

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA ELÉTRICA

ONERIO CAMBRUZZI FILHO

**A INCLUSÃO DOS EFEITOS DE TEMPERATURA NA
FUNÇÃO RESPOSTA DIELÉTRICA DO MODELO DE
DISSADO - HILL E SEU POTENCIAL PARA
IMPLICAÇÕES EM MATERIAIS DE INTERESSE PARA
ELETRÔNICA**

DISSERTAÇÃO

PATO BRANCO

2014

ONERIO CAMBRUZZI FILHO

A INCLUSÃO DOS EFEITOS DE TEMPERATURA NA
FUNÇÃO RESPOSTA DIELÉTRICA DO MODELO DE
DISSADO - HILL E SEU POTENCIAL PARA
IMPLICAÇÕES EM MATERIAIS DE INTERESSE PARA
ELETRÔNICA

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Pato Branco, como requisito parcial para obtenção do título de “Mestre em Engenharia Elétrica” - Área de concentração: Sistemas de Energia.

Orientador: Prof. Dr. Adriano Doff Sotta Gomes

PATO BRANCO

2014

C178i

CambruZZi Filho, Onerio.

A inclusão dos efeitos de temperatura na função resposta dielétrica do modelo de dissado – Hill e seu potencial para implicação em materiais de interesse para eletrônica / Onerio Cambuzzi Filho. -- 2014.
60 f. : il. ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Adriano Doff Sotta Gomes

Dissertação (Mestrado) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica. Pato Branco, PR, 2014.

Bibliografia: f. 59 – 60.

1. Dielétricos. 2. Polarização. 3. Função resposta dielétrica. I. Gomes, Adriano Doff Sotta, orient. II. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica. III. Título.

CDD (22. ed.) 621.3

Ficha Catalográfica elaborada por
Suélem Belmudes Cardoso CRB9/1630
Biblioteca da UTFPR Campus Pato Branco



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Câmpus Pato Branco
Diretoria de Pesquisa e Pós-Graduação
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica



TERMO DE APROVAÇÃO

Título da Dissertação n° 028

A inclusão dos efeitos de temperatura na função resposta dielétrica do modelo de dissado – Hill e seu potencial para implicações em materiais de interesse para eletrônica

por

Onerio Cambuzzi Filho

Dissertação apresentada às quatorze horas do dia onze de junho de dois mil e quatorze, como requisito parcial para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA ELÉTRICA. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica (Área de Concentração: Sistemas e Processamento de Energia), Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Pato Branco. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho APROVADO.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Ivo de Lorenço Junior
UTFPR/PB

**Prof. Dr. Mário Lúcio da Silva
Martins**
UFSM/DELC

Prof. Dr. Jean Carlos Cardozo da Silva
UTFPR/CTBA

Prof. Dr. Adriano Doff Sotta Gomes
UTFPR – PG (Orientador)

Prof. Dr. Emerson Giovani Carati
Coordenador do PPGEE

*O Termo de Aprovação assinado encontra-se na coordenação do PPGEE.

Dedico este trabalho a todo aquele que jamais abandona a batalha...

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus.

A toda minha família, meu pai Onerio, minha mãe Laurita, meus irmãos e minha namorada Cristiani, pelo apoio, compreensão e companheirismo.

A todos os colegas do mestrado, Fernando, Marcelo e Janquiel, pelo companheirismo. Um agradecimento especial ao meu grande parceiro e incentivador Jean Carlos Gentilini, por sempre estar a disposição para horas boas e ruins, obrigado.

A todos os professores do PPGEE, em especial ao Jean Carlos Cardoso da Silva, Ivo de Lourenço Junior. Ao professor Mário Lúcio da Silva Martins. Ao professor Emir Baude do Departamento de Física da UTFPR a todos obrigado.

Um agradecimento especial ao meu orientador Adriano Doff Sotta Gomes, pela parceria, por estar sempre a disposição e jamais ter deixado de acreditar que o trabalho pudesse ser concluído, obrigado.

Chegará somente até onde estiver disposto a andar.

RESUMO

CAMBRUZZI, Onerio Filho. A INCLUSÃO DOS EFEITOS DE TEMPERATURA NA FUNÇÃO RESPOSTA DIELÉTRICA DO MODELO DE DISSADO - HILL E SEU POTENCIAL PARA IMPLICAÇÕES EM MATERIAIS DE INTERESSE PARA ELETRÔNICA. 60 f. Dissertação - Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2014.

Nesta dissertação apresentamos os conceitos e ferramentas necessárias para análise do comportamento da função resposta dielétrica de meios dielétricos, levando em conta efeitos da temperatura. Nos primeiros capítulos apresentamos uma breve revisão da literatura especializada, expondo alguns modelos que foram propostos para a descrição da função resposta dielétrica. A seguir apresentamos alguns modelos teóricos encontrados na literatura que incorporam efeitos da temperatura à resposta dielétrica. Considerando o modelo proposto por Dissado-Hill, mostramos que os efeitos da temperatura podem ser incorporados aos parâmetros (m) e (n) que caracterizam o modelo.

Palavras-chave: Dielétricos, Polarização, Função Resposta Dielétrica

ABSTRACT

CAMBRUZZI, Onerio Filho. INCLUSION OF THE EFFECTS OF TEMPERATURE ON THE DIELECTRIC RESPONSE FUNCTION MODEL DISSADO - HILL AND ITS POTENTIAL IMPLICATIONS FOR ELECTRONIC MATERIALS OF INTEREST. 60 f. Dissertação - Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2014.

In this work we present the concepts and tools required to analyze the behavior of the dielectric response function of dielectric media, taking into account the effects of temperature. In the early chapters, we present a brief review of the literature, exposing some models that have been proposed to describe the dielectric response function, then we include the presentation of some models found in the literature that incorporate the effects of temperature to dielectric response for some materials. In order to include the effects of temperature in the dielectric response of interest materials for electronic (such as ceramics), we assuming the Dissado-Hill model, and show that the effects of temperature may be included in the parameters (m) and (n) that characterizing the model.

Key-words: Dielectrics, Polarization, Dielectric Response Function

LISTA DE SÍMBOLOS

\vec{E}	Vetor Campo Elétrico.
\vec{p}	Momento de Dipolo.
Q	Carga Elétrica.
d	Distância entre cargas.
$\tan(\delta)$	Perda Dielétrica.
ω	Frequência.
(τ)	Tempo de Relaxação Dielétrica.
P	Polarização.
$P(t)$	Polarização em Função do Tempo.
Q_f	Fator de qualidade.
$D(t)$	Vetor deslocamento elétrico.
χ_0	Susceptibilidade elétrica na ausência de um campo elétrico aplicado.
χ	Susceptibilidade elétrica.
$\chi'(\omega)$	Componente real da Susceptibilidade elétrica como função da frequência.
$\chi''(\omega)$	Componente imaginária da Susceptibilidade elétrica como função da frequência.
(ϵ)	Permissividade Elétrica.
$\hat{\epsilon}$	Permissividade complexa.
ϵ_∞	Permissividade no equilíbrio assintótico.
δ	Constante de Fase.
ϵ'	Componente Real da Permissividade Elétrica.
ϵ''	Componente Imaginária da Permissividade Elétrica.
$\epsilon'(\omega)$	Componente real da permissividade elétrica com relação a frequência.
$\epsilon''(\omega)$	Componente imaginária da permissividade elétrica com relação a frequência.
ϵ_0	Permissividade elétrica no vácuo.
ϕ_r	Função Resposta Dielétrica.
χ'	Componente Real da Susceptibilidade.

χ''	Componente Complexa da Susceptibilidade.
ω_0	Frequência natural de oscilação.
a_l^+	Operador de Criação.
a_l	Operador de Aniquilação.
ϵ_r	Permissividade Elétrica Relativa.
σ_{eff}	Condutância Efetiva
ω_p	Frequência de relaxação característica do meio
$g_{QED}^2(\Lambda)$	Constante de acoplamento de partículas em relação à escala de energia de um determinado processo.
$\Sigma(p)$	Auto-energia de uma partícula
α	Parâmetro da equação de Cole-Cole relacionada ao material dielétrico com valor compreendido entre 0 e 1.
β	Parâmetro da equação de Cole-Davidson relacionada ao material dielétrico com valor compreendido entre 0 e 1.
T	Temperatura.
m	Parâmetro associado as interações extra-cluster no modelo de Dissado-Hill.
n	Parâmetro associado as interações intra-cluster no modelo de Dissado-Hill.
∞	Infinito.
e	Exponencial.

LISTA DE FIGURAS

2.1	Gráfico da representação do efeito da aplicação de um campo elétrico \vec{E} em dipolos apolar e polar respectivamente (SADIKU, 2004) adaptado.	20
2.2	Instrumentação do método da cavidade ressonante (MAILADIL, 2008)	25
2.3	Gráfico das componentes ϵ' e ϵ'' para o modelo de Debye em função da frequência do campo aplicado	31
2.4	Gráfico das componentes ϵ' e ϵ'' para o modelo de Cole-Cole em função da frequência do campo aplicado	32
2.5	Gráfico das componentes ϵ' e ϵ'' para o modelo de Havriliak-Negami em função da frequência do campo aplicado	33
4.1	Representação da célula unitária do ($BaTiO_3$) (OLADEINDE, 2010)	38
4.2	Representação de componentes com Al_2O_3 . (A) Componentes que aliam resistência mecânica, impermeabilidade e isolamento elétrica e (B) componentes para micro-ondas e altas energias: (MOULSON; HEBERT, 2003) adaptado.	39
4.3	Gráfico da permissividade elétrica relativa, $\epsilon_r = \frac{\epsilon'}{\epsilon_0}$, para $BaTiO_3$ em função da Temperatura (HYUN; LEE; CHO; PAIK, 2005) adaptado.	40
4.4	Gráfico da permissividade elétrica relativa, $\epsilon_r = \frac{\epsilon'}{\epsilon_0}$, para Al_2O_3 em função da Temperatura para várias frequências (CHEN, 2007) adaptado	42
4.5	Gráfico da permissividade elétrica relativa, $\epsilon_r = \frac{\epsilon'}{\epsilon_0}$, para Al_2O_3 em função da frequência para várias Temperaturas (CHEN, 2007) adaptado)	43
4.6	Gráfico do fator de dissipação para o Al_2O_3 , em função da frequência para várias Temperaturas (CHEN, 2007) adaptado.)	44

5.1	Gráfico da evolução da constante de acoplamento corredora $\alpha(x) = \frac{g_{QED}^2(x)}{4\pi}$ como função de $x = \frac{\Lambda^2}{\mu^2}$. Para obter esta figura consideramos como entrada $\alpha(\mu) = \frac{g_{QED}^2(\mu)}{4\pi} = 0.3$	48
5.2	Gráfico da evolução de $\tan(\delta)$ como uma função de T assumindo os dados experimentais (WESTPHAL; SILS, 1972) para algumas amostras de óxido de alumínio (Al_2O_3), preparadas a diferentes concentrações(c) e densidades(d). . .	50
5.3	Gráfico do ajuste para $n(t)$	52
5.4	Gráfico do ajuste para $m(t)$	53
5.5	Gráfico do comportamento da $\tan(\delta)$ para a amostra (A-976) em função da temperatura: Os pontos representados em vermelho(azul) por símbolos triangulares foram obtidos na tabela de valores experimentais (GENTILINI, 2012), o ajuste utilizado assumindo o modelo proposto por DH é representado pelas linhas tracejadas . Os pontos na linha azul correspondem a temperatura de $T = 25^\circ C$, e os pontos na linha em vermelho correspondem a temperatura de $T = 100^\circ C$. Na figura a linha contínua escura corresponde ao comportamento esperado para $\tan(\delta)$ a $T = 150^\circ C$	54
5.6	Gráfico do comportamento de $\tan(\delta)$ para a amostra (A-976) em função da temperatura: Na figura, os pontos ajustados pela linha em azul correspondem a temperatura de $T = 300^\circ C$, enquanto que a linha em vermelho corresponde $T = 200^\circ C$. A linha contínua escura representa o comportamento esperado para $\tan(\delta)$ a $T = 250^\circ C$	55

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
1.1	OBJETIVOS	17
1.1.1	Objetivo Geral	17
1.1.2	Objetivos Específicos	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
2.1	INTRODUÇÃO	19
2.2	MOMENTO DE DIPOLO EM DIELETRICOS	19
2.3	A POLARIZAÇÃO DOS MATERIAIS	21
2.4	A POLARIZAÇÃO E A SUA DEPENDÊNCIA COM O CAMPO APLICADO	22
2.5	A TANGENTE DE PERDA DIELETRICA - $\tan(\delta)$ E O FATOR DE QUALI- DADE Q_d	24
2.6	A FUNÇÃO DE RESPOSTA DIELETRICA	25
2.7	O MODELO DE DEBYE PARA A POLARIZAÇÃO DE MEIOS DIELETRICOS	26
2.8	A EQUAÇÃO DE COLE-COLE PARA A DESCRIÇÃO DA RELAXAÇÃO DIELETRICA	28
2.9	A EQUAÇÃO DE HAVRILIAK-NEGAMI PARA A DESCRIÇÃO DA RE- LAXAÇÃO DIELETRICA	29
2.10	SIMULAÇÕES E COMPARATIVOS ENTRE MODELOS	30
3	O MODELO DE DISSADO E HILL	34
3.1	INTRODUÇÃO	34
3.2	O MODELO DE DISSADO E HILL	34

4	A RELAXAÇÃO DIELÉTRICA EM COMPOSTOS CERÂMICOS E A INCLUSÃO DOS EFEITOS DA TEMPERATURA	37
4.1	INTRODUÇÃO	37
4.2	APLICAÇÕES E FUNCIONALIDADES DO COMPOSTO CERÂMICO ($BaTiO_3$)	37
4.3	APLICAÇÕES E FUNCIONALIDADES DO COMPOSTO CERÂMICO (Al_2O_3)	38
4.4	O COMPORTAMENTO DA CONSTANTE DIELÉTRICA EM RELAÇÃO A TEMPERATURA PARA O $BaTiO_3$	40
4.5	O COMPORTAMENTO DA CONSTANTE DIELÉTRICA EM RELAÇÃO A TEMPERATURA E FREQUÊNCIA PARA O COMPOSTO Al_2O_3	41
5	A DEPENDÊNCIA COM A TEMPERATURA DOS PARÂMETROS n E m NO MODELO DE DISSADO-HILL	45
5.1	A INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO MODELO DE DISSADO-HILL .	45
5.2	ALGUNS ASPECTOS DA TEORIA QUÂNTICA DE CAMPOS E DA EVOLUÇÃO DA CONSTANTE DE ACOPLAMENTO EM ELETRODINÂMICA QUÂNTICA (QED)	47
5.3	A DEPENDÊNCIA DA TEMPERATURA NOS PARÂMETROS (n) E (m) NO MODELO DE DISSADO E HILL	51
6	CONCLUSÕES	56
	Referências Bibliográficas	58

1 INTRODUÇÃO

Os materiais disponíveis para a elaboração de dispositivos elétricos/eletrônicos podem ser classificados como condutores, semi-condutores, super-condutores e dielétricos. Os dielétricos apresentam uma grande importância para a eletrônica, pois são necessários para montar ou isolar eletricamente fios, e regiões de dispositivos e circuitos. Os materiais mais comuns utilizados nestas aplicações consistem de cerâmicas, resinas e materiais poliméricos.

