UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

"MEDIDAS DIELÉTRICAS EM CRISTAIS DE KCN A ULTRA BAIXAS FREQUÊNCIAS"

Ervino Carlos Ziemath

Dissertação apresentada ao Instituto de Física e Química de São Carlos, para a obtenção do Título de Mestre em Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Michel André Aegerter

USP / IFQSC / SBI
8-2-000698

Departamento de Física e Ciência dos Materiais

São Carlos - 1985

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE ____

Ervino Carlos Ziemath

APRESENTADA AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 15 DE outubro DE 198 5.

COMISSÃO JULGADORA:

Dr. Michel André Aegerter - Orientador

Dr. Guilherme Fontes Leal Ferreira

Dr. Spero Penha Morato

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Michel A. Aegerter pela orientação, apoio e dedicação ao longo deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Máximo Siu Li pela sugestão do trabalho e valiosas discussões e informações.

Ao Prof. Dr. Jan F.W.Slaets por ter cedido a ponte ULF e pelos esclarecimentos quanto ao funcionamento da mesma.

Ao Joel pela confecção das peças necessárias na montagem das experiências e auxílio durante as mesmas.

Ao Lírio pelas pacientes assistências técnicas da ponte ULF, e valiosas sugestões na parte eletrônica.

Ao Ferro pelas inúmeras discussões relativas aos aperfeiçoamentos eletrônicos das experiências.

Ao Valdeci, Valdir e Roni na elaboração e melhoramentos nos programas de computador.

Ao Dante, Marcos, Isabel e Sanches pelo auxílio na evaporação das amostras.

Ao João Frigo pelo crescimento dos cristais.

Ao Edson pela liquefação de nitrogênio e hélio.

A todos os professores, colegas e funcionários do DFCM pelo coleguismo e que, de uma forma ou outra, tiveram alguma ligação com este trabalho.

À Natalina.

Este trabalho foi realizado com o apoio da FAPESP.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS i

LISTA DE TABELAS vii

RESUMO viii

ABSTRACT ix

INTRODUÇÃO x

CAPÍTULO I - CRISTAIS DE $(KBr)_{1-x}$ $(KCN)_x$ 1

1.1 - KCN puro 1

1.2 - Cristais Mixtos de $(KBr)_{1-x}$ $(KCN)_x$ .. 4

CAPÍTULO II - A RESPOSTA DIELÉTRICA 11

2.1 - Introdução 11

2.2 - Constante Dielétrica Complexa 11

2.3 - Relaxação Dielétrica 15

2.4 - Distribuição de Tempos de Relaxação . 22

2.4.a - Equações de Cole-Cole 23

2.4.b - Equações de Cole-Davidson ... 25

2.4.c - Equações de Havriliak-Negami. 25

2.5 - O Campo Elétrico Local 28

2.6 - Reorientação Dipolar Dependente da Temperatura 31

CAPÍTULO III - MONTAGEM EXPERIMENTAL 36

3.1 - Parte Instrumental 36

3.2 - Criostato e Contrôle da Temperatura .. 37

3.3 - Amostras 38

CAPÍTULO IV - O ELETRÔMETRO E A PONTE ULF 41

4.1 - O Eletrômetro 41

4.1.a - Descrição Geral 41

4.1.b - Medida da Relação entre AMPL e E_3 44

4.1.c - Determinação Experimental da Impedância Z_F 46

4.1.d - Defasagem do Sinal no Eletrômetro e nos Circuitos da Ponte ULF 50

4.1.e - Correntes de Fuga 56

4.2 - Ponte de Ultra-Baixas Frequências .. 58

4.2.a - Principais Características da Ponte ULF 58

4.2.b - Geração da Senóide de ULF .. 59

4.2.c - Medidor de Fase 60

CAPÍTULO V - EQUAÇÕES PARA O CÁLCULO DA CONSTANTE DIELÉTRICA 63

CAPÍTULO VI - MEDIDA DA DEFASAGEM ENTRE A TENSÃO E A CORRENTE NUMA AMOSTRA 69

CAPÍTULO VII - MEDIDAS E RESULTADOS 74

CAPÍTULO VIII- CONCLUSÃO 90

APÊNDICE I 93

APÊNDICE II 97

APÊNDICE III 104

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 114

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS 118

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. As diversas fases estruturais do KCN puro na pressão atmosférica 2

Figura 2. (a) Deslocamentos dos íons na estrutura or - torrômbica da fase III do KCN.

(b) Dipolos elétricos permanentes e induzidos na fase III do KCN 4

Figura 3. Diagrama de fase aproximado dos cristais mixtos $(KBr)_{1-x}$ $(KCN)_x$ mostrando a fase vítrea ($x < 0,56$) e a região onde ocorrem as transições de fase estruturas ($x > 0,60$).... 6

Figura 4. Diagrama de fase esquemática para cristais $(KBr)_{1-x}$ $(KCN)_x$ como proposto por Ihm [38]... 10

Figura 5. Diferença de fase entre o campo elétrico E e o deslocamento elétrico D no plano complexo. 14

Figura 6. Esquematização do processo de polarização num dielétrico após a aplicação de um campo elé - trico constante E_o no intante de tempo t_o.... 17

Figura 7. Significado gráfico do tempo de relaxação dos dipolos num dielétrico. Inscrita está a equação da reta (-.-.-), que é a tangente à curva no ponto (P_∞ , $t = 0$)..... 18

Figura 8. Curvas segundo as equações (22) em função do logaritmo de $\omega\tau$ 21

Figura 9. Função de distribuição de Havriliak-Negami para os tempos de relaxação. Em $\omega = \tau_o^{-1}$, temos o máximo para a função de distribui - ção de Debye, que é uma função delta..... 28

Função 10. (a) Deformação do duplo poço de potencial devido à aplicação de um campo elétrico E_A. Em (b) está esquematizada a diferen ça de energia entre os dois estados po- pulacionais para os dipolos após a apli cação do campo elétrico 32

Figura 11. Comportamento paraelétrico puro de dipolos. 34

Figura 12. Diagrama em blocos das ligações entre o e - quipamento e o computador 36

Figura 13. Montagem de uma amostra no porta-amostras . 40

Figura 14. Esquema do eletrômetro (R_F = 10 G Ω ; C_F = = 0,022 μF)..... 43

Figura 15. Gráfico da AMPL obtida no terminal de vídeo do computador em função da tensão E_3 na en- trada do conversor A/D..... 45

Figura 16. Impedância Z_F dos componentes de realimen- tação R_F //C_F do operacional 42L em função da frequência 49

Figura 17. Esquema do circuito equivalente que reflete o comportamento dos componentes de realimen tação do operacional 42L..... 50

Figura 18. Curva da defasagem φ_F entre a corrente I na entrada e a tensão E_2 de saída do operacional 42L, devidos aos componentes de realimentação $R_F//C_F$, em função da frequência ... 55

Figura 19. Tensão na saída do eletrômetro, E_3^f, em função da tensão aplicada V, devido as correntes de fuga 57

Figura 20. Tensão na saída do eletrômetro, E_3^f, em função da frequência par uma tensão de V = 9,86 V na entrada do eletrômetro e A_2 = 1110,9..... 58

Figura 21. Os principais constituintes do medidor de fase. O eletrômetro transforma a corrente i(t) da amostra numa tensão $e_3(t)$ (secção 4.1.b). 60

Figura 22. Ilustração de uma digitalização. A tensão v(t), aplicada sobre a amostra, dá origem aos pulsos de sincronismo T sempre que o valor de v(t) = 0 e a curva está em ascendência. A curva $e_3(t)$ é a senóide digitalizada. É feita uma digitalização para cada pulso com período T/N..... 61

Figura 23. Equivalência entre um dielétrico e um circuito RC paralelo 63

Figura 24. Representação no plano complexo das correntes que circulam no circuito RC paralelo da Figura 23..... 65

Figura 25. Representação no plano complexo da corrente na amostra do dielétrico 67

Figura 26. Diagrama fasor para um capacitor ideal C_o. A corrente está adiantada 90° em relação à tensão aplicada..... 69

Figura 27. Diagrama fasor para um capacitor C_x com um material dielétrico real. A defasagem entre a corrente i e a tensão v é um pouco menor que 90°. A corrente no dielétrico tem duas componentes : a corrente ativa, i_a, e a corrente reativa, i_r 70

Figura 28. (a) Esquema do eletrômetro ao qual está conectada a amostra C_x.

(b.1) Diagrama fasor para a amostra C_x.

(b.2) Diagrama fasor para os componentes $R_F//C_F$.

(c) Superposição dos diagramas fasores (b.1) e (b.2), onde fizemos coincidir os vetores I. θ é o ângulo medido pelo computador menos DT(f): θ = FASE - DF(f)..... 72

Figura 28. Constante dielétrica e perda dielétrica do KCN em função da temperatura para f = 1KHz.. 75

Figura 29. Constante dielétrica do KCN em função da temperatura para 40,10, 1, 10^{-1} e 10^{-2} Hz, medidas com a ponte ULF. A curva para 1 KHz foi traçada como referência 76

Figura 30. Constante dielétrica do KCN no intervalo de temperatura em que ocorre a transição de fase antiferroelétrica. Frequências entre 10^{-2} e 10^4 Hz. As curvas medidas com a ponte ULF foram colocadas para baixo até coincidir com a curva para 50 Hz. Na parte inferior, perdas dielétricas até 1,0 Hz 77

Figura 31. (a) Perda dielétrica do KCN para T = 68 K... 79

Figura 31. (b) Perda dielétrica do KCN para T = 66 K... 80

Figura 31. (c) Perda dielétrica do KCN para T = 64 e 62 K 81

Figura 31. (d) Perda dielétrica do KCN para T = 61 e 60 K 82

Figura 31. (e) Perda dielétrica do KCN para T = 59, 58 e 57 K 83

Figura 31. (f) Perda dielétrica do KCN para T = 56, 55, 54 e 53 K..... 84

Figura 32. Superposição de todas as curvas de perdas dielétricas das Figuras 31 e as demais curvas medidas com a ponte da GENERAL RADIO (▲) 85

Figura 33. Tempos de relaxação dos dipolos CN em função de T^{-1}..... 87

Figura 34. Superposição de dois picos de perda dielétrica e o deslocamento do máximo da curva de f_m para $f_m' > f_m$ 88

Figura A.1. Esquema completo do circuito do eletrômetro 93

Figura A.2. Capacitância e perda dielétrica, tgδ , do capacitor de poliester C_F = 0,022 μF em função de $\log_{10}$ f..... 98

Figura A.3. Gráfico de log (C_f x f) em função de log f^{-1} para o capacitor de poliester metalizado C_F = 0,022 μF..... 99

Figura A.4. Logaritmo das resistências que podemos associar em série, R_S, e em paralelo, R_{p_F} ao capacitor C_F em função de log f..... 100

Figura A.5. Capacitância e perda dielétrica em função da frequência para o capacitor padrão C_P de poliester metalizado com valor nominal de 0,022 μF..... 101

Figura A.6. log R_{S_P} e log R_{p_P} em função de log f para o capacitor padrão de poliester metalizado (C_P = 0,022 μF) 102

Figura A.7. Digitalização de dois períodos consecutivos do sinal com uma defasagem φ em relação ao sinal do oscilador ULF 106

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Valores experimentais de impedância Z_F dos componentes de realimentação $R_F//C_F$ do operacional 42L para as ultra-baixas frequências. Estes valores são maiores em aproximadamente 2% que os valores teóricos obtidos através da equação (48), e a precisão das mesmas é de ± 1%..... 48

Tabela 2. Valores experimentais da defasagem φ_F entre a corrente na entrada do operacional 42L e a tensão na saída do mesmo. A precisão destes resultados é de ± 0,2°..... 54

Tabela 3. Comparação dos tempos de relaxação característico τ_o e energias de ativação U dos dipolos CN em KCN obtidos neste trabalho com os obtidos por Ortiz-Lopez [33]..... 89

Tabela A.1. Ganhos teóricos e experimentais do amplificador de tensão contituído pelo integrado 725 para os valores de R_2 do circuito 95

RESUMO

Realizamos medidas dielétricas a baixas frequências (10^{-2}-40Hz) em cristais de KCN empregando uma ponte de ultra-baixas frequências, bem como a altas frequências (50-10^{4}Hz) empregando uma ponte de capacitância comercial (General Radio).

As curvas de perda dielétrica mostraram um bom ajuste entre altas e baixas frequências. Obtivemos picos de perda dielétrica num intervalo de cinco décadas e entre 53 e 78K. Os picos destas curvas foram ajustados segundo uma equação de Arrhenius, e obtivemos uma energia de ativação de 0,148 eV e um tempo de relaxação característico de 6,53 x 10^{-15}s para os dipolos CN^{-}.

Para temperaturas entre 53 e 59K observamos o aparecimento gradual de um segundo pico de perdas próximo de 25Hz. Sua origem ainda não é conhecida, mas isto sugere que o cristal de KCN pode apresentar propriedades de um dielétrico composto, com dois mecanismos de relaxação distintos.

ABSTRACT

Dielectric measurements were performed at low frequencies (10^{-2}-40Hz) with an ultra-low frequency bridge in KCN crystals, as well as at high frequencies (50-10^{4}Hz) employing a commercial capacitance bridge (General Radio).

The dielectric loss curves show a good adjustment betweeen the high and low frequencies. We obtain dielectric loss peaks in a window of five decades and in the range of 53 and 78 K. The peaks of these curves were fitted with an Arrhenius expression giving for the CN^{-} dipoles an activation energy of 0,148eV and an attempt relaxation time of 6,53x10^{-15}s.

At temperatures between 53 and 59K we observed the gradual appearing of a second loss peak for frequency of 25Hz. Its origin is not yet known but this suggest that the KCN crystal may present compound dielectric properties, with two distinct relaxation mechanisms.

INTRODUÇÃO

Medidas dielétricas têm demonstrado ser uma técnica de espectroscopia muito eficiente para auxiliar no estudo e compreensão do comportamento elétrico de uma extensa variedade de materiais.

Nos últimos anos tem crescido o interesse em estudar o comportamento e as propriedades de cristais com moléculas polares como cianetos alcalinos puros e dopados com halogenetos alcalinos. Este interesse se deve ao movimento rotacional dos ions CN^- na rêde cristalina que, por serem estes movimentos coletivos, dão origem a transições de fase no cristal quando a temperatura é diminuída.

O cianeto de potássio, KCN, é o cristal de interesse no presente trabalho. A molécula elipsoidal CN^- é portadora de um momento de dipolo elétrico permanente, o que torna o cristal apropriado para medidas dielétricas.

Neste trabalho realizamos medidas dielétricas empregando dois instrumentos de medida distintos: a ponte de capacitância da GENERAL RADIO (1615-A) e uma ponte de ultra-baixas frequências, ULF. A primeira emprega o princípio da ponte de Sherring e abrange um intervalo de frequência entre 50 e 10 Hz. A segunda foi construída em nosso Departamento, e emprega técnicas digitais para determinar a corrente e a defasagem do sinal alternado na amostra. O intervalo de frequência em que esta ponte ULF opera vai de 10^{-4} até 40 Hz.

Para realizar as medidas dielétricas a ultra-baixas frequências no KCN, construímos um eletrômetro apropriado para medir correntes entre 10^{-9} e 10^{-15}A. Como não conseguimos uma amostra padrão para fazer a calibração do instrumento, empregamos um capacitor de poliester metalizado, cujas características foram determinadas previamente.

Medimos a constante dielétrica do KCN para frequências entre 10^{-2} e 10^{4} Hz desde a temperatura ambiente até 5 K. As curvas de perdas dielétricas foram medidas no mesmo intervalo de frequência, de 78 até 53 K.

CAPÍTULO I

CRISTAIS DE $(KBr)_{1-x}(KCN)_x$

As propriedades físicas dos cristais de $(KBr)_{1-x}(KCN)_x$ conhecidas até o presente são resultado de medidas experimentais empregando técnicas tais como: calor específico [1,2] ultrason [3,4,5], espalhamento Brillouin [6], espalhamento Raman [7], espectroscopia no infravermelho [8], espalhamento de neutrons [9-13], NMR [14-15], perdas dielétricas [16-18], condutividade térmica [19,20], eletrobirrefringência [21], e mais recentemente, difração de raios-X [22].

Iniciamos abordando as propriedades do KCN puro ($x = 1$) e, em seguida, dos cristais mixtos $(KBr)_{1-x}(KCN)_x$ ($0 < x < 1$).

1.1 - KCN PURO

À pressão atmosférica e abaixo do ponto de fusão (908K) as moléculas de CN, de forma elipsoidal (semieixos de 2,15 e 1,78Å), rotacionam rapidamente nos sítios da rede em que se localizam. Isto confere ao cristal um caráter pseudo - cúbico (estrutura do tipo NaCl) com parâmetro de rêde $a_c = 6,523$Å, como mostrado na Figura 1.

Diminuindo-se a temperatura, o KCN puro mantém a

sua estrutura pseudo-cúbica até 168K. Neste intervalo de alta temperatura é comum referir-se à fase I do cristal.

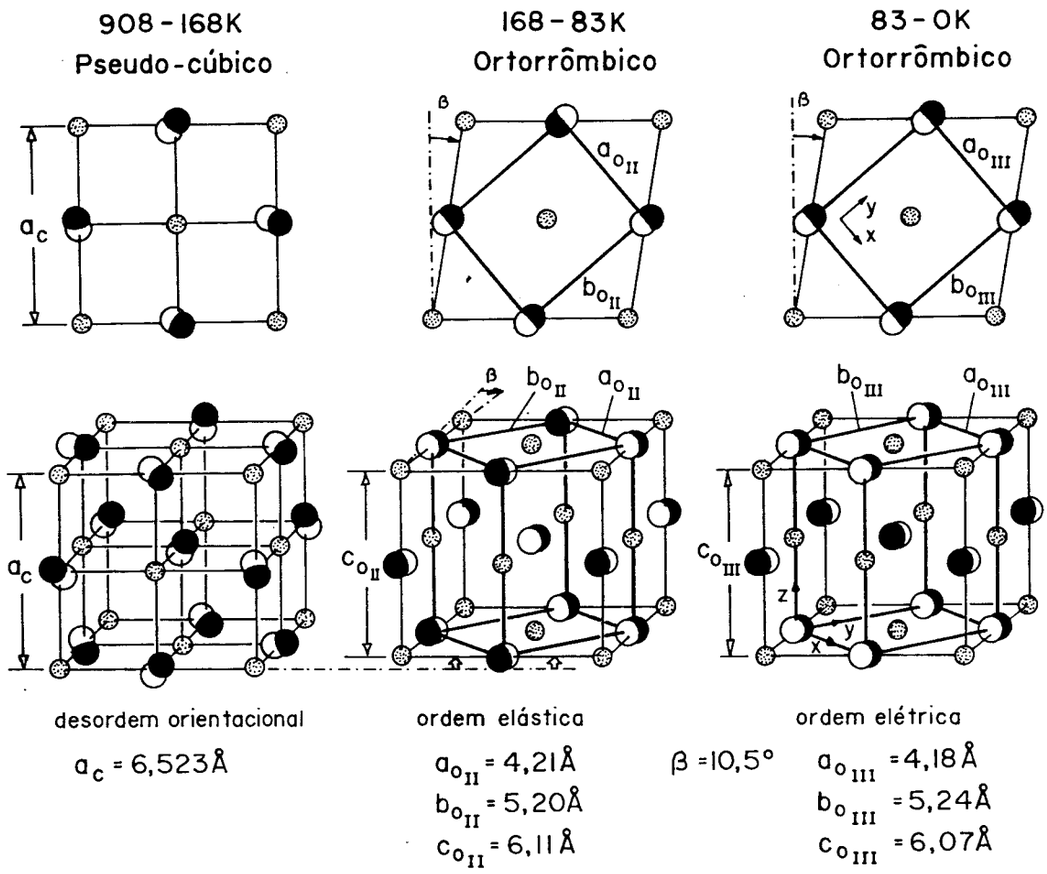

Figura 1. As diversas fases estruturais do KCN puro na pressão atmosférica.

A 168K ocorre uma acentuada transição de fase de primeira ordem, acompanhada de um ordenamento elástico. Neste ordenamento, denominado ferroelástico, os dipolos elásticos CN alinham-se paralelamente às direções <110> do cristal cúbico original, o que produz um cisalhamento e uma contração uniaxial da cela cúbica. Disto resulta uma estrutura ortorrômbica (fase II) com parâmetros $a_{o_{II}}$ = 4,21Å, $b_{o_{II}}$ = 5,20Å e $c_{o_{II}}$ = 6,11Å

(Figura 1). Nesta fase os dipolos elétricos continuam desordenados com relação às suas extremidades C e N, pois executam movimentos de reorientação de 180°. O ordenamento é pois puramente elástico, visto que as interações entre os dipolos elásticos são mais intensas que entre os dipolos elétricos [23]. Resulta então, uma estrutura de multidomínios em diferentes orientações e com dimensões de aproximadamente 80 μm [24]. A ocorrência destes multidomínios ferroelásticos torna o cristal macroscopicamente opaco, devido ao acentuado espalhamento de luz.

Diminuindo-se mais a temperatura, o KCN sofre uma transição de fase de segunda ordem a 83K (fase III) em que a desordem dos dipolos elétricos desaparece gradualmente. Resulta um ordenamento dipolar caracterizado por um estado antiferroelétrico. A estrutura permanece ortorrômbica, agora com parâmetros $a_{o_{III}}$ = 4,18Å, $b_{o_{III}}$ = 5,24Å e $C_{o_{III}}$ = 6,07Å (Figura 1). Nesta fase, os dipolos elétricos CN que pertencem a um plano a-b da cela ortorrômbica estão alinhados paralelamente às direções <110> da cela cúbica original (ou do eixo ortorrômbico b), enquanto os dipolos elétricos nos planos a-b adjacentes estão alinhados antiparalelamente àqueles primeiros. Durante o resfriamento, a razão de reorientação dos dipolos elétricos diminui com um comportamento de Arrhenius, indicando um processo clássico de reorientação ativado termicamente. Para temperaturas inferiores a 83K, o tempo médio de um dipolo num sentido paralelo a uma direção <110> é maior que 10^{-6} segun

dos [18]. O comprimento da ligação CN nesta fase é de 1,2Å, e o momento de dipolo de ion é de 0,74D [25].

Cálculos teóricos recentes [26], considerando uma rede deformável, partem da idéia de que deslocamentos de íons de seus sítios de simetria produzem dipolos induzidos, os quais devem ser incluídos na determinação da energia dipolo-dipolo [23]. Como resultado da energia dipolar [27], há um grande favorecimento para a estrutura ortorrômbica mostrada na Figura 2.

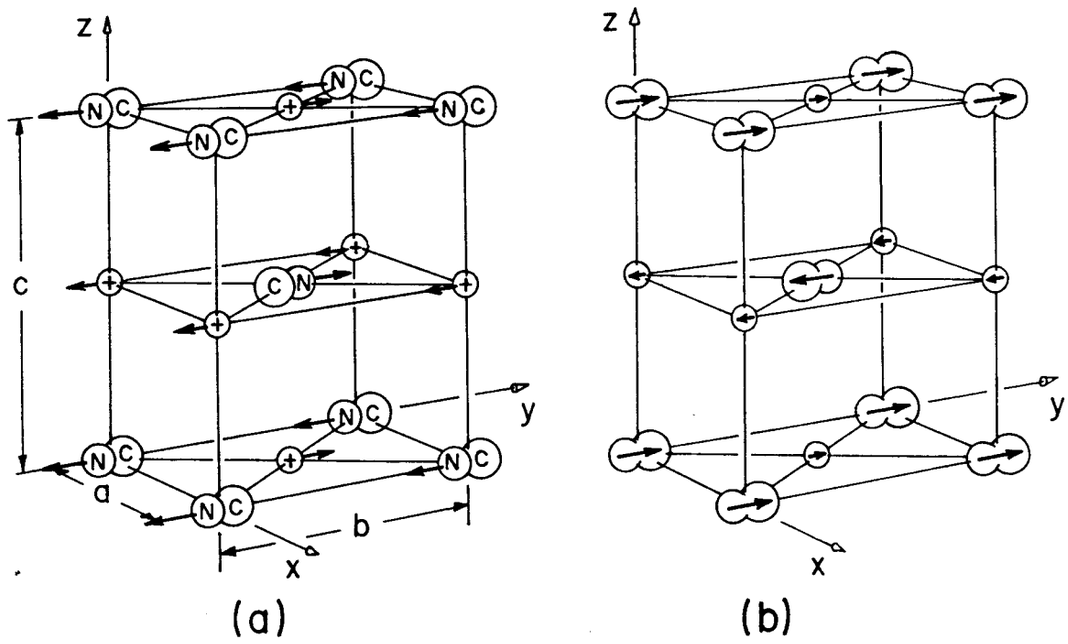

Figura 2: (a) Deslocamentos dos íons na estrutura ortorrômbica da fase III do KCN. (b) Dipolos elétricos permanentes e induzidos na faseIII do KCN (As setas indicam a direção dos momentos dipolares).

1.2 - CRISTAIS MIXTOS DE $(KBr)_{1-x}(KCN)_x$

É possível obter-se cristais de $(KBr)_{1-x}(KCN)_x$

com qualquer concentração molecular x de íons CN^- sem a ocorrência de agregamentos. Assim, a variação contínua de x permite o estudo da evolução da ordem molecular e as transições de fase desde o caso mais diluído (pequenas concentrações x) até o KCN puro (x = 1).

Na Figura 3 reproduzimos o diagrama de fase de cristais $(KBr)_{1-x}(KCN)_x$ proposto por Knorr e Loidl [22], baseado principalmente nas medidas de raios-X realizadas por estes. Para diversos valores de x encontraram as estruturas cúbica, romboédrica, monoclínica, triclínica e estado vítreo, e casos de coexistência de duas fases vizinhas. As transições de fase que os cristais $(KBr)_{1-x}(KCN)_x$ podem sofrer dependem acentuadamente da concentração x e da temperatura.

Para valores suficientemente pequenos de x ($< 10^{-4}$), a interação entre os dipolos é desprezível. As moléculas CN^-, orientadas nas direções <111> têm dificuldade em realizar movimentos de reorientação a baixas temperaturas devido a um potencial de interação defeito dipolar - rêde muito pequeno (a barreira de energia é de aproximadamente 4,5 meV [29]). Os modêlos teóricos para descrever o potencial que o defeito dipolar "vê" na rêde cristalina têm tomado como base o movimento de um rotor livre sob o efeito de um campo cristalino de simetria cúbica - modêlo de Devonshire [30]. As orientações preferidas dos dipolos correspondem a autoestados entre os quais pode ocorrer o tunelamento. A aplicação de um campo elétrico (ou pressão uniaxial) produz um alinhamento paraelétrico (ou

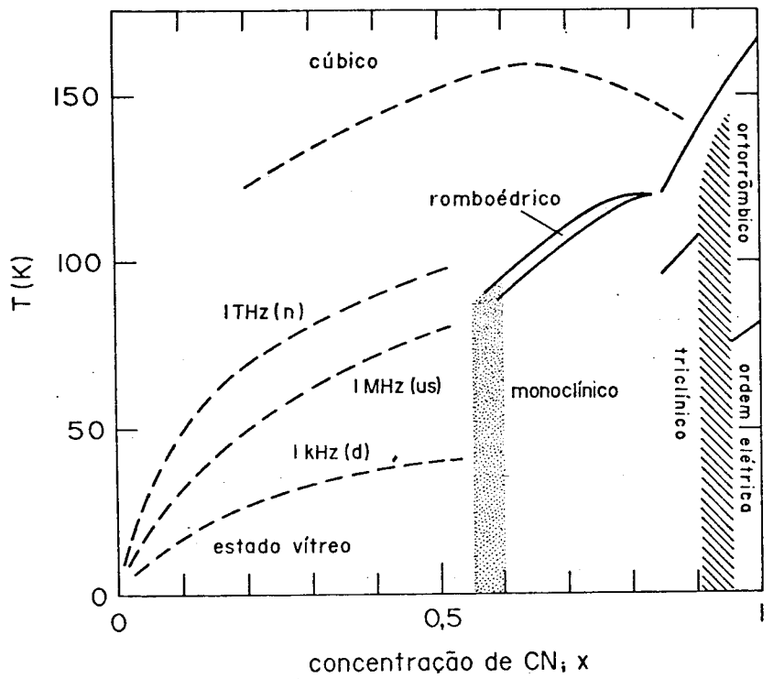

Figura 3: Diagrama de fase aproximado dos cris - tais mixtos $(KBr)_{1-x}$ $(KCN)_x$ mostrando a fase vítrea (x <0,56) e a região onde ocorrem as transições de fase estrutural (x >0,60). As fronteiras das fases são indicadas pelas linhas cheias, e as temperaturas de congelamento de - pendentes da frequência pelas linhas tracejadas : (n) espalhamento de neu - trons, (us) ultrasom, (d) medidas dielétricas. A área hachurada é uma re - região de coexistência e a região pontilhada é uma região de transição de ordenamento elástico para o estado ví - treo (ref. 22).

paraelástico) dos dipolos, geralmente acompanhado por absorção ou emissão de fonons [31,32].

