



Universidade de
Aveiro
2006

Departamento de Física

**Manuel Pedro
Fernandes Graça**

***Preparação e Caracterização Física de Vidros com
LiNbO₃ e NaNbO₃***



Universidade de
Aveiro
2006

Departamento de Física

**Manuel Pedro
Fernandes Graça**

***Preparação e Caracterização Física de Vidros com
LiNbO₃ e NaNbO₃***

tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Física, realizada sob a orientação científica do Dr. Manuel Almeida Valente, Professor Associado do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e co-orientação da Dr^a. Maria Gracinda Ferreira da Silva, Professora Auxiliar do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vido da Universidade de Aveiro.

Apoio financeiro da FCT e do FSE no âmbito do III Quadro Comunitário de Apoio (SFRH/BD/6314/2001)

Dedico este trabalho aos meus pais, Glória e Hilário

o júri

presidente

Prof. Dr. José Joaquim Costa Cruz Pinto
professor catedrático da Universidade de Aveiro

Prof. Dr. Sushil Kumar Mendiratta
professor catedrático da Universidade de Aveiro

Prof. Dr. António Sérgio Bezerra Sombra
professor associado da Universidade Federal do Ceará - Brasil

Prof. Dr. Abílio de Jesus Monteiro Almeida
professor associado da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Prof. Dr. Manuel Almeida Valente
professor associado da Universidade de Aveiro (Orientador)

Prof. Dr. Carlos Jorge Mariano Miranda Dias
professor auxiliar da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa

Prof^a. Dr^a. Maria Gracinda Ferreira da Silva
professora auxiliar da Universidade de Aveiro (Co-Orientadora)

agradecimentos

Desejo agradecer de uma forma especial aos meus orientadores: Prof. Dr. Manuel Valente e Prof^a.Dr^aGracinda Silva pela orientação, interesse, acompanhamento, motivação e discussão de resultados prestados, de uma forma contínua, durante este trabalho.

Gostaria de agradecer, também de uma forma especial, ao Prof.Dr. Sérgio Sombra pelo excelente acolhimento e pelas facilidades concedidas na utilização dos equipamentos do LOCEM (Dep. Física da UFC – Brasil). Agradeço ainda ao Departamento de Física da Universidade de Aveiro, em particular aos elementos do Laboratório de Sólidos Não Cristalinos e Sistemas Desordenados (LNC), Prof.Dr. S.K. Mendiratta, Prof.Dr. Luis Cadillon e Prof^a.Dr^a. Florinda Costa.

Um agradecimento especial aos colegas e amigos do LNC, Fátima Carrasco, Jorge Monteiro, João Cascalheira e Nuno Ferreira.

Aos elementos do LOCEM, nomeadamente ao Dr. Júlio Góes, Dr. Rinaldo Silva, Dr^a. Fabiola Almeida, Mestre Pierre Fachine e, em especial, aos amigos Dr. Cleber Silva e Prof. Dr. José Airton Paiva o meu muito obrigado.

Agradeço ao Prof.Dr. Jorge Soares, do Dep. Física da UA, pela sua disponibilidade e ajuda na realização das experiências de espectroscopia de Raman. Um especial agradecimento à Dr^a Rosário Soares, do Laboratório Central de Análises da UA, pela realização dos difractogramas de DRX e pela discussão dos resultados obtidos.

Aos técnicos do Departamento de física da UA, Júlio Gonçalves Ivo Mateus e Miguel Rocha agradeço todo o apoio prestado. Agradeço ainda aos técnicos do Departamento de Engenharia Cerâmica e do Vidro, Eng^a Conceição Costa, Eng. Jorge Corker, Eng^a Célia Miranda e em especial à amiga Eng^a Marta Ferro a disponibilidade e colaboração prestada.

Agradeço à Universidade de Aveiro e à Fundação para a Ciência e Tecnologia o apoio laboratorial e financeiro concedido.

Finalmente, gostaria de agradecer à Ana e aos meus familiares e amigos mais próximos todo o apoio prestado.

palavras-chave

vidros, vidros cerâmicos, niobato de lítio, niobato de sódio, fusão, sol-gel, tratamentos termoeletrônicos, propriedades elétricas, propriedades dielétricas

resumo

Foram preparados pelos métodos de fusão e sol-gel vidros e vidros cerâmicos com nanocristais de LiNbO_3 e de NaNbO_3 . As amostras obtidas foram caracterizadas quanto à sua microestrutura, analisando o efeito do óxido formador de rede vítrea, do método de preparação, das condições de tratamento térmico (temperatura, tempo e amplitude de campo elétrico externo aplicado durante o tratamento). Foram desenvolvidos modelos físicos para interpretar os resultados experimentais.