O progresso recente no campo das telecomunicações, como a recente revolução na telefonia móvel e sistemas de comunicação via satélite utilizando micro-ondas, é uma consequência da utilização de novos materiais, como o Óxido de Alumínio (Al_2O_3) e cerâmicas baseadas em Titaneto de Bário ($BaTiO_3$), que permitiram a miniaturização de vários componentes eletrônicos. Os materiais citados anteriormente podem apresentar uma baixa perda dielétrica, ou seja, quando expostos a condições variáveis de temperatura, pressão e frequência, mantém seu desempenho, sendo tal comportamento necessário para a transmissão de sinais de alta frequência em ressonadores dielétricos (DRs), que são utilizados principalmente em dispositivos de comunicação sem fios (MAILADIL, 2008). Desta forma faz-se necessário um estudo detalhado de modo a compreender o comportamento destes materiais quando sob ação de um campo elétrico externo, e sua importância é fundamental para o contínuo desenvolvimento de dispositivos e equipamentos.

A resposta do material frente a aplicação de um campo elétrico externo não ocorre de forma simultânea a sua aplicação, isto devido ao tempo de resposta associado às características do material e as condições que o mesmo se encontra. Cessada a aplicação do campo a tendência é de que o arranjo molecular do material atinja um estado de equilíbrio natural, porém isso não ocorre de forma simultânea a retirada do campo, necessitando um determinado tempo para isto, e esse intervalo entre a polarização e o estado de equilíbrio do material é denominado tempo de relaxação dielétrica. A resposta dielétrica de um material é caracterizada pela chamada "tangente de perda dielétrica - $\tan(\delta)$ ", que irá depender da estrutura molecular do material, da

frequência do campo externo aplicado, e de propriedades externas ao meio como temperatura e pressão (BÖTTECHER; 1987).

No decorrer dos anos muitos modelos foram propostos na literatura para explicar a resposta dielétrica apresentada por diversos materiais, dentre estes podemos citar os modelos de (DEBYE, 1929), (NEGAMI, 1966) e (COLE COLE, 1941). Entretanto, estes modelos apenas proporcionavam um ajuste dos dados experimentais disponíveis, e os parâmetros introduzidos nestes modelos não traziam nenhuma conexão entre a resposta dielétrica observada com as propriedades intrínsecas dos materiais considerados (REZENDE, 2004), ou seja, tratam-se de modelos não analíticos.

O progresso mais recente no sentido de um melhor entendimento da descrição do comportamento dielétrico de materiais sólidos como polímeros e cerâmicas foi feito por meio do modelo de dispersão dielétrica da fase sólida proposto por Dissado e Hill (DISSADO E HILL, 1984). No modelo proposto Hill e Dissado assumem que o sólido é formado por aglomerados (clusters), que são regiões espacialmente limitadas, e apresentam uma certa ordem estrutural e regularidade parcial.

Este trabalho será focado no modelo proposto por Dissado e Hill, em particular pretende-se levar em conta o efeito da temperatura sobre os parâmetros (n) e (m) que controlam a resposta dielétrica neste modelo. Estes parâmetros assumem valores no intervalo entre zero e um, e são interpretados em dois extremos: O de um líquido ideal, que é obtido para $n \rightarrow 0$ e $m \rightarrow 1$, sendo neste limite o modelo de Debye recuperado, e o de um cristal perfeito, para $n \rightarrow 1$ e $m \rightarrow 0$, onde neste caso os dipolos estão fortemente ligados aos modos de oscilação da rede (clusters) em que estão imersos. Conforme o comentário exposto no segundo parágrafo, materiais baseados em Al_2O_3 e $BaTiO_3$ podem apresentar uma baixa perda dielétrica. Experimentalmente verifica-se que a resposta dielétrica destas cerâmicas é fortemente influenciada pela temperatura, o comportamento dielétrico destes materiais é bem descrito pelo modelo proposto por Dissado e Hill (GENTILINI, 2012), e assim um estudo mais detalhado a respeito de como a temperatura pode influenciar na resposta dielétrica deste tipo de material pode ser realizado.

Com base no modelo apresentado por Dissado e Hill pretende-se incluir o efeito da temperatura na função resposta dielétrica por meio dos parâmetros m e n . Estabelecendo uma analogia com a evolução da constante de acoplamento g da Eletrodinâmica Quântica, os parâmetros m e n serão modelados.

O Capítulo 2 será dedicado a apresentação dos conceitos necessários para a caracterização da polarização de materiais dielétricos, bem como a noção da resposta dielétrica, através da introdução da chamada função resposta dielétrica. O Capítulo 3 será dedicado a uma breve revisão da literatura, onde brevemente, serão apresentadas as principais características dos modelos de (DEBYE, 1929), (NEGAMI, 1966) e (COLE COLE, 1941). No capítulo 4 serão apresentados, de forma bastante compacta, os principais aspectos do modelo proposto por Dissado e Hill. No Capítulo 5, é apresentada uma breve revisão da literatura com conteúdos específicos sobre a temperatura, onde a inclusão dos seus efeitos é implementada através de alguns modelos efetivos. Por fim, no Capítulo 6, será apresentada a inclusão dos efeitos da temperatura aos parâmetros (n) e (m) que controlam a resposta dielétrica do modelo de Dissado e Hill (DISSADO E HILL, 1984), sendo este resultado publicado na referência (DOFF, GENTILINI, CAMBRUZZI, 2013).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Devido a complexidade elevada para a obtenção da resposta dielétrica, para materiais de grande importância para a contínua evolução de componentes e dispositivos eletrônicos, como o Óxido de Alumínio (Al_2O_3) e o Titaneto de Bário ($BaTiO_3$), a proposta desta Dissertação consiste na inclusão dos efeitos da temperatura ao Modelo de Dissado e Hill, para a resposta dielétrica, por meio dos parâmetros m e n .

1.1.2 Objetivos Específicos

- Apresentar um resumo teórico sobre modelos propostos na literatura para a resposta dielétrica.
- Apresentar o modelo proposto por Dissado e Hill para a resposta dielétrica.
- Estabelecer um comparativo entre a evolução com a escala de energia da constante g , introduzida na eletrodinâmica quântica, com a variação dos parâmetros m e n em função da Temperatura.

- Incluir $m(T)$ e $n(T)$ na função de resposta dielétrica proposta por Dissado e Hill.
- Com base em dados experimentais testar a eficácia do modelo para compostos como o (Al_2O_3) e o $(BaTiO_3)$, levando em consideração os efeitos da temperatura.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 INTRODUÇÃO

O início do estudo do comportamento de dielétricos sob a ação de um campo elétrico externo surgiu com Michael Faraday na década de 30. Quando se expõe um dielétrico a um campo elétrico externo, este sofre um efeito denominado polarização, este efeito consiste de um rearranjo ou reorientação das moléculas que compõem o dielétrico. A resposta do material frente a aplicação do campo elétrico externo não ocorre de forma simultânea a aplicação, isto ocorre devido ao tempo de resposta associada as características do material. Esse intervalo entre a polarização e o estado de equilíbrio do material é denominado tempo de relaxação dielétrica.

A resposta dielétrica de um material é caracterizada pela chamada "tangente de perda dielétrica - $\tan(\delta)$ ", que irá depender da estrutura molecular do material, da frequência do campo externo aplicado, e de propriedades externas ao meio como temperatura e pressão. Neste capítulo será apresentado o conceito de polarização e sua dependência com o campo aplicado e o início do estudo da função de resposta dielétrica.

2.2 MOMENTO DE DIPOLO EM DIELETRICOS

A principal característica que difere materiais condutores de dielétricos, é a disponibilidade de elétrons livres na camada de valência. Devido a disponibilidade das cargas nos dielétricos, estas quando da ação de uma força externa (campo elétrico), não irão movimentar-se, porém pode-se esperar que estas sofram alterações em suas posições de equilíbrio iniciais.

Os dielétricos de forma geral podem ser classificados como polares e apolares. Dielétricos polares apresentam em sua estrutura atômica uma separação natural de cargas, elementos como a água e o dióxido de enxofre são exemplos de dielétricos polares. Dielétricos apolares não apresentam tal separação, como exemplo tem-se o hidrogênio, oxigênio e nitrogênio.

Devido a configuração molecular das cargas ($+Q$ e $-Q$) apresentadas por dipolos apolares, quando da aplicação de um campo elétrico externo \vec{E} , a força \vec{F} que atuará sobre $+Q$ e $-Q$ em sentidos opostos, será diretamente proporcional ao campo aplicado. A atuação de \vec{E} no dielétrico causará uma reordenação das cargas $+Q$ e $-Q$ e este fenômeno acarretará o surgimento do chamado momento de dipolo, e quando da ocorrência do momento de dipolo o dielétrico é dito *polarizado* (SADIKU, 2004). O momento de dipolo resultante da aplicação do campo \vec{E} , terá a direção do campo e \vec{d} é o vetor espaçamento entre as cargas $+Q$ e $-Q$, conforme ilustrado na Figura 3.1.

Dielétricos polares possuem momento dipolo permanente, e o efeito causado por \vec{E} , será a orientação do dipolo na direção do campo aplicado.

Na Figura 2.1, tem-se uma ilustração do efeito de \vec{E} em dielétricos apolares(a) e polares(b), na presença de um campo elétrico \vec{E} ,

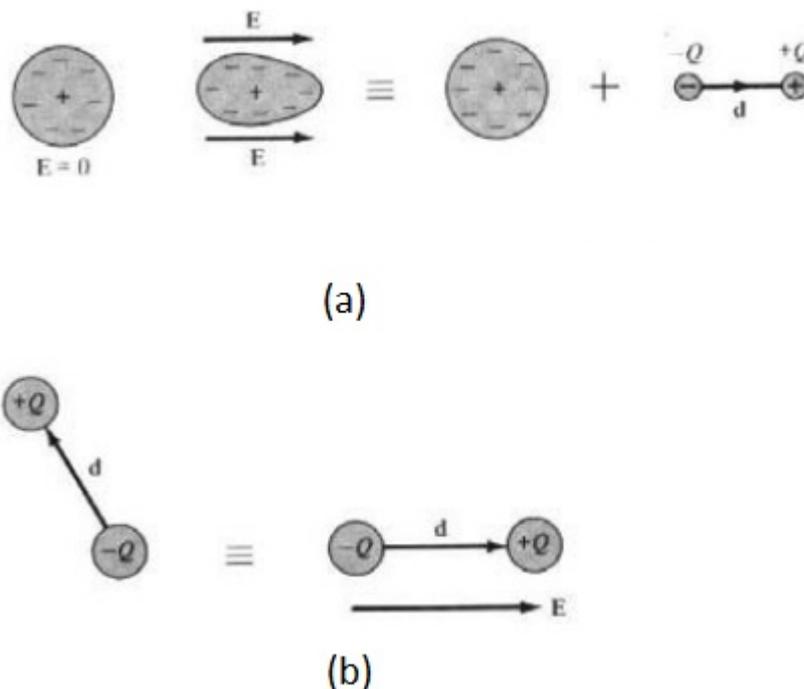


Figura 2.1: Gráfico da representação do efeito da aplicação de um campo elétrico \vec{E} em dipolos apolar e polar respectivamente (SADIKU, 2004) adaptado.

O momento de dipolo \vec{p} em virtude da aplicação de \vec{E} , como ilustrado na Figura 2.1, é

definido por

$$\vec{p} = Q\vec{d} \quad (2.1)$$

na qual Q representa as cargas e d a distância entre as cargas.

A aplicação de um campo elétrico portanto, para dielétricos com moléculas apolares causa o surgimento do momento de dipolo, e para dielétricos polares por apresentarem momento de dipolo permanente o efeito causado pelo campo será a reorientação destes dipolos na direção do campo aplicado. Em ambos os casos nos estados descritos os dipolos se apresentam no estado *polarizado*.

Assim para um meio dielétrico, o momento de dipolo será dado por, $\sum \vec{p}_i$, onde estão incorporadas todas as contribuições dos i dipolos que o compõem. Considerando uma unidade V de volume de um dielétrico a polarização \vec{P} tem-se

$$\vec{P} = \frac{\sum \vec{p}_i}{\Delta V}, \quad (2.2)$$

na qual ΔV é a variação de volume do dielétrico $\Delta V = V_1 - V_0$, admitindo que V_0 é o volume do dielétrico num estado inicial e V_1 é o volume do dielétrico polarizado.

2.3 A POLARIZAÇÃO DOS MATERIAIS

O processo de polarização apresenta dependência direta com a frequência do campo aplicado e conforme a faixa de frequência do campo teremos a ocorrência de tipos distintos de polarização.

Admitindo-se a dependência com a frequência do campo aplicado, o processo de polarização pode ser dividido em três faixas de polarização definida em termos da frequência associada ao campo externo aplicado a meios dielétricos: (i) A polarização dipolar (ou orientacional): que domina no intervalo de frequências até ($\omega < 10^{10} Hz$), (ii) A polarização iônica, que contribui para a constante dielétrica na região infravermelha do espectro ($10^{10} Hz < \omega < 10^{14} Hz$), e por fim (iii) A polarização eletrônica, que contribui para a constante dielétrica na região de elevadas frequências ($\omega > 10^{14} Hz$) (REZENDE, 2004).

A polarização dipolar ocorre em frequências mais baixas, necessitando menos energia para ocorrer, além de representar a contribuição mais significativa da polarização no material dielétrico, neste processo o campo orienta os dipolos que compõem o material na direção em

que é aplicado, por este motivo é denominada de polarização orientacional. Dielétricos polares possuem uma tendência a polarização orientacional. Se considerada uma molécula dipolar e um campo elétrico aplicado perpendicularmente a linha imaginária que liga a carga positiva a negativa do dipolo, devido à ação do campo sobre tal dipolo a tendência é ocorrer uma rotação (orientação) ou deslocamento angular na direção do campo elétrico aplicado. É sabido que uma substância qualquer é formada por moléculas que estão em constante movimento térmico, quando a polarização dipolar ocorre, o movimento de re-orientação espacial dos dipolos moleculares irá também depender da energia térmica (Temperatura) do material dielétrico em questão, de forma que tal efeito deverá influenciar na resposta dielétrica do material. Neste capítulo apresentam-se os conceitos básicos envolvidos no estudo da dependência da polarização de materiais em função da frequência de um campo elétrico externo aplicado.

2.4 A POLARIZAÇÃO E A SUA DEPENDÊNCIA COM O CAMPO APLICADO

A resposta do material frente a aplicação do campo elétrico não ocorre de forma simultânea a aplicação, cessada a aplicação do campo a tendência é que o arranjo molecular do material atinja um estado de equilíbrio natural, necessitando um determinado tempo para isto, e esse intervalo entre a polarização e o estado de equilíbrio do material é denominado tempo de relaxação dielétrica (τ).

Para a polarização como um processo estático, um dielétrico isotrópico linear, a polarização será diretamente proporcional ao campo aplicado e, pode-se assim expressar a polarização P em função do campo por meio de uma equação linear da forma

$$P(t) = \chi E(t), \quad (2.3)$$

onde a susceptibilidade elétrica χ representa o quão susceptivo um material é aos efeitos de um campo elétrico, ou seja, o quão polarizável este será. Neste parâmetro é que propriedades externas ao meio dielétrico como (temperatura e pressão) irão ser incorporadas numa situação mais geral.

Para descrever o processo de polarização precisamos inserir o conceito de vetor deslocamento elétrico (\vec{D}), uma vez que no interior de meios materiais a intensidade do campo apli-

cado é modificada pela permissividade elétrica (ϵ) do meio, ou seja $\vec{D} = \epsilon\vec{E}$, sendo que no vácuo ($\epsilon_0 = 1$), temos $\vec{D} = \vec{E}$. Assim, assumindo um campo harmônico externo aplicado a um dielétrico, no interior deste material o vetor deslocamento elétrico (\vec{D}) será caracterizado por

$$D(t) = D_0 \cos(\omega t - \delta), \quad (2.4)$$

porém, conforme o comentário apresentado no início da seção, a polarização não ocorre de forma simultânea a aplicação do campo, de forma que a fase δ representa o atraso entre a interação e a resposta do material.

