Universidade de São Paulo

Instituto de Física

Absorção e Dispersão de Microondas em Sistemas
Amorfos

Paulo Victor Albuquerque Bergo

SBI-IFUSP

305M810T4232

Tese apresentada ao Instituto de
Física como parte dos requisitos
para a obtenção do título de Doutor
em Ciências na Área de Física

Banca examinadora:

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

Profa Dra. Carmem Silvia de Moya Partiti

Prof. Dr. Mikiya Muramatsu- IFUSP

Prof. Dr. Luiz Carlos Barbosa- UNICAMP

Prof. Dr. Marcos Augusto de Lima Nobre- UNESP

INSTITUTO DE FÍSICA

Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo: 4232 22.1

São Paulo

Fevereiro 2005

Prof. Armando Corbani Ferraz
Presidente da Comissão de Pós Graduação

Alf. Pontuschka

24230
-
3.1

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

Bergo, Paulo Victor Albuquerque

Absorção e Dispersão de Microondas em Sistemas
Amorfos.

São Paulo - 2005.

Tese (Doutoramento) - Universidade de São Paulo
Instituto de Física - Departamento de Física Geral
e Experimental

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

Unitermos

1. Tecnologia de Microondas;
2. Vidros;
3. Medidas elétricas – constante dielétrica.

USP/IF/SBI-011/2005

Agradecimentos

Ao Prof. Dr. Walter Maigon Pontuschka pela infinita paciência na orientação e elaboração do presente trabalho, sem a qual o mesmo não teria sido concluído.

Ao Dr. Cláudio Costa Motta pela valiosa co-orientação na parte das técnicas de microondas.

Ao grande amigo Dr. José Mário Prison pela inestimável ajuda que prestou na execução das medidas e confecção dos vidros.

Aos colegas de equipe Dr. Signo Tadeu dos Reis, Dr. Mário Sandro Rocha, Júlia Maria Giehl, Lionel Gamarra e Dra. Zélia Maria da Costa pelo grande apoio durante o trabalho, assim como aos grandes amigos Davi Giugno, Leonardo, Marcelo e Elaine, colegas de Pós-Graduação do Instituto de Física.

Ao técnico Jair da Escola Politécnica da USP por possibilitar parte das medidas no laboratório de microondas.

Ao pessoal da firma Synth e em especial, à Daniela, pela valiosa atenção dispensada.

Aos técnicos Ricardo do Laboratório de Instrumentação e Partículas, Rubens e Marcelino da oficina mecânica do Departamento de Física Geral do Instituto de Física pelo apoio prestado na confecção de algumas peças do nosso equipamento de microondas.

Às secretárias Dirce, Ivone e Silvana do Departamento de Física Geral pelo apoio prestado.

Às demais pessoas, que direta e indiretamente auxiliaram durante a realização deste trabalho.

Finalmente, gostaria de expressar meus sinceros agradecimentos à FAPESP pelo apoio financeiro prestado.

Dedicatória

Dedico este trabalho a meu pai Paulo, minha irmã Flávia, e meu irmão André.
Em especial, à minha mãe Stela.

Resumo

A dispersão e absorção das ondas eletromagnéticas que se propagam através de um material dielétrico podem ser medidas ao longo de uma ampla região do espectro que se estende desde a região de frequências extremamente baixas até a região óptica, incluindo as faixas das microondas, objeto de interesse do presente estudo. Dentre os dielétricos, incluem-se os materiais cristalinos e amorfos isolantes e semicondutores. Os vidros de composições $(1-x)(60\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 40\text{BaO}) \cdot x(\text{MO})$, $(1-x)(25\text{Li}_2\text{O} \cdot 25\text{Na}_2\text{O} \cdot 50\text{P}_2\text{O}_5) \cdot x(\text{MO})$ e $60\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{BaO} \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$, onde x é a concentração (mol%) de óxido do metal de transição Fe ou Co (MO), foram escolhidos para representar o comportamento das propriedades dielétricas dos vidros óxidos, tanto na região das frequências mais baixas (0 - 100 MHz), como na faixa de microondas (2 - 30 GHz).

Os íons de metais de transição, quando ocupam posições intersticiais da rede vítrea, como ocorre com os elementos modificadores alcalinos e alcalino-terrosos, atuam como compensadores de carga junto às unidades estruturais tetraédricas eletricamente carregadas, formando dipolos permanentes locais, contribuindo para a constante dielétrica do vidro. A polarização desses dipolos, quando submetido ao campo elétrico oscilatório de uma onda eletromagnética, atinge valores maiores às frequências mais baixas decrescendo gradualmente à medida que estas atingem a região de microondas.

Um novo método alternativo foi desenvolvido para a medida da temperatura da transição vítrea (T_g) utilizando técnicas de microondas. Mostramos que a posição da inflexão do gráfico da constante dielétrica em função da temperatura do vidro $25\text{Li}_2\text{O} \cdot 25\text{Na}_2\text{O} \cdot 50\text{P}_2\text{O}_5$ medida em 9 GHz, na

faixa de temperaturas em torno de $(270 \pm 10)^{\circ}\text{C}$, coincidiu com o valor da T_g deste vidro obtida por análise térmica diferencial (DTA). Outro método também foi desenvolvido para monitorar o resfriamento do vidro em função do tempo a partir do estado líquido até a solidificação, registrando o sinal de microondas refletido sobre o material vertido no interior de um guia de ondas.

Pudemos observar, também, mudanças no espectro de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) do vidro fosfato contendo níquel após ter sido irradiado com diferentes níveis de potência das microondas, por cerca de duas horas. Este efeito pode estar relacionado com mecanismos de acoplamento de spins paramagnéticos.

Os espectros de transmissão de microondas das amostras de vidros fosfatos contendo diferentes concentrações de cobalto, bário, ferro e manganês, obtidos por meio de uma varredura de frequências desde 7 até 13 GHz, mostraram a presença de uma intensa atenuação do sinal próximo de 9,7 GHz. Essa atenuação diminuiu conforme aumenta a concentração dos modificadores.

Abstract

The dispersion and absorption of electromagnetic waves that propagate through a dielectric material can be measured along a wide spectral region ranging from extremely low frequency to the optical region, including microwaves one, which is the subject of interest of the present study. Among dielectrics, there are crystalline and amorphous materials that can be either insulators or semiconductors. Glasses of compositions $(1-x)(60\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 40\text{BaO}) \cdot x(\text{MO})$, $(1-x)(25\text{Li}_2\text{O} \cdot 25\text{Na}_2\text{O} \cdot 50\text{P}_2\text{O}_5) \cdot x(\text{MO})$ and $60\text{B}_2\text{O}_3 \cdot 30\text{BaO} \cdot 10\text{Al}_2\text{O}_3$, where x is the concentration (mol%) of the Fe or Co transition metal oxide, were selected to investigate the behavior of the dielectric properties of oxide glasses in the lower frequency range (0- 100 MHz) and in the microwave region (2- 30 GHz).

When transition metal ions occupy interstitial positions in the glass matrix, as it happens with the regular alkaline and alkaline-earth modifier ions, they compensate the electrically charged tetrahedral structural units. As a consequence, local permanent dipoles are formed, contributing to the dielectric constant of the glass. The polarization of these dipoles, when submitted to an oscillating electromagnetic field, is higher at lower frequencies and decreases gradually as the frequency approaches the microwave region.

An alternative new method was developed to measure the glass transition temperature (T_g) using microwave techniques. It was shown that the inflexion position of the dielectric constant of the glass $25\text{Li}_2\text{O} \cdot 25\text{Na}_2\text{O} \cdot 50\text{P}_2\text{O}_5$, measured at 9 GHz, in the temperature range about $(270 \pm 10)^\circ\text{C}$, coincided with the T_g value obtained by differential thermal

analysis (DTA). Another method was also developed for monitoring the melt cooling as a function of time from the liquid to the solid state, by recording the reflected microwave signal crossing the material poured inside the wave guide.

We observed, also, changes in the electronic paramagnetic resonance (EPR) spectrum of phosphate glass containing nickel after being irradiated for two hours with several microwave power levels. This effect may be related with coupling and decoupling mechanisms among the spin clusters developed in the sample.

The microwave transmission spectra of the phosphate glass samples containing different concentrations of iron, cobalt, barium, manganese and barium, obtained by a frequency sweep from 7 to 13 GHz, presented an intense attenuation of the signal near to 9,7 GHz. This attenuation was found to decrease with the increase of modifier content.

Índice

1. Introdução.....	1
2. Revisão teórica.....	7
2.1 Materiais vítreos.....	7
2.2 Modos de transmissão em guias de onda.....	13
2.3 Teoria da polarização.....	18
2.4 Teoria de Debye.....	19
2.5 Tratamento quântico da polarização.....	26
3. Materiais e métodos.....	29
3.1 Técnicas de medidas em circuitos de microondas.....	29
3.1.1 Dispositivo de microondas.....	29
3.1.2 Potência e frequência do Klystron.....	30
3.1.3 Resposta de diodos detectores.....	31
3.1.4 Padrão de ondas estacionárias com curto em uma extremidade do sistema	32
3.1.5 Relação de ondas estacionárias (ROE) para duas terminações de carga.....	32
3.1.6 Determinação da impedância das terminações de carga.....	34
3.1.7. Medidas da constante dielétrica à frequência de 9,00 GHz.....	36
3.1.8. Medidas do sinal refletido de microondas, durante o resfriamento desde a fase líquida até a sólida	38
3.1.9 Espectros de transmitância das microondas através dos vidros fosfatos.....	40
3.2 Preparação das amostras de vidro.....	41
3.3 Medidas de análise térmica diferencial (DTA).....	43
3.4 Medidas da constante dielétrica à frequência de 10 MHz.....	44
3.5 Ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e absorção óptica (OA) em vidros fosfatos com bário e ferro.....	45
3.5.1- Medidas de EPR.....	45
3.5.2- Medidas de OA.....	46

4. Resultados e discussões.....	48
4.1 Resultados de análise térmica diferencial (DTA) em vidros boratos e fosfatos.....	48
4.2 Constante dielétrica dos vidros boratos e fosfatos obtidas à frequência de 10 MHz no intervalo de temperaturas de 25°C até 300°C.....	51
4.3 Constante dielétrica de vidros fosfatos e boratos dopados com cobalto e ferro obtidas na região de microondas (banda X).....	57
4.3.1. Comparação das medidas da constante dielétrica de vidros fosfatos obtida a 9,00 GHz e 100 kHz.....	61
4.4 Constante dielétrica dos vidros boratos e vidros fosfatos dopados com óxidos de cobalto e ferro, em função da temperatura.....	64
4.5 Perdas por inserção de vidros fosfatos à frequência de 9,00 GHz.....	70
4.6 Reflexão das microondas em vidros boratos e fosfatos.....	73
4.7 Estudo do sinal refletido em função da massa das gotas dos vidros boratos e fosfatos.....	76
4.8 Espectros de varredura de microondas de 7.00 GHz a 13.00 GHz.....	81
4.9 Irradiação de vidros fosfatos com microondas.....	87
4.10 Espectros de EPR e OA em vidros fosfatos com bário e ferro.....	88
5. Conclusões.....	91
6. Propostas para trabalhos futuros.....	93
7. Referências bibliográficas.....	94
Anexos.....	100
Glossário.....	104

Figuras

Fig. 1. a) Mudanças de volume específico ou entalpia (derivada de primeira ordem da energia livre) e b) do calor específico ou coef. expansão (derivada de segunda ordem da energia) em um líquido durante a cristalização ou na transição para um vidro na faixa de transição vítrea (T_g). T_c é a temperatura de cristalização do material.....8

Fig. 2. Variação da entropia ΔS em relação a temperatura. Para resfriamentos mais lentos, ΔS tarda mais para assumir a reta característica do estado sólido.....	9
Fig. 3. Unidades estruturais em vidros boratos e fosfatos contendo M_2O	11
Fig. 4. Configurações dos campos elétrico e magnético no interior de um guia de onda operando em modo TE_{10}	16
Fig. 5. Correntes de distribuição J no interior de um guia de onda operando em modo TE_{10}	17
Fig. 6. a) Guia de ondas fendido e b) distorção do campo elétrico devido à fenda de largura w para um guia operando em modo dominante TE_{10}	17
Fig. 7. Polarização devido aos dipolos induzidos e polarização dos momentos de dipolo elétrico permanentes (M) devido à presença de um campo elétrico que atua sobre uma distribuição de cargas.....	19
Fig. 8. Partes real e imaginária da constante dielétrica em função do log do comprimento de onda para o N-octil brometo, obtido a temperatura de $25^\circ C$ [E. J. Hennelly, M. Heston, C. P. Smyth, J. Am. Chem. Soc., 70 (1948) 4102.....	24
Fig. 9. Dependência da parte real da constante dielétrica com a temperatura.....	26
Fig. 10. Dispositivo para as medidas preliminares em microondas.....	29
Fig. 11. Padrão de ondas estacionárias no interior do guia de onda obtido com terminação em curto-circuito.....	33
Fig. 12. Deslocamento de um dos pontos de mínimo do padrão de onda estacionária no interior do guia de onda fendido devido à presença da amostra posicionada no porta-amostras.....	38
Fig. 13. Arranjo experimental para monitorar o resfriamento de vidros desde a fase líquida até a fase sólida.....	39

- Fig. 14. Dispositivo de varredura de frequência para medidas de transmitância na faixa das microondas.....40
- Fig. 15. Arranjo para medidas de constante dielétrica desde a temperatura ambiente até 300°C. As medidas foram feitas à frequência de 10MHz.....45
- Fig. 16. Curva de DTA da amostra BABAL, mostrando a posição aproximada da T_g49
- Fig. 17. DTA da amostra F_0 fornecendo o valor da T_g igual a 262°C.....50
- Fig. 18. DTA da amostra C_0 fornecendo o valor da T_g igual a 497°C.....50
- Fig. 19. Constante dielétrica ϵ' da amostra C_0 obtido à frequência de 10 MHz e temperatura desde a ambiente até 300°C. No gráfico, foi feito um ajuste dos dados, representados por uma reta, de inclinação $\alpha = (13 \pm 1) \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ e $b = 6,47 \pm 0,01$52
- Fig. 20. Constante dielétrica ϵ' da amostra BABAL, obtido à frequência de 10 MHz e temperatura desde 100°C até 300°C. No gráfico, foi feito um ajuste dos dados, representados por uma reta de inclinação $\alpha = (15 \pm 1) \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ e $b = 5,48 \pm 0,02$53
- Fig. 21. Gráfico da constante dielétrica para a amostra de vidro F_0 em função da temperatura e frequência de 10 MHz.....54
- Fig. 22. Gráfico da constante dielétrica, obtido à frequência de 10 MHz para a amostra (cristalizada) F_5 dopado com ferro em função da temperatura.....55
- Fig. 23. Gráfico da constante dielétrica das amostras C contendo cobalto. No gráfico, foi feito um ajuste dos dados, representados por uma reta, cuja inclinação é $\alpha = (32 \pm 2) \times 10^{-3} (\text{mol}\%)^{-1}$ e $b = 1,77 \pm 0,01$58
- Fig. 24. Constante dielétrica das amostras F em função da concentração de ferro. As linhas são guia para melhor visualização.....59
- Fig. 25. Constante dielétrica da amostra de vidro C_0 contendo metais de transição, medidas a 9,00 GHz. As linhas são guias para melhor visualização.....60

Fig. 26. Comparação dos valores da constante dielétrica de vidros *C* contendo cobalto, medidas a 100 kHz e 9,00 GHz. No gráfico, foi feito um ajuste dos dados, representados por uma reta, cuja inclinação é α (Mol%)⁻¹ e a constante da reta, *b*.....62

Fig. 27. Valores da constante dielétrica ϵ' para vidros *B* contendo várias concentrações de ferro. No gráfico, foi feito um ajuste dos dados, representados por uma reta, cuja inclinação é α (mol%)⁻¹ e a constante da reta, *b*.63

Fig. 28. Variações da constante dielétrica ϵ' das amostras *C* em função da temperatura. A inclinação média das retas foi de $(11 \pm 4) \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$65

Fig. 29. Valores de ϵ' da amostra BABAL obtidos em função da temperatura.....66

Fig. 30. Medidas de ϵ' em função da temperatura para um vidro *F*₀.....67

Fig. 31. Medidas de ϵ' vs. temperatura para as amostras *F*.....69

Fig. 32. Medidas de ϵ' em função da temperatura para a amostra de vidro *P*.....70

Fig. 33. Perdas por inserção em função da concentração de ferro nas amostras *F*, medidas a 9.00 GHz e a temperatura ambiente.....71

Fig. 34. Perdas por inserção em função da concentração de cobalto nas amostras *C*, medidas a 9,00 GHz e a temperatura ambiente.....72

Fig. 35. Atenuação das microondas das amostras *B* contendo ferro.....73

Fig. 36. Sinal de microondas refletido em função da temperatura para o vidro *B*₂O₃.....74

Fig. 37. Sinal de microondas refletido em função da temperatura para o vidro puro *P*₂O₅.....75

Fig. 38: Sinal de microondas refletido em função da temperatura para a amostra F_075

Fig. 39. Sinal de microondas refletido em função do tempo de resfriamento de gotas de vidro P_2O_5 de diferentes massas após ter sido vertido no interior do guia de ondas. O valor das massas são dadas em gramas (g).....77

Fig. 40. Sinal de microondas refletido em função do tempo de resfriamento de diferentes massas de vidro P_2O_5 (medidas em gramas).....77

Fig. 41. Sinal de microondas refletido em função do tempo de resfriamento para dois valores de massa (medidas em g) de gota de vidro P_2O_5 vertido no interior do guia de ondas.....78

Fig. 42. Sinal de microondas refletido em função do tempo de resfriamento para dois valores de massa da gota de vidros boratos puros vertidos no interior do guia de onda. Para a gota de massa 0,8 g o tempo de resfriamento foi maior que 30 seg., enquanto para a gota de massa 3g, o tempo foi maior que 120 seg.....80

Fig. 43. Sinal de microondas refletido em função do tempo de resfriamento para massas diferentes de fundido de um vidro borato contendo bário ($60B_2O_3.40BaO$) vertido no interior do guia de onda. Para a gota de 0,3g, o tempo de resfriamento foi maior que 80 seg., enquanto para a gota de 14g, o tempo foi maior que 200 segundos.....80

Fig. 44. Espectros de transmitância de microondas sobre as amostras C com a) 0%; b) 4%; c) 8%; d) 12%; e) 16%; f) 20% CoO82

Fig. 45. Espectro de sinal transmitido através do vidro F_0 contendo 5% MnO (vidro rosado) desde 8 até 12 GHz.....83

Fig. 46. Espectro de transmitância das microondas na amostra F_0 contendo 10% MnO83

Fig. 47. Espectros de transmitância das microondas para as amostras F_0 contendo a) 0%; b) 5%; c) 10%; d) 15%; e) 40) BaO84

Fig. 48. Espectros de transmitância das microondas sobre as amostras F contendo a) 3%; b) 6%; c) 9%; e) 12% Fe_2O_3	85
Fig. 49. Espectros de EPR dos vidros fosfatos ($60\%\text{P}_2\text{O}_5$ - $30\%\text{BaO}$ - $10\%\text{NiO}$).....	87
Fig. 50. EPR do vidro $60\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 40\text{BaO}$ contendo diversas concentrações de ferro (0, 3, 6, 9, ..., 21%).	89
Fig. 51. Espectros de Absorção Óptica dos vidros $60\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 40\text{BaO}$ contendo diversas concentrações de ferro (3, 6, 9%).....	90

Tabelas

Tabela 1. Estruturas locais básicas de vidros silicatos, boratos e fosfatos [29].....	12
Tabela 2. Dosagem da adição de óxidos de metais de transição.....	43
Tabela 3. Valores da constante dielétrica do vidro C_0 contendo 3% em mol de óxidos de metal de transição e outros elementos.....	64
Tabela 4. Valores da T_g da amostra de vidro F_0 obtidos por DTA e constante dielétrica (10 MHz e 9,00 GHz).....	68
Tabela 5. Estimativas de tempos de resfriamento dos vidros fosfatos puros para gotas de diversas massas.....	79

Artigos publicados	107
---------------------------------	-----

1. Introdução

As microondas, da mesma forma que as ondas de outras regiões do espectro eletromagnético, sofrem o efeito da absorção e dispersão ao atravessar um dado material dielétrico. A componente elétrica da onda que se propaga nesse meio aparece modificada pela contribuição adicional da interação com a totalidade das cargas presentes no material interposto [1]. Essa interação resulta em uma diminuição da velocidade de propagação da onda, o que caracteriza o índice de refração n do material, que se relaciona com o valor da constante dielétrica ϵ' devido à relação de Maxwell ($n^2 = \epsilon'$). A variação do índice de refração em relação à frequência angular da onda representa o efeito da dispersão [2]. A constante dielétrica $\epsilon'(\omega)$ e a absorção $\epsilon''(\omega)$ são representadas por uma variável complexa ϵ^* , onde ω é a frequência angular da onda.

A teoria clássica para descrever os fenômenos de absorção e dispersão foi originalmente proposta por Kramers e Krönig [3], onde as relações interdependentes entre $\epsilon'(\omega)$ e $\epsilon''(\omega)$ foram obtidas a partir dos teoremas de Cauchy-Riemann [3]. Estas equações foram posteriormente utilizadas por Debye [4], para desenvolver a sua teoria sobre as propriedades dielétricas dos materiais. Tanto nas equações de Kramers-Krönig como nas equações de Debye, foram estabelecidas as relações entre as propriedades dielétricas e a frequência. Assim como acontece com todos os modelos teóricos, as equações de Debye também possuem limitações, sendo que uma delas procede das divergências que aparecem na determinação do momento elétrico de substâncias líquidas polares puras a partir dos valores da constante dielétrica obtidos nos estados líquido e gasoso. Essas diferenças devem-se ao fato de

aparecerem interações recíprocas entre os momentos de dipolo elétrico das moléculas em virtude da curta distância entre as mesmas, ao contrário do que ocorre com os dipolos da substância no estado gasoso. No caso da água, por exemplo, a equação de Debye fornece um valor para o momento elétrico (estado líquido) igual a $0,95 \times 10^{-18}$ statcoul.cm, ou 0,95 Debye, diferentemente do valor 1,84 Debye, correspondente ao estado de vapor [5]. Para substâncias polares, vidros e algumas soluções líquidas polares, a teoria de Debye fornece boa concordância com os resultados experimentais. Para corrigir as discrepâncias então existentes, foram desenvolvidos refinamentos para o cálculo aproximado das propriedades dielétricas de substâncias líquidas dipolares, como nos casos das teorias de Onsager e Kirkwood [6], mediante a modificação das equações de Debye, a fim de levar em conta as interações de campos internos e os efeitos de rotações inibidas. Van Arkel e Snoek [7] estudaram as propriedades dielétricas das substâncias polares com base nas equações de Debye, dando ênfase ao estudo das propriedades dielétricas dos materiais ferroelétricos.

Os efeitos da dispersão e absorção em materiais dielétricos podem ser medidos em uma ampla faixa de frequências. Na região de baixas frequências até algumas dezenas de Hz, essas grandezas são avaliadas por meio das medidas diretas dos tempos de carga e descarga de capacitores contendo dielétrico. Já a partir de alguns kHz até as faixas de rádio-frequência, são usadas principalmente as técnicas de análise de impedância para avaliar a parte real e imaginária da constante dielétrica das amostras [8].

Na faixa das microondas, as medidas das propriedades dielétricas vêm sendo realizadas principalmente em materiais cerâmicos e ferroelétricos, usados em ressoadores dielétricos para dispositivos de microondas, elementos absorvedores de energia e junções especiais para osciladores de microondas

como as junções de Josephson e cavidades ressonantes supercondutoras [9-18]. A técnica de cavidade ressonante perturbada, onde a amostra preenche uma parte ou todo o volume do interior de uma cavidade e a de linha com terminação em curto (shorted-line), na qual a amostra preenche o interior de um guia de ondas terminado em curto-circuito, é freqüentemente empregada para a determinação da parte real e imaginária da constante dielétrica [19-21].