Na caracterização estrutural usaram-se as técnicas: análise térmica diferencial, difração de raios X, microscopia eletrônica de varrimento e espectroscopia Raman. Foram medidas a condutividade dc e ac, a impedância complexa (Z') e constante dielétrica em função da temperatura e frequência e as correntes de despolarização termicamente estimuladas (TSDC).

Por fusão foram preparadas as composições $60\text{M}-30\text{Li}_2\text{O}-10\text{Nb}_2\text{O}_5$ (% mole), com $\text{M} = \text{SiO}_2, \text{B}_2\text{O}_3, \text{P}_2\text{O}_5$ e TeO_2 . O sistema com SiO_2 é o mais favorável para obter vidros cerâmicos onde a fase de LiNbO_3 é a única ou a principal. Verifica-se que o aumento da temperatura de tratamento conduz a um aumento na quantidade de LiNbO_3 e que a presença de um campo elétrico durante o tratamento térmico conduz à diminuição da temperatura necessária para a formação do LiNbO_3 e favorece uma cristalização localizada. O ajuste dos espectros de Z' foi realizado com base num método numérico, desenvolvido para esse fim em linguagem Matlab, associado a um modelo de circuito equivalente constituído pelo paralelo R//CPE.

Foram preparados pelo método de sol-gel vidros de composição molar $(100-2x)\text{SiO}_2-x\text{Li}_2\text{O}-x\text{Nb}_2\text{O}_5$, com $x=4$ e 6 , que através do método de fusão são de extrema dificuldade de preparar. Nas duas composições a fase de LiNbO_3 , precipitada por tratamentos térmicos, é superficial. A análise elétrica permitiu verificar a presença de mecanismos de condução, relaxação e polarização associados aos íons inseridos estruturalmente na matriz vítrea e a fenômenos interfaciais eletrodos-superfícies da amostra. Os mecanismos de relaxação foram ajustados a um modelo de circuito equivalente constituindo por dois circuitos R//CPE associados em série. Da análise dielétrica e de TSDC mostra-se a existência de uma distribuição de tempos de relaxação.

Foram preparados por fusão vidros com NaNbO_3 , de composição molar $60\text{M}-30\text{Na}_2\text{O}-10\text{Nb}_2\text{O}_5$, onde $\text{M} = \text{SiO}_2, \text{B}_2\text{O}_3$. Na composição com SiO_2 , a cristalização é superficial e o comportamento elétrico correlaciona-se com as características do interior das amostras. Os espectros de Z' ajustam-se ao modelo de circuito equivalente R//CPE. Nas amostras com B_2O_3 a cristalização ocorre em volume e não se observou a presença de mecanismos de relaxação dielétrica. Contudo, as medidas de TSDC revelaram a presença de mecanismos de despolarização. Na gama de temperatura de medição usada o valor de ϵ' permanece praticamente constante indicando que o NaNbO_3 não sofre alterações estruturais.

keywords

Glasses, ceramic-glass, lithium niobate, sodium niobate, melt-quenching, sol-gel, thermoelectric treatments, electrical properties, dielectrical properties.

abstract

The melt-quenching and the sol-gel methods had been used to prepare glasses and glass-ceramics with LiNbO_3 or NaNbO_3 nanocrystals. The microstructure of the prepared samples was characterized, analysing the network former oxide effect, the preparation method and the conditions of the thermal treatment (temperature, time and amplitude of the external applied electric field). Physical models had been developed to interpret the experimental results.

The structural characterization was made using the techniques of differential thermal analysis, X-ray diffraction, scanning electronic microscopy and Raman spectroscopy. It was measured the dc and ac conductivity, thermally stimulated depolarization current (TSDC), complex impedance (Z^*) and dielectric constant in function of temperature and frequency.

The $60\text{M}-30\text{Li}_2\text{O}-10\text{Nb}_2\text{O}_5$, with $\text{M} = \text{SiO}_2, \text{B}_2\text{O}_3, \text{P}_2\text{O}_5$ and TeO_2 molar compositions had been prepared by melt-quenching. The SiO_2 system is the most suitable to obtain glass-ceramics where the LiNbO_3 is the only one or is the main crystal phase. The increase of the treatment temperature leads to an increase in the amount of LiNbO_3 . The presence of an electric field during the thermal treatment leads to a decrease in the temperature needed for the LiNbO_3 formation and favors a localized superficial crystallization. The Z^* spectra was adjust through a numerical method developed for this purpose in Matlab language, associated to an equivalent circuit model consisting in the R//CPE parallel.