A equação acima pode ser descrita como

$$D(t) = D_0 \cos\delta(\omega) \cos(\omega t) + D_0 \sin\delta(\omega) \sin(\omega t), \quad (2.5)$$

Usando as relações abaixo (GENTILINI, 2012):

$$\cos\delta(\omega) = \epsilon'(\omega) E_0 / D_0 \quad (2.6)$$

$$\sin\delta(\omega) = \epsilon''(\omega) E_0 / D_0 \quad (2.7)$$

as quais $\epsilon'(\omega)$ e $\epsilon''(\omega)$ representam respectivamente a parte real e complexa da permissividade em função da frequência, podemos expressar o vetor deslocamento em função da permissividade elétrica:

$$D(t) = \epsilon'(\omega) E_0 \cos(\omega t) + \epsilon''(\omega) E_0 \sin(\omega t). \quad (2.8)$$

Das equações 2.4 e 2.5 tem-se que:

$$\tan \delta(\omega) = \frac{\sin\delta(\omega)}{\cos\delta(\omega)} = \frac{\epsilon''(\omega) E_0 \cdot D_0}{\epsilon'(\omega) E_0 \cdot D_0} \quad (2.9)$$

$$\tan \delta(\omega) = \frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon'(\omega)}. \quad (2.10)$$

Assim definimos a tangente de perda dielétrica em função da permissividade elétrica do material. Para o vácuo temos que

$$\tan \delta(\omega) = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = 0. \quad (2.11)$$

Portanto, a partir da relação acima é possível concluir que a parte imaginária da permissividade elétrica (ϵ'') contém a informação a respeito da interação entre o meio (dielétrico) com o campo externo aplicado, pois fora do meio dielétrico (vácuo), temos

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t), \quad (2.12)$$

como para o vácuo $\vec{D} = \vec{E}$ a equação 2.5 se torna equivalente a equação 2.12 apenas se $\delta = 0$, ou seja $\epsilon'' = 0$.

2.5 A TANGENTE DE PERDA DIELÉTRICA - $\tan(\delta)$ E O FATOR DE QUALIDADE Q_d

Como citado anteriormente, vários fatores influenciam a $\tan(\delta)$ de um dielétrico. Esta indica quantitativamente a dissipação da energia elétrica, devido a diferentes processos físicos, tais como a condutividade elétrica, relaxação dielétrica, ressonância dielétrica e perda por processos não-lineares(MAILADIL, 2008).

Normalmente utiliza-se ressonadores para determinar o fator de qualidade de dielétricos. De forma geral o fator de qualidade Q_g é definido por (MAILADIL, 2008).

$$Q_g = 2\pi \frac{E_a}{E_d} \quad (2.13)$$

onde E_a representa o máximo a energia acumulada por ciclo e E_d representa o máximo de energia dissipada por ciclo.

Para dielétricos o fator de qualidade Q_d é dado pela equação

$$Q_d = 2\pi \frac{\omega_0 W_1}{P_d} \quad (2.14)$$

na qual ω_0 é a frequência de ressonância, W_1 é a energia total armazenada no ressonador e P_d é a energia dissipada no dielétrico.

A perda dielétrica em função do fator de qualidade é definida da seguinte forma

$$\tan(\delta) = \frac{1}{Q_d} \quad (2.15)$$

A Figura 2.2 ilustra a instrumentação do método da cavidade ressonante, que pode ser utilizado para medir a permissividade de materiais dielétricos.

Neste método um pequeno fragmento do material, na forma de disco ou folha, é colocado na cavidade e as características do material são estimadas a partir da mudança na frequência de ressonância e do fator de qualidade do sistema Q_0 .

Os valores da permissividade, neste método, são obtidos através das seguintes equações(MAILADIL, 2008):

$$\varepsilon'_c = 1 + \left[\frac{V_c(f_0 - f_s)}{2V_s f_s} \right]. \quad (2.16)$$

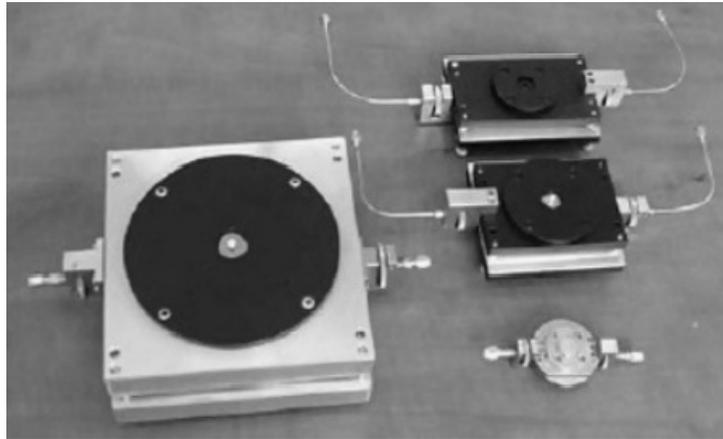


Figura 2.2: Instrumentação do método da cavidade ressonante (MAILADIL, 2008)

$$\varepsilon_c'' = \frac{(\varepsilon' - 1)}{2\varepsilon'} \frac{f_s}{f_0 - f_s} \left[\frac{1}{Q_s} - \frac{1}{Q_0} \right]. \quad (2.17)$$

onde V_c é o volume da cavidade, f_0 é a frequência da cavidade vazia, f_s é a frequência da cavidade com a amostra, V_s é o volume da amostra, Q_0 é o fator de qualidade da cavidade vazia e Q_s é o fator de qualidade da cavidade com a amostra.

Determinados os valores de ε_c'' e ε_c' , a perda dielétrica será dada pela razão entre as componentes da permissividade

$$\tan \delta(\omega) = \frac{\varepsilon_c''}{\varepsilon_c'}. \quad (2.18)$$

2.6 A FUNÇÃO DE RESPOSTA DIELÉTRICA

Na seção anterior foi estabelecido a relação entre a polarização e a resposta dielétrica em função de um campo externo aplicado. De forma geral a polarização de um material dielétrico pode ser descrita em termos de uma função $\phi_r(t)$, denominada de função resposta dielétrica, que reflete então a resposta do meio frente a aplicação de um campo externo $E(t)$. Uma discussão mais detalhada a respeito da conexão entre um campo elétrico aplicado e a resposta do meio pode ser encontrado em (GENTILINI, 2012) e (BÖTTECHER, 1987). A expressão a qual relaciona a polarização do meio em função da resposta dielétrica $\phi_r(t)$ do meio frente ao campo aplicado é descrita por

$$P(t) = \chi \int_{-\infty}^t \phi_r(t - t') E(t') dt'. \quad (2.19)$$

A fim de caracterizar as propriedades dielétricas de muitas substâncias, várias funções resposta foram propostas empiricamente no decorrer dos anos, (COLE COLE, 1941), (FUOSS, 1941), (COLE DAWIDSON, 1952), (HAVRILIAK NEGAMI, 1966), (WILLIANS, 1970) e (NIKLA-SON, 1993) . O comportamento orientacional da polarização de muitos sistemas condensados é bem descrito por distribuições de tempos de relaxação, e muitos dos resultados obtidos com o uso de funções resposta empíricas hoje são compreendidos neste contexto (BÖTTCHER, 1987).

2.7 O MODELO DE DEBYE PARA A POLARIZAÇÃO DE MEIOS DIELÉTRICOS

O primeiro modelo para a descrição da polarização de materiais dielétricos foi proposto por Peter Josephus Wilhelmus Debye (Peter Debye), no livro *Polar Molecules* (DEBYE, 1929). Nele Debye sugere que para materiais com características dipolares (ou seja que apresentam um momento de dipolo natural), admitindo que os dipolos não interagem entre si, e na ausência de um campo externo aplicado, que o processo de relaxação dielétrica é governado pela equação

$$\frac{dP(t)}{dt} + KP(t) = 0. \quad (2.20)$$

A equação 2.20 representa um sistema de primeira ordem onde a relaxação para um instante de tempo t é proporcional a polarização do meio no instante anterior t' , e para ser consistente $K = \frac{1}{\tau}$, onde τ é o tempo de relaxação característico dipolar.

A equação proposta por Debye para o processo de relaxação dielétrica apresenta uma solução do tipo

$$P(t) = P_0 e^{-t/\tau} \quad (2.21)$$

Admitindo-se a presença de um campo elétrico externo, o processo de relaxação da lugar a polarização dinâmica, que segundo o modelo de Debye será descrito por

$$\frac{dP(t)}{dt} + \frac{P(t)}{\tau} = \frac{\chi_0}{\tau} E_0 \cos(\omega t), \quad (2.22)$$

para o caso de um campo externo que apresenta uma dependência harmônica com o tempo, onde ω é a frequência do campo aplicado, E_0 representa em módulo a intensidade do campo

aplicado, e χ_0 é a susceptibilidade elétrica na ausência de um campo externo. Esta equação pode ser resolvida por métodos convencionais, uma vez que $P = \chi E$, tem-se

$$\hat{\chi} = \frac{\chi_0}{1 + i\omega\tau} \quad (2.23)$$

Com esta última equação pode-se expressar as componentes real χ' e complexa χ'' da susceptibilidade

$$\begin{aligned} \chi' &= \frac{\chi_0}{(1 + \tau^2\omega^2)} \\ \chi'' &= \frac{\tau\chi_0\omega}{(1 + \tau^2\omega^2)}. \end{aligned} \quad (2.24)$$

A partir destas é possível observar que para $\omega = 0$, tem-se $\chi'' = 0$ e $\chi' = \chi_0 = \text{constante}$, ou seja, na ausência do campo elétrico aplicado a susceptibilidade complexa é nula.

Anteriormente foram determinadas as equações para χ' e χ'' do o modelo proposto por Debye. Porém há uma relação entre a permissividade $\hat{\epsilon}$ e a susceptibilidade $\hat{\chi}$ dada por $\hat{\epsilon} = 4\pi\hat{\chi} + 1$, que permite expressar a permissividade real ϵ' e complexa ϵ'' por meio da função de resposta dielétrica, assumindo a forma proposta por Debye.

Neste caso mostra-se que a função de resposta dielétrica proposta por Debye $\phi_r(t) = e^{-t/\tau}$ leva exatamente as mesmas relações obtidas acima para χ' e χ'' , e que modelos que vêm na sequência propõem modificações na forma desta função empiricamente, fato que reflete as modificações em

$$\hat{\chi} = \frac{\chi_0}{1 + i\omega\tau} \quad (2.25)$$

A função de resposta dielétrica $\phi_r(t)$ está relacionada com a permissividade complexa $\hat{\epsilon}$ da seguinte forma

$$\hat{\epsilon} = \epsilon_\infty + (\epsilon - \epsilon_\infty) \int_0^\infty e^{-i\omega t'} \phi_r(t') dt', \quad (2.26)$$

na qual ϵ_∞ representa a permissividade dielétrica na situação em que a polarização esta em equilíbrio com o campo aplicado.

A função de resposta dielétrica proposta por Debye tem a seguinte forma

$$\phi_r(t) = e^{-t/\tau} \quad (2.27)$$

Assim utilizando-se da equação 2.26 tem-se

$$\hat{\epsilon} = \epsilon_\infty + (\epsilon - \epsilon_\infty) \frac{1}{1 + i\omega\tau} \quad (2.28)$$

Logo as componentes real ϵ' e complexa ϵ'' da permissividade elétrica possuem a seguinte forma:

$$\begin{aligned}\epsilon' &= \epsilon_{\infty} + \frac{(\epsilon - \epsilon_{\infty})}{(1 + \tau^2 \omega^2)} \\ \epsilon'' &= \frac{\tau \omega (\epsilon - \epsilon_{\infty})}{(1 + \tau^2 \omega^2)}.\end{aligned}\quad (2.29)$$

Assim a susceptibilidade e permissividade elétrica possuem a seguinte relação:

$$\begin{aligned}\chi' &= \epsilon' - \epsilon_{\infty} \\ \chi'' &= \epsilon''\end{aligned}\quad (2.30)$$

É possível notar que quando $\omega \rightarrow \infty$, tem-se $\epsilon'' = 0$ e $\epsilon' = \epsilon_{\infty}$, isso caracteriza a situação em que o campo aplicado e a polarização induzida estão em equilíbrio.

O modelo de Debye é capaz de descrever o comportamento da resposta dielétrica de algumas substâncias. Entretanto, tal modelo desconsidera as interações entre os dipolos e ainda considera que todos os dipolos que compõe o material respondem da mesma forma, ou seja, existe apenas um único tempo de relaxação. Na literatura tem-se vários modelos que propõe a introdução de parâmetros no modelo proposto por Debye a fim de incorporar estas interações, de forma que possa descrever a resposta dielétrica de uma quantidade maior de substâncias. Nas próximas seções será apresentado algumas propostas de modelos que surgiram na literatura com o propósito exposto no último parágrafo.

2.8 A EQUAÇÃO DE COLE-COLE PARA A DESCRIÇÃO DA RELAXAÇÃO DIELÉTRICA

O modelo proposto por Debye não é capaz de descrever o comportamento dielétrico de todas as substâncias que podem ser úteis para a engenharia (GENTILINI, 2012). Desta forma o modelo de Cole-Cole propõe é a incorporação de um novo parâmetro no modelo proposto por Debye, para que desta forma consiga descrever, mesmo que empiricamente, o comportamento dielétrico de uma quantidade maior de substâncias. A forma para $\hat{\epsilon}$ é (COLE COLE, 1941).

$$\hat{\epsilon} = \epsilon_{\infty} + (\epsilon - \epsilon_{\infty}) \frac{1}{(1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha})} \quad (2.31)$$

na qual o parâmetro α pertence ao intervalo $0 \leq \alpha < 1$. O valor de alfa é escolhido de forma que apresente o melhor ajuste para os resultados experimentais. É interessante observar que para $\alpha = 0$ recupera-se o modelo proposto por Debye. O modelo proposto por Debye considera que todos os dipolos inseridos no material responderiam da mesma maneira, ou seja, Debye considera a existência de um único tempo de relaxação. O parâmetro introduzido por Cole-Cole incorpora a resposta dielétrica, tempos de relaxação diferentes, assumindo que cada dipolo responderá de maneira diferente frente a aplicação do campo externo, considerando portanto uma distribuição de tempos de relaxação (BÖTTCHER, 1987).

