Acido b\ 'orico:
    mAcidoB1mol = (360 * 1.008 + 120 * 10.81 + 360 * 15.994) / 100
' c) \ 'Oxido de b\ 'ario:
    mHidroxidoBa1mol = (30 * 137.3 + 60 * 15.994 + 60 * 1.008 + 480 * 1.008 + 240 * 1

' Contribui\c\c\~ao de cada subst\~ancia na produ\c\c\~ao de mVidro do vidro
' a) \ 'Oxido de alum\ 'i}nio:
    mOxidoAlmVidro = Perc * mOxidoAl1mol
' b) \ 'Acido b\ 'orico:
    mAcidoBmVidro = Perc * mAcidoB1mol
' c) \ 'Oxido de b\ 'ario:
    mHidroxidoBamVidro = Perc * mHidroxidoBa1mol

PRINT
PRINT "Contribuo de cada substncia na produo de 1 mol de vidro:"
PRINT "a) Al2O3:      "; STR$(mOxidoAl1mol); "g"
PRINT "b) H3BO3:      "; STR$(mAcidoB1mol); "g"
PRINT "c) BaOH28H2O:   "; STR$(mHidroxidoBa1mol); "g"

PRINT
PRINT "Contribuo de cada substncia na produo de"; STR$(mVidro); "g"; " de vidro:"

```

```
PRINT "a) Al2O3:      "; STR$(mOxidoAlmVidro); "g"
```

```
PRINT "b) H3BO3:      "; STR$(mAcidoBmVidro); "g"
```

```
PRINT "c) BaOH28H2O: "; STR$(mHidroxidoBamVidro); "g"
```

```
PRINT
```

```
PRINT "Massa da matria prima para produzir" + STR$(mVidro); "g" + " de vidro:"; STR$(m
```

Apêndice H

O Programa AREA.PAS

```
unit area;

interface

uses
  SysUtils, WinTypes, WinProcs, Messages, Classes, Graphics, Controls,
  Forms, Dialogs, ExtCtrls, Buttons, StdCtrls, ToCtrl, Menus, Balloon,
  UConv, UDir;

type
  TFormArea = class(TForm)
    ODIagens: TOpenDialog;
    Panel1: TPanel;
    SBOpen: TSpeedButton;
    SBSair: TSpeedButton;
    SBZoomIn: TSpeedButton;
    SBZoomOut: TSpeedButton;
    CBZoom: TComboBox;
    MainMenu1: TMainMenu;
    Arquivol: TMenuItem;
    Abrir1: TMenuItem;
    Sair1: TMenuItem;
    MOpcoes: TMemo;
    Imagem1: TMenuItem;
    Ampliar1: TMenuItem;
    Reduzir1: TMenuItem;
    BalloonHint1: TBalloonHint;
    PanelHint: TPanel;
    Definirescala1: TMenuItem;
    Calcularrea1: TMenuItem;
    Limpar1: TMenuItem;
    Opes1: TMenuItem;
    Cores1: TMenuItem;
    GBAreas: TGroupBox;
    Label1: TLabel;
```