Relativamente poucos são os trabalhos reportados na literatura sobre medidas das interações na região de microondas em meios vítreos. Navias e Green [22] conduziram um estudo sistemático das propriedades dielétricas de vidros aluminoborosilicatos em freqüências ultra-altas e mais recentemente, Wu e Huang [23] descreveram as medidas das propriedades dielétricas em vidros borosilicatos contendo Ba, Pb e Zn, usados como aditivos para abaixar o ponto de sinterização de elementos cerâmicos utilizados em ressoadores dielétricos. Eles verificaram que a adição de PbO altera o valor da constante dielétrica de forma mais significativa do que o BaO e ZnO.

Na faixa de rádio-freqüência há o registro de trabalhos recentes de nosso grupo de pesquisa introduzindo novos conceitos sobre as propriedades dielétricas de vidros boratos e fosfatos. Rocha et. al., [24,25] descreveram recentemente as técnicas de medidas por meio da análise de impedância, a fim de investigar a contribuição dos dipolos nos vidros aluminoboratos de bário (BABAL) após serem submetidos à radiação de raios-X. Foi sugerido que a contribuição mais relevante para a polarização no vidro BABAL, induzida por irradiação à temperatura ambiente, deve-se aos dipolos formados pelos centros de buraco de boro-oxigênio e centros de elétrons emparelhados do boro (BOHC, BEC^{2-}) [26,27], o formado pelo BOHC e impureza vizinha de Fe^{3+} substitucional (ocupando o lugar de um boro em sítio tetraedral) após capturar um elétron ($[\text{Fe}^{2+}]^-$, BOHC^+) e aqueles formados pelo BOHC e centro

de elétron de íon alcalino-terroso (BOHC^+ , AEEC^-), os quais contribuíram para a polarização adicional. Outros trabalhos sobre propriedades dielétricas em vidros fosfatos e vidros boratos contendo óxidos de metais de transição (MT) assumindo diferentes coordenações e valências estão emergindo na literatura de acordo com os trabalhos de Pontuschka, Veeraiah e outros [28-36]. Esses íons, quando ocupam os interstícios da rede vítrea, formam dipolos permanentes, em conjunto com os oxigênios terminais (NBO's), os quais contribuem para o mecanismo de polarização nos vidros boratos e fosfatos [28,29]. Os interstícios correspondem às posições ocupadas pelos íons modificadores, que não fazem parte da cadeia vítrea, mas se localizam ao redor dos oxigênios terminais e unidades estruturais eletricamente carregadas, impedindo que algumas das ligações covalentes entre os oxigênios e os outros cátions se completem. Os íons intersticiais ligam-se ionicamente às unidades estruturais da rede vítrea carregadas negativamente [28,29]. O ferro intersticial é um exemplo de interesse para o nosso estudo e aparece mais freqüentemente nas valências Fe^{2+} e Fe^{3+} . O primeiro tende a ocorrer na coordenação octaédrica, enquanto que o segundo, apresenta-se com alta probabilidade tanto na coordenação tetraédrica como na octaédrica, por apresentar um raio iônico um pouco menor. Veeraiah et. al. [30-34] efetuaram medidas das propriedades dielétricas em vidros contendo os elementos óxidos ferro, tungstênio, antimônio e gálio, onde foi observada uma anomalia nos valores da constante dielétrica, tal como ocorreu com os íons de ferro. Esta anomalia ocorre quando os íons ocupam os sítios octaédricos da rede vítrea. Nestas condições, também os íons de ferro contidos nos octaédros podem ser considerados elementos formadores da cadeia vítrea e serem considerados como substitucionais, devido ao caráter fortemente covalente de suas ligações, em comparação com outros números prováveis de coordenação com

oxigênicos vizinhos. Isso reduz a constante dielétrica para baixas concentrações de ferro. Para concentrações maiores, os íons ocupam as posições intersticiais da rede vítrea, formando dipolos permanentes, contribuindo para a constante dielétrica.

Em suma, as medidas das propriedades dielétricas, em adição às de absorção óptica e espectroscopia Mössbauer, possibilitam a investigação do estado de valência dos elementos de metais de transição que ocorrem quando integrados no vidro.

O escopo deste trabalho consiste em dar continuidade à investigação das propriedades dielétricas de vidros isolantes de óxidos de boro e fósforo, modificados por diversos tipos de elementos apresentando ligações iônicas, com base em estudos realizados pelo nosso grupo e de outras contribuições encontradas na literatura recente, estendendo o estudo das propriedades dielétricas para a região das microondas.

O primeiro objetivo foi investigar a passagem dos vidros desde a fase líquida até a fase sólida, passando pela região de transição vítrea, monitorada por meio do sinal refletido das microondas no interior de um guia de ondas, através de um sistema de aquisição de dados. O tempo de resfriamento em função da quantidade de material foi monitorado, permitindo investigar a evolução da relaxação estrutural durante as etapas de solidificação do fundido vertido no interior de um guia de onda, cujos mecanismos fazem parte do conjunto de conceitos que pretendemos esclarecer.

Outro objetivo foi investigar a absorção das microondas ao atravessar as amostras de vidro, por meio de uma varredura de frequência na banda X (8 a 12 GHz), obtendo os espectros das atenuações da energia em função da composição dos vidros preparados nesse trabalho.

Os materiais escolhidos foram os vidros fosfatos com bário ($60\text{P}_2\text{O}_5 \bullet 40\text{BaO}$), com a adição controlada dos elementos de transição Fe e Co, vidros fosfatos com lítio e sódio ($25\text{Li}_2\text{O} \bullet 25\text{Na}_2\text{O} \bullet 50\text{P}_2\text{O}_5$) contendo diferentes concentrações de ferro e o vidro $60\text{B}_2\text{O}_3 \bullet 30\text{BaO} \bullet 10\text{Al}_2\text{O}_3$. Outros aspectos de caracterização desses vidros já vêm sendo estudados pelo nosso grupo de pesquisa, por meio de ressonância paramagnética eletrônica (EPR), análise de impedância em baixas frequências, termoluminescência (TL) e absorção óptica (OA) [24,25,37,38,39].

Esta tese está dividida de acordo com os seguintes tópicos: no capítulo 2 será feita uma revisão dos conceitos mais importantes necessários para a compreensão da natureza dos vidros óxidos boratos e fosfatos, descrevendo as respectivas estruturas moleculares e os defeitos que contribuem para a constante dielétrica. Na sequência, será feita uma revisão sobre os guias de onda e os modos de propagação, descrevendo os campos eletromagnéticos que circulam no seu interior, revisão da teoria de Debye, onde são analisados e relacionados os mecanismos de polarização das cargas elétricas com as propriedades dielétricas dos materiais, acrescida de uma abordagem quântica da polarização usando teorias de perturbação. No capítulo 3 serão descritas as técnicas experimentais usadas, dando ênfase às técnicas de circuitos de microondas e as medidas das propriedades dielétricas nestas faixas de frequência. No capítulo 4 serão apresentados e discutidos os resultados experimentais. Finalmente, no capítulo 5, serão apresentadas as conclusões sobre os resultados obtidos e perspectivas futuras.

2. Revisão teórica

2.1. Materiais vítreos

Vidros são sólidos obtidos a partir do resfriamento suficientemente rápido de um líquido inorgânico [40-44] para que não ocorra a cristalização. Quando o líquido é resfriado, suas propriedades físicas variam em função da temperatura, com o sistema buscando constantemente a situação de equilíbrio metaestável. Essas propriedades são proporcionais à primeira derivada da energia livre, tais como o volume específico e a entalpia (grandezas proporcionais à primeira derivada da energia interna de Gibbs), ou são proporcionais à segunda derivada da energia tais como o calor específico e o coeficiente de expansão térmica (proporcionais à segunda derivada da energia de Gibbs) [45]. Durante a transição vítrea, o volume específico ou a entalpia diminui suavemente (Fig. 1a), enquanto a sua taxa de esfriamento, ou coeficiente angular, diminui de forma mais brusca, tal como acontece diretamente com o calor específico e também com o coeficiente de expansão térmica (Fig. 1b), apresentando um ombro na região da T_g .

Pela Figura 1b, podemos notar que o calor específico (ou o coeficiente de expansão térmica) varia bastante em um intervalo pequeno de temperatura ao passar pela região de transição vítrea (T_g), o que não acontece com a primeira derivada da energia. A resposta para esse comportamento é fornecida por meio de experimentos envolvendo medidas diretas e indiretas de taxas de movimentos cinéticos das moléculas do material [45].

Fig. 1. a) Mudanças de volume específico ou entalpia (derivada de primeira ordem da energia livre) e b) do calor específico ou coef. expansão (derivada de segunda ordem da energia) em um líquido durante a cristalização ou na transição para um vidro na faixa de transição vítrea (T_g). T_c é a temperatura de cristalização do material.

Em virtude da lentidão do movimento cinético das moléculas à temperatura de transição, o líquido não consegue alterar sua estrutura ao longo da duração do experimento. Ao passar pela T_g , os átomos do material não dispõem de tempo hábil para se rearranjarem durante o esfriamento do líquido para a manutenção de uma configuração de equilíbrio metaestável onde a energia livre de Gibbs, apesar de apresentar-se como mínimo local, é maior do que a energia livre nos sólidos cristalinos. Os átomos em um vidro, dessa forma, exibem um tempo de relaxação estrutural que pode durar até vários anos, buscando constantemente o nível menor de energia da fase estável. O vidro apresenta uma entropia residual ΔS diferente de zero abaixo da temperatura de transição, devido a uma retenção de uma parte da entropia de fusão (Fig. 2). ΔS denota a diferença entre a entropia do vidro e a do cristal.

Fig. 2. Variação da entropia ΔS em relação a temperatura. Para resfriamentos mais lentos, ΔS tarda mais para assumir a reta característica do estado sólido.

Ao resfriar de forma mais lenta o material, a T_g , que corresponde ao ponto onde as retas se encontram, a uma dada razão de resfriamento, desloca-se para valores de temperaturas mais baixas, o que também acontece com o ponto da união entre as retas. Como consequência, o ΔS diminui, tardando mais para assumir a reta característica do estado sólido. Se o resfriamento fosse infinitamente lento, ΔS tornar-se-ia negativo para as temperaturas $T < T_0$ (paradoxo de Kauzmann [46]), conforme pode ser observado na Fig. 2, acompanhando a linha de equilíbrio metaestável da fase líquida. Admite-se então, um certo valor de temperatura T_0 para o qual o valor de ΔS continua a ser maior que zero e abaixo dessa temperatura não mais ocorre a transição vítrea. A estrutura de um vidro assemelha-se à de um líquido, pois não exhibe o grau atômico de longo alcance típico dos cristais e o espectro de difração de raios-X (XRD) apresenta o contorno de um halo.

Os vidros isolantes mais comuns são aqueles formados pela combinação de elementos óxidos formadores da rede vítrea tais como o B_2O_3 , P_2O_5 , SiO_2 e GeO_2 com os óxidos de metais de transição, alcalinos e alcalino-terrosos. De acordo com o modelo de Zachariasen [47], os cátions presentes nos vidros podem ser classificados em três categorias: a) formadores da estrutura vítrea, participando diretamente da cadeia formada por ligações covalentes; b) os modificadores, que não participam da formação da cadeia formadora, ocupando os interstícios da estrutura vítrea impedindo que algumas das ligações covalentes entre os oxigênios e os outros cátions se completem, ligando-se ionicamente às unidades estruturais carregadas negativamente; c) intermediários, em que ora entram na estrutura vítrea, ocupando as posições substitucionais, ora entram em posições dos interstícios permeando a rede covalente amorfa. A presença dos íons modificadores acarreta a redução e o enfraquecimento das ligações covalentes entre os oxigênios e os cátions formadores e o excesso de oxigênio que os acompanha ocasiona a formação de oxigênios terminais NBO (“non-bridging oxygen”) [48-52]. Isto ocorre somente nos vidros onde os formadores estão em coordenação tetraédrica (caso do Si e P) e no caso dos vidros boratos, onde os NBO’s começam a ser produzidos somente para uma concentração de modificadores (óxidos alcalinos) acima de um determinado valor.

As unidades estruturais dos vidros assumem diferentes simetrias. O vidro de óxido de boro apresenta estrutura geométrica triangular planar, sendo um átomo de boro cercado por três átomos de oxigênio. Segundo o modelo proposto por Krogh-Moe [53-55], as unidades estruturais BO_3 formam grupos bem definidos, semelhantes aos agrupamentos encontrados em compostos cristalinos. Nesses vidros boratos puros, estão presentes predominantemente os anéis boroxol. A adição de íons modificadores na composição vítrea resulta

na formação de grupos estruturais contendo BO_4 , em adição às unidades BO_3 (Fig. 3 *a* e *b*). Nos vidros boratos contendo abaixo de 20 mol% de óxido de sódio, são predominantes os anéis boroxol e grupos tetraboratos, enquanto para concentrações entre 20% e 30% de óxido de sódio, prevalecem os grupos diboratos e tetraboratos. Essas combinações de unidades estruturais triangulares e tetraédricas são designadas por unidades super-estruturais.

No caso dos vidros fosfatos, as unidades estruturais apresentam formas tetraédricas, sendo um átomo de fosfato rodeado por quatro átomos de oxigênio [56-57] (Fig. 3 *C*).

Fig. 3. Unidades estruturais em vidros boratos e fosfatos contendo M_2O .

Diferentemente dos vidros silicatos, que apresentam quatro ligações simples, os fosfatos apresentam unidades tetraédricas possuindo uma dupla ligação do tipo π .

A taxa da quantidade de oxigênio e de fósforo ($[O]/[P]$) determina o modo como os tetraedros vão efetuar ligações [58-59]. Quanto maior a taxa de $[O]/[P]$, menos unidades estruturais se ligarão entre si. Os tetraedros são classificados usando a terminologia Q^i , onde o índice i ($i = 0, 1, 2, 3$) representa o número de oxigênios-ponte por unidades tetraédricas. Vidros com taxas de $[O]/[P]$ entre 2,5 e 3 são chamados ultrafosfatos, cujas unidades estruturais formam grupos Q^3 , apresentando cadeia com ligações cruzadas (“cross linked network”), enquanto aqueles, cuja taxa $[O]/[P]$ se situa em 3,0, são chamados metafosfatos (grupos Q^2), apresentando cadeia tipo polímero. Os pirofosfatos, cujos grupos Q^1 apresentam cadeias tipo dímeros, têm taxas $[O]/[P]$ entre 3,0 e 3,5 e finalmente, para taxas de $[O]/[P]$ superiores a 3,5 tem-se os ortofosfatos, cuja estrutura é baseada em grupos isolados Q^0 . A Tabela 1 mostra as principais unidades estruturais locais de vidros silicatos, boratos e fosfatos [29].

Tabela 1. Estruturas locais básicas de vidros silicatos, boratos e fosfatos [29]

Sistema de vidro	Unidades estruturais	Unidades super-estruturais
Silicatos	Q_4^4 Q_4^3 Q_4^2 Q_4^1 Q_4^0	Quartzo Cristobalite Tridinite Metasilicatos
Boratos	Q_3^3 Q_3^2 Q_3^1 Q_3^0 Q_4^4 Q_4^3 Q_4^2 Q_4^1 Q_4^0	Boroxol Pentaboratos Triboratos Diboratos Metaboratos Ortoboratos
Fosfatos	Q_4^3 Q_4^2 Q_4^1 Q_4^0	Metafosfatos Pirofosfatos Unidades dimeras Ultrafosfatos

Em um vidro composto somente de P_2O_5 , predominam as unidades estruturais Q^3 . Adicionando elementos modificadores à estrutura vítrea, ocorre a despolimerização da mesma, diminuindo o número de oxigênios-ponte, de acordo com a pseudo-reação $2Q^n + R_2O \rightarrow 2Q^{n-1}$. Isso faz com que as ligações fiquem mais frágeis, havendo a formação de oxigênios terminais na rede vítrea.

2.2. Modos de transmissão em guias de onda

Um guia de ondas consiste em um tubo metálico de secção retangular ou cilíndrica, através do qual o campo eletromagnético se propaga. As componentes dos campos elétrico e magnético assumem determinadas configurações (modos de transmissão) dependendo do modo com que o guia de onda é excitado e da geometria do mesmo. Esses modos podem ser do tipo TE (“transverse electric”) ou TM (“transverse magnetic”) [60-61]. Para cada modo de transmissão, haverá condições de contorno que devem satisfazer os campos elétrico e magnético no interior do condutor. Tais condições de contorno implicam que a derivada normal dos campos magnéticos (caso TE) ou o campo elétrico tangencial (caso TM) devem anular-se nas paredes metálicas do guia de ondas.

Para chegar às expressões dos campos eletromagnéticos, podemos partir diretamente das equações de Maxwell [60] para obter a equação de Laplace

$$\nabla^2 \phi + K^2 \phi = 0, \quad (1)$$

onde ϕ é o potencial elétrico escalar satisfazendo a condição de contorno

$$\frac{\partial \phi}{\partial n} = 0, \quad (n = \text{inteiro}). \quad (2)$$

A equação de Laplace, expressa em coordenadas retangulares, assume a forma

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} + K^2 \phi = 0, \quad (3)$$

cuja solução geral (assumindo funções dependentes das coordenadas x e y no modo particular de campo elétrico transversal à direção de propagação da onda) é dada por

$$\phi(x, y) = [A \cos(K_x x) + B \sin(K_x x)] \times [C \cos(K_y y) + D \sin(K_y y)], \quad (4)$$

onde K é uma constante de propagação e A, B, C, D são constantes arbitrárias, x e y são as variáveis nas direções dos eixos x e y em coordenadas cartesianas.

Usando a condição de contorno nas paredes do guia de ondas (Figs. 4 e 5),

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} = \frac{\partial \phi}{\partial y} = 0 \text{ em } x = 0, a \text{ e } y = 0, b, \quad (5)$$

chega-se à função de onda escalar

$$\phi_{pq} = \cos\left(\frac{p\pi x}{a}\right) \cos\left(\frac{q\pi y}{b}\right), \quad (6)$$

em que p, q são números inteiros obtidos das condições de contorno e a, b são as dimensões do guia de onda retangular. A partir dessa função escalar, pode-se deduzir a forma dos campos elétrico e magnético no interior do guia de ondas operando em modo de campo elétrico transversal à propagação da onda.

Para o modo particular de propagação da onda TE_{10} , $p = 1$ e $q = 0$; as equações dos campos elétricos e magnéticos reduzem-se às expressões:

$$H_x = H_0 \operatorname{sen}\left(\frac{\pi x}{a}\right); \quad (7a)$$

$$E_y = -ZH_0 \operatorname{sen}\left(\frac{\pi x}{a}\right); \quad (7b)$$

$$H_z = H_0 \left(\frac{\lambda_g}{2a}\right) \cos\left(\frac{\pi x}{a}\right), \quad (7c)$$

onde λ_g é o comprimento de onda no interior do guia de ondas e Z é a impedância característica do guia, dadas por

$$\lambda_g = \frac{\lambda}{\sqrt{1 - \left(\frac{\lambda}{2a}\right)^2}} \quad (8)$$

e

$$Z = \frac{\left(\frac{\mu}{\varepsilon}\right)^{1/2}}{\sqrt{1 - \left(\frac{\lambda}{2a}\right)^2}}, \quad (9)$$

onde λ é o comprimento de onda no espaço livre, ε é a permissividade e μ é a permeabilidade magnética do meio. De acordo com as expressões dos campos elétrico e magnético, verifica-se que para esse modo particular de transmissão, a componente do campo elétrico propaga-se na direção do eixo y e as componentes dos campos magnéticos propagam-se ao longo dos eixos x e z , em que as linhas de campo magnético circundam as linhas de campo elétrico (Fig. 4). A Fig. 5 mostra a distribuição de correntes J que circulam no interior do guia de onda. Um outro tipo de guia de ondas é aquele que contém uma fenda na sua parte superior, ao longo do comprimento, conforme mostrado na Fig. 6

Fig. 4. Configurações dos campos elétrico e magnético no interior de um guia de onda operando em modo TE_{10} .

Fig. 5. Correntes de distribuição J no interior de um guia de onda operando em modo TE_{10} .

Fig. 6. a) Guia de ondas fendido e b) distorção do campo elétrico devido à fenda de largura w para um guia operando em modo dominante TE_{10} .

A inserção da fenda no guia de ondas causa uma variação da impedância, dada pela expressão [19]

$$\frac{\Delta z}{z_0} = \frac{1}{2\pi} \frac{w^2}{ab} \left(\frac{\lambda_g}{2a} \right)^2, \quad (10)$$

onde Δz é a variação da impedância característica do guia, w é a largura da fenda, λ_g é o comprimento de onda guiado, a e b são as dimensões do guia de ondas.

2.3. Teoria da polarização

Do ponto de vista molecular, existem basicamente duas classes de substâncias, as não polares e as polares [62-64]. Nas substâncias não polares, os momentos de dipolo elétrico estão ausentes (ex: O_2), ou se cancelam mutuamente (como no caso da parafina), enquanto nas substâncias polares, as mesmas apresentam um momento de dipolo elétrico resultante (caso da molécula de água). Nesse último caso, os momentos de dipolo são os responsáveis pela reorientação e o alinhamento dos dipolos permanentes, de acordo com o campo elétrico aplicado, contribuindo para a polarização do material.

No caso das substâncias não polares, as cargas elementares (núcleo positivo e nuvem eletrônica) deslocam-se de suas posições de equilíbrio, formando os dipolos induzidos pelo campo elétrico que também contribui para a polarização.

A constante dielétrica ϵ' é um fator que depende do estado da polarização dos dipolos do material, sendo que nas substâncias polares o seu

valor é maior do que nas substâncias não polares. Nas substâncias polares ocorre tanto a polarização dos dipolos permanentes já existentes, como a polarização devido aos dipolos induzidos pelo campo elétrico. Esses efeitos são ilustrados abaixo por meio do esquema mostrado na Fig. 7.

Fig. 7. Polarização devido aos dipolos induzidos e polarização dos momentos de dipolo elétrico permanentes (M) devido à presença de um campo elétrico que atua sobre uma distribuição de cargas.

2.4. Teoria de Debye

Uma das relações usadas para descrever o efeito da polarização das cargas elétricas, no caso, os dipolos induzidos, do ponto de vista macroscópico [5], pode ser deduzida considerando um campo elétrico uniforme E atuando

sobre uma esfera feita de material dielétrico de raio a_s . A distribuição do campo elétrico no interior da esfera é dada pela expressão

$$E_i = \frac{3}{\varepsilon + 2} E, \quad (11)$$

onde E_i é o campo elétrico no interior da esfera e ε é a constante dielétrica da esfera de raio a_s . O momento elétrico induzido pelo campo E é

$$m_s = \alpha_s E, \quad (12)$$

onde α_s é a polarizabilidade da esfera, uma quantidade macroscópica. A partir das relações $D = \varepsilon E_i = E_i + 4\pi P$, onde D é a corrente de deslocamento no interior do dielétrico, obtém-se a expressão do momento elétrico por unidade de volume

$$P = \frac{(\varepsilon - 1)}{4\pi} E_i. \quad (13)$$

Sabemos da teoria eletromagnética que o momento elétrico m é dado pela expressão $m = q.r = PA.r = PV$, onde PA é a densidade de carga q distribuída na superfície de um dielétrico de área A separada por uma distância r . Usando essas relações, pode-se escrever a expressão para o momento elétrico m_s da esfera inserindo a expressão (13) e a fórmula do volume da esfera na equação $m_s = PV_s$

$$m_s = \frac{(\varepsilon - 1)}{3} E_s a_s^3, \quad (14)$$

onde V_s é o volume da esfera. Combinando esta equação com a expressão (11), chega-se à equação de Clausius-Mosotti

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{\alpha_s}{a_s^3}, \quad (15)$$

que relaciona a constante dielétrica do material com a polarizabilidade de uma esfera de raio a_s . A equação de Clausius-Mosotti acima é válida para substâncias não polares e também para campos elétricos estáticos.