Para a determinação das componentes real ϵ' e complexa ϵ'' da permissividade elétrica, Cole-Cole assumem que $e^{i\frac{\pi}{2}} = i$ e tem-se que

$$(i\omega\tau)^{1-\alpha} = (\omega\tau)^{1-\alpha} \left(\sin\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) + i \cos\left(\frac{\alpha\pi}{2}\right) \right) \quad (2.32)$$

Admitindo-se o fato de que $\hat{\epsilon} = \epsilon' - i\epsilon''$, e considerando a expressão anterior, verifica-se que a componente real da susceptibilidade é expressa por

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + \frac{(\epsilon - \epsilon_{\infty})(1 + \sin(\frac{\alpha\pi}{2}) (\omega\tau)^{1-\alpha})}{\left(1 + 2 (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\frac{\alpha\pi}{2}) + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}\right)}, \quad (2.33)$$

e a componente complexa assume a seguinte forma

$$\epsilon'' = \frac{(\epsilon - \epsilon_{\infty})\cos(\frac{\alpha\pi}{2}) (\omega\tau)^{1-\alpha}}{\left(1 + 2 (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\frac{\alpha\pi}{2}) + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}\right)}. \quad (2.34)$$

2.9 A EQUAÇÃO DE HAVRILIAK-NEGAMI PARA A DESCRIÇÃO DA RELAXAÇÃO DIELÉTRICA

Havriliak e Negami propuseram para a relaxação dielétrica a equação abaixo (HAVRILIAK; NEGAMI, 1966),

$$\hat{\epsilon} = \epsilon_{\infty} + (\epsilon - \epsilon_{\infty}) \frac{1}{(1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha})^{\beta}} \quad (2.35)$$

na qual o parâmetro β pertence ao intervalo $0 < \beta < 1$. O modelo proposto por Havriliak e Negami, é uma generalização do modelo proposto por Cole-Cole, pode-se observar que para $\beta = 1$ recupera-se o modelo proposto por Cole-Cole.

Com o intuito de expressar as componentes real ϵ' e complexa ϵ'' da permissividade elétrica para o modelo proposto por Havriliak e Negami admitem-se as expressões $e^{(-i\omega\beta)} = \cos(\beta\omega) - i \sin(\beta\omega)$ e $\hat{\epsilon} = \epsilon' - i\epsilon''$, de forma que para ϵ' obtem-se

$$\epsilon' = \epsilon_{\infty} + (\epsilon - \epsilon_{\infty}) \frac{\cos(\beta\varphi)}{(1 + S)^{\frac{\beta}{2}}} \quad (2.36)$$

e para ϵ''

$$\epsilon'' = (\epsilon - \epsilon_{\infty}) \frac{\sin(\beta\varphi)}{(1 + S)^{\frac{\beta}{2}}} \quad (2.37)$$

onde

$$\varphi = \arctan \left(\frac{(\omega\tau)^{1-\alpha} \cos(\frac{\alpha\pi}{2})}{1 + (\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\frac{\alpha\pi}{2})} \right) \quad (2.38)$$

e a variável S é definida por

$$S = 2(\omega\tau)^{1-\alpha} \sin(\frac{\alpha\pi}{2}) + (\omega\tau)^{2(1-\alpha)}. \quad (2.39)$$

2.10 SIMULAÇÕES E COMPARATIVOS ENTRE MODELOS

Anteriormente foram apresentados alguns modelos que foram propostos na literatura com o objetivo de apresentar uma descrição adequada da resposta dielétrica de algumas substâncias dielétricas. Nas figuras abaixo apresentamos o comportamento das componentes real ϵ' e imaginária ϵ'' para permissividade elétrica do meio descrito no contexto destes modelos como função da frequência do campo aplicado ω .

A figura 2.3 apresenta o comportamento das componentes real ϵ' e imaginária ϵ'' associadas ao modelo proposto por Debye, para o comportamento de dielétricos em função da frequência do campo elétrico externo aplicado.

O modelo proposto por Debye, como dito anteriormente, descreve o comportamento dielétrico de algumas substâncias, porém não descreve de forma adequada o comportamento de sólidos. No entanto os modelos de Cole-Cole e Havriliak e Negami apresentados a seguir, são variações do modelo de Debye, por meio de parâmetros que permitem ajustes na resposta dielétrica de maneira a conseguir descrever o comportamento de um maior número de substâncias.

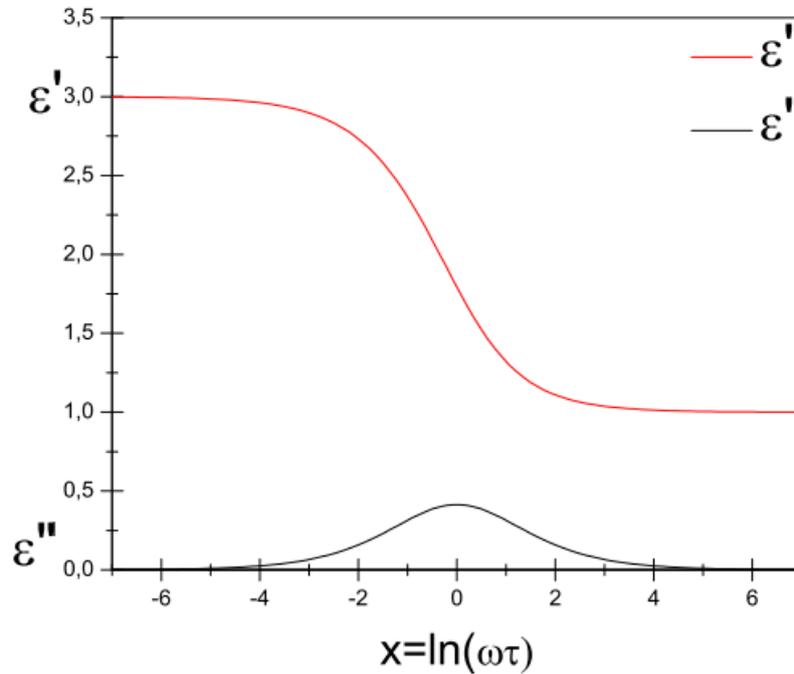


Figura 2.3: Gráfico das componentes ϵ' e ϵ'' para o modelo de Debye em função da frequência do campo aplicado

A Figura 2.4 apresenta o comportamento das componentes real ϵ' e imaginária ϵ'' associadas ao modelo proposto por Cole-Cole,

Na figura 2.4 as curvas representam as componentes real ϵ' e imaginária ϵ'' , respectivamente para a escolha de parâmetros apresentada na figura. Para gerar as figuras assumimos também $(\epsilon - \epsilon_\infty) = 2$, $\epsilon_\infty = 1$. O parâmetro α foi introduzido a fim de incorporar uma distribuição de tempos de relaxação, ou seja, considerando que cada dipolo responda de maneira diferente a aplicação do campo. O modelo de Debye é recuperado neste caso para $\alpha = 0$

A figura 2.5 apresenta o comportamento das componentes real ϵ' e imaginária ϵ'' associadas ao modelo proposto por Havriliak-Negami,

Na figura 2.5 as curvas representam as componentes real ϵ' e imaginária ϵ'' , respectivamente para a escolha de parâmetros apresentada na figura. Os parâmetros α e β presentes neste modelo consistem de uma generalização do modelo proposto por Cole-Cole.

Como é possível notar a forma apresentada pela resposta dielétrica descrita no contexto destes modelos difere da resposta dielétrica apresentada pelo modelo proposto por Debye. Con-

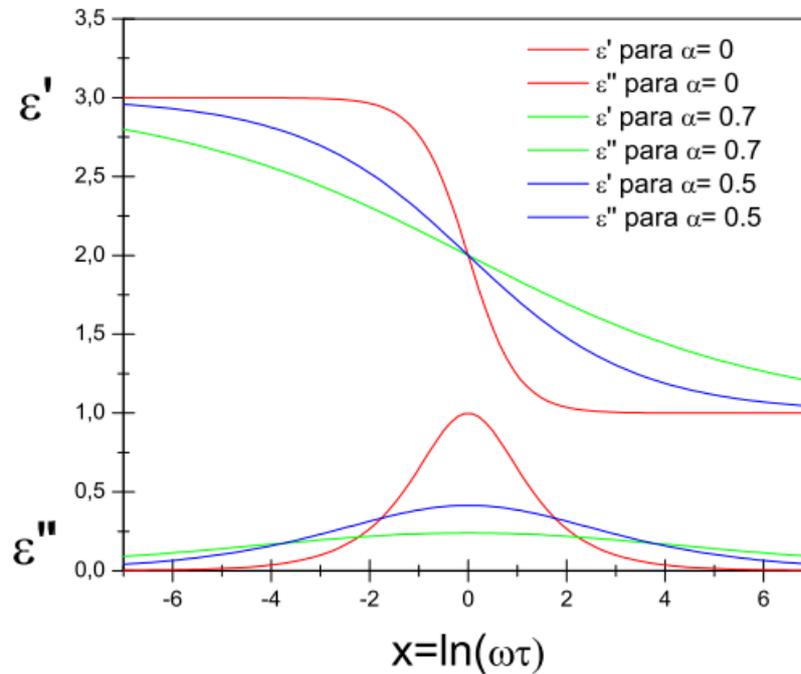


Figura 2.4: Gráfico das componentes ϵ' e ϵ'' para o modelo de Cole-Cole em função da frequência do campo aplicado

forme a discussão apresentada no texto, o modelo de Debye não leva em consideração a interação dos dipolos formados com o meio onde estes estão imersos. Entretanto, a forma obtida para a resposta dielétrica no contexto das extensões dos modelos propostos por Cole-Cole e Havriliak-Negami leva em conta distribuições de tempos de relaxação, e portanto leva em conta de uma forma "efetiva" as interações entre os dipolos com o meio dielétrico.

O problema de considerar este tipo de abordagem reside no fato que estes modelos são capazes de descrever os dados experimentais para um certo número de materiais, porém, estes não estabelecem uma conexão entre a resposta dielétrica com as características inerentes ao material (como a morfologia (estrutura de rede cristalina)) associada a materiais poliméricos, etc...).

O progresso mais recente no sentido de um melhor entendimento da descrição do comportamento dielétrico de materiais sólidos como polímeros e cerâmicas foi feito por meio do modelo de dispersão dielétrica da fase sólida proposto por (DISSADO; HILL, 1984). No modelo proposto Hill e Dissado assumem que o sólido é formado por aglomerados (clusters), que

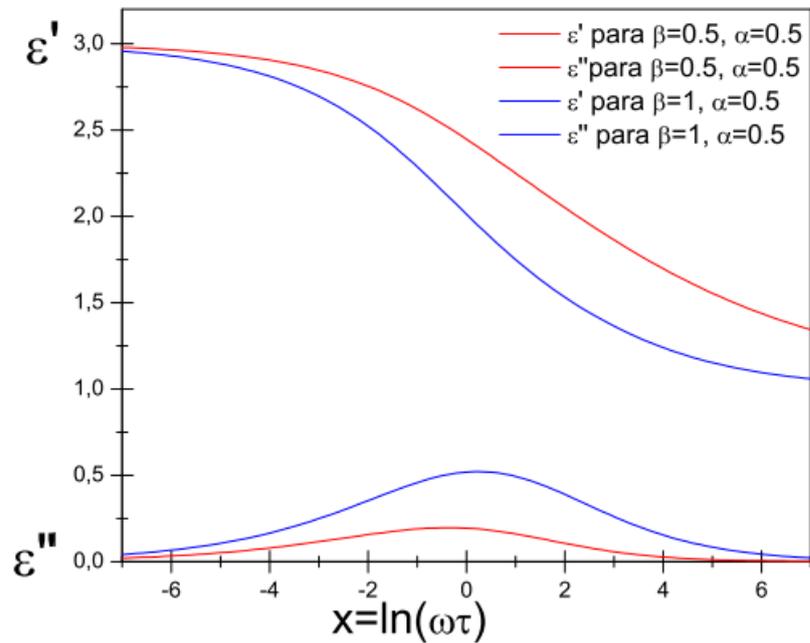


Figura 2.5: Gráfico das componentes ϵ' e ϵ'' para o modelo de Havriliak-Negami em função da frequência do campo aplicado

são regiões espacialmente limitadas, e apresentam uma certa ordem estrutural e regularidade parcial.

Conforme o comentário apresentado na seção introdutória, a proposta deste trabalho será focada em cima do modelo proposto por Dissado e Hill, em particular pretende-se levar em conta o efeito da temperatura sobre os parâmetros (n) e (m) que controlam a resposta dielétrica neste modelo. Assim o capítulo seguinte será dedicado a apresentação em linhas gerais do modelo de Dissado e Hill, e da proposta de dissertação a ser desenvolvida.

3 O MODELO DE DISSADO E HILL

3.1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo será apresentado, em linhas gerais, o modelo proposto por Dissado-Hill. Baseados na Física Quântica, os autores desenvolveram uma função resposta que é adequada a uma grande variedade de materiais dielétricos. Nesta função, os parâmetros n e m associados a resposta dielétrica tem uma relação direta com as características morfológicas do material (estrutura cristalina no caso de sólidos), proporcionando assim uma descrição qualitativa das características físicas do material a partir da resposta observada. A proposta do trabalho consiste então em assumir o efeito da temperatura nestes parâmetros.

3.2 O MODELO DE DISSADO E HILL

No modelo proposto por Leonard Dissado e Richard Hill a principal suposição é assumir que a matéria é formada por pequenos grupos denominados clusters que são regiões espacialmente limitadas sobre a qual uma ordem parcialmente regular se estende e onde a regularidade estrutural dos níveis de organização morfológicos são interpretados em termos de dois extremos: O de um líquido ideal, que é obtido para $n \rightarrow 0$ e $m \rightarrow 1$, sendo neste limite o modelo de Debye recuperado. E de um cristal perfeito, onde $n \rightarrow 1$ e $m \rightarrow 0$, onde neste caso os dipolos estão fortemente ligados aos modos de oscilação da rede (clusters) em que estão imersos os dipolos. Como estes parâmetros dependem do grau de interação dos dipolos com o meio (rede/cluster) a interação destes será fortemente influenciada pelos efeitos da temperatura, uma vez que o aumento da temperatura do meio dielétrico deverá modificar o espectro de oscilação da rede. Neste momento não apresentam-se detalhes específicos do modelo, o objetivo é apenas mostrar em linhas gerais os seus principais componentes e o contexto de como surgem os parâmetros n e m no modelo. Usando-se da Física Quântica, as interações envolvendo os modos

de oscilação da (rede/cluster) com os dipolos pertencentes a uma dado meio dielétrico, podem ser descritas por meio da aplicação dos chamados operadores de criação e aniquilação, a_l^+ e a_l . Uma descrição do papel destes operadores pode ser encontrada em (DISSADO; HILL, 1984), a equação responsável pela dinâmica de interação de um dado cluster com os dipolos é descrita abaixo

$$\dot{a}_l^+ = (i\bar{E} - \gamma_l)a_l^+ - \sum_{l'} \gamma_{ll'} a_{l'}^+ + i \sum_{l'} (V_{ll'} a_{l'}^+ a_l + V_{ll'}^* a_{l'} a_l^+) a_l^+ + \theta_{l'} \quad (3.1)$$

onde os operadores a_l^+ e a_l , a partir de $t_0 = 0$, irão atuar num estado $|0\rangle$ que caracteriza o material dielétrico neste instante. Assumindo as regras da Mecânica Quântica, Dissado e Hill mostram que a resposta dielétrica no domínio do tempo é descrita por (DISSADO; HILL, 1984)

$$\langle \phi_c(t) \rangle = C e^{-\omega_p t} (\omega_p t)^{-n} {}_1F_1(1 - m; 2 - n; \omega_p t). \quad (3.2)$$

onde ω_p é a frequência de relaxação característica do meio.