```
AreaMarcada: TLabel;
Label2: TLabel;
AreaTotal: TLabel;
LabelUnid1: TLabel;
LabelUnid2: TLabel;
Label5: TLabel;
Label6: TLabel;
Label7: TLabel;
AreaRelativa: TLabel;
Imagem: TImage;
BckImagem: TImage;
SBCalc: TSpeedButton;
ImLimpa: TImage;
CBUn: TComboBox;
Cordareamarcada1: TMenuItem;
CD: TColorDialog;
Mover1: TMenuItem;
MDir: TMemo;
Editar1: TMenuItem;
MainMenu2: TMainMenu;
SBPoligono: TSpeedButton;
PopupMenu1: TPopupMenu;
MainMenu3: TMainMenu;
PopupMenu2: TPopupMenu;
SBArea: TSpeedButton;
procedure SBOpenClick(Sender: TObject);
procedure ImagemMouseDown(Sender: TObject; Button: TMouseButton;
    Shift: TShiftState; X, Y: Integer);
procedure SBSairClick(Sender: TObject);
procedure SBZoomInClick(Sender: TObject);
procedure SBZoomOutClick(Sender: TObject);
procedure FormCreate(Sender: TObject);
procedure Definirescala1Click(Sender: TObject);
procedure Calcularrea1Click(Sender: TObject);
procedure Limpar1Click(Sender: TObject);
procedure SBCalcClick(Sender: TObject);
procedure CBUnChange(Sender: TObject);
procedure FormActivate(Sender: TObject);
procedure Cores1Click(Sender: TObject);
procedure Cordareamarcada1Click(Sender: TObject);
procedure GBAreasMouseMove(Sender: TObject; Shift: TShiftState; X,
    Y: Integer);
procedure GBAreasMouseDown(Sender: TObject; Button: TMouseButton;
    Shift: TShiftState; X, Y: Integer);
procedure GBAreasMouseUp(Sender: TObject; Button: TMouseButton;
    Shift: TShiftState; X, Y: Integer);
procedure ImagemMouseMove(Sender: TObject; Shift: TShiftState; X,
    Y: Integer);
procedure ImagemMouseUp(Sender: TObject; Button: TMouseButton;
    Shift: TShiftState; X, Y: Integer);
```

```

    procedure Mover1Click(Sender: TObject);
    procedure FormClick(Sender: TObject);
    procedure ImagemClick(Sender: TObject);
    procedure Editar1Click(Sender: TObject);
    procedure SBPoligonoClick(Sender: TObject);
    procedure SBAreaClick(Sender: TObject);
private
    { Private declarations }
public
    { Public declarations }
    Procedure DisplayHint(Sender: TObject);
end;

var
    FormArea: TFormArea;
    Escala, FatorConv, ZoomFator: Real;
    OriginalWidth, OriginalHeight: Integer;
    x1, y1, x2, y2, XOld, YOld: integer;
    S, dS: LongInt;
    Unid: string;
    CorArea, CorEscala: TColor;
    Mover, Gambi: boolean;
    TipoCalc: byte;

implementation

{$R *.DFM}

procedure ReCalc;
begin
    if S > 0 then with FormArea do begin
        LabelUnid1.Caption := Unid;
        LabelUnid2.Caption := Unid;
        AreaTotal.Caption := FormatFloat('#,##0.00', S * sqr(FatorConv * Escala));
        if SBArea.Down then begin
            Label1.Caption := 'rea marcada: ';
            Label6.Caption := '2';
            AreaMarcada.Caption := FormatFloat('#,##0.00', dS * sqr(FatorConv * Escala));
        end
        else begin
            Label1.Caption := 'Distncia: ';
            Label6.Caption := '';
            AreaMarcada.Caption := FormatFloat('#,##0.00', dS * (FatorConv * Escala));
        end;
        AreaRelativa.Caption := FormatFloat('#,##0.00', 100 * (dS / S)) + ' %';
        GBAreas.Visible := True
    end
end;

Function NewFator(Fator: Real; EZoomIn: boolean): Real;

```

```

var
  Item: string;
begin
  with FormArea do begin
    Item := CBZoom.Items[CBZoom.ItemIndex];
    if EZoomIn then
      NewFator := Fator * (1 + (StrToInt(copy(Item, 1, length(Item) - 1)) / 100))
    else
      NewFator := Fator / (1 + (StrToInt(copy(Item, 1, length(Item) - 1)) / 100))
    end
  end;

procedure ZoomImagem(EZoomIn: boolean);
begin
  with FormArea do with Imagem do begin
    ZoomFator := NewFator(ZoomFator, EZoomIn);
    AutoSize := False;
    Stretch := True;
    Width := Trunc(ZoomFator * OriginalWidth);
    Height := Trunc(ZoomFator * OriginalHeight)
  end
end;

procedure TFormArea.SBOpenClick(Sender: TObject);
begin
  ZoomFator := 1;
  with Imagem do begin
    AutoSize := True;
    Stretch := False;
    If ODImagens.Execute then begin
      SBCalc.Down := False;
      x1 := -1;
      Editar1.Checked := True;
      Definirescala1.Checked := False;
      Calculararea1.Checked := False;
      PanelHint.Visible := True;
      GBAreas.Visible := False;
      Picture.LoadFromFile(ODImagens.FileName);
      ImLimpa.Picture := Picture;
      BckImagem.Picture := Picture
    end;
    OriginalWidth := Width;
    OriginalHeight := Height
  end
end;

procedure TFormArea.ImagemMouseDown(Sender: TObject; Button: TMouseButton;
  Shift: TShiftState; X, Y: Integer);
var
  cor          : TColor;

```