Para o caso geral da polarizabilidade devido ao efeito dos dipolos permanentes, deve-se adicionar um termo que depende da temperatura T e do campo elétrico E na equação da polarização total α , ou seja, $\alpha = \alpha_0 + \mu^2 E / (3kT)$ [5], sendo μ o momento de dipolo permanente. Para demonstrar esse termo, considere o número de moléculas obtidas por integração sobre as possíveis direções, ou seja, $\int A e^{(\mu E / kT) \cos \theta} d\Omega$ (lei de Boltzmann) e o momento total das moléculas na direção do campo dada pela expressão $\int A e^{(\mu E / kT) \cos \theta} \mu \cos \theta d\Omega$, onde A é uma constante que depende do número de moléculas. A média do momento m por unidade de volume na direção do campo e à temperatura absoluta T é dada por

$$m = \left(\int A e^{(\mu E / kT) \cos \theta} \mu \cos \theta d\Omega \right) / \left(\int A e^{(\mu E / kT) \cos \theta} d\Omega \right), \quad (16)$$

a que, após integração, obtida a partir da função de Langevin $L(X)$ [65], onde $X = \mu E / kT$, chega-se na expressão

$$m = \frac{\mu^2 E}{3KT}, \quad (17)$$

que depende da temperatura. Dessa forma, o momento total produzido pelos dipolos induzidos e permanentes é dado pela expressão

$$m = \alpha_0 E + \frac{\mu^2 E}{3KT}, \quad (18)$$

a qual é também válida somente para campos estáticos.

Para obter as equações de Debye dependentes da frequência, ou seja, válidas para campo elétrico alternado, reescreve-se a equação da corrente de deslocamento $D(t)$ em função da corrente de absorção dada pela função $f(t-u)du$ [5], assumindo a existência de uma função de decaimento exponencial $f(t) = e^{-t/\tau}$, onde τ é o tempo de relaxação estrutural, o qual depende da temperatura. Conforme a demonstração descrita na ref. [5], chega-se às equações de Debye, para as partes real e imaginária,

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2}; \quad (19a)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_0 - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2}, \quad (19b)$$

onde ε_0 , ε_∞ são os valores da constante dielétrica obtidas em baixas frequências e na região óptica, respectivamente, ω é a frequência do campo aplicado e τ é o tempo de relaxação estrutural [65,66]. Essas equações podem ser deduzidas a partir das equações de Kramers-Kronig [3-5],

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon''(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (20a)$$

$$\varepsilon''(\omega) = -\frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega' [\varepsilon'(\omega') - \varepsilon_\infty] \omega' \tau}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega', \quad (20b)$$

cuja demonstração consta no Anexo (a). Na Figura 8 estão traçados os valores da parte real e imaginária da constante dielétrica em função do logaritmo do comprimento de onda λ para a substância orgânica brometo n-octil, a fim de ilustrar o comportamento das equações de Debye.

Experimentalmente, pode-se notar que a parte real da constante dielétrica decai com o aumento da frequência. Para o brometo n-octil, o valor limite é $\varepsilon_0 = 5$ na região de campo estático e $\varepsilon_\infty = 2$ no limite das altas frequências. A parte imaginária, correspondente às perdas dielétricas, apresenta um valor máximo para uma dada frequência, ω_0 , tendendo a zero para frequências abaixo e acima de ω_0 . Esses efeitos estão relacionados com o tempo de relaxação estrutural dos dipolos.

Uma verificação simples desses efeitos é a constatação de que para frequências abaixo de ω_0 , os dipolos permanentes conseguem acompanhar a lenta variação do campo elétrico, contribuindo para o valor da constante dielétrica, enquanto para as frequências mais altas, acima de ω_0 , somente os elétrons conseguem responder à rápida variação do campo elétrico. Isto se

reflete diretamente na quantidade mensurável representada pela constante dielétrica, medida para baixas e altas frequências. À medida que aumenta a frequência, diminui a contribuição dos dipolos permanentes para a polarização total do material e, por conseguinte, a parte real da constante dielétrica diminui.

As baixas perdas dielétricas resultam do movimento relativamente lento dos dipolos permanentes, tanto nas baixas como nas altas frequências, correspondentes à região óptica (Fig. 8).

Fig. 8. Partes real e imaginária da constante dielétrica em função do log do comprimento de onda para o N-octil brometo, obtido a temperatura de 25°C [E. J. Hennelly, M. Heston, C. P. Smyth, J. Am. Chem. Soc., **70** (1948) 4102.

O comportamento da constante dielétrica em função da temperatura está relacionado com o mecanismo de relaxação estrutural [3-5,66,67] que consiste no intervalo de tempo decorrido pelas cargas ao atingirem sua nova configuração de equilíbrio a partir da súbita remoção da condição de equilíbrio inicial. Nos vidros, a mudança das configurações de equilíbrio ocorre devido a pequenas deformações da rede de átomos de oxigênio dispostos ao redor dos íons modificadores. Tal comportamento pode ser descrito pela equação

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{H}{kT}\right), \quad (21)$$

onde τ é o tempo de relaxação estrutural, τ_0 é uma constante e H é a energia de ativação para que as cargas migrem de uma posição de equilíbrio à outra através de uma barreira de potencial. O efeito da temperatura acarreta um aumento da amplitude média das vibrações térmicas das moléculas, fazendo com que a probabilidade de ocorrer saltos de uma posição metaestável para outra, contribuindo para a polarização adicional do material [68-72]. Usando a expressão (21) nas equações de Debye, podemos esboçar a parte real da constante dielétrica em relação à temperatura por meio do gráfico visto na Fig. 9.

Fig. 9. Dependência da parte real da constante dielétrica com a temperatura.

2.5. Tratamento quântico da polarização

O mecanismo da polarizabilidade pode ser tratado do ponto de vista da mecânica quântica, utilizando o método de perturbação dependente do tempo, admitindo que o campo aplicado causa uma pequena perturbação nas orientações dos dipolos presentes no material, alterando o estado quântico de suas interações com o campo elétrico [73]. O hamiltoniano do sistema perturbado pode ser escrito sob a forma

$$H = H_0 + H' , \quad (22)$$

onde H_0 é o hamiltoniano do sistema de dipolos em seu estado inicial não perturbado e H' é o hamiltoniano perturbado do sistema devido à influência da componente do campo elétrico da onda eletromagnética incidente.

As autofunções do sistema no estado inicial ψ_0 satisfazem as equações de Schrödinger dependentes do tempo. Para obtermos uma solução da equação de Schrödinger, tendo o hamiltoniano perturbado como operador, podemos expandir a nova função ψ em termos das funções não-perturbadas ψ_n^0 , cujos coeficientes são função do tempo. Podemos escrever, desta forma, para um estado qualquer a , a função de onda perturbada na presença do campo elétrico,

$$\psi_a(r,t) = \psi_a^0 \sum c_b(t) \psi_b^0(r,t). \quad (23)$$

onde o somatório abrange todos os estados do sistema, tais que $b \neq a$.

O momento de dipolo associado com esta função de onda pode ser expresso como

$$R_a = Re\{\langle \psi_a^* | e\mathbf{r} | \psi_a \rangle\}, \quad (24)$$

onde $e\mathbf{r}$ é o momento de dipolo elétrico. Isto equivale a uma expressão quântica para a polarização, em que o primeiro termo denota a polarização devido aos dipolos permanentes e o segundo, aos dipolos induzidos pelo campo elétrico externo.

$$R_a = \langle a | R | a \rangle + \frac{2}{3} h \sum (\nu_{ba} |\langle a | R | b \rangle|^2 E_0) / (\nu_{ba}^2 - \nu^2), \quad (25)$$

onde E_0 é o campo elétrico aplicado, ν_{ab} e ν são as frequências nos estados a , b e do campo aplicado respectivamente.

3 Materiais e métodos

3.1. Técnicas de medidas em circuitos de microondas

3.1.1. Dispositivo de microondas

Nesta secção, será feita uma revisão sobre as principais técnicas de medida que são efetuadas em circuitos de microondas. As técnicas de detecção das microondas, as medidas da relação de ondas estacionárias (ROE) e a determinação da impedância das cargas do circuito serão analisadas, pois serão utilizadas nas medidas de constante dielétrica ϵ' e de absorção ϵ'' [74-77]. A quantidade $\tan(\delta)$ é definida como sendo a razão entre as perdas dielétricas ϵ'' e a parte real da constante dielétrica ϵ' . O esquema do dispositivo de microondas empregado está ilustrado na Fig. 10.

Fig. 10. Dispositivo para as medidas preliminares em microondas.

Nesse dispositivo, foi usado um isolador de microondas, que tem por função proteger o Klystron, impedindo que a energia de retorno reincidente no mesmo, evitando a sua queima, assim como foram também usados atenuadores de microondas, cavidade sintonizável, guia de onda fendido e acopladores direcionais, cuja função é desviar uma pequena porção da energia que passa através do mesmo para uma terceira saída.

3.1.2. Potência e frequência do Klystron

A potência fornecida pelo Klystron foi determinada utilizando um medidor de potências (mod. HP-432B) em conjunto com um atenuador de microondas, com $(10 \pm 0,1)$ dB de atenuação, sendo que o medidor usado permite efetuar medidas até a potência de 10 mW. A atenuação da energia (dB) é calculada através da expressão

$$dB = 10 \log \frac{P_0}{P_{med}}, \quad (26)$$

onde P_0 a potência fornecida pelo Klystron e P_{med} a potência lida no medidor de potências. O valor da potência fornecida pelo Klystron utilizado em nossas pesquisas é igual a (100 ± 1) mW.

A frequência gerada pelo Klystron foi medida por meio de uma cavidade sintonizável, intercalada entre o isolador e o medidor de potência. O valor da mesma é $(9,008 \pm 0,005)$ GHz, que corresponde ao mínimo da potência medida, causado pela absorção seletiva da cavidade na frequência de ressonância.

3.1.3. Resposta de diodos detectores

O diodo detector é um dispositivo semicondutor retificador que converte o sinal de tensão alternada em tensão contínua, a qual é medida diretamente por um voltímetro. A expressão 27 relaciona a potência das microondas que chegam no diodo detector com a voltagem.

$$P_2/P_1 \Rightarrow (V_2/V_1)^\mu, \quad (27)$$

onde para cada nível de potência incidente sobre o diodo corresponde uma tensão medida, sendo μ o fator de resposta do diodo. Para um diodo cuja resposta é linear, esse coeficiente é igual a 1. O coeficiente de resposta dos diodos pode ser medido pelo método descrito a seguir.

Escolhem-se dois valores de potência, P_1 e P_2 ($P_2 = 2P_1$), medindo-se as respectivas tensões (V_1 e V_2) e a partir desses valores, é avaliada a lei de resposta dos diodos detectores por meio da seguinte expressão

$$\mu = \frac{\log 2}{\log \left(\frac{V_2}{V_1} \right)}. \quad (28)$$

Os coeficientes de resposta dos diodos usados no circuito (mostrados na fig. 7) têm os seguintes valores: diodo 1: $\mu = 1.47 \pm 0.01$; diodo 2: $\mu = 1.29 \pm 0.01$; diodo 3: $\mu = 1.36 \pm 0.01$.

3.1.4. Padrão de ondas estacionárias com curto em uma extremidade do sistema

A amplitude das ondas estacionárias formadas quando se acopla uma carga cuja impedância é diferente da do gerador ou da saída do circuito depende do grau de desacoplamento de impedâncias entre a carga e o gerador. No caso extremo, a onda estacionária atinge valores elevados quando o circuito termina em curto-circuito, ou então, deixando sem carga a saída do sistema. Para uma relação de ondas estacionárias (ROE) bastante elevada, pode-se observar pontos de mínimo bem definidos do sinal. Nos pontos de mínimo, o sinal aproxima-se de zero e a distância entre mínimos consecutivos corresponde à metade do comprimento de onda no interior do guia de onda.

A partir das medidas do sinal no interior do guia de onda terminado em curto-circuito, foi obtido o padrão de ondas estacionárias, cujo gráfico está representado na Fig. 11. A metade do valor do comprimento de onda guiado, obtido a partir das distâncias dos mínimos consecutivos, foi igual a $(2.4 \pm 0,1)$ cm. Observou-se que a tensão nas posições de mínimos é zero, uma vez que a razão entre a tensão máxima e mínima é infinita.

3.1.5. Relação de ondas estacionárias para duas terminações de carga

Utilizando-se duas terminações de carga, freqüentemente usadas em testes nos circuitos de microondas (rotuladas como terminação 1 e 2), foram obtidas as medidas da ROE para ambas as terminações.

Fig. 11. Padrão de ondas estacionárias no interior do guia de onda obtido com terminação em curto-circuito.

O valor da ROE foi obtido a partir das medidas diretas das tensões máxima e mínima do padrão de ondas estacionárias presentes no interior do guia de ondas, utilizando a expressão

$$ROE_1 = \left(\frac{V_{\max}}{V_{\min}} \right)^{\frac{1}{\mu}}, \quad (29)$$

onde $V_{\max}$, $V_{\min}$ são os valores das tensões máxima e mínima lidos no diodo e μ é o coeficiente de resposta do mesmo. Para a terminação 1, a ROE foi $1,27 \pm 0,01$ enquanto que para a terminação 2, obteve-se o valor $1,15 \pm 0,01$.

3.1.6. Determinação da impedância das terminações de carga

Conhecendo o valor da onda estacionária, é possível medir a parte real e imaginária da impedância da carga. A parte real corresponde à parte resistiva da carga, enquanto a parte imaginária corresponde à parte reativa da mesma, podendo ser de natureza capacitiva ou indutiva. Para determinar a impedância de uma carga, é preciso determinar, além da ROE, o deslocamento de fase da onda. Para medir a fase da onda, a saída do guia fendido foi terminada em curto-circuito. Em seguida, foram medidas as posições dos pontos correspondentes aos mínimos da tensão do sinal. Um desses pontos foi tomado como referência. A partir dessa referência, substituiu-se o curto por duas terminações de carga diferentes, 1 e 2 e para cada terminação, procurou-se a posição do primeiro mínimo imediatamente à esquerda (em direção ao gerador) e anotou-se essa nova posição. A fase da onda é proporcional à distância (Δl) varrida pela ponta de prova acoplada ao diodo. O valor da impedância (normalizada) é dado pela expressão

$$\frac{Z}{Z_0} = \frac{1+P}{1-P}, \quad (30)$$

$$P=|\Gamma|e^{i\phi}, \quad (31)$$

onde

$$\phi=\pi+2(2\beta/\lambda_g)\Delta l, \quad (32)$$

sendo ϕ a fase da onda, β o fator de propagação da onda, $|\Gamma|$ o módulo do coeficiente de reflexão dado pela expressão $(r-1)/(r+1)$ e r o coeficiente de ondas estacionárias (ROE). Portanto, conhecendo-se o valor do coeficiente de reflexão e a fase da onda, tem-se todas as informações sobre a parte real e imaginária da impedância de uma carga qualquer.

Outra expressão que fornece o valor da impedância, a partir das medidas diretas de Δl e r , é dada por [19]

$$\frac{Z}{Z_0} = \frac{1 - ir \cdot \tan(\beta \Delta l)}{r - i \cdot \tan(\beta \Delta l)}, \quad (33)$$

sendo r o valor da ROE, β o fator de propagação da onda e Δl a distância que a ponta de prova percorre (em direção ao gerador) desde o ponto de referência (primeiro mínimo medido com o curto) até o primeiro mínimo do sinal (medido com a carga). A unidade da impedância é ohm (Ω). Para as terminações 1 e 2, os valores da impedância complexa são respectivamente: terminação 1 $\Rightarrow Z = (1,07 \pm 0,01 + 0,23i \pm 0,01) \Omega$; terminação 2 $\Rightarrow Z = (1,12 \pm 0,01 + 0,03i \pm 0,01) \Omega$. O termo real indica a componente resistiva da

impedância, enquanto o termo imaginário indica a parte reativa. O sinal + da parte imaginária indica que a carga possui natureza indutiva.

Uma outra forma de se obter a impedância é usando a carta de Smith, na qual sabendo o valor da ROE e o valor do “ângulo elétrico” definido por $\Delta l/\lambda_g$, pode-se obter o valor de Z . A parte reativa da indutância pode ser positiva ou negativa, dependendo de onde ela estiver na região do gráfico, região da reatância capacitiva ou indutiva.

Observa-se nas expressões acima que ao se medir o valor da fase e o valor da ROE do circuito, o valor da impedância da carga fica determinada. Portanto, a fase da onda e a ROE fornecem informações completas sobre a natureza elétrica da carga.

3.1.7. Medidas da constante dielétrica à frequência de 9,00 GHz

Para efetuar as medidas nas faixas das microondas, foi usado um dispositivo formado por Klystron, guias de onda, guia de ondas fendido e diodo detector. Esse arranjo, cujo método está descrito na. ref. [17,18], permite a determinação da constante dielétrica ϵ' dos materiais sólidos a partir do deslocamento dos pontos de mínimo Δl do padrão de ondas estacionárias que ocorre devido à presença do material. O mesmo é posicionado junto a um curto-circuito, colocado à saída do guia de ondas fendido.

A partir do deslocamento dos pontos de mínimo do padrão de ondas estacionárias, pode-se obter o valor da constante dielétrica do material, por meio da expressão

$$\varepsilon' = \left(x \frac{\lambda_0}{2\pi d} \right)^2 + \left(\frac{\lambda_0}{2a} \right)^2, \quad (34)$$

onde x é um valor numérico calculado a partir das medidas do deslocamento da onda Δl e por meio da expressão

$$\frac{\tan x}{x} = \frac{\lambda_g}{2\pi d} \tan \left[2\pi \frac{\Delta l + d}{\lambda_g} \right], \quad (35)$$

onde λ_g e λ são os comprimentos de onda guiado e no espaço livre, respectivamente, d é a espessura da amostra, Δl a medida do deslocamento dos mínimos da onda estacionária e a é a dimensão lateral do guia de onda, operando em modo TE_{10} (Fig. 12). As medidas foram obtidas para temperaturas variando desde 25°C a 330°C. Para controlar a temperatura, foi usada uma cinta térmica em volta do guia de onda, de forma a aquecer a amostra no interior do porta-amostras. Um termopar tipo K foi instalado junto ao guia de onda para monitorar a temperatura. A corrente que passa pelo aquecedor térmico foi controlada por meio de um dispositivo eletrônico FISATOM, específico para esta finalidade.

Fig. 12. Deslocamento de um dos pontos de mínimo do padrão de onda estacionária no interior do guia de onda fendido devido à presença da amostra posicionada no porta-amostras.

3.1.8. Medidas do sinal refletido de microondas, durante o esfriamento desde a fase líquida até a sólida

Neste experimento, foram realizadas medidas do sinal refletido que sofreu alteração causada pela presença da amostra na sua fase líquida que se transforma em vidro à medida que se esfria no interior do guia de ondas. Na ausência de amostra, não há sinal refletido no guia de onda ($\text{ROE} \approx 1$). Para esse fim, foi usada uma terminação casada com a saída do sistema de forma a obter sinal zero com o guia de ondas vazio.

Para a medida do sinal refletido das microondas que se propagam através dos vidros, cobrindo desde a fase líquida, passando pela região de transição vítrea e estendendo-se até a fase sólida, verteu-se o fundido diretamente no interior do guia de ondas através de um orifício de 7,0 mm de

diâmetro na parte superior de um trecho de guia de onda. Esse orifício praticamente não afeta o modo de transmissão do guia de onda (modo dominante TE_{10}), pois seu diâmetro é apenas uma pequena fração do comprimento de onda guiado. A inserção de um orifício no guia de ondas causa uma variação da impedância, dada pela expressão (10).

Inserindo as dimensões do guia de ondas e do orifício na equação (10), a variação da impedância é menor que um fator de 0,035. Para esse experimento, foi empregado um acoplador direcional com um diodo acoplado à saída do mesmo a fim de se detectar o sinal refletido em virtude do material, conforme mostra a Fig. 13. O sinal obtido do diodo foi monitorado, usando um sistema de aquisição de dados. Os dados obtidos durante a solidificação do material foram coletados simultaneamente com as medidas da temperatura do material e armazenados em um computador.

Fig. 13. Arranjo experimental para monitorar o resfriamento de vidros desde a fase líquida até a fase sólida. O fundido foi vertido diretamente na parte inferior da guia de ondas.

3.1.9. Espectros de transmitância das microondas através dos vidros fosfatos

O espectro de transmitância de microondas representa o sinal atenuado após passar através de uma dada amostra. Essa atenuação foi coletada por meio de uma varredura dentro da faixa das microondas.

Os espectros foram obtidos a partir do sinal atenuado de microondas, para cada tipo de vidro, usando um gerador de varredura de microondas HP-3050B, que vai desde 7,00 até 13,00 GHz. As amostras foram posicionadas à saída do guia de ondas junto ao diodo detector. O sinal transmitido através das amostras foi registrado em um analisador escalar de rede HP-8756A dotado de um diodo detector em sua entrada. O arranjo experimental para esse experimento está esquematizado na Fig. 14. Na figura está representado o gerador de varredura ligado à entrada de um trecho de guia de ondas, no qual foi inserida a amostra de vidro e na saída do guia de onda foi conectado o analisador escalar de rede por meio de um diodo detector que faz parte do equipamento.

Fig. 14. Dispositivo de varredura de frequência para medidas de transmitância na faixa das microondas, na faixa de 7,0 até 13,0 GHz.

3.2. Preparação de amostras de vidro

Sistemas de amostras de vidros fosfatos contendo elementos de transição, tais como o cobalto e o ferro e vidros aluminoboratos de bário foram preparados. Os vidros fosfatos em comparação aos vidros boratos e silicatos têm a vantagem de fundirem a temperaturas relativamente mais baixas e são mais fáceis de cortar, lixar e polir e apresentam maior transparências na região do ultravioleta.

Os principais reagentes analíticos usados foram $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, BaCO_3 , $\text{BaOH}\cdot 8\text{H}_2\text{O}$, NaOH , LiOH , CoO , Fe_2O_3 , H_3BO_3 , Al_2O_3 . As misturas foram preparadas mediante a pesagem de reagentes analíticos comerciais (marca Synth), com graus de pureza da ordem de 95% (em peso), os quais foram misturados em cadinhos de alumina e fundidos em um forno elétrico BRAVAC, no ar, à temperatura de 950°C por 1 hora, sob homogeneização. Até onde foi possível averiguar, as impurezas presentes nos reagentes não alteraram as medidas efetuadas no presente trabalho.

Em seguida, o fundido passou por um processo de solidificação a uma taxa de resfriamento suficientemente rápida para obter o vidro e logo após, por uma etapa de recozimento por duas horas a 450°C , pouco abaixo da T_g , a fim de eliminar as tensões mecânicas oriundas do rápido resfriamento.

Em alguns experimentos, o fundido foi vertido sobre um molde de latão a fim de obtermos blocos de dimensões $1,0 \times 2,3 \times 1,5 \text{ cm}^3$, para o conveniente ajuste ao porta-amostras e, em outros, o fundido foi vertido diretamente no interior do guia de onda, como será visto mais adiante.

As lixas usadas para desbastar e polir o vidro, até a forma de bloco, têm granulometrias de 100, 220, 600 e 1200 mesh, respectivamente.