Em trabalhos publicados posteriormente (DISSADO; ALISON, 1993) e (DISSADO; HILL; NIGMATULLIN, 1985) os autores demonstraram que esta equação poderia ser obtida de uma forma muito mais simples, sem a necessidade da introdução do formalismo inerente a Mecânica Quântica, essencialmente os autores mostram que esta forma particular para $\phi_c(t)$ pode ser obtida diretamente a partir da solução da seguinte equação diferencial ordinária

$$\frac{d^2 \phi_c(t)}{dt^2} + \frac{1}{t} (2 + n + \omega_p t) \frac{d\phi_c(t)}{dt} + \frac{1}{t^2} (n + \omega_p t (1 + m)) \phi_c(t) = 0, \quad (3.3)$$

equação que está sujeita as seguintes condições de contorno, para $\omega_p t \ll 1$, ou seja no limite de altas frequências $\omega \gg 1$

$$\frac{d^2 \phi_c(t)}{dt^2} + \frac{1}{t} (2 + n) \frac{d\phi_c(t)}{dt} + \frac{1}{t^2} (n) \phi_c(t) = 0. \quad (3.4)$$

Já para a região de baixas frequências, ou seja $\omega_p t \gg 1$, tem-se

$$\frac{d\phi_c(t)}{dt} + (1 + m) \phi_c(t) = 0. \quad (3.5)$$

As expressões 3.3 e 3.4 serão extremamente importantes para um desenvolvimento que apresentado no capítulo 5, por hora tem-se os parâmetros que caracterizam a Eq.(3.2). A função ${}_1F_1(;;)$ é chamada de função hipergeométrica confluyente e $\Gamma(x)$ é a função gamma. Conforme

o comentário acima os parâmetros n e m são interpretados em termos da morfologia do material dielétrico, por exemplo $n \rightarrow 0$ é o limite onde temos um meio não interagente com os dipolos (gás ideal), e $n \rightarrow 1$ corresponde a um meio onde os dipolos estão fortemente acoplados aos modos de oscilação e caracterizam um meio interagente (cristal ideal). Esta interpretação segue a partir de considerações da Física Quântica, conforme foi enfatizado, a Eq.(3.1) descreve a evolução dinâmica da polarização, que irá depender da energia de ligação dos dipolos \bar{E} com os modos do cluster, é possível identificar n como sendo $n \propto \bar{E}$ e por esta razão temos os limites indicados acima. Uma interpretação similar pode ser feita para o parâmetro m , entretanto, tal parâmetro também está relacionado com a troca de dipolos entre clusters próximos, e por isso intermediam os chamados processos extra-clusters. Aplica-se a transformada de Fourier na função resposta $\langle \phi_c(t) \rangle$, logo esta pode ser escrita no domínio da frequência, de forma que a função que descreve susceptibilidade dielétrica é dada por

$$\chi(\omega) = (const) \frac{\Gamma(1-n)}{m} F(\omega/\gamma_c) \quad (3.6)$$

onde

$$F(\omega/\gamma_c) = \frac{\Gamma(1+m-n)}{\Gamma(2-n)\Gamma(m)} [1 + i(\omega/\gamma_c)]^{n-1} {}_2F_1(1-n, 1-m; 2-n; [1 + i(\omega/\gamma_c)]^{-1}), \quad (3.7)$$

.

No limite de baixas frequências ($\omega \ll 1$), e altas frequências ($\omega \gg 1$), as correspondentes expansões em torno do comportamento de (ω) da função $F(\omega/\gamma_c)$ permite escrever

$$\chi''(\omega) \propto \chi'(0) - \chi'(\omega) \propto \omega^m, \omega \ll 1 \quad (3.8)$$

$$\chi''(\omega) \propto \chi'(\omega) \propto \omega^{-(1-n)}, \omega \gg 1. \quad (3.9)$$

4 A RELAXAÇÃO DIELÉTRICA EM COMPOSTOS CERÂMICOS E A INCLUSÃO DOS EFEITOS DA TEMPERATURA

4.1 INTRODUÇÃO

Óxidos como Al_2O_3 e $BaTiO_3$ são de interesse para confecção de componentes de sistemas eletrônicos e apresentam baixa perda dielétrica na região de altas frequências. Neste capítulo serão apresentados alguns aspectos do comportamento de relaxação dielétrica em função da temperatura para alguns óxidos de interesse no campo da eletrônica.

4.2 APLICAÇÕES E FUNCIONALIDADES DO COMPOSTO CERÂMICO ($BaTiO_3$)

O Titaneto de Bário $BaTiO_3$ compõe o sistema $BaO - TiO_2$, e é amplamente utilizado na fabricação de capacitores cerâmicos industriais. O sistema $BaO - TiO_2$ compreende vários compostos como o $BaTi_4O_9$, $BaTi_5O_{11}$ e $Ba_2Ti_9O_{20}$ que assim como o $BaTiO_3$ também apresentam baixa perda dielétrica. Estes compostos são obtidos através do método da calcinação a altas temperaturas, expondo estes componentes à altas temperaturas (até $1100^\circ C$) onde estes elementos se fundem. Possíveis falhas no material, e o fator de qualidade, são corrigidos adicionando dopantes como o Manganês(Mn), Zircônio(Zr), Tungstênio(W) e o Estanho(Sn)(MAILADIL, 2008).

A Figura 4.1, mostra a representação da célula unitária do titaneto de bário ($BaTiO_3$) em

um estado inicial.

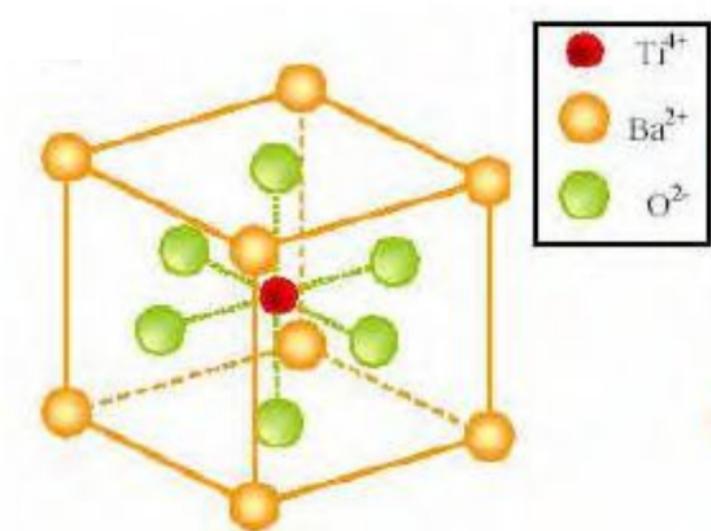


Figura 4.1: Representação da célula unitária do ($BaTiO_3$) (OLADEINDE, 2010)

O $BaTiO_3$ é um material ferroelétrico e tem sido utilizado em uma grande quantidade de dispositivos eletrônicos. Suas aplicações mais tradicionais são como capacitor cerâmico e como transdutor piezoelétrico (OLADEINDE, 2010).

4.3 APLICAÇÕES E FUNCIONALIDADES DO COMPOSTO CERÂMICO (Al_2O_3)

O Alumínio é um elemento encontrado normalmente em depósitos de bauxita como Óxido Hidratado ($Al_2O_3 \cdot 2H_2O$). O processo de desidratação à temperaturas inferiores a $1000^\circ C$ leva à formação de $\gamma-Al_2O_3$, que é convertido em $\alpha-Al_2O_3$ quando elevado a temperatura superiores a $1000^\circ C$, e o Al_2O_3 tem seu ponto de fusão a $2050^\circ C$ (MOULSON; HEBERT, 2003).

A bauxita é naturalmente encontrada com outros óxidos como o Óxido de Silício SiO_2 e Óxido de Ferro Fe_2O_3 , e estas impurezas são eliminadas através do processo de *Bayer*. Este processo consiste na preparação de uma solução contendo uma pequena parte do minério e Sódia Cáustica ($NaOH$). Quando esta solução é submetida à baixa pressão os hidróxidos pesados como o Fe_2O_3 , são filtrados e neste momento há a precipitação do $Al(OH)_3$. Que após este

processo é submetido a calcinação, onde é levado a temperatura superior a $1000^{\circ}C$, onde é obtido o $\alpha - Al_2O_3$.

O Al_2O_3 apresenta aplicações em vários componentes (Figura 4.2), devido as suas propriedades dielétricas como a resistência mecânica e alta condutividade térmica.

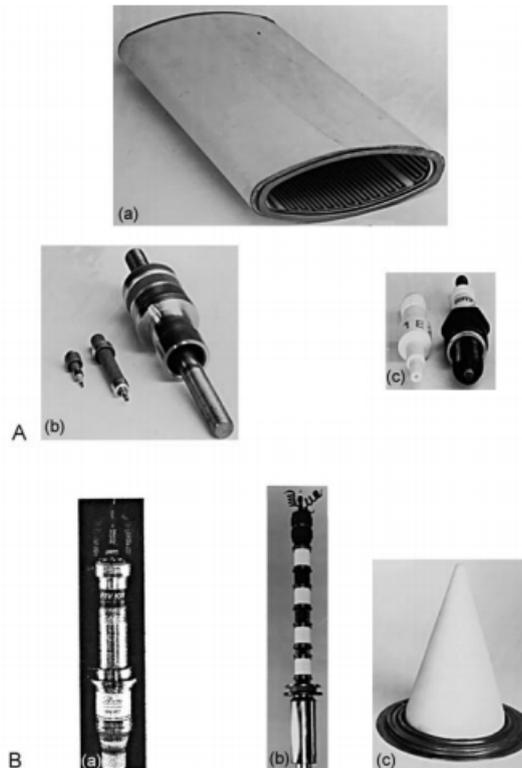


Figura 4.2: Representação de componentes com Al_2O_3 . (A) Componentes que aliam resistência mecânica, impermeabilidade e isolamento elétrico e (B) componentes para micro-ondas e altas energias: (MOULSON; HEBERT, 2003) adaptado.

Na parte (A) da figura 4.2 tem-se alguns componentes que apresentam óxido de alumínio em sua composição e são utilizados em situação que há a necessidade de resistência mecânica, impermeabilidade e isolamento elétrico, logo tem-se: Na parte (a) é uma seção de um anel de estanque ao vácuo com 100 m de diâmetro para um síncrotron de elétrons com aquecedor impresso interno para saída de gás. (b) Passagem de energia elétrica de chumbo. (c) Conjunto de vela de ignição com plugue.

Na parte (B) da figura 4.2 tem-se alguns componentes para altas energias e micro-ondas, como: (a) tubo de saída, adequado para serviço de TV digital e capaz de lidar com 130 Kw

de potência de saída o equivalente a 30 Kw de potência média (82 cm de comprimento). (b) Tubo com 4 cavidades capaz de gerar 20 Kw de potência contínua de 470-860 MHz para a transmissão de TV analógica (com aproximadamente 125 centímetros de comprimento). (c) Equipamento tipo 'janela' cônica utilizado para vedação estanque ao vácuo entre, por exemplo, um gerador de micro-ondas e uma antena (aproximadamente 20 cm de altura).

4.4 O COMPORTAMENTO DA CONSTANTE DIELÉTRICA EM RELAÇÃO A TEMPERATURA PARA O $BaTiO_3$

Como já citado no capítulo introdutório, o elemento $BaTiO_3$ possui uma ampla e crescente utilização na fabricação de dispositivos eletrônicos. O ensaio apresentado na sequência foi realizado com um capacitor com filme incorporado (ECF), para um composto de $BaTiO_3$ em varias concentrações, conforme descrito na Figura 4.3.

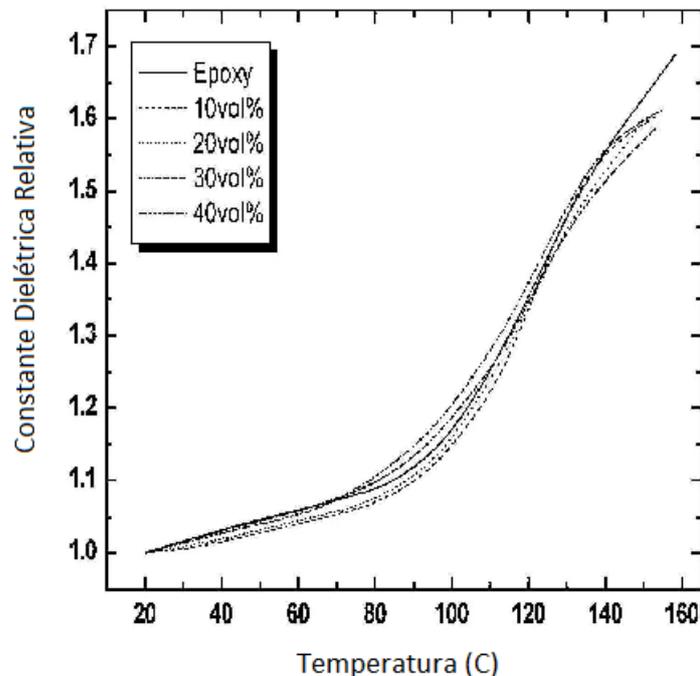


Figura 4.3: Gráfico da permissividade elétrica relativa, $\epsilon_r = \frac{\epsilon'}{\epsilon_0}$, para $BaTiO_3$ em função da Temperatura (HYUN; LEE; CHO; PAIK, 2005) adaptado.

Para descrição do comportamento apresentado na Figura 4.3, para a permissividade elétrica, os autores utilizaram um método de cavidade ressonante aplicado a uma capacitor de placas paralelas para analisar os efeitos da Temperatura sobre um filme fino de $BaTiO_3$, assumindo

$$\epsilon_r = \frac{c}{f_{nm}} \frac{m^2 + n^2}{4a^2}, \quad (4.1)$$

onde neste caso c é a velocidade da luz, e os índices m e n correspondem a números inteiros que especificam modos da cavidade ressonante, f_{nm} especifica a frequência de ressonância, por fim a representa o comprimento do ressonador. O efeito do aumento da temperatura é incorporado no modelo assumindo que o coeficiente

$$\left(\frac{\sigma}{A} \frac{ds}{dT} \right) \left(\frac{A}{s} \right) \quad (4.2)$$

representa a variação da capacidade térmica durante o processo de aquecimento. Onde A corresponde a área das placas e s a distância entre as placas. Com base no modelo proposto os autores conseguem ajustar os dados experimentais descritos na Figura 4.3. Porém deve-se enfatizar novamente que nenhuma hipótese a respeito de como os efeitos da Temperatura influenciam em fatores microscópicos inerentes ao material foi feita, de forma que assim como no caso anterior, o modelo não será capaz realizar previsões para toda uma classe de materiais que apresentem características parecidas. No Capítulo 5 tem-se um modelo, baseado na teoria proposta por Dissado-Hill, que incorpora tais efeitos é então capaz de explicar este comportamento.

4.5 O COMPORTAMENTO DA CONSTANTE DIE-LÉTRICA EM RELAÇÃO A TEMPERATURA E FREQUÊNCIA PARA O COMPOSTO Al_2O_3

Sistemas eletrônicos são formados por muitos componentes eletrônicos, tais como condutores, semicondutores e componentes passivos como resistores, indutores e capacitores. No tocante aos componentes passivos há um interesse crescente no estudo de seu comportamento enquanto componente destes sistemas, pois além do número de componentes passivos ter crescido, estão aumentando também as suas funcionalidades.

Materiais compostos por Óxido de Alumínio (Al_2O_3) e Titaneto de Bário ($BaTiO_3$) e possuem ampla utilização, como já citado, em aparelhos de comunicação móvel (MAILADIL,

2008) e no caso do Al_2O_3 em sistemas de alta frequência que estejam sujeitos a variações de temperatura (MOULSON; HEBERT, 2003), este apresenta características desejáveis pois além de ter baixo custo e acesso fácil no mercado apresenta como principal propriedade a baixa perda dielétrica em altas frequências.

Dispositivos de comportamento conhecido para altas temperaturas são necessários em sistemas utilizados em missões de exploração espacial, bem como para o controle e monitoramento de motores aeronáuticos (LICARI, 2003). Portanto em ambientes de alta frequência e temperatura, a dependência da temperatura e da constante dielétrica destes materiais se faz necessária de fundamental importância para o funcionamento desses dispositivos. Na Figura 4.4 é apresentado um ensaio para o composto 96% Al_2O_3 para temperaturas de 25 °C a 550 °C e frequências de 120 Hz, 1 kHz, 10 kHz, 100 kHz (CHEN, 2007).