```

i, j, k, p1, p2 :integer;
a, b, l          : real;
begin
  Mover := True;
  if not Mover1.Checked then begin
    S := 0;
    dS := 0;
    with Imagem do if not Editar1.Checked then
      if Definirescala1.Checked then begin
        if x1 = -1 then begin
          x1 := Trunc(X / ZoomFator);
          y1 := Trunc(Y / ZoomFator);
        end
        else begin
          x2 := Trunc(X / ZoomFator);
          y2 := Trunc(Y / ZoomFator);
          a := x2 - x1 + 1; b := y2 - y1 + 1;
          if a = 1 then a := 0; if b = 1 then b := 0;
          if (a = 0) and (b = 0) then a := 1;
          l := sqrt(sqr(a) + sqr(b));
          AutoSize := True;
          ZoomFator := 1;
          Stretch := False;
          Limpar1Click(Sender);
          Canvas.Pen.Color := CorEscala;
          Canvas.MoveTo(x1, y1);
          Canvas.LineTo(x2, y2);
          with Converte do begin
            ShowModal;
            if ActiveControl = BBOk then begin
              if Valor.Text = '' then
                Escala := 1
              else
                Escala := StrToFloat(Valor.Text) / 1;
            end
          end
          case CBUndade.ItemIndex of
            0: Escala := Escala * 1000;
            2: Escala := Escala * 0.01;
            3: Escala := Escala * 0.001;
            4: Escala := Escala * 0.000001;
          end
        end
      end
    end
  end
end
else if SBCalc.Down then begin
  X := Trunc(X / ZoomFator);
  Y := Trunc(Y / ZoomFator);
  Width := OriginalWidth;
  Height := OriginalHeight;
  AutoSize := True;

```

```

ZoomFator := 1;
cor := canvas.pixels[X, Y];
Stretch := False;
for i := 0 to Width - 1 do begin
  p1 := 0;
  for j := 0 to Height - 1 do begin
    case TipoCalc of
      0: begin
        inc(S);
        if (Canvas.Pixels[i, j] = cor) then begin
          Canvas.Pixels[i, j] := CorArea;
          inc(dS)
        end
      end;
      1: begin
        inc(S);
        if (Canvas.Pixels[i, j] = CorArea) then
          if p1 = 0 then begin
            p1 := j;
            p2 := j;
          end
        else
          p2 := j;
        end;
      end;
    end;
    if (TipoCalc = 1) and (p1 > 0) then
      for k := p1 to p2 do begin
        Canvas.Pixels[i, k] := CorArea;
        inc(dS);
      end;
    end;
    ReCalc
  end
end;

procedure TFormArea.SBSairClick(Sender: TObject);
begin
  {with MDir do with Lines do begin
    Clear;
    Add(DirProg);
    SaveToFile('OptDir.txt')
  end;}
  with MOpcoes do begin
    Clear;
    with Lines do begin
      Add(ODImagens.FileName);
      Add(IntToStr(CBZoom.ItemIndex));
      Add(Converta.Valor.Text);
    end;
  end;
end;

```

```
        Add(IntToStr(Convert.CBUnidade.ItemIndex));
        Add(FloatToStr(Escala));
        Add(FloatToStr(FatorConv));
        Add(IntToStr(CBUn.ItemIndex));
        Add(IntToStr(CorEscala));
        Add(IntToStr(CorArea));
        SaveToFile('opcoes.txt')
    end
end;
Close
end;

procedure TFormArea.SBZoomInClick(Sender: TObject);
begin
    PanelHint.Visible := False;
    GBAreas.Visible := False;
    if Definirescala1.Checked then
        x1 := -1;
    ZoomImagem(True)
end;

procedure TFormArea.SBZoomOutClick(Sender: TObject);
begin
    GBAreas.Visible := False;
    if Definirescala1.Checked then
        x1 := -1;
    ZoomImagem(False)
end;