The sol-gel method allowed to prepare glasses of molar composition $(100-2x)\text{SiO}_2-x\text{Li}_2\text{O}-x\text{Nb}_2\text{O}_5$, with $x=4$ and 6 , that through the melt-quenching method are of extreme difficulty to prepare. In both compositions the LiNbO_3 particles, precipitated due to thermal treatments, are observed in the samples surfaces. The electric analysis of these samples show the presence of conduction, relaxation and polarization mechanisms associated with the glass matrix structurally inserted ions and to electrode-sample interface phenomena. The relaxation mechanisms, adjusted to the R//CPE equivalent circuit, and the TSDC data showed the existence of a relaxation times distribution.

Glasses with NaNbO_3 , of molar composition $60\text{M}-30\text{Na}_2\text{O}-10\text{Nb}_2\text{O}_5$, with $\text{M} = \text{SiO}_2, \text{B}_2\text{O}_3$, were prepared by melt-quenching. In the SiO_2 matrix the crystallization occurs only in the surface and the dielectric behavior is correlated with the samples bulk characteristics. The Z^* spectra were adjusted to the R//CPE equivalent circuit model. In the samples with B_2O_3 the crystallization occurs in volume. The dielectric results had not showed the presence of relaxation mechanisms. However, the TSDC results show the presence of depolarization mechanisms. In the measurement temperature range the ϵ' behaviour, of all samples, is practically constant showing that the NaNbO_3 does not suffer structural modifications.

ÍNDICE

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO	1
1.1 Introdução.....	3
1.2 Objectivos e motivações.....	6
1.3 Metodologia.....	7
1.4. Estado da arte.....	8
1.4.1 O cristal de niobato de lítio (LiNbO ₃)	8
1.4.2 O cristal de niobato de sódio (NaNbO ₃).....	11
1.4.3 Vidros com LiNbO ₃ e NaNbO ₃	13
1.4.3.1 Preparados pelo método de fusão	13
1.4.3.1 Preparados pelo método de sol-gel.....	17
1.5 Organização da Tese.....	21
CAPÍTULO 2. MÉTODOS EXPERIMENTAIS.....	23
2.1. Introdução.....	25
2.2. Técnicas de preparação.....	25
2.2.1. Preparação de vidros pelo método de fusão	25
2.2.2. Preparação de vidros pelo método de sol-gel	26
2.2.3. Preparação dos vidros-cerâmicos	28
2.2.3.1. Tratamentos térmicos	28
2.2.3.2 Tratamentos termoeléctricos.....	29
2.3. Técnicas de caracterização estrutural	30
2.3.1. Análise Térmica Diferencial (ATD).....	30
2.3.2. Difracção de raios-X (DRX)	30
2.3.3. Microscopia Electrónica de Varrimento (MEV).....	31
2.3.4. Espectroscopia de Raman.....	31
2.4. Técnicas de caracterização eléctrica e dieléctrica	31
2.4.1. Medição da condutividade de dc	32
2.4.2. Medição da impedância dieléctrica (espectroscopia de impedância).....	33
2.4.2.1. Ajuste dos dados experimentais a modelos físicos.....	35
2.4.2.1.a- Notação geral.....	36
2.4.2.1.b- Método de Levenberg-Marquardt	36
2.4.2.1.c- Método CNLLS (mínimos desvios quadráticos não linear complexo).....	39
2.4.2.1.d- Modelo físico	40
2.4.2.1.e- Algoritmo de ajuste	42
2.4.3. Medição de Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas (TSDC).....	48
2.4.3.1. Análise das curvas de TSDC (cálculo dos parâmetros de relaxação).....	50
CAPÍTULO 3. VIDROS E VIDROS CERÂMICOS COM LiNbO₃ PREPARADOS PELO MÉTODO DE FUSÃO.	55
3.1. Introdução.....	57
3.2. Sistema silicato	57
3.2.1 Preparação de amostras	57
3.2.1.1 Composição 60Si.....	57