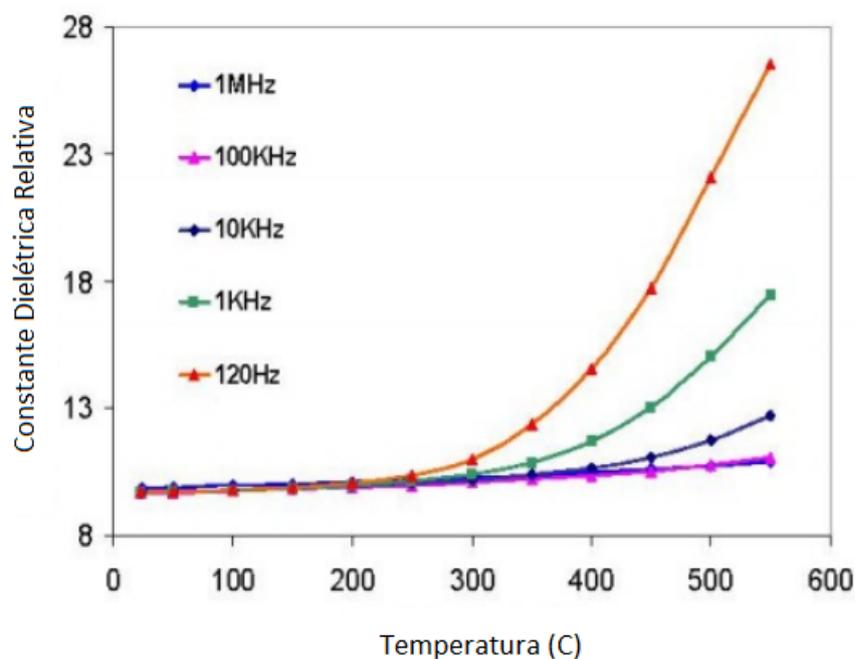


Figura 4.4: Gráfico da permissividade elétrica relativa, $\epsilon_r = \frac{\epsilon'}{\epsilon_0}$, para Al_2O_3 em função da Temperatura para várias frequências (CHEN, 2007) adaptado

Como é possível verificar na Figura 4.4 acima para a região de baixas frequências o comportamento da permissividade elétrica é bastante influenciada pelo aumento da Temperatura do meio. A fim de modelar tal comportamento os autores assumem um modelo efetivo para a

descrição dos resultados experimentais, baseado na seguinte expressão para admitância de um capacitor de placas paralelas

$$Y(f, T) = \sigma_{eff}(T, F) \frac{A}{d} + i2\pi\epsilon_0\epsilon' \frac{A}{d} \quad (4.3)$$

com base na expressão acima é possível ainda escrever

$$Y^*(f, T) = \sigma_{eff}(T, F) \frac{A}{d} - i2\pi\epsilon_0\epsilon' \frac{A}{d} \quad (4.4)$$

que leva a

$$|Y(f, T)| = \left(\sigma_{eff}(T, F) \frac{A}{d}\right)^2 + \left(2\pi\epsilon_0\epsilon' \frac{A}{d}\right)^2. \quad (4.5)$$

Os resultados experimentais descritos na Figura 4.4 são então ajustados com base nesta expressão. Onde A é a área do capacitor de placas paralelas empregado no experimento, $A = (8.89cm)^2$, e d é distância de separação das placas, $d = 0.381mm$. Na Figura 4.6 é apresentado o mesmo conjunto de dados em um gráfico como função da frequência. Esta figura apresenta o comportamento da permissividade elétrica relativa, para Al_2O_3 em função da frequência para várias Temperaturas.

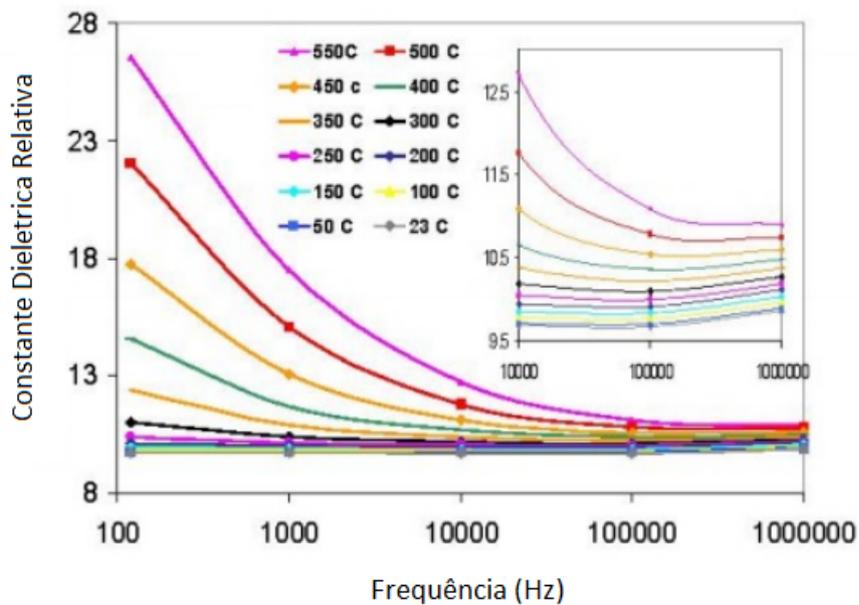


Figura 4.5: Gráfico da permissividade elétrica relativa, $\epsilon_r = \frac{\epsilon'}{\epsilon_0}$, para Al_2O_3 em função da frequência para várias Temperaturas (CHEN, 2007) adaptado)

Como desfecho desta discussão tem-se na Figura fig:AL1033 o comportamento da perda dielétrica para este material para intervalo de frequências descrito na Figura 4.6

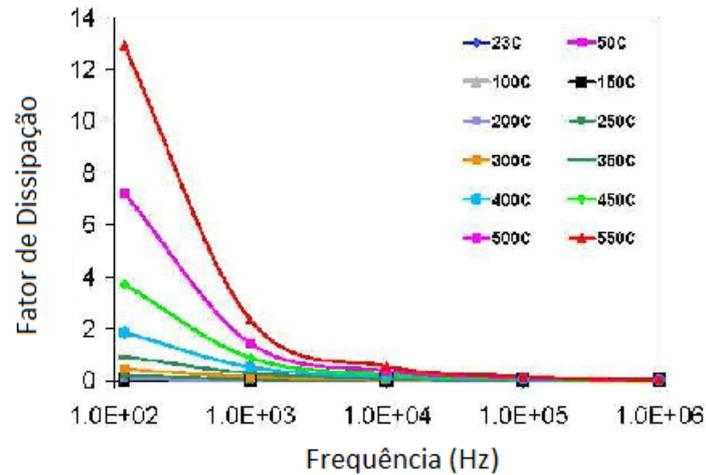


Figura 4.6: Gráfico do fator de dissipação para o Al_2O_3 , em função da frequência para várias Temperaturas (CHEN, 2007) adaptado.)

Neste ponto pode-se notar que o modelo utilizado para ajustar os resultados experimentais é um modelo efetivo, e não faz nenhuma inferência ou hipótese, a respeito de que propriedades microscópicas do meio dielétrico se modificam devido a variação da temperatura. No Capítulo 5 tem-se um modelo, baseado na teoria proposta por Dissado-Hill, que incorpora estes efeitos que é então capaz de explicar este comportamento, levando em conta que o meio dielétrico pode ser visto como uma rede, "cluster", cujo as propriedades em relação a energia disponível no meio, a altas frequências ou temperaturas, podem então ser previstos como consequência de sua estrutura elementar.

5 A DEPENDÊNCIA COM A TEMPERATURA DOS PARÂMETROS n E m NO MODELO DE DISSADO-HILL

O objetivo deste capítulo é realizar um estudo a fim de incluir os efeitos da temperatura nos parâmetros n e m , pois, conforme os comentários apresentados na seção anterior, é possível verificar que o valor assumido por estes parâmetros irá depender da energia de ligação dos dipolos com os modos de vibração do cluster, e como estes são fortemente influenciados pela temperatura, pretende-se determinar a sua influência nos valores assumidos por $n(T)$ e $m(T)$.

De posse desta informação, pretende-se com base no modelo proposto por Dissado-Hill mapear o comportamento da perda dielétrica $\tan(\delta)$, incluindo os efeitos de temperatura, em materiais como Al_2O_3 que são de interesse para o desenvolvimento de componentes eletrônicos empregados em áreas de telefonia móvel e sistemas de comunicação via satélite(MAILADIL, 2008).

5.1 A INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NO MODELO DE DISSADO-HILL

A resposta de um material dielétrico à aplicação de um campo elétrico externo $E(t)$ é caracterizada pela dependência da susceptibilidade complexa $\chi(\omega)$ em relação à frequência ω e a fatores externos, tais como a temperatura T e pressão \bar{P} . Uma característica apresentada por materiais dielétricos é a observação de um polo na componente imaginária da susceptibilidade, $\chi''(\omega)$, em conjunto com um incremento na componente real, definido por $\chi'(\omega)$. O comportamento dessas funções para $\omega < \omega_p$ e $\omega > \omega_p$ é bem descrito pelas relações 5.2 e 5.2, conforme

descrito no Capítulo 5

$$\chi''(\omega) \propto \chi'(0) - \chi'(\omega) \propto \omega^m, \omega < \omega_p \quad (5.1)$$

$$\chi''(\omega) \propto \chi'(\omega) \propto \omega^{-(1-n)}, \omega > \omega_p. \quad (5.2)$$

A susceptibilidade dinâmica derivada do modelo de DH pode ser escrita como:

$$\chi(\omega) \approx \frac{\Gamma(1-n)}{m} \frac{\Gamma[1+m-n]}{\Gamma(2-n)} F(\omega, \omega_c) \quad (5.3)$$

onde

$$F(\omega, \omega_c) = \left(\frac{1}{1 + i\frac{\omega}{\omega_c}} \right)^{(1-n)} {}_2F_1(1-n, 1-m; 2-n; \frac{1}{1 + i\frac{\omega}{\omega_c}}) \quad (5.4)$$

onde ω_c é a frequência de pico de absorção e ${}_2F_1(\dots)$ é a função hipergeométrica Gaussiana. A expansão assintótica da equação 4.3 para $\omega < \omega_p$ e $\omega > \omega_p$, reproduz as equações 5.1 e 5.2. O índice (n) está diretamente relacionado com a interação entre os modos de oscilação do cluster com os modos de oscilação dos dipolos pertencentes a um dado meio dielétrico como foi descrito no Capítulo 5. Quando $n = 0$, os modos de oscilação do cluster são desacoplados dos modos de oscilação dos dipolos constituintes, no entanto, para n próximo da unidade, os dipolos estão fortemente acoplados aos modos vibração do cluster.

Desta forma é possível traçar uma analogia entre a descrição fornecida pelo modelo proposto por Dissado e Hill, em particular para o comportamento exibido para os parâmetros n e m , com o comportamento dinâmico apresentado para a chamada "constante de acoplamento corredora" que essencialmente mede o grau da força de interação eletromagnética (no contexto da chamada eletrodinâmica quântica - QED) entre partículas carregadas.

A QED consiste de uma generalização da teoria eletromagnética, e que incorpora em sua estrutura dois pilares da Física Moderna (A teoria da Relatividade Restrita e a Mecânica Quântica), dando origem a chamada Teoria Quântica de Campos (QFT).

Em QED o valor assumido para "constante de acoplamento - $g_{QED}^2(\Lambda)$ " depende da escala de energia onde ocorre a interação entre as partículas, por exemplo a baixas energias $\Lambda \ll 1 GeV$ o valor assumido por $g_{QED}^2(\Lambda)$ é pequeno, $g_{QED}^2(\Lambda) \ll 1$. Por outro lado, para energias elevadas, $\Lambda \gg 1 GeV$, esta constante assume um valor próximo de 1. Um comportamento similar é observado para os parâmetros n e m , pois como vimos para situações onde os modos de oscilação do cluster são fracamente acoplados com os dipolos constituintes do meio, tem-se $n \sim 0$. Porém, para o limite em que os modos do cluster são fortemente acoplados a dipolos constituintes do meio, tem-se $n \sim 1$.

Experimentalmente verifica-se que o valor assumido por n apresenta um aumento com a temperatura (ou energia disponível ao meio) (CHEN, 2007) e (HYUN; LEE; CHO; PAIK, 2005), desta forma é plausível a realização de uma analogia com o comportamento dependente com a escala de energia apresentado por $g_{QED}^2(\Lambda)$, com $n(T)$, uma vez que o aumento de $g_{QED}^2(\Lambda)$ com a escala de energia está justamente relacionado com as propriedades do vácuo da QED.

Com base nesta possível analogia, neste capítulo, incluir-se a dependência da temperatura nos parâmetros (n) e (m) do modelo de DH para avaliar os efeitos da temperatura sobre a resposta dielétrica de alguns materiais a base de óxido de alumínio (Al_2O_3). Porém antes apresentam-se alguns aspectos relevantes associados a QED, que são necessários para a compreensão da analogia desenvolvida neste capítulo, como consequência do trabalho (DOFF; GENTILINI; CAMBRUZZI, 2013).

5.2 ALGUNS ASPECTOS DA TEORIA QUÂNTICA DE CAMPOS E DA EVOLUÇÃO DA CONSTANTE DE ACOPLAMENTO EM ELETRODINÂMICA QUÂNTICA (QED)

Como mencionado na seção 4.1, considera-se uma analogia com teoria quântica, introduzindo deste modo o efeito da temperatura sobre o parâmetro ($n(T)$), o qual controla o comportamento da perda dielétrica no modelo de DH. Para isto, discutem-se brevemente alguns conceitos relevantes para QED.

Em teoria quântica de campos, a constante de acoplamento g é um parâmetro que determina a intensidade da interação entre partículas. Por exemplo, em QED, que é a versão quântica para a teoria eletromagnética, é possível definir a evolução do comportamento g_{QED}^2 com a escala de energia (Λ) segundo:

$$g_{QED}^2(\Lambda) = \frac{g_{QED}^2(\mu)}{1 - \frac{g_{QED}^2(\mu)}{3\pi} \ln\left(\frac{\Lambda^2}{\mu^2}\right)} \quad (5.5)$$

Este comportamento específico para evolução com a escala de energia de g_{QED}^2 é uma con-

sequência da chamada função $\beta(g)$, que relaciona g_{QED}^2 com a escala de energia (μ) de um determinado processo físico. Sendo a função $\beta(g)$ da QED definida pela relação (WEINBERG, 1995)

$$\beta_{QED}(g) = \frac{\partial g_{QED}^2(\mu)}{\partial \ln(\mu)}. \quad (5.6)$$

Na Figura 5.1 apresentamos o comportamento da Eq. (5.5) em função da escala de energia (Λ), como é possível notar g_{QED}^2 aumenta com o aumento da energia no meio onde processo de interação ocorre

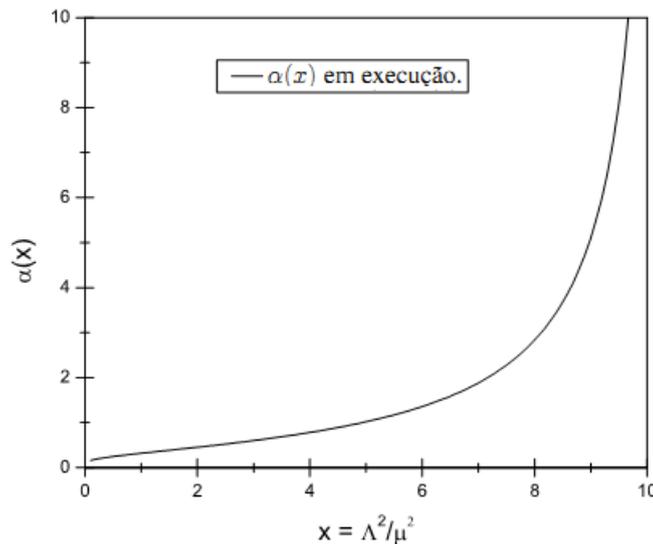


Figura 5.1: Gráfico da evolução da constante de acoplamento corredera $\alpha(x) = \frac{g_{QED}^2(x)}{4\pi}$ como função de $x = \frac{\Lambda^2}{\mu^2}$. Para obter esta figura consideramos como entrada $\alpha(\mu) = \frac{g_{QED}^2(\mu)}{4\pi} = 0.3$.

Na ausência de interações, obtemos $\beta(g) = 0$. Assim, a dependência energética da constante de acoplamento descrita pela equação 5.5, na QED é uma consequência da interação dos fótons com os férmions que preenchem o vácuo da QED, que é o meio onde ocorrem as interações entre fótons com os férmions.

Em QED, na região de altas energias, a interação entre partículas e anti-partículas se torna forte a ponto de formar um estado ligado $\langle \bar{e}e \rangle$ que é descrito por uma equação conhecida como Equação de Schwinger-Dyson fermiônica, e que assume a seguinte forma para $x \gg 1$

$$f''(x) + \frac{2}{x}f'(x) + \frac{A}{x^2}f(x) = 0. \quad (5.7)$$

onde $A = \frac{3g_{QED}^2}{4\pi}$, e $f(x)$ descreve o estado ligado $\langle \bar{e}e \rangle$. A equação acima esta sujeita as seguintes condições de contorno

$$\lim_{x \rightarrow 0} \left(x^2 \frac{df(x)}{dx} \right) = 0 \quad (5.8)$$

$$\lim_{x \rightarrow \Lambda^2} \left(x \frac{df(x)}{dx} + f(x) \right) = m_0. \quad (5.9)$$

A fim de construir da dependência com a temperatura no parâmetro $n(T)$, retoma-se a equação (3.4)

$$\frac{d^2\phi_c(t)}{dt^2} + \frac{1}{t} (2 + n) \frac{d\phi_c(t)}{dt} + \frac{n}{t^2} \phi_c(t) = 0. \quad (5.10)$$

Como visto no Capítulo 4, a equação acima descreve a resposta dielétrica na região de altas frequências, $\omega \gg 1$, após comparar estas duas últimas equações é possível notar uma grande semelhança entre ambas. Enquanto $f(x)$ descreve a formação do estado ligado $\langle \bar{e}e \rangle$ na região de grandes momentos $x \gg 1$. No domínio da frequência, $\phi_c(\omega)$ também irá descrever a formação de um estado ligado, neste caso um dipolo pertencente a uma dada região do cluster cujo tempo característico de relaxação irá depender da interação deste com o meio dielétrico. Por comparação entre as duas expressões apresentadas, é possível notar que $n \propto A$. Um vez que $g_{QED}^2 \rightarrow g_{QED}^2(\Lambda)$, é uma quantidade que depende da escala de energia onde ocorre o processo de interação, é presumível assumir que n também deverá depender da energia disponível (Temperatura) em que se encontra o meio dielétrico. A fim de apresentar mais argumentos em favor da hipótese levantada de como incluir os efeitos da temperatura em (n) , a Figura 5.2 mostra o comportamento da perda dielétrica, $\tan(\delta)$, como uma função da temperatura para várias amostras de óxido de alumínio (Al_2O_3).

Na Figura 5.2 é possível notar uma certa regularidade temperaturas de até $T = 200^\circ C$, a evolução do $\tan(\delta)$ como uma função de T é lenta para todas as substâncias consideradas. No entanto, para $T = 200^\circ C$, pode-se verificar que há uma variação significativa na perda dielétrica ocorrida devido ao aumento da temperatura.

Supondo-se que o modelo de DH descreve a resposta dielétrica dos materiais apresentados na Figura 5.2, podemos propor uma explicação para esse comportamento. Neste modelo, o parâmetro (n) está diretamente relacionado com a interação entre os modos de vibração do cluster e os dipólos constituintes. Neste caso, pode-se esperar que o aumento da temperatura do cluster amplia sua interação com os dipólos constituintes, de modo a caracterizar o limite de acoplamento forte, ou $n \rightarrow 1$. Com base nas equações 5.2 e 5.2 para um valor fixo de (m) ,

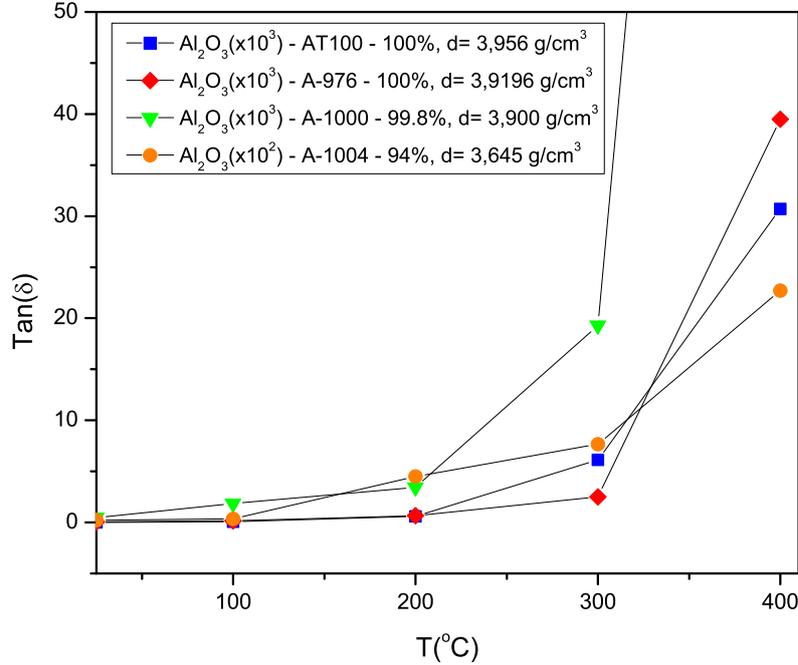


Figura 5.2: Gráfico da evolução de $\tan(\delta)$ como uma função de T assumindo os dados experimentais (WESTPHAL; SILS, 1972) para algumas amostras de óxido de alumínio (Al_2O_3), preparadas a diferentes concentrações(c) e densidades(d).

é possível ver que a evolução dinâmica da $\tan(\delta)$ como uma função da temperatura pode ser descrita por uma função de $n(T)$ para uma dada frequência ω . Comparando-se as Figuras 5.1 e 5.2, é possível assumir que $n(T)$ pode ser modelada por uma função semelhante a descrita pela equação 5.5.

Finalmente, fazendo uma comparação entre as equações (5.7) e (5.10), pode-se supor que o parâmetro (n) no modelo de DH desempenha um papel semelhante ao de g^2 em QED. Em outras palavras, uma vez que o aglomerado que corresponde a um dado meio dielétrico desempenha um papel semelhante ao vácuo da QED, no sentido de que as interações entre os modos de cluster e os componentes do dipolo, produzirão desvios na teoria de Debye para o relaxamento dielétrico, supõe-se então que os efeitos devidos ao aumento de temperatura (energia) são incorporados no modelo de DH por meio de:

$$n(T) \propto \frac{n(T_0)}{1 - n(T_0)f(d, c, \dots)\ln(h(T, T_0))}, \quad (5.11)$$

onde uma analogia com a equação 5.5, e neste caso, $n(T_0)$, indica a referência do valor de n em T_0 , a temperatura inicial. Na equação 5.11, a função $f(d, c, \dots)$ deve incorporar a dependência de cada propriedade (densidade (d), e concentração (c), e assim por diante) inerente a um dado meio dielétrico. Este requisito é devido ao comportamento mostrado na figura 5.2, para as amostras de Al_2O_3 , que têm diferentes densidades (d) e concentrações (c). Em geral, pode-se supor que a evolução com a temperatura pode ser descrita por uma função do tipo:

$$n(T) = \frac{n(T_0)}{1 - g(n(T_0), f(d, c, \dots)) \ln(h(T, T_0))}, \quad (5.12)$$

pois uma análise completa exigiria conhecimento mais específico sobre como as propriedades tais como, densidade (d) e concentração (c) são incorporados em $f(d, c, \dots)$.

5.3 A DEPENDÊNCIA DA TEMPERATURA NOS PARÂMETROS (n) E (m) NO MODELO DE DISSADO E HILL

Nesta seção, é descrita a dependência com a temperatura para o comportamento da resposta dielétrica do óxido de alumínio Al_2O_3 , que é considerado um elemento puro (cerca de 100% ($A - 976$))(GENTILINI, 2012). Com base na equação 5.12, é possível propor a seguinte expressão para $n(T)$ levando em conta a dependência com temperatura:

$$n(T) = \frac{0.42}{1 + 0.15 \ln\left(\frac{510-T}{510}\right)}. \quad (5.13)$$

A Figura 5.3, apresenta o comportamento da equação 5.13, onde os símbolos triangulares em azul correspondem aos valores experimentais associados a $n(T)$. Os valores foram obtidos a partir da tabela de valores experimentais para $\tan(\delta)$ para a amostra $A - 976$ (GENTILINI, 2012) e assumindo a equação 5.2.

Na figura 5.3 a linha escura contínua corresponde a um ajuste dos dados experimentais, descritos pela equação 5.13. Na figura os pontos representados pelos símbolos triangulares em azul, foram obtidos da tabela de valores experimentais(GENTILINI, 2012) para $\tan(\delta)$ para a amostra ($A - 976$) e assumindo a equação 5.2.

De forma análoga, na figura 5.4, tem-se a dependência da temperatura para o parâmetro $m(T)$. Neste caso, o comportamento dos pontos experimentais são melhor ajustados assumindo

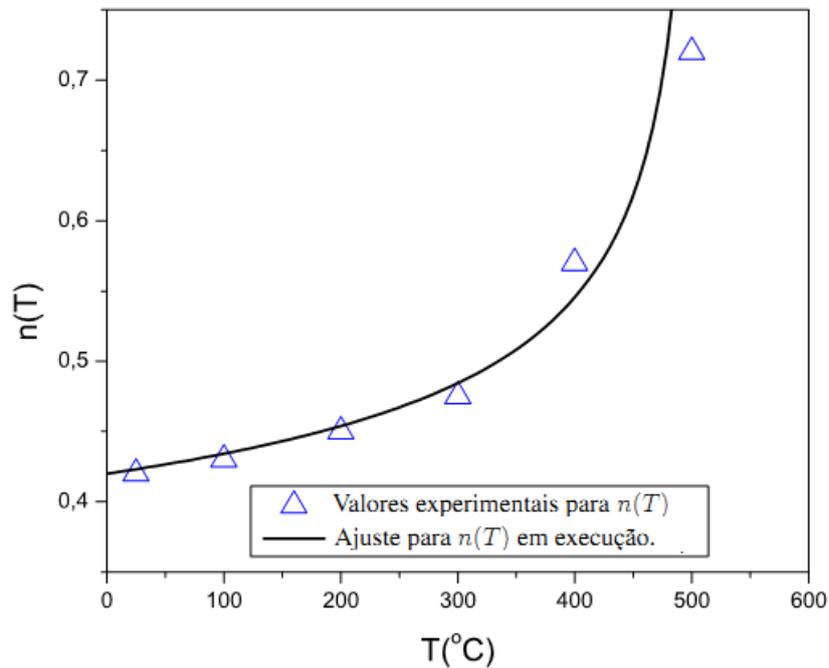


Figura 5.3: Gráfico do ajuste para $n(t)$

a expressão:

$$m(T) = \frac{0.008}{1 - 0.393 \ln\left(\frac{T}{25}\right)}, \quad (5.14)$$

Na figura 5.4 a linha escura contínua corresponde a um ajuste dos dados experimentais, descritos pela equação 5.14. Assim, da mesma forma que na Figura 5.3, os pontos representados pelos triângulos vermelhos, foram obtidos da tabela de valores experimentais para $\tan(\delta)$ (GENTILINI, 2012) para a amostra (A – 976) e assumindo a equação 5.2.

Assim a evolução da temperatura dos parâmetros $n(T)$ e $m(T)$, descrita pelas equações 5.13 e 5.14 e assumindo as equações 5.3 e 5.4 nas figuras 5.5 e 5.6 tem-se um ajuste, em função da Temperatura, para para os parâmetros, $n(T)$ e $m(T)$, que são responsáveis pelo comportamento $\tan(\delta)$ para a amostra de Óxido de Alumínio (A – 976) (WESTPHAL; SILS, 1972). Mais uma vez, os pontos representados por símbolos triangulares vermelhos (azul) foram obtidos a partir da tabela de valores experimentais para $\tan(\delta)$ para a amostra (A – 976).

Na figura 5.5, a linha azul pontilhada corresponde a uma temperatura de 25°C , enquanto a vermelha linha corresponde a 100°C . Na mesma figura, a linha contínua preta corresponde a uma previsão para o comportamento esperado para $\tan(\delta)$ para a amostra de óxido de alumínio

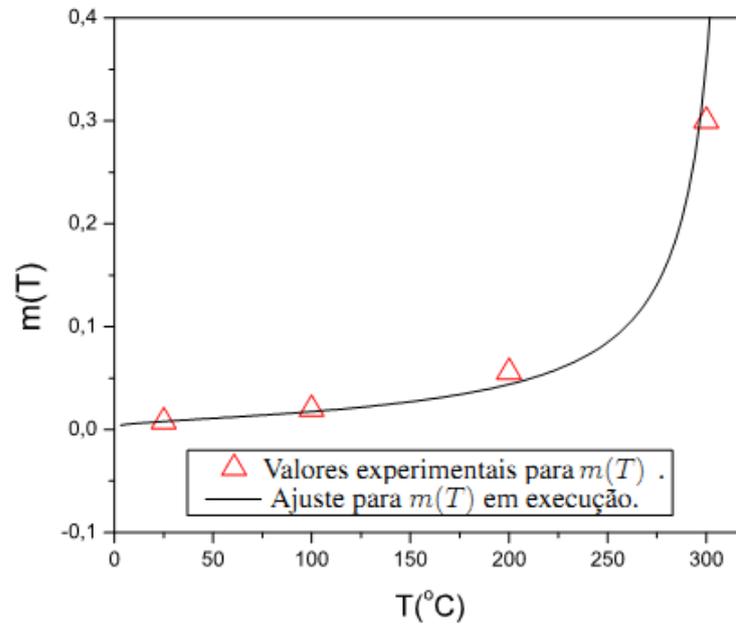


Figura 5.4: Gráfico do ajuste para $m(t)$

(A – 976) a 150°C . Nesta figura, é possível verificar que a dependência com temperatura proposta neste trabalho para os parâmetros $n(t)$ e $m(t)$ do modelo de DH descreve adequadamente o comportamento observado para a amostra considerada. Baseado na descrição apresentada nesta seção, é possível verificar que o comportamento da $\tan(\delta)$ para os óxidos apresentados na figura 5.2 podem ser descritas pelo modelo DH. No entanto, por questão de simplicidade, neste trabalho apenas foram apresentados os dados para a amostra (A – 976).