Procedure TFormArea.DisplayHint(Sender: TObject);
begin
    if Application.Hint = 'Abre arquivo' then
        PanelHint.Caption := 'Abre arquivo de imagem tipo BitMap'
    else if Application.Hint = 'Amplia imagem' then
        PanelHint.Caption := 'Ampliao de ' + CBZoom.Text
    else if Application.Hint = 'Reduz imagem' then
        PanelHint.Caption := 'Reduo de ' + CBZoom.Text
    else
        PanelHint.Caption := Application.Hint
end;

procedure TFormArea.FormCreate(Sender: TObject);
var
    s: string;
begin
    {MDir.Lines.LoadFromFile('OptDir.text');
    DirProg := MDir.Lines[0];
    Diretorio.EDir.Text := DirProg;}
    with MOpcoes do begin
        Clear;
```

```

Lines.LoadFromFile('opcoes.txt');
s := Lines[0];
if s <> '' then
  Imagem.Picture.LoadFromFile(s);
ODImagens.FileName := s;
s := Lines[1];
if s <> '' then
  CBZoom.ItemIndex := StrToInt(s);
Escala := StrToFloat(Lines[4]);
FatorConv := StrToFloat(Lines[5]);
CBUn.ItemIndex := StrToInt(Lines[6]);
Unid := CBUn.Items[CBUn.ItemIndex];
CorEscala := StrToInt(Lines[7]);
CorArea := StrToInt(Lines[8]);
Visible := False
end;
with Imagem do begin
  BckImagem.Picture := Picture;
  ImLimpa.Picture := Picture;
  OriginalWidth := Width;
  OriginalHeight := Height
end;
MDir.Visible := False;
ZoomFator := 1;
BckImagem.Visible := False;
GBAreas.Visible := False;
x1 := -1;
TipoCalc := 0;
Application.OnHint := DisplayHint
end;

procedure TFormArea.Definirescala1Click(Sender: TObject);
begin
  x1 := -1;
  Mover1.Checked := False;
  SBCalc.Down := False;
  Definirescala1.Checked := True;
  Calcularrea1.Checked := False;
  Editar1.Checked := False;
end;

procedure TFormArea.Calcularrea1Click(Sender: TObject);
begin
  Mover1.Checked := False;
  SBCalc.Font.Color := ClBlack;
  TipoCalc := 0;
  if Editar1.Checked then
    TipoCalc := 1;
  Calcularrea1.Checked := True;
  Definirescala1.Checked := False;

```

```
    Editar1.Checked := False;
end;

procedure TFormArea.Limpar1Click(Sender: TObject);
begin
    PanelHint.Visible := True;
    with Imagem do begin
        if not DefinirEscala1.Checked then
            x1 := -1;
        Width := OriginalWidth;
        Height := OriginalHeight;
        GBAreas.Visible := False;
        Picture := BckImagem.Picture
    end
end;

procedure TFormArea.SBCalcClick(Sender: TObject);
begin
    GBAreas.Visible := False;
    Mover1.Checked := False;
    if SBCalc.Down then begin
        { Limpar1Click(Sender); }
        Calcularrea1.Checked := True;
        Definirescala1.Checked := False;
        TipoCalc := 0;
        if Editar1.Checked then
            TipoCalc := 1;
        Editar1.Checked := False;
    end
    else
        Calcularrea1.Checked := False;
end;

procedure TFormArea.CBUnChange(Sender: TObject);
begin
    Unid := CBUn.Items[CBUn.ItemIndex];
    Case CBUn.ItemIndex of
        0: FatorConv := 0.001;
        1: FatorConv := 1;
        2: FatorConv := 100;
        3: FatorConv := 1000;
        4: FatorConv := 1000000
    end;
    ReCalc
end;

procedure TFormArea.FormActivate(Sender: TObject);
begin
    with Converte do with MOpcoes do begin
        Valor.Text := Lines[2];
```

INSTITUTO DE FÍSICA
Serviço de Biblioteca e Informação
Tombo: 3539
ex. 1

```
        CBUndade.ItemIndex := StrToInt(Lines[3])
    end
end;

procedure TFormArea.Cores1Click(Sender: TObject);
begin
    if CD.Execute then
        CorEscala := CD.Color
    end;
end;

procedure TFormArea.Cordareamarcada1Click(Sender: TObject);
begin
    if CD.Execute then
        CorArea := CD.Color
    end;
end;

procedure TFormArea.GBAreasMouseMove(Sender: TObject; Shift: TShiftState; X,
    Y: Integer);
begin
    Gambi := not Gambi;
    if Gambi then begin
        XOld := X;
        YOld := Y
    end;
    if Mover then with GBAreas do begin
        Left := Left + X - XOld;
        Top := Top + Y - YOld
    end
end;

procedure TFormArea.GBAreasMouseDown(Sender: TObject; Button: TMouseButton;
    Shift: TShiftState; X, Y: Integer);
begin
    Mover := True
end;

procedure TFormArea.GBAreasMouseUp(Sender: TObject; Button: TMouseButton;
    Shift: TShiftState; X, Y: Integer);
begin
    Mover := False
end;

procedure TFormArea.ImagemMouseMove(Sender: TObject; Shift: TShiftState; X,
    Y: Integer);
var
    FirstPoint: boolean;
begin
    Gambi := not Gambi;
    if Gambi then begin
        XOld := X;
```

```
    YOld := Y
end;
if Mover1.Checked and Mover then with Imagem do begin
    Left := Left + X - XOld;
    Top := Top + Y - YOld
end
else if Mover and Editar1.Checked then with Imagem do with Canvas do begin
    if x1 = -1 then
        FirstPoint := true
    else
        FirstPoint := False;
    x1 := Trunc(XOld / ZoomFator);
    y1 := Trunc(YOld / ZoomFator);
    if SBPoligono.Down then begin
        Imagem.Canvas.Pen.Color := CorArea;
        if FirstPoint then
            MoveTo(x1, y1)
        else
            LineTo(x1, y1);
        end else
            Pixels[x1, y1] := CorArea;
    end;
end;

procedure TFormArea.ImagemMouseUp(Sender: TObject; Button: TMouseButton;
    Shift: TShiftState; X, Y: Integer);
begin
    Mover := False
end;

procedure TFormArea.Mover1Click(Sender: TObject);
begin
    with Mover1 do
        Checked := not Checked
end;

procedure TFormArea.FormClick(Sender: TObject);
begin
    Mover1.Checked := False
end;

procedure TFormArea.ImagemClick(Sender: TObject);
var
    FirstPoint: boolean;
begin
    if Editar1.Checked then with Imagem do with Canvas do begin
        if x1 = -1 then
            FirstPoint := true
        else
            FirstPoint := False;
```

```
x1 := Trunc(XOld / ZoomFator);
y1 := Trunc(YOld / ZoomFator);
if SBPoligono.Down then begin
  Imagem.Canvas.Pen.Color := CorArea;
  if FirstPoint then
    MoveTo(x1, y1)
  else
    LineTo(x1, y1);
end else
  Pixels[x1, y1] := CorArea;
end;
end;

procedure TFormArea.Editar1Click(Sender: TObject);
begin
  x1 := -1;
  Mover1.Checked := False;
  SBCalc.Down := False;
  Editar1.Checked := not Editar1.Checked;
  TipoCalc := 0;
  if Editar1.Checked then
    TipoCalc := 1;
  Definirescala1.Checked := False;
  Calcularrea1.Checked := False
end;

procedure TFormArea.SBPoligonoClick(Sender: TObject);
begin
  x1 := -1;
  if SBPoligono.Down then
    Imagem.Canvas.Pen.Color := CorArea;
end;