3.2.1.2 Composição 44Si	59
3.2.1.3 Composição 34 Si	60
3.2.2 Resultados da composição 60SiO ₂ -30Li ₂ O-10Nb ₂ O ₅ (% mole)	62
3.2.2.1 Aspecto das amostras	62
3.2.2.2 Resultados de DRX, Raman e MEV	63
3.2.2.3 Medidas eléctricas e dieléctricas	72
3.2.3 Resultados da composição 44SiO ₂ -33Li ₂ O-23Nb ₂ O ₅ (% mole)	84
3.2.3.1 Aspecto das amostras	84
3.2.3.2 Resultados de DRX, Raman e MEV	85
3.2.3.3 – Medidas eléctricas e dieléctricas	91
3.2.4 Resultados da composição 34SiO ₂ -33Li ₂ O-33Nb ₂ O ₅ (%mole).....	108
3.2.4.1. Aspecto das amostras	108
3.2.4.2 Resultados de DRX, Raman e MEV	109
3.2.4.3 Medições eléctricas e dieléctricas	118
3.2.5. Análise dos resultados	135
3.3 Sistema borato	154
3.3.1 Preparação de amostras	154
3.3.2 Resultados da composição 60B ₂ O ₃ -30Li ₂ O-10Nb ₂ O ₅ (%mole).....	155
3.3.2.1 Aspecto das amostras	155
3.3.2.2 Resultados de DRX, Raman e MEV	156
3.3.2.3 Medidas eléctricas e dieléctricas	161
3.3.3 Análise dos resultados	175
3.4 Sistema fosfato	181
3.4.1 Preparação de amostras	181
3.4.1.1 Composição 40P	181
3.4.1.2 Composição 60P	182
3.4.2 Resultados da composição 40P ₂ O ₅ -50Li ₂ O-10Nb ₂ O ₅ (% mole).....	183
3.4.2.1 Aspecto das amostras	183
3.4.2.2 Resultados de densidade volúmica, DRX Raman e MEV.....	183
3.4.2.3 Resultados da caracterização eléctrica e dieléctrica.....	187
3.4.3. Resultados da composição 60P ₂ O ₅ -30Li ₂ O-10Nb ₂ O ₅ (% mole).....	191
3.4.3.1 Resultados de DRX e Raman	191
3.4.4. Análise de resultados.....	192
3.4.4.1. Composição 40P	192
3.4.4.2. Composição 60P	195
3.5 Sistema telurato	197
3.5.1 Preparação de amostras	197
3.5.2 Resultados da composição 60TeO ₂ -30Li ₂ O-10Nb ₂ O ₅ (% mole).....	198
3.5.2.1 Aspecto das amostras	198
3.5.2.2 Resultados e análise de DRX e Raman	198
3.6 Conclusões.....	202

**CAPÍTULO 4. VIDROS E VIDROS CERÂMICOS CONTENDO LiNbO₃,
PREPARADOS PELO MÉTODO DE SOL-GEL 207**

4.1 Introdução.....	209
4.2 Preparação de amostras	209
4.3. Resultados da composição 92SiO ₂ -4Li ₂ O-4Nb ₂ O ₅ (% mole)	210

4.3.1	Aspecto das amostras	210
4.3.2	DRX, Raman e MEV	211
4.3.3	Medidas eléctricas e dieléctricas	220
4.4.	Resultados da composição 88SiO ₂ -6Li ₂ O-6Nb ₂ O ₅ (% mole)	232
4.4.1	Aspecto das amostras	232
4.4.2	DRX, Raman e MEV	232
4.4.3	Medidas eléctricas e dieléctricas	236
4.5	Análise dos resultados	251
4.6.	Conclusões.....	260
 CAPÍTULO 5 VIDROS E VIDROS CERÂMICOS COM NaNbO₃ PREPARADOS PELO MÉTODO DE FUSÃO		263
5.1.	Introdução.....	265
5.2.	Composição 60SiO ₂ -30Na ₂ O-10Nb ₂ O ₅ (%mole).....	265
5.2.1.	Preparação das amostras	265
5.2.2.	Aspecto das amostras	266
5.2.3.	DRX, Raman e MEV	266
5.2.4.	Medidas eléctricas e dieléctricas	270
5.2.5.	Discussão dos resultados	286
5.3.	Composição 60B ₂ O ₃ -30Na ₂ O-10Nb ₂ O ₅ (%mole).....	295
5.3.1.	Preparação das amostras	295
5.3.2.	Aspecto das amostras	295
5.3.3.	DRX, Raman e MEV	296
5.3.4.	Medidas eléctricas e dieléctricas	298
5.3.5.	Discussão dos resultados	308
5.4	Conclusões.....	313
 CAPÍTULO 6 ANÁLISE GLOBAL		315
6.1.	Análise Global	317
6.1.1.	Amostras submetidas a tratamentos térmicos.....	317
6.1.2.	Amostras submetidas a tratamentos termoeléctricos.....	321
6.1.3.	Amostras do sistema niobato de sódio	322
6.2.	Perspectivas da Investigação Futura.....	324
 REFERÊNCIAS		327
 ANEXO.....		339