Na figura 5.6, tem-se os resultados para temperaturas acima de $T = 200^{\circ}\text{C}$ (linha vermelha pontilhada) e para 300°C (linha pontilhada azul) e a linha preta contínua nesta figura corresponde a uma previsão para o comportamento esperado para $\tan(\delta)$ para uma amostra de óxido de alumínio (A – 976) à $T = 250^{\circ}\text{C}$.

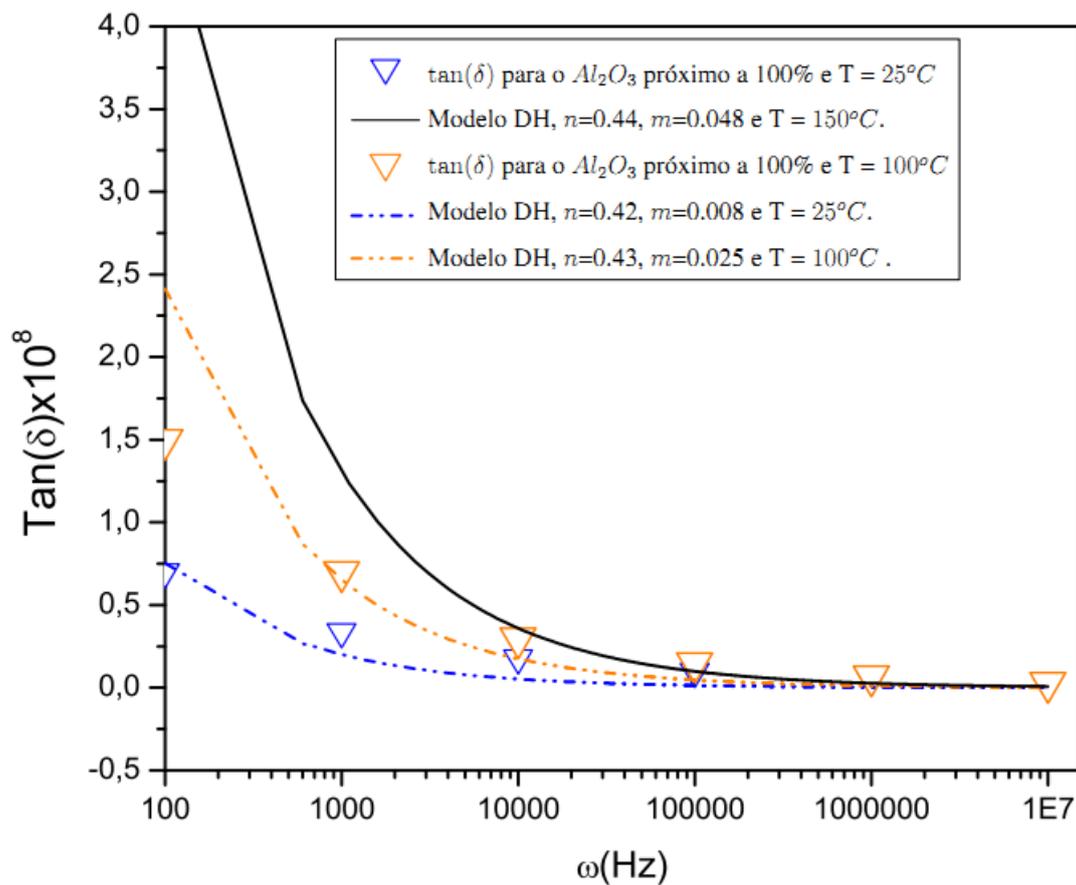


Figura 5.5: Gráfico do comportamento da $\tan(\delta)$ para a amostra (A-976) em função da temperatura: Os pontos representados em vermelho (azul) por símbolos triangulares foram obtidos na tabela de valores experimentais (GENTILINI, 2012), o ajuste utilizado assumindo o modelo proposto por DH é representado pelas linhas tracejadas. Os pontos na linha azul correspondem a temperatura de $T = 25^\circ C$, e os pontos na linha em vermelho correspondem a temperatura de $T = 100^\circ C$. Na figura a linha contínua escura corresponde ao comportamento esperado para $\tan(\delta)$ a $T = 150^\circ C$

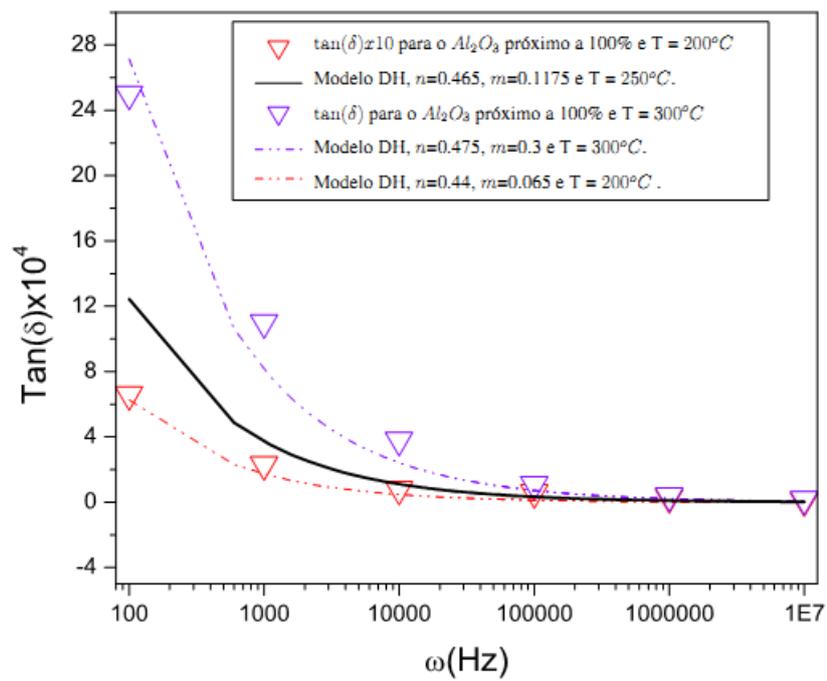


Figura 5.6: Gráfico do comportamento de $\tan(\delta)$ para a amostra (A-976) em função da temperatura: Na figura, os pontos ajustados pela linha em azul correspondem a temperatura de $T = 300^\circ C$, enquanto que a linha em vermelho corresponde $T = 200^\circ C$. A linha contínua escura representa o comportamento esperado para $\tan(\delta)$ a $T = 250^\circ C$

6 CONCLUSÕES

Diante de modelos apresentados para a descrição do comportamento de dielétricos na presença de um campo elétrico externo como, Debye, Cole-Cole e Havriliak-Negami, e do último progresso nesta área proposto por Dissado e Hill(DH), tem-se nesta dissertação a inclusão dos efeitos da temperatura nos parâmetros (n) e (m) do modelo de Dissado e Hill, visto que modelos apresentados anteriormente não apresentam conexão com a morfologia do material, sendo assim a resposta dielétrica não é bem descrita por tais modelos, principalmente para sólidos.

Como desfecho desta dissertação, assumindo uma analogia entre a descrição dada na abordagem de cluster para a estrutura de materiais imperfeitos e o formalismo desenvolvido no contexto da teoria quântica campos(QFT), particularmente o comportamento invariância de escala exibido pela evolução com a energia para a constante de acoplamento em função da energia, incluímos a dependência da temperatura aos parâmetros (n) e (m) do modelo de DH a fim de observar os efeitos de temperatura na resposta dielétrica de um dos materiais descritos na Figura 5.2. Como mencionado na parte introdutória, cada meio dielétrico é representado por clusters no modelo Dissado-Hill, onde cada cluster é uma região espacialmente limitada com uma ordem estrutural parcialmente regular de unidades individuais. Neste modelo, (n) está diretamente relacionado com a interação entre os modos de vibração do cluster e os constituintes de dipólo, neste caso, pode-se esperar que o aumento da temperatura do cluster vai ampliar sua interação com os dipolos constituintes, caracterizando um limite de acoplamento forte, ou $n \rightarrow 1$.

O cluster é uma estrutura ideal e torna-se um fundo cuja as propriedades dinâmicas são assumidas formalmente entendidas. Na linguagem da teoria quântica podemos entender a dinâmica da interação entre modos de cluster com os dipolos constituintes de um meio dielétrico, assumindo que os modos de interação do cluster com o meio são criados a partir de um estado ideal, por operadores de criação a_l^\dagger e destruídos por operadores aniquilação a_l . Neste contexto, o fundo (cluster) no modelo de DH tem propriedades semelhantes às do vácuo QED, no sentido que, analogamente a QED onde o comportamento $\Sigma(p)$, é determinado pelas propriedades

dinâmicas do vácuo (neste caso $\Sigma(p)$ é representado por uma soma infinita de diagramas de Feynman que são incorporados pelas equações de Schwinger Dyson fermiônicas), temos também que a susceptibilidade dinâmica, $\Sigma(\omega)$ no modelo de DH, é uma consequência das propriedades dinâmicas da interação entre o fundo (cluster) com os dipolos constituintes do meio dielétrico.

Com base numa comparação entre as equações de Schwinger-Dyson e a função de resposta dielétrica do modelo DH, e a similaridade entre as entre o comportamento do parâmetro (n) e a evolução da constante de acoplamento g^2 , supomos que o parâmetro (n) no modelo DH desempenha um papel similar ao de g^2 em QED, de tal modo que os efeitos devido ao aumento de temperatura são incorporados no modelo de DH. Assim, a contribuição da temperatura foi incorporada à $\tan(\delta)$ para uma amostra de óxido de alumínio, Al_2O_3 , (A – 976), assumindo equações modeladas para $n(T)$ e $m(T)$.

Da análise dos resultados obtidos, Figuras 5.5 e 5.6, é possível verificar que o comportamento de $\tan(\delta)$ para óxidos apresentados na Figura 5.2 podem ser descritas pelo modelo de DH. No entanto, por simplicidade, foram apenas apresentados os dados para a amostra (A – 976).

Devido a miniaturização de componentes eletrônicos, uma compreensão mais precisa dos efeitos da temperatura é necessária para a resposta dielétrica. Cerâmicas, tais como ($BaTiO_3$) são amplamente utilizados na fabricação de capacitores, pois a constante dielétrica k atribuído a esta cerâmica é mil vezes maior do que a de mica. No artigo "Temperature Dependence of the n parameter in the Dissado-Hill Model", tem-se uma descrição para o comportamento de $\tan(\delta)$ em função da temperatura para o óxido de alumínio (Al_2O_3), assumindo o modelo de DH. Em trabalhos futuros pretende-se estender os resultados obtidos nesta dissertação para cerâmicas baseadas em ($BaTiO_3$).

Referências Bibliográficas

- J. C. GENTILINI, **O Comportamento de Dielétricos na Presença de Campos Elétricos e a Modelagem da Função Resposta Dielétrica**, (Brasil, 2012).
- C. J. F. BÖTTCHER and P. BORDEWIJK, **Theory of Electric Polarization** (Elsevier Science, Amsterdam, 1987) 2^a ed.
- MAILADIL, SEBASTIAN T. **Dielectric Materials for Wireless Communication**. 1^a ed. v. 1. Amsterdam: Elsevier, 2008.
- LICARI, JAMES J. **Coating Materials For Electronic Applications - Polymers, Processes, Reliability, Testing**. New York: Noyes Publications/William Andrew, Inc., 2003.
- K. WERON and A. JURLEWICZ, **J. Phys. A: Math. Gen.** 26, 395 (1993).
- D. K. DAS-GUPTA and P. C. N. SCARPA, **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation** 3, 366 (1996).
- S. M. REZENDE, **Materiais e Dispositivos Eletrônicos** (Editora Livraria da Física, São Paulo, 2004), 2^a ed.
- MAILADIL T. SEBASTIAN, **Dielectric Materials for Wireless Communication**, (Elsevier, Amsterdam, 2008), v. 1, 1^a ed.
- James J. Licari, **Coating Materials For Electronic Applications - Polymers, Processes, Reliability, Testing**, (Noyes Publications/William Andrew, Inc., New York, 2003).
- P. DEBYE, **Polar Molecules** (Claredon Press, Oxford, 1929).
- K. S. COLE and R. H. COLE, **J. CHEM. Phys.** 9, 341 (1941).

-
- R. M. FUOSS and J. G. KIRKWOOD, **J. Am. Chem. Soc.** 63, 385 (1941).
- R. H. COLE and D. W. DAWIDSON **J. Chem. Phys.** 20, 1389 (1952).
- S. HAVRILIAK and S. NEGAMI, **J. Polymer Sci.** C14, 99 (1966).
- . WILLIAMS and D. C. WATTS, **Trans. Faraday Soc.** 66, 80 (1970).
- L. A. DISSADO and R. M. HILL, **J. Chem. Soc. Faraday Trans.** v2 80, 291 (1984).
- M. R. DE LA FUENTE, M. A. PÉREZ RUBINO J. D. SOLIER and M. J. TELLO, **J. Phys. C: Solid State Phys.** 18, 6547 (1985).
- G. A. NIKLASSON, **J. Phys: Condens. Matter** 5,4233 (1993).
- K. WERON and A. JURLEWICZ, **J. Phys. A: Math. Gen.** 26,395 (1993).
- D. K. DAS-GUPTA and P. C. N. SCARPA, **IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation** 3,366 (1996).
- V. V. NOVIKOV, **Materials Science-Poland** 23, 978 (2005).
- R. R. NIGMATULLIN, **Phys. Scr.** TI 36, 014001 (2009).
- A. DOFF, J. S. FIGUEIRA e J. C. GENTILINI, **Revista Brasileira de Ensino de Física** 33, 1305 (2011).
- LIANG-YU CHEN, **8th International Conference on Electronic Packaging Technology**, ICEPT (2007).
- J.G. HYUN, S. LEE, S.D. CHO and K.W. PAIK, **Electronic Components and Technology Conference**, (2005).
- C. J. F. BÖTTECHER and P. BORDEWIJK, **Theory of Electric Polarization** (Elsevier Science, Amsterdam, 1987) 2^a ed.
- B. M. TAREEV, **Physics of dielectric materials**(Mir Publishers, Moscou, 1979).
- L. A. DISSADO and J. M. ALISON, **J. Mol. Liq.** 56, 295-316, (1993).
- L. A. DISSADO , R. R.NIGAMATULIN and R. M. HILL, **Advances in Chemical Physics-Dynamical processes in Condensed Matter - Chap3 - vol.LXIII**, (John Wiley & Sons, New York, 1985).

G. G. RAJU, **Dielectric in Electric Fields** (Marcel Dekker Inc., New York, 2003).

S. WEINBERG, **The Quantum Theory of Fields - Vol. 1 - Foundations**, (Cambridge, London, 1995).

R. E. MARSHAK, **Conceptual Foundations of Modern Particle Physics**, (World Scientific, Singapore, 1993).

A. DOFF, J. GENTILINI and O. CAMBRUZZI, **Temperature Dependence of the n Parameter in the Dissado-Hill Model** Modern Physics Letters B, 27, p. 1350040-1350040-12 (2013).

W.B. WESTPHAL and A. SILS, **Dielectric Constant and Loss Data** (Laboratory for Insulation Research, MIT, MA, 1972), p. 27.

T.O. OLADEINDE, **Síntese e propriedades elétricas de Cerâmicas a base de $BaTiO_3$ dopado com Er^{3+} e Zr^{2+} : $Ba_{1-x}Er_x(Ti_{0,98}Zr_{0,02})O_3$ ($x = 0,01, 0,02, 0,04$)** (São Carlos, 2010).

MATHEW, N.O. SADIKU, **Elementos do Eletromagnetismo**, Bookman Companhia Ed., 2004. p. 167-171.