procedure TFormArea.SBAreaClick(Sender: TObject);
begin
  with SBArea do
    if Down then
      Caption := 'REA'
    else
      Caption := 'DIST.'
end;

end.
```


Bibliografia

- [1] E.L. Yasaitis and B. Smaller, *Paramagnetic Resonances in Irradiated Glasses*, Phys. Rev. **92**, 1068 (1953).
- [2] M.C.R. Symons, *Structure of Trapped-Hole Centers in γ -Irradiated Borate Glasses*, J. Chem. Phys. **53**, 468 (1970).
- [3] D.L. Griscom, P.C. Taylor, and P.J. Bray, *Reply to "Structure of Trapped-Hole Centers in γ -Irradiated Borate Glasses"* J. Chem. Phys. **53**, 469 (1970).
- [4] P.C. Taylor and D.L. Griscom, *Toward a Unified Interpretation of ESR Trapped Hole Centers in Irradiated Borate Compounds and Glasses*, J. Chem. Phys. **55**:(7), 3610-& (1971).
- [5] D.L. Griscom, *ESR Studies of an Intrinsic Trapped-Electron Center e X-Irradiated Alkali Borate Glasses*, J. Chem. Phys. **55**:(3), 1113-1121 (1971).
- [6] J. Krogh-Moe, *The crystal structures of potassium pentaborate, $K_2O.5B_2O_3$, and the isomorphus rubidium compound*, ARKIV FÖR KEMI Band 14 nr 39., 439-449 (1959).
- [7] J. Krogh-Moe, *The Crystal Structure of Cesium Triborate, $Cs_2O.3B_2O_3$* , Acta Cryst. **13**, 889-892 (1960).
- [8] J. Krogh-Moe, *The Crystal Structure of Lithium Diborate, $Li_2O.2B_2O_3$* , Acta Cryst. **15**, 190-193 (1962).
- [9] J. Krogh-Moe, *Structural interpretation of melting point depression in the sodium borate system*, Physics and Chemistry of Glasses **3**:(4), 101-110 (1962).
- [10] J. Krogh-Moe, *The crystal structure of Strontium Diborate, $SrO.2B_2O_3$* , Acta Chemica Scandinavica **18**, 2055-2060 (1964).
- [11] J. Krogh-Moe, *The crystal structure of Silver Tetraborate, $Ag_2O.4B_2O_3$* , Acta Cryst. **18**, 77-81 (1965).
- [12] J. Krogh-Moe, *Interpretation of the infra-red spectra of boron oxide and alkali borate glasses*, Physics and Chemistry of Glasses **6**:(2), 46-54 (1965).
- [13] David L. Griscom, *Borate glass structure*. U. S. Naval Research Laboratory. Edited by L.D. Pye, V.D. Frechette and N. J. Kreidl. (1978).
- [14] W.M. Pontuschka, M.I.T. Oliveira e S.M. Del Nery, *Luminescence Quenching Mechanisms for γ -Irradiated Barium Aluminoborate Glasses Doped with Fe* in Borate Glasses, Crystals & Melts. Edited by A.C. Wright, S.A. Feller, and A.C. Hannon, Aldren Press, Oxford, UK, (1997), pp. 392-398.

- [15] D.L. Griscom, P.C. Taylor, D.A. Ware, and P.J. Bray, *ESR Studies of Lithium Borate Glasses and Compounds γ Irradiated at 77°K: Evidence for a New Interpretation of the Trapped-Hole Centers Associated with Boron*, J. Chem. Phys. **48**:(11), 5158-5173 (1968).
- [16] W.M. Pontuschka, S. Isotani, A. Piccini, and N.V. Vugman, *EPR and Kinetic Studies of Hydrogen Centers in Aluminoborate Glasses*, J. Am. Ceramic Society **65**:(10), 519-523 (1982).
- [17] W.C. Las, W.M. Pontuschka, J.T. dos Santos, R. S. de Biasi, *Asymmetry of the EPR Lines of Pure and Diluted Charred Dextrose*, Bull. Mag. Res. **8**:(3/4), 201 (1986).
- [18] W.M. Pontuschka, S. Isotani e A. Piccini, *Optical and Thermal Bleaching of X-Irradiated Barium Aluminoborate Glasses*, J. Am. Ceramic Society **70**:(1), 59-64 (1987).
- [19] S.M. Del Nery, W.M. Pontuschka, S. Isotani e C.G. Rouse, *Luminescence Quenching by Iron in Barium Aluminoborate Glasses*, Phy. Rev. B **49**:(6), 3760-3765 (1994).
- [20] W.M. Pontuschka, S. Isotani e A. Piccini, *Photoproduction of Atomic Hydrogen Centers in X-Irradiated Aluminoborate Glasses*, International Society of Magnetic Resonance, Rio de Janeiro (1986).
- [21] W.M. Pontuschka, L.S. Kanashiro e L.C. Courrol, *Luminescence Mechanisms for Borate Glasses: the Role of Local Structural Units*, Fizika i Khimiya Stekla (Glass Physics and Chemistry) **27**(1), 37-47 (2001).
- [22] Minoru Tomozawa, *Dielectric Characteristics of Glass*: pp. 283-345 in Treatise on Materials Science and Technology, **12**, Glass I. Edited by Minoru Tomozawa and Robert H. Doremus. Academic Press, New York, 1977.
- [23] Warburg, E. (1884). Ann. Physik **21**, 622
- [24] Warren, B. E., *X-Ray Determination of the Structure of Liquids and Glass*, J. Appl. Phys., **8**, 645-654 (1937).
- [25] Warren, B. E., and Biscoe, J., J. Am. Ceram. Soc., **21**, 259 (1938).
- [26] Vera V. Daniel. *Dielectric Relaxation*. Academic Press Inc. (London and New York). (1967).
- [27] Roland Coelho. *Physics of Dielectrics for the Engineer*. Elsevier Scientific Publishing Company (Amsterdam - Oxford - New York). (1979).
- [28] *impedance Spectroscopy - Emphasizing solid materials and systems*. Ed. J. Ross Macdonald (John Wiley & Sons, New York, 1987).
- [29] Mário Sandro Rocha. *Determinação da Evolução Temporal da Formação de Gotas*. Dissertação de Mestrado - IFUSP (1995).
- [30] Nelson Fiedler-Ferrara, C. P. C. do Prado. *CAOS Uma Introdução*. Editora Edgard Blücher Ltda (1994).
- [31] G. L. Baker and J. P. Gollup. *Chaotic dynamics an introduction*. Cambridge University Press (1990).
- [32] James Gleick. *CAOS A Criação de uma Nova Ciência*. Editora Campus (1990).

- [34] N.F. Mott and R.W. Gurney. *Electronic Processes in Ionic Crystals*. Dover Publications, Inc. New York. (1964).
- [35] Mott and Davis. *Electronic processes in non-crystalline materials*. Oxford (1979).
- [36] R. A. Hashmi, Noor-Ul Haque, N. Bano, M. K. Anis. *Dielectric properties of silver borophosphate glasses*. Journal of Materials Science. **29**, 6611-6615 (1994).
- [37] J. Ross Macdonald. *Frequency response of unified dielectric and conductive systems involving an exponential distribution of activation energies*. J. Appl. Phys. **58**, 1955-1970 (1985).
- [38] William R. Smythe. *Static and dynamic electricity*. McGraw-Hill Book Company. (1968).
- [39] Arnold J. W. Sommerfeld. *Electrodynamics*. Academic Press Inc. (1952).
- [40] *Halide Glasses for Infrared Fiberoptics*. Edited by R.M. Almeida. (1986).
- [41] *Topological Disorder in Condensed Matter*. Edited by F. Yonezawa and T. Ninomiya. (1983).
- [42] *Structure and Excitations of Amorphous Solids*. Edited by G. Lucovsky and F. L. Galeener. (1976).
- [43] J. Vanderschueren and J. Gasiot, *Thermally Stimulated Relaxation in Solids*, Edited by P. Bräunlich (Springer-Verlag, Berlin/New York), Cap. 4, p. 135 (1979).