Os principais sistemas de vidros preparados nesse trabalho compreendem as seguintes composições estequiométricas:

Vidros *B* : $(1-x)(60\text{P}_2\text{O}_5 \bullet 40\text{BaO}) \bullet x \text{Fe}_2\text{O}_3$;

C: $(1-x)(60\text{P}_2\text{O}_5 \bullet 40\text{BaO}) \bullet x\text{CoO}$;

F: $(1-x)(50\text{P}_2\text{O}_5 \bullet 25\text{Li}_2\text{O} \bullet 25\text{Na}_2\text{O}) \bullet x\text{Fe}_2\text{O}_3$;

BABAL : $60\text{B}_2\text{O}_3 \bullet 30\text{BaO} \bullet 10\text{Al}_2\text{O}_3$;

P: $60\text{P}_2\text{O}_5 \bullet 5\text{K}_2\text{O} \bullet 35\text{Na}_2\text{O}$.

As amostras dos vidros *B*, *C*, *BABAL* e *P* foram preparadas a temperaturas mais altas (950°C) do que nos casos dos vidros *F*, os quais foram preparados à temperatura de 750°C e recozidos a 250°C. Isso ocorreu devido à presença de elementos fundentes Na_2O e Li_2O nos vidros *F*. O tempo de fusão e recozimento foi o mesmo para todas as amostras de vidro.

Também foram preparados os seguintes vidros: B_2O_3 puro, P_2O_5 puro, assim como vários vidros C_0 dopados com 3% em mol com os óxidos de chumbo (PbO), cromo (Cr_2O_3), cério (CeO_2) e níquel (NiO).

A Tabela 2 mostra as composições percentuais (valores de *x*) dos vidros fosfatos preparados e a nomenclatura adotada para as amostras.

Tabela 2: Dosagem da adição de óxidos de metais de transição.

Vidros <i>C</i>	CoO <i>x</i> (mol%)	Vidros <i>B</i> e <i>F</i>	Fe ₂ O ₃ <i>x</i> (mol%)
C ₀	0	F ₀ , B ₀	0
C ₁	4	F ₁ , B ₁	3
C ₂	8	F ₂ , B ₂	6
C ₃	12	F ₃ , B ₃	9
C ₄	16	F ₄ , B ₄	12
C ₅	20	F ₅ , B ₅	15
C ₆	24	F ₆ , B ₆	18

3.3. Medidas de análise térmica diferencial (DTA)

As curvas de análise térmica diferencial (DTA) foram obtidas utilizando um dispositivo Netzsche-404b para as amostras C₀, F₀ e BABAL. Nesses testes, os vidros foram moídos até serem reduzidos a um pó bem fino e colocados em cadinhos especiais próprios para altas temperaturas. As medidas foram feitas até cerca de 600°C, a uma taxa de aquecimento de cerca de 10°C/min. Uma amostra padrão, colocada em um cadinho especial, foi usada para referência nas medidas de DTA. Com essa técnica determina-se a T_g, temperatura de cristalização T_c do vidro em aquecimento (devitrificação) e a temperatura de fusão T_f dos cristais formados à T_c.

3.4. Medidas da constante dielétrica à frequência de 10 MHz

Medidas da constante dielétrica dos vidros foram efetuadas à frequência de 10 MHz usando um analisador de impedâncias HP-4192A, na configuração de capacitômetro. As amostras (as mesmas usadas no interior do guia de onda) foram posicionadas entre duas placas paralelas, confeccionadas em alumínio ($2,3 \times 1,5 \text{ cm}^2$), separadas pela distância de 1,0 cm, de tal forma a formar um capacitor. A razão entre a capacitância medida com e sem a amostra forneceu o valor da constante dielétrica.

Medidas a temperaturas no intervalo de 25°C a 300°C foram efetuadas usando um forno elétrico, dentro do qual foi inserido o porta-amostras contendo a amostra de vidro em seu interior (Fig. 15). A taxa de aquecimento foi aproximadamente 10°C/min. Um termopar tipo K foi acoplado a um medidor de temperatura Minipa MT-520 para a leitura da mesma no interior do forno. O conjunto do porta-amostras foi montado sobre uma placa isolante de material refratário, de forma a obter uma montagem firme. A razão entre a capacitância do porta-amostras foi medida com as amostras e vazio forneceu o valor da constante dielétrica.

Fig. 15. Arranjo para medidas de constante dielétrica desde a temperatura ambiente até 300°C. As medidas foram feitas à frequência de 10MHz.

3.5. Ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e absorção óptica (OA) em vidros fosfatos com bário e ferro

3.5.1. Medidas de EPR

O momento magnético do elétron está relacionado com o spin através da relação $\mu = -g_e\beta S$, onde g é o fator giromagnético, S é o spin do elétron e β é o magnéton de Bohr [74]. Aplicando-se um campo magnético externo H , os dipolos magnéticos tenderão a se orientar segundo esse campo. No caso particular do elétron ser desemparelhado ($S = 1/2$), haverá um desdobramento em dois níveis de energia $E_H = E_0 \pm g\beta H/2$, com a componente do momento

magnético na direção paralela ou anti-paralela ao campo externo. A transição entre dois subníveis de energia Zeeman pode ser excitada por um campo magnético que tenha uma frequência semelhante à destes níveis de energia, normalmente na faixa das microondas, ou seja, $h\nu = g_e\beta H$, igual à diferença entre os dois níveis de energia. A Hamiltoniana que descreve as interações dos sistemas de spins pode ser descrita pela relação $H = H_{zeeman\ eletr\tilde{o}nico} + H_{Zeeman\ nuclear} + H_{hiperfina} + \text{outras interações}$, onde o primeiro termo indica as interações do momento de spin eletrônico, o segundo indica a interação com o spin do núcleo, o terceiro representa a hamiltoniana das interações hiperfinas e o ultimo representa as demais interações que ocorrem com o campo externo aplicado.

As medidas de EPR foram realizadas à temperatura ambiente, usando um espectrômetro homodino Brucker Mod. EMX-12, operando na banda X. A amostra, na forma de pó, foi colocada tubo porta-amostras de quartzo fundido, posicionado no centro de uma cavidade retangular TE₁₀₂.

3.5.2. Medidas de OA

A espectroscopia de absorção óptica é uma técnica utilizada na investigação das transições eletrônicas das bandas de energia, fornecendo informações sobre os estados de energia eletrônica dos átomos. Ao atravessar o material, o feixe sofre um decréscimo da sua intensidade, segundo a conhecida lei de Beer $I = I_0 \exp(-\alpha x)$, onde α representa o coeficiente de absorção óptica, I_0 e I representam a intensidade da onda antes e após atravessar a amostra e x é a espessura da mesma. A absorbância A é definida a partir da relação $\alpha = 2,303A/x$. Medidas de OA foram realizadas usando um espectrômetro Varian, mod. Cary 500, no modo de absorbância, cujos

comprimentos de onda variaram desde 3000 até 200 nm. A amostra, na forma de pastilhas de espessura 2,0 mm, foi posicionada junto à fenda localizada no foco do caminho óptico, à temperatura ambiente.

4. Resultados e discussões

4.1. Resultados de análise térmica diferencial (DTA) em vidros boratos e fosfatos

A técnica de DTA foi usada a fim de comparar o valor da T_g com o valor correspondente obtido a partir do comportamento da constante dielétrica dos vidros em função da temperatura, utilizando a técnica de microondas, além de fornecer também T_c e T_f .

As curvas de DTA foram obtidas para as amostras de vidro BABAL, C_0 e F_0 , moídas utilizando moinho de bola, acondicionadas em cadinhos especiais e aquecidas até 600°C. Os espectros foram obtidos a partir das medidas da tensão de um termopar tipo K, o qual mede a diferença de temperatura entre uma amostra dada como referência e as amostras em prova, em função da temperatura a qual se encontra o material. Para a amostra de vidro BABAL, foi obtido o gráfico da curva de DTA (Fig. 16), sendo possível notar a presença de uma pequena variação endotérmica, correspondente ao valor da T_g à temperatura de 450°C. As curvas de DTA mostram uma saliência, representada por uma pequena variação endotérmica, indicada por uma seta nas figuras, abrangendo uma faixa pequena de temperaturas de mais ou menos 50°C, por inspeção visual, onde se localiza a T_g correspondente à particular taxa de aquecimento utilizada na varredura.

Fig. 16. Curva de DTA da amostra BABAL, mostrando a posição aproximada da T_g de 450°C.

Para as amostras de vidros fosfatos F_0 e C_0 , os resultados de DTA foram também obtidos, conforme mostram as Figs. 17 e 18, fornecendo os valores da T_g iguais a 262°C e 497°C, respectivamente.

Fig. 17. DTA da amostra F_0 fornecendo o valor da T_g igual a 262°C .

Fig. 18. DTA da amostra C_0 fornecendo o valor da T_g igual a 497°C .

4.2. Constante dielétrica dos vidros boratos e fosfatos determinada à frequência de 10 MHz no intervalo de temperaturas de 25°C a 300°C

A constante dielétrica ε' das amostras BABAL, C_0 e F_0 foi determinada à frequência de 10 MHz, no intervalo de temperaturas que vai desde 30 até 300°C. Os vidros, na forma de blocos (os mesmos utilizados nas medidas de microondas) foram posicionados entre duas placas paralelas de alumínio, formando um capacitor. Os resultados foram obtidos durante o aquecimento do conjunto, acondicionado no interior de um forno elétrico, a uma taxa de aproximadamente 10°C/min. A temperatura foi registrada usando um termopar tipo K, acoplado a um medidor de temperaturas Minipa mod. MT-520. As medidas da constante dielétrica da amostra C_0 , efetuadas a 10 MHz, em função da temperatura estão representadas na Fig. 19 e da amostra BABAL, na Fig. 20. No gráfico da Fig. 19, foi feito um ajuste de uma reta cuja inclinação é $\alpha = (13 \pm 1) \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ e a constante da reta $b = 6,47 \pm 0,01$ e no da Fig. 20, $\alpha = (15 \pm 1) \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ e $b = 5,48 \pm 0,02$, referentes aos vidros C_0 e BABAL, respectivamente. A constante b representa o valor da constante dielétrica do vidro medida à temperatura ambiente.

Observando os resultados das Figs. 19 e 20, verifica-se que as curvas obtidas para ambas as amostras BABAL e C_0 apresentaram um crescimento linear na região de temperaturas avaliada. Em ambos os gráficos, a taxa da inclinação $d\varepsilon'/dT$ foi respectivamente $(13 \pm 1) \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ e $(15 \pm 1) \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. O crescimento linear ocorreu no intervalo de temperaturas entre 25°C e 300°C, bem abaixo da temperatura de transição desses vidros.

Fig. 19. Constante dielétrica ϵ' da amostra C_0 obtido à frequência de 10 MHz e temperatura desde a ambiente até 300°C . No gráfico, foi feito um ajuste dos dados, representados por uma reta, de inclinação $\alpha = (13 \pm 1) \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ e $b = 6,47 \pm 0,01$.

Fig. 20. Constante dielétrica ϵ' da amostra BABAL, obtido à frequência de 10 MHz e temperatura desde 100°C até 300°C. No gráfico, foi feito um ajuste dos dados, representados por uma reta de inclinação $\alpha = (15 \pm 1) \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ e $b = 5,48 \pm 0,02$.

Para os vidros de composição básica $25\text{Li}_2\text{O} \cdot 25\text{Na}_2\text{O} \cdot 50\text{P}_2\text{O}_5$, os valores de ϵ' também foram obtidos na mesma faixa de temperatura, seguindo o mesmo procedimento dos anteriores, conforme mostrado nas Figs. 21-22.

Fig. 21. Gráfico da constante dielétrica para a amostra de vidro F_0 em função da temperatura e frequência de 10 MHz.

Comparando os gráficos das Figs. 21-22 com os das Figs. 19 e 20, notou-se que, para a amostra F_0 , a taxa de inclinação $d\epsilon'/dT$ deixou de ser constante para temperaturas desde 25°C até 300°C. Esse efeito ocorre tanto para os vidros como para os materiais cristalizados, conforme mostra as Figs. 21 e 22 [78-85].

Fig. 22. Gráfico da constante dielétrica, obtido à frequência de 10 MHz para a amostra (cristalizada) F₅ dopado com ferro em função da temperatura.

Isso porque tanto nos materiais vítreos como nos cristalinos, o crescimento da temperatura acarreta distorções anarmônicas na rede cristalina ou vítrea, aumentando a amplitude média das vibrações moleculares e, por conseguinte, contribuindo para a polarização do material. Ao passar pela T_g , a inclinação da reta muda e por conseqüência, a taxa de crescimento da constante dielétrica também apresentou o mesmo comportamento.

De acordo com os resultados obtidos de DTA, sabemos que os vidros de composição 60P₂O₅.40BaO e o BABAL apresentam um valor de T_g bem

mais elevado do que o vidro de composição $25\text{Li}_2\text{O}.25\text{Na}_2\text{O}.50\text{P}_2\text{O}_5$. A rápida variação na inclinação da curva da constante dielétrica em função da temperatura, obtida para as amostras *F*, ocorreu próximo de 260°C .

Para entendermos melhor o comportamento da constante dielétrica em função da temperatura, iremos nos basear em um conceito termodinâmico, que é a medida do grau de desordem dos dipolos elétricos, descrita pela entropia do sistema. A energia elétrica por unidade de volume é expressa em função da constante dielétrica ϵ' do material na presença de um campo externo E , cuja relação é energia $= \frac{1}{8\pi} \epsilon' E^2$. Entretanto, essa expressão é válida somente para materiais cujo valor da constante dielétrica não depende da temperatura, o que não é verdade para fins práticos. No caso de materiais dielétricos imersos em um campo elétrico, o fluxo de energia para dentro do elemento por unidade de volume pode ser expresso pela quantidade $\frac{1}{4\pi} E dD$, sendo dD o incremento na corrente de deslocamento D . Então, o acréscimo da energia dU por unidade de volume será dada pela expressão $dU = dQ + \frac{1}{4\pi} E dD$ onde dQ é o fluxo de calor para dentro do sistema [62]. Usando a relação $dS = dQ/T$, onde dS representa a variação da entropia do sistema, é possível deduzir uma relação que expressa a entropia do sistema em função da constante dielétrica. Essa relação é dada por $S = S_0 + (\partial\epsilon/\partial T) \cdot (E^2/8\pi)$, sendo S_0 a entropia na ausência do campo elétrico. Dessa forma, vemos que a entropia do sistema é proporcional à primeira derivada da constante dielétrica em relação à temperatura. Nos sólidos dipolares, a constante dielétrica aumenta com a temperatura, o que significa que a aplicação de um campo elétrico externo aumenta o grau de desordem do sistema ao atuar sobre os dipolos elétricos. No caso dos vidros, conforme discutido na parte teórica, a entropia apresenta uma taxa de variação suave ao passar pela região de transição vítrea; o grau de desordem das cargas elétricas aumenta consideravelmente para temperaturas acima da T_g .

adquirindo graus adicionais de liberdade, o que contribui para o aumento da constante dielétrica.

4.3. Constante dielétrica de vidros fosfatos dopados com cobalto e ferro obtidas na região de microondas (banda X)

Medidas da constante dielétrica em vidros fosfatos dopados com diversas concentrações de cobalto e ferro C , B e F foram efetuadas na faixa das microondas, avaliadas a partir das medidas do deslocamento dos pontos de mínimo Δl da onda estacionária. Para as amostras de vidro C_0 - C_3 , os valores da constante dielétrica estão representados na Fig. 23 em função da concentração de cobalto. Estas medidas foram efetuadas à temperatura ambiente.

O aumento observado no valor de ε' em função da concentração de cobalto nos vidros fosfatos foi atribuído ao aumento dos dipolos permanentes formados pelos íons de metais de transição e os NBO, contribuindo para o valor da constante dielétrica [28,29,36] conforme mostrado na Fig. 23. Esse aumento ocorreu de forma linear.

No gráfico, foi ajustado uma reta cuja inclinação é $\alpha = (32 \pm 2) \times 10^{-3} (\text{mol}\%)^{-1}$ e a constante da reta $b = 1,77 \pm 0,01$, igual ao valor de ε' para o vidro F isento de ferro.

Fig. 23. Gráfico da constante dielétrica das amostras *C* contendo cobalto. No gráfico, foi feito um ajuste dos dados, representados por uma reta, cuja inclinação é $\alpha = (32 \pm 2) \times 10^{-3} \text{ (mol\%)^{-1}}$ e $b = 1,77 \pm 0,01$.

Para as amostras F_0 - F_5 contendo diferentes concentrações de ferro, os valores da constante dielétrica ϵ' também foram obtidos a partir das medidas do deslocamento dos mínimos da onda estacionária, à temperatura ambiente. Esses valores estão representados no gráfico da Fig. 24.

Fig. 24. Constante dielétrica das amostras F em função da concentração de Fe_2O_3 . As linhas são guia para melhor visualização.

A Fig. 25 mostra os resultados comparativos da constante dielétrica, obtidos a 9,00 GHz para os vidros $60\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 40\text{BaO}$, contendo diversas concentrações de metal de transição Co, Fe e Mn.

Fig. 25. Constante dielétrica da amostra de vidro C_0 contendo metais de transição, medidas a 9,00 GHz. As linhas são guias para melhor visualização.

No caso dos vidros contendo ferro, constatou-se que o valor da constante dielétrica passa por um mínimo para concentrações de ferro entre 3 e 8 mol%, voltando a aumentar à medida que aumenta a concentração dos íons. Isto ocorre, pois quando os íons ocupam as posições substitucionais da rede vítrea, estes fortalecem as ligações covalentes reduzindo a polarização e quando os íons ocupam os interstícios da rede vítrea, ocorre o enfraquecimento das ligações, passando as mesmas a apresentar o caráter iônico segundo um critério proposto no presente trabalho, segundo o qual, a rede vítrea é constituída por todos os átomos ligados covalentemente, ficando

os demais ligados ionicamente nas posições intersticiais. Formar-se-ão dessa forma, os dipolos permanentes que contribuirão para a constante dielétrica. O Fe^{2+} tende a ocorrer na coordenação octaédrica, enquanto o Fe^{3+} , apresenta-se com alta probabilidade de ocorrer tanto na coordenação octaédrica como na tetraédrica por apresentar um raio iônico um pouco menor. Então, segundo o critério que estamos propondo, os íons de ferro contidos nos octaédricos podem ser considerados como elementos formadores da cadeia vítrea e serem considerados como substitucionais. No caso dos vidros contendo cobalto, este só ocorre no estado Co^{2+} , entrando em posições intersticiais da rede vítrea, contribuindo de forma linear para a constante dielétrica.

4.3.1. Comparação das medidas da constante dielétrica de vidros fosfatos obtida a 9,00 GHz e 100 kHz

Para as amostras *B* e *C* contendo diversas concentrações de ferro e cobalto, foram também efetuadas medidas da constante dielétrica ϵ' em 100 kHz usando o analisador de impedâncias HP-4192A. O valor obtido em baixas frequências é maior do que para altas frequências.

Na região de microondas, o tipo de polarização é produzida tanto por dipolos permanentes, como os induzidos sob a ação do campo elétrico, uma vez que o tempo de relaxação característico destas cargas se estende de 10^{-15} a 10^{-9} segundos, da mesma ordem que as variações da frequência das microondas. Pelos resultados, notou-se que os dipolos permanentes ainda conseguem responder nessas faixas. Foi também constatada uma diferença das taxas de inclinação das retas dos valores da constante dielétrica em função

da concentração de cobalto nas amostras *C* obtidas em microondas e baixas frequências, conforme a Fig. 26.

Fig. 26. Comparação dos valores da constante dielétrica de vidros *C* contendo cobalto, medidas a 100 kHz e 9,00 GHz. No gráfico, foi feito um ajuste dos dados, representados por uma reta, cuja inclinação é $\alpha (\text{mol}\%)^{-1}$ e a constante da reta, b .

Também, para as amostras *B*, as medidas da constante dielétrica foram comparadas em ambas frequências 100 kHz e 9,00 GHz (Fig. 27). Assim como para os vidros *C* contendo cobalto, também os valores da constante dielétrica para os vidros *B* contendo ferro (ver Fig. 26), a contribuição dos dipolos permanentes foi menor nas faixas das microondas do que em 100 kHz, conforme mostra a diferença na taxa de inclinação dos valores da constante dielétrica.

Fig. 27, Valores da constante dielétrica ϵ' para vidros B contendo várias concentrações de ferro. No gráfico, foi feito um ajuste dos dados, representados por uma reta, cuja inclinação é $\alpha (\text{mol}\%)^{-1}$ e a constante da reta, b .

Medidas da constante dielétrica em vidros C_0 contendo óxidos de metal de transição e outros elementos (3% mol cada) cujos resultados podem ser visualizados na Tabela 3, indicam que a constante dielétrica é maior para vidros que contêm elementos pesados de metais de transição tais como o chumbo e elementos tais como o antimônio [5].

Tabela 3. Valores da constante dielétrica do vidro C_0 contendo 3% em mol de óxidos de metal de transição e outros elementos.

Vidro	ϵ'
C_0	$1,78 \pm 0,02$
$C_0 + \text{CoO}$	$1,82 \pm 0,02$
$C_0 + \text{CeO}_2$	$1,93 \pm 0,02$
$C_0 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	$1,93 \pm 0,02$
$C_0 + \text{Cr}_2\text{O}_3$	$1,94 \pm 0,02$
$C_0 + \text{PbO}$	$2,25 \pm 0,02$
$C_0 + \text{Sb}_2\text{O}_3$	$2,34 \pm 0,02$

4.4. Constante dielétrica dos vidros boratos e vidros fosfatos dopados com óxidos de cobalto e ferro, em função da temperatura

As medidas da constante dielétrica ϵ' dos vidros boratos e fosfatos, nas faixas das microondas, calculadas a partir do deslocamento dos pontos de mínimo da onda Δl , também foram obtidas para temperaturas entre 25°C até 300°C. Os valores da constante dielétrica dos vidros fosfatos C contendo cobalto em função da temperatura estão registrados na Fig 28. A constante dielétrica das amostras C apresentou um crescimento linear na região de temperaturas medida, de acordo com os resultados do gráfico da Fig. 28, sendo $(11 \pm 4) \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ a inclinação média das retas.

Fig. 28. Variações da constante dielétrica ϵ' das amostras C em função da temperatura. A inclinação média das retas foi de $(11 \pm 4) \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

Conforme foi mencionado acima, os valores da constante dielétrica foram obtidos a partir das medidas de ΔI . O objetivo aqui foi investigar o comportamento de ϵ' em função da temperatura. Para a amostra BABAL, os

valores de ε' foram medidos em função da temperatura, conforme representados na Fig. 29 abaixo.

Fig. 29. Valores de ε' da amostra BABAL obtidos em função da temperatura.

Da mesma forma que ocorreu para as amostras *C* (valores de ε' representados na Fig. 28), os valores de ε' da amostra BABAL também apresentaram um crescimento linear na faixa de temperaturas medidas (30°C - 220°C), conforme mostra a Fig. 29. Também foram medidos os valores de ε' para as amostras *F* em função da temperatura, seguindo o mesmo

procedimento usado para as amostras C e BABAL. Os valores são registrados no gráfico abaixo (Fig. 30).

Fig. 30: Medidas de ϵ' em função da temperatura para um vidro F_0 .

Os pontos A e B estão relacionados com anomalias específicas de natureza complexa que ocorrem na fase sólida da amostra. Comparando os gráficos das Figs 21 e 22 (medidas de ϵ' obtidas em 10 MHz) com o da Fig. 30 (medidas de ϵ' a 9,00 GHz), pode-se observar que em ambos os casos há uma faixa de temperatura (cerca de 270°C) em que a razão de inclinação da curva da constante dielétrica ϵ' aumenta de forma abrupta. Essa mudança na inclinação tem todas as características que identificam o fenômeno da transição vítrea, uma vez que a sua ocorrência apresenta-se bem próxima daquela obtida usando as técnicas de DTA e as medidas da constante

dielétrica em baixas frequências. Para as amostras de vidros *C* e BABAL, a curva da constante dielétrica apresentou um crescimento linear tanto em 10 MHz como em 9,00 GHz, indicando que o valor da T_g dos mesmos está bem acima da faixa de temperaturas medida.

A tabela 4 dá uma idéia dos valores aproximados da T_g da amostra F_0 , obtidos respectivamente por DTA e medidas de ϵ' efetuados em 10 MHz e 9,00 GHz.

Tabela 4 . Valores da T_g da amostra de vidro F_0 obtidos por DTA e constante dielétrica (10 MHz e 9,00 GHz).

Método	Valor aproximado da T_g
DTA	$(260 \pm 20) ^\circ\text{C}$
Impedancimetria	$(265 \pm 10) ^\circ\text{C}$
Shorted-line	$(270 \pm 10) ^\circ\text{C}$

O gráfico abaixo mostra as medidas de ϵ' para as amostras *F* em função da temperatura. De acordo com os resultados da Fig. 31, a taxa da inclinação dos gráficos se torna maior com a concentração de ferro.

Fig. 31. Medidas de ϵ' vs. temperatura para as amostras *F*.

Os valores de ϵ' em função da temperatura também foram obtidos para um vidro contendo potássio e sódio ($60\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{K}_2\text{O} \cdot 35\text{Na}_2\text{O}$) (amostra *P*, vide Fig. 32), onde podemos notar uma saliência por volta de 200°C . A saliência observada nos valores da constante dielétrica é devida provavelmente à difusão dos íons de sódio que ocorrem na rede vítrea, facilitados pelo pequeno raio iônico dos íons de Li, à medida que aumenta a temperatura [79]. Esta descontinuidade foi também observada nas amostras *F*, contendo lítio e sódio (Fig. 32).

Fig. 32. Medidas de ϵ' em função da temperatura para a amostra de vidro *P*.

4.5. Perdas por inserção de vidros fosfatos à frequência de 9,00 GHz

Algumas medidas realizadas pelo método de perdas por inserção foram efetuadas à frequência de 9,00 GHz usando um trecho de guia de ondas de dimensões $1.0 \times 2.3 \times 1.5 \text{ cm}^3$ ocupando um volume interno de comprimento $d = 1.5 \text{ cm}$. A entrada do guia de ondas foi excitada por um klystron de refletor, à um nível de potência constante e a saída foi acoplada a um diodo detector, junto a um medidor de potência mod. HP-432B. A medida das perdas por inserção, $L(\text{dB/cm})$, dos vidros em função da concentração de MT foi obtida através da razão da potência, com o guia vazio (P_0) e na presença

do vidro (P). P_0 e P são medidas em mW. $L(\text{dB/cm})$ está relacionado com o coeficiente de absorção α (cm^{-1}) através da expressão $L(\text{dB/cm}) = 4.343 \alpha$ (cm^{-1}), onde α (cm^{-1}) = $(1/d)\ln(P_0/P)$ e d é a espessura da amostra em cm. Os resultados de L obtido para os vidros F e C podem ser vistos nas Figs. 33 e 34.

Fig. 33. Perdas por inserção em função da concentração de ferro nas amostras F , medidas a 9.00 GHz e a temperatura ambiente.

Fig. 34. Perdas por inserção em função da concentração de cobalto nas amostras *C*, medidas a 9,00 GHz e a temperatura ambiente.

Em ambos os casos, o coeficiente de absorção aumentou em função da concentração de MT, indicando a contribuição de espalhamento dispersivo das microondas. Finalmente, foi medida a atenuação dos vidros *B*, conforme mostra a Fig. 35 .

Fig. 35. Atenuação das microondas das amostras *B* contendo ferro.

4.6. Reflexão das microondas em vidros fosfatos e boratos

O presente estudo teve por finalidade monitorar o processo de resfriamento de materiais vítreos, desde a fase líquida, passando pela T_g até a fase sólida por meio do sinal refletido pela terminações das microondas sobre os mesmos. O dispositivo utilizado está mostrado na Fig. 13, a potência das microondas foi de 100mW e a frequência, 9,00 GHz.

Ao mesmo tempo em que foram coletados os dados da tensão refletida obtida do acoplador direcional, foram registrados os valores da temperatura obtida do termopar, dotado de uma interface apropriada com a placa de aquisição de dados. Ao verter-se o fundido a cerca de 900 °C, o mesmo foi resfriando a uma razão aproximada de 20 °C/min. O gráfico foi obtido com o

guia de onda inicialmente à temperatura ambiente e os dados foram coletados após o fundido ter sido vertido no interior do guia de onda.

Foi utilizado um programa de computador a fim de controlar uma placa de aquisição IMPAC (mod. IMPAC-LOG), adaptada às nossas medidas. Esse programa permite o controle simultâneo de até 8 canais, sendo que no caso, apenas dois foram utilizados, um para a medida da tensão refletida e o outro para a temperatura. Os gráficos a seguir mostram as curvas da tensão refletida em função da temperatura para os vidros B_2O_3 , P_2O_5 (vidros puros) e F_0 (Figs. 36 a 38). As setas indicam a provável posição da T_g do vidro. No caso dos vidros boratos, isto ocorre em aproximadamente $(500 \pm 20) ^\circ C$, enquanto para os vidros fosfatos, $(450 \pm 20) ^\circ C$. Para a amostra F_0 , o valor da temperatura fica próximo de $(290 \pm 30) ^\circ C$. Esses valores foram comparados com aqueles obtidos por DTA.

Fig. 36. Sinal de microondas refletido em função da temperatura para o vidro B_2O_3 .

Fig. 37. Sinal de microondas refletido em função da temperatura para o vidro puro P_2O_5

Fig. 38: Sinal de microondas refletido em função da temperatura para a amostra F_0

4.7. Estudo do sinal refletido em função da massa das amostras de vidros fosfatos e boratos

O experimento consiste na investigação do tempo de resfriamento a partir na fase líquida, em função da massa da amostra vertida no guia de onda, conforme mostra a Fig. 13, de forma que quanto maior a massa, maior será o tempo de resfriamento no interior do guia de onda. O tempo de resfriamento pode ser estimado através do instante em que as configurações dipolares atingem um estado de vibração térmica cada vez menor, diminuindo as perdas dielétricas, isto é, o sinal refletido atinge um valor constante.

Nos estudos que seguiram, foram vertidas diferentes porções de fundido que se transformaram em vidro, resultando em diferentes massas no interior do guia de ondas. Para massas pequenas, o sinal de reflexão foi de pouca intensidade, ao passo que para massas maiores da gota, o sinal refletido aumentou de intensidade, conforme mostram os gráficos abaixo.

Para o vidro P_2O_5 puro, foram obtidos os gráficos da reflexão das microondas em função do tempo e da massa da gota (medidas em gramas), que se forma no interior do guia de onda. Os gráficos das Figs. 39 e 41 mostram essa variação.

Vertendo-se pequenas massas de material fundido, ocorre rápida troca de calor com o guia do ondas, assumindo uma configuração estrutural congelada, estabilizando o sinal refletido de acordo com o observado no gráfico da Fig. 39.

Fig. 39. Sinal de microondas refletido em função do tempo de resfriamento de gotas de vidro P_2O_5 de diferentes massas após ter sido vertido no interior do guia de ondas. O valor das massas são dadas em gramas (g).

Fig. 40. Sinal de microondas refletido em função do tempo de resfriamento de diferentes massas de vidro P_2O_5 (medidas em gramas).

Fig. 41. Sinal de microondas refletido em função do tempo de resfriamento para dois valores de massa (medidas em g) de gota de vidro P_2O_5 vertido no interior do guia de ondas.

Para quantidades maiores, o tempo para o sistema atingir uma configuração estável aumentou, conforme indicado nos gráficos das Figs. 40 e 41.

A Tabela 5 dá uma estimativa do tempo de resfriamento do vidro, em função da massa da amostra, condição em que os dipolos assumem uma configuração vibracional permanente em relação à temperatura.

Tabela 5. Estimativas de tempos de resfriamento dos vidros fosfatos puros para amostras de vidro de diversas massas.

Massa da amostra	Tempo de resfriamento (seg.)
0,3-0,6 g	60 seg.
1,2-1,7 g	> 100 seg.
2,1-3,0 g	> 140 seg.

Para os vidros boratos (B_2O_3 puro e contendo 40% BaO), os gráficos do sinal refletido das microondas foram também obtidos em função do tempo e massa das gotas. Seguindo o mesmo procedimento usado para os vidros fosfatos, foram obtidos os sinais de esfriamento mostrados nas Figs 42 e 43, cujos tempos de resfriamento estão indicados na legenda das figuras.

Pode-se notar que o sinal refletido vai assumindo intensidades diferentes conforme o fundido vai se resfriando. No instante em que o material atinge temperatura próxima à da ambiente, o sinal torna-se estável, sugerindo as moléculas atingiram uma configuração estável, compatível com a estrutura solidificada de um vidro.

Fig. 42. Sinal de microondas refletido em função do tempo de resfriamento para dois valores de massa da amostra de vidros boratos puros vertidos no interior do guia de onda. Para a amostra de massa 0,8 g o tempo de resfriamento foi maior que 30 seg., enquanto para a gota de massa 3g, o tempo foi maior que 120 seg.

Fig. 43. Sinal de microondas refletido em função do tempo de resfriamento para massas diferentes de fundido de um vidro borato contendo bário ($60\text{B}_2\text{O}_3.40\text{BaO}$) vertido no interior do guia de onda. Para a gota de 0,3g, o tempo de resfriamento foi maior que 80 seg., enquanto para a amostra de 14g, o tempo foi maior que 200 segundos. O pico adicional foi atribuído à adição de íons de Ba^{2+} na composição do vidro.

Os espectros do sinal refletido das microondas observados nas Figs. 42 e 43 mostram que para diferentes massas de material vertido no guia de ondas, o tempo de resfriamento se torna maior, assim como a adição de bário (Fig. 43) no vidro borato (Fig. 42), cujo tempo estendeu-se além de 120 segundos e as variações do sinal refletido das microondas tornam-se mais proeminentes. A natureza dessas variações pode estar relacionada com o caráter de relaxação estrutural das cargas presentes no material durante o resfriamento, refletindo a sua maior ou menor inércia causada pelas diferenças de massa dos íons (Li^+ ou Ba^+).

4.8. Espectros de varredura de microondas de 7 a 13 GHz

O sinal de microondas transmitido através das amostras de vidros fosfatos foi obtido usando um gerador de microondas no intervalo de 7 até 13 GHz, a um nível de potência de 1mW. Os vidros foram acondicionados no interior de um trecho de guia de ondas, junto ao diodo detector, cujo sinal foi levado até um analisador escalar de rede.

Primeiramente, foi medido o sinal transmitido através do sistema desde o gerador até o diodo para se calibrar a linha base. Em seguida, mediu-se o sinal que passa pela amostra, incidindo no detector. Os vidros estudados foram os das séries *C* e *F*. Para os vidros da série *C* contendo cobalto ($x = 0, 4, 8, 12, 16$ e 20%), foram obtidos os espectros de microondas, mostrados na Fig. 44.

Para o vidro F_0 contendo respectivamente 5 e 10% MnO , foi obtido os espectros representados nas Figs. 45 e 46. Para as amostras F_0 contendo 0, 5, 10, 15 e 40% BaO , foram também obtidos os espectros de transmitância das microondas, conforme mostra a Fig. 47.

Fig. 44. Espectros de transmitância de microondas sobre as amostras C com a) 0%; b) 4%; c) 8%; d) 12%; e) 16%; f) 20% CoO.

Fig. 45. Espectro de sinal transmitido através do vidro F_0 contendo 5% MnO (vidro rosado) desde 8 até 12 GHz.

Fig. 46 Espectro de transmitância das microondas na amostra F_0 contendo 10% MnO.

Fig. 47. Espectros de transmitância das microondas para as amostras F_0 contendo a) 0%; b) 5%; c) 10%; d) 15%; e) 40% BaO.

A fig. 48 mostra os espectros de transmitância para as amostras F

Fig. 48. Espectros de transmitância das microondas sobre as amostras F contendo a) 3%; b) 6%; c) 9%; e) 12% Fe_2O_3 .

Vemos que a presença de diversas concentrações de óxidos de cobalto, ferro, manganês e bário influem no mecanismo de transmissão e atenuação da energia das microondas que atravessam as amostras. Para concentrações maiores, aparentemente o sinal das microondas não sofre atenuação. Analisando os espectros obtidos, notamos que a absorção do sinal próximo à

freqüência de 9,7 GHz aparentemente vai diminuindo à medida que aumenta a concentração dos óxidos de cobalto, manganês bário e ferro nos vidros. Para concentrações em torno de 5%, o sinal sofreu a máxima atenuação.

Para as amostras F_0 contendo bário, a absorção máxima ocorreu para a concentração de 10% de BaO a uma freqüência de $(9,8 \pm 0,1)$ GHz e para 40% de BaO, houve um deslocamento para a freqüência próxima de $(9,2 \pm 0,1)$ GHz. Já para as amostras C, a absorção máxima ocorreu para a concentração de 4% de CoO, nas freqüências de $(9,7 \pm 0,1)$ GHz e $(12,6 \pm 0,1)$ GHz. O mesmo comportamento foi observado para as amostras F, em que para 3% de Fe_2O_3 , houve a absorção máxima, na freqüência de $(9,8 \pm 0,1)$ GHz. Para as amostras F_0 contendo 5% de MnO, houve uma intensa absorção para as freqüências $(9,3 \pm 0,1)$ GHz, $(10,2 \pm 0,1)$ GHz e $(11,6 \pm 0,1)$ GHz. Já para 10% MnO, tais atenuações foram bem menores. O espectro de atenuação foi semelhante ao da amostra F_0 .

Outro ponto a notar em todos os espectros obtidos, é que o sinal das microondas apresentou atenuações comuns para certas freqüências, fato esse comum observado nos espectros de todos os vidros. Estas atenuações foram notadas para freqüências abaixo de 8,0 GHz, indicando atenuações devido ao sistema de guias de onda, uma vez que os guias de onda possuem um comprimento de onda de corte, para o qual abaixo desse o sinal começa a sofrer atenuação. Também, próximo de 10,6 GHz, bem como em 13 GHz, verificaram-se atenuações comuns, indicando possivelmente a presença de água, ou de hidroxilas nos vidros.

4.9. Irradiação de vidros fosfatos com microondas

Neste experimento, foram irradiados com microondas diversos tipos de vidros boratos e fosfatos contendo óxidos de bário, níquel e cobalto. Os primeiros resultados de análise foram obtidos por EPR e mostraram que somente os vidros fosfato de bário contendo cobalto e níquel apresentaram mudanças significativas. Os resultados, para o vidro fosfato contendo níquel podem ser vistos na Fig. 49.

Fig. 49. Espectros de EPR dos vidros fosfatos (60%P₂O₅-30%BaO-10%NiO).

Os vidros foram irradiados por cerca de duas horas, à temperatura ambiente, com dois níveis de potência, 8 e 100mW à frequência de 9,00 GHz. A amostra foi colocada no interior do guia de ondas, na posição de máximo campo elétrico. No gráfico, observa-se o efeito causado pela radiação das microondas sobre a amostra. Esse resultado foi reproduzido várias vezes, confirmando assim o efeito. O posterior aquecimento da amostra faz com que o efeito desapareça, o que pode ser constatado por EPR. Um tratamento térmico de 200 graus por cerca de meia hora foi suficiente para remover o efeito da radiação das microondas.

Em princípio, esses efeitos poderiam estar correlacionados com fenômenos de acoplamento e desacoplamento de spins e isso será objeto de futuros estudos. No presente estudo, limitamo-nos apenas à verificação dos efeitos causados pela radiação das microondas em alguns vidros contendo impurezas magnéticas.

4.10. Espectros de EPR e OA em vidros fosfatos com bário e ferro

Os espectros de EPR obtidos para os vidros fosfatos de bário contendo diversas concentrações de ferro estão mostrados na a Fig. 50. Os espectros de EPR exibem duas linhas bem conhecidas, uma próxima a 3300 Gauss, correspondendo ao valor de $g = 2.0$, devidos aos íons de Fe^{3+} que passaram a aglomerar-se na forma de dímeros, trímeros, etc., nos interstícios de rede e a outra, próxima de 1500 Gauss ($g = 4,3$), que corresponde ao Fe^{3+} .

Fig. 50. EPR do vidro $60\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 40\text{BaO}$ contendo diversas concentrações de ferro (0, 3, 6, 9, ..., 21%).

Foi observado um alargamento da linha correspondente a $g = 2$ à medida que aumenta a concentração dos íons de Fe^{3+} . Tal alargamento pode ser associado com efeitos de interações de troca que ocorrem quando os spins se encontram suficientemente próximos um do outro, tornando-se fortemente acoplados [94-101].

Os espectros de OA dos vidros fosfatos com bário contendo diversas concentrações de ferro estão mostrados na Fig. 51.

Fig. 51. Espectros de Absorção Óptica dos vidros $60\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 40\text{BaO}$ contendo diversas concentrações de ferro (3, 6, 9%).

Ambos os espectros mostram bandas de absorção, que são devidas aos íons de ferro presentes no vidro. Estas bandas ocorrem próximas de 1000 nm, que corresponde a transição ${}^5\text{T}_{2g} \rightarrow {}^5\text{E}_g$ do íon Fe^{2+} , bem como próximas de 500 nm, correspondendo as seguintes transições do Fe^{3+} ${}^6\text{A}_1(\text{e}^2\text{t}^3_2) \rightarrow \text{a}^4\text{T}_1(\text{e}^3\text{t}^2_2)$ [35, 102]. O aumento da banda de 1000 nm corresponde ao aumento dos íons de Fe^{2+} , enquanto a outra banda, aos íons de Fe^{3+} .

Concluimos, portanto, que a caracterização dos íons de ferro foi possível com a observação de bandas de Fe^{2+} e Fe^{3+} por OA e de espectros de EPR exclusivos do Fe^{3+} , à temperatura ambiente. Uma discriminação mais completa entre os íons Fe^{2+} e Fe^{3+} poderia também ser feita através de espectroscopia Mössbauer e Raman.

5. Conclusões

- Neste trabalho, foi desenvolvido um novo método para estimar o valor da temperatura de transição vítrea (T_g), utilizando técnicas de microondas. A posição da inflexão da constante dielétrica em função da temperatura coincidiu com o valor da T_g do vidro obtido por meio das técnicas de DTA. A vantagem desse método é que dispensa o uso de equipamentos mais sofisticados, normalmente utilizados para as medidas de DTA, permitindo-se obter o valor da T_g de forma mais simples, rápida e precisa.
- Outro experimento que foi realizado, por meio das técnicas de microondas, foi a monitoração da passagem do vidro desde a fase líquida, passando pela região de transição vítrea até a sólida. Isso possibilitou estimar o tempo de resfriamento do vidro a partir das variações do sinal de microondas refletido sobre o material que se solidifica no interior de um guia de ondas.
- Os íons de metais de transição quando entram em posições intersticiais da estrutura vítrea, formam dipolos permanentes, contribuindo para a polarização, ou então, quando entram em posições substitucionais da rede vítrea, no lugar dos íons formadores, estabelecem ligações de caráter fortemente covalente reduzindo a polarização.
- Ao ser submetido à radiação de microondas por um período de duas horas, sob diferentes níveis de potência, ocorreram mudanças nos

espectros de EPR do vidro fosfato contendo níquel. Esses efeitos estão relacionados a possíveis acoplamentos e desacoplamentos de spins do material.

- No intervalo de 7 a 13 GHz, notou-se uma intensa atenuação das microondas próximo de 9,7 GHz. Também foi observado que o aumento da concentração dos óxidos de metais de transição reduziu significativamente tal atenuação. Supõe-se que a natureza dessas absorções esteja relacionada com ressonância ferromagnética de campo zero.

6. Propostas para trabalhos futuros

Em trabalhos futuros, pretender-se-á refazer as medidas do sinal refletido das microondas nos vidros desde a fase líquida até a fase sólida, desta vez, com a amostra de vidro sob a forma de bloco posicionado no interior de um guia de ondas colocado diretamente em um forno elétrico, à temperatura de fusão do material. Para evitar o aquecimento excessivo do guia de ondas, será elaborado um sistema de arrefecimento à base de água. As vantagens desse experimento são o controle da quantidade de material no interior do guia de ondas e o controle da temperatura sobre a amostra.

Além disso, serão efetuadas medidas do sinal transmitido através de vidros borosilicatos em função de diferentes concentrações de óxidos de metais de transição, em uma região de frequências desde 1,2 GHz até 13 GHz. Esses estudos serão feitos em um intervalo de temperaturas entre 25°C até 200°C. A natureza das absorções que ocorrem no espectro de transmitância das microondas também será objeto de trabalhos futuros.

O equilíbrio entre as concentrações dos íons Fe^{2+} e Fe^{3+} em amostras de vidros contendo ferro será melhor caracterizado incluindo também a espectroscopia Mössbauer e Raman.

7. Referências

- [1] R. P. Feynmann, "Lectures on Physics", Reading, Mass. Addison-Wesley Pub. Co., 1964.
- [2] C. L. Andrews, "Optics of the Electromagnetic Spectrum", Prentice Hall Inc., New Jersey, 1961.
- [3] Slichter, "Principles of Magnetic Resonance", New York Harper&Row, 1963.
- [4] P. Debye, "Polar Molecules", Chemical catalog, New York, 1929.
- [5] C. P. Smyth, "Dielectric Behavior and Structure". McGraw-Hill Book Company, New York, 1955.
- [6] L. Onsager, J. Am. Chem. Soc., **58**, (1936) 1486, J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys., **7**, (1939) 911.
- [7] A. E. van Arkel, J. L. Snoek, Physik. Z., **33**, (1932) 662.
- [8] Rocha, M. S. F., "Processos de Relaxação Dielétrica em Vidros BABAl Irradiados com Raios-X". Tese de doutoramento, 2001.
- [9] B. K. Na, S. L. Kelly, M. A. Vannice, A. B. Walters, Meas. Sci. Technol. **2** (1991) 770.
- [10] A. W. Kraszewski, S. Trabelsi, S. O. Nelson, Meas. Sci. Technol. **9** (1998) 543.
- [11] E. M. Trukham, Instr. Exp. Tech. **4** (1965) 947.
- [12] M. M. Sayed, C. R. Westgate, Rev. Sci. Instrum. **46** (1975) 1080.
- [13] C. E. Gough, R. J. Ormeno, A. Sibley, M. Hein, S. Nishizaki, Y. Maeno, J. Phys. Chem. Solids **63** (2002) 2187.
- [14] Z. L. Liu, G. C. Sun, G. L. Huang, K. L. Yao, Meas. Sci. Technol. **10**

- [16] A. Y. Al-Zoubi, N. A. Al-Omari, M. F. Alfaouri, *Meas. Sci. Technol.* **9** (1998) 109.
- [17] A. Y. Al-Zoubi, A. S. Al-Dmour, *Meas. Sci. Technol.* **4** (1993) 12.
- [18] Y. Kobayashi, M. Katoh, *IEEE trans. Mic. Theor. and Tech.* MT-33 (1985) 586.
- [19] Ginzton, "Microwave Measurements", McGraw-Hill, 1957.
- [20] S. Roberts, A. Hippel, *J. Appl. Phys.* **17** (1946) 610.
- [21] A. L. Lance, "Introduction to Microwave Theory and Measurements", McGraw-Hill Book Company, New York 1964.
- [22] L. Navias, R. L. Green, *J. Am. Ceram. Soc.* **29** (1946) 267.
- [23] J. M. Wu, H. L. Huang, *J. Non Crystal. Solids* **260**, (1999) 116.
- [24] M. S. F. Rocha, W. M. Pontuschka, A. R. Blak, *J. Non Crystal. Solids* **321**, (2003) 29.
- [25] M. S. F. Rocha, W. M. Pontuschka, A. R. Blak, R. P. M. Carvalhaes, P. Bergo, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B* **218** (2004) 183.
- [26] D. L. Griscom. *J. Chem. Phys.* **55** (3) (1971) 1113.
- [27] D. L. Griscom, P. C. Taylor, D. A. Ware, P. J. Bray, *J. Chem. Phys.* **48** (1968) 5158.
- [28] S. T. Reis, D. L. A. Faria, J. R. Martinelli, W. M. Pontuschka, D. E. Dey C. S. M. Partiti, *J. Non-Cryst. Solids* **304** (2002) 188.
- [29] W. M. Pontuschka, L. C. Barbosa, "Progress on oxide glasses. Applications in photonics **In: Non-Crystalline Materials for Optoelectronics ed.**Bucharest" INOE Publishing House, 2004, v.13, p. 363-392.
- [30] G. Srinivasarao, N. Veeraiah, *J. Alloys and Compounds* **327** (2001) 52.
- [31] G. Srinivasarao, N. Veeraiah, *J. Solid State Chemistry* **166** (2002) 166.

- [32] P. Subbalakshmi, N. Veeraiah, *Mat. Letters* **56** (2002) 880.
- [33] V. Ravi Kumar, N. Veeraiah, *J. Phys. Chem. Solids* **59** (1998) 91.
- [34] G. Srinivasarao, N. Veeraiah, *J. Phys. Chem. Solids* **63** (2002) 705.
- [35] V. Simon, *Modern Physics Letter B* **16** (2002) 677.
- [36] P. Bergo, S. T. Reis, W. M. Pontuschka, J. M. Prison, C. C. Motta, J. Non-Cryst. Solids **336** (2004) 159.
- [37] P. Bergo, W.M. Pontuschka, J.M. Prison, C.C. Motta and J.R. Martinelli, *J. Non-Crystalline Solids*, **348** (2004) 84.
- [38] H. B. Pascoal, W. M. Pontuschka, H. Rechenberg, *J. Non-Cryst. Solids* **258** (1999) 92.
- [39] Hiran Bezerra Pascoal, “Comportamento dos Centros de Lacunas nos Vidros Aluminoborato de Bário e Cálcio Dopados com Ferro” Tese de doutoramento 1997.
- [40] M. R. Ahsan, M. G. Mortuza, *J. Phys. Chem. Glasses* **42** (2001) 1.
- [41] Y. M. Mustafa, A. El. Adawy, *Phys. Status Solidi, A* **179** (2002) 83.
- [42] R. K. Brow, *J. Non-Cryst. Solids* **263-264** (2000) 1.
- [43] J. M. Prison, “Avaliação dos Defeitos Causados por Inclusões, Solarização e Modificadores na Transmitância Óptica dos Vidros Fosfatos com Bário”, Tese de doutoramento (2003).
- [44] S. W. Lee, J. H. Lee, *J. Phys. Chem. Glasses* **36** (1995) 127.
- [45] G. P. Johari, *Journ. Chem. Education* **51** 1 (1974) 23.
- [46] W. Kauzmann, *Chem Rev.* **43** (1948) 219.
- [47] W. H. Zachariasen, *J. Chem. Soc.* **54** (1932) 3841.
- [48] G. O. Jones, “Glass”. Willey&Sons, 1956.
- [49] J. Zarzycki, “Glasses and the Vitreous State”. Cambridge Univ. Press, 1991.
- [50] D. J. Holloway, “The Physical Properties of Glass”. Wikeham

Pub. 1973.

- [51] O. H. El-Bayoumi, The American Ceramic Society, Westerville (1993) 205.
- [52] A. C. Wright, G. A. N. Conell, J. W. Allen, J. Non-Cryst. Solids, 42 (1980) 69.
- [53] R. L. Mozzi, B. E. Warren, J. Appl. Cryst. 3 (1970) 2512.
- [54] J. Krogh Moe, Phys. Chem. Glasses 3 (1962) 101.
- [55] J. Krogh Moe, Phys. Chem. Glasses 6 (1965) 46.
- [56] Y. Abe, "Topics in Phosphorous Chemistry" vol 11, Wiley, New York, 1983, 19.
- [57] S. W. Martin, Eur. J. Solid State Chem. 28 (1991) 163.
- [58] M. Jansen, B. Lüer, Z. Kristallogr. 177 (1986) 149.
- [59] El. H. Arbib, B. Eloudi, J. P. Chaminade, J. Darriet, Solid State Chem. 127 (1996) 350.
- [60] R. N. Ghose, "Microwave Circuit Theory and Analysis". McGraw- Hill, 1963.
- [61] King et al, "Transmission Lines, Antennas and Wave Guides". 1945. (completer)
- [62] H. Fröhlich, "Theory of Dielectrics". Oxford, 1940
- [63] M. Tomozawa, R. Doremus, "Treatise on Materials Science and Technology" Vol 12 Academic Press, New York 1977.
- [64] W. Schmidt, "Materiais elétricos" volume 2, 2^a edição, Ed. Edgard Blücher LTDA 1999.
- [65] P. Langevin, J. Phys. 4, 678 (1905).
- [66] C. T. Moyniham et al. "Structural Relaxation in Vitreous Materials".
- [67] Vera V. Daniel, "Dielectric relaxation" London; New York :

Academic Press, 1967

- [68] P. Subbalakshmi, N. Veeraiah, *Mat. Letters* **56** (2002) 880.
- [69] V. N. Novikov, *Physica B: Cond. Matter*, vols. 263-264 (1999) 343.
- [70] R. M. Fuoss, *J. Am. Ceram. Soc.* **63** (1941) 378.
- [71] P. Ebeling, D. Ehrt, M. Friedrich, *Optical Materials*, **20** (2002) 101.
- [72] R. J. Charles, *J. Appl. Phys.* **32** (1961) 1115.
- [73] H. Erivy, J. Walter, J. E. Kinbell, "quantum chemistry" New York John Wiley 1944.
- [74] C. H. Poole, "Electron Spin Resonance", Dover Publication Inc, New York, 1996.
- [75] D. Roddy, "Microwave Technology". Prentice Hall, 1986.
- [76] D. Stachel, I. Svoboda, H. Fuess, *Acta Crystallogr. C* **51** (1995) 1049.
- [77] G. A. Deschamps, Federal Telecommunication Laboratories, Nutley, New York.
- [78] T. Katsumata, Y. Inaguma, *Solid State Ionics* 154-155 (2002) 795.
- [79] M. Lj. Napijalo, Z. Nikolic, J. Dojcilovic, M. M. Napijalo, L. Novakovic, *J. Phys. Chem. Solids* **59** (1998) 1255.
- [80] G. P. Sharma, S. Prasad, *Jour. Food Engineering* 52 (2002) 343.
- [81] Y. Zhi, A. Chem, P. M. Vilarinho, P. Q. Mantas, J. L. Baptista, *Journ. Eur. Ceram. Soc.* **18** (1998) 1629.
- [82] C. T. Dervos, E. Thirios, J. Novacovitch, P. Vassiliou, P. Skafides, *Material Letters* **58** (2004) 1502.
- [83] I. Malaescu, C. N. Marin, *J. Mag. And Magnetic Materials* 252 (2002) 68.
- [84] M. Cutroni, A. Mandanici, A. Piccolo, *J. Phys. Cond. Matt.* **7** (1995) 6781.
- [85] S. Ge, Z. Ning, Z. Dong, M. Shen, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35** (2002)

906.

- [86] M. D. Ingram, *Phys. Chem. Glasses* **28** (1987) 215.
- [87] U. Schneider, P. Lunkenheimer, A. Pimenov, R. Brand, A. Loidl, *cond-mat/9908279* (1999).
- [88] P. Subbalakshmi, N. Veeraiah, *J. Non-Cryst. Solids* **298** (2002) 89.
- [89] L. Murawski, R. J. Barczynski, *J. Non-Cryst. Solids* **185** (1995) 84.
- [90] M. M. Elkholy, L. M. Sharaf El-Deen, *Mat. Chem. Physics* **65** (2000) 192.
- [91] F. E. Salman, N. H. Shash, H. A. El-Haded, M. K. El-Mansy, *J. Phys. Chem. Solids* **63** (2002) 1957.
- [92] T. Ozaki, T. Ogasawara, T. Kosugi, T. Kamada, *Physica B* (1999) 333.
- [93] M. M. El-Samanoudy, *J. Phys. Cond. Mat.* **14** (2002) 1199.
- [94] R. Berger, J. Kliava, J. C. Bissey, V. Baietto, *J. Phys. Cond. Mat.*, **10** (1998) 8559.
- [95] El Mostapha, R. Berger, Y. Servant, J. Kliava, L. Cugunov, A. Mednis, *J. Phys. Cond. Mat.*, **6** (1994) 9415.
- [96] D. Loveridge, S. Parke, *Phys. Chem. Glasses* **12** (1971) 19.
- [97] I. W. Donald, B. L. Metcalfe, R. N. J. Taylor, *J. Mater. Sci.* **32** (1997), 5851.
- [98] R. Berger, J. Kliava, *J. Non-Cryst. Solids* **180** (1995) 151.
- [99] L. Yunfei, H. WeiWei, *J. Non-Cryst. Solids* **112** (1989) 136.
- [100] L. D. Bogomolova, E. K. Henner, *J. Mag. Reson.*, **41** (1980) 422.
- [101] E. Baiocchi, A. Montenero, M. Bettineli, *J. Non-Cryst. Solids* **46** (1981) 203.
- [102] F. A. Cotton, G. Wilkinson, “*Advanced Inorganic Chemistry*”, Wiley Eastern Ltd, New Delhi, 1976.

Eastern Ltd, New Delhi, 1976.

Anexos

INSTITUTO DE FÍSICA

Serviço de Biblioteca e Informação

Tombo: 4232 ex. 1

a) Demonstração das relações de Kramers-Kronig

Sejam dois parâmetros dependentes da frequência, $\chi'(\omega)$ e $\chi''(\omega)$. O parâmetro $\chi(\omega)$ pode ser escrito como uma função da soma de uma variável real e uma complexa, isto é, $\chi = \chi(z)$ onde $z = x + iy$. A parte real de Z corresponde a frequência ω . Estas funções devem satisfazer as seguintes condições

$$|\chi(z) - \chi'(\infty)| = 0 \text{ se } y \rightarrow \infty; \quad (\text{A1})$$

$$|\chi(z) - \chi'(\infty)| = 0 \text{ se } x \rightarrow \infty. \quad (\text{A2})$$

Considere a integral de contorno ao longo do caminho, conforme mostra a Fig. A1

Fig. A1. Integral de contorno de Cauchy, ao longo do caminho fechado em um plano complexo

Pelo teorema de Cauchy, esta integral tende a zero, uma vez que $\chi(z)$ não possui pólos dentro do contorno, ou seja,

$$\int_C \frac{\chi(z') - \chi'(\infty)}{z' - \omega} dz' = 0, \quad (\text{A3})$$

Esta parte da integral se anula, restando entretanto, a contribuição da parte real mais um resíduo sobre o círculo $z' = \omega$. Portanto,

$$0 = P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi(\omega') - \chi'(\infty)}{\omega' - \omega} d\omega' + \pi i [\chi(\omega) - \chi'(\omega)]. \quad (\text{A4})$$

Resolvendo para a parte real e imaginária, chega-se nas equações

$$\chi'(\omega) - \chi'(\infty) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi''(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega', \quad (\text{A5a})$$

$$\chi''(\omega) = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\chi'(\omega') - \chi'(\infty)}{\omega' - \omega} d\omega', \quad (\text{A5b})$$

que são as equações de Kramers-Kronig.

b) Demonstração das equações de Debye a partir das equações de Kramers-Kronig

A partir das equações de Kramers-Kronig, é possível demonstrar a equivalência com as equações de Debye. Seja a relação

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega'(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})\omega'\tau}{(1 + \omega'^2\tau^2)(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (\text{A6})$$

$$= \varepsilon(\infty) + \frac{2(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})\tau}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\omega'^2}{(1 + \omega'^2\tau^2)(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega'. \quad (\text{A7})$$

Fazendo as mudanças de variáveis $\omega'^2 = x$; $2\omega' d\omega' = dx$; $d\omega' = dx/(2x^{1/2})$,

$$= \varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{2(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})\tau}{\pi} \frac{1}{2\tau^2} \int_0^{\infty} \frac{x^{1/2}}{(1/\tau^2 + x)(x - \omega^2)} dx \quad (\text{A8})$$

Integrando, vem

$$= \varepsilon'(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{2(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})\tau}{\pi} \frac{1}{2\tau^2} \left[\frac{\pi}{\tau(1/\tau^2 + \omega^2)} \right], \quad (\text{A9})$$

que fornece a parte real da constante dielétrica

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty}}{1 + \omega^2 \tau^2}. \quad (\text{A10})$$

Glossário

Banda X: Região de frequências pertencentes às faixas das microondas, que vai desde 8 até 12 GHz.

BEC: Nos vidros boratos irradiados, os elétrons liberados durante o processo são capturados por estados metaestáveis das vacâncias de oxigênio e nestas vacâncias são formados os centros de elétrons do boro (BEC).

BO: Oxigênios que fazem ligações entre as unidades estruturais pertencentes à rede vítrea (do inglês Bridging oxygen).

BOHC: O buraco correspondente que se estabiliza em sítios de oxigênio que ligam átomos de boro tri-coordenados e tetra-coordenados formam os centros de buraco do boro-oxigênio.

Cavidade ressonante: Dispositivo oco metálico formando uma caixa ressonante dentro da qual a onda oscila, confinada em seu interior por reflexões.

Coeficiente de absorção: Parâmetro que mede o decréscimo da intensidade da energia eletromagnética ao atravessar um determinado material dielétrico.

Constante dielétrica: Medida que fornece o grau de polarização das cargas elétricas representadas por dipolos elétricos, dipolos induzidos ou deslocamento de elétrons em relação à posição de equilíbrio.

Dispersão: Variação do índice de refração ou da constante dielétrica em relação à frequência.

DTA: análise térmica diferencial, do inglês Differential Thermal Analysis.

Elemento formador e modificador: Elementos que fazem parte da cadeia vítrea e que ocupam as posições intersticiais da rede vítrea, respectivamente.

Energia de ativação: Energia necessária para que haja o salto de elétrons de uma posição de equilíbrio à outra, separada por uma barreira de potencial.

Entropia: os materiais vítreos apresentam uma entropia residual nas temperaturas abaixo da região de transição vítrea. Esta entropia é maior do que a dos cristais.

EPR: Ressonância paramagnética eletrônica, do inglês Electronic Paramagnetic Resonance.

Espectros de absorção: Coleção de medidas de atenuação da onda ao atravessar um dado material, efetuadas por meio de varredura de frequência ou comprimento de onda.

Fator de perdas: Medida da parte imaginária da constante dielétrica complexa, relacionada com a medida da energia absorvida e convertida em energia térmica por efeito Joule.

NBO: Oxigênios terminais do inglês Non-Bridging Oxygen. A presença de modificadores rompe as ligações entre as unidades estruturais fazendo com que surja os NBO's.

OA: Absorção óptica, do inglês Optical Absorption.

ROE: Relação de ondas estacionárias. Parâmetro que fornece a relação entre a porção da onda incidente e refletida no interior de uma linha de transmissão.

TE e TM: Componente elétrica e magnética transversal à direção de propagação da onda respectivamente, do inglês Transverse Electric e Transverse Magnetic.

Transição vítrea: Faixa de temperaturas onde o líquido adquire uma viscosidade da ordem de 10^{13} dpa; as propriedades físicas passam a apresentar variações mais suaves com a temperatura. Os átomos apresentam-se em uma configuração permanente e metaestável ao resfriar suficientemente rápido o líquido correspondente.

Unidade estrutural: Unidades básicas que formam a cadeia vítrea, tendo por elemento básico os elementos formadores da rede vítrea.

XRD: Difração de raios-X do inglês X-Ray Diffraction.

Artigos publicados

Dielectric properties and structural features of barium-iron phosphate glasses

P. Bergo ^a, S.T. Reis ^{b,*}, W.M. Pontuschka ^a, J.M. Prison ^c, C.C. Motta ^d

^a Institute of Physics, University of Sao Paulo, C.P. 66318, 05315-970 Sao Paulo, SP, Brazil

^b Graduate Center for Materials Research, University of Missouri-Rolla, 301 Straumanis Hall, Rolla, MO 65409-1170, USA

^c Energy and Nuclear Research Institute, C.P. 11049 Pinheiros, 05422-970 Sao Paulo, SP, Brazil

^d Brazilian Navy Technological Center, C.P. 11049, 05598-900 Sao Paulo, SP, Brazil

Received 2 May 2003; received in revised form 9 February 2004

Abstract

The dielectric constant of barium-iron phosphate glasses with the general composition $(40-x)\text{BaO} \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (60-x)\text{P}_2\text{O}_5$ has been investigated at two fixed frequencies (100 kHz and 9.0 GHz). The dielectric constant measured using microwave technique, and the ratio O/P of these glasses increase with increasing Fe_2O_3 content. The structure and valence states of the iron ions in these glasses were investigated using Mössbauer spectroscopy, infrared spectroscopy and differential thermal analysis. Both Fe(II) and Fe(III) ions present in these glasses in octahedral coordination act as permanent dipoles, and the increase of the iron concentration increase these permanent dipoles, contributing to the dielectric constant.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Many phosphate glasses have a chemical durability usually inferior to that of most silicate and borosilicate glasses, but iron phosphate glasses are an exception [1]. In addition to their generally excellent chemical durability, iron phosphate glasses have low melting temperature, typically between 950 and 1150 °C. Investigations of iron phosphate wasteforms obtained by adding different amounts of various simulated nuclear wastes to a base iron phosphate glass, whose composition is $40\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{P}_2\text{O}_5$ (mol%) showed that these glassy wasteforms have a corrosion rate up to one thousand times lower than that of a comparable borosilicate glass [2–4].

Family of phosphate glasses with an O/P ratio of 3.5 based on pyrophosphate (P_2O_7) groups is chemically more stable in aqueous solutions compared to phosphate glasses with an O/P ratio different of 3.5. Because of their unusually high chemical durability and other properties, iron-phosphate glasses [2] and lead-iron-

phosphate glasses [5] are of interest for nuclear waste immobilization.

The most extensive use of phosphate glasses for vitrifying nuclear wastes has occurred in the former Soviet Union [6], where several hundred tons of nuclear waste has been immobilized in a sodium aluminophosphate glass. In recent years, it has been found that iron phosphate glasses of composition $40\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 60\text{P}_2\text{O}_5$ (mol%) can accommodate in excess of 50% of certain HLW constituents while maintaining excellent chemical durability [7]. For another hand, the waste vitrification in iron phosphate glasses offers the advantage that the some kind of wastes provide considerable amount of the components (Fe_2O_3 , P_2O_5) needed for glass formation, thereby decreasing the volume of the final waste product.

The microwave vitrification has many advantages over conventional joule-heated melters [8]. Conventional joule heating requires electrodes in direct contact with the glass limiting the service life of these melters. Microwave vitrification is electrodeless because microwave energy is absorbed directly by the glass with efficiently and faster temperature control compared to conventional radiant heating. For joule-heating, the entire melter must be brought to a working temperature

* Corresponding author. Tel.: +1-573 341 4359; fax: +1-573 341 2071.

E-mail address: reis@umr.edu (S.T. Reis).

over a period of several days to avoid cracking the melter refractory insulation but the microwave melters can be brought to temperatures in minutes because internal refractory insulation is not required [9]. In this case, the microwave properties including relative dielectric constant, quality factor and the temperature coefficient of frequency (TCF), become important factors determining the glass processing in microwave oven [10]. There are relatively few investigations of the microwave properties of phosphate glasses reported in literature [11,12]. However these investigations are mainly focused on high aluminoborosilicate glasses which had higher softening temperatures. Thus, knowledge of the microwaves effects in these glasses may indicate modifications of compositions and processing conditions, which could expand their applications.

The purpose of the present work was to investigate the dielectric properties of barium-iron phosphate glasses and to relate these properties to the structure of the glass using Mössbauer and IR spectroscopies, and DTA.

2. Experimental procedure

Barium-iron phosphate glasses with the composition $(40-x)\text{BaO} \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (60-x)\text{P}_2\text{O}_5$, $0 \leq x \leq 15.5$ (mol%), were prepared by melting homogeneous mixtures of reagent grade BaCO_3 , Fe_2O_3 , and $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ in dense alumina crucibles at 1000°C in air for 2 h. The melt was quenched in air by pouring it into a steel mold to form bars of $1\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 5\text{ cm}$. The bars were immediately transferred to a furnace and annealed at 450°C for 2 h. Table 1 gives the batch composition and raw materials used.

All the DTA (Perkin–Elmer, Model DT7) experiments were conducted at a heating rate of $10^\circ\text{C}/\text{min}$ in flowing ($20\text{ cm}^3/\text{min}$) nitrogen gas using alumina crucibles. A high purity (99.999%) alumina powder was used as the reference material. The DTA machine was calibrated periodically for temperature using the melting points of In, Al, and Au. The estimated error in glass transition temperature (T_g) and crystallization temperature (T_c) is $\pm 2^\circ\text{C}$. Room temperature XRD patterns for glass samples were collected using an X-ray diffractometer (Scintag XDS2000).

The infrared (IR) spectrum for each glass was measured between 450 and 1500 cm^{-1} using a Perkin–Elmer 1760X FT-IR spectrometer. Samples were prepared as pellets by pressing a mixture of about 4 mg of glass powder and 150 mg of anhydrous KBr powder. The spectrometer was purged with dry nitrogen while 20 scans were collected for each glass. The spectrum for pure KBr was subtracted from each glass spectrum to correct the background.

The Mössbauer spectra were obtained at room temperature on a spectrometer (ASA 600) which utilized a room temperature 50 mCi cobalt-57 source embedded in a rhodium matrix. The spectrometer was calibrated at 23°C with α -iron foil and the line width of the α -iron spectrum was 0.27 mm/s . Mössbauer absorbers of approximate thickness $140\text{ mg}/\text{cm}^2$ were prepared using 200 mesh powders. The Mössbauer spectra were fit with broadened paramagnetic Lorentzian doublets. This fitting method has been proved to give reliable hyperfine parameters [13]. Details of this fitting procedure have been discussed previously [14].

The procedures for the microwave measurements were reported previously [15] and described here briefly.

Table 1
Batch composition and properties of iron-barium phosphate glasses

	V0	V1	V2	V3	V4	V5	V6
<i>Glass (mol%)</i>							
P_2O_5	60.0	58.08	56.16	54.60	53.40	51.90	50.70
Fe_2O_3	0	3.20	6.40	9.00	11.00	13.50	15.50
BaO	40.0	38.72	37.44	36.40	35.60	34.60	33.80
<i>Batch (wt%)</i>							
$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	94.22	90.94	87.68	85.05	83.03	80.52	78.52
Fe_2O_3	—	3.48	6.94	9.73	11.87	14.54	16.66
BaCO_3	53.88	52.01	50.14	48.64	47.48	46.05	44.90
<i>Properties</i>							
O/P ratio ^a	2.83	2.92	3.00	3.08	3.14	3.22	3.29
(Fe)/P ^a	0	0.05	0.11	0.17	0.21	0.26	0.31
T_g ($^\circ\text{C}$)	508	509	512	522	530	529	530
T_c ($^\circ\text{C}$)	703	706	708	715	730	731	730
Fe(II)/(Fe(II)+Fe(III)) ^b	—	1.4	4.1	5.3	6.2	8.7	10.3
ϵ (100 kHz) ^c	5.00	5.23	5.20	5.18	5.37	5.52	5.85
ϵ (9 GHz) ^c	1.91	2.02	2.06	1.99	1.99	2.11	2.18

^a Molar ratio of oxygen to phosphorus (O/P) and (Fe)/P molar ratio were calculated from the batch compositions.

^b Fe(II) ratio calculated from the Mössbauer results.

^c Dielectric constant in arbitrary units.

In order to measure the dielectric constant in the microwave region, the technique of shorted-circuit was used. In this technique, the sample is placed against the short-circuit inside a wave guide. The standing wave is measured using a slotted wave guide in with a detector and a microwave probe is used to measure the micro-

wave signal. The signal obtained from the detector can be measured by ordinary methods. The standing wave is measured in absence and presence of the sample. The minima in the standing wave will shift by an amount Δl , and this amount is proportional to the dielectric constant of the sample. Fig. 1 shows the microwave setup used for the measurements.

Fig. 1. Microwave setup for the measurements.

3. Results

3.1. DTA and X-ray diffraction

All of the compositions listed in Table 1 formed glass as no crystalline phase was detected by X-ray diffraction. It is well-known that the changes in phosphate structure are strongly influenced by the overall O/P ratio [16]. It was, also, found that the glass-forming tendency decreases with the increasing O/P ratio [17].

Fig. 2 shows the DTA patterns for the base glass, V0, and glasses with increasing Fe_2O_3 content from 6.4 to 15.5, V2 to V6, respectively. Samples V1, V3, and V5 are not shown. As shown by small endothermic peaks, the glass transition temperature, T_g , for the V0 to V6 glasses increases between 508 and 530 °C. For the ultraphosphate [18] glasses with $\text{O/P} < 3$ (V0 and V1) the exothermic peaks at 703 and 708, respectively, are due to the crystallization of Q^3 tetrahedra. The metaphosphate $\text{O/P} = 3$ (V2) and polyphosphate glasses [18] $\text{O/P} > 3$ (V3, V4, V5 and V6) the exothermic peaks between 708

Fig. 2. Differential thermal analysis (DTA) curve for iron-barium phosphate glasses.

Fig. 3. The IR spectra of barium-iron phosphate glasses.

and 730 °C, are due to the crystallization of Q^2 and Q^1 structures respectively. These results are confirmed by IR spectroscopy (see Fig. 3).

3.2. IR and Mössbauer measurements

The IR spectra of all four glasses are shown in Fig. 3. The spectra are very similar to those reported for other

phosphate glasses [19–21]. The band around 500 cm^{-1} may be due to overlapping vibrations of iron oxygen polyhedra and pyrophosphate (Q^1) groups [21,22]. The band at 760 cm^{-1} is assigned to the symmetric stretching vibration of the P–O–P bridge [21], while the band at 923 cm^{-1} is assigned to the asymmetric stretching vibration of P–O–P bridge [21,22]. The bands observed at ~ 1080 and 1330 cm^{-1} are attributed to the symmetric and asymmetric vibrations of Q^3 and Q^2 groups, respectively [22].

The room temperature Mössbauer spectra of the V1, V2, V4 and V6 barium-iron phosphate glasses samples are shown in Fig. 4, samples V3 and V5 are not shown. The iron valence and hyperfine parameters, isomer shift δ and quadrupole splitting ΔE_Q , calculated from the Mössbauer spectra are given in Table 2. Some of the Fe(III) ions in the starting batch are reduced to Fe(II) ions during melting as the Mössbauer spectra indicate that all the glasses contain from 1.4% to 10.3% of Fe(II). The isomer shift for Fe(II) and Fe(III) ranges from 0.95 to 1.19 and from 0.39 to 0.42 mm/s, respectively, while the quadrupole splitting ranges from 1.99 to 2.36 mm/s and from 0.81 to 0.94, respectively. These values for the isomer shift correspond to octahedral coordination for both Fe(II) and Fe(III) ions in these glasses.

Fig. 4. Mössbauer spectra measured at 23 °C for $(40-x)\text{BaO} \cdot x\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot (60-x)\text{P}_2\text{O}_5$ glasses.

Table 2

Room temperature Mössbauer hyperfine parameters, isomer shifts $\langle\delta\rangle$, quadrupole splitting $\langle\Delta E_Q\rangle$, fraction of Fe(II) and melting temperatures for barium-iron phosphate glasses

Glass	$\langle\delta\rangle$ (mm/s)		$\langle\Delta E_Q\rangle$ (mm/s)		Fraction* of Fe(II) (%)
	Fe(II)	Fe(III)	Fe(II)	Fe(III)	Fe(II)
V1	1.18	0.40	2.08	0.94	1.4
V2	0.95	0.41	2.16	0.89	4.1
V3	0.95	0.42	2.15	0.89	5.3
V4	0.95	0.42	2.36	0.81	6.2
V5	0.94	0.41	2.36	0.82	8.7
V6	1.19	0.39	1.99	0.93	10.3

The estimated error in $\langle\delta\rangle$ and $\langle\Delta E_Q\rangle$ is ± 0.03 mm/s.

* Calculated from the Mössbauer spectra.

3.3. Dielectric constants

Fig. 5 shows the relative dielectric constants at 100 kHz and 9 GHz of barium-iron phosphate as a function of Fe_2O_3 content, indicating that the variation in Fe_2O_3 content causes only a slight change of relative dielectric constant. The values for dielectric constants also are given in Table 1. The change is not constant for different concentrations of Fe_2O_3 at frequency of 100 kHz, indicating that at low frequencies the atoms and molecules could be polarized easily and in the microwave region only electronic polarization occurs [23]. This is due to the structural relaxation time being connected to the dipolar polarization. The time required to small induced dipoles to attain the equilibrium position as a response to variations of an external electric field is of order of 10^{-10} to 10^{-15} s, whereas the time required to large molecules is of the order of second, hours and more. For this reason, at higher frequencies, the dielectric constant decreases, as seen in these results. The error bars in the Fig. 4 for the experimental data are smaller than the size of the symbols.

The O/P ratio dependence of the dielectric constant, ϵ , measured at 100 kHz for all glasses is shown in Fig. 6. At $\text{O/P} < 3.0$, ϵ approaches its constant value which is

Fig. 5. Dielectric constant (ϵ) of iron-barium phosphate glasses in function of iron content.

Fig. 6. Dependence of dielectric constant (ϵ) of iron-barium phosphate glasses on the oxygen to phosphorus molar ratio.

probably result of lower concentration of Fe(II) or Fe(III) in these glasses. The barium-iron phosphate with $\text{O/P} < 3.0$, like other ultraphosphate glasses [18] have networks that are cross-linked by Q^3 tetrahedra which form chains, rings or isolated PO_4 groups. With addition of iron content, the P-O-P bonds are replaced by P-O-Fe(II) and/or P-O-Fe(III) bonds, increasing the O/P ratio and the ϵ due to electrode polarization of the phosphate anions interconnected through terminal oxygens by ionic bonds with Fe(II) and/or Fe(III) cations.

4. Discussion

The increase in the dielectric constant of barium-iron phosphate glasses is attributed to the replacement of P-O-P bonds by more susceptible Fe-O-P bonds to the microwave effect. As the Fe_2O_3 content in the glass increases, the number of Fe-O-P bonds also increases. It was found that the V6 glass, where the O/P is 3.3 has the highest dielectric constant at 100 kHz.

Glasses with an O/P ratio less than 3.0 (V0 and V1) have structures approaching the ultraphosphate composition which consists of long chains of PO_4 groups

and contains more P–O–P bonds. These glasses have a lower dielectric constant compared to the glass with O/P ratio >3.0 whose structure is closer to the pyrophosphate composition (P_2O_7) [15]. In fact, the V6 glass (O/P = 3.3) had the highest dielectric constant with ϵ of 2.18 (9 GHz) and 5.85 (100 kHz).

The IR spectra show that the band around 505 cm^{-1} (V2, V4 and V6 glassy samples) is due to overlapping vibrations of iron oxygen polyhedra and P_2O_7 groups. In general this band is related to the number of Fe–O–P bonds present in glasses with high Fe_2O_3 content [1,2,5]. However there are no significant differences in the spectra between these glassy samples containing different amount of iron (6.0%, 11.0% and 15.5% respectively).

The IR band at 760 cm^{-1} , which is due to symmetric stretching of P–O–P bonds [24,25] is a result of the larger number of Fe–O–P bonds, which replace the bridging P–O–P bonds in these glasses with increasing (Fe)/P ratio (Fe/P ratio is 0.11 and 0.31 for the V2 and V6 glasses, respectively).

The general structure of the barium-iron phosphate glasses can be visualized as consisting of PO_4 tetrahedra joined together by oxygen polyhedra which contain Fe(II) and Fe(III) and Ba^{2+} ions in interstitial positions which act as a modifier in the glass network.

The Mössbauer results indicate that even though there is no Fe(II) in the starting batch, the as-annealed glasses contain from 1.4% to 10.3% Fe(II) due to a reduction of a portion of the Fe(III) ions during melting in air. The isomer shift (δ) values in Table 2 indicate that both Fe(II) and Fe(III) ions have oxygen neighbors in octahedral coordination. The quadruple splitting measured for the glasses in the present study are in the range of 1.99–2.36 mm/s which indicates that the Fe(II) environment in the glass is different from that in crystalline $Fe_3(P_2O_7)_2$ [5], i.e., the Fe(II) ions are unlikely to be in well-defined trigonal prism coordination in the glass.

5. Conclusions

The structure and dielectric properties of barium-iron-phosphate glasses have been investigated using various techniques. The increasing in the dielectric constant with the iron content is attributed to the P–O–P bonds being replaced by Fe(II and/or III)–O–P bonds. The barium-iron phosphate glasses consist of PO_4 tetrahedra joined together by oxygen polyhedra which contain Fe(II) and Fe(III) and Ba^{2+} ions in interstitial positions which act as a modifier in the glass network. The ions iron (II and/or III) in octahedral coordination act as permanent dipoles, and the increase of the iron concentration increase these permanent dipoles, contributing to the dielectric constant. Another interesting result is the increasing of the amount of Fe(II) and the

increasing observed on the dielectric properties, however the reason for this is not clear at this time.

Acknowledgements

One of the authors P. Bergo thanks Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) for a doctoral fellowship as well as the support from the Institute of Physics – University of São Paulo – Brazil which has made this work possible.

References

- [1] G.K. Marasinghe, M. Karabulut, C.S. Ray, D.E. Day, J. Non-Cryst. Solids 263&264 (2000) 146.
- [2] M. Karabulut, G.K. Marasinghe, P.G. Allen, C.H. Booth, M. Grimsditch, J. Mater. Res. 15 (2000) 1972.
- [3] M.G. Mesko, D.E. Day, J. Non-Cryst. Solids 273 (1999) 27.
- [4] D.E. Day, Z. Wu, C.S. Ray, P. Hirma, J. Non-Cryst. Solids 241 (1998) 1.
- [5] S.T. Reis, M. Karabulut, D.E. Day, J. Nucl. Mater. 304 (2002) 87.
- [6] A.S. Polyakov, G.B. Borisov, N.I. Moiseenko, V.I. Osnovin, E.G. Dzenkun, At. Energ. 76 (3) (1994) 183.
- [7] D.E. Day, Z. Wu, C.S. Ray, P. Hirma, J. Non-Cryst. Solids 241 (1997) 1.
- [8] R.G. Baxter, Design and Construction of the Defense Waste Processing Facility Project at the Savannah River Plant, in: Proc. 15th Symp. on Waste Management, Tucson, AZ, Am. Nucl. Soc., February 26–March 2, 1989.
- [9] T.L. White, W.D. Bostick, C.T. Wilson, C.R. Schaich, Design of Microwave Vitrification Systems for Radioactive Waste, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN 37831-8071, CONF-9511189-1.
- [10] J.M. Wu, M.C. Chang, P. Yao, J. Am. Ceram. Soc. 73 (1990) 1599.
- [11] A.R. von Hippel, in: A.R. Von Hippel (Ed.), Dielectric Materials and Applications, Technology Press of MIT and Wiley, Cambridge, MA and New York, 1954.
- [12] L. Navias, R.L. Grenn, J. Am. Ceram. Soc. 29 (1946) 267.
- [13] C.S. Ray, X. Fang, M. Karabulut, G.K. Marasinghe, D.E. Day, J. Non-Cryst. Solids 249 (1999) 1.
- [14] G.K. Marasinghe, M. Karabulut, C.S. Ray, D.E. Day, C.H. Booth, P.G. Allen, D.K. Shuh, Ceram. Trans. 87 (1998) 261.
- [15] S. Roberts, A. Von Hippel, J. Appl. Phys. 17 (1946) 610.
- [16] A. Moguš-Milanković, B. Pivac, K. Furić, D.E. Day, Phys. Chem. Glasses 38 (1997) 74.
- [17] S.T. Reis, M. Karabulut, D.E. Day, J. Nucl. Mater. 304 (2002) 87.
- [18] J. Hudgens, R.K. Brow, D.R. Tallant, S.W. Martin, J. Non-Cryst. Solids 223 (1998) 21.
- [19] X. Fang, C.S. Ray, G.K. Marasinghe, D.E. Day, J. Non-Cryst. Solids 263&264 (2000) 293.
- [20] G.J. Exarhos, P.J. Miller, W.M. Risen Jr., J. Chem. Phys. 60 (1974) 4145.
- [21] J.J. Hudgens, S.W. Martin, J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993) 1691.
- [22] M. Karabulut, G.K. Marasinghe, P.G. Allen, C.H. Booth, M. Grimsditch, J. Mater. Res. 15 (2000) 1972.
- [23] Fröhlich, Theory of Dielectrics, McGraw Hill, 1958.
- [24] G. Wang, Y. Wang, B. Jin, SPIE 2287 (1994) 214.
- [25] J. Hudgens, R.K. Brow, D.R. Tallant, S.W. Martin, J. Non-Cryst. Solids 223 (1998) 21.

Dielectric properties of barium phosphate glasses doped with transition metal oxides

P. Bergo ^{a,*}, W.M. Pontuschka ^a, J.M. Prison ^b, C.C. Motta ^c, J.R. Martinelli ^b

^a Institute of Physics, University of São Paulo, C.P. 66318, 05315-970, SP, Brazil

^b Energy and Nuclear Research Institute, Brazilian Nuclear Energy Commission, C.P. 11049, 05315-970, SP, Brazil

^c Brazilian Navy Technological Center, C.P. 11049, 05598-900, SP, Brazil

Abstract

The effect of addition of small amounts of the transition metal (TM) ions of Co, Fe and Mn to the composition of barium phosphate glasses on the dielectric properties is studied by measurements of the dielectric constant ϵ' , insertion loss L and microwave absorption spectra of the glass system $x\text{TM} \cdot (1-x)(0.6\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.4\text{BaO})$, where $0 \leq x \leq 0.12$ is the atom-gram fraction of the transition metal. The dielectric constant at 9.00 GHz, determined by the shorted-line method (SLM), has the minimum value of $\epsilon' = 1.77 \pm 0.02$, at room temperature for $x = 0$, and increases with x following a different law for each of the TM. There is no similar behavior reported up to date and a further investigation is necessary in order to explain the nature of these transitions considered. A minimum of $\epsilon' = 5.50 \pm 0.05$ at the frequency of 100 kHz was obtained using impedance analysis at the same conditions. For cobalt, it was observed a linear increase of ϵ' in the temperature range of $25 \leq x \leq 250^\circ\text{C}$, at the frequency of 9.00 GHz, with the slope $d\epsilon'/dT = (12.2 \pm 0.8) \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ for $x = 0$ that decreases to $(9.0 \pm 0.8) \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ for $x = 0.12$. The absorption coefficient α , measured at 9.00 GHz by insertion loss, increased from 0.15 to 1.03cm^{-1} for Co content varying from 0.00 to 0.12 atom-gram, indicating the contribution of dispersive microwave scattering. Two peaks appeared at the approximate frequencies of 8.7 and 10.9 GHz, respectively, in the microwave absorption spectra, with maximum intensity at $x = 0.04$ followed by a further decrease with increasing Co content. Their nature is still a matter of further investigation.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 61.43.F; 71.23.Cq

1. Introduction

Phosphate glasses have several advantages over borate and silicate glasses because their thermal expansion coefficients, ultraviolet transmission, and melting temperatures [1–3]. However, because of chemical durability and hydration of such glasses, several works and techniques to improve the chemical durability and to reduce hydration of these glasses have been reported [4,5], as

well as describing the physical properties of phosphate glasses doped with iron and other metal oxides [6].

Some polarization mechanisms in barium aluminoborate glasses exposed to X-ray irradiation reported in [7] were attributed to the interaction of a radio frequency AC potential and intrinsic or radiation-induced electrical dipoles. Rocha et al. argued that such contributions to the dielectric constant are provided by intrinsic dipoles induced by ionizing irradiation formed by pairs of glass modifier ions balancing the charge of a given structural unit, or by electron–hole pairs of radiation-induced electrical charges from either a boron–oxygen hole center (BOHC⁺) [8] and a boron electron center (BEC[−]) [9], or a BOHC⁺ and a Fe²⁺ impurity

* Corresponding author. Tel.: +55 11 30917073; fax: +55 11 38134334.

E-mail address: pvabergo@yahoo.com.br (P. Bergo).

ion (a Fe^{3+} ion that has trapped an electron) [7]. It is reasonable to suppose that similar effects will be observed also in barium phosphate glasses, where the possible intrinsic dipoles are the Ba^{2+} ions compensating a pair of non-bridging oxygens (NBOs) and electron-hole pairs of phosphorus oxygen hole center (POHC^+), or oxygen hole center (OHC^+) of a NBO and a phosphorus electron center (PEC^-) [10]. In addition, we expected that in the non-irradiated phosphate glasses doped with TM: Co, Fe, Mn there will be found extrinsic dipoles of electrically charged TM ions, found at the glass-modifier sites, compensating the extra charges of the NBOs for each structural units of PO_4 : Q_0 , Q_1 , Q_2 and Q_3 having 0, 1, 2 and 3 bridging oxygens (BOs), respectively. Additional dipoles such as a POHC^+ and a TM ion that has trapped the complementary electron of an e^- – h^+ are expected only after ionizing irradiation and therefore will not be considered in the present work. The polarization contributions to the dielectric constant were attributed to the existence of degrees of freedom [11] associated with the allowed orientations of the permanent dipoles from charge pairs as described above.

At higher frequencies, permanent dipoles cannot respond to the electric field variation and the contributions to the dielectric constant decrease to almost zero [12]. The thermal vibrations of molecules contribute with an additional polarization due to an increased average magnitude of the permanent dipole moment and therefore, it is an additional contribution to the increase of the dielectric constant, ϵ' [13–15].

Among the several techniques available to measure the dielectric constant, ϵ' , of materials in the range of microwave frequencies (10^8 – 10^{11} Hz) [16,17], it is usual to employ a resonant cavity containing the sample [17]. A change in the resonant frequency, taking the empty cavity as reference, gives a measure of the ϵ' , whereas a change in the quality factor gives the dielectric loss, ϵ'' , of the sample.

The aim of this work is to study the effect of additional dipoles, introduced by doping with TM ions the base glass $0.6\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.4\text{BaO}$, selected by its good stability and chemical durability. The choice of the addition of TM oxides is another way to introduce new dipoles in the system, as compared with the means of ionizing irradiation used by Rocha et al. [7]. The polarization state of the samples was evaluated by means of measurements of dielectric constant, ϵ' , insertion loss [17] and microwave spectroscopy of the glasses. The shorted-line method (SLM) [16,17], i.e., a waveguide with short-circuit, was used to determine the dielectric constant ϵ' of the glasses, at 9.00 GHz due to its simplicity and ease to get the results. In addition, measurements at 100 kHz were performed by means of impedance analysis [7] at room temperature in order to make an estimative of the response of the permanent dipoles in both frequencies [12]. Also, measurements of microwave

transmitted signal amplitude through the glasses as a function of frequency (8–12 GHz) were performed for different concentrations of transition metal oxides.

2. Experimental

The glasses studied in this work have the composition $x\text{TM} \cdot (1-x)(0.6\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.4\text{BaO})$, where TM = Co, Fe, Mn, and x represents the atom-gram fraction of the transition metal, as shown in Table 1.

The glasses were prepared by weighing reagent grade amounts of raw materials $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, BaCO_3 , MnO_2 , Fe_2O_3 and CoO (Merck). The batch was homogenized for about 30 min and melted in alumina crucible in air using an electric furnace, at 1000 °C for 2 h. The liquid was quenched in a mould, annealed at 470 °C for 2 h (near the T_g of these glasses), and the six faces of a single bulk sample were polished to fit inside the sample-holder with dimensions $1.0 \times 2.3 \times 1.5 \text{ cm}^3$. The wave-guide is the standard WR-90 ($a = 22.86 \text{ mm}$; $b = 10.16 \text{ mm}$). In this way, there is no ambiguity in the measurements.

The glasses containing iron have brown color; those containing manganese are transparent whereas those containing cobalt have a dark blue color.

The SLM dielectric constant ϵ' of the samples was measured using the microwave setup shown in Fig. 1, supplied by a reflex klystron operating at 9.00 GHz. The sample was positioned against the short-circuit termination of the slotted waveguide of the microwave setup and the dielectric constant was obtained from the measurement of the shift Δl in the standing wave pattern [16]. The shift in the standing waves was measured using a crystal detector and a probe, free to move along a longitudinal slot of a piece of waveguide assembled at the end of the device (see Fig. 1).

Starting with an empty sample-holder, one of the minima of the standing wave pattern was chosen as the reference point. Placing the sample against the short-circuit end, the shift Δl of the reference minimum was measured. After standard microwave measurement technique it is suitable that the sample length d should be located somewhere between $\lambda_g/4$ and $\lambda_g/2$, where λ_g is the guided wavelength and this way there is no ambiguity in the measurement analysis. The dielectric constant ϵ' was evaluated from the following expression

Table 1
Transition metal content in the glass $x\text{TM} \cdot (1-x)(0.6\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.4\text{BaO})$

$x\text{Co}$ (a.g.)	$x\text{Fe}$ (a.g.)	$x\text{Mn}$ (a.g.)
0	0	0
0.04	0.06	0.03
0.08	0.12	0.06
0.12	0.18	0.09

Fig. 1. Microwave setup showing the shift Δl in the standing wave pattern caused by the insertion of a sample inside the sample-holder. Full and dashed standing wave lines denote conditions in absence and presence of the sample, respectively.

[17], which relates the dielectric constant with an intermediate parameter, y

$$\epsilon' = \left(y \frac{\lambda_0}{2\pi d} \right)^2 + \left(\frac{\lambda_0}{2a} \right)^2 \quad (1)$$

and the parameter y can be evaluated by means of the equation

$$\frac{\tan(y)}{y} = \frac{\lambda_g}{2\pi d} \tan \left[2\pi \frac{\Delta l + d}{\lambda_g} \right]. \quad (2)$$

In the above equations, the meaning of the parameter y that appears in the Eqs. (1) and (2) is a multivalued dimensionless unknown parameter [17]. It is adjusted using an estimated dielectric constant using Eq. (2). Then the closest y that satisfies (1) is substituted in Eq. (2) giving the measured, ϵ' . The λ_0 and λ_g are the wavelengths in free space and inside the waveguide, respectively, d is the thickness of the sample, Δl is the measured shift in the standing wave mode, and a is the width of the wave guide (TE₁₀ mode).

The dielectric constant ϵ' measurements were carried out in the temperature range 25–220 °C (samples containing Co). The uncertainty in the temperature measurement was approximately ± 5 °C. The heat was applied by means of an electric tape surrounding the sample-holder. An electronic device controlled the current and a K-type thermocouple and a digital thermometer (Minipa Mod. MT-520) monitored the sample temperature.

The dielectric constant, ϵ' , has also been measured at 100 kHz for comparison and was performed by using an impedance analyzer (HP-4192A). This technique is described elsewhere [7].

Measurements of insertion losses were performed at constant frequency of 9.00 GHz using a piece of waveguide without and with an inserted glass sample of dimensions $1.0 \times 2.3 \times 1.5$ cm³ occupying the inner volume of length $d = 1.5$ cm. The input power was supplied by a reflex klystron and the output power was collected by a microwave detector at the end of the waveguide, connected to the power meter (mod. HP-432B). The insertion loss measured in decibels per centimeter L

(dB/cm) of the glasses as a function of Co content was obtained from the power ratio of the empty (P_0), and in the presence of the glass sample (P). P_0 and P are measured in mW. The L (dB/cm) is related to the absorption coefficient (cm⁻¹), by the expression L (dB/cm) = 4.343α (cm⁻¹), where α (cm⁻¹) = $(1/d) \ln(P_0/P)$, and d is the sample thickness in cm.

The spectra of the microwave attenuation of glasses containing different amounts of Co in the frequency range of 8–12 GHz were performed using a sweep microwave generator (HP-3050B) connected at the input of a piece of waveguide and the response was measured by a scalar network analyzer (HP-8756A) connected to the waveguide output. The geometry of the sample inserted in the waveguide is the same as described above.

3. Results and discussions

The SLM dielectric constant of the samples was evaluated at 9.00 GHz by measuring the Δl , by means of the expressions (1) and (2), whereas at 100 kHz, the dielectric constant of the same glasses was evaluated using impedance analysis method [7]. The results of the dielectric constant for increasing Co content are shown in Fig. 2, together with the measurements performed at 100 kHz, at room temperature. The dielectric constant, ϵ' , measured at 100 kHz is greater than that obtained at 9.00 GHz, as shown in Fig. 2.

The measured dielectric constant can be attributed to the presence of permanent electrical dipoles in the glass [7] that arise from charged pairs formed by the positively charged defects on metal ions and negatively charged groups, such as the Q_n (n -coordinated tetrahedral glass forming structural units). For non-irradiated phosphate glasses containing a glass structure modifier oxide, such as BaO, the charge compensation pairs of Ba⁺⁺ ions and PO₄ tetrahedrons of $n \leq 2$ (i.e., containing one or more NBOs making a single bond with phosphorus) are the dipolar units to contribute for the measured ϵ' . Now, if we add oxides of TM impurities to the glass composition, the fraction of cations occupying glass-modifying

Fig. 2. Dielectric constant ϵ' of the glass $x\text{Co} \cdot (1-x)(0.6\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.4\text{BaO})$, as a function of x , measured at 9.00 GHz and 100 kHz, at room temperature. The lines are drawn between data symbols as guides for the eyes.

sites, an additional number of similar dipoles is expected to be found. The addition of modifier oxides implies in the introduction of an excess of oxygen to the glass structure, giving rise of more NBOs and consequently, more electrical dipoles in the glass. The dielectric constants at 9.00 GHz of the samples of barium phosphate glasses of $x = 0.04$, 0.08 and 0.12, respectively, in the range of 25–220 °C are shown in Fig. 3. It is shown that for all the samples the ϵ' increases linearly with temperature in this range, with the slope $d\epsilon'/dT = (12.2 \pm 0.8) \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ for $x = 0$ decreasing to $(9.0 \pm 0.8) \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ for $x = 0.12$.

The temperature effect on the polarization state of the permanent dipoles, contributing to the dielectric constant, [18] is well known [19,20], as it is shown by the results of the dielectric constant, that increases monotonically in the range temperature (25–220 °C) for the samples doped with Co (see Fig. 3).

Fig. 4 shows the insertion loss, measured in terms of the reciprocal of transmittance $T^{-1} = P_0/P$ at 9.00 GHz of the samples as a function of Co content. The absorption coefficient increased from 0.15 to 1.03 cm^{-1} for Co content varying from 0.00 to 0.12 atom-gram, indicating the contribution of dispersive microwave scattering.

Fig. 5 shows the attenuation in the transmitted microwave signal through the glasses as a function of the frequency and cobalt content. The measurements were performed in the frequency range 8–12 GHz, using the same experimental setup as in the case of the insertion loss measurements. For the base glass ($x = 0.00$) we note the presence of absorption maximum at about 9.8 GHz and a broad profile extending below 8.8 GHz. For the cobalt doped glasses the main absorption band at 9.8 GHz has shifted to lower frequencies showing a decrease in its amplitude for samples doped with

Fig. 3. Dielectric constant ϵ' of the glass $x\text{Co} \cdot (1-x)(0.6\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.4\text{BaO})$ as a function of x , measured at 9.00 GHz and temperatures ranging from 25 °C to 220 °C. The errors shown for the temperature in the data are the same for all the data. It is shown that the ϵ' increases approximately linearly with temperature in this interval, as indicated by the straight lines drawn for each set of data symbols.

Fig. 4. Relative insertion loss, P_0/P , measured at 9.00 GHz for the glass $x\text{Co} \cdot (1-x)(0.6\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.4\text{BaO})$, at room temperature. The error bars for the experimental data are smaller than the size of the symbols. Lines are drawn between data symbols as guides for the eyes.

increasing amount of Co ($x = 0.08$ –0.12). The broad profile has also shown a similar decrease with increasing x . In addition, two peaks appeared at the approximate frequencies of 8.7 and 10.9 GHz, respectively with maximum intensity at $x = 0.04$ followed by a further decrease with increasing Co content. All these observed absorption peaks have vanished at about $x = 0.12$. To our knowledge, there is no similar behavior reported up to date and a further investigation is necessary in order to explain the nature of these transitions. As the sample thickness of all the samples were equal to $d = 1.5 \text{ cm}$, the spectra normalization condition was fulfilled.

Fig. 6 shows the dielectric constant, ϵ' , of the samples containing different Fe concentrations, performed at

Fig. 5. Microwave signal transmitted through the glass $x \text{ Co} \cdot (1 - x)(0.6\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.4\text{BaO})$, ($x = 0.00$ (a), 0.04 (b), 0.08 (c), 0.12 (d)). Sample thickness = 1.5 cm . Measurements performed at room temperature.

room temperature and frequencies of 100 kHz and 9.00 GHz .

As in the case of the glasses containing different Co concentrations (Fig. 2), the dielectric constant, of the glass containing iron is smaller at 9.00 GHz than at 100 kHz .

Finally, Fig. 7 shows the dielectric constant of a sample doped with different amounts of Co, Fe and Mn, measured at 9.00 GHz and room temperature, as a function of the specific TM ion concentration. The different

Fig. 6. Dielectric constant ϵ' of the glass $x\text{Fe} \cdot (1 - x)(0.6\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.4\text{BaO})$ obtained at room temperature and at 9.00 GHz and 100 kHz . The error bars for the experimental data are smaller than the size of the symbols. Lines are drawn between data symbols as a guide for the eyes.

Fig. 7. Comparison of dielectric constant ϵ' measured at 9.00 GHz and room temperature for the glasses doped with Co, Fe and Mn. Lines are drawn to link the data symbol of each set of symbols.

behavior observed for the addition of Fe is probably due to the appearance of Fe clusters for concentrations higher than about $5 \text{ atom-gram } \%$, as reported for different iron-doped oxide glasses [21].

4. Conclusions

For both frequencies (9.00 GHz and 100 kHz), the dielectric constant increases with TM content, indicating that the TM ions contribute to the electrical polarization of the glasses.

The base glass $0.6\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.4\text{BaO}$ has the minimum value of $\varepsilon' = 1.77 \pm 0.02$ at the frequency 9.00 GHz and $\varepsilon' = 5.50 \pm 0.05$ at 100 kHz. A linear increase was observed in the temperature range of $25 \leq x \leq 250^\circ\text{C}$ for cobalt addition, with the slope $d\varepsilon'/dT = (12.2 \pm 0.8) \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ for $x=0$ that decreases to $(9.0 \pm 0.8) \times 10^{-4} \text{K}^{-1}$ for $x=0.12$.

The increase of the insertion loss for phosphate glasses doped with $0 \leq x \leq 0.12$ Co has increased the absorption coefficient α from 0.15 to 1.03cm^{-1} (at a fixed frequency of 9.00 GHz) indicating the contribution of dispersive microwave scattering.

It was observed a shift at the main absorption band (peak) at about 10 GHz to lower frequencies, of decreasing intensity that vanishes at 0.12 atom-gram of Co content. Possibly, these absorptions come from TM ions located at local sites of tetrahedral or octahedral symmetry, having oxygen atoms as their nearest neighbors. The explanation is under investigation.

The measurements of the transmitted microwave signal through the glasses as a function of the frequency and cobalt content, performed in the frequency range 8–12 GHz, the presence of absorption maximum at about 9.8 GHz and a broad profile extending below 8.8 GHz for the base glass ($x=0.00$). For the cobalt doped glasses the main absorption band at 9.8 GHz has shifted to lower frequencies showing a decrease in its amplitude for samples doped with increasing amount of Co ($x=0.08$ – 0.12) and the broad profile has also shown a similar decrease with increasing x . Two peaks appeared at the approximate frequencies of 8.7 and 10.9 GHz, respectively with maximum intensity at $x=0.04$ followed by a further decrease with increasing Co content. All the observed absorption peaks have vanished at about $x=0.12$. There is no similar behavior

reported up to date and a further investigation is necessary in order to explain the nature of these transitions.

Acknowledgment

We thank the financial support from FAPESP, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (process no. 00/12813-6).

References

- [1] M.R. Ahsan, M.G. Mortuza, J. Phys. Chem. Glasses 42 (2001) 1.
- [2] Y.M. Mustafa, A. El-Adawy, Phys. Status Solid A 179 (2002) 83.
- [3] R.K. Brow, J. Non-Cryst. Solids 263 & 264 (2000) 1.
- [4] S.W. Lee, J.H. Lee, J. Phys. Chem. Glasses 36 (1995) 127.
- [5] M.D. Ingram, Phys. Chem. Glasses 28 (1987) 215.
- [6] V. Simon, Mod. Phys. Lett. B 16 (18) (2002) 677.
- [7] M.S.F. Rocha, W.M. Pontuschka, A.R. Blak, J. Non-Cryst. Solids 321 (2003) 29.
- [8] D.L. Griscom, P.C. Taylor, D.A. Ware, P.J. Bray, J. Chem. Phys. 48 (11) (1968) 5158.
- [9] D.L. Griscom, J. Chem. Phys. 55 (3) (1971) 1113.
- [10] P. Ebeling, D. Ehrt, M. Friedrich, Opt. Mater. 20 (2002) 101.
- [11] R.J. Charles, J. Appl. Phys. 32 (1961) 1115.
- [12] C.P. Smyth, Dielectric Behavior and Structure, McGraw-Hill Book Company, New York, 1955.
- [13] P. Subbalakshmi, N. Veeraiah, Mater. Lett. 56 (2002) 880.
- [14] V.N. Novikov, Physica B: Condens. Matter 263 & 264 (1999) 343.
- [15] R.M. Fuoss, J. Am. Ceram. Soc. 63 (1941) 378.
- [16] S. Roberts, A. Hippel, J. Appl. Phys. 17 (1946) 610.
- [17] A.L. Lance, Introduction to Microwave Theory and Measurements, McGraw-Hill Book Company, New York, 1964.
- [18] M.M. Elkholy, L.M. Sharaf ElDeen, Mat. Chem. Phys. 65 (2002) 192.
- [19] G.S. Linsley, J. Non-Cryst. Solids 4 (1970) 208.
- [20] F.E. Salaman, N.H. Shash, H. Abou El-Haded, M.K. El-Mansy, J. Phys. Chem. Solids 63 (2002) 1957.
- [21] D.W. Moon, J.M. Aitken, R.K. MacCrone, Phys. Chem. Glasses 16 (1975) 91.

Depolarization currents and low-frequency measurements in X-ray irradiated barium aluminoborate glasses

M.S.F. da Rocha *, A.R. Blak, W.M. Pontuschka,
R.P.M. Carvalhaes, P.V.A. Bergo

Instituto de Física da Universidade de São Paulo, C.P. 66318, São Paulo 05315-970, Brazil

Abstract

Thermally stimulated depolarization currents (TSDC) and shorted-line microwave (SLM) techniques were applied to study the effect of electrically charged radiation-induced point defects on the dielectric properties of barium aluminoborate glasses. Changes observed in the TSDC and in the microwave transmittance spectra after X-ray irradiation have been investigated by comparing the dipolar contributions from the induced electrical charges, with those already present in the glass before irradiation.

© 2003 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 61.43.Fs; 61.82.Ms; 7.22.Ej; 78.90.+t

1. Introduction

In our previous work, it was suggested that the most important contributions to changes observed in the dielectric constant, ϵ' , of barium aluminoborate glasses, after X-ray irradiation at room temperature, were provided by: (1) dipoles formed by a boron–oxygen hole center and a non-paramagnetic boron electron center (BOHC⁺, BEC²⁻), (2) dipoles composed of a BOHC and a neighboring Fe³⁺ impurity cation that has trapped an electron ([Fe²⁺], BOHC⁺) and (3) dipoles composed of a BOHC and an alkaline-earth electron

center (AEEC⁻, BOHC⁺) [1]. The aim of this work is to study the foregoing electrically charged radiation-induced point defects by using TSDC and SLM techniques. The results are presented and analyzed for the glass system $(1-x)(1/6)\text{Al}_2\text{O}_3(5/6)\text{B}_2\text{O}_3 \cdot x\text{BaO}$ (Ax), where x represents the molar fraction of the alkaline-earth oxide in the sample for $x = 0.10, 0.12, \dots, 0.3$. Impedance analysis (IA) had also been performed to study the behavior of the dielectric constant, ϵ' , as a function of temperature and of alkaline-earth content.

2. Experimental

Reagent-grade B₂O₃ (boric oxide), Al₂O₃ (aluminum oxide) and Ba(OH)₂·8H₂O (barium hydroxide) were mixed according to the following stoichiometric equation:

* Corresponding author. Tel.: +55-11-3091-6850; fax: +55-11-3813-4334.

E-mail address: msandro@fge.if.usp.br (M.S.F. da Rocha).

where x is the molar fraction of alkaline-earth oxide in the glass. The iron impurity content for the boric oxide and the barium hydroxide used was 0.001 (wt%). The glasses were melted in ceramic crucibles at 1150 °C for 2 h and samples were prepared using the procedure described in [1].

The low-frequency measurements were performed over the range of 100 Hz to 13 MHz with an HP 4192A impedance analyzer. In the microwave region, the shorted-line technique (SL) [2,3] was applied. The short circuit is produced by attaching a metallic plate to the end of the waveguide. The idea is to compare the standing-wave patterns of the microwave signals in the absence and presence of the sample, as shown in Fig. 1.

The standing-wave pattern is obtained by moving a probe along the slotted waveguide. As the probe intercepts the microwave signal, the crystal detector converts it to a DC signal. When the sample is placed in the sample holder, the standing-wave phase is shifted by an amount Δl .

The dielectric constant is related to Δl by the expressions [3]

$$\tan(x) = x \frac{\lambda_g}{2\pi d} \tan \left[2\pi \frac{\Delta l + d}{\lambda_g} \right]$$

and

$$\varepsilon = \left(x \frac{\lambda_0}{2\pi d} \right)^2 + \left(\frac{\lambda_0}{2a} \right)^2,$$

where λ and λ_g are the wavelength in free space and inside the waveguide, respectively; d is the thickness of the sample, Δl is the phase shift and a is the waveguide width.

The transmittance and reflectance measurements were performed with a HP-8757D scalar network analyzer. The built-in sweep generator was set for frequency measurements within the range 7–13 GHz, and the power level was set to 0 dB.

The TSDC measurements were performed according to the following procedure [4]: (a) a DC bias $V_p = 1000$ V was applied to the sample at the polarization temperature, T_p ; (b) the sample was cooled under this bias to the temperature $T_0 = 90$ K; (c) the bias was turned off; (d) the temperature was raised from T_0 to room temperature at a constant rate of 0.1 K s⁻¹ while an electrometer,

Fig. 1. Waveguide setup to measure the shift in the standing-wave pattern when the sample is inserted in front of the short circuit.

Keithley Model 617, which was connected to a microcomputer detected the polarization currents.

3. Results

Table 1 gives the geometric parameters of the A_x samples. The number after the label MB indicates the molar fraction of the alkaline-earth oxide in the glass.

A block of dimensions ($22.8 \times 10.0 \times 15.0$) mm (sample MB18') was also prepared.

3.1. Measurements of ϵ'

The dielectric constant at 100 KHz and room temperature is shown as a function of x in Fig. 2(a). The experimental uncertainty of the ϵ' measurements varies between 5% and 10%, approximately. For $x = 0.10, 0.12, \dots, 0.18$, ϵ' increases with increasing x , however, for higher x , ϵ' tends to decrease with increasing x .

The changes observed in the behavior of ϵ' also occur in the density of the glass, at least up to $x \cong 0.24$, as shown in Fig. 2(b).

The graphs in Figs. 3(a) and (b) show the real part of the dielectric constant, ϵ' , of sample MB18' as a function of temperature, at 10 MHz and 9 GHz, respectively.

From the experimental values of ϵ' (Figs. 3(a) and (b)) and with the aid of the Debye equations [5–7], we obtained the relaxation time, τ , as a function of temperature T . The plot of $\ln(\tau)$ versus

Fig. 2. (a) The real part of the dielectric constant as a function of alkaline-earth-oxide content. The measurements were performed at 100 KHz, and room temperature. (b) Density as a function of alkaline-earth-oxide content. The measurements were performed at room temperature.

T^{-1} gives for the activation energy, at 9 GHz, a value of (0.040 ± 0.005) eV.

3.2. TSDC measurements

Three peaks at 105, 190.6 and 300 K can be observed in the TSDC spectra of sample MB14 (Fig. 4). The position and amplitude of the first and last peaks appears to change with the polarization temperature, indicating that they do not originate from a single dipolar defect. The middle peak seems to be stable; this was also observed for the other samples. This is a typical behavior of a dipolar peak produced by a single defect.

At least two peaks (near 140 and 240 K) can be observed in the TSDC spectrum of the irradiated sample MB14, as shown in Fig. 5. They are not present in any of the non-irradiated glass spectra. Therefore, they were probably induced by the X-ray radiation. The other small changes observed in the spectrum are very difficult to be explained

Table 1
Geometric parameters of the A_x samples

Sample	Thickness (mm)	Area (cm ²)
MB10	0.64 (5)	6.01 (4)
MB12	0.85 (6)	9.22 (7)
MB14	0.54 (3)	5.35 (2)
MB16	0.49 (2)	8.43 (3)
MB18	0.49 (5)	8.20 (5)
MB20	0.57 (1)	6.44 (3)
MB22	0.43 (1)	2.23 (8)
MB24	0.49 (4)	3.48 (2)
MB26	0.59 (5)	3.27 (8)
MB28	0.79 (3)	3.61 (2)
MB30	0.69 (2)	1.389 (5)

Fig. 3. (a) The real part of the dielectric constant, ϵ' , as a function of temperature for sample MB18', measured at 10 MHz with IA. The temperature was raised at a constant rate of 3 K s^{-1} . (b) The real part of the dielectric constant, ϵ' , as a function of temperature for sample MB18', measured at 9 GHz with SL. The temperature was raised at a constant rate of 3 K s^{-1} .

Fig. 4. TSDC spectra of the MB14 sample before irradiation. The sample was polarized with 1000 V at $T_p = 296, 302$ and 323 K .

Fig. 5. TSDC spectrum of sample MB14 before and after irradiation (300 kV–5 mA for 2.5 h). It was polarized with 1000 V at $T_p = 296 \text{ K}$.

because they either could be produced by the irradiation or by variations produced by thermal effects.

3.3. Transmission and reflection measurements

The graphs in Figs. 6 and 7 show the reflected and transmitted microwave energy for sample MB18, before and after irradiation. Near 9.8, 11 and 12.6 GHz, the X-ray irradiation effect can be observed on the transmittance curve, indicating that in those regions the microwave energy was

Fig. 6. Reflected and transmitted microwave signals for sample MB18 before irradiation.

Fig. 7. Reflected and transmitted microwave signals for sample MB18 after X-ray irradiation for 3 h with 300 KV–5 mA.

absorbed by the defects, since the reflected spectra remain unchanged.

4. Discussion and conclusions

After the work of Biscoe and Warren [8,9], many authors accepted the conclusion that the fraction of four-coordinated borons in glasses of composition $x \text{ Me}_2\text{O} \cdot (1-x) \text{ B}_2\text{O}_3$ ($\text{Me} = \text{Li, Na, K, Rb, Cs}$) followed the relation $x/(1-x)$, at least up to the critical interval 15–20 mol% Me_2O , where a number of abrupt property changes occur in the glass. When NMR data became available, it was demonstrated that the above relation holds up to $x \approx 0.3$, and that the boron-oxide anomaly could no longer be explained in terms of boron coordination changes alone. For glasses of alkaline-earth content the behavior is analogous [1]. In this case the foregoing relation is supposed to be valid for $x \leq 0.18$ and the behavior of the curve is attributed to the conversion of BO_3 triangles of 3-fold coordinated borons to 4-fold coordinated borons in tetrahedral BO_4^- units [1,10,11]. For $x > 0.18$, the changes observed in the curve are attributed to charge compensation between some of the alkaline-earth cations and the non-bridging oxygens at the BO_3^- units, as reported in [1].

At microwave frequencies both atomic and dipolar polarizations are possible. The slope of

the curve in Fig. 3(b) indicate that they are virtually present in sample MB18'. Since the intensity of the microwave electric field used in the experiment is very small, we can neglect induced atomic polarization and attribute the behavior observed in the curve only to permanent dipoles. These dipoles are supposed to be non-sluggish and they probably come from contributions of free Al^{3+} ions.

Comparing the magnitudes of ϵ' in Figs. 3(a) and (b), the response of the dipole oscillators is stronger at 10 MHz. However, at microwave frequencies, the sluggish permanent dipoles are still able to follow the fast electric field variation. This conclusion is supported by the fact that only permanent dipoles are sensitive to temperature variation, as shown in Fig. 3(b). On the other hand, the trend in Fig. 2(a), in the region $x \leq 0.18$, indicates that alkaline-earth centers contribute with permanent dipoles. In this region, the trends of the curves in Figs. 2(a) and (b) are similar, indicating the existence of a correlation between the density and the dielectric constant of the glass, and that both are sensitive to the fluctuation pack conditions of the lattice atoms. For higher x , both curves deviate from their approximately linear feature, probably due to changes in the arrangements of the basic BO_3 and BO_4 structural units.

The changes observed in the TSDC spectra of sample MB18' after irradiation indicate the presence of permanent dipoles induced by X-ray irradiation. The microwave transmittance spectrum shown in Fig. 7 also indicates the presence of defects induced by X-ray in the sample. At the present moment we do not have enough information to specify what defect is responsible for the observed effect. The method of optical absorption will be considered in future studies.

Acknowledgements

The authors thank the Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, and the Laboratório de Microscopia Eletrônica do Instituto de Física da Universidade de São Paulo for experimental-facilities support. This work was performed with financial support from FAPESP.

References

- [1] M.S.F. da Rocha, W.M. Pontuschka, A.R. Blak, J. Non-Cryst. Solids 321 (2003) 29.
- [2] W.P. Conner, C.P. Smyth, J. Am. Chem. Soc. 65 (1943) 382.
- [3] S. Roberts, A. von Hippel, J. Appl. Phys. 17 (1946) 610.
- [4] J. Vanderschueren, J. Gasiot, in: P. Bräunlich (Ed.), Thermally Stimulated Relaxation in Solids, Springer-Verlag, Berlin/New York, 1979, p. 135, Ch. 4.
- [5] P. Debye, Physik. Z. 13 (1912) 97.
- [6] H. Fröhlich, Theory of Dielectric, Clarendon Press, 1958.
- [7] C.P. Smyth, Dielectric Behavior and Structure, McGrall Hill, 1955.
- [8] J. Bischoe, B.E. Warren, J. Am. Ceram. Soc. 21 (1938) 287.
- [9] D.L. Griscom, L.D. Pye, V.D. Frechette, N.J. Kreidl (Eds.), in: Borate Glass Structure. U.S. Naval Research Laboratory, 1978.
- [10] I.A. Shkrob, B.M. Tadjikov, A.D. Trifunac, J. Non-Cryst. Solids 262 (2000) 6.
- [11] P.J. Bray, J. Non-Cryst. Solids 95 (1987) 45.