CAPÍTULO 1 INTRODUÇÃO

1.1 Introdução

O vidro, do latim *vitrum*, refere-se a um dos mais antigos materiais conhecidos da humanidade. Define-se, de acordo com a norma ASTM C-169-92, como sendo um produto inorgânico obtido por arrefecimento rápido de uma massa fundida, até condições de rigidez, sem cristalização. Esta definição é, no entanto, demasiado restritiva pois apenas se aplica a vidros preparados pelo método de fusão. Uma definição mais ampla é a proposta por A. Paul [paul82]: o vidro apresenta o comportamento elástico característico do estado cristalino e o comportamento viscoso do estado líquido. As propriedades mais comuns dos vidros são a transparência à radiação visível, estabilidade mecânica, inactivo a nível biológico e isolante a nível eléctrico. Contudo, e devido à possibilidade de controlar a microestrutura quer a partir da alteração da composição inicial, quer pela aplicação de tratamentos térmicos, controlando o processo de nucleação e de cristalização [james95; rüssel97], as propriedades do vidro podem ser modificadas.

A composição química inicial é um factor, controlável, que permite moldar algumas das propriedades do vidro. Em qualquer vidro, as unidades que definem a sua estrutura podem ser divididas em três categorias, definidas de acordo com a sua função estrutural: formador de rede; modificador; e espécie intermediária. Os formadores de rede são as unidades que, sem a adição de outros componentes, podem formar vidro como por exemplo SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 e GeO_2 . Os modificadores de rede, não formam só por si vidro, mas são frequentemente combinados com um formador. Exemplo de elementos modificadores são os elementos alcalinos (Li, Na, K, etc) e os alcalino-terrosos (Mg, Ca, etc). As espécies intermediárias são elementos que tanto podem ter a função de formador de rede ou de modificador (Al, Nb, etc).

A formação de vidros cerâmicos, por exemplo através de tratamentos térmicos do vidro base, apresenta-se a nível tecnológico com a grande vantagem, relativamente aos monocristais e aos cerâmicos sinterizados, da possibilidade das suas propriedades (ópticas, eléctricas, mecânicas, químicas, etc) poderem ser controladas através da fracção volúmica da fase activa dispersa na matriz [sha99]. Por exemplo, para manter a transparência óptica, o processo de nucleação e crescimento dos cristais requer um elevado controlo sendo conseguida quando o tamanho dos cristais dispersos na matriz vítrea não é suficientemente elevado para provocar a dispersão da luz. Contudo, para a maioria das aplicações eléctricas

é necessário que os cristais tenham o tamanho suficiente para apresentarem, por exemplo, uma resposta ferroelétrica. Este compromisso não é de fácil execução [jain04]. Uma outra condição que pode manter a transparência óptica do vidro cerâmico é uma diferença pequena entre os índices de refração dos cristais e da matriz vítrea. Se esta diferença for insignificante permite, independentemente do tamanho dos cristais, manter a transparência óptica do vidro cerâmico [jain04]. Assim, nos últimos anos tem surgido um interesse crescente na preparação, caracterização e implementação tecnológica de vidros e vidros cerâmicos. Contudo, é importante referir que, de uma forma geral, as propriedades eléctricas e ópticas dos vidros cerâmicos não são tão boas como as dos respectivos monocristais não inseridos numa matrix. Isto deve-se ao facto de os vidros cerâmicos apresentarem no mínimo duas fases distintas, a cristalina (considerada a fase activa) e a amorfa (suporte) [muk04]. A polarização eléctrica dos cristais inseridos numa matriz vítrea é dificultada devido ao baixo valor da constante dieléctrica da fase vítrea [halliyal83; dan00]. Por outro lado, pelo facto dos processos de crescimento de monocristais apresentarem um elevado custo económico, têm actualmente sido preteridos em relação aos vidros cerâmicos [jain04; pra02]. Alguns vidros cerâmicos apresentam ainda a vantagem de serem materiais densos e sem porosidade [pra02].

O crescimento e orientação cristalina podem, em geral, ser alcançados através de diferentes processos, como por exemplo: deformação mecânica; controlo termodinâmico; controlo cinético (nucleação electroquímica induzida) [ger99; rüssel97]. Nos vidros o uso do controlo termodinâmico é o processo mais comum. Contudo, o controlo da cristalização, com a fase cristalina desejável é, normalmente, difícil devido ao facto da cristalização ser um processo complexo e afectado por diversos factores como a composição, condições superficiais e de tratamento térmico, por exemplo [ding99].

O processo de cristalização num vidro de uma determinada fase cristalina orientