

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

PONTE DE ULTRA BAIXA FREQUÊNCIA PARA
MEDIDAS DIELÉTRICAS: APLICAÇÕES A E-
LETRETOS



JAN SLAETS

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

Orientador:

Sergio Mascarenhas Oliveira

DEPARTAMENTO DE FÍSICA E CIÊNCIA DOS
MATERIAIS

São Carlos

- 1 9 7 6 -

ÍNDICE

CONTRIBUIÇÕES DA PRESENTE DISSERTAÇÃO.....	I
RESUMO.....	II
ABSTRACT.....	III
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Correntes Termo-Estimuladas.....	3
1.2 Medidas com Pontes.....	4
1.3 Medidas de Fase.....	6
2. PERDAS DIELÉTRICAS E TEMPO DE RELAXAÇÃO.....	8
2.1 Equações de Debye.....	8
2.2 Determinação da permitividade complexa.....	10
3. RELAÇÃO ENTRE T.S.D e ϵ''	13
3.1 Discussão da aproximação.....	16
4. MEDIDAS DE PERMITIVIDADE A UBF COM MEDIDOR DE FASE.....	18
4.1 Conjunto experimental para medidas de permitividade complexa a UBF com um detetor de fase.....	18
4.2 Medidor de fase.....	19
4.3 Oscilador a UBF.....	23
5. CIRCUITOS ELETRÔNICOS.....	25
5.1 Circuito A (contadores-memórias-mostradores).....	25
5.2 Circuito de controle digital.....	25
5.2.1 Oscilador de quartzo.....	25
5.2.2 Conjunto de divisores.....	27
5.2.3 Gerador estável.....	27
5.2.4 Gerador de sinais lógicos para o circuito A...	28
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS:.....	34
7. BIBLIOGRAFIA:.....	35
8. APÊNDICE: listagem do programa em Fortran IV utilizado na discussão da aproximação.	

AGRADEÇO

- Ao Prof. Sergio Mascarenhas Oliveira pela orientação e estímulo que nos ofereceu durante a realização deste trabalho;
- Ao Sr. José Roberto Ferro pela assistência técnica na realização prática da aparelhagem;
- Aos colegas que tomaram contato com este trabalho e com quem man tivemos proveitosas discussões.

Este trabalho foi realizado graças à colaboração da FAPESP, CNPq, FINEP, Projeto BID-SÃO CARLOS e Contrato NSF-CNPq (Harward - São Carlos).

CONTRIBUIÇÕES DA PRESENTE DISSERTAÇÃO

- 1) Introdução de um novo modelo de ponte para medidas de relaxação dielétrica a ultra baixas frequências (U.B.F.) no intervalo de 10^{-3} Hz até 10 Hz baseada em medidas de diferença de fase.
- 2) Montagem e análise experimental da ponte a U.B.F. e seus principais problemas em particular o oscilador de U.B.F., medidas de fase e a influência das características do eletrômetro no circuito de medida.
- 3) Correção numérica a expressão integral dado por Van Turnhout correlacionando medidas de relaxação dielétrica a U.B.F. com correntes termo-estimuladas de eletretos: foi encontrada uma significativa correção para valores de energia de ativação menor que 0.5eV, de grande importância na prática.

II

RESUMO

- Analisa-se no presente trabalho o problema das medidas de relaxação dielétrica a U.B.F. (Ultra Baixa Frequência).
- Propõe-se um modelo de ponte para tais medidas capaz de variar o intervalo 10^{-3} Hz-10Hz, baseada na medida de fase conforme a discussão original de Van Turnhout e colaboradores.
- Analisa-se também os principais problemas experimentais com tal equipamento de U.B.F. e descreve-se a sua construção e funcionamento.
- Analisa-se também o modelo teórico de correlação entre medidas de U.B.F. e descarga de eletreto com correntes termo-estimuladas. Em particular calculamos uma correção para a expressão integral dado por Van Turnhout e colaboradores que leva em conta a influência da energia de ativação na correlação entre as duas técnicas. Tal conversão é significativa para valores da energia de ativação menor que 0,5eV e que ocorrem experimentalmente com frequência.

III
ABSTRACT

- In the present work we investigate the problem of U.L.F. (Ultra Low Frequency) dielectric relaxation. An experimental model is proposed for a bridge covering the range of 10^{-3} Hz-10Hz, based on phase shift measurements originally proposed by Van Turnhout and collaborators.
- We also analyze the main experimental problems with such U.L.F. measurements and describe its construction and performance.
- We have also investigated the theoretical correlation between U.L.F. dielectric relaxation and electret thermal stimulated currents.
- We calculate in particular, a correction for the integral expression given by Turnhout and collaborators that takes into account the value of the activation energy in the relation between the two techniques. The correction is important for values of the activation energy below 0,5eV, which occur frequently in dielectric relaxation processes.

1. INTRODUÇÃO

O estudo das propriedades dielétricas é uma das principais áreas de pesquisa neste Departamento, e vários trabalhos já foram publicados, tais como as dissertações de Mestrado de Vera B. Peixoto de Freitas "Estudos dos Dipolos {Impureza-Intersticial} em $\text{CaF}_2:\text{Ce}^{3+}$ " e Renê A. Moreno Alfaro "Fotocondutividade e Difusão de Excitons no Naftaleno" e as teses de doutoramento de N. Jannuzzi "Aplicação da Técnica de I.T.C. a Problemas de Física de Sólidos", Renê Robert "Vibrações Localizadas de Pares de H^-H^- , D^-D^- e H^-D^- em KCL, KBr, KI, RbCl e NaCl" e Milton S. de Campos "Propriedades Elétricas e Armazenamento de Polarização em Naftaleno Puro e Dopado" e nos trabalhos de S. Mascarenhas, J. of Rad. Effects, 4, 263 (1970).

Com o estudo de eletretos e bioeletretos (S. Mascarenhas, N.Y. Acad. Sci., 1975) a importância da determinação das perdas dielétricas em baixa e ultra baixa frequências se torna muito importante.

Assim várias técnicas se desenvolveram: Vaughan (1) menciona o "método de transiente" examinando a subida ou a queda de polarização, ligando ou desligando um campo fixo num dielétrico. Depois utiliza-se a transformada de Laplace para relacionar os efeitos de tempo (transiente) e de frequência na interpretação teórica.

Von Hippel (2) analisa estas medidas através de um ajustamento de curvas com o gráfico de "Field", mas a precisão obtida é muito baixa.

Vaughan (1) descreve a ponte de "Scheiber" para baixas frequências (0,009Hz até 200Hz) baseado nas idéias de "Weingarten", esquematizado na fig.(1.1), onde C_x e R_x representam a capacitância e a resistência da amostra e C_s , C_b , R_1 e R_2 são as variáveis para equilibrar a ponte.

Para frequências até 0,0001Hz Vaughan (1) cita a ponte de "Harris" (3), fig.(1.2). Este circuito soma a corrente através da amostra com os sinais (+e) e (-je), onde as amplitudes são ajustadas até obter uma corrente total igual a zero.

Um sistema similar foi construído para determinar os coeficientes piezoelétricos (Zimmerman (4)).

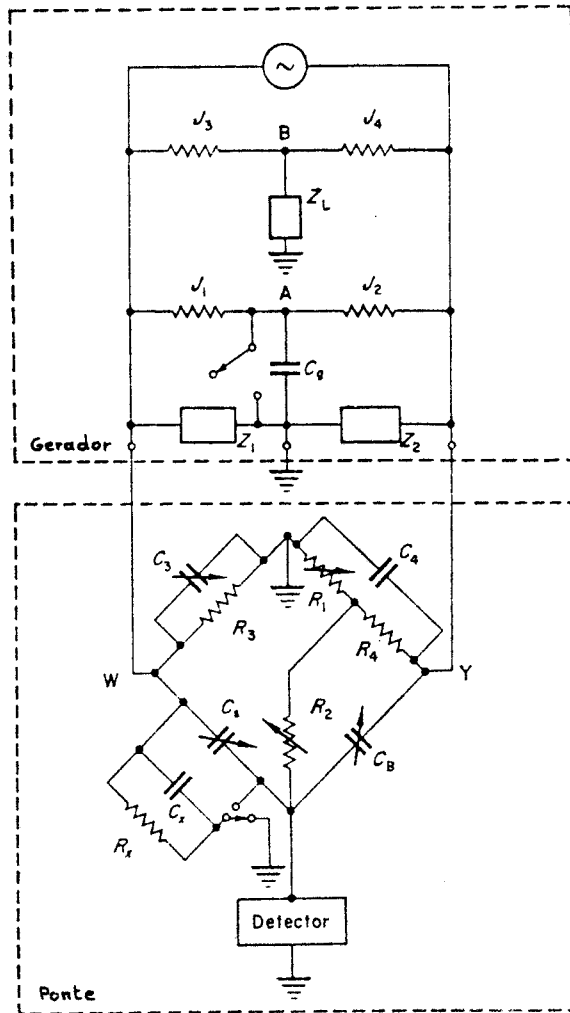


Fig.(1.1)-

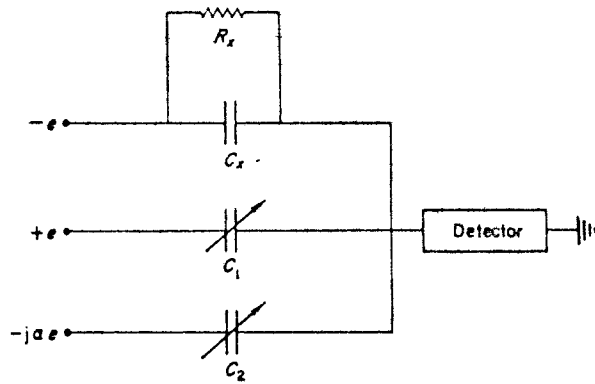


Fig.(1.2)-

Recentemente Yuzuru Husimi e Akiyoshi Wada (5) desenvolveram um novo método para determinar a permitividade complexa utilizando "ruído pseudoaleatório". Assim todas os componentes de frequências são obtidos simultaneamente. A função de transferência é obtida aplicando transformadas de Fourier. Para uma medida de 28msec. é obtida uma curva de dispersão de 71Hz até 36KHz.

Duas tabelas comparam as técnicas propostas por S.J. Wyard (6), fig.(1.3) com as atuais utilizadas neste laboratório, fig.(1.4).

Categories of measuring technique

Frequency range	d.c.-200 MHz	100 MHz—3 GHz	3 GHz—70 GHz	50 GHz upwards
Technique of measurement	Bridge methods	Coaxial lines	Waveguide techniques	Free space methods

Fig.(1.3)-

Corrente contínua	0,001Hz-20Hz	20Hz-100KHz
Termo Stimulated Discharge	Medidor de Fase	Ponte de Schering

Fig.(1.4)-

Observamos que para C.C. (corrente contínua) temos a técnica de T.S.D. (Thermo Stimulated Discharge), para medidas entre C.C. e 20Hz o medidor de fase, e para medidas entre 20Hz até 100KHz a ponte de Schering.

DESCRIÇÃO DESSAS TÉCNICAS

1.1- Correntes Termo-Estimuladas

Este método já foi utilizado em vários materiais, e pa-

ra referências gerais podem ser consultados os artigos de B.Gross in Electrets, ed.Baxter and Perlman, Ed.The Electrochem. Soc., Princeton, N.J., 1968, Van Turnhout, Thesis. Leyden, Central Lab. TNO, publicação 471 (1972) e de R.Fieschi in Electrets, ed.M.Perlman, The Elec.Soc.Press, Princeton, N.J., (1972), onde referências a outros trabalhos podem também ser encontradas.

A amostra colocado entre duas placas de um condensador é polarizada por um campo E a uma temperatura T_p , durante um tempo t_p normalmente mais longo que o tempo de relaxação nessa temperatura. Com o campo de polarização ligado, a amostra é resfriada rapidamente até a temperatura T_0 onde o tempo de relaxação τ é da ordem de horas ou mais.

Depois o campo é removido e a amostra é ligada na entrada de um eletrômetro.

A amostra é aquecida, normalmente com uma velocidade constante; o tempo de relaxação diminui e a corrente de despolarização é detetada por um eletrômetro.

Registrando esta corrente em função da temperatura obtemos a curva de T.S.D.

1.2- Medidas com pontes

O princípio de uma ponte de Schering é ilustrado na fig.(1.5)

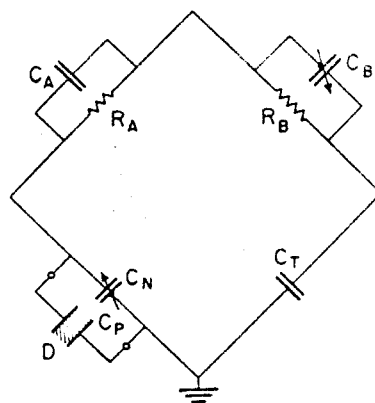


Fig.(1.5)-

Para medidas dielétricas os braços R_A e R_B são normal-

mente iguais. A ponte é equilibrada com o capacitor conhecido C_T . Para equilibrar a parte resistiva utilizamos um capacitor C_B em paralelo com R_B .

Maior precisão é obtida para capacitores pequenos, fazendo duas medidas com um capacitor padrão; uma com amostra em paralelo e uma sem a mesma. A capacidade da amostra é a diferença entre estes dois resultados $C_p = (C_N + C_p) - C_N$.

Medidas de alta precisão são feitas utilizando um transformador em lugar das resistências R_A e R_B , a fim de eliminar os efeitos de temperatura e de tensão que ocorrem nas resistências. Também é muito mais fácil fabricar transformadores de alta precisão do que resistências.

Colocando um seletor para escolha de enrolamentos em um braço da ponte (fig.(1.6)) podemos medir capacitâncias de 0,0001pF até 1.111,11μF.

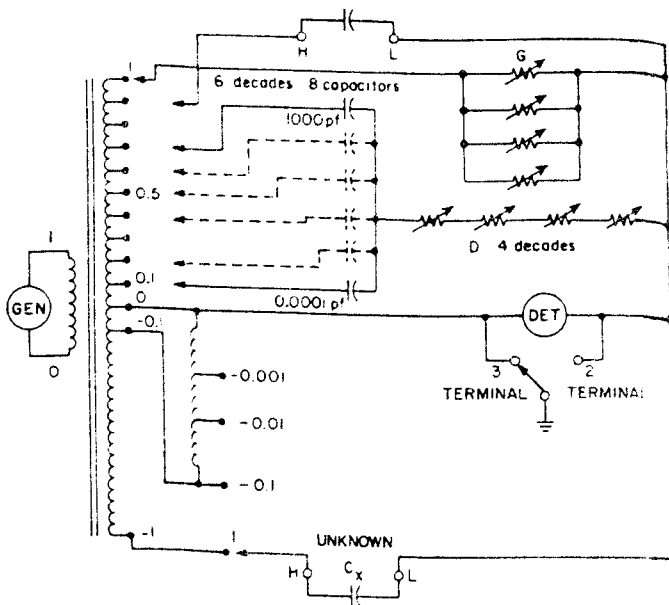


Fig.(1.6)-

No caso da ponte de General Radio tipo 1615 a precisão é ilustrada nas figuras (1.7) e (1.8).

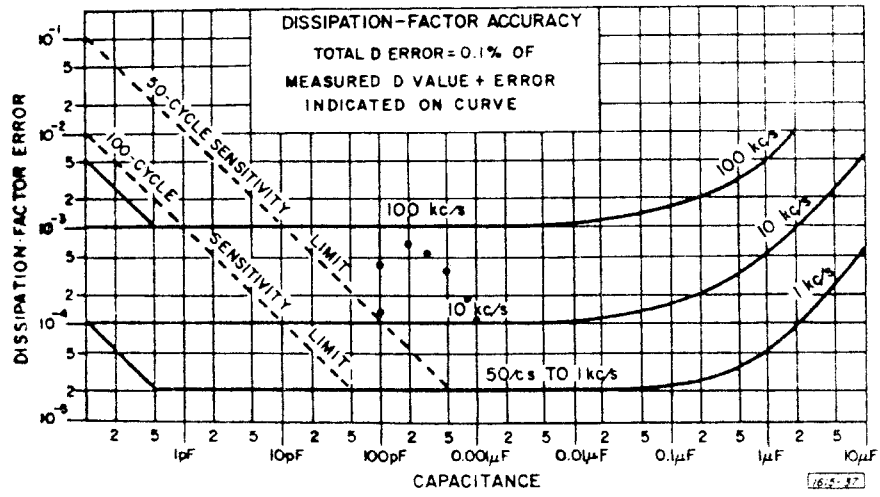


Fig.(1.7)-

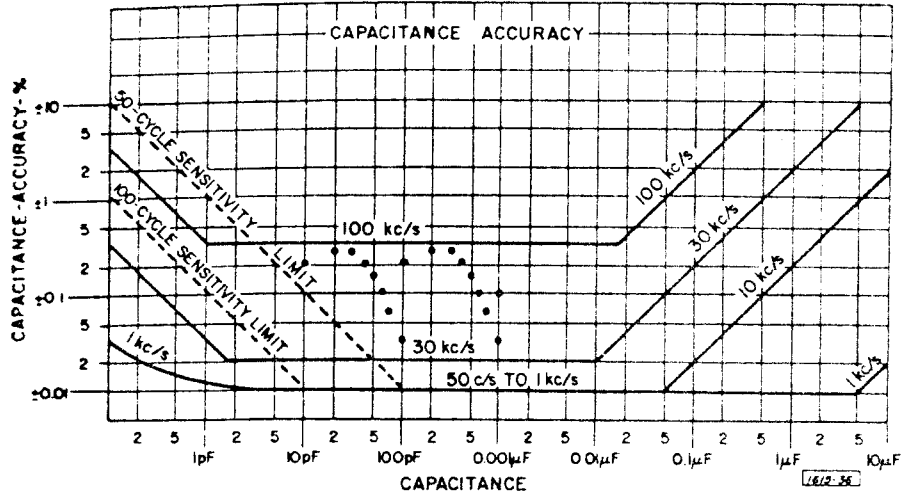


Fig.(1.8)-

1.3- Medidas de fase

A amostra \bar{e} colocada entre duas placas de um condensador e polarizada com um campo senoidal $E \sin \omega t$.

A corrente $I \sin(\omega t - \theta)$ \bar{e} medida atrav \bar{e} s de um eletr \bar{o} -metro que fornece o sinal amplificado para um medidor de fase. Este aparelho mede a fase θ ou o tempo de atraso R_a conforme o modo de uso.

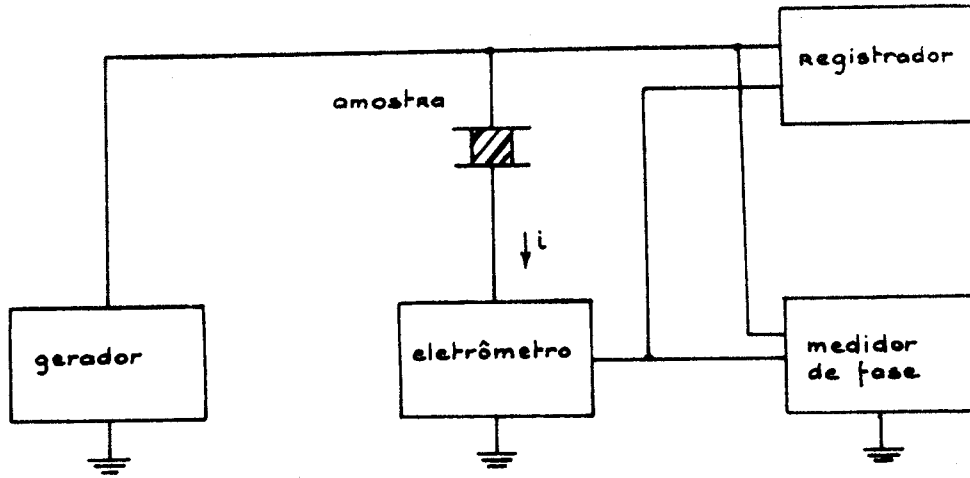


Fig.(1.9)-

Tendo-se a frequência, a fase e as amplitudes de tensão e de corrente, pode ser calculada a permitividade complexa.

Temos a vantagem utilizando esta técnica, de obter medi das dielétricas isotérmicas a Ultra Baixa Frequência (UBF), com mui to mais facilidade e velocidade do que medidas feitas com pontes.

No diagrama (fig.(1.10)) proposto por J.Van Turnhout é utilizado um medidor de tempo de atraso para determinar a fase.

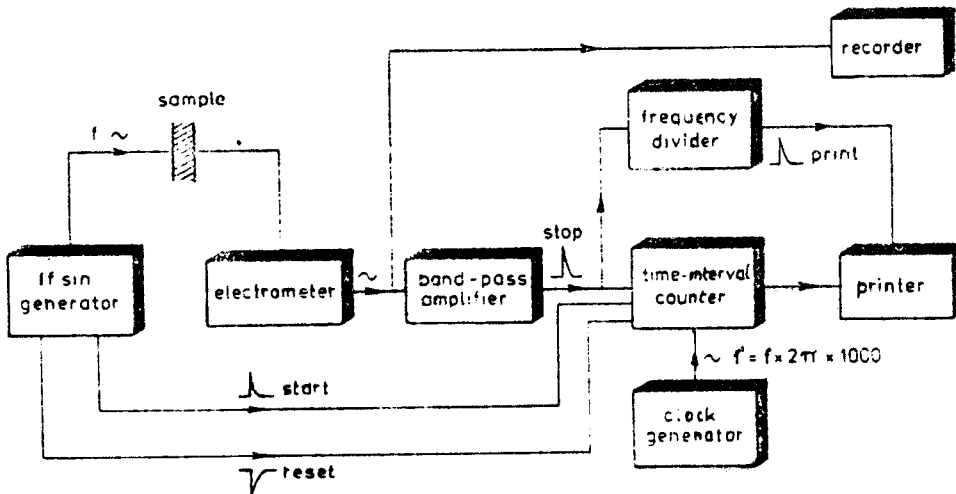


Fig.(1.10)-

2. PERDAS DIELÉTRICAS E TEMPO DE RELAXAÇÃO

2.1- Equações de Debye

Consideremos um dielétrico onde a polarização total P_s devido a um campo fixo está determinada por três contribuições:

$$P_s = P_e + P_a + P_d$$

onde:

- P_e = polarização eletrônica
- P_a = polarização atômica
- P_d = polarização dipolar

Colocando este dielétrico dentro de um campo fixo precisamos de um certo tempo para atingir o valor final de P_s . Nesta discussão assumimos que a contribuição de P_e e P_a são atingidas instantaneamente.

A polarização P_d , entretanto, pode demorar entre dias (anos, no caso de eletretos) e 10^{-12} segundos, dependendo da temperatura e as propriedades da substância.

Neste caso assumimos que o transiente pode ser descrito através de um tempo de relaxação τ . Seja P_{ds} a saturação de P_d para um campo E assim podemos escrever (sistema CGS eletrostático)

$$P_d = P_{ds}(1 - e^{-t/\tau})$$

onde τ é o tempo de relaxação.

Assim,

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

Definimos agora a constante dielétrica "instantânea" ϵ_∞

$$P_e + P_a = \frac{\epsilon_\infty - 1}{4\pi} E$$

$$P_{ds} = P_s - (P_e + P_a) = \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{4\pi} E \quad (2)$$

onde ϵ_s é a constante dielétrica "estática".
Substituindo (2) em (1), temos

$$\frac{dP_d}{dt} = \frac{1}{\tau} \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{4\pi} E - P_d \right) \quad (3)$$

No caso de um campo alternado, nós temos $E = E_0 e^{i\omega t}$ e a equação (3) se transforma em

$$\frac{dP_d}{dt} = \frac{1}{\tau} \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{4\pi} E_0 e^{i\omega t} - P_d \right)$$

Como solução obtemos

$$P_d(t) = C e^{-t/\tau} + \frac{1}{4\pi} \cdot \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} E_0 e^{i\omega t} \quad (4)$$

A polarização total em função do tempo t será

$$P = P_e + P_a + P_d(t)$$

Porém, sabemos que

$$D(t) = \epsilon^* E(t) = E(t) + 4\pi P(t)$$

onde D é o deslocamento elétrico, ϵ^* a constante dielétrica complexa definida como $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$.

Desprezando o termo transiente na equação (4) obtemos as equações de Debye:

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (5)$$

$$\epsilon''(\omega) = (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (6)$$

válidos para um sistema com um único tempo de relaxação.

Se admitimos uma distribuição contínua de tempos de relaxações sobre um intervalo finito ou infinito, podemos obter as equações de Debye generalizadas. (Ref. tese de René Robert (2))

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + (\epsilon_s - \epsilon_\infty) \int_0^\infty \frac{f(\tau)d\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$$

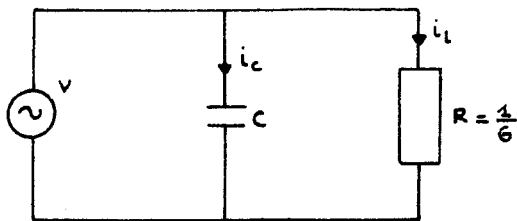
$$\epsilon''(\omega) = \epsilon_s - \epsilon_\infty \int_0^\infty \frac{\omega\tau f(\tau)d\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$$

onde $f(\tau)$ é a frequência relativa de ocorrência do tempo de relaxação.

2.2- Determinação da permitividade complexa

Existem várias representações ou circuitos equivalentes de um dielétrico (Von Hippel (7)) tentando aproximar as equações de Debye para ϵ' e ϵ'' em função da frequência. Mais para uma dada frequência, temperatura e campo podemos representar um dielétrico por um capacitor e uma resistência e, paralelo ou em série.

Analisando o circuito em paralelo fig.(2.1) com



$$v = v_0 e^{j\omega t} \quad (\text{gerador})$$

$$Q = C \cdot v_c \quad \text{onde}$$

Q = carga

C = capacitância

v_c = tensão no capacitor

Fig.(2.1)

A corrente i fornecida pela fonte se divide em duas partes: a par-

te i_c do capacitor e a parte i_r na resistência.

$$i_c = \frac{dQ}{dt} = j\omega C \cdot v_c = I_c e^{j(\omega t + \pi/2)}$$

$$i_r = \frac{v}{R} = vG = I_r e^{j\omega t}$$

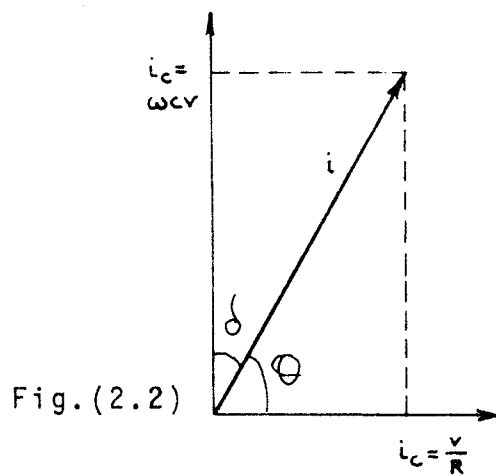
onde

$$G = \frac{1}{R}$$

a corrente total:

$$i = i_c + i_r = (j\omega C + G)v$$

Representando no plano complexo obtemos a fig.(2.2).



O fator de dissipação Δ ou $\text{tg}\delta$ está dado por:

$$\Delta = \text{tg}\delta = \frac{i_r}{i_c} = \frac{1}{\omega RC}$$

A permitividade ou constante dielétrica está relacionada com a capacitância C através da seguinte fórmula:

$$C = C_0 \frac{\epsilon'}{\epsilon_0} = C_0 x'$$

- onde:
- C_0 = capacitância geométrica (capacitância sem dielétrico, no vácuo)
 - ϵ' = permitividade do dielétrico
 - ϵ_0 = permitividade do vácuo
 - x' = constante dielétrica relativa

A permitividade complexa $\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ para o circuito equivalente da

fig.(2.1) pode ser escrita da seguinte forma:

$$I = (j\omega C + G)v = (j\omega\epsilon' + \omega\epsilon'') \frac{C_0}{\epsilon_0} v = j\omega C_0 x^* v \quad (7)$$

onde ϵ'' é chamado de "fator de perdas" e

$$\text{tg} \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

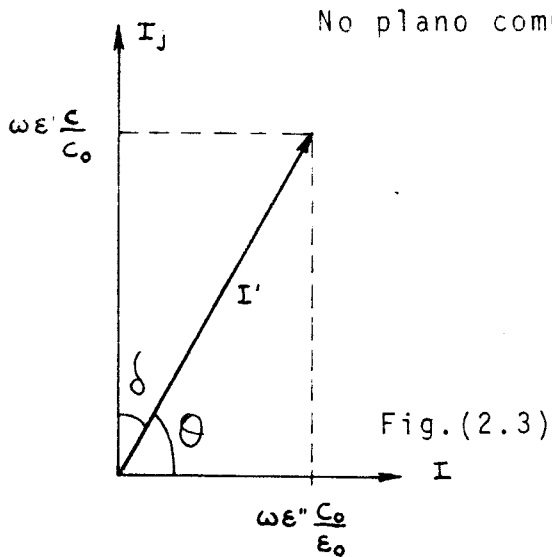
Dividindo a eq.(7) pela área do capacitor sabendo que $C_0 = A/d \epsilon_0$ e $E = v/d$

$$J = (j\omega\epsilon' - \omega\epsilon'')E = \epsilon''^* \frac{dE}{dt}$$

onde: J = densidade de corrente
 E = campo elétrico

Para representar a eq.(7) no plano complexo, separamos a parte real e a parte imaginária:

$$\begin{aligned} I' &= (j\omega\epsilon' + \omega\epsilon'') \frac{C_0}{\epsilon_0} v \\ &= j\omega\epsilon' \frac{C_0}{\epsilon_0} v + \omega\epsilon'' \frac{C_0}{\epsilon_0} v \end{aligned}$$



No plano complexo obtemos a fig.(2.3) onde $I_j = \cos\delta I = \omega\epsilon' C_0/\epsilon_0 v$ onde $\epsilon' = \epsilon_0/C_0 v \omega \cos\delta I$

$$\text{ou } \epsilon' = J/E\omega \cos\delta \quad (8)$$

A interpretação do plano complexo para a parte real nos fornece

$$\epsilon'' = J/E\epsilon \sin\delta \quad (9)$$

Com as expressões (8) e (9) definimos a permitividade complexa se conhecemos a frequência, tensão, corrente e a fase entre tensão e corrente aplicada ao dielétrico.

3. RELAÇÃO ENTRE T.S.D. E "

Um estudo comparativo entre os diferentes métodos experimentais sobre o fenômeno de relaxação dielétrica foi feito por René Robert (1), comprovando experimentalmente a equivalência das medidas obtidas como ponte de Schering, a técnica de T.S.D. e espectrofotometria ótica.

J. Van Turnhout (9) relaciona J com ϵ'' num dielétrico com uma polarização dipolar única da seguinte maneira:

No instante t podemos escrever

$$\frac{dP}{dt} = J = - \frac{P(t)}{\tau(t)} \quad (1)$$

onde P = polarização dipolar
 J = densidade de corrente
 τ = tempo de relaxação do dipolo, onde $\tau(T) = \tau_0 e^{-A/kT}$
(fórmula de Arrhenius)

onde A = energia de ativação
 k = constante de Boltzmann
 T = temperatura absoluta (Kelvin)

$$\frac{dP}{P} = - \int \frac{dt}{\tau}$$

$$\ln P = - \int \frac{dt}{\tau} + C^{st}$$

$$P = P_0 e^{- \int_0^t dt/\tau}$$

Obtemos em 2.1 a equação (2) transformada em M.K.S

$$P_0 = (\epsilon_s - \epsilon_\infty)E \quad (2)$$

onde

P_0 = polarização

E = campo

ϵ_s = constante dielétrica estática

ϵ_∞ = constante dielétrica para altas frequências

Substituindo a eq.(2) em (1)

$$\frac{J \cdot \tau}{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)E} = e^{-\int_0^t dt/\tau(t)} \quad (3)$$

em IIA(6) obtivemos as equações de Debye:

$$\frac{\epsilon''(\omega, T)}{\epsilon_s - \epsilon_\infty} = \frac{\omega \tau(T)}{1 + \omega^2 \tau^2(T)} \quad (4)$$

onde $\omega = 2\pi f$ como sendo f a frequência e ϵ'' é a parte real da constante dielétrica complexa.

Para relacionar ϵ'' com J ou a eq.(3) com a eq.(4) utilizamos a seguinte aproximação:

$$\int_0^t \frac{dt}{\tau(t)} = s \int_0^T \frac{dT}{\tau(T)} \cong s k T^2 / A \tau(T) \quad (5)$$

onde

s = tempo para elevar a temperatura em $1^\circ K$.

Esta equação é obtida da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} s \int_{T_0}^T \frac{dT}{\tau(t)} &= \frac{s}{\tau_0} \int_{T_0}^T \frac{dT}{e^{A/kT}} \\ &= \frac{s}{\tau_0} \int_{T_0}^T e^{-A/kT} dt \quad \text{substituindo } \mu = -A/kT \\ &= \frac{s}{\tau_0} \frac{A}{k} \int e^{-\mu} \frac{d\mu}{\mu^2} \end{aligned}$$

supondo que a variação de μ^2 é pequena comparada com $e^{-\mu}$ e colocando μ^2 em evidência, obtemos:

$$\begin{aligned} \int_0^t \frac{dt}{\tau(t)} &\cong \frac{s}{\tau_0} \frac{A}{k} \frac{1}{\mu^2} \int e^{-\mu} d\mu \\ &\cong \frac{s}{\tau_0} \frac{A}{k} \frac{k^2 T^2}{A^2} e^{-A/kT} \\ &\cong \frac{skT^2}{A\tau(T)} \end{aligned}$$

Relacionamos agora a eq.(3) com a eq.(4) para o caso bem conhecido quando ϵ'' é máximo, e temos

$$\omega\tau(T_m) = 1 \tag{6}$$

ou substituindo esta na eq.(4) temos:

$$\frac{\epsilon''(\omega, T_m)}{\epsilon_s - \epsilon_\infty} = \frac{1}{2} \tag{7}$$

Na eq.(3) quando J é máximo, isto é,

$$\frac{d\tau(T_m)}{dt} = -1 \tag{8}$$

ou usando esta equação e a eq.(3):

$$\frac{\tau(T_m)j(T_m)}{(\epsilon_s - \epsilon_\infty)} \cong \frac{1}{e} \tag{9}$$

Para um aquecimento linear e uma dependência T - τ conforme a fórmula de Arrhenius obtemos da equação (8):

$$\tau_m^2 = \frac{A\tau(T_m)}{sk} \quad (10)$$

ou

$$\left(\frac{A}{skT_m^2}\right)\tau(T_m) = 1 \quad (11)$$

Da eq.(7) e com a eq.(9), obtemos:

$$2\varepsilon''(\omega, T_m) = \frac{\tau(T_m)j(T_m)}{E} . e \quad (12)$$

Das eqs.(11) e (12), conseguimos

$$\varepsilon''(\omega, T_m)E = \frac{skT_m^2}{A} j(T_m).1,36$$

Comparando com a conversão "creep data" para "compliance data", temos as aproximações de Schwarzl $\varepsilon''E \cong 1,47 j(T)skT^2/A$

$$\omega(T_m) = 0,71 \frac{A}{skT_m^2}$$

3.2- Discussão da aproximação

Na dedução das fórmulas relacionando j com ε'' foi utilizada a seguinte aproximação:

$$\int_0^t \frac{dt}{\tau(T)} = s \int_{T_0}^T \frac{dT}{\tau(t)} \cong \frac{skT^2}{A\tau(T)}$$

onde se considera μ^2 independente da temperatura comparado com $e^{-\mu}$ onde

$$\mu = - \frac{A}{kT}$$

Calculando μ^2 para alguns valores de temperatura e de energias de ativação (tabela 3.1) concluímos que existe uma grande

TABELA 3.1

°C	μ^2			$e^{-\mu}$		
	0,1eV	0,4eV	1eV	0,1eV	0,4eV	1eV
0	18,5	297	1857	0,014	$3,3 \cdot 10^{-8}$	$1,9 \cdot 10^{-19}$
10	17,3	276	1728	0,016	$6,1 \cdot 10^{-8}$	$8,9 \cdot 10^{-19}$
20	16,1	258	1612	0,018	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$3,6 \cdot 10^{-18}$
30	15	241	1508	0,021	$1,8 \cdot 10^{-7}$	$1,4 \cdot 10^{-17}$
50	13,3	212	1327	0,026	$4,8 \cdot 10^{-7}$	$1,5 \cdot 10^{-16}$
80	11,1	178	1111	0,036	$1,6 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-15}$
120	9,0	143	896	0,050	$6,4 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-13}$

dependência de temperatura que não é desprezível com energias de ativação baixa, comparado com a variação de $e^{-\mu}$.

Para verificar melhor esta aproximação foi feito um programa para computador (apêndice anexo), comparando o valor da integral calculado numericamente com a fórmula simplificada ou

$$\int_{T_{\min}}^{T_{\max}} e^{-A/KT} dT \quad \text{com} \quad \frac{KT^2}{A} \cdot e^{-E/KT}$$

Estes cálculos foram feitos para várias faixas de temperatura e com várias energias de ativação.

Um resultado global é ilustrado na fig.3.2.

Podemos observar que para energias de ativação maiores que 1eV a aproximação é boa.

As duas curvas mostram que a influência na faixa de temperatura calculada é pequena.

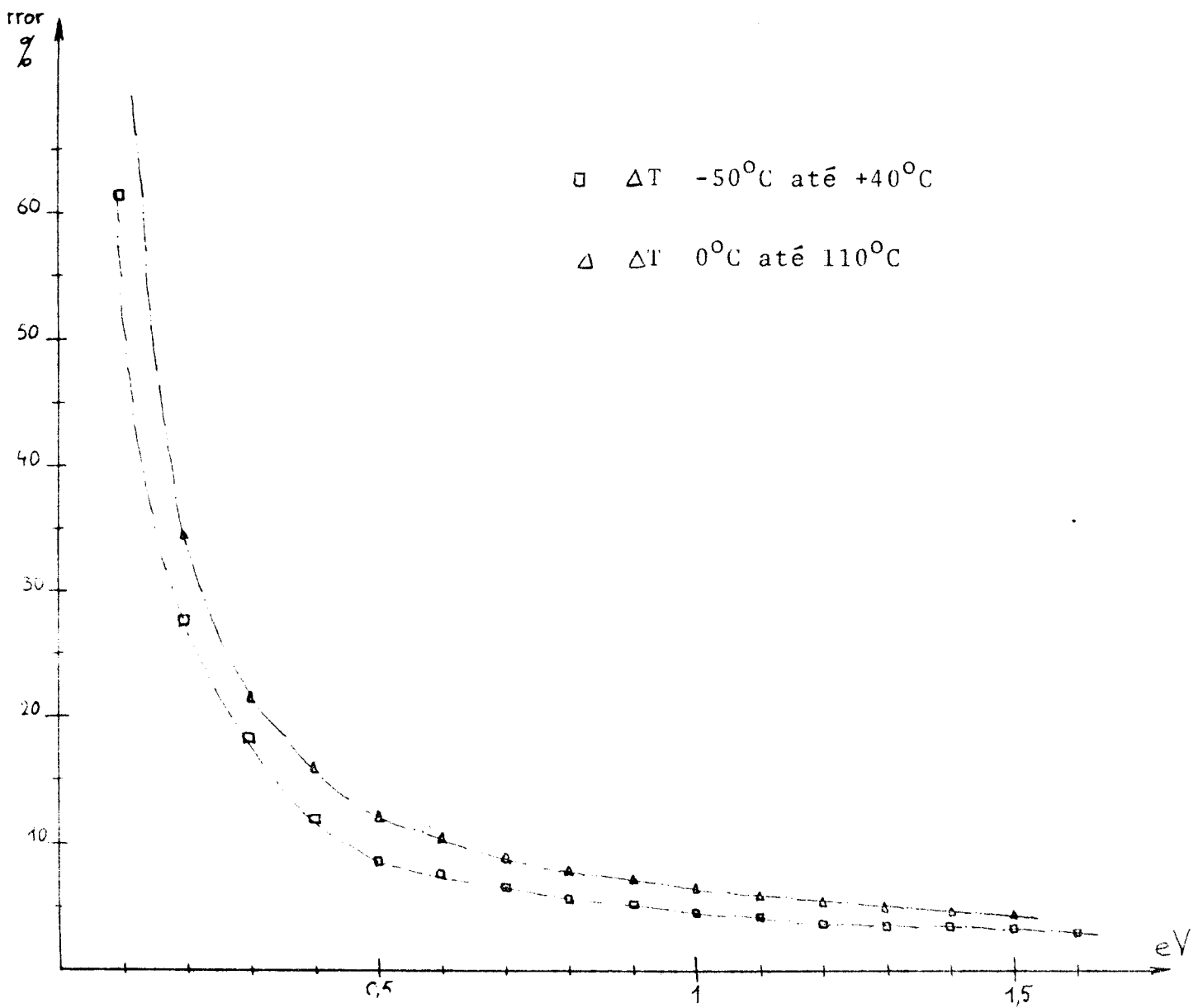


Fig.3.2

4. MEDIDAS DE PERMITIVIDADE A UBF COM MEDIDOR DE FASE

4.1- Conjunto experimental para medidas de permissividade a UBF com um detetor de fase

Como tñhamos visto na parte teōrica, precisamos para definir a permissividade complexa nos seguintes parâmetros:

- a fase entre a tensō e a corrente aplicada na amostra

- as amplitudes destes sinais
- e a temperatura da amostra

Isto é obtido conforme a configuração experimental vista na Fig.4.1.

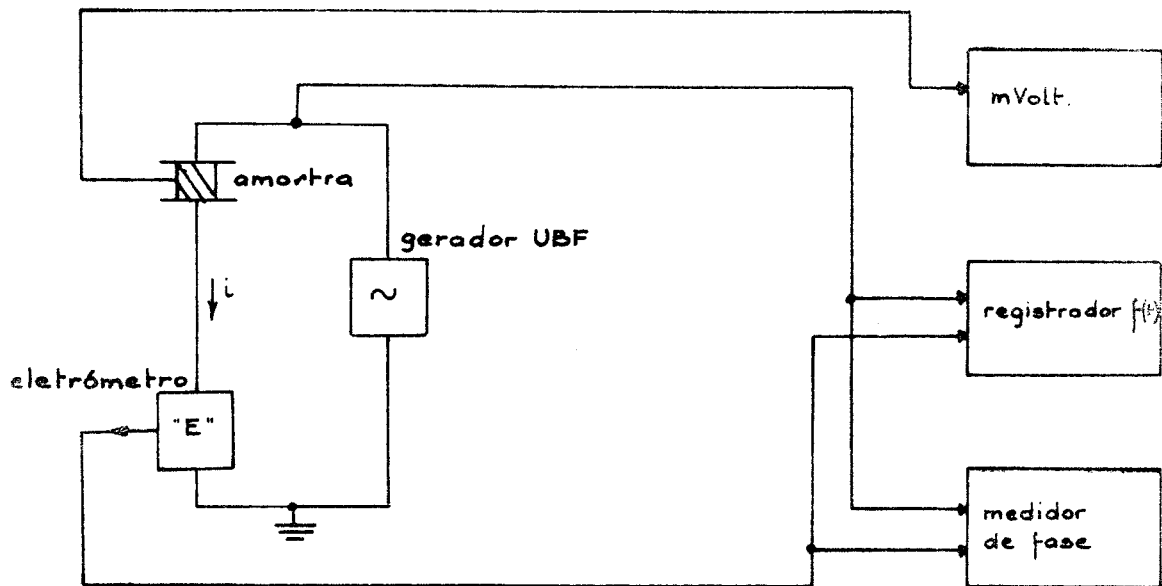


Fig.4.1

A tensão do gerador de UBF é aplicada na amostra. Um eletrômetro "E" em série serve para amplificar a corrente "i" através da amostra.

A saída do eletrômetro dá a corrente "i" amplificada e é colocada num canal do registrador, para determinar a amplitude.

Um segundo canal mede simultaneamente a amplitude da tensão senoidal aplicada na amostra.

O medidor de fase determina com alta precisão o atraso entre a corrente e a tensão medida pelo registrador.

Um milivoltímetro mede a tensão de um termopar colocado no criostato para determinar a temperatura da amostra.

4.2- Medidor de fase

Introdução

O princípio de um medidor de intervalo de tempo está esquematizado na Fig.4.2.

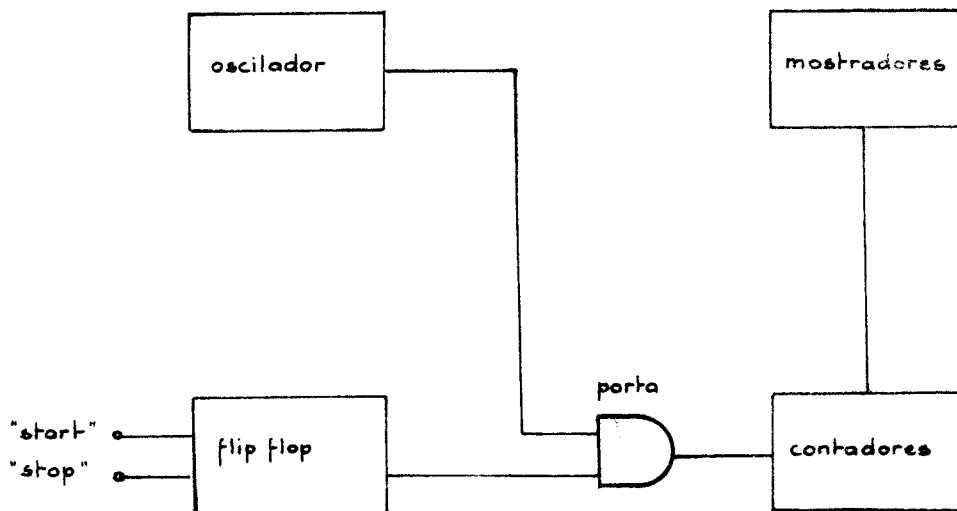


Fig.4.2

Um oscilador estável fornece uma onda quadrada de frequência conhecida. Este oscilador é ligado a um contador através de uma porta ("gate") que deixa ou não passar o sinal do oscilador.

Esta porta é comandada por um "set-reset" flip-flop, abrindo ou fechando a porta conforme o pulso "start" ou "stop".

O seguinte exemplo mostra como é utilizado o medidor de intervalo de tempo para determinar a defasagem entre duas ondas A e B (Fig.4.3).

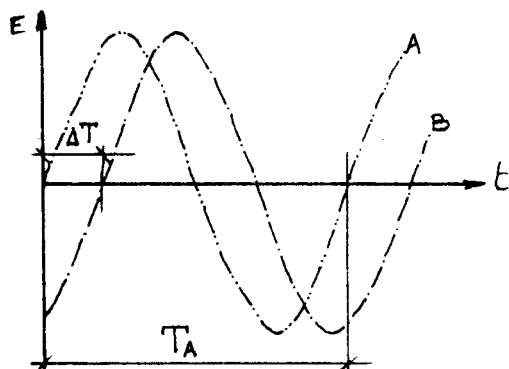


Fig.4.3

Supondo que a frequência do oscilador é 1KHz, a frequência das ondas A e B 0,05Hz e a contagem indicada no mostrador é 4000p/4sec. Calculamos:

O período das ondas A e B

$$T = \frac{1}{0,05\text{Hz}} = 20\text{sec.}$$

o tempo de atraso entre A e B

$$\Delta T = \frac{4000}{1\text{Khz}} = 4\text{sec.}$$

a diferença de fase entre A e B

$$\theta = \frac{360^{\circ} \times 4}{20} = 72^{\circ}$$

O diagrama de bloco do medidor de fase construído é o seguinte:

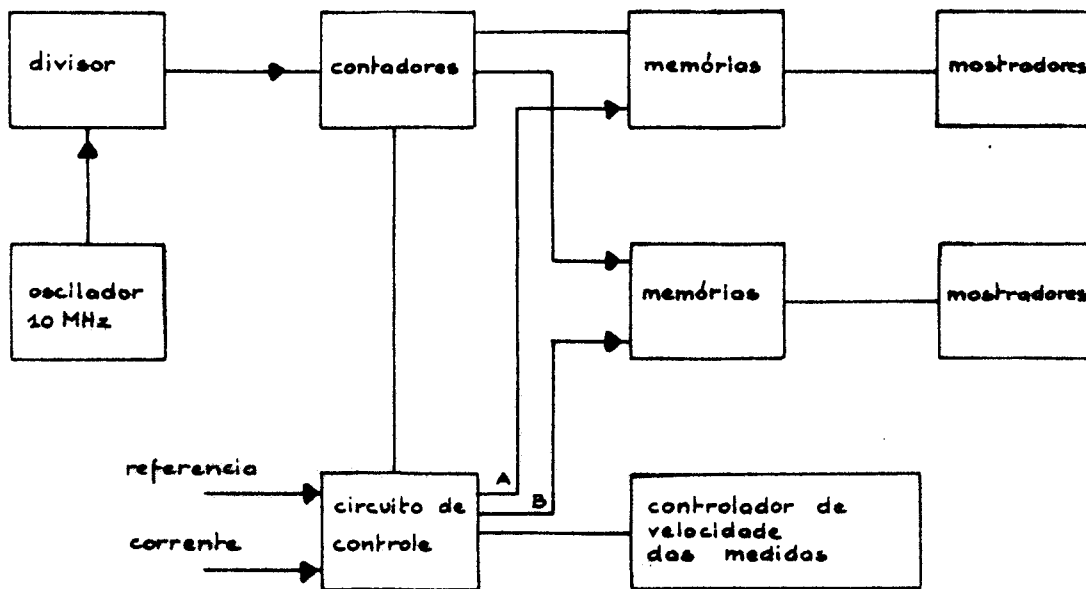


Fig.4.5

Como o medidor de fase vai ser alimentado em UBF, com período de até 16 minutos, é importante aproveitar cada período para determinar a fase e o período.

Para frequências mais altas, porém, precisamos suprimir leituras de fase e de período para poder anotar os valores, ou no caso de ser ligado num teletipo para perfuração dos dados em fita de papel, a velocidade de medidas deve ser menor que a velocidade de perfurações.

Esta tarefa é executada com o controlador de velocidade das medidas.

O contador é alimentado através de um gerador com cristal de quartzo, passando por um divisor para ajuste de frequência conforme o período do gerador de UBF, conseguindo-se assim uma precisão de leitura igual para todas as escalas.

A contagem do contador é transferida para memórias e mostradores, uma para o período, e uma para o tempo de atraso, nos instantes definidos para o circuito de controle conforme as ondas de entrada.

Depois de cada medida completa (período e tempo de atraso) o contador é zerado pelo circuito de controle. Depois de receber o comando de "permissão" do controlador de velocidade recomeça um novo ciclo.

4.3- Oscilador de UBF

Introdução

Temos basicamente dois tipos de osciladores, de tipo harmônico ou de relaxação.

Os osciladores harmônicos geram praticamente ondas senoidais, mas precisam normalmente indutores ou um número grande de componentes de precisão. Exemplos típicos destes circuitos são Hartley, Colpitts, ponte de Wien e osciladores de duplo T.

Exemplos de osciladores de relaxação são multivibradores e osciladores bloqueantes. Estes osciladores fornecem geralmente três tipos de ondas: rampas exponenciais, rampas lineares ou ondas quadradas e pulsos.

As grandes vantagens dos osciladores de relaxação são:

- a possibilidade de utilizar somente um condensador com fontes de corrente para determinar o período da onda, facilitando a escolha de frequências;

- de não necessitar circuitos de estabilização de amplitude que são difíceis de realizar para tempos de resposta grande (que é o caso dos osciladores de UBF). Supondo 10 períodos para

estabilizar uma onda de 0,001Hz ou seja um período de 1000 segundos daria 10000 sec. ou mais que duas horas de espera depois de cada mudança de frequência;

- a possibilidade simples de varrer-se a frequência ; precisa-se de apenas uma tensão, e a resposta é imediata.

Diagrama de bloco

Para construir o oscilador de UBF foi utilizado um gerador de relaxação usando-se o circuito integrado monolitico 8038 da Intersil, conforme as idéias de Alon B.Crebene (13).

O diagrama de bloco é dado na fig.4.6.

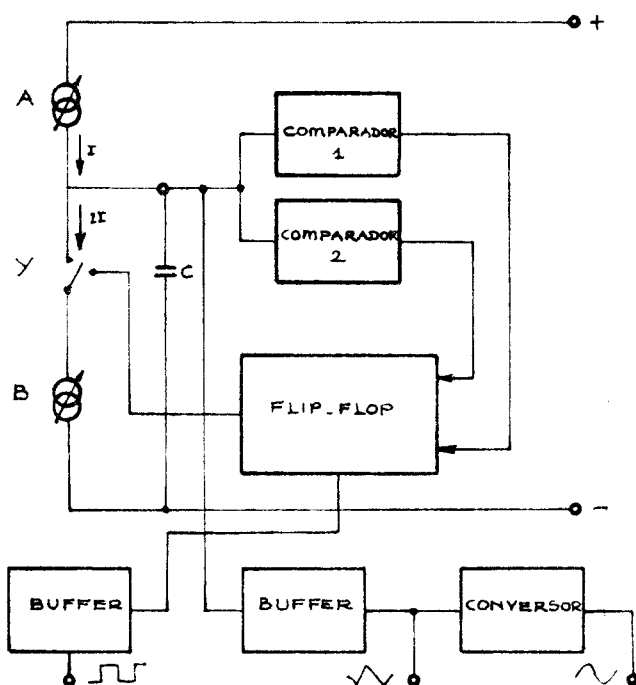


Fig.4.6

O capacitor externo C é carregado com a fonte de tensão A. Quando atinge o nível do comparador 1, um sinal é fornecido no flip-flop para ligar a chave Y. Assim o capacitor se descarrega com uma corrente igual à diferença entre as duas fontes de corrente (A-B), até atingir o nível de comparador 2. Neste instante a chave Y se abre e o capacitor começa a se carregar de novo.

Desta maneira é obtida na saída do flip-flop uma onda quadrada (que abre e fecha a chave Y), e no capacitor uma onda triangular devida a carga e descarga do capacitor através das fontes de corrente.

A transformação da onda triangular em onda senoidal é realizado através de um condicionador de onda com resistências e diodos utilizando as características não lineares dos diodos.

5. CIRCUITOS ELETRÔNICOS

A realização do diagrama de bloco, fig.4.5 é feito através de 3 circuitos impressos: um circuito com contadores-memórias-mostradores, um circuito de controle digital e um circuito analógico com o oscilador de UBF.

5.1- Circuito A (contadores-memórias-mostradores)

Este circuito é composto de: seis contadores BCD (Binary Coded decimal) alimentado por uma onda quadrada de frequência fixa, gerado no circuito de controle digital, um primeiro canal "A" formado de um conjunto de seis memórias com decodificadores para alimentar os mostradores de sete segmentos, um segundo canal "B" igual ao primeiro. (Fig.5.1)

5.2- Circuito de controle digital

Este circuito se compõe de: um oscilador com cristal de quartzo de 10MHz, um conjunto de divisores, um multivibrador estável de frequência variável e um gerador de sinais lógicos para o circuito contador-memória-mostrador.

5.2.1- Oscilador de quartzo (Fig.5.1)

O oscilador de quartzo é constituído de três inversores incorporados no circuito TTL (Transistor Transistor Logic) 7404. Os dois primeiros inversores são polarizados com as resis -

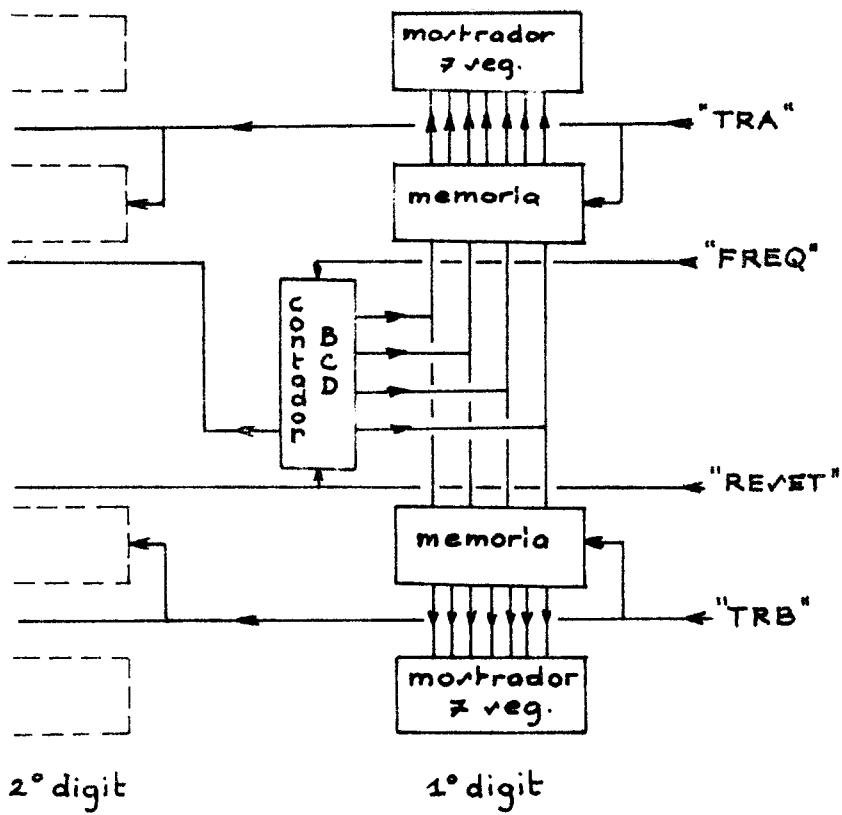


Fig.5.1

tências R1, R2 e R3 formando um amplificador com entrada e saída em fase.

A realimentação é feita através do cristal de quartzo em série com um capacitor C para ajuste fino da frequência. A oscilação obtida desta maneira é desacoplada da carga através de um terceiro inversor.

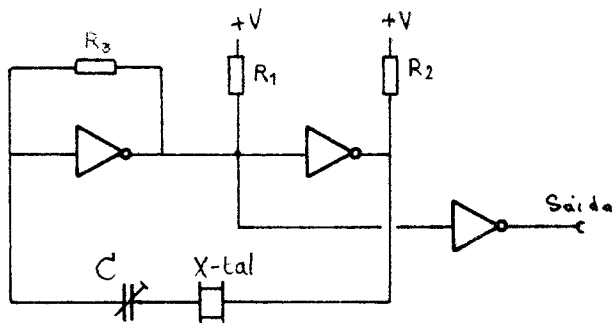


Fig.5.2

O oscilador assim obtido tem a vantagem de: ser realizado com um circuito TTL gerando imediatamente um sinal com níveis lógicos (0V-5V), de não precisar de fontes de alimentação especiais (só +5V), e de poder ser utilizado sem adaptação para qualquer cristal $10 < \text{MHz}$.

5.2.2- Conjunto de divisores (Fig.5.2.2)

Através de contadores BCD(Binary Coded Decimal) 7490, a frequência do oscilador de quartzo é dividido simultaneamente cinco vezes por dez (Ver Fig.5.8.2).

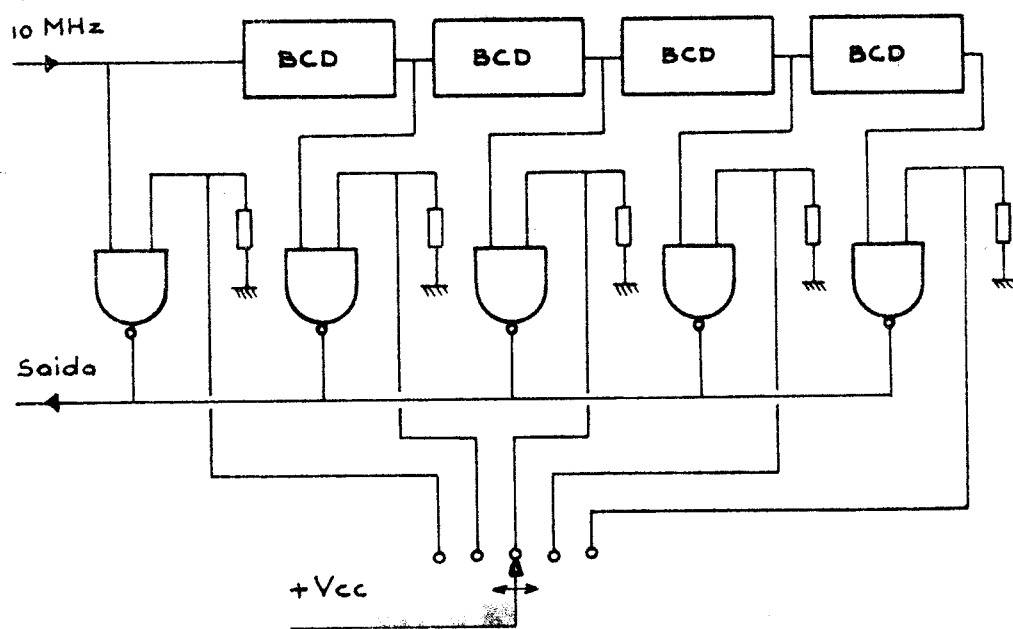


Fig. 5.2.2

Para evitar ligações diretas na chave seletora com estas frequências, é utilizado um controle remoto. Por meio de cinco portas "NAND", comandadas através de uma chave seletora, escolhe-se uma das cinco frequências a fim de ser contado no circuito A.

5.2.3- Gerador estável

A realização deste gerador é feita com o circuito 74555 da Texas Instruments (Fig.5.a) ligado conforme a Fig.5.b formando um oscilador estável.

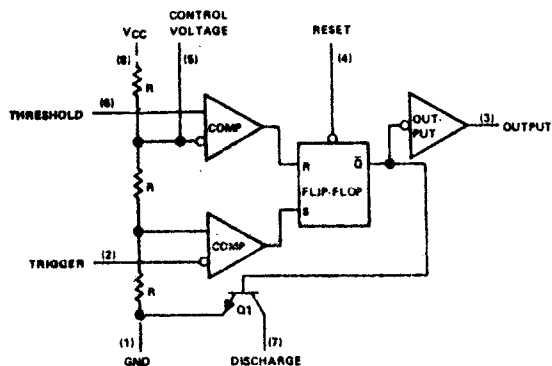


Fig.5. a

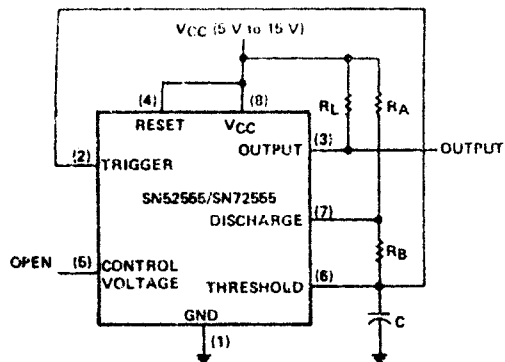


Fig.5. b

A variação de frequência (15sec. até 1sec.) é obtida através do potenciômetro RA, e calculado com a fórmula (1):

$$f = \frac{1}{T} = \frac{1.44}{(R_A + 2R_B)C}$$

5.2.4- Gerador de sinais lógicos para o circuito A

Estes geradores se compõem principalmente de multivibradores monoestáveis 74123, que geram três pulsos para o circuito A (Contadores-memórias-mostradores).

O pulso negativo "TRA" transfere a posição dos contadores para as memórias "A" que alimentam os mostradores do canal "A".

O pulso negativo "TRB" provoca um processo igual para o canal "B".

Um pulso positivo "reset" é fornecido aos contadores colocando-os num código equivalente ao valor zero.

Diagrama de tempo de um ciclo de memória (fig.5.c)

Cada ciclo é iniciado através de um pulso de reset "impulsando" os contadores e iniciando assim uma nova contagem. O tempo

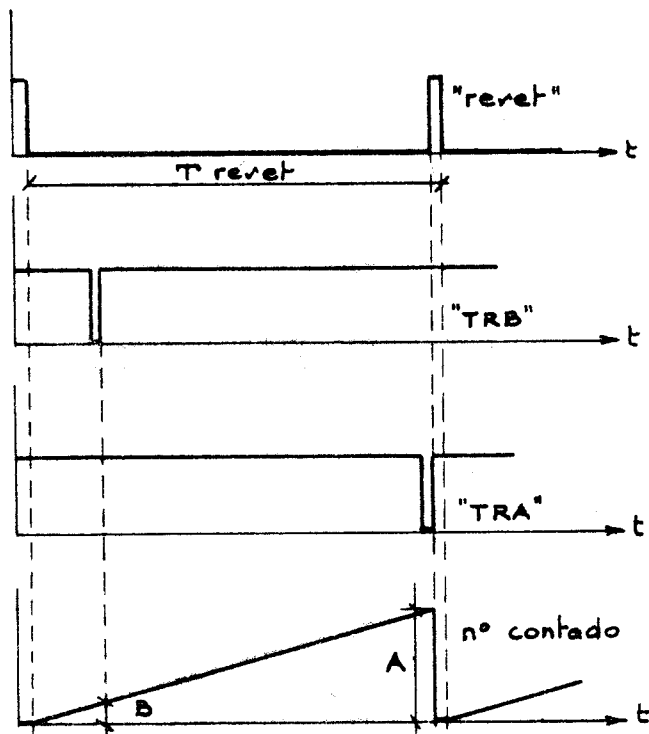


Fig.5. c

Onde "A" é a contagem transferida para o canal "A" e "B" o valor transferido para o canal "B".

Treset deste ciclo de contagem é igual ao período do gerador de UBF ligado na entrada "A" do circuito de controle.

Os comandos de transferência "TRA" e "TRB" são gerados somente se queremos que apareça uma nova medida nos mostradores. Isto é eletronicamente obtido pelo sinal "ME". (Fig.5.)

Uma segunda parte do circuito gerador de sinais lógicos é o regulador de frequência das medidas.

Esta parte é realizada principalmente com duas memórias (Fig.5.d); uma, memorizando através do estado do sinal "AD", "AD"=1 quando queremos uma medida; e a segunda fornecendo o sinal "ME" para possibilitar a geração dos pulsos "TRA" e "TRB" necessário para um ciclo de medidas.

A relação desses pulsos em função do tempo é ilustrada na Fig.5.c.

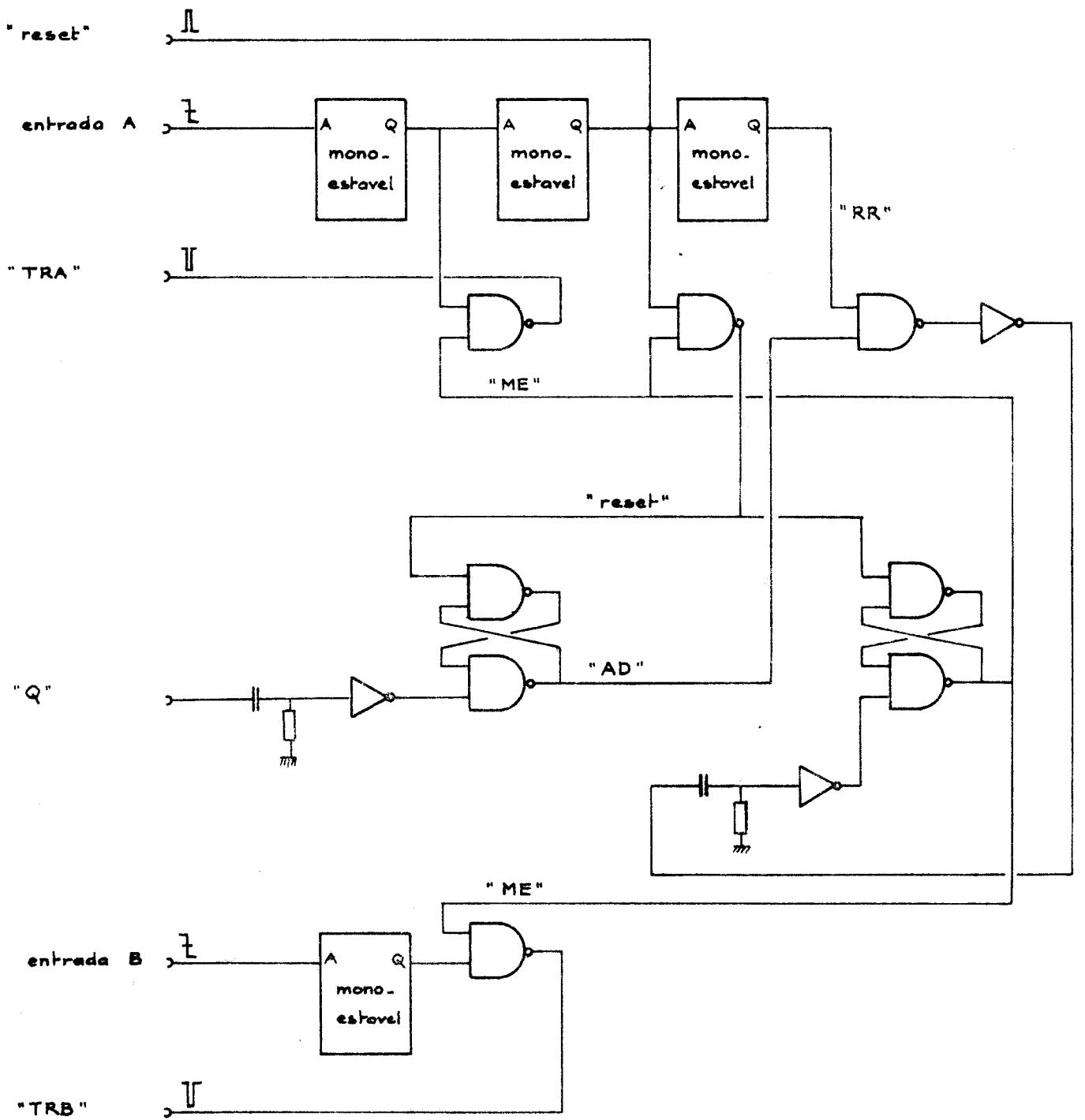


Fig.5.d

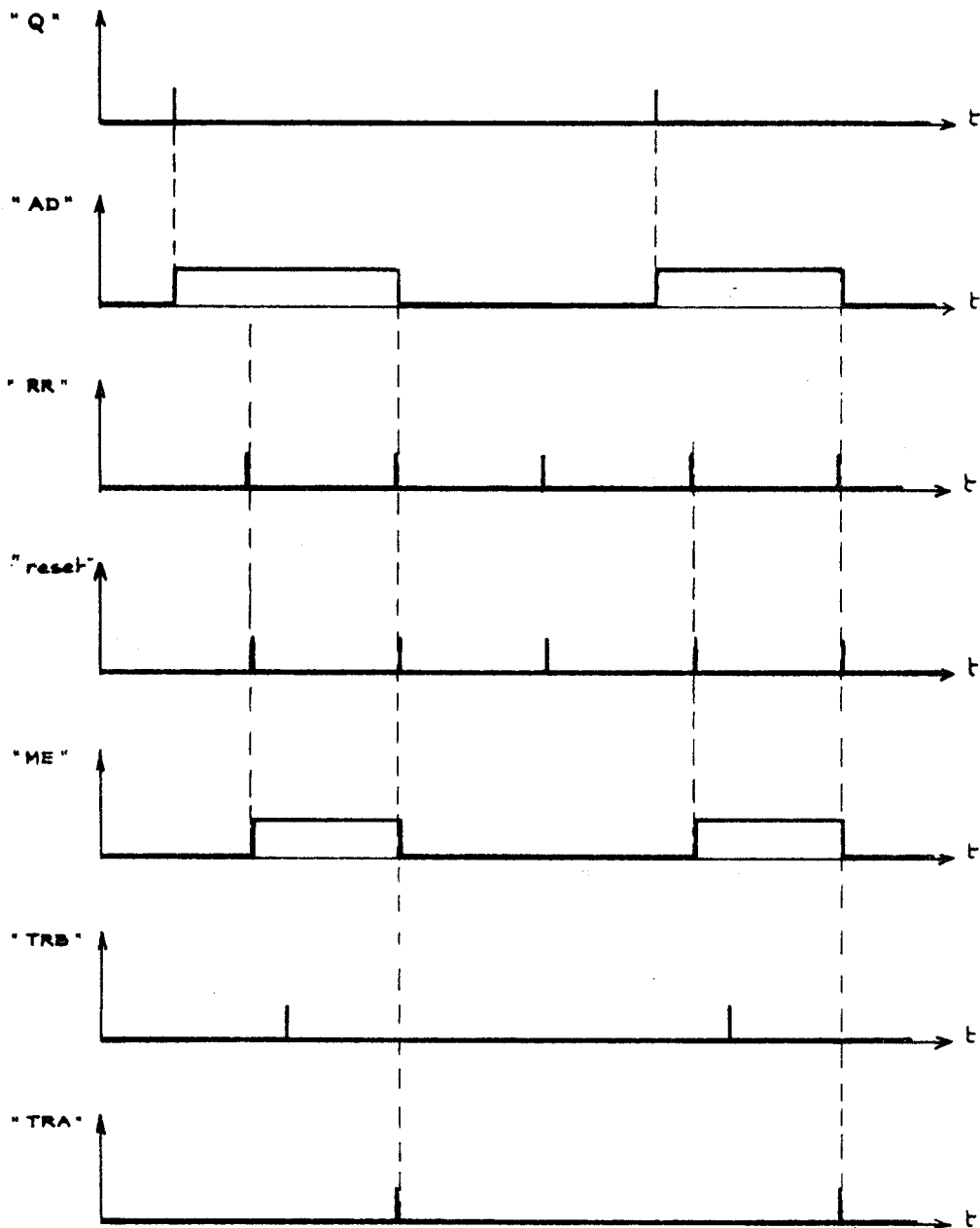


Fig.5. e

6. INTERPRETAÇÃO TEÓRICA DAS MEDIDAS

Podemos analisar o conjunto experimental através do circuito equivalente (Fig.6.1), onde:

- Z_a = impedância da amostra
- Z_e = impedância do eletrômetro
- Z_g = impedância do gerador

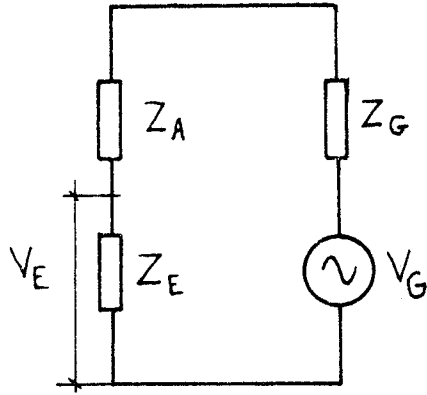


Fig.6.1

Como Z_G é desprezível e praticamente resistivo, tomamos $Z_G=0$.

Assim Z_E e Z_A comportam-se como um divisor de tensão ligado no gerador e podemos escrever que:

$$V_E = V_G \frac{Z_E}{Z_A + Z_E}$$

ou

$$\frac{V_E}{V_G} = \frac{Z_E}{Z_A + Z_E}$$

$$\frac{V_G}{V_E} = \frac{Z_A + Z_E}{Z_E}$$

$$= 1 + \frac{Z_A}{Z_E}$$

$$\frac{V}{V_E} - 1 = \frac{Z_A}{Z_E}$$

$$Z_A = \frac{Z_E}{\frac{V_G}{V_E} - 1}$$

$$R_A + \frac{1}{j\omega C_A} = \frac{R_E + \frac{1}{j\omega C_E}}{\frac{V}{V_E} - 1}$$

O valor da impedância do eletrômetro, função da escala escolhida, se torne indispensável na determinação da corrente e da fase. É necessário descontar a defasagem causada pelo eletrômetro que é função da escala utilizada (R_E) e a frequência ($1/j\omega C_E$).

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- 1) Estudo de trabalho da estabilidade do sistema a U.B.F. em particular do oscilador e do "Drift" do eletrômetro.
- 2) Digitalização das curvas para processamento computacional, possibilitando correções de várias fontes de erros experimentais.
- 3) Maior aprofundamento técnico na correlação da técnica de U.B.F. com T.S.D. (eletretos).

BIBLIOGRAFIA

- (1) W.E.Vaughan, Dielectric properties and molecular behaviour, Van Nostrand Reinhold Company London (1969).
- (2) A.R.Von Hippel, Dielectric Materials and Application, The Technology Press of M.I.T. (1954).
- (3) W.P.Harris, Harris Ultra Low Frequency Impedance Bridge , National Bureau of Standards Report 9627.
- (4) R.L.Zimmermann, C.Suchicital and E.Fukada, Electric fields induced piezoelectricity in polymer film, Journal of Applied Polymer Science, vol.19, P1373-1379 (1975).
- (5) Y.Husinni and A.Wada, Time-domain measurements of dielectric dispersion as a response to pseudorandom noise, Rev.Sci. Instrum., vol.47, nº 2, February (1976).
- (6) S.J.Wyard, Solid State Biophysics, McGraw-Hill Book Co.(1969).
- (7) A.R.Von Hippel, Dielectric materials and applications, The tecnology press of M.I.T. (1954).
- (8) J.Van Turnhout, Thermally stimulated discharge of polymer electrets, Thesis Leiden (1972), Central Laboratorium TN₀.
- (9) J.Van Turnhout and P.H.Ong, Dielectric measurements at ultra-low frequencies by reheating of electrets, Central Laboratorium Delft.
- (10) Texas Instruments, The linear and interface circuitsDotta book.
- (11) R.Robert, R.Barbosa, G.F.L.Ferreira and M.Ferreira de Souza, Phys.Stat.Sol., 51, 335 (1973).
- (12) R.Robert, Relaxação dielétrica em halogenetos alcalinos dopados com impurezas divalentes, IFQSC, São Carlos (1969).

- (13) Alan B. Gebene, Monolithic waveform generation, IEEE Spectrum April, 1972, p.34-40.
- (14) B. Gross, Charge storage in solid dielectrics, Elsevier Amsterdam.
- (15) T. Cowell and J. Woods, The evaluation of thermally stimulated current curves, Brit. J. Appl. Phys., 1967, vol. 18, p. 1046 - 1051.
- (16) Schwanzl, F. R., Rheol. Acta, 8, 7-17 (1969).
- (17) S. Mascarenhas, Electrets in biophysics, N.Y. Ac. Sci., 1975.

SUBROUTINE QSF(H,Y,Z,NDIM)	QSF	1
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)		
DIMENSION Y(1),Z(1)	QSF	2
HT=.33333333*H	QSF	3
IF(NDIM=5)7,8,1	QSF	4
NDIM IS GREATER THAN 5. PREPARATIONS OF INTEGRATION LOOP	QSF	5
1 SUM1=Y(2)+Y(2)	QSF	6
SUM1=SUM1+SUM1	QSF	7
SUM1=HT*(Y(1)+SUM1+Y(3))	QSF	8
AUX1=Y(4)+Y(4)	QSF	9
AUX1=AUX1+AUX1	QSF	10
AUX1=SUM1+HT*(Y(3)+AUX1+Y(5))	QSF	11
AUX2=HT*(Y(1)+3.875*(Y(2)+Y(5))+2.625*(Y(3)+Y(4))+Y(6))	QSF	12
SUM2=Y(5)+Y(5)	QSF	13
SUM2=SUM2+SUM2	QSF	14
SUM2=AUX2-HT*(Y(4)+SUM2+Y(6))	QSF	15
Z(1)=0.	QSF	16
AUX=Y(3)+Y(3)	QSF	17
AUX=AUX+AUX	QSF	18
Z(2)=SUM2-HT*(Y(2)+AUX+Y(4))	QSF	19
Z(3)=SUM1	QSF	20
Z(4)=SUM2	QSF	21
IF(NDIM=6)5,5,2	QSF	22
INTEGRATION LOOP	QSF	23
2 DO 4 I=7,NDIM,2	QSF	24
SUM1=AUX1	QSF	25
SUM2=AUX2	QSF	26
AUX1=Y(I-1)+Y(I-1)	QSF	27
AUX1=AUX1+AUX1	QSF	28
AUX1=SUM1+HT*(Y(I-2)+AUX1+Y(I))	QSF	29
Z(I-2)=SUM1	QSF	30
IF(I=NDIM)3,6,6	QSF	31
3 AUX2=Y(I)+Y(I)	QSF	32
AUX2=AUX2+AUX2	QSF	33
AUX2=SUM2+HT*(Y(I-1)+AUX2+Y(I+1))	QSF	34
4 Z(I-1)=SUM2	QSF	35
5 Z(NDIM-1)=AUX1	QSF	36
Z(NDIM)=AUX2	QSF	37
RETURN	QSF	38
6 Z(NDIM-1)=SUM2	QSF	39
Z(NDIM)=AUX1	QSF	40
RETURN	QSF	41
END OF INTEGRATION LOOP	QSF	42
7 IF(NDIM=3)12,11,8	QSF	43
NDIM IS EQUAL TO 4 OR 5	QSF	44
8 SUM2=1.125*HT*(Y(1)+Y(2)+Y(2)+Y(2)+Y(3)+Y(3)+Y(3)+Y(4))	QSF	45
SUM1=Y(2)+Y(2)	QSF	46
SUM1=SUM1+SUM1	QSF	47
SUM1=HT*(Y(1)+SUM1+Y(3))	QSF	48
Z(1)=0.	QSF	49
AUX1=Y(3)+Y(3)	QSF	50
AUX1=AUX1+AUX1	QSF	51
Z(2)=SUM2-HT*(Y(2)+AUX1+Y(4))	QSF	52
IF(NDIM=5)10,9,9	QSF	53
9 AUX1=Y(4)+Y(4)	QSF	54
AUX1=AUX1+AUX1	QSF	55
Z(5)=SUM1+HT*(Y(3)+AUX1+Y(5))	QSF	56
10 Z(3)=SUM1	QSF	57
Z(4)=SUM2	QSF	58
RETURN	QSF	59
NDIM IS EQUAL TO 3	QSF	60
11 SUM1=HT*(1.25*Y(1)+Y(2)+Y(2)-.25*Y(3))	QSF	61
SUM2=Y(2)+Y(2)	QSF	62
SUM2=SUM2+SUM2	QSF	63
Z(3)=HT*(Y(1)+SUM2+Y(3))	QSF	64

```

0001      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
0002      DIMENSION Y(1001),Z(1001)
0003      15  WRITE (1,12)
0004      12  FORMAT (1X,'ACTIV.ENER,MIN.TEMP,MAX.TEMP')
0005      READ(1,13)AC,RMIN,RMA
0006      13  FORMAT(3F10.5)
0007      WRITE(2,140)
0008      140  FORMAT(1X,'ACT.ENERG: ',1X,'TEMP.MIN: ',1X,
1          'TEMP.MAX: ',1X,'PARA TEMP: ',1X,'PROCENT:
2          1X,'INTEGRAL: ',1X,'DIV.MIN: ',1X,
3          'DIV.MAX: ',1X,'DIV.EQ: ',/)
0009      A=AC
0010      DO 120 JA=1,20
0011      RMAX=RMA
0012      DO 130 JB=1,8
0013      BK=8.5E-05
0014      TMIN=273.+RMIN
0015      TMAX=273.+RMAX
0016      DT=(TMAX-TMIN)/1000.
0017      TMD=(TMAX-TMIN)/2.
0018      T=TMIN
0019      DO 10 J=1,1001
0020      Y(J)=DEXP(-A/(BK*T)/10.)
0021      Y(J)=Y(J)**10.
0022      T=T+DT
0023      10  CONTINUE
0024      CALL NSF (DT,Y,Z,1000)
0025      TMD=TMIN
0026      ASSIGN 100 TO JUMP
0027      DO 14 I=1,1000
0028      B=((TMD**2.)*BK)/A
0029      C=DEXP(-A/(BK*TMD)/10.)
0030      TMD=TMD+DT
0031      C=C**10.
0032      Y(I)=B*C
0033      IF (Y(I).GE.Z(1000)) GO TO JUMP,(100,14)
0035      14  CONTINUE
0036      GO TO 101
0037      100  ICOUNT=I
0038      ASSIGN 14 TO JUMP
0039      GO TO 14
0040      101  CONTINUE
0041      TEMP=(RMIN+(ICOUNT)*(DT))
0042      ACOUNT=ICOUNT
0043      EPRO=(DT*ACOUNT*100.)/(RMAX-RMIN)
0044      WRITE(2,115)A,RMIN,RMAX,TEMP,EPRO,Z(1000),Y(1),
1          Y(1000),Y(ICOUNT)
0045      115  FORMAT(1X,F3.1,10X,F6.1,7X,F6.1,7X,F7.2,6X,F6.1,4X,E12.4,1X,E12.4,
1          1X,E12.4,1X,E12.4)
0046      RMAX=RMAX+20.
0047      130  CONTINUE
0048      A=A+.1
0049      120  CONTINUE
0050      GO TO 15
0051      CALL EXIT
0052      END
    
```