Os cristais mixtos de $(KBr)_{1-x}(KCN)_x$ apresentam propriedades que se alteram acentudamente a partir de uma concentração crítica x_c. Tem havido uma certa dificuldade em determinar precisamente o valor de x_c, mas sabe-se que está entre 0,53 [22] e 0,61 [33].

Para $x_c < x < 1$ o comportamento dos cristais mixtos é similar ao KCN puro, pois também sofrem uma transição de fase ferroelástica a uma temperatura crítica T_c que depende de x. Esta temperatura crítica diminui com o decréscimo de x. Para temperaturas inferiores a $T_c(x)$ o cristal torna-se opaco devido à formação de estruturas de multidomínios onde as moléculas CN estão alinhadas paralelamente. Este fato sugere a existência de uma ordem de longo alcance [34] nos cristais com concentrações neste intervalo.

Segundo o diagrama de fase da Figura 3, é para concentrações entre 0,53 e 1,0 que ocorrem as mais diversificadas fases estruturais a baixas temperaturas. Inicialmente acreditava-se que as fases de baixa temperaturas destes cristais mixtos eram idênticas à fase ortorrômbica observada no KCN puro a baixas temperaturas (T_c < 168K), mas demonstrou-se [9] que para x = 0,8 a estrutura é na verdade monoclínica abaixo de 123K, e é mantida até as mais baixas temperaturas. De x = 0,65 até 0,90 ocorre a transição da fase estrutural cúbica para o monoclínica [22], enquanto a temperatura é diminuída. Entretanto, para x entre 0,8 e 0,9, esta transição é descontínua e para x entre 0,65 e 0,70 esta transição é mais contínua próxima

da temperatura de transição T_c, o que sugere a existência de uma fase intermediária, a qual constatou-se ser romboédrica. Para x = 0,9, a fase monoclínica é estável entre 140 e 105K, sendo que abaixo de 105K há indicações de coexistência das fases triclínica e ortorrômbica.

Em cristais com concentrações $x < x_c$, ao diminuir se a temperatura deixa de existir a transição ferroelástica; os cristais permanecem transparentes e mantém a estrutura cúbica até as mais baixas temperaturas. Esta característica evidencia a existência de uma distância crítica mínima entre os dipolos para que ocorra a ordem de longo alcance, responsável pela transição ferroelástica e pelo espalhamento da luz [34]. Abaixo de uma certa temperatura crítica T_c as moléculas de CN são congeladas nas suas orientações preferenciais <111>. Disto resulta um estado vítreo caracterizado por uma ordem orientacional de curto alcance [12]. Em materiais magnéticos o análogo desta situação é encontrado nos denominados vidros de spins [35,36]. Além disso, defeitos de tensão, como CN^- dissolvido em haletos alcalinos, apresentam acentuadas analogias com vidros (comportamento do calor específico e condutividade térmica) [37].

De acôrdo com o diagrama de fase apresentado na Figura 3, para x < 0,5 o aparecimento do estado vítreo orientacional depende da frequência da perturbação externa aplicada ao cristal. A temperatura crítica T_c para o congelamento dos dipolos diminui quanto menor a frequência da prova empregada.

Entretanto, devido aos resultados de diferentes

experimentos serem ocasionalmente conflitantes, Ihm [38] propôs um modêlo para o comportamento quadrupolar e dipolar das moléculas CN para $x < 0,6$. Com a diminuição da temperatura, os momentos quadrapolares das moléculas CN se alinham e congelam num domínio localizado(geralmente denominado domínio ferroelástico) , enquanto os momentos dipolares das moléculas CN individuais podem se reorientar de 180°. Assim, num particular domínio, as moléculas CN estão apontando mais ou menos na mesma direção, sem que se faça distinção entre C e N. O comprimento de coerência do alinhamento quadrupolar deve ser de 100Å ou menos. Como estes domínios estão orientados aleatoriamente, o material tem um aspecto isotrópico quando o comprimento de onda da prova é maior que o comprimento de coerência da ordem ferroelástica local. No caso de se fazer a distinção entre C e N, os dipolos se encontram distribuídos aleatoriamente num domínio ferroelástico. Estes dipolos se reorientam constantemente mesmo à baixas temperaturas, pois a barreira de potencial contra a reorientação dipolar é muito pequena. Expressando de uma maneira mais rigorosa , congelamento quadrupolar sem congelamento dipolar não pode ocorrer sem que haja uma severa ruptura da simetria cúbica do campo cristalino, e pode ocorrer apenas se forem mais fáceis as reorientações dipolares de 180° (menor barreira de potencial) que o tunelamento entre quaisquer duas das 8 direções <111> vizinhas. Com base neste modêlo, Ihm propõe o diagrama de fase da Figura 4. Na fase "vítrea orientacional I" se encontram os quadrupolos congelados sem dipolos

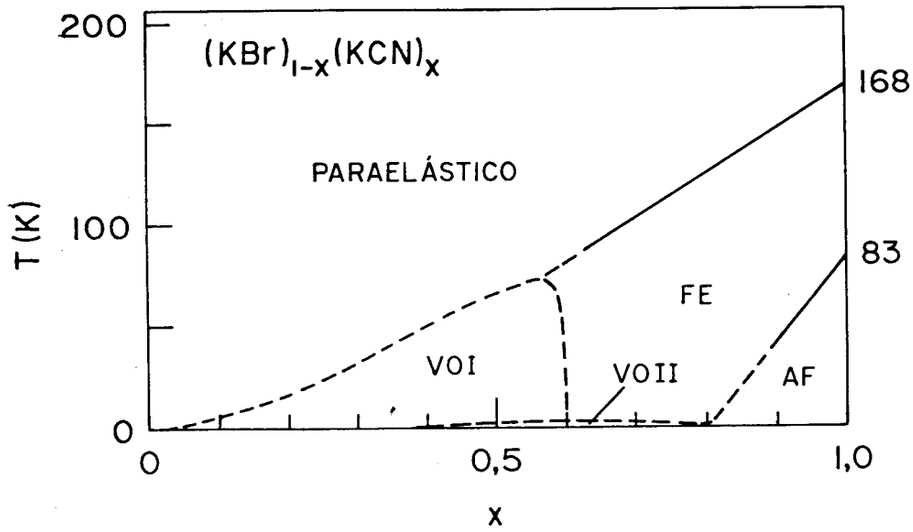

Figura 4: Diagrama de fase esquemática para cristais $(KBr)_{1-x}$ $(KCN)_x$ como proposto por Ihm [38]. FE: fase ferroelástica; AF: fase antiferroelétrica; VOI; fase vítrea orientacional com pequenos domínios ferroelásticos; VOII: fase vítrea orientacional com pequenos domínios antiferroelétricos.

congelados. A fase "vítrea orientacional II" é uma fase hipotética onde os dipolos estão supostamente alinhados também em domínios, e seria análoga a fase antiferroelétrica encontrada para $x \simeq 1$ a baixas temperaturas. Assim, para $x = 0,5$, por exemplo, diminuindo-se a temperatura, tem-se o congelamento quadrupolar em T_{c_1} e o congelamento dipolar em $T_{c_2} << T_{c_1}$.

CAPÍTULO II

A RESPOSTA DIELÉTRICA

2.1 - INTRODUÇÃO

Apesar da extensa bibliografia existente abordando a teoria dinâmica da resposta dielétrica da matéria [39-41], vamos aqui expor resumidamente os tópicos mais relevantes para a interpretação dos resultados experimentais apresentados neste trabalho.

2.2 - CONSTANTE DIELÉTRICA COMPLEXA

Quando se estuda o comportamento dielétrico em determinados materiais sob o efeito de tensões alternadas, é conveniente descrever a resposta dielétrico em termos da constante dielétrica complexa.

Neste capítulo vamos tratar apenas de meios dielétricos isotrópicos ou lineares. Este tratamento é possível, uma vez que estamos considerando a aplicação de campos elétricos suficientemente baixos sobre um dielétrico cristalino, que possui uma simetria bem definida. Neste caso, as anisotropias da constante dielétrica não são evidentes.

Aplicando-se um campo elétrico E(t) que varia lentamente no tempo comparado com o movimento das partículas microscópicas do material, é produzida uma polarização P(t) que acompanha perfeitamente o campo elétrico externo. Nesta situação temos a aproximação quase estática, e podemos empregar a relação utilizada no caso estático:

$$P(t) = \chi_s E(t) \qquad (1)$$

onde χ_s é a susceptibilidade dielétrica.

A aplicação do campo elétrico estático E(t) e a consequente ocorrência da polarização P(t) dá origem ao deslocamento elétrico:

$$D(t) = E(t) + 4\pi P(t) = \varepsilon_s E(t) \qquad (2)$$

onde ε_s é a permitividade estática, ou constante dielétrica.

Entretanto, a partir do momento em que o campo aplicado num material varia mais rapidamente que o movimento de suas partículas, ocorre um retardamento da polarização e do deslocamento elétrico. Assim, para um campo elétrico $E^*(t) = E_o \exp(j\omega t)$, o deslocamento elétrico será:

$$D^*(t) = D_o \exp[j(\omega t - \delta)] \qquad (3)$$

Para relacionar $D^*(t)$ com $E^*(t)$ de uma maneira simples, como em (2), introduz-se a constante dielétrica complexa, definida como sendo:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \tag{4}$$

Podemos então escrever:

$$D^* = \varepsilon^* E^* \tag{5}$$

sendo que

$$\varepsilon^* = \frac{D_o}{E_o} \cdot \exp(-j\delta) \tag{6}$$

Escrevendo explicitamente as partes real e imaginária de ε^*, temos:

$$\varepsilon' = \frac{D_o}{E_o} \cos\delta \tag{7.a}$$

$$\varepsilon'' = \frac{D_o}{E_o} \operatorname{sen}\delta \tag{7.b}$$

Destas duas últimas equações, resulta uma importante relação - a perda dielétrica:

$$\operatorname{tg}\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \tag{8}$$

que é dependente da frequência, uma vez que o atraso δ do deslocamento elétrico em relação ao campo elétrico é uma função da frequência.

No caso estático temos que $\omega = 0$, implicando automa

ticamente em $\delta = 0$. Empregando (7.a) e (7.b) em (5), resulta $D = \varepsilon'(0)E$. Comparando com a relação (2) para o caso estático, tem-se $\varepsilon'(0) = \varepsilon_s$. Em consequência, podemos considerar $\varepsilon'(\omega)$ como sendo a generalização da constante dielétrica para campos variando senoidalmente.

A quantidade $\varepsilon''(\omega)$ determina a componente de $D(t)$ que está defasada de 90° com relação ao campo $E(t)$, como esquematizado na Figura 5, e está consequentemente associada a

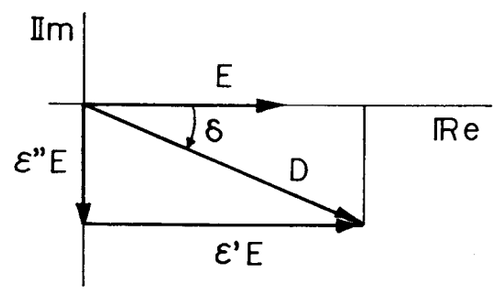

Figura 5: Diferença de fase entre o campo elétrico E e o deslocamento elétrico D no plano complexo.

energia dissipada por cm^3 do dielétrico e por unidade de tempo. Esta energia dissipada é dada por:

$$W = \frac{\omega}{8\pi} E_o^2 \varepsilon''(\omega)$$

Por isto, ε'' é geralmente denominado fator de perda.

2.3 - RELAXAÇÃO DIELÉTRICA

Relaxação é uma resposta atrasada a um estímulo em um sistema. Relaxação dielétrica ocorre em materiais isolantes com condutividade elétrica desprezível ou muito pequena. O estímulo é geralmente um campo elétrico e a resposta é uma polarização. O tempo de atraso entre o campo e a polarização implica numa dissipação de energia como visto na seção anterior.

Estamos interessados no comportamento microscópio de um material no caso em que a frequência do campo elétrico é inferior às frequências óticas, isto é, $f < 10^{11}$ Hz. Assim, considera-se que os elétrons e íons do material dielétrico respondam instantaneamente ao campo elétrico, sendo a perda dielétrica atribuída apenas aos efeitos de relaxação dos dipolos permanentes.

Com a aplicação de um campo elétrico estático (frequência nula), temos o deslocamenteo elétrico

$$D_s = \varepsilon_s E \tag{9}$$

e a polarização, de acordo com (2)

$$P_s = \frac{D_s - E}{4\pi} = \frac{\varepsilon_s - 1}{4\pi} E \tag{10}$$

Podemos separar esta polarização em duas componentes: devido à polarizabilidade dos elétrons e íons, P_∞, e de

vido aos dipolos permanentes, P_{sd}:

$$P_s = P_\infty + P_{sd} \tag{11}$$

Por definição

$$P_\infty = \frac{\varepsilon_\infty - 1}{4\pi} E \tag{12}$$

onde $\varepsilon_\infty = n_\infty^2$, com n_∞ sendo o índice de refração ótico.

O tempo necessário para que os dipolos permanentes atinjam uma distribuição de equilíbrio logo após a aplicação de um campo elétrico externo depende da temperatura, da composição química e da estrutura do dielétrico.

Durante este intervalo de tempo, é atingida a componente P_{sd} de P_s e a polarização P aumenta de P_∞ até P_s ; desde que seja desprezado o tempo necessário para atingir P_∞ comparado ao tempo necessário para se atingir P_{sd}. Este processo de polarização do dielétrico está esquematizado na Figura 6.

Após um tempo t neste intervalo, temos:

$$P_t = P_\infty + P_d(t) \tag{13}$$

onde $P_d(t)$ é a parte de P_{sd} atingida no instante t.

De maneira análoga a outros fenômenos de relaxação, nesta situação assumimos que o incremento $dP_d(t)/dt$ é proporcional à diferença entre o valor final, P_{sd}, e o valor no instante t, $P_d(t)$. A constante de proporcionalidade introduzida é τ^{-1}, on

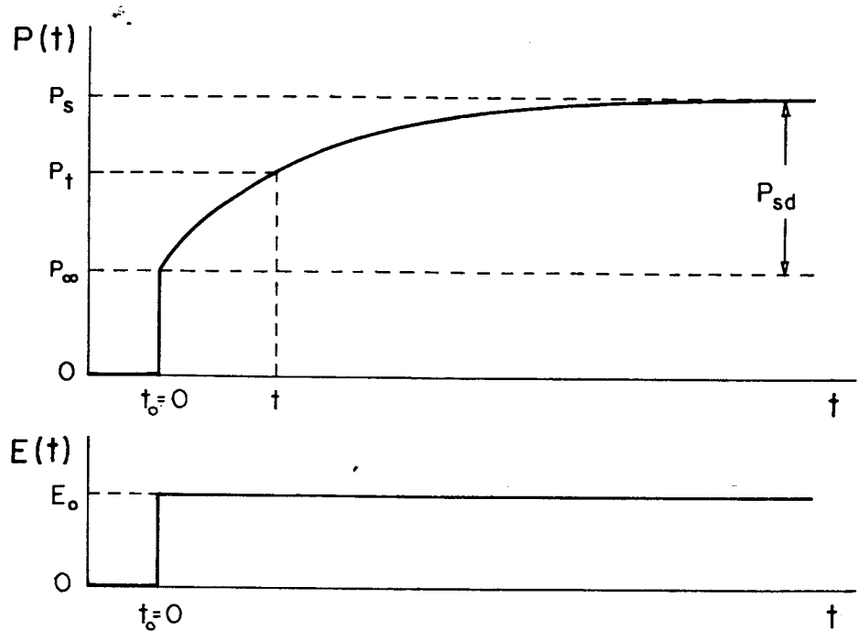

Figura 6: Esquematização do processo de polarização num dielétrico após a aplicação de um campo elétrico constante E_o no instante de tempo t_o.

de τ tem dimensão de tempo. A equação que descreve a situação é:

$$\frac{dP_d(t)}{dt} = \frac{1}{\tau}\left[P_{sd} - P_d(t)\right] \qquad (14)$$

Como τ é uma medida do tempo de atraso da polarização em relação ao campo elétrico, este parâmetro é denominado tempo de relaxação.

Integrando-se (14) e empregando a condição inicial

$$P_d(t = 0) = 0$$

chega-se ao resultado:

$$P_d(t) = P_{sd}\,[1 - e^{-t/\tau}] \qquad (15)$$

Na Figura 7 está indicado o significado gráfico do tempo de relaxação, segundo a qual pode-se definir o tempo

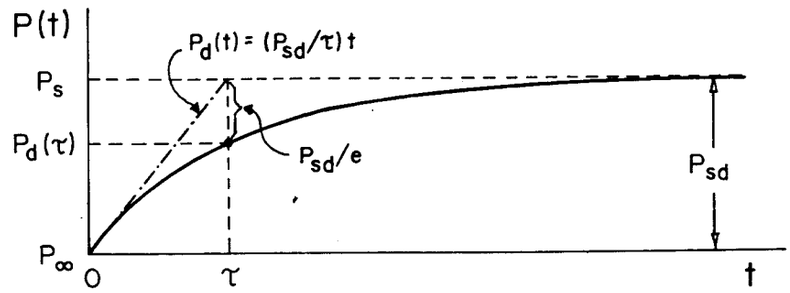

Figura 7: Significado gráfico do tempo de relaxação τ dos dipolos num dielétrico. Inscrita está a equação da reta (-·-·-), que é a tangente à curva no ponto (P_∞, t = 0).

de relaxação τ dos dipolos como sendo o tempo decorrido desde o instante da aplicação do campo até o instante de tempo em que a polarização tenha atingido a fração 1/e do seu valor máximo P_{sd}.

Em geral, na teoria do tempo de relaxação supõe-se que a equação diferencial (14) também é válida para um campo elétrico alternado. Neste caso, a polarização P_{sd} que aparece na equação (14) é uma função do tempo, pois esta polarização representa o valor que $P_d(t)$ iria finalmente atingir num campo estático E_t, onde E_t é a magnitude do campo alternado no instante t. A polarização dipolar pode ser então escrita como sendo a diferença entre a polarização estática e a polarização para altas frequências:

$$P_{sd}^{*}(t) = \frac{\varepsilon_s - 1}{4\pi} E_t^{*} - \frac{\varepsilon_\infty - 1}{4\pi} E_t^{*} \qquad (16)$$

onde

$$E_t^{*} = E_o \, e^{j\omega t}$$

De (14) e (16) obtemos:

$$\frac{dP_d^{*}(t)}{dt} = \frac{1}{\tau} \left[\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{4\pi} E_o \, e^{j\omega t} - P_d^{*}(t) \right]$$

A solução geral para esta equação diferencial é

$$P_d^{*}(t) = Ce^{-t/\tau} + \frac{1}{4\pi} \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} E_o \, e^{j\omega t} \qquad (17)$$

Para $t \gg \tau$ a partir do instante em que o campo foi aplicado, o primeiro termo do segundo membro decai para um valor muito pequeno, de modo que pode ser desprezado. Então, a polarização total, onde se tem a contribuição eletrônica e iônica é:

$$P^{*}(t) = P_\infty^{*}(t) + P_d^{*}(t) = \left[\frac{\varepsilon_\infty - 1}{4\pi} + \frac{1}{4\pi} \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \right] E_o e^{j\omega t} \qquad (18)$$

Para o campo alternado, o deslocamento elétrico é

$$D^{*}(t) = E^{*}(t) + 4\pi P^{*}(t) \qquad (19)$$

onde

$$E^*(t) = E^*_t = E_o e^{j\omega t}$$

Substituindo (18) em (19) obtemos:

$$D^*(t) = \left[\varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau}\right] E_o e^{j\omega t} \qquad \textbf{(20)}$$

A relação entre o deslocamento elétrico e o campo aplicado é:

$$D^*(t) = \varepsilon^*(\omega)\, E^*(t) \qquad \textbf{(21)}$$

onde $\varepsilon^*(\omega)$ está definida em (4). Comparando-se (20) e (21), e separando as partes real e imaginária, tem-se:

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \qquad \textbf{(22.a)}$$

$$\varepsilon'' = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\frac{\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \qquad (22.b)$$

que são comumente denominadas equações de Debye.

Traçando-se gráficos das equações (22) em função do $\log_{10}(\omega\tau)$ obtemos as curvas da Figura 8.

A curva de ε'' x $\log_{10}(\omega\tau)$ é simétrica com relação a frequência $\omega_m = 1/\tau$, que é a frequênca onde ocorre o máximo da curva. Sua meia altura abrange 1,144 décadas de frequência.

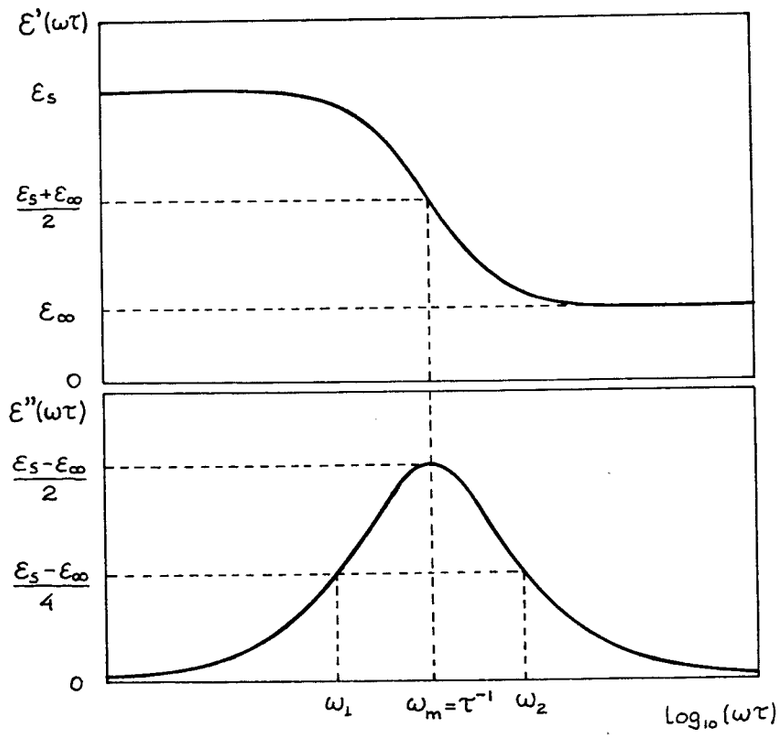

Figura 8: Curvas segundo as equações (22) em função do logaritmo de $\omega\tau$.

$$\omega_1 = \frac{2-\sqrt{3}}{\tau} \quad ; \quad \omega_2 = \frac{2+\sqrt{3}}{\tau}$$

Em dielétricos reais, é observado um comportamento similar ao previsto pelas equações (22), mas as curvas de ε'' são geralmente mais largas que as 1,144 décadas previstas pelas equações de Debye. Este fato pode ser interpretado considerando-se uma distribuição de tempos de relaxação para o sistema, e não um tempo de relaxação simples τ. As evidências físicas que favorecem este enfoque são de que, a nível microscópico, o campo local, o campo de deformação, a interação dipolo-dipolo etc, variam de um sítio para outro na rede cristalina. Portanto, as interações dos dipolos com o ambiente que os rodeia serão diferentes para cada um deles, fazendo com que os tempos de relaxação também sejam diferentes. Isto origina uma distribuição de tempos de relaxação no sistema macroscópico.

2.4 - DISTRIBUIÇÃO DE TEMPOS DE RELAXAÇÃO

Das equações (20) e (21), temos que a constante dielétrica complexa, para um sistema com um tempo de relaxação simples τ, é:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\frac{1}{1 + j\omega\tau} \qquad (23)$$

Para uma distribuição de tempos de relaxação, define-se uma função de distribuição de tempos de relaxação $G(\tau)$, de modo que a equação (23) é reescrita na forma:

$$\overset{*}{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_{\infty} + (\varepsilon_{s} - \varepsilon_{\infty}) \int_{0}^{\infty} \frac{G(\tau)}{1 + j\omega\tau} d\tau \qquad (24)$$

com $G(\tau)d\tau$ sendo a fração de moléculas que num determinado instante possuem tempos de relaxação entre τ e $\tau + d\tau$. De sua definição segue que $G(\tau)$ satisfaz a condição de normalização:

$$\int_{0}^{\infty} G(\tau)d\tau = 1 , \qquad (25)$$

O problema se resume então em encontrar as equações $G(\tau)$ a partir das curvas experimentais de ε' e ε'' em função da frequência. Os principais métodos utilizados para encontrar $G(\tau)$ são descritos resumidamente na referência 33.

Em geral, a descrição dos resultados experimentais de relaxação dielétrica é feita por aproximações empíricas. As descrições de emprego mais generalizado são as de Cole- Cole e Havriliak-Negami, que vamos expor resumidamente abaixo, bem como a descrição de Cole-Davidson.

2.4.a) Equação de Cole-Cole [42]. Esta descrição introduz um alargamento simétrico do pico de perda de Debye através do parâmetro α_{cc}, e a constante dielétrica complexa é escrita na forma:

$$\varepsilon^{*}(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \frac{\varepsilon_{s} - \varepsilon_{\infty}}{1 + (j\omega\tau_{o})^{1-\alpha_{cc}}} \qquad (26)$$

onde $0 \leq \alpha_{cc} < 1$.

Separando-se as partes real e imaginária de (26):

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{1}{2}(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\left[1 + \frac{\operatorname{senh}(1-\alpha_{cc})x}{\cosh(1-\alpha_{cc})x + \operatorname{sen}\frac{\pi}{2}\alpha_{cc}}\right] \quad \textbf{(27.a)}$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\frac{1}{2}(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\cos\frac{\pi}{2}\alpha_{cc}}{\cosh(1-\alpha_{cc})x + \operatorname{sen}\frac{\pi}{2}\alpha_{cc}} \quad \textbf{(27.b)}$$

onde $x = \operatorname{Ln}(\omega_m/\omega)$.

Nestas equações, a condição para que se tenha o valor máximo de ε'' é $\omega_m \tau_o = 1$.

A função de distribuição de tempos de relaxação é dado por:

$$G(s) = \frac{1}{2\pi}\,\frac{\operatorname{sen}\alpha_{cc}\pi}{\cosh(1-\alpha_{cc})s - \cos\alpha_{cc}\pi} \quad \textbf{(28)}$$

onde $s = \operatorname{Ln}(\tau/\tau_o)$.

Apesar de haver diversas maneiras de se obter α_{cc} dos valores experimentais, o mais simples é escolher-se α_{cc} de modo que a meia largura do pico de perda de Cole-Cole seja igual à meia largura do pico obtido experimentalmente.

2.4.b) Equações de Cole-Davidson[43]. Esta descrição produz um alargamento assimétrico de um pico de Debye através da introdução do parâmetro β_{CD}. A constante dielétrica complexa é dada por:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{(1 + j\omega\tau_o)^{\beta_{CD}}} \qquad (29)$$

com $0 < \beta_{CD} \leq 1$.

2.4.c) Equações de Havriliak-Negami[44]. Esta decrição é uma generalização das equações de Cole-Cole e Cole-Davidson. Consequentemente, ela introduz um alargamento simétrico e assimétrico independentes e simultaneamente com a introdução de dois parâmetros: α e β A constante dielétrica complexa é dada por:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{\left[1 + (j\omega\tau_o)^{1-\alpha}\right]^\beta} \qquad (30)$$

onde $0 \leq \alpha < 1$ e $0 < \beta \leq 1$.

As partes real e imaginária de (30) são:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\cos\beta\psi}{\left[1 + 2(\omega\tau_o)^{1-\alpha}\operatorname{sen}\frac{\pi\alpha}{2} + (\omega\tau_o)^{2(1-\alpha)}\right]^{\beta/2}} \qquad (31.a)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\operatorname{sen}\beta\psi}{\left[1 + 2(\omega\tau_o)^{1-\alpha}\operatorname{sen}\frac{\pi\alpha}{2} + (\omega\tau_o)^{2(1-\alpha)}\right]^{\beta/2}} \qquad (31.b)$$

onde

$$\operatorname{tg}\psi = \frac{(\omega\tau_o)^{1-\alpha}\cos\frac{\pi\alpha}{2}}{1 + (\omega\tau_o)^{1-\alpha}\operatorname{sen}\frac{\pi\alpha}{2}} \qquad (31.c)$$

Uma das propriedades destas equações é que o máximo do pico de perdas não é obtido quando $\omega\tau_o = 1$. Em vez disto, o máximo do pico se localiza no lado do alargamento assimétrico, ou seja, do lado de $\omega = \tau_o^{-1}$ para alta freqüência. A posição do máximo em $\omega = \omega_m$ é encontrado igualando-se a primeira derivada de $\varepsilon''(\omega)$ a zero. Neste caso, é satisfeita a condição:

$$\operatorname{tg}\beta\psi_m = \frac{\cos\frac{\pi\alpha}{2}}{(\omega_m\tau_o)^{1-\alpha} + \operatorname{sen}\frac{\pi\alpha}{2}} \qquad (32)$$

onde ω_m é o valor do parâmetro ψ quando $\omega = \omega_m$.

Desenvolvendo-se (31.c) para $\omega = \omega_m$ e empregando (32), encontra-se que

$$\operatorname{tg}(\beta + 1)\,\psi_m = \operatorname{cotg}\frac{\pi\alpha}{2} \qquad (33)$$

de onde se calcula

$$\psi = \frac{\pi}{2}\left(\frac{1-\alpha}{1+\beta}\right) \qquad (34)$$

Vemos de (34) que o valor de ψ para $\omega = \omega_m$ depende apenas dos parâmetros α e β. Para encontrar ω, emprega-

se (34) juntamente com (32) ou (31.c) desenvolvida para $\omega=\omega_m$.

Obtêm-se finalmente:

$$\omega_m = \tau_o^{-1} \left[\frac{\cos \frac{\pi\alpha}{2}}{tg\psi_m} - sen \frac{\pi\alpha}{2} \right]^{1/(\alpha-1)} \qquad (35)$$

Pode-se verificar que esta equação fornece a condição $\omega_m = \tau_o^{-1}$ nos casos limites $\alpha = 0$, $\beta = 1$ (Debye) e $\alpha \neq 0$, $\beta = 1$ (Cole-Cole).

A função de distribuição da equação de Havriliak -Negami é dada por:

$$G(\tau) = \frac{1}{\pi} \frac{(\tau/\tau_o)^{\beta(1-\alpha)} sen\beta\theta}{\left[(\tau/\tau_o)^{2(1-\alpha)} + 2(\tau/\tau_o)^{1-\alpha} \cos\pi(1-\alpha) + 1\right]^{\beta/2}} \qquad (36)$$

onde

$$tg\theta = \frac{sen\pi(1-\alpha)}{(\tau/\tau_o)^{1-\alpha} + \cos\pi(1-\alpha)} \qquad (37)$$

e está esquematizada na Figura 9.

Nesta equação mais uma vez não temos o máximo de $G(\tau)$ em $\tau = \tau_o$. De maneira análoga como realizado para as equações (31), vamos encontrar que o valor de θ quando $\tau = \tau_m$ é:

$$\theta_m = \pi \left(\frac{1-\alpha}{1+\beta} \right) \qquad (38)$$

De (37) e (38) encontra-se que τ_m é dado por:

$$\tau_m = \tau_o \left[\frac{\operatorname{sen}\pi\,(1-\alpha)}{\operatorname{tg}\theta_m} - \cos\pi(1-\alpha) \right]^{1/(1-\alpha)} \qquad \textbf{(39)}$$

Para $\alpha = 0, \beta = 1$ (Debye) e para $\alpha \neq 0, \beta = 1$ (Cole-Cole), encontraremos $\tau_m = \tau_o$.

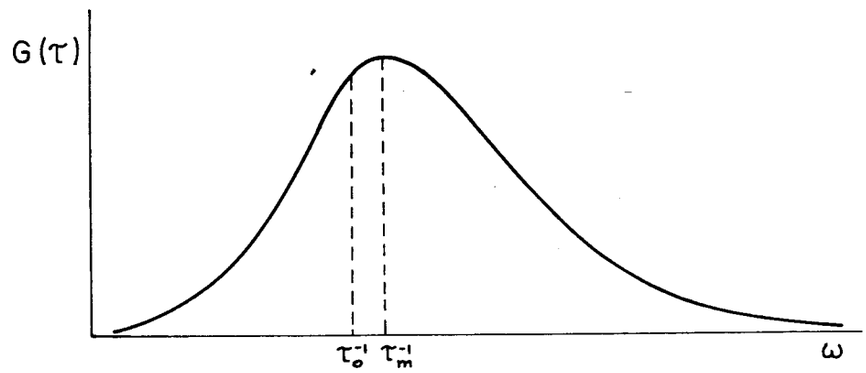

Figura 9: Função de distribuição de Havriliak - Negami para os tempos de relaxação. Em $\omega = \tau_o^{-1}$ temos o máximo para a função de distribuição de Debye, que é uma função delta.

2.5 - O CAMPO ELÉTRICO LOCAL

No caso da matéria condensada, o campo elétrico total que uma partícula no interior do material sente é, em geral, diferente do campo aplicado externamente. Isto é devido ao fato de que uma parte deste campo elétrico total é a contribuição dos campos elétricos produzidos por outras partículas no material. É, portanto, necessário levar em consideração estas contribuições ao analisar-se a resposta dielétrica de um

material.

A teoria de Lorentz descreve um método simples para se determinar o campo local E_{loc}. Seleciona-se uma pequena região esférica no dielétrico tendo como centro a molécula para a qual se quer determinar o campo local. Para a região interna da esfera, a estrutura real da substância deve ser levada em consideração. O raio da esfera é tomado grande o suficiente para que a região externa a ela possa ser considerada um meio contínuo com constante dielétrica ε_∞, uma vez que estamos considerando apenas as contribuições da polarizabilidade iônica.

Seguem as contribuições para o campo interno no ponto onde está localizada a molécula em questão:

(1) A contribuição da densidade de cargas nas placas dos eletrodos, E_o.

(2) A contribuição das cargas induzidas na interface placa-dielétrico, E_1. Esta contribuição é $-4\pi P$ para a intensidade do campo.

(3) A contribuição das cargas induzidas na superfície esférica que é dada por $(4\pi/3)P = E_2$.

(4) A contribuição das moléculas no interior da esfera, E_3.

Devido à simetria da rêde cúbica, esta última contribuição geralmente é nula. Neste caso, o campo local é

$$E_{loc} = E_o + E_1 + E_2$$

onde a soma dos campos externos E_o e de despolarização E_1 constitui o campo elétrico macroscópico E no interior do dielétrico. Resulta então, empregando-se o resultado da contribuição (3) e a definição $P = (\varepsilon_\infty - 1)E/4\pi$:

$$E_{loc} = \frac{\varepsilon_\infty + 2}{3} E \qquad (40)$$

Como consequência deste resultado, a relação entre o momento de dipolo de uma molécula polar medido externamente, p, e o momento de dipolo real p_{loc} é dada pela equação:

$$p_{loc} = \frac{\varepsilon_\infty + 2}{3} p \qquad (41)$$

Nos casos em que os dipolos estão presentes em concentrações muito baixas (como no caso de cristais $(KBr)_{1-x}$ - $(KCN)_x$ para x pequeno), estes dipolos permanentes podem ser tratados como defeitos num cristal hospedeiro. A polarização total do material é dada por:

$$P = \sum_k N_k \alpha_k E_{loc}(k) \qquad (42)$$

onde N_k é a concentração dos átomos k e α_k a polarizabilidade dos mesmos. A polarização das impurezas é:

$$P_i = N_i \alpha_i E_{loc}(i) \qquad (43)$$

No caso da ausência de impurezas, pode-se empregar as equações (2), (40) e (42) e obtém-se a equação de Clausius-Mossotti, para o cristal hospedeiro

$$\frac{\varepsilon_m - 1}{\varepsilon_m + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_k N_k \alpha_k \tag{44}$$

onde ε_m é a constante dielétrica estática deste cristal.

No caso em que se tem impurezas dipolares sujeitas ao mesmo campo interno que os átomos do cristl hospedeiro e com tempos de relaxação suficientemente curto de modo a acompanharem o campo aplicado (isto é, limite estático), a equação (44) passa a ter a forma:

$$\frac{\varepsilon_\ell - 1}{\varepsilon_\ell + 2} - \frac{\varepsilon_m - 1}{\varepsilon_m + 2} = \frac{3(\varepsilon_\ell - \varepsilon_m)}{(\varepsilon_\ell + 2)(\varepsilon_m + 2)} = \frac{4\pi}{3} N_i \alpha_i \tag{45}$$

onde ε_ℓ é a constante dielétrica do cristal com impurezas , N_i é a concentração de impurezas e α_i é a polarizabilidade das mesmas. Como o solvente é um material não-polar, e a quantidade de impurezas é pequena, a diferença entre ε_ℓ e ε_m é quase desprezível, o que permite escrever-se:

$$\varepsilon_\ell - \varepsilon_m = \frac{4\pi}{9} (\varepsilon_m + 2)^2 N_i \alpha_i \tag{46}$$

2.6 - REORIENTAÇÃO DIPOLAR DEPENDENTE DA TEMPERATURA

Para que a descrição da resposta dielétrica de

um material seja completa é necessário incluir a dependência com a temperatura.

Um modelo simples e consistente com mecanismos de relaxação que obedecem à equação (14) é o do duplo poço de potencial unidimensional, no qual um dipolo com momento dipolar p possui duas orientações de equilíbrio, separadas de 180°. Para que um dipolo possa se reorientar, ele deve adquirir energia térmica suficiente para ultrapassar a barreira de energia U. Ao aplicar-se um campo elétrico E ao longo do eixo do dipolo, o duplo poço de potencial é deformado e a diferença de energia entre as duas orientações de equilíbrio se torna igual a $2pE_A$, resultante da interação do campo com o dipolo, como mostrado na Figura 10(a). A polarização total de um sistema com N dipolos por

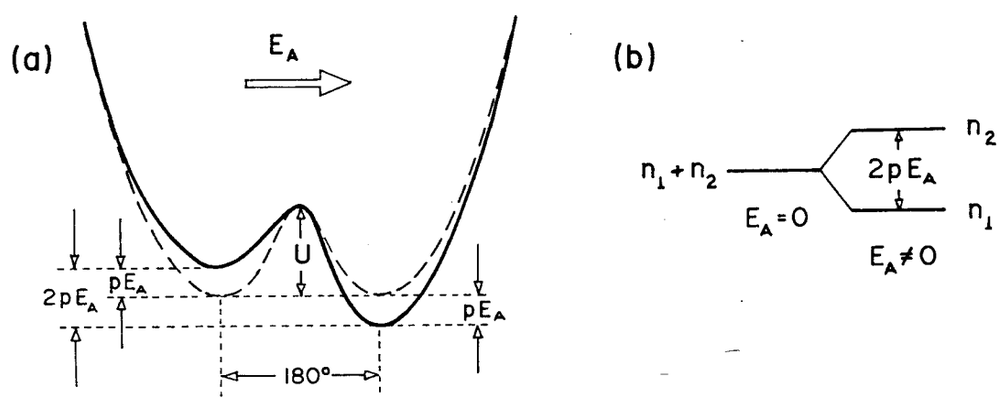

Figura 10 (a): Deformação do duplo poço de potencial devido a aplicação de um campo elétrico E_A. Em (b) está esquematizada a diferença de energia entre os dois estados populacionais para os dipolos após a aplicação do campo elétrico.

unidade de volume pode ser calculado considerando-se a diferença de população entre as duas orientações de equilíbrio, como mostrado na Figura 10 (b). Empregando-se a estatística de Max - well-Boltzmann, resulta que

$$P = Np \ \mathrm{tgh}\left(\frac{pE_A}{k_B T}\right)$$

Para campos baixos ($pE_A/k_B T \ll 1$) tem-se

$$P = Np^2 E_A/k_B T$$

e pode-se calcular a susceptibilidade estática da definição $\chi_s = \partial P/\partial E_A$:

$$\chi_s = Np^2/k_B T$$

Estendendo-se este modelo para três dimensões resulta que

$$\chi_s = Np^2/3k_B T$$

Tanto para o caso unidimensional como o tridimensional, a susceptibilidade segue uma lei de Curie (1/T). Neste modelo, podemos também calcular a dependência do tempo de relaxação τ para a reorientação com a temperatura considerando -se a reorientação como uma frequência de saltos sobre a barreira de potencial. Para campos baixos ($pE_A \ll k_B T$) o resultado final pode ser expressso como

$$\tau = \tau_o \exp(U/k_B T)$$

onde se nota que o tempo de relaxação segue um comportamento de Arrhenius.

Da polarização complexa $P^* = \chi^* E^*$ e do deslocamento elétrico complexo $D^* = \varepsilon^* E^* = E^* + 4\pi P^*$ resulta que $\varepsilon^* = 1 + 4\pi\chi^*$, onde $\chi^* = \chi_s(1 + j\omega\tau)^{-1}$. Separando-se então as partes real e imaginária de ε^*, e tomando-se $\chi_s = Np^2/3kT$, um sistema paraelétrico apresenta o comportamento esquematizado na figura 11. A constante dielétrica $\varepsilon'(T)$ segue uma lei de Curie (1/T) para altas temperaturas, onde a frequência de relaxação τ^{-1} dos dipolos que se reorientam é maior que a frequência de campo aplicado, de modo que os dipo

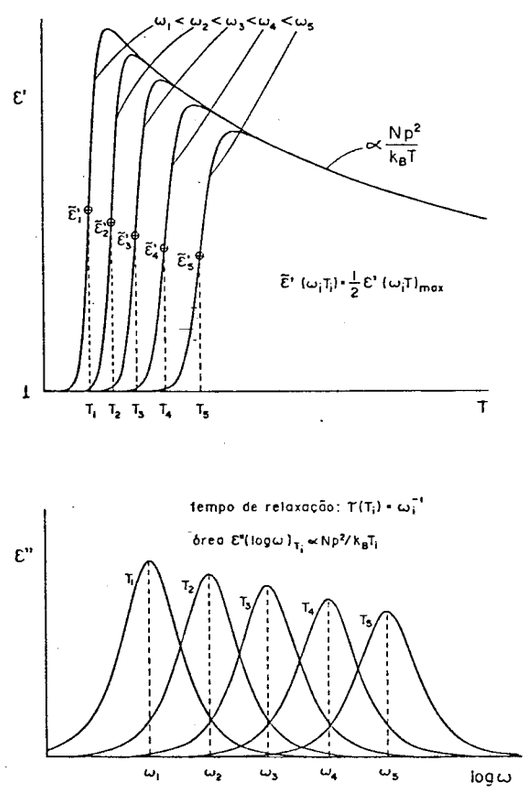

Figura 11: Comportamento paraelétrico puro de dipolos.

los não acompanham o campo com muita facilidade. Diminuindo -se a temperatura, τ^{-1} torna-se comparável a ω e começa a ser evidente uma dependência de ε' com ω (aparecimento da dispersão dielétrica). À temperaturas mais baixas, τ^{-1} torna-se menor que ω , indicando que os dipolos não estão mais aptos a acompanhar o campo e deixam de contribuir para a polarização total. Em consequência disto, a constante dielétrica $\varepsilon'(T)$ sofre uma diminuição considerável. O comportamento geral em toda extensão de temperatura é visto como uma cúspide nas curvas $\varepsilon'(\omega, T)$. Experimentalmente, a dependência com a temperatura do tempo de relaxação τ pode ser determinado a partir do ponto médio da queda da curvas dielétrica $\varepsilon'(T,\omega)$ como mostrado na Figura 11. Neste caso, o erro é menor que 1%. Num gráfico da constante dielétrica imaginária ε'' em função do logaritmo da frequência angular ω, os picos da perda dielétrica se deslocam de frequências mais altas até as mais baixas, enquanto a temperatura é diminuída . As meias alturas destas curvas tem uma largura de 1,144 décadas (ver também Figura 8), indicando que estas são verdadeiramente curvas de Debye. As áreas destas curvas aumentam a uma razão 1/T com a diminuição da temperatura. A dependência do tempo de relaxação τ com a temperatura é determinado a partir do valor da frequência $\omega = \omega_m$, onde ocorrem os picos das curvas $\varepsilon''(\omega,T)$.

CAPÍTULO III

MONTAGEM EXPERIMENTAL

3.1 - PARTE INSTRUMENTAL

Para determinar as principais características dielétricas das amostras, empregamos uma ponte de ultra- baixas frequências e a ponte de capacitância da GENERAL RADIO 1615-A. A primeira para medidas entre 10^{-4} e 40 Hz, e a última entre 50 e 10 x 10^{3} Hz. As características e o funcionamento básico da ponte de ultra-baixas frequências (ULF) estão descritas no Capítulo IV.

Na Figura 12 está mostrado um diagrama em blocos da parte eletrônica da montagem experimental.

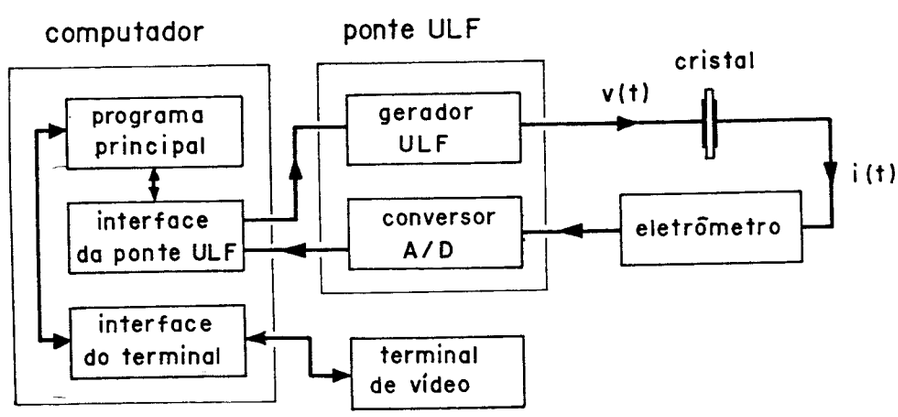

Figura 12: Diagrama em blocos das ligações entre o equipamento e o computador.

A ponte ULF está ligada a um computador PDP11/45, da Digital, através de uma placa de interface. Com um terminal

de vídeo da SCOPUS, faz-se a comunicação entre o computador e a ponte ULF através do programa programa principal.

A tensão senoidal gerada pelo oscilador da ponte ULF é enviada para a amostra através de cabos coaxiais. Na amostra, esta tensão é convertida em corrente, que por sua vez, é levada ao eletrômetro, onde é novamente convertida em uma tensão.

A saída do eletrômetro está conectada ao conversor analógico/digital da parte ULF, onde o sinal é então digitalizado.

O computador recebe este sinal através da interface para realizar os cálculos cujos resultados são mostrados no terminalde vídeo. Estes resultados serão empregados para posterior determinação da constante dielétrica da amostra.

3.2 - CRIOSTATO E CONTRÔLE DA TEMPERATURA

As amostras a serem estudadas são colocadas num criostato da JANIS RESEARCH CO, "Supervaritemp" Optical Cryostat Mod. 8 D.T. Este criostato tem o reservatório de hélio líquido isolado termicamente da câmara da amostra. O resfriamento da amostra é feito através de um tubo capilar ligando o reservatório de hélio líquido à câmara da amostra.

Para controlar a temperatura da amostra no criostato, utilizamos um controlador/medidor de temperatura da LAKE

SHORE CRYOTRONICS, INC., Mod. DTC-500. O sensor de temperatura é um diodo de silício DT-500, da LAKE SHORE CRYOTRONICS, instalado na extremidade inferior do dedo frio. Com auxílio de uma resistência de fio metálico próximo ao diodo sensor é feita a estabilização da temperatura. A precisão na medida da temperatura é da ordem de $\pm$ 0,1 K.

3.3 - AMOSTRAS

As amostras de $(KBr)_{1-x}(KCN)_x$ foram crescidas no Laboratório de Crescimento de Cristais do nosso Departamento. Os cristais foram crescidos pelo método de Czochralski numa atmosfera de 100 Torr de argônio. Em alguns casos, o puxamento foi manual, enquanto que em outros, o puxamento foi automático.

As amostras foram clivadas ou cortadas na direção [100]. Para o corte, empregamos a serra circular da BUEHLER LTD (Isomet Low Speed Saw) utilizando-se um disco de corte da BUEHLER LTD (Diamond Wafering Blade). Empregamos óleo mineral NUJOL como fluído de corte e para isolar as amostras da umidade do ar ambiente durante o processo de corte, por serem estas muito higroscópicas.

Após cortadas lâminas de amostra com aproximadamente 1 mm de espessura e com uma área em torno de $(1,5x1,0)cm^2$, lixamos as faces com lixas d'água comuns números 180 e 360. Para reduzir as ranhuras nas faces, empregamos lixas números 0,

00, 000 ou 0000 da BUEHLER LTD, de granulação bem menor. Para o lixamento das amostras, empregamos um copo de aço inox ,onde as mesmas eram fixadas com cêra de abelha, e um guia adequado, também de aço inox.

Não atingimos um polimento ótico pois nossas medidas não exigem uma perfeita transparência das amostras, mas obtivemos faces suficientemente planas e paralelas.

Durante o processo de lixamento das amostras,também empregamos o óleo mineral NUJOL como fluído de polimento , bem como para evitar o contato com a umidade do ar.

A limpeza final das amostras foi feita com o solvente etileno tricloro,da CARLO ERBA, com o,1% de resíduos de água.

Após atingirmos uma espessura entre 0,3 e 0,5 mm das amostras, procedemos a evaporação de ouro nas faces para confeccionar os eletrodos e o anel de guarda. Para dourar cada face de uma amostra são suficients 0,150 g de ouro puro.

O porta-amostras de cobre é fixado na extremidade inferior do dedo frio. Na Figura 13, está mostrada a montagem de uma amostra no porta-amostras.

Com fios finos de cobre esmaltado (~0,05 mm ∅) fizemos a ligação elétrica entre os cabos coaxiais e os eletrodos e anel de guarda da amostra. Aos cabos coaxiais estes fios são soldados com estanho, enquanto que a fixação na amostra é feita com tinta de prata.

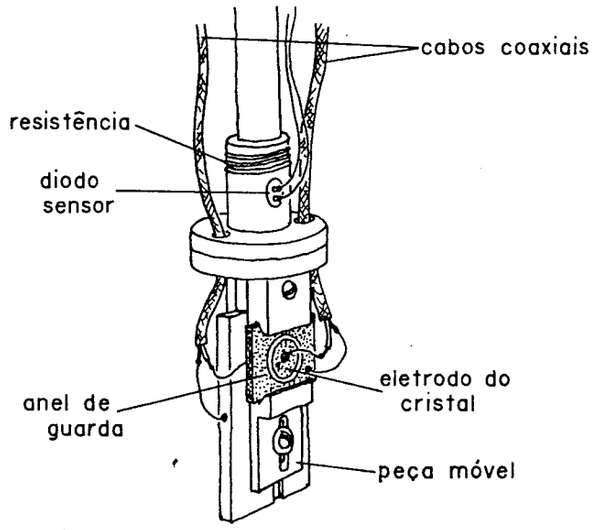

Figura 13: Montagem de uma amostra no porta-amostras.

Durante o processo de fixação dos fios de cobre com a tinta de prata na amostra, empregamos uma lâmpada de 300W colocada próximo à amostra. O calor gerado pela lâmpada ajuda a evitar a absorção de umidade por parte da amostra, que precisa ficar exposta ao ambiente por aproximadamente 30 minutos, tempo suficiente para fixar os fios de cobre com a tinta de prata e para a secagem da mesma.

Em seguida, o dedo frio com a amostra é introduzido no criostato e é feito vácuo na câmara da amostra para remover resíduos de água que porventura tenham sido absorvidos pelo cristal.

Na extremidade superior do dedo fino temos dois conectores BNC para vácuo para ligação elética entre o gerador de ponte ULF e os eletrodos.

CAPÍTULO IV

O ELETRÔMETRO E A PONTE ULF

O eletrômetro e a ponte de ultra-baixas frequências são os principais equipamentos eletrônicos empregados em nossas medidas. É o eletrômetro que converte a tensão aplicada na amostra em corrente e novamente numa tensão que é amplificada por um circuito operacional apropriado. E é a ponte de ultra-baixas frequências que digitaliza o sinal da saída do eletrômetro e que mede a defasagem entre a tensão e a corrente na amostra.

Na sequência, descrevemos as principais características destes dois instrumentos, com alguma ênfase para o eletrômetro.

4.1 - O ELETRÔMETRO

4.1.a) Descrição Geral

Com um eletrômetro é possível medir-se as baixas correntes que passam pelas amostras a serem estudadas.

Um equipamento adequado para este tipo de medida, seria o Eletrometer 610C, da KEITHLEY INSTRUMENTS, no modo FAST. Entretanto, os primeiros testes realizados com alguns

cristais puros de halogenetos alcalinos, na temperatura ambiente, apresentaram alguns problemas.

A principal dificuldade estava relacionada com o valor de fase φ entre a tensão aplicada e a corrente na amostra. Para determinadas escalas do eletrômetro da KEITHLEY, obtínhamos valores de $\varphi \simeq 10^{o}$, quando na realidade estes valores deveriam estar próximos de 90°.

Outra dificuldade estava relacionada com o DEVDAT (ver Apêndice III). Para determinadas escalas de corrente no eletrômetro, podíamos ter medidas da fase próxima de 90°, mas os valores do DEVDAT eram superiores a 1%, chegando inclusive, a 17%, indicando que as medidas não são precisas.

Tornou-se assim, difícil determinar qual seria a escala de corrente ideal no eletrômetro para que pudéssemos obter medidas precisas e confiáveis.

Optamos então, pela construção de um eletrômetro em que a escala na entrada fosse fixa, o que não é o caso do eletrômetro da KEITHLEY.

Na montagem deste eletrômetro, empregamos um circuito integrado AD42L, da ANALOG DEVICES, com componentes de realimentação fixos $R_F = 10\,G\Omega$ e $C_F = 0{,}022\ \mu F$ em paralelo, como esquematizado na Figura 14. Outro componente é o circuito integrado µA 725, da FAIRCHILD, na configuração de um amplificador de tensão de alto ganho, como mostrado na Figura 14 (No Apêndice I está o esquema completo do eletrômetro).

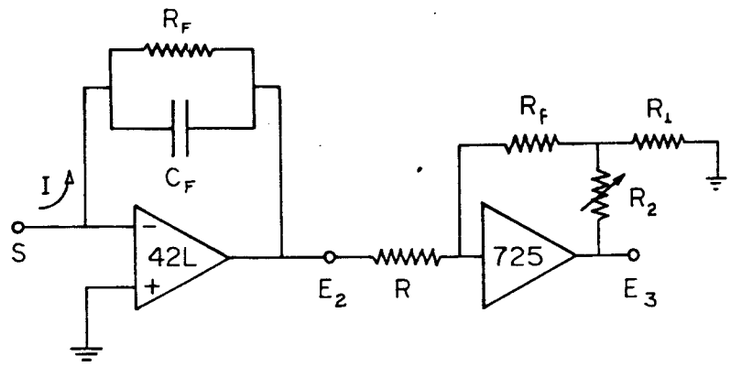

Figura 14: Esquema do eletrômetro (R_F = 10 GΩ ; C_F = 0,022 μF).

A resistência R_F = 10 GΩ é de carbono depositado da VICTOREEN, com tolerância de 2%. Medidas desta resistência indicaram que $R_F = (10,164 \pm 0,066) \times 10^{9}\Omega$.

O capacitor C_F = 0,022 μF é de poliester metalizado e o valor de sua capacitância em função da frequência é

$$C_F(f) = 22791,1 \times 10^{-12} \times f^{-0,00293} \ (F)$$

As demais características deste capacitor estão descritas no Apêndice II.

A impedância de entrada do integrado 42L é de 10^{13} //3pF. Como a impedância dos componentes de realimentação $R_F//C_F$ deste operacional, para as ultra-baixas frequências, é menor que a da entrada do circuito integrado, o ponto S indicado no esquema da Figura 14 é um terra virtual, ou seja, um ponto do circuito onde o potencial é nulo com relação ao terra. Assim, a tensão aplicada numa amostra colocada antes do ponto

S é transformada numa corrente I e que, devido a alta impedância de entrada do 42L, é obrigada a passar pelos componentes de realimentação $R_F//C_F$.

A tensão E_2 pode ser medida diretamente ou, como é o nosso caso, através do amplificador de tensão, que nos fornece uma tensão $E_3 = -A \times E_2$. (-A é o ganho deste amplificador de tensão).

Conhecendo-se então a impedância Z_F dos componentes de realimentação $R_F//C_F$, e a tensão E_2, podemos determinar a corrente I que passa pela amostra.

4.1.b) Medida da Relação entre AMPL e E_3

O sinal amplificado no eletrômetro é injetado nos circuitos da ponte ULF, e no conversor analógico/digital é convertido em palavras digitais. Estas são utilizadas pelo programa ULF do computador PDP11 para que se conheça a amplitude AMPL do sinal senoidal.

A cada valor da amplitude AMPL que é fornecido no terminal de vídeo, ou nas listagems, corresponde uma determinada tensão que denominamos E_3. A amplitude deste tensão é facilmente mesurável.

Para determinar a relação entre AMPL e E_3, injetamos o sinal do gerador da ponte ULF diretamento no conversor A/D através de um divisor de tensão ajustável. Com este proce-

dimento, obtemos valores do DEVDAT suficientemente baixos e eliminamos drifts.

Empregamos uma tensão senoidal de 0,1 HZ. As amplitudes das tensões foram medidas com um registrador PHILIPS (PM 8133 X-Y Recorder), e a precisão das mesmas foi inferior a ± 1%.

Na Figura 15, temos o gráfico da AMPL em função da tensão na entrada do conversor A/D, E_3. Como os pontos do gráfico sugerem uma reta, usando o método da regressão linear encontramos a equação:

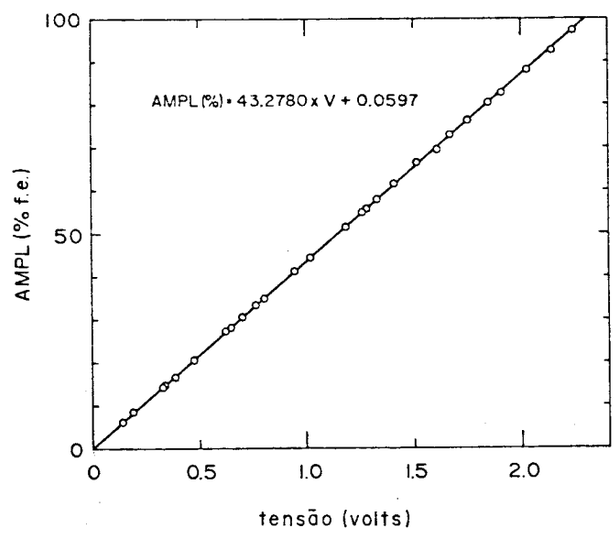

Figura 15: Gráfico da AMPL obtida no terminal de vídeo do computador em função da tensão E_3 na entrada do conversor A/D.

$$AMPL(\%) = 43,2780\ E_3(V) - 0,0597 \qquad (47)$$

Temos assim, uma equação que relaciona o valor da AMPL com uma tensão na entrada do conversor A/D.

4.1.c) Determinação Experimental da Impedância Z_F

Como não temos uma maneira direta de medir a corrente I através da amostra, temos de determiná-la indiretamente.

De acordo com o esquema da Figura 14, a relação entre a tensão E_2 na saída do operacional 42L e a corrente I na entrada do mesmo, nos fornece a impedância Z_F dos componentes de realimentação $R_F//C_F$ deste operacional.

Inicialmente, empregamos uma resistência de carbono depositado da VICTOREEM com valor medido de $(1,013 \pm 0,007) \times 10^9 \Omega$. Colocamos esta resistência acondicionada numa caixa blindada, na entrada do eletrômetro, e sobre ela aplicamos a tensão V conhecida do gerador da ponte ULF. Tem-se assim a corrente I = V/R através da resistência e também através dos componentes de realimentação $R_F//C_F$ do operacional 42L. Isto permitiria determinar-se a impedância $Z_F = R_F//C_F$:

$$Z_F = E_2/I$$

Entretanto, este método apresentou problemas para frequências acima de 5 HZ: ocorrência de acentuado drift. Consequentemente os valores de DEVDAT eram maiores que 1%, indicando que as medidas não eram apropriadas, e os valores de Z_F encontrados eram até 10% superiores aos valores esperados.

Substituimos então esta resistência por um capacitor "padrão" de poliester metalizado com valor nominal de 0,022 μF. Com a ponte de capacitância da GENERAL RADIO (1615-A

Capacitance Bridge) encontramos que o valor da capacitância, em função da frequência, é:

$$C_P(f) = 23.775,5 \times 10^{-12} \times f^{-0,00279} \ (F)$$

Consideramos que esta expressão para a capacitância seja válida para as nossas ultra-baixas frequências. Outras características deste capacitor são encontradas no Apêndice II. Segundo estas características, podemos considerar que a impedância deste capacitor é simplesmente

$$Z_P(f) = \frac{1}{\omega C_P(f)}$$

Dessa forma, para uma tensão senoidal de amplitude V aplicada neste capacitor, determinamos a corrente $I = V/Z_P(f)$ que também passa pelos componentes de realimentação $R_F//C_F$, e podemos encontrar o valor da impedância Z_F destes componentes.

Efetuamos medidas para diversas frequências ultra-baixas, e os resultados estão na Tabela 1.

Na Figura 16, temos o gráfico de log Z_F em função da frequência cujos resultados foram obtidos experimentalmente (pontos abertos). A linha cheia da Figura 16 é o resultado dos cálculos teóricos onde empregamos a equação

$$Z_{F_{teor}} = \frac{R_F\sqrt{[1 + (\omega C_F)^2 R_{S_F}(R_{S_F} + R_F)]^2 + [\omega R_F C_F]^2}}{1 + [\omega C_F(R_{S_F} + R_F)]^2} \qquad (48)$$

Tabela 1: valores experimentais de impedância Z_F dos componentes de realimentação $R_F//C_F$ do operacional 42L para as ultra-baixas frequências. Estes valores são maiores em aproximadamente 2% que os valores teóricos obtidos através da equação (48), e a precisão das mesmas é de $\pm$ 1%.

f(HZ)	$Z_F(\Omega)$
40,6901	$177,093 \times 10^3$
25,3635	$284,042 \times 10^3$
15,8791	$453,665 \times 10^3$
10,0160	$716,920 \times 10^3$
6,3208	$1,136 \times 10^6$
3,9860	$1,799 \times 10^6$
2,5431	$2,815 \times 10^6$
1,5853	$4,512 \times 10^6$
1,0006	$7,137 \times 10^6$
0,6325	$11,274 \times 10^6$
0,3989	$17,865 \times 10^6$
0,2517	$28,256 \times 10^6$
0,1589	$44,698 \times 10^6$

f(HZ)	$Z_f(\Omega)$
0,1004	$70,692 \times 10^6$
0,0636	$111,358 \times 10^6$
0,0399	$177,090 \times 10^6$
0,0251	$280,129 \times 10^6$
0,0158	$445,758 \times 10^6$
0,0101	$695,319 \times 10^6$
0,0064	$1,095 \times 10^9$
0,0040	$1,728 \times 10^9$
0,0025	$2,701 \times 10^9$
0,0016	$4,005 \times 10^9$
0,0010	$5,676 \times 10^9$
0,0006	$7,893 \times 10^9$
0,0004	$8,719 \times 10^9$
0,0003	$9,267 \times 10^9$
0,0002	$9,739 \times 10^9$
0,0001	$10,052 \times 10^9$

que é a equação para um circuito como o esquematizado na Figura 17.

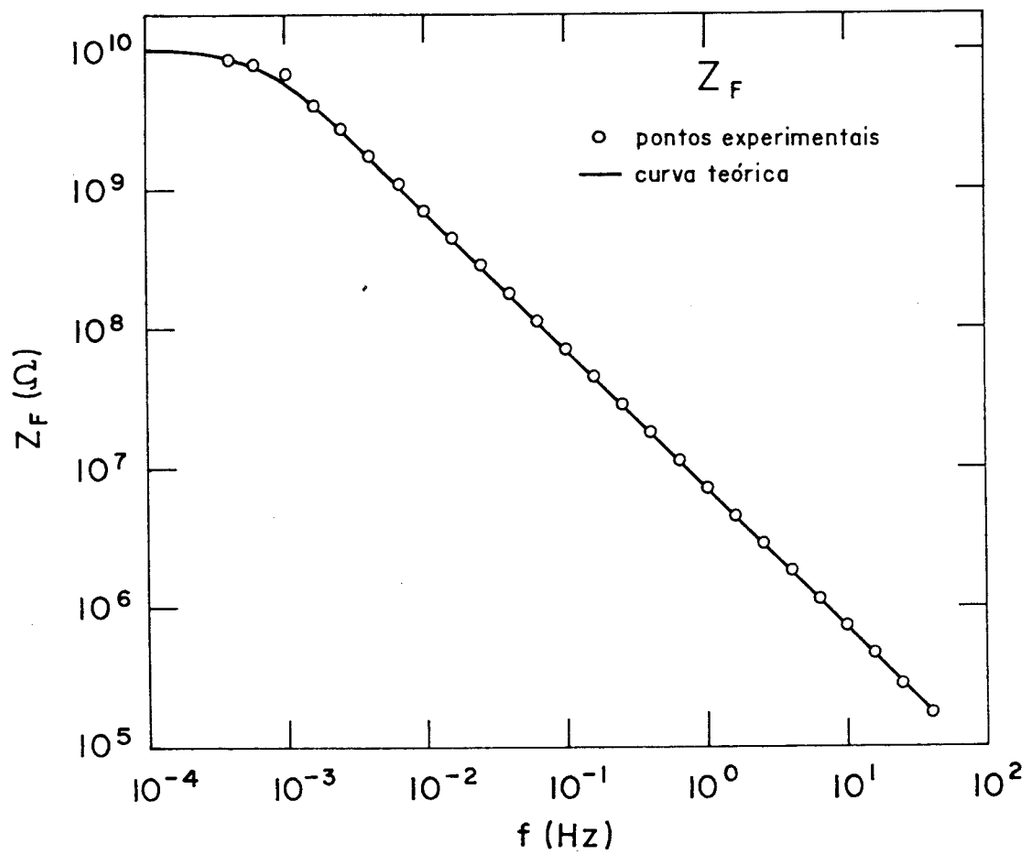

Figura 16. Impedância Z_F dos componentes de realimentação $R_F//C_F$ do operacional 42L em função da frequência.

Na equação (48), R_{S_F} é a resistência que podemos associar em série com o capacitor C_F devido as perdas dielétricas do mesmo, e seu valor depende da frequência (ver Apêndice II).

De maneira geral, a impedância Z_F experimental é maior em aproximadamente 2,0% com relação aos valores teóricos.

A precisão dos valores experimentais de Z_F é de

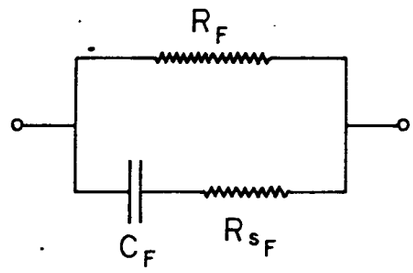

Figura 17: Esquema do circuito equivalente que reflete o comportamento dos componentes de realimentação do operacional 42L.

aproximadamente ± 1%. Os valores experimentais da Tabela 1 são de grande importância nos cálculos da constante dielétrica das amostras a serem estudadas, pois é a partir destes que determinamos a amplitude da corrente que passa por elas.

4.1.d) Defasagem do Sinal no Eletrômetro e nos Circuitos da Ponte ULF

Como mencionado na referência 45, o deslocamento do pulso de sincronismo e os atrasos que ocorrem nos circuitos eletrônicos da ponte ULF tornam necessária uma correção da fase do sinal. A equação que corrigirá esta fase é dada por:

$$DT(^{o}) = 1,4 - 3 \times 10^{-4} \times FREQ \times 360^{o} \qquad (49)$$

Aqui DT é o valor que deve ser subtraído da fase calculada pelo computador, e que é mostrada no terminal de ví -

deo ou nas listagens. Ainda na equação, o ângulo $1,4^{o}$ (ou período/256) está relacionado com a maneira através da qual foi obtida o pulso de sincronismo, enquanto que 3×10^{-4} seg é o atraso nos circuitos eletrônicos da ponte ULF.

Repetimos as medidas para se determinar esta correção da fase DT. Para isto, injetamos o sinal alternado do gerador de ultra-baixas frequências na entrada do conversor A/D da ponte. Nas coletas, obtivemos valores de DEVDAT menores que 0,2%. Encontramos que a melhor maneira de calcular a fase DT é através da equação

$$DT(^{o}) = 1,458^{o} - 104,1 \times 10^{-3} \times FREQ \qquad (50)$$

com uma precisão inferior a $\pm$ $0,15^{o}$.

Portanto, devemos subtrair DT dos valores da FASE obtida nas coletas.

No eletrômetro também temos uma fonte de defasagens do sinal: são os componentes de realimentação $R_F//C_F$ do operacional 42L.

A defasagem do sinal no circuito do eletrômetro, φ_F, pode ser determinado tanto experimental como teoricamente.

Teoricamente, na entrada do operacional temos uma corrente

$$i = I\ e^{j\omega t} \qquad (51)$$

e na saída do operacional temos uma tensão defasada

$$e_2 = E_2 \, e^{j(\omega t + \varphi_F)} \tag{52}$$

Tomando-se o circuito esquematizado na Figura 17, vamos encontrar que a sua impedância complexa é

$$Z_F = \left\{ \frac{R_F}{1 + [\omega C_F (R_{S_F} + R_F)]^2} \right\} \left[(1 + (\omega C_F)^2 R_{S_F} (R_{S_F} + R_F)) - j(\omega R_F C_F) \right] \tag{53}$$

Pela Lei de Ohm vamos ter que :

$$e_2 = Z_F \, i$$

Substituindo as equações (51), (52) e (53), e separando-se as partes real e imaginária, obtém-se as igualdades

$$E_2 \cos\varphi_F = \text{cte} \quad I[1 + (\omega C_F)^2 R_{S_F} (R_{S_F} + R_F)]$$

$$-E_2 \operatorname{sen}\varphi_F = \text{cte} \quad I[\omega R_F C_F]$$

onde cte é o têrmo da equação (53) que precede o têrmo entre chaves. Dividindo-se ambas igualdades entre si, encontramos:

$$\operatorname{tg}\varphi_F = - \frac{\omega R_F C_F}{1 + (\omega C_F)^2 R_{S_F} (R_{S_F} + R_F)}$$

Portanto, a defasagem do sinal produzido pelos componentes de realimentação da operacional 42L é:

$$\varphi_F = \text{arc tg}\left[-\frac{\omega R_F C_F}{1 + (\omega C_F)^2 R_{S_F}(R_{S_F} + R_F)}\right] \quad (54)$$

O sinal negativo indica que a tensão e_2 está atrasada em relação à corrente i.

Para determinar experimentalmente o valor de φ_F empregamos a mesma montagem experimental utilizada para determinar o valor da impedância Z_F (secção 4.1.c).

Inicialmente havíamos empregado a resistência de 1 GΩ na entrada do eletrômetro, mas obtivemos um valor de φ_F que diferia em $\pm 20^\circ$ do valor esperado para 40 HZ. Empregando-se o capacitor de poliester metalizado de 0,022 μF em substituição à resistência, obtivemos valores de defasagem φ_F mais próximos dos esperados. A precisão dos resultados é de aproximadamente $\pm$ 0,2°. Na Tabela 2, temos os resultados das medidas de φ_F, já corrigidas com DT dado pela equação (50).

Na Figura 18, lançamos os valores experimentais de φ_F da Tabela 2. A curva cheia da Figura é referente aos valores teóricos calculados a partir da equação (54) , com R_{S_F} e C_F segundo as equações do Apêndice II.

Temos ainda, as defasagens dos dois circuitos operacionais: o integrador constituído pelo integrado 42L e o amplificador de tensão constituído pelo integrado 725. Entretanto, como ambos estão numa configuração inversora, cada um deles introduz uma defasagem de 180°. Em consequência, ambos ope

Tabela 2: Valores experimentais da defasagem φ_F entre a corrente na entrada do operacional 42L e a tensão na saída do mesmo. A precisão destes resultados é de $\pm$ 0,2°.

f(HZ)	φ_F(°)
40,6901	-89,9668
32,0184	-89,9624
25,3635	-89,9582
20,1353	-89,9540
15,8791	-89,9496
12,6008	-89,9454
10,0160	-89,9412
7,9719	-89,9370
6,3208	-89,9328
5,0209	-89,9286
3,9860	-89,9244
3,2124	-89,9205
2,5431	-89,9162
2,0012	-89,9118
1,5853	-89,9076
1,2716	-89,9035
1,0006	-89,8992
0,7978	-89,8950
0,6325	-89,8908
0,5023	-89,8866
0,3989	-89,8824
0,3162	-89,8781
0,2517	-89,8463
0,2008	-89,7964
0,1589	-89,7664
0,1272	-89,7302

f(HZ)	φ_F(°)
0,1004	-89,7275
0,0795	-89,5512
0,0636	-89,4175
0,0502	-89,2756
0,0399	-89,0524
0,0317	-88,7967
0,0251	-88,4958
0,0199	-88,0617
0,0158	-87,5147
0,0129	-86,9805
0,0101	-86,0975
0,0079	-85,0786
0,0064	-83,9071
0,0050	-82,1127
0,0040	-80,1436
0,0032	-77,6590
0,0025	-74,6120
0,0020	-71,0016
0,0016	-66,4593
0,0013	-62,0000
0,0010	-55,0897
0,0006	-41,7441
0,0004	-30,7859
0,0003	-23,9894
0,0002	-16,6211
0,0001	- 8,5043

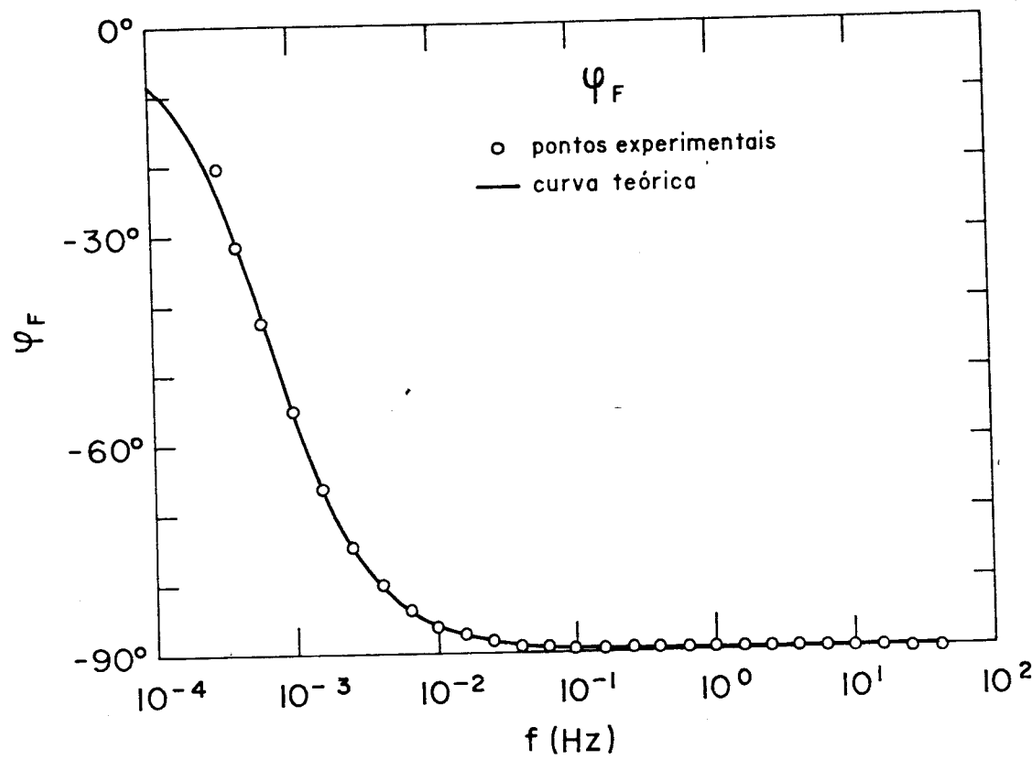

Figura 18: Curva da defasagem φ_F entre a corrente I na entrada e a tensão E_2 de saída do operacional 42L, devido aos componentes de realimentação $R_F//C_F$, em função da frequência.

racionais contribuem com uma defasagem de 360°, de modo que a defasagem devida aos circuitos operacionais em si pode ser desconsiderada.

Assim, para se determinar a defasagem do sinal numa amostra que está sendo estudada, precisamos apenas dos valores de DT e de φ_F. No Capítulo VI, descrevemos a maneira de se determinar o ângulo de perdas δ numa amostra empregando os valores de DT e φ_F.

4.1.e) Correntes de Fuga

Apesar de todos os cuidados tomados na construção do eletrômetro no que concerne aos isolamentos, ainda nos deparamos com o problema de correntes de fuga.

Para limpar todas as isolações de teflon dos eletrômetro e dos cabos coaxiais que levam a corrente ao instrumento empregamos álcool isopropílico (par análise). Mas este procedimento não eliminou nem minimizou o problema.

Fomos então levados a considerar o sinal adicional devido as correntes de fuga nos cálculos para determinar a constante dielétrica.

Constatamos que estas correntes de fuga dependem da tensão aplicada V antes da chave de alta impedância S_1 (Figura I.1 do Apêndice I), da frequência desta tensão e do ganho A_2 do amplificador de tensão do eletrômetro.

Para medirmos estes sinais parasitas, mantivemos toda a montagem experimental, como se fôssemos realizar as coletas numa amostra, mas sem a presença da mesma. Medimos então a tensão E'_3 na saída do eletrômetro.

Na Figura 19, temos os valores medidos de E_3^f para diversas tensões V aplicadas, para os ganhos $A_2 = 403,4$ e $A_2 = 1110,9$, respectivamente, e para uma frequência de 0,01Hz.

Os gráficos da Figura 19 sugerem retas cujas equações foram determinadas pelo método de regressão linear. No

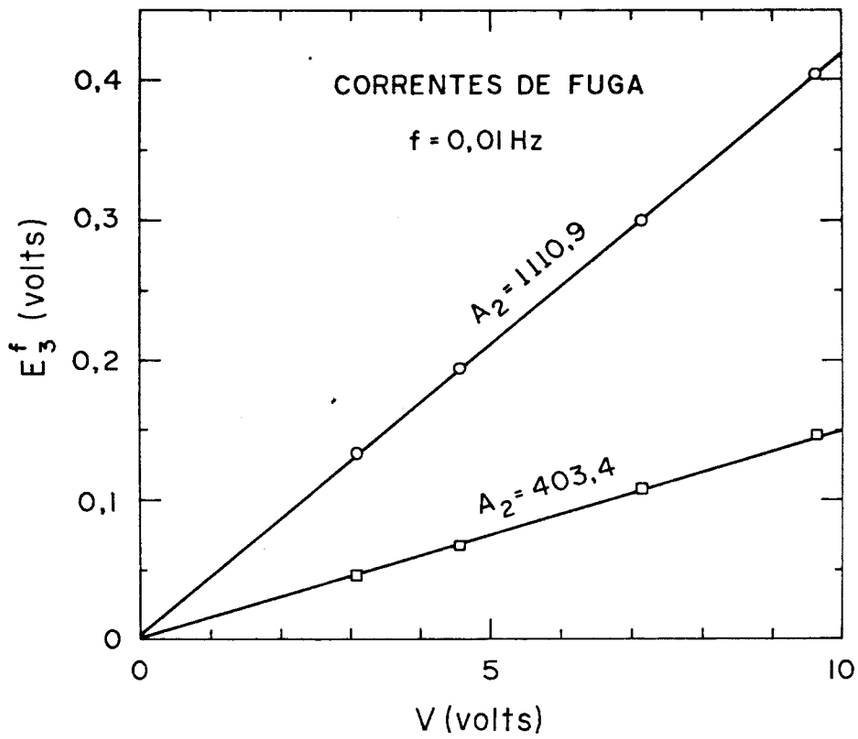

Figura 19: Tensão na saída do eletrômetro, E_3^f, em função da tensão aplicada V, devido as correntes de fuga.

caso de A_2 = 403,4, temos

$$E_3^f(\text{volts}) = 1{,}53 \times 10^{-2} \times V - 1{,}53 \times 10^{-3}$$

que fornece valores de E_3^f com uma precisão inferior a $\pm 2\%$. E no caso de A_2 = 1110,9, temos:

$$E_3^f(\text{volts}) = 4{,}14 \times 10^{-2} \times V - 4{,}75 \times 10^{-3}$$

com uma precisão inferior a $\pm 1{,}5\%$.

Na Figura 20 temos a curva da tensão E_3^f devido às correntes de fuga em função da frequência, para uma ten -

são V = 9,86 volts e para A_2 = 1110,9.

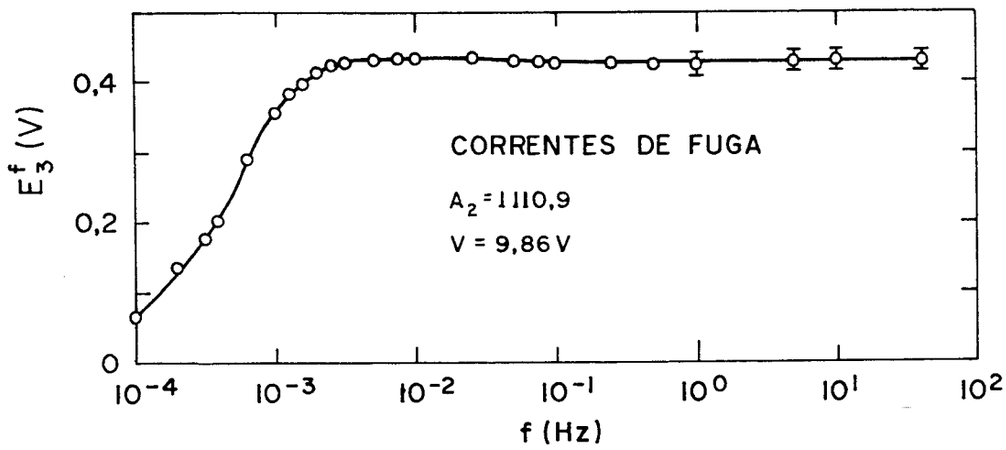

Figura 20: Tensão na saída do eletrômetro, E_3^f, em função da frequência para uma tensão de V = 9,86 V na entrada do eletrômetro e A_2 = 1110,9.

Portanto, para cada medida experimental realizada, devemos corrigir o valor de E_3 calculado a partir da equação (47), subtraindo-se o valor apropriado de E_3^f devido as correntes de fuga.

4.2 - PONTE DE ULTRA-BAIXAS FREQUÊNCIAS

4.2.a) Principais Características da Ponte ULF

A ponte de ultra-baixas frequências empregada neste trabalho, foi idealizada, projetada e construída pelo Prof. Dr. J. Slaets [45], e é o único aparelho do gênero conheci

do até o presente, e emprega técnicas digitais.

O gerador desta ponte é constituído por um oscilador controlado pelo computador PDP11/45, e pode produzir uma tensão senoidal com (4,95 $\pm$ 0,02)V de amplitude numa faixa de frequência entre 40Hz e 10^{-4}Hz.

Os dados coletados pelo computador durante as medidas são utilizados num programa que emprega técnicas de correlação e análise de Fourier para determinação dos parâmetros envolvidos nos cálculos da constante dielétrica.

A ponte é também constituída por um medidor de fase, igualmente controlado pelo computador.

Abaixo segue um sumário do modo como o computador e a ponte geram a onda senoidal e da medida da fase.

4.2.b) Geração da Senóide de ULF

Um oscilador de quartzo fornece pulsos de uma frequência fixa (1 MHZ). Através de um divisor programável, a frequência do oscilador de quartzo é dividida, de modo que se tem novos pulsos com outra frequência. Estes pulsos são convertidos numa palavra digital que, através de um conversor digital/analógico gera uma onda triangular.

Passando por circuitos limitadores constituídos de diodos, a onda triangular é convertida numa onda senoidal.

que passa por um filho programável a fim de eliminar as deformações produzidas na sua construção digital.

4.2.c) Medidor de Fase

O medidor de fase é constituído de três partes principais:

(1) Oscilador de ultra-baixas frequências

(2) Circuito de contrôle

(3) Conversor analógico/digital

As interligações entre estas partes estão esquematizada na Figura 21.

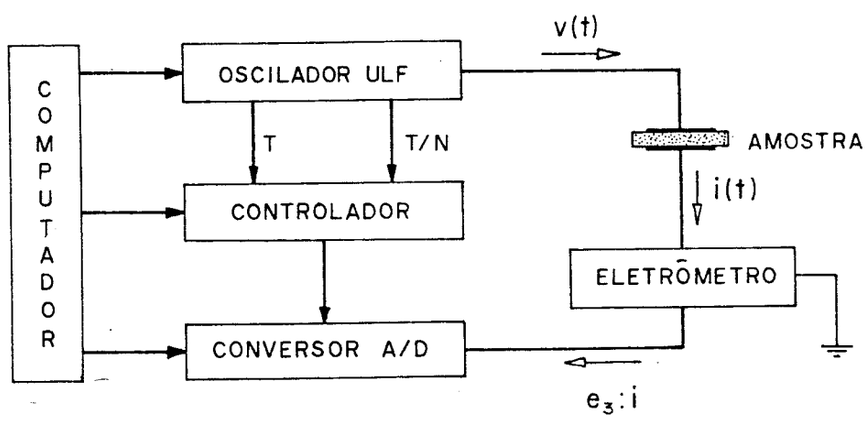

Figura 21: Os principais constituintes do medidor de fase. O eletrômetro transforma a corrente i(t) da amostra numa tensão $e_3(t)$ (secção 4.1.b).

O oscilador de ULF gera uma tensão senoidal v(t) cuja frequência é controlada pelo computador. Além disso, é no oscilador que são produzidos pulsos de sincronismo com perío -

dos T e T/N, necessários para a digitalização da curva $e_3(t)$.

O circuito controlador é responsável pela sincronização da digitalização dos dados. Este circuito ainda recebe e interpreta os comandos enviados pelo computador e envia mensagens para o computador em caso de erro, tais como "OVERFLOW" e "UNDERFLOW" (associados a satuação).

Finalmente,o conversor analógico/digital digitaliza a tensão senoidal $e_3(t)$.

Na Figura 22 está ilustrada a digitalização da tensão e (t), onde o sinal v(t) é a referência.

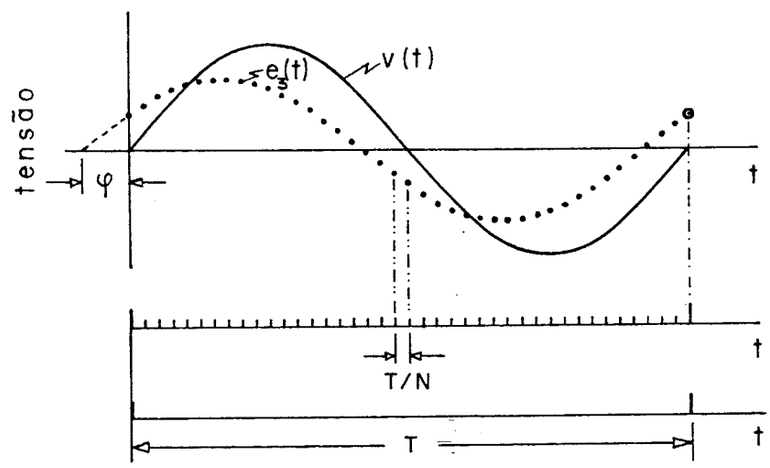

Figura 22: Ilustração de uma digitalização. A tensão v(t), aplicada sobre a amostra, dá origem aos pulsos de sincronismo T sempre que o valor de v(t) = 0 e a curva está em ascendência. A curva $e_3(t)$ é a senóide digitalizada. É feita uma digitalização para cada pulso com período T/N.

A partir desta digitalização são determinadas a amplitude E_3 da tensão $e_3(t)$ e a fase φ entre v e e_3.

O pulso T é gerado no oscilador ULF sempre que $t = 0$ na equação $v(t) = V \operatorname{sen} \omega t$. Este pulso é importante para iniciar a digitalização da tensão $e_3(t)$ e para que não se perca a informação da fase.

CAPÍTULO V

EQUAÇÕES PARA O CÁLCULO DA CONSTANTE DIELÉTRICA

Existem várias maneiras de se representar materiais dielétricos com o emprego de componentes elétricos ativos: resistores, capacitores e bobinas. Estes circuitos elétricos equivalentes são utilizados para tentar aproximar as equações de Debye para ε' e ε'' em função da frequência. Como as medidas delétricas são realizadas a frequências baixas ($< 10^7$ Hz), podemos representar um material dielétrico usando um resistor e um capacitor em série ou em paralelo.

Vamos analisar um circuito RC paralelo e compará-lo com um dielétrico, como indicado na Figura23. Para que tenhamos uma correspondência entre o circuito RC e a amostra de dielétrico, a tensão senoidal aplicada deve ser a mesma em am-

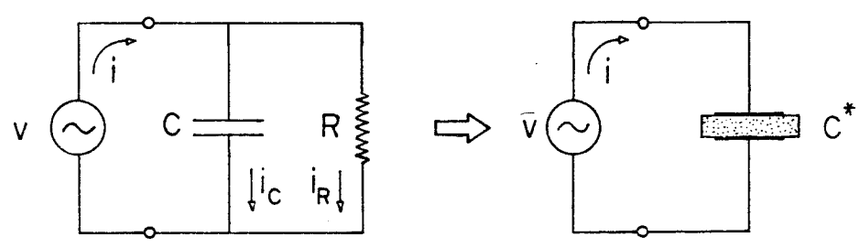

Figura 23: Equivalência entre um dielétrico e um circuito RC paralelo.

bos os casos , bem como a corrente total.

A tensão senoidal do gerador é:

$$v(t) = V\ e^{j\omega t}$$

A corrente no capacitor é:

$$i_c(t) = \frac{1}{Z_c}\ v(t) = j\omega C\ v(t) \qquad \textbf{(55)}$$

e a corrente no resistor é:

$$i_R(t) = v(t)/R \qquad \textbf{(56)}$$

A corrente total no circuito RC é então:

$$i(t) = i_R(t) + i_c(t)$$

$$= (R^{-1} + j\omega C)v(t)$$

Na Figura 24 representamos estas correntes no plano complexo. O ângulo δ é denominado ângulo de perda, enquanto que φ representa a defasagem entre a tensão aplicada, v(t), e a corrente total, i(t).

Da Figura 24, temos que:

$$I_c = I \cos \delta \qquad \textbf{(57.a)}$$

$$I_R = I \operatorname{sen} \delta\ , \qquad \textbf{(57.b)}$$

sendo que a razão entre os módulos das correntes resistiva e capacitiva é, por definição, a perda dielétrica:

$$\operatorname{tg} \delta = I_R/I_c \qquad \textbf{(58)}$$

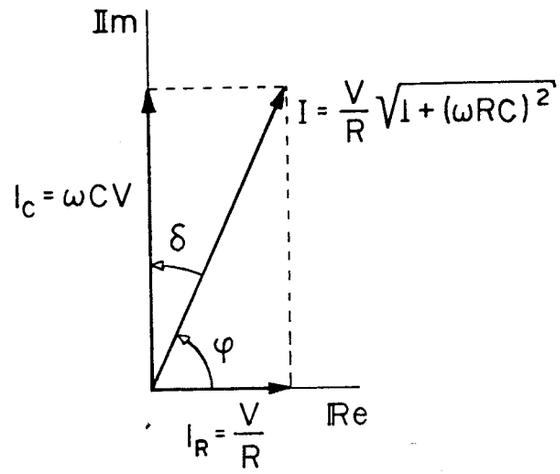

Figura 24: Representação no plano complexo das correntes que circulam no circuito RC paralelo da Figura 23.

Empregando-se (55) e (56), vamos ter:

$$\text{tg}\ \delta = 1/(\omega RC) \tag{59}$$

A capacitância e a constante dielétrica complexas do material dielético em questão estão relacionadas por

$$C^* = \varepsilon^* \varepsilon_o \frac{A}{d} \tag{60}$$

onde

ε_o: permitividade do vácuo ($\varepsilon_o = (4\pi x 9x10^9)^{-1} = 8,8419x10^{-12}$ F/m)

A: área dos eletrodos

d: espessura da amostra.

A constante dielétrica complexa é definida por:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \tag{61}$$

onde

ε' : constante dielétrica da amostra;

ε'' : fator de perdas.

Estas duas componentes de ε^* estão relacionadas com o ângulo de perdas δ através da equação

$$tg\ \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}, \qquad (62)$$

Se retirarmos o material dielétrico dos eletro - dos, temos a capacitância geométrica

$$C_o = \varepsilon_o \frac{A}{d} \qquad (63)$$

A corrente através da amostra é dada pela equa - ção

$$i(t) = \frac{1}{Z_c^*}\ v(t)$$

Como

$$Z_C^* = \frac{1}{j\omega C^*}$$

a corrente será

$$i(t) = j\omega C^* v(t) \qquad (64)$$

substituindo (61) e (63) em (60), temos:

$$C^* = (\varepsilon' - j\varepsilon'')C_o$$

e a corrente (64) fica:

$$i(t) = C_o(\varepsilon'' + j\varepsilon')v(t) \qquad \textbf{(65)}$$

onde a parte real está associado à corrente resistiva da amostra e a parte imaginária à corrente capacitiva. Da Figura 25 , onde representamos estas cômponentes no plano complexo, temos, analogamente às equações (57.a) e (57.b)

$$\omega C_o V \varepsilon' = I \cos \delta$$

$$\omega C_o V \varepsilon'' = I \operatorname{sen} \delta$$

Destas equações obtemos portanto, as expressões para calcular as partes real e imaginária da constante dielétrica complexa

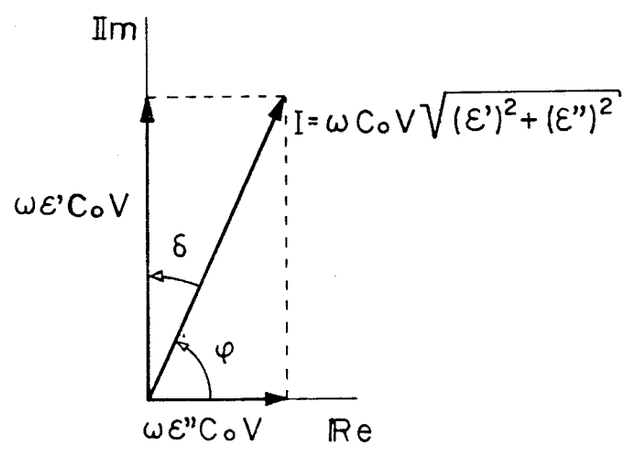

Figura 25: Representação no plano complexo da corrente na amostra de dielétrico.

da amostra dielétrica:

$$\varepsilon' = \frac{I}{\omega C_o V} \cos \delta \qquad (66)$$

$$\varepsilon'' = \frac{I}{\omega C_o V} \operatorname{sen} \delta \qquad (67)$$

onde I e V são as amplitudes da corrente e da tensão na amos - tra, e $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular do sinal do gerador de tensão.

Empregando-se um circuito RC em série para representar o dielétrico, os cálculos nos levam às mesmas equações (66) e (67). Neste caso, entretanto, a perda dielétrica , em termos dos componentes R e C, será dada por $tg\delta = \omega RC$.

CAPÍTULO VI

MEDIDA DA DEFASAGEM ENTRE A TENSÃO E A CORRENTE NUMA AMOSTRA

Quando um capacitor ideal, com vácuo entre os elementos, é submetido a uma tensão alternada com frequência f, é produzida uma corrente alternada com mesma frequência, mas que está adiantada de 90° em relação à tensão, como mostrado no diagrama fasor da Figura 26.

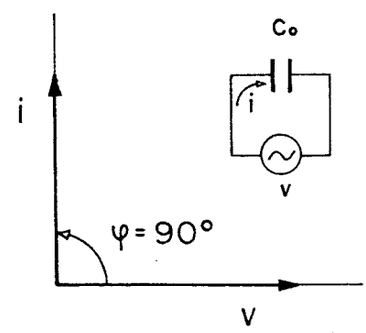

Figura 26: Diagrama fasor para um capacitor ideal C_o. A corrente está adiantada 90° em relação à tensão aplicada.

Isto pode ser demonstrado teoricamente: a corrente num capacitor ideal é definida como a variação da carga nos eletrodos num intervalo infinitesimal de tempo ($i = dq/dt$), e a tensão instantânea $v(t)$ nos eletrodos é igual à razão entre a carga $q(t)$ armazenada nestes eletrodos e a capacitância geométrica C_o ($v = q/C_o$). Sendo $v(t) = V_o \cos(\omega t)$ a tensão alternada aplicada no capacitor, a corrente no mesmo será:

$$i(t) = -\omega C_o V_o \operatorname{sen}(\omega t)$$

ou

$$i(t) = \omega C_o V_o \cos(\omega t + \pi/2)$$

onde $\pi/2$ indica a defasagem da corrente em relação à tensão.

Com a introdução de um material dielétrico entre os eletrodos do capacitor, a defasagem entre a tensão e a corrente será um pouco menor que 90°, como mostrado esquematicamente na Figura 27. É que todo material dielétrico possui uma con-

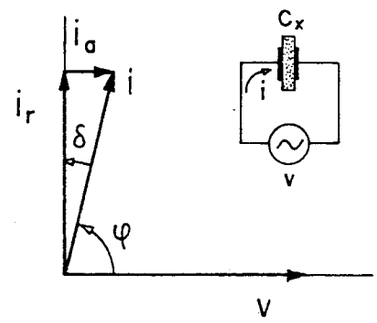

Figura 27: Diagrama fasor para um capacitor C_x com um material dielétrico real. A defasagem entre a corrente i e a tensão v é um pouco menor que 90°. A corrente no dielétrico tem duas componentes: a corrente ativa, i_a, e a corrente reativa, i_r.

dutividade, por mínima que seja, fazendo com que haja uma corrente resistiva no material. Esta corrente resistiva, ou corrente ativa, i_a, está em fase com a tensão aplicada.

Além desta corrente resistiva, tem-se ainda uma corrente capacitiva, ou corrente reativa, i_r, que está adiantada

de 90° em relação à tensão aplicada. A fase entre a corrente capacitiva e a corrente real no material dielétrico é denominada ângulo de perda dielétrica, e é denotada por δ (Figura 27).

A tangente de perda, ou perda dielétrica, é a razão entre as correntes ativa e a reativa:

$$tg\ \delta = \frac{i_a}{i_r}$$

Para calcularmos a constante dielétrica do material em estudo, precisamos conhecer o ângulo de perda dielétrica, δ . E numa coleta de dados com o computador, a fase fornecida no terminal de vídeo ou nas listagens precisa ser corrigida, como já mencionado na secção 4.1.d).

A construção de diagramas fasores para a amostra e para as componentes $R_F//C_F$ do eletrômetro auxiliam na compreensão dos cálculos de correção. Nas Figuras 28(b.1) e 28(b.2) montamos separadamente os diagramas fasores referentes ao circuito da Figura 28(a). Rotacionando-se no sentido antihorário os vetores I e E_2 da Figura 28(b.2) até que o vetor I coincida com o da Figura 28(b.1), obtemos o diagrama da figura 28(c). Neste último diagrama consideramos que o ângulo θ entre V e E_2 já esteja corrigido com relação à DT(f):

$$\theta = FASE - DT(f) \qquad (68)$$

onde FASE é o ângulo fornecido pelo terminal de vídeo após os

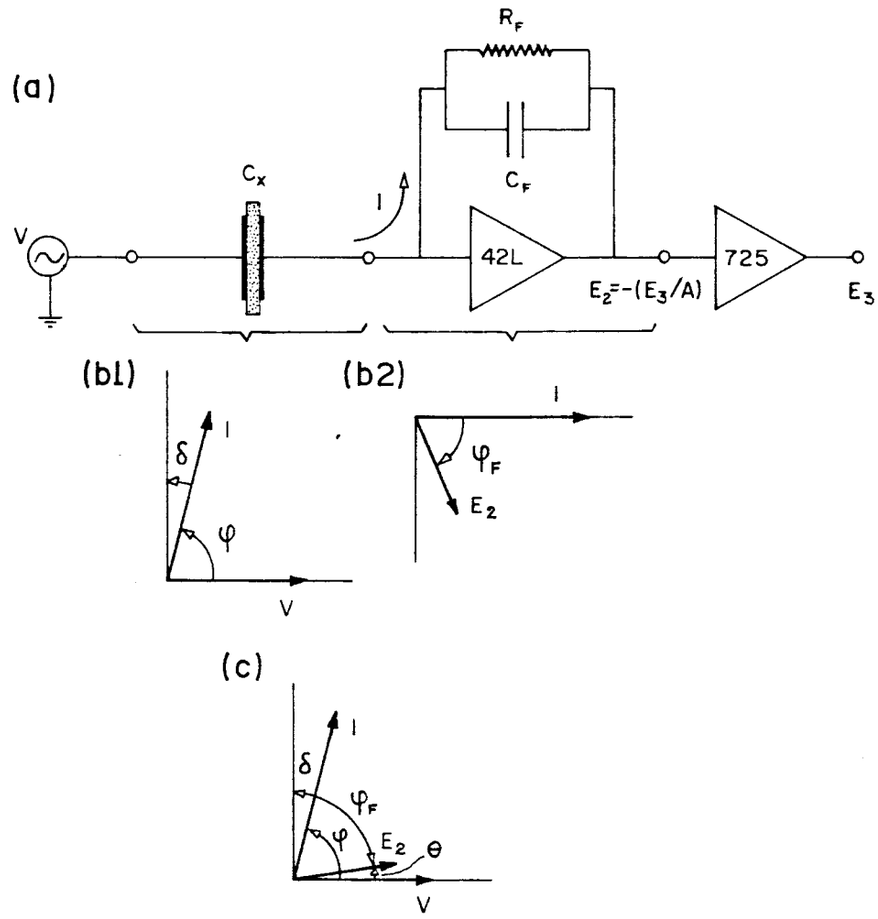

Figura 28. (a) Esquema do eletrômetro ao qual está conectada a amostra C_x. (b.1) Diagrama fasor para a amostra C_x. (b.2) Diagrama fasor para os componentes $R_F//C_F$. (c) Superposição dos diagramas fasores (b.1) e (b.2), onde fizemos coincidir os vetores I. θ é o ângulo medido pelo computador menos DT(f): θ= = FASE - DT(f).

cálculos no computador, e DT(f) é obtido da equação (50).

Seguindo o sentido das setas dos ângulos no diagrama da Figura 28(c), vamos encontrar:

$$\varphi = \theta - \varphi_F \tag{69}$$

onde φ_F é tomado na Tabela 2.

Finalmente, o ângulo de perda dielétrica δ é

$$\delta = 90^{\circ} - \varphi \tag{70}$$

O valor assim obtido para δ será empregado nas equações (62) e (67) para as constantes dielétricas real e imaginária, e a perda dielétrica, tg δ , da amostra em estudo.

CAPÍTULO VII

MEDIDAS E RESULTADOS

Na Figura 28, estão mostrados os resultados das medidas da constante dielétrica, em função da temperatura para KCN. A precisão dos valores é de 6% . Empregamos inicialmente, uma frequência de 1KHz. Nesta figura, notam-se as transições de fase que o cristal sofre com a diminuição da temperatura , associadas às variações bruscas da constante dielétrica: a transição ferroelástica a 168K e a transição antiferroelétrica abaixo de 83K. Na parte inferior da Figura 28 temos a curva da perda dielétrica que acompanha a transição antiferroelétrica, indicando o congelamento dos dipolos.

Na Figura 29 temos os resultados da constante dielétrica em função da temperatura para algumas frequências ultra-baixas: 40, 10, 1, 10^{-1} e 10^{-2}Hz. A precisão destes resultados é de 9%. Temos que as curvas da constante dielétrica para estas baixas frequências estão deslocadas para valores maiores. Temos razões para acreditar que estes deslocamentos sejam devido a problemas de calibração do eletrômetro, ou mais precisamente, nos cálculos para se determinar a corrente I na amostra.

Fizemos medidas com a ponte da GENERAL RADIO entre 50 e 10^4Hz e com a ponte ULF entre 10^{-2} e 40Hz, no intervalo de temperatura em que ocorre a transição antiferroelétrica,

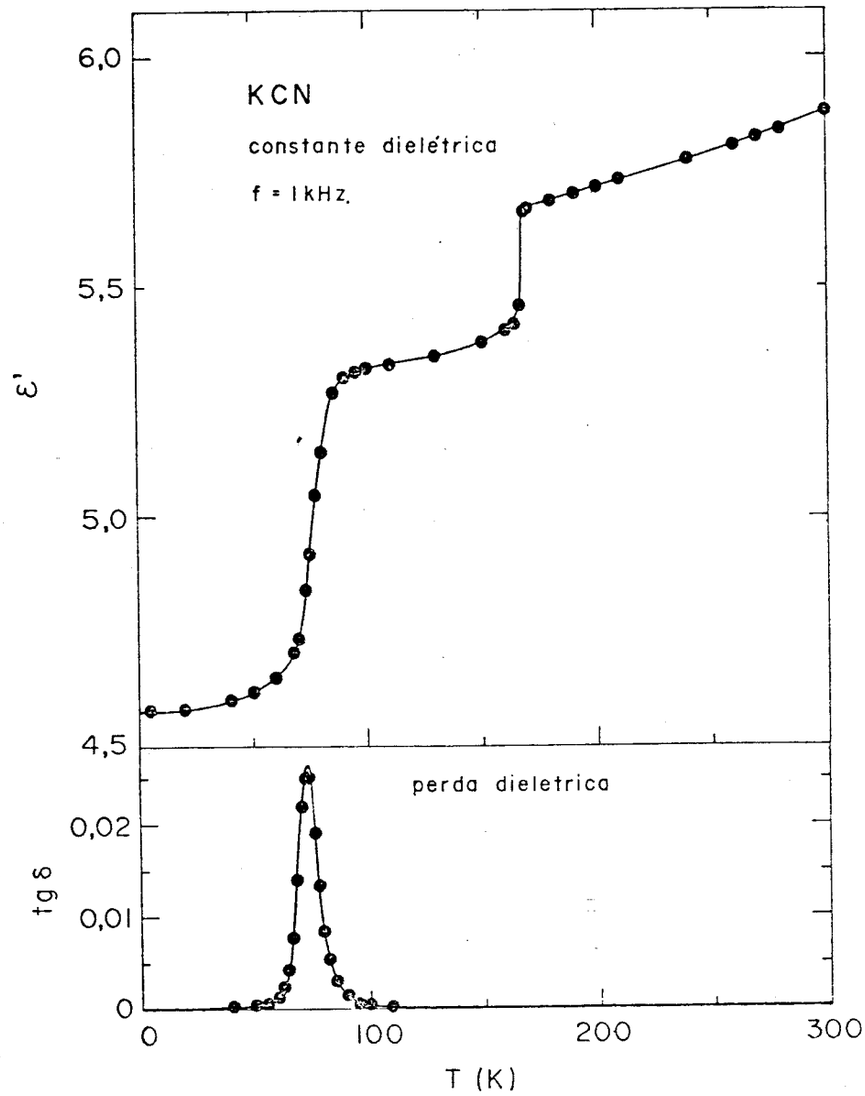

Figura 28: Constante dielétrica e perda dielétrica do KCN em função da temperatura para f = 1KHz.

como mostrado na Figura 30. Notamos que não ocorre uma diferença acentuada entre os valores da constante dielétrica de 50 Hz até 10^4 Hz para temperaturas superiores a 100K e inferior a 50 K. Por isto, a variação da constante dielétrica entre 50 Hz e 40 Hz deve ser desprezível para os extremos de temperatura mencionados acima. Podemos então deslocar as curvas da

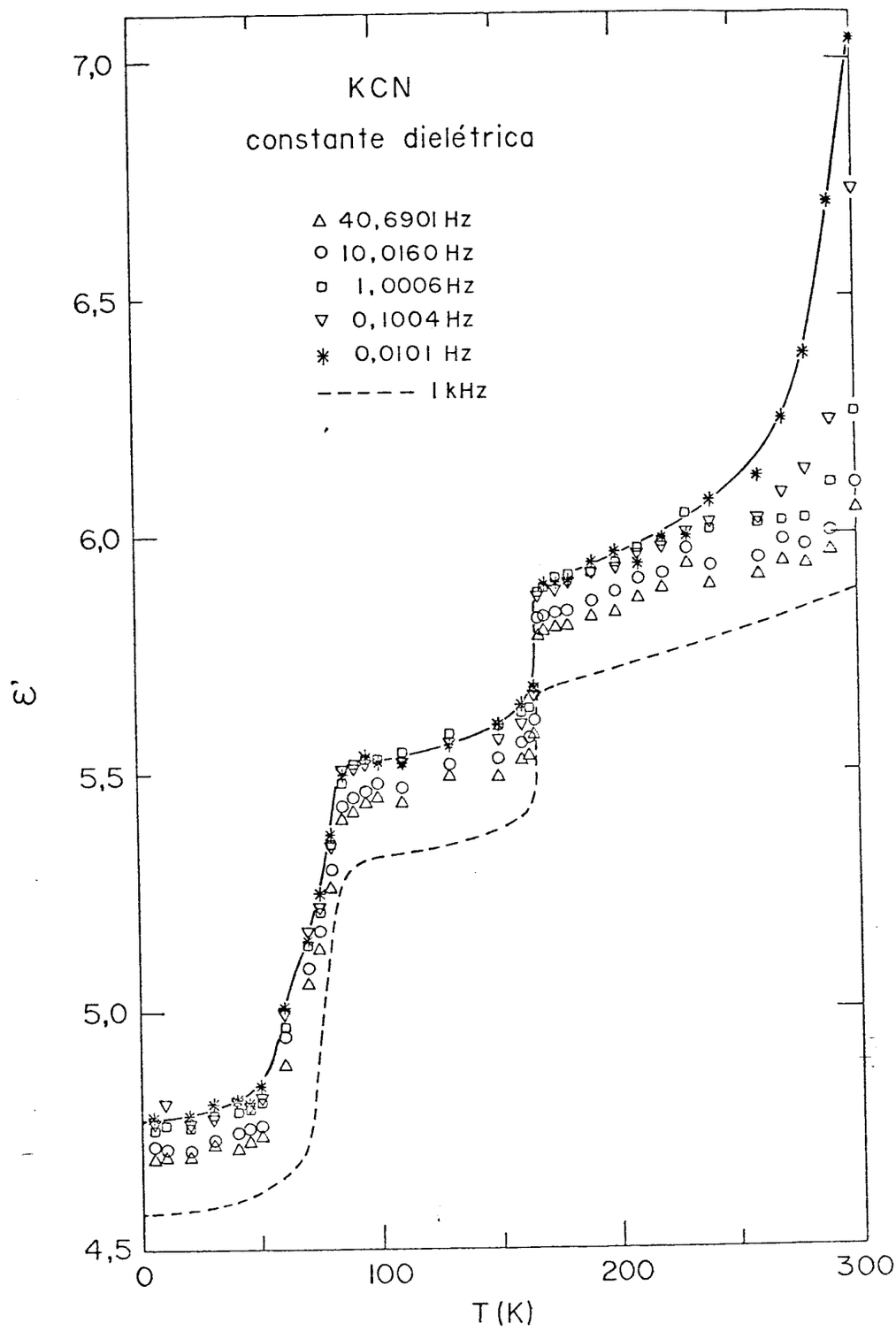

Figura 29: Constante dielétrica do KCN em função da temperatura para 40, 10, 1, 10^{-1} e 10^{-2} Hz, medidas com a ponte ULF. A curva para 1 KHz foi traçada como referência.

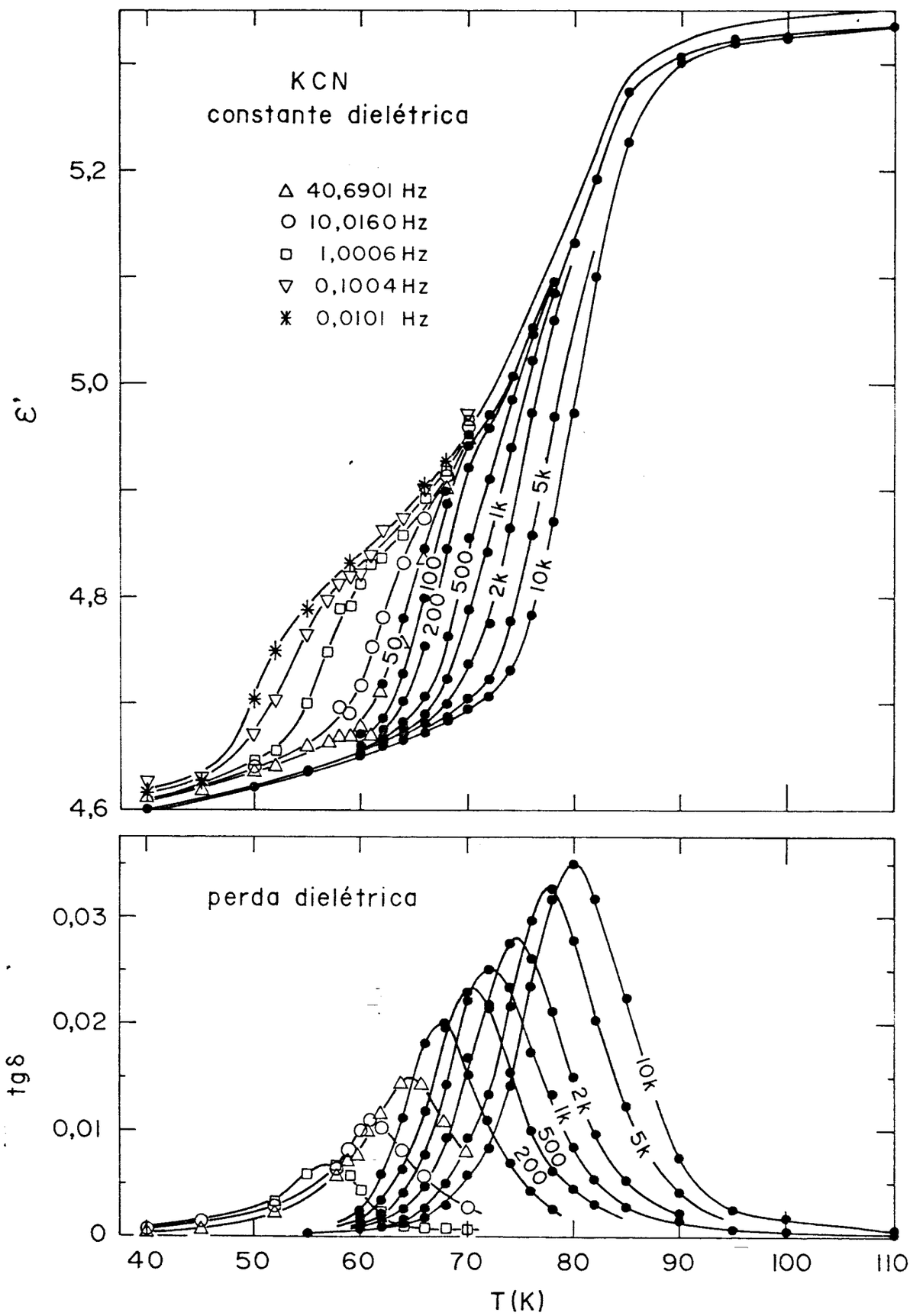

Figura 30: Constante dielétrica do KCN no intervalo de temperatura em que ocorre a transição de fase antiferroelétrica. Frequências entre 10^{-2} e 10^{4} Hz. As curvas medidas com a ponte ULF foram deslocadas para baixo até coincidir com a curva para 50 Hz. Na parte inferior, perdas dielétricas até 1,0 Hz.

constante dielétrica para as ultra-baixas frequências até coincidir com a curva para 50 Hz. É o que foi feito na Figura 30.

Nas curvas da Figura 30 notamos que a diminuição da constante dielétrica sofre um deslocamento para baixas temperaturas na medida em que diminui a frequência. Isto significa que parte dos dipolos do cristal ainda responde ao campo alternado aplicado, como indicado pelas curvas de perda dielétrica na parte inferior da Figura 30. Enfim, mesmo para temperatura de até 50K ainda ocorre a polarização do KCN quando a frequência do campo alternado é baixa.

Nas Figuras 31 temos as curvas de perdas dielétricas em função da frequência para fixadas temperaturas, e na Figura 32, estão sobrepostas todas as curvas de perda medidas entre 10^{-2} Hz e 10^{4} Hz.

Destas curvas (Figuras 31 e 32), notamos que o ajuste das perdas medidas com a ponte da GENERAL RADIO e com a ponte ULF é muito bom, apesar das medidas entre 50 e 200 Hz nem sempre serem muito precisas devido à diminuição da sensibilidade da ponte.

Com a diminuição da temperatura nota-se que os picos de perda diminuem de intensidade, e se deslocam para baixas frequências. Este comportamento indica uma diminuição do número de dipolos capazes de acompanhar o campo elétrico.

Dos picos destas curvas de perda dielétrica calcu

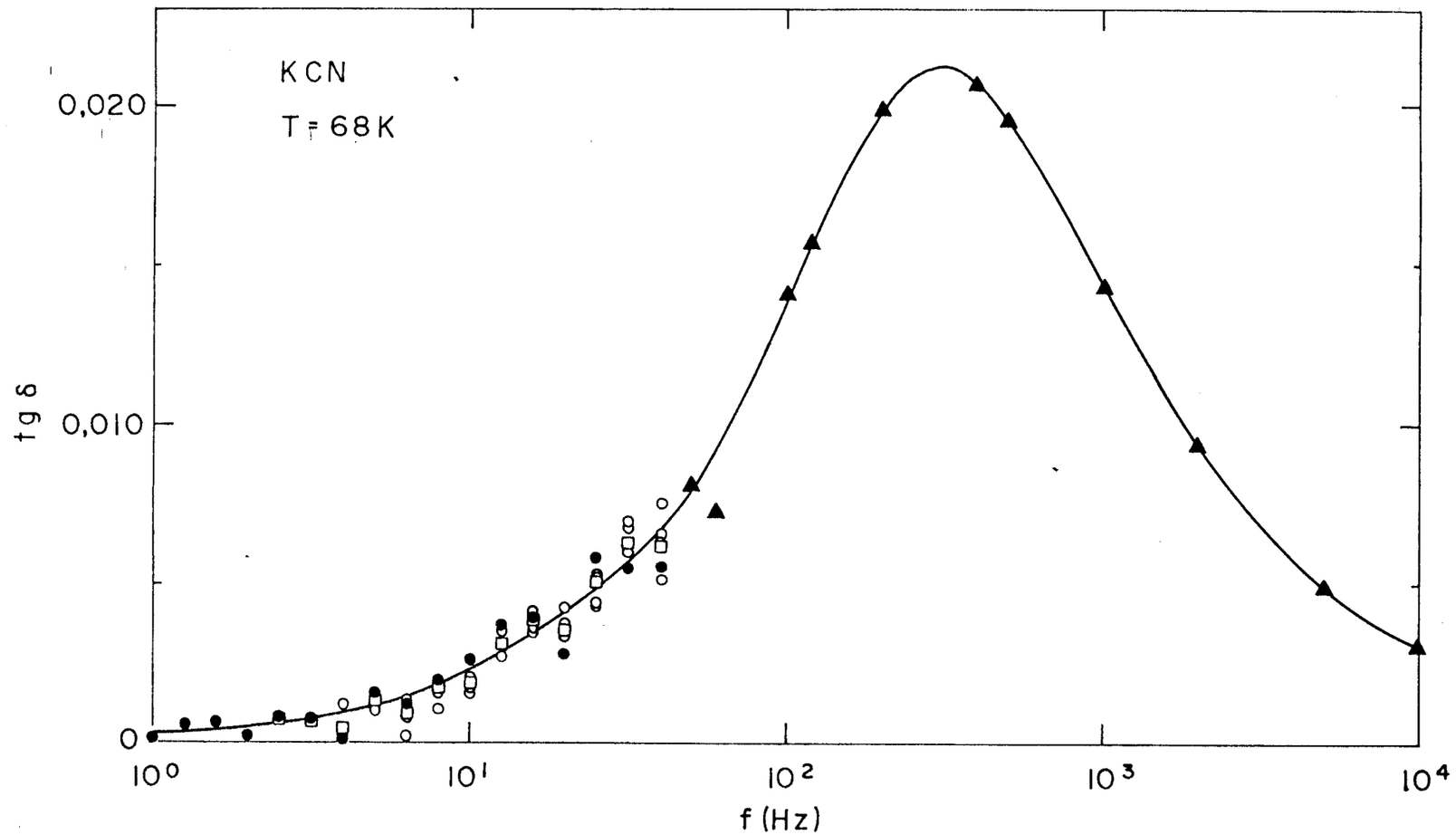

Figura 31 (a): Perda dielétrica do KCN para T = 68 K. ○ : FASE com DEVDAT menor que 0,8%; ● : FASE com menor DEVDAT; □ : média aritmética das FASES com DEVDAT < 0,8%; ▲ : medidas com a ponte da GENERAL RADIO.

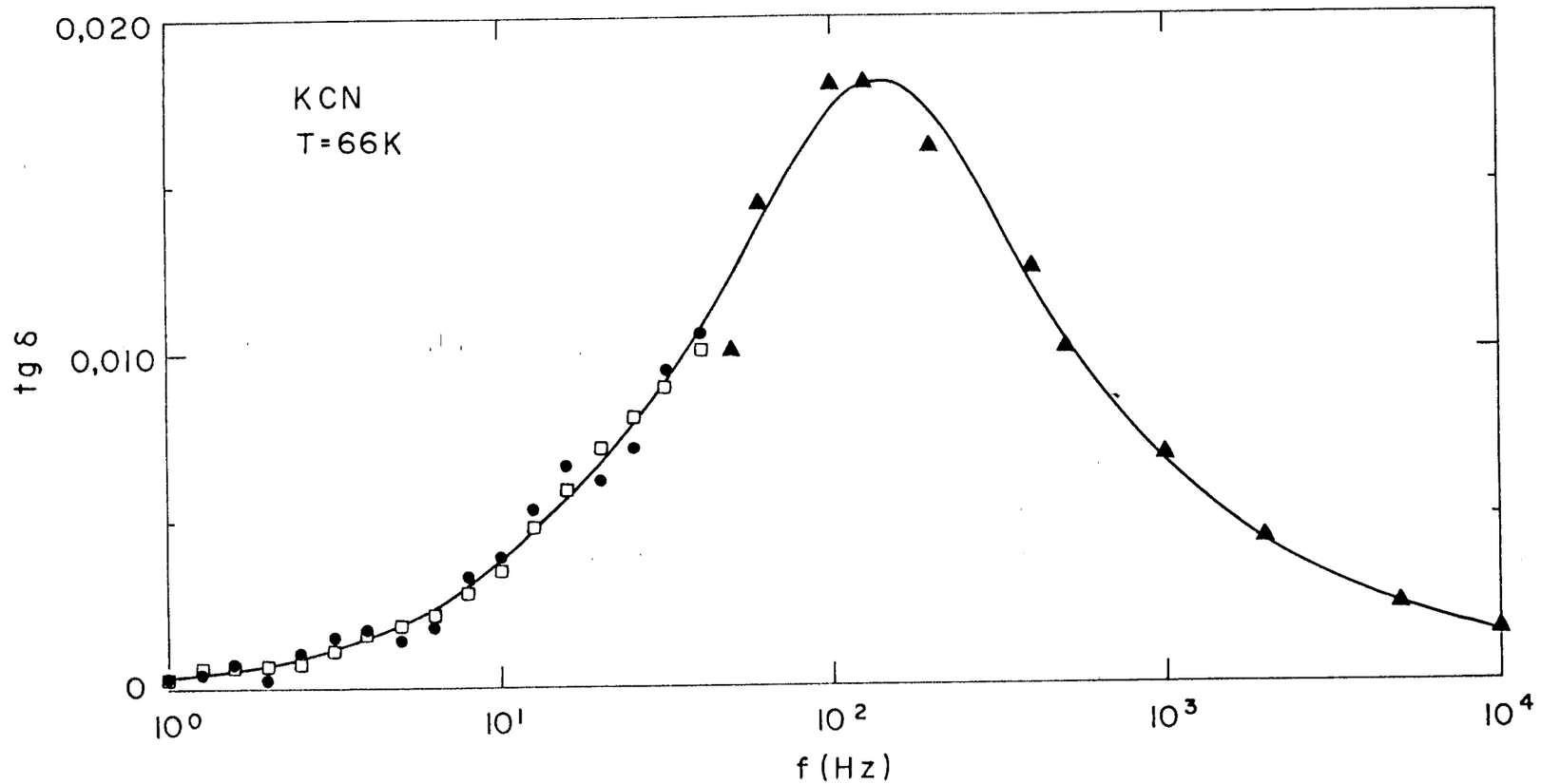

Figura 31 (b): Perda dielétrica do KCN para T = 66 K.

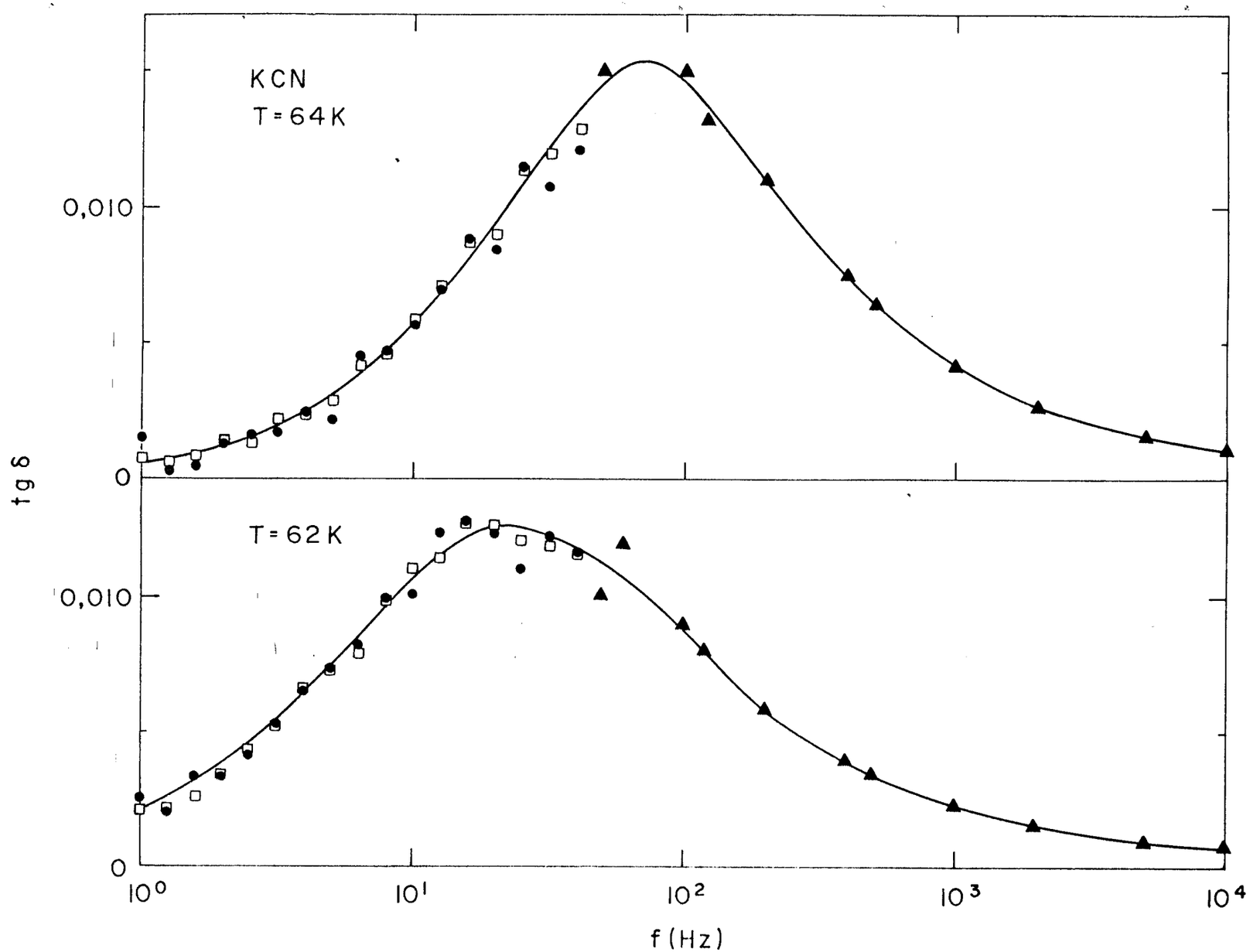

Figura 31 (c): Perda dielética do KCN para T = 64 e 62 K.

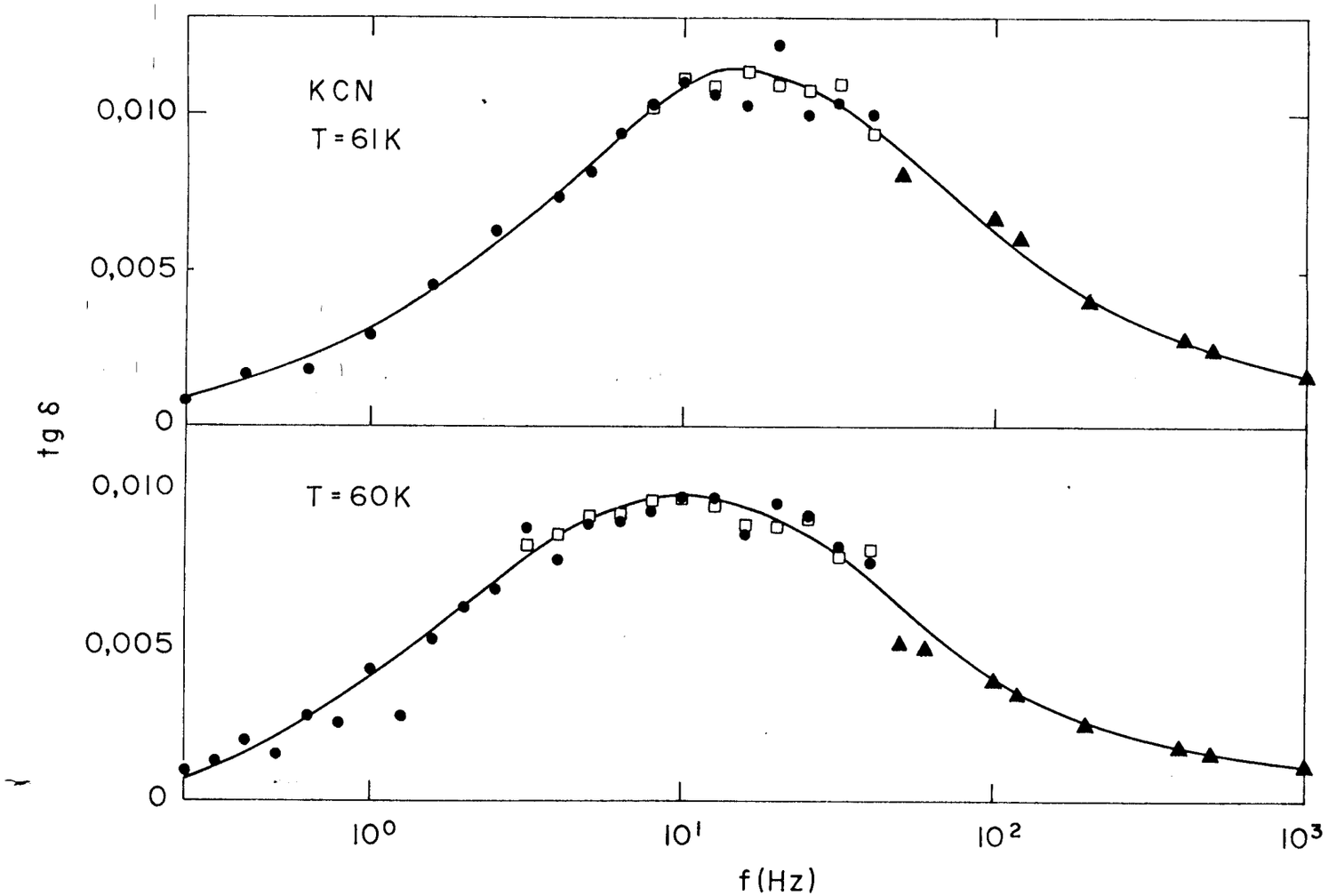

Figura 31 (d): Perda dielétrica do KCN paraT = 61 e 60 K.

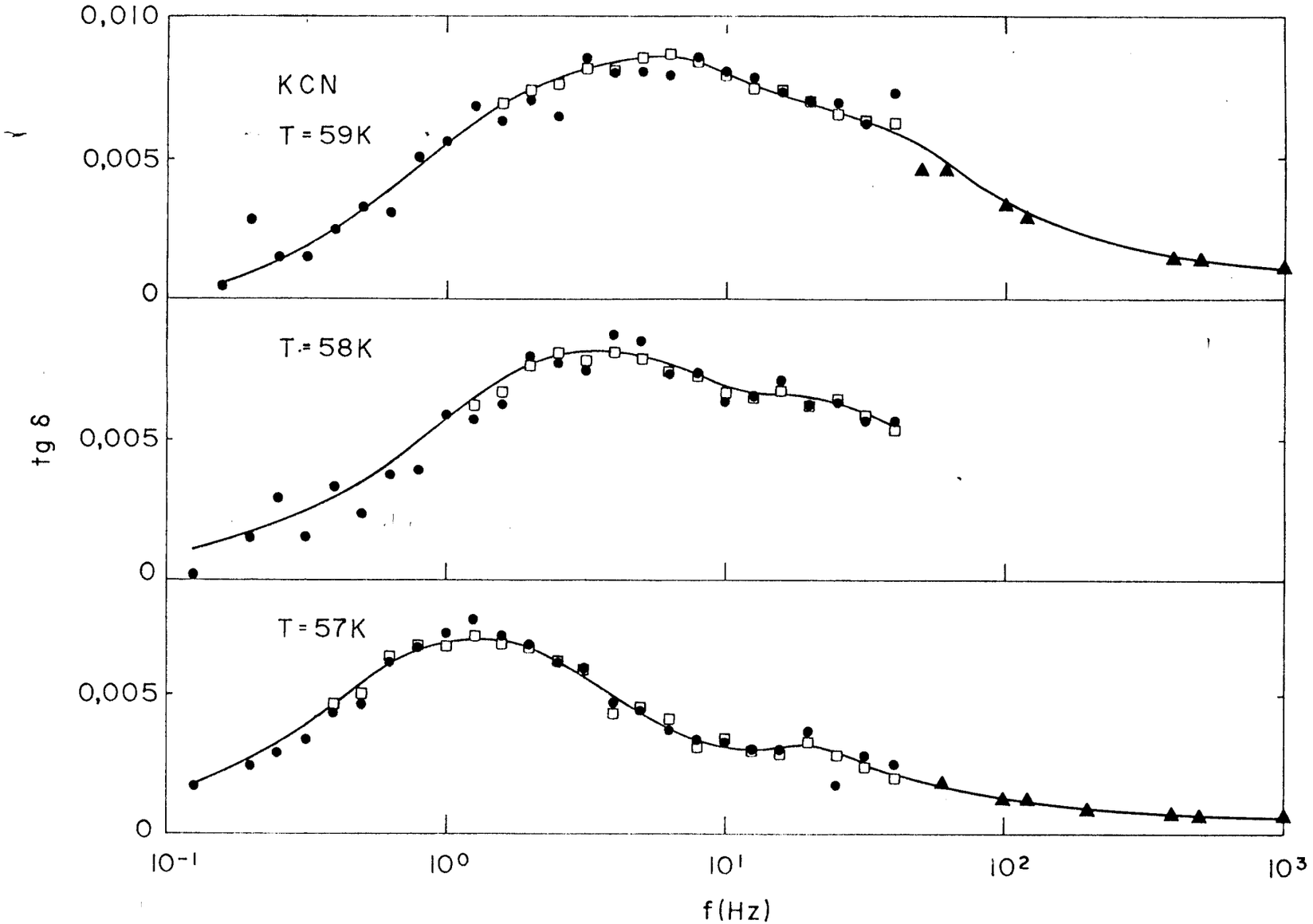

Figura 31 (e): Perda dielétrica do KCN para T = 59, 58 e 57 K.

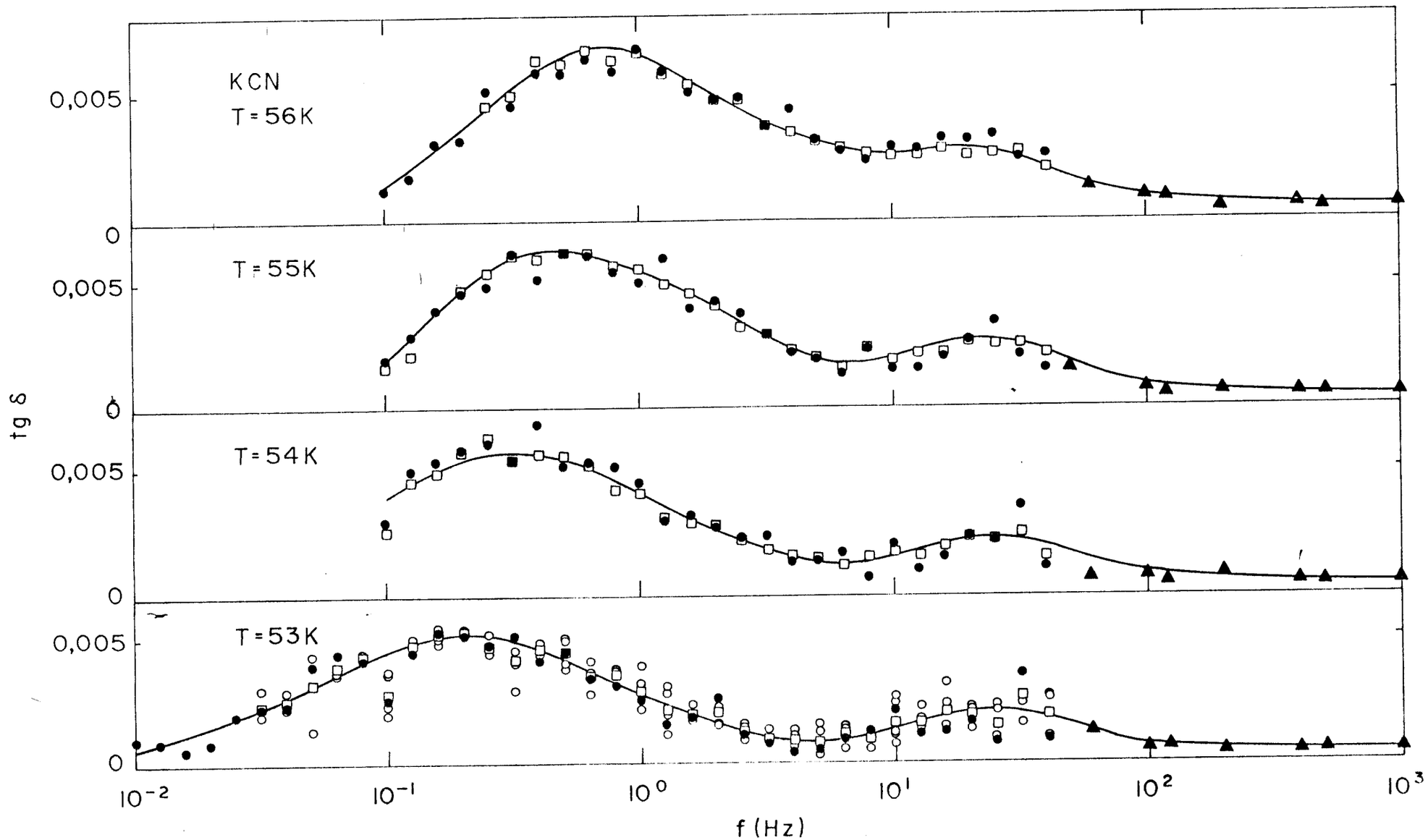

Figura 31 (f): Perda dielétrica do KCN para T = 56, 55, 54 e 53 K.

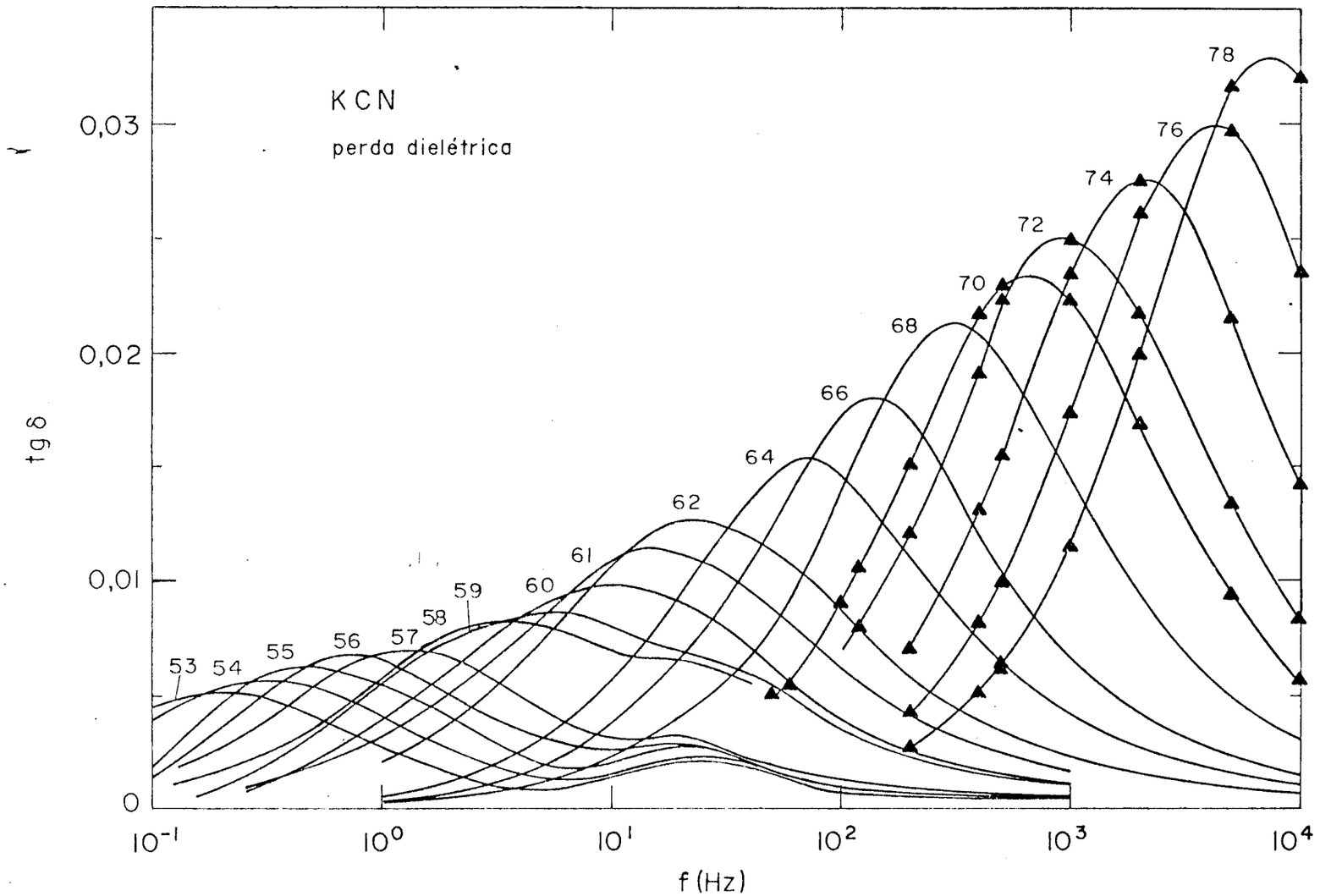

Figura 32: Superposição de todas as curvas de perdas dielétricas das Figuras 31 e as demais curvas medidas com a ponte da GENERAL RADIO (▲).

lamos o tempo de relaxação τ dos dipolos para cada temperatura. Uma vez determinada a frequência f_m em que ocorre o máximo da curva tem-se

$$\tau(T) = \frac{1}{2\pi f_m}$$

Na Figura 33 estão colocados os valores do tempo de relaxação $\tau(T)$ em função do inverso da temperatura. A maioria dos pontos se encontram sobre uma reta, indicando um processo de relaxação clássico que segue uma lei de Arrhenius da forma:

$$\tau(T) = \tau_o \exp(U/k_B T)$$

onde τ_o é o tempo de relaxação característico e U é a energia de ativação dos dipolos.

Apenas para os pontos obtidos para altas frequências (círculos abertos da Figura 33) encontramos que $\tau_o = 1{,}26 \times 10^{-14}$ s, ou uma frequência característica $f_o = (2\pi\tau_o)^{-1} = 1{,}26 \times 10^{13}$ Hz, e U = 0,144 eV, o que equivale a uma temperatura de 1667 K.

Tomando-se também os pontos obtidos dos picos de perda para as ultra-baixas frequências, excluindo os pontos entre 54 e 57 K, cujo motivo veremos abaixo, encontramos $\tau_o = 6{,}53 \times 10^{-15}$ s, que equivale a uma frequência característica $f_o = 2{,}44 \times 10^{13}$ Hz, e U = 0,148 eV = 1712 K.

Temos então que os tempos de relaxação dos dipo-

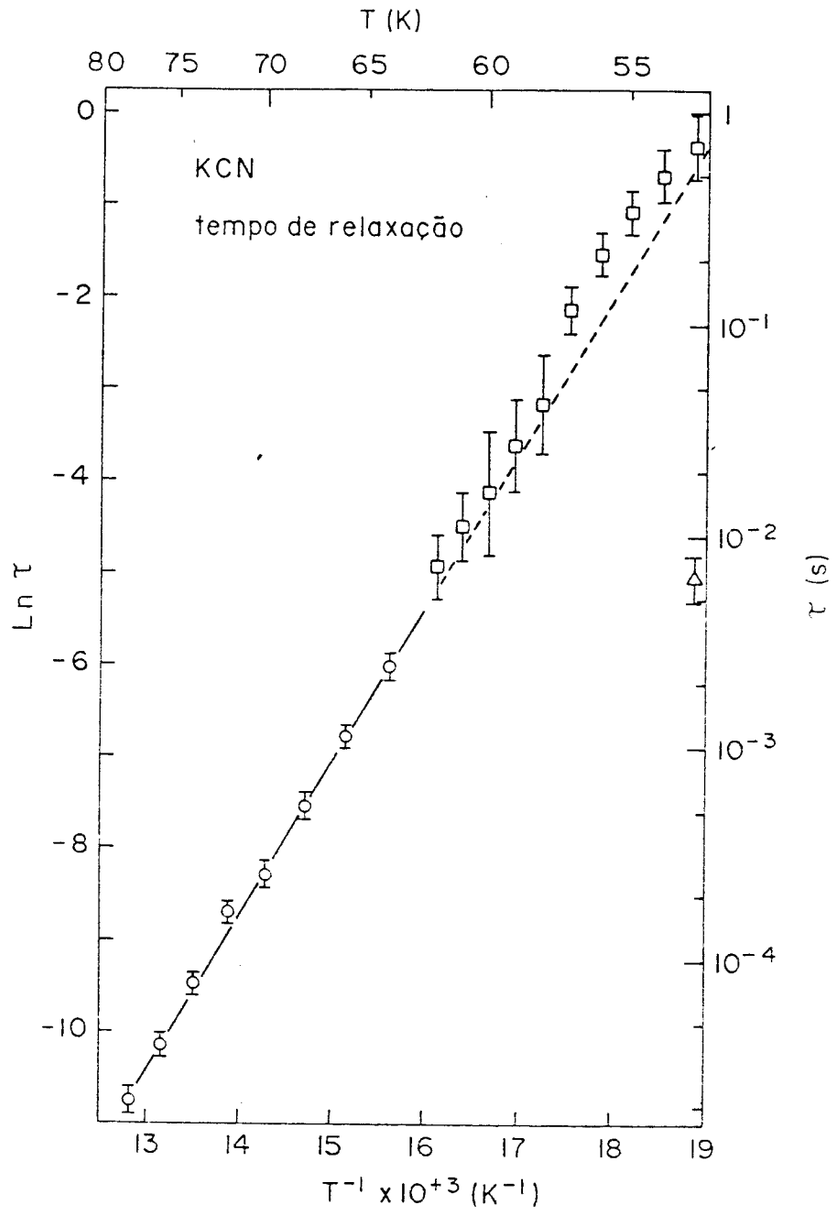

Figura 33: Tempos de relaxação dos dipolos CN em função de T^{-1}. ⊕: picos das medidas com a ponte da GENERAL RADIO ; ⊕ : picos das medidas a ultra-baixas frequências; △ : pico satélite para 53 K.

los CN seguem a equação

$$\tau(T) = 6{,}53 \times 10^{-15} \exp\,(0{,}148\ eV\ /k_B T)$$

Nas curvas de perda dielétrica da Figura 32, temos o aparecimento de um segundo pico de relaxação para temperaturas inferiores a 58K, e no lado de frequências maiores. A existência de um segundo pico, de menor intensidade, numa mesma curva de perda dielétrica indica a existência de outro mecanismo de relaxação. Em 58 K, este segundo pico ainda não está bem definido, pois está superposto ao pico principal. Isto deverá fazer com que o máximo da deste pico se localize numa frequência f'_m mais alta devido ao processo aditivo da superposição de duas curvas, como esquematizado na Figura 34. Ocorre,

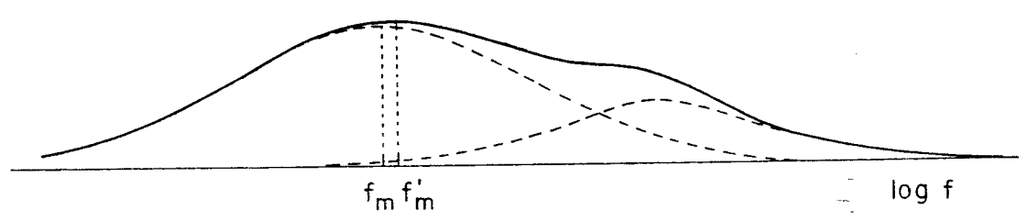

Figura 34: Superposição de dois picos de perda dielétrica e o deslocamento do máximo da curva de f_m para $f'_m > f_m$.

entretanto, o contrário : o máximo da curva se localiza numa frequência um pouco menor, e que resulta num tempo de relaxação maior que o previsto, como mostrado na Figura 33. Não temos uma explicação para isto exceto um erro experimental, razão pela qual não consideramos os valores do tempo de relaxa -

ção entre 54 e 57 K para determinar os parâmetros τ_o e U.

Na Tabela 3 comparmos os resultados obtidos da reta da Figura 33 com os obtidos recentemente por Ortiz-Lopez [33].

TABELA 3 - Comparação dos tempos de relaxação característico τ_o e energias de ativação U dos dipolos CN em KCN obtidos neste trabalho com os obtidos por Ortiz-Lopez [33].

	presente trabalho	Ortiz-Lopez [33]
τ_o(s)	$6,53 \times 10^{-15}$	$1,20 \times 10^{-15}$
U(eV)	0,148	0,158

Desta comparação verificamos que o tempo de relaxação característico que calculamos é aproximadamente 5 vezes maior que o da referência 33, enquanto que a energia de ativação é 0,010 eV menor. Isto demonstra que nossos resultados concordam satisfatoriamente com os existentes.

CAPÍTULO VIII

CONCLUSÃO

Realizamos medidas da constante dielétrica e da perda dielétrica em cristais de KCN a ultra-baixas frequências (entre 40 e 10^{-2} Hz) empregando equipamento apropriado desenvolvido em nosso Departamento: uma ponte de ultra-baixas frequências um eletrômetro.

Nas medidas da constante dielétrica a ultra-baixas frequências obtivemos valores maiores que os medidos com a ponte da GENERAL RADIO. Estes valores mostraram ainda uma acentuada dependências com a frequência para uma fixada temperatura. Esta anomalia é devida à calibração pouco sofisticada do eletrômetro, o que nos leva a determinar a corrente I na amostra com um erro de aproximadamente 6%. Mas este problema não impediu que obtivéssemos curvas da constante dielétrica com comportamento semelhante às curvas obtidas com a ponte da GENERAL RADIO, ou seja, as transições de fase do KCN foram realmente observadas nas temperaturas em que deveriam ocorrer. Conseguimos inclusive medir uma diminuição mais lenta da constante dielétrica na transição antiferroelétrica para ultra-baixas frequências, indicando que um pequeno número de dipolos ainda podem ser reorientados com um campo elétrico até temperaturas de 50 K (Figura 30).

Esta capacidade que os dipolos possuem de se

reorientar em temperaturas mais baixas é observada principal - mente a partir das curvas das perdas dielétricas (Figuras 31 e 32). E nossas medidas indicam que é possível realizar-se um bom ajuste das curvas de perdas dielétricas entre ultra-baixas frequências e altas frequências.

Para temperaturas abaixo de 59 K observamos o aparecimento de um segundo pico de perda dielétrica na região de frequências maiores (~25 Hz). Este pico satélite torna - se mais definido na medida em que se diminui a temperatura, apesar de sua altura ser muito baixa. O que chama mais atenção neste pico satélite, é que o seu deslocamento é imperceptível na medida em que diminui a temperatura, enquanto que o deslocamento dos picos principais para baixas temperaturas é muito mais acentado. A ocorrência destes dois picos de relaxação para uma fixada temperatura indica a existência de dois mecanismos de relaxação no KCN, abaixo de 59 K.

O aparecimento dos dois picos de perda dielétrica poderia ser devido a impurezas no cristal. O cristal empregado nas medidas foi crescido com material para análise da MERCK, com 96% de KCN. A impureza que se apresenta em maior quantidade é o sódio, com 0,3%. Um ion CN^- tendo um ion Na^+ como um dos seis vizinhos mais próximos sente uma barreira de energia menor, pois o raio iônico do Na^+ é menor que o do K^+. Este ion tem então um tempo de relaxação menor, indicando uma maior frequência de saltos que, segundo nossos resultados, deveria estar em torno de 25 Hz. Entretanto, Ortiz-Lopez[33] rea-

lizou medidas dielétricas em cristais mixtos de $(KCN)_{1-x}$ $(NaCN)_x$ e seus resultados da perda dielétrica para x = 0,06 (6%) até 10 Hz não indicaram qualquer anormalidade das curvas . Assim, podemos eliminar a possibilidade de que a baixa concentração de sódio (x = 0,003) no nosso cristal seja responsável pelo pico satélite nas curvas da perda dielétrica.

Uma hipótese compatível com a observação destes dois picos de perda para uma temperatura baixa é que o KCN se comporta como uma mistura de dois dielétricos, cada um com um tempo de relaxação distinto. O pico principal localizado nas baixas frequências está associado ao comportamento dipolar normal dos ions CN^-, como no caso de temperaturas acima de 64 K. E o pico satélite nas frequências maiores estaria associado a um menor número de dipolos que têm sua barreira de potencial reduzida com a diminuição da temperatura, mantendo baixos os seus tempos de relaxação. A questão é reduzida a se determinar onde estes dipolos minoritários estão dispostos na rede cristalina . Podem ser dipolos localizados nos contornos dos domínios ferroelásticos, ou nos interstícios destes domínios, caso se tenha uma descontinuidade na passagem de um domínio para um vizinho . Entretanto, este tipo de comportamento dipolar é desconhecida , e não se tem notícias de qualquer estudo a respeito.

APÊNDICE I

ESQUEMA COMPLETO DO ELETRÔMETRO E SUAS CARACTERÍSTICAS FUNCIONAIS

O esquema do circuito do eletrômetro que construímos para realizar medidas a ultra-baixas frequências está esquematizado na Figura A.1.

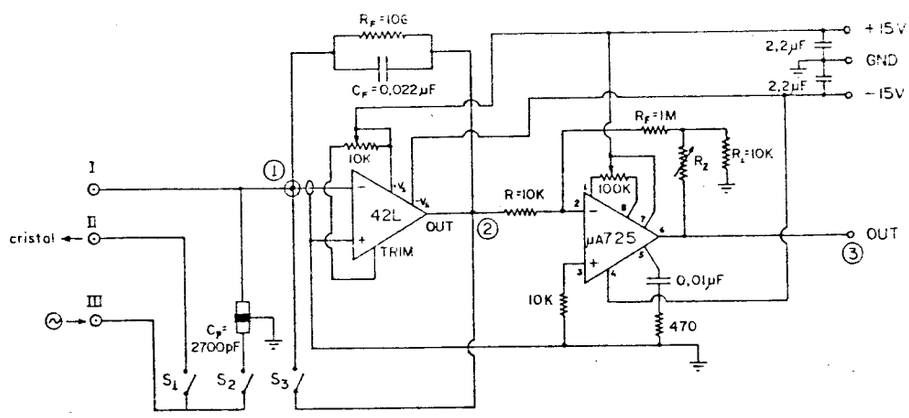

Figura A.1: Esquema completo do circuito do eletrômetro.

O circuito integrado AD42L, da ANALOG DEVICES, está montado num soquete apropriado, o AC1010, da ANALOG DEVICES. Os conectores deste soquete estão montados em postes de teflon, o que garante uma alta impedância entre os diversos pinos do integrado. O anel de guarda na entrada inversora, IN(-), tem como finalidade impedir que correntes de fuga sejam captadas por este terminal.

Para frequências acima de 5×10^{-3} Hz, o opera -

cional constituído pelo 42L atua como um circuito integrador , pois os componentes de realimentação $R_F//C_F$ têm propriedades capacitivas. E para frequências menores, o circuito se comporta como um diferenciador devido as propriedades resistivas dos mesmos componentes de realimentação. (ver figura 16).

O circuito integrado μA725, da FAIRCHILD, está numa configuração de amplificador de tensão de alto ganho. O seu ganho teórico é expresso pela equação:

$$A = -\frac{E_3}{E_2} = -\frac{R_f}{R}\left[1 + \frac{R_2}{R_1}\left(1 + \frac{R_1}{R_F}\right)\right]$$

Como $R = 10\ K\Omega$, $R_1 = 10\ K\Omega$ e $R_f = 1\ M\Omega$, com R_2 variável, variamos também o ganho do operacional. Na Tabela A.1 , temos os valores dos ganhos teóricos e experimentais para os diversos valores de R_2 que estão no circuito.

Na entrada do operacional 42L, temos um poste de teflon (ponto 1 da figura A.1), ao qual soldamos os componentes de realimentação $R_F//C_F$. Este poste de teflon é para garantir a alta impedância na entrada do eletrômetro.

As chaves S_1, S_2 e S_3 são de alta impedância, semelhantes à chave do ZERO CHECK dos eletrômetros 610C da KEITHLEY. Estas chaves são isoladas da carcaça do eletrômetro com teflon para garantir uma boa isolação dos contatos. Os contatos elétricos são lâminas de bronze fosforoso, e foram recobertos com uma camada de ouro, por meio de evaporação, para e-

Tabela A.1: Ganhos teóricos e experimentais do amplificador de tensão constituído pelo integrado 725 para os valores de R_2 do circuito.

R_2(KΩ)	$A_{(teórico)}$	$A_{(experimental)}$
1	-110,1	-(110,9 ± 0,3)
3	-130,3	-(131,3 ± 0,5)
10	-201,0	-(200,5 ± 6,9)
30	-403,0	-(403,4 ± 3,5)
100	-1.100,0	-(1111 ± 7)
300	-3.130,0	-(3149 ± 18)
1000	-10.200,0	-(10297 ± 63)
3000	-30.400,0	-(29983 ± 153)

vitar a oxidação.

A alimentação dos circuitos é feita com um conjunto de 20 pilhas alcalinas de 1,5V cada: 10 pilhas para a alimentação positivida e as outras 10 para a negativa.

Ao efetuar-se uma medida, o sinal do gerador da parte ULF é levado até o conector BNC III. Com a chave de alta impedância S_1 fechada, o sinal é colocado sobre a amostra através do conector BNC II, e daí para o eletrômetro pelo conector BNC I.

A chave de alta impedância S_3 tem como função ajustar o nível dc (OFFSET) do sinal alternado. Por meio desta

chave, descarrega-se o capacitor C_F.

A chave de alta impedância S_2 aciona o capacitor C_p de 2700 pF (poliestireno). Este capacitor não faz parte do eletrômetro em si. Sua principal função é verificar se o eletrômetro está funcionando convenientemente.

APÊNDICE II. CARACTERÍSTICAS DE CAPACITORES DE POLIESTER METALIZADO

Na realimentação do operacional 42L temos um capacitor de poliester metalizado com valor nominal de 0,022 μF, associado em paralelo com a resistência de 10 GΩ (Figura A.1).

Empregamos também um capacitor de poliester metalizado de 0,022 μF para determinar os parâmetros de calibração do eletrômetro: Z_F e φ_F (Secções 4.1.c e 4.1.d).

Levantamos as características destes capacitores com a ponte da GENERAL RADIO (1615-A Capacitance Bridge) no modo 3 TERM. Medimos a capacitância e a perda dielétrica para diversas frequências, mantendo uma tensão de 1,25V sobre os capacitores (OUTPUT LEVEL fixo para todas as frequências).

A.II.1 - Capacitor da Realimentação do 42L, C_F

Na Figura A.2 temos o gráfico da capacitância C_F e a perda dielétrica, tg δ, em função de $\log_{10} f$, onde f é a frequência da tensão do gerador da ponte.

Para encontrar uma relação entre a capacitância C_F e a frequência, calculamos o produto $C_F \times f$ [46]. Na Figura A.3, temos o gráfico de log ($C_F \times f$) em função de log f^{-1}. O gráfico segue uma reta. Pelo método de regressão linear, obte-

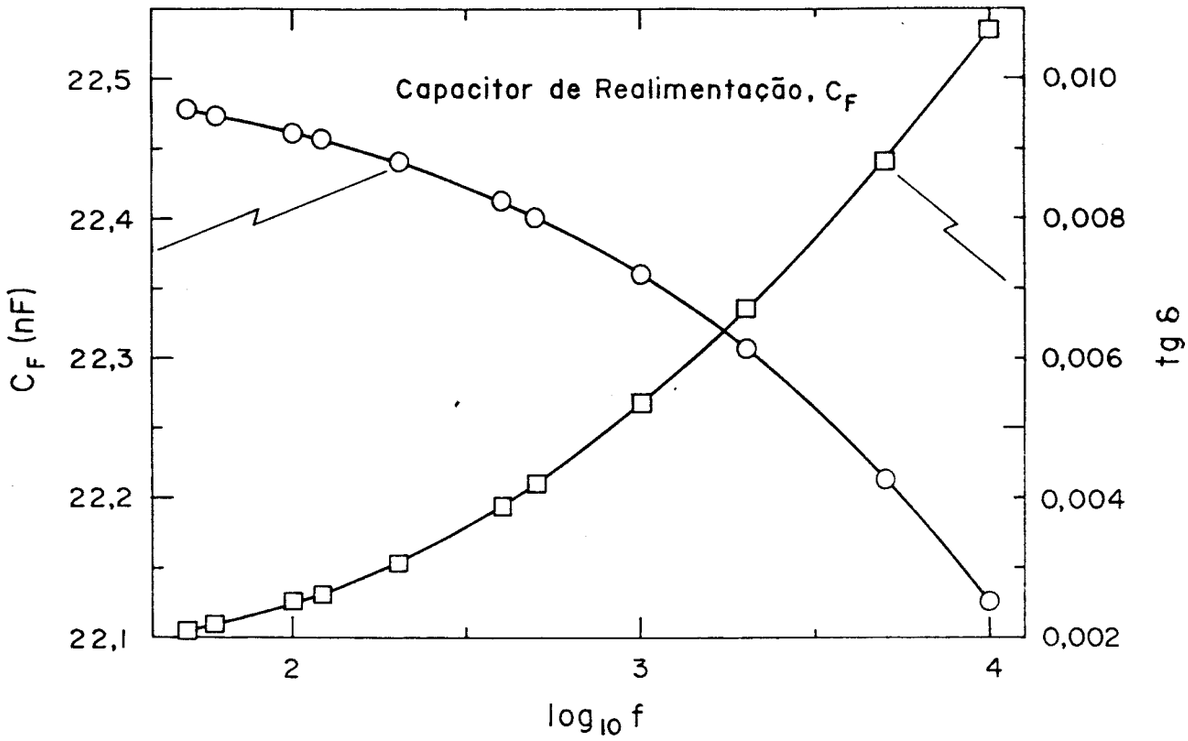

Figura A.2: Capacitância e perda dielétrica, tg δ, do capacitor de poliester C_F = 0,022μF em função de $\log_{10}$ f. (Precisão para 1 KHz: ± 2,2 pF = ± 0,01%.)

mos uma correlação muito próximo de -1, o que indica uma ótima linearidade dos pontos da Figura A.3. Temos então, que da equação da reta, encontramos

$$C_F = 22791{,}1 \times 10^{-12} \times f^{-0{,}00293} \text{ (Farad)} \qquad \textbf{(A.1)}$$

Esta equação fornece valores da capacitância com um erro menor que ± 0,3% comparado aos valores medidos.

Para calibrar o eletrômetro, consideramos que a equação (A.1) também fôsse válida para as ultra-baixas frequên-

cias da ponte ULF.

Não foi possível encontrar uma relação entre a perda dielétrica, tgδ , e a frequência que nos pudesse levar a alguma equação da resistência em série, ou em paralelo, em função da frequência, que pudéssemos associar ao capacitor C_F. Das medidas realizadas com a ponte da GENERAL RADIO, podemos determinar quais os valores destas resistências. No caso de uma resistência em série, temos a equação:

$$R_{S_F} = \text{tg}\delta \, (\omega C_F)^{-1} \qquad (A.2)$$

e no caso de uma resistência em paralelo:

$$R_{P_F} = (\omega C \, \text{tg}\delta)^{-1} \qquad (A.3)$$

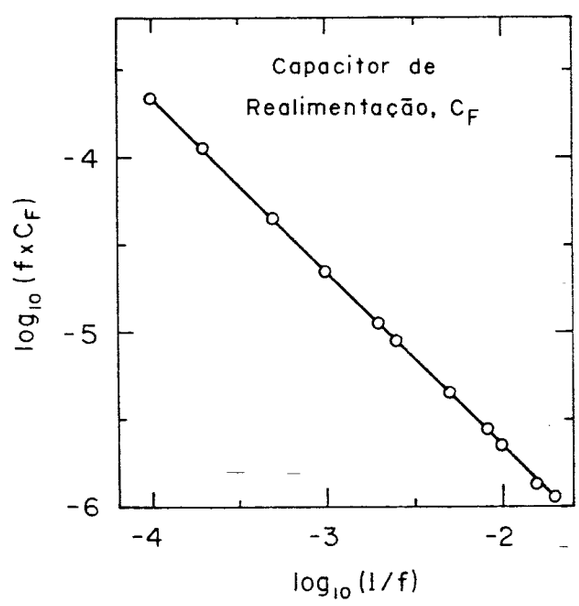

Figura A.3: Gráfico de log (C_F x f) em função de log f^{-1} para o capacitor de poliester metalizado C_F = 0,022 µF.

Na Figura A.4 temos as curvas destas resistências. em função da frequência. Para as ultra-baixas frequências, optamos então por uma extrapolação linear da curva log R_{S_F} x log f, empregando os resultados de 50 Hz até 120 Hz. Para as ultra - baixas frequências, empregamos a equação:

$$R_{S_F} = 5,774 \times 10^3 \times f^{-0,759} \qquad \text{(A.4)}$$

segundo a qual temos $R_{S_F} = 351\ \Omega$ para 40 Hz e $R_{S_F} = 6,27 \times 10^6\ \Omega$ para 10^{-4} Hz.

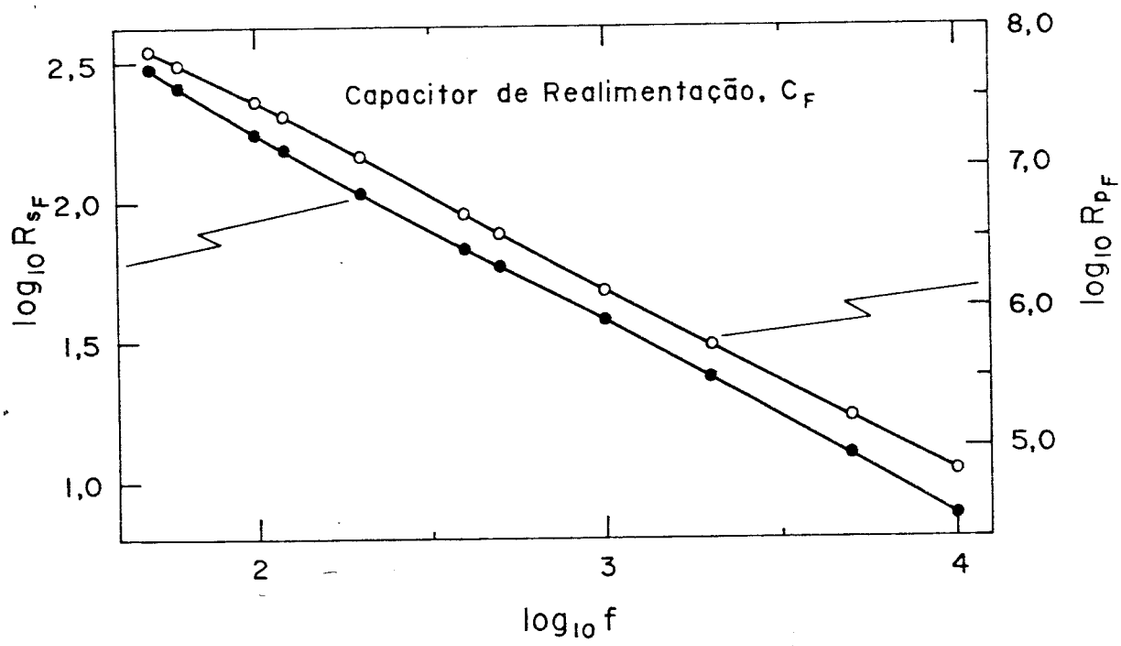

Figura A.4: Logaritmo das resistências que podemos associar em série, R_{S_F}, e em paralelo, R_{p_F} ao capacitor C_F em função de log f.

A.II.2 - Capacitor Padrão, C_P

Para encontrar os parâmetros Z_f e φ_F de calibra

ção do eletrômetro empregamos como padrão um capacitor de poliester metalizado de 0,022 μF.

Com a ponte de capacitância da GENERAL RADIO medimos a capacitância e a perda dielétrica deste capacitor entre 50 Hz e 10 kHz. Na Figura A.5 temos as cruvas destas grandezas em função da frequência.

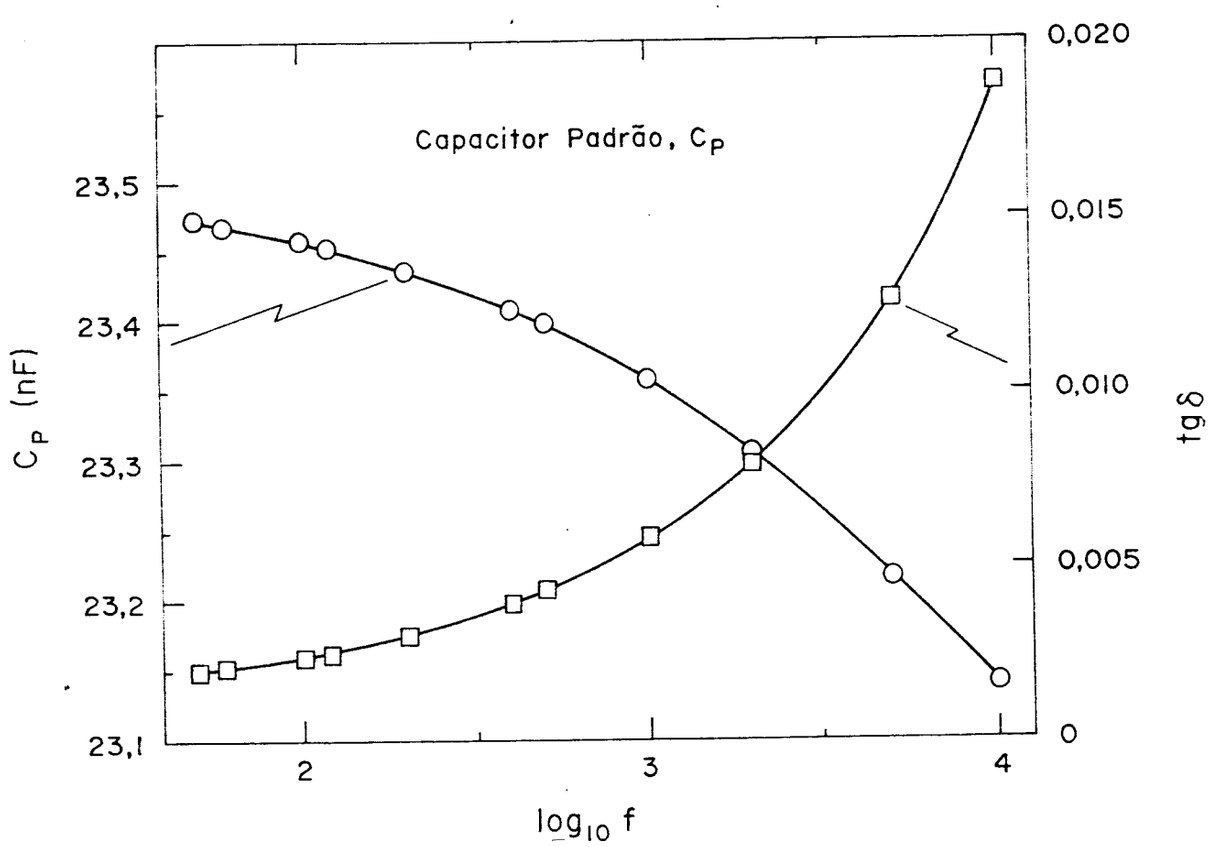

Figura A.5 - Capacitância e perda dielétrica em função da frequência para o capacitor padrão C_P de poliester metalizado com valor nominal de 0,022 μF.

Da mesma maneira como feito com o capacitor C_F, um gráfico de log (C_p x f) contra log f^{-1} resulta numa reta que nos fornece uma relação entre a capacitância e a frequên -

cia:

$$C_P = 27377{,}5 \times 10^{-12} \times f^{-0{,}00279} \quad \text{(Farad)} \qquad \textbf{(A.5)}$$

com uma precisão de $\pm$ 0,3%.

Consideramos esta equação também válida para os ultra-baixas frequências.

Empregando as equações (A.2) e (A.3) encontramos as resistência em série R_{S_P} e paralelo R_{P_P}, respectivamente, que podemos associar ao capacitor para representar a dissipação de energia. Na Figura A.6, temos as curvas de log R_{S_P} e log R_{P_P} em função de log f.

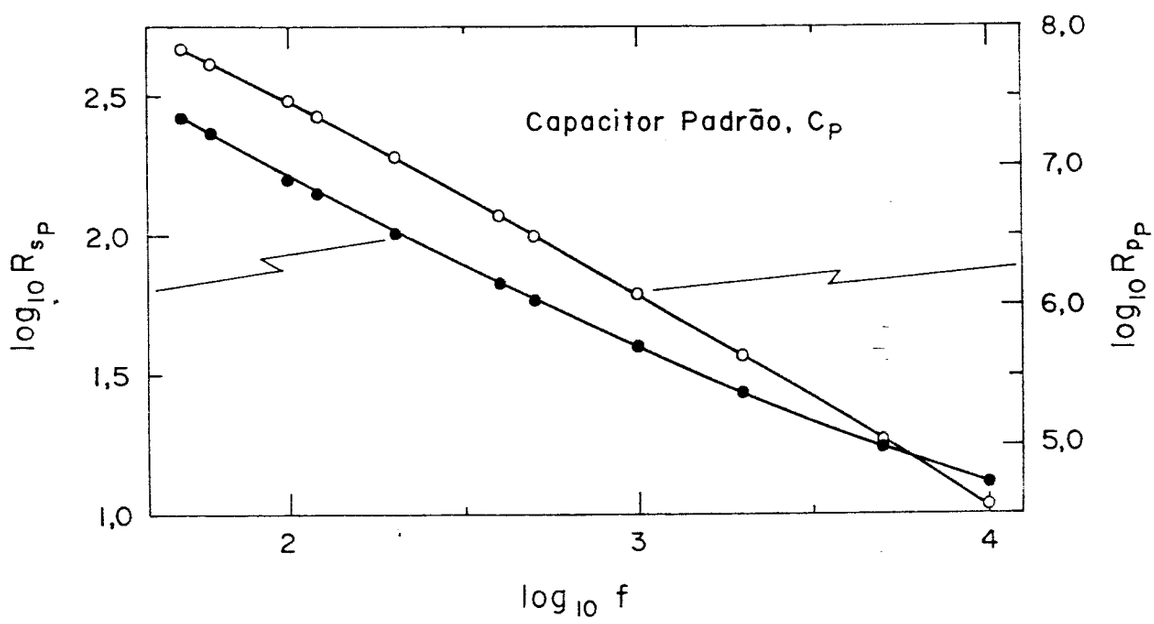

Figura A.6: log R_{S_P} e log R_{P_P} em função de log f para o capacitor padrão de poliester metalizado (C_P = 0,022 μF).

Extrapolando-se linearmente log R_{S_P} para baixas

frequências a partir dos resultados entre 50 Hz e 120 Hz, va - mos encontrar:

$$R_{s_P} = 4{,}458 \times 10^3 \times f^{-0{,}722} \quad (\Omega) \qquad \textbf{(A.6)}$$

No caso da extrapolação de log R_{p_P} empregando os resultados para as mesmas frequências, vamos ter:

$$R_{p_P} = 10{,}174 \times 10^9 \times f^{-1{,}275} \quad (\Omega) \qquad \textbf{(A.7)}$$

Notamos que a impedância de Z_P pode ser calculada por qualquer uma das equações abaixo, sem que haja qualquer alteração significativa do resultado:

$$Z_P = (\omega C_P)^{-1}$$

$$Z_{S_P} = (1 + (\omega R_{S_P} C_P)^2)^{1/2}/\omega C_P$$

$$Z_{p_P} = R_{p_P}/(1 + \omega R_{p_P} C_P)^2)1/2$$

onde C_P, R_{S_P} e R_{p_P} são obtidos a partir das equações (A.5), (A.6) e (A.7), respectivamente. Assim, é justificável empregar - se apenas a primeira das equações para Z_P a fim de se calcular a corrente que temos no eletrômetro, como descrito na seção 4.1.c.

APÊNDICE III. O PROGRAMA PARA O COMPUTADOR

O programa introduzido no computador PDP11/45 está descrito detalhadamente na referência 45. Vamos aqui descrever algumas de suas características mais importantes para melhor compreender os resultados que são recebidos no terminal de vídeo.

A.3.1 - Frequência - FRQ

Ao solicitarmos uma coleta para uma determinada frequência, o programa escolherá uma frequência que irá satisfazer a equação.

$$F = \frac{1\ \text{MHz}}{512} \times \frac{1}{D} \qquad \text{(A.8)}$$

onde 1 MHz é a frequência do oscilador de quartzo, 512 é o número de pulsos para formar um período completo na saída do oscilador de ultra-baixas frequências e D é a divisão destes 512 pulsos a ser efetuada pelo divisor programável. Além disso, o valor de D deve ser inteiro positivo. Assim, nem sempre teremos uma frequência exatamente como se deseja. Como exemplo, suponhamos que queiramos uma frequência de 10,0 Hz. Da equação (A.8), vamos ter que D = 195,31. Mas como a divisão realizada pelo divisor programável será D = 195, a frequência da senóide será

FREQ: 10,0160 Hz.

No caso de uma varredura automática na frequência, são feitas coletas para frequências a intervalos iguais numa escala logarítmica. A equação que determina as frequências nas quais são feitas as coletas é:

$$\log_{10} f_{i+1} = \log_{10} f_i - \frac{\log_{10} f_{max} - \log_{10} f_{min}}{N - 1}$$

onde i varia entre 1 e (N-1), sendo N o número de frequências em que ocorrem as coletas. Para i = 1, temos $f_1 = f_{max}$. O valor exato da frequência da senóide a ser gerada obedecerá a equação (A.8).

Portanto, antes de cada coleta usando-se a varredura automática, introduzimos no programa, através do terminal de vídeo, as frequências máxima e mínima, o número de frequências em que deverá ser feitas as coletas e o número de medidas a ser realizada para cada uma das frequências do intervalo escolhido.

A.3.2 - Amplitude - AMPL

A amplitude do sinal defasado é calculada pelo método dos coeficientes de Fourier, e são empregados os dados da digitalização de dois períodos defasados consecutivos; DAT1(J) e DAT2 (J), como mostrado na Figura A.7. J é um número inteiro qúe

varia de 1 até ISAMPL = 127. Isto significa que cada período de senóide defasada édigitalizada em 127 pontos.

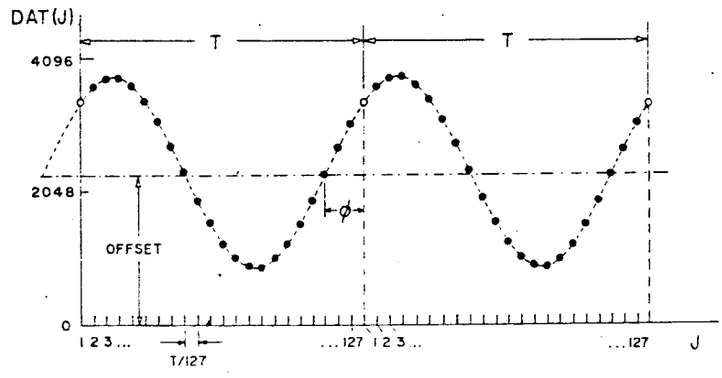

Figura A.7: Digitalização de dois períodos consecutivos do sinal com uma defasagem φ em relação ao sinal do oscilador ULF. Para o primeiro período temos DAT1(J) e para o segundo, DAT2(J).

Para cada valor de J é feita uma média aritmética de DAT1(J) e DAT2(J):

$$DAT3(J) = \frac{DAT1(J) + DAT2(J)}{2} \qquad \textbf{(A.9)}$$

Em geral, um sinal periódico qualquer pode ser representado pela série:

$$f(t) = C_0 + C_1 sen(\omega_o t + \emptyset_1) + C_2 sen(2\omega_o t + \emptyset_2) + \ldots \qquad \textbf{(A.10)}$$

Desenvolvendo as funções trigonométricas, resulta a série:

$$f(t) = C_0 + C_1 sen(\omega_o t)\cos \emptyset_1 + C_1 \cos(\omega_o t) sen\, \emptyset_1 + \qquad \textbf{(A.11)}$$

$$+ C_2 sen(2\omega_o t) \cos \emptyset_2 + C_2 \cos(2\omega_o t) sen\, \emptyset_2 + \ldots$$

Definem-se então as novas constantes:

$$a_0 = 2\ C_o \qquad \textbf{(A.12.a)}$$

$$a_k = C_k \text{ sen } \emptyset_k \qquad \textbf{(A.12.b)}$$

$$b_k = c_k \cos \emptyset_k \qquad \textbf{(A.12.c)}$$

com k = 1,2,... n. Podemos então reescrever (A.11):

$$f(t) = \frac{a_0}{2} + \sum_{k=1}^{n} \left[a_k \cos(k\omega_o t) + b_k \text{sen}(k\omega_o t)\right]$$

que é a forma geral de uma série trigonométrica de Fourier. Os coeficientes desta série são determinados através das seguintes expressões:

$$a_0 = \frac{2}{T} \int_o^T f(t)dt \qquad \textbf{(A.13.a)}$$

$$a_k = \frac{2}{T} \int_o^T f(t) \cos(k\omega_o t) \qquad \textbf{(A.13.b)}$$

$$b_k = \frac{2}{T} \int_o^T f(t) \text{ sen}(k\omega_o t) \qquad \textbf{(A.13.c)}$$

No caso das nossas medidas experimentais, temos apenas a frequência fundamental (k = 1).E como obtemos valores discretos de f(t) = DAT3(J), as integrais (A.13) podem ser transformadas em somatórias:

$$a_0 = \frac{2}{ISAMPL} \sum_{J=1}^{ISAMPL} DAT3(J) \qquad \textbf{(A.14.a)}$$

$$a_1 = \frac{2}{ISAMPL} \sum_{J=1}^{ISAMPL} DAT3(J) \cos\left[\frac{2\pi}{ISAMPL}(J-1)\right] \qquad \textbf{(A.14.b)}$$

$$b_1 = \frac{2}{ISAMPL} \sum_{J=1}^{ISAMPL} DAT3(J) \operatorname{sen}\left[\frac{2\pi}{ISAMPL}(J-1)\right] \qquad \textbf{(A.14.c)}$$

Elevando-se (A.12.b) e (A.12.c) ao quadrado e somando-se (para a frequência fundamental onde k = 1) temos o coeficiente

$$C_1 = \sqrt{a_1^2 + b_1^2} = AMPL2 \qquad \textbf{(A.15)}$$

que também é a amplitude da senóide defasada da Figura A.7. Entretanto, o computador nos fornece um valor percentual de C_1, levando em consideração que a máxima amplitude para conversão digital/analógica é 2048 (= CONST.). Este valor será:

$$AMPL = \frac{C_1}{CONST} \times 100 \text{ (\% de fundo de escala)} \qquad \textbf{(A.16)}$$

A relação entre a amplitude da tensão de entrada no conversor A/D do circuito da ponte ULF e o valor de AMPL definido pela equação (A.16) está discutida na seção 4.1.b).

A.3.3 - Fase - FASE

A diferença de fase entre a tensão na saída do gerador da ponte ULF e a tensão na entrada do conversor analógico/digital também é calculada por análise de Fourier.

Dividindo-se a equação (A.12.b) pela equação (A.12.c), temos:

$$\frac{a_k}{b_k} = \frac{C_k \text{ sen } \emptyset_k}{C_k \text{ cos } \emptyset_k} = \text{tg } \emptyset_k$$

Para a frequência fundamental, k = 1:

$$\text{tg } \emptyset_1 = \frac{a_1}{b_1}$$

onde a_1 e b_1 são determinados através das relações (A.14.b) e (A.14.c), respectivamente. A diferença de fase é então:

$$\text{FASE} = \emptyset_1 = \text{arc tg } \frac{a_1}{b_1} \qquad \text{(A.17)}$$

que é o valor fornecido ao terminal de vídeo pelo computador.

A.3.4 - Desvio dos Dados - DEVDAT

Através da digitalização de dois períodos consecutivos, é possível determinar-se a reprodutividade da medida efe

tuada.

É feita uma compração de dois conjuntos de dados DAT1(J) e DAT2(J), a qual é normalizada com relação à amplitude da senóide digitalizada.

O cálculo realizado pelo computador segue a equação

$$DEVDAT=\left[\frac{1}{ISAMPL \times (AMPL\ 1)^2}\sum_{J=1}^{ISAMPL}(DAT1(J)-DAT2(J))^2\right]^{1/2} \times 100 \quad \textbf{(A.18)}$$

onde ISAMPL = 127 e AMPL1 é a amplitude da senóide digitalizada calculada a partir da definição do valor efetivo de uma tensão senodal com período T.

O valor calculado através da equação (A.18) é importante na interpretação da precisão de uma medida.

O programa de ULF automaticamente rejeita medidas que tenham o DEVDAT maior que 1%. Uma maneira de obtermos um valor de DEVDAT aceitável (menor que 1%) é aumentando a amplitude da senóide que será digitalizada.

Nos casos em que tivermos valores de DEVDAT maior que 1%, mesmo com um valor elevado da amplitude AMPL1, é possível que se tenha os seguintes problemas na senóide digitalizada:

- possui muito ruído;
- "drift"
- o sinal ainda não entrou em regime (ocorrência de transientes)

A.3.5 - Desvio da Senóide - DEVSIN

Neste ponto é feita uma comparação entre a senóide digitalizada na forma da equação (A.9) e uma senóide ideal. A equação é:

$$DEVSIN = \left[\frac{1}{ISAMPL} \sum_{J=1}^{ISAMPL} (TEMP1 - DAT(J))^2 \right]^{1/2} \times 100\% \qquad \textbf{(A.19)}$$

onde TEMP1 é uma normalização dos DAT3(J) em relação à amplitude calculada pela equação (A.15):

$$TEMP1 = \frac{DAT3(J) - OFFSET}{AMPL2} ,$$

com OFFSET sendo a componente contínua das senóides digitalizadas (detalhadamente discutida na secção A.3.7). E a senóide ideal é construída através da expressão;

$$DAT(J) = sen \left[\frac{2\pi}{ISAMPL} (J-1) + \emptyset_1 \right]$$

onde $\emptyset_1$ é a defasagem dada pela equação (A.17).

A.3.6 - Distorção Harmônica - DIST

A distorção harmônica é o resultado da produção de sinais harmônicos, e sua medida é definida como uma relação

porcentual entre as amplitudes dos harmônicos e do fundamental. Segundo os coeficientes da série (A.10), tem-se:

$$\% \text{ distorção} = \left[\frac{1}{C_1^2} \sum_{k=2}^{\infty} C_k^2 \right]^{1/2} \times 100 \qquad \textbf{(A.20)}$$

No programa é calculada a amplitude do sinal fundamental, C_1 = AMPL2, empregando coeficientes de Fourier (secção A.3.2). Da definição de tensão efetiva, o programa calcula a amplitude da senóide AMPL1 que inclui o fundamental e os harmônicos; C_1, C_2, C_3,... C_∞ . Na somatória de (A.20) está excluída a amplitude do fundamental, C_1. Pode-se assim calcular os harmônicos:

$$\sum_{k=2}^{\infty} C_k^2 = \left(\sum_{k=1}^{\infty} C_k^2 \right) - C_1^2 = (\text{AMPL1})^2 - C_1^2$$

Portanto, como C_1 = AMPL2, a distorção é calculada segundo a equação:

$$\text{DIST} = \sqrt{\frac{(\text{AMPL1})^2 - (\text{AMPL2})^2}{(\text{AMPL2})^2}} \times 100$$

A.3.7 - Offset - OFFSET

A componente contínua da tensão de uma senóide defasada é denominada offset, como mostrado na Figura A.7. O primeiro cálculo para este offset realizado pelo computador é:

$$OFFS = \frac{1}{ISAMPL} \sum_{J} \left(\frac{DAT1(J) + DAT2(J)}{2} \right)$$

O valor calculado por esta equação estará entre 0 (zero) e 4096. Entretanto, o valor fornecido no terminal de vídeo é baseado no cálculo segundo a equação:

$$OFFSET = 50 - \frac{OFFS \times 50}{CONST}$$

que é um valor percentual em relação à metade do valor máximo de conversão analógico/digital $\frac{4096}{2} = CONST = 2048$.

Observando-se o valor do OFFSET no terminal de vídeo, podemos ter uma idéia da "localização" da senóide relativamente ao valor CONST. Ou se o OFFSET está variando, temos uma indicação de "drift" do sinal.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SUGISAKI, M. et al - Bull. Chem. Soc. Japan, 41, 1747 (1968).

2. MERTZ, B. & LOIDL, A. - J. Phys. C, 18, 2843 (1985).

3. HAUSSÜHL, S. - Solid State Commun. 13, 147 (1973).

4. HAUSSÜHL, S. et al - Acta Cryst. A, 33, 847 (1977).

5. FEILE, R.; LOIDL, A.; KNORR, K. - Phys. Rev. B, 26, 6875 (1982).

6. BOISSIER, M. et al - J. Physique, 1437 (1980).

7. DURAND, D. et al - Phys. Rev. B, 22, 4005 (1980).

8. SCAVARDA DO CARMO, L.C. et al - Phys. Rev. B, 23, 3186 (1981).

9. ROWE, J.M.; rush, J.J.; SUSMAN, S. - Phys. Rev. B, 28, 3506 (1983).

10. ROWE, J.M.; RUSH, J.J., PRINCE, E. - J. Che,. Phys. 66, 5147 (1977).

11. ROWE, J.M. & SUSMAN, S. - Phys. Rev. B, 29, 4727 (1984).

12. LOIDL, A. et al - Phys. Rev. B, 29, 6052 (1984).

13. LOIDL, A. et al - Solid State Commun. 54, 367 (1985).

14. STOKES, H.T.; CASE, T.A.; AILION, D.C. - Phys. Rev. Lett. 47, 268 (1981).

15. BUCHHEIT, W. et al - Solid State Commun. 38, 665 (1981).

16. BHATTACHARYA, S. et al - Phys. Rev. Lett. 48, 1267 (1982).

17. KNORR, K. & LOIDL, A. - Z. Phys. B, 46, 216 (1982)

18. LÜTY, K. & ORTIZ-LOPEZ, J. - Phys. Rev. Lett. 50, 1289 (1983).

19. MOY, D.; DOBBS , J.N.; ANDERSON, A.C. - Phys. Rev. B, 29, 2160 (1984).

20. DE YOREO, J.J. et al - Phys. Rev. Lett. 51, 1050 (1983).

21. DIAZ-GONGORA, A. & LÜTY, F. - Phys. Status Sol. B, 86, 127 (1978).

22. KNORR, K. & LOIDL, A. - Phys. Rev. B, 31, 5387 (1985).

23. KOILER, B. et al - Phys. Rev. B, 29, 3586 (1984).

24. GASH, P. & LÜTY, F. - (a ser publicado).

25. ANDERSON, A.; GASH, P.; LÜTY, F. - Phys. Stat. Sol. B, 105, 315 (1981).

26. PIRC, R. & VILFAN, I. - Solid State Commun. 39, 181 (1981).

27. STOKES, H.T. & HATCH, D.M. - Phys. Rev. B, 30, 3845 (1984).

28. BEYELER, H.U. - Phys. Rev. 8, 11, 3078 (1975).

29. VERMA, A.L. - J. Phys. C, 13, 2009 (1980).

30. DEVONSHIRE, A.F. - Proc. Royal Soc. London A, 153, 601 (1936).

31. LÜTY, F. - J. Physique Coloque, C9, 9-49 (1973).

32. DICK, B.G. - Phys. Stat. Sol. 29, 587 (1968).

33. ORTIZ-LOPEZ, J. - Dieletric studies on the dipolar reorientation, collective ordering and spin-glass behavior of pure and mixed alkali-cyanides. Tese de doutoramento, University of Utah , 1983.

34. LÜTY, F. - Proceedings of the International Conference on Defects in Insulating Crystals, Riga. Edited by Juchkervich Svarts, K.K. Springer-Verlag, 1981, p. 69.

35. MYDOSH, J.A. - Proceedings of the Annual Conference on Magnetism and Magnetic Materials, 20, S. Francisco. 1974. p. 131.

36. MYDOSH, J.A. - J. Mag. Magn. Mat. 7, 237 (1978).

37. FISCHER, B. & Klein, M.W. - Phys. Rev. Lett. 43, 289 (1979).

38. IHM, J. - Phys. Rev. B, 31, 1674 (1985).

39. FRÖHLICH, H. - Theory of dielectrics: constant and dielectric loss. 2 ed. Clarendon Press, 1968.

40. BÖTTCHER, C.J.F. - Theory of electric polarization. Elsevier, 1952.

41. DANNIEL, V.V. - Dielectric Relaxation. Academic Press. 1967.

42. COLE, K.S. & COLE, R.H. - J. Chem. Phys. 9, 341 (1941).

43. DAVIDSON, D.W. & COLE, R.H. - J. Chem. Phys. 19, 1484 (1951).

44. HAVRILIAK, S. & NEGAMI , S. - J. Poly. Sci. C, 14, 99 (1966).

45. SLAETS, J. - Novo método para medida da permitividade complexa em ultra-baixas frequências. Tese de doutoramento, IFQSC-DFCM, 1979.

46. BEAUMONT, J.H. & JACOBS, P.W.M. - J. Phys. Chem. Sol. 28, 657 (1967).

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Aperfeiçoamento do eletrômetro empregado neste trabalho.

- Projeto e construção de uma ponte digital para medidas dielétricas a partir de frequências maiores que 40 Hz, bem como um microcomputador apropriado.

- Medidas dielétricas em cristais mixtos de $(KBr)_{1-x}$ $(KCN)_x$ na região de ultra-baixas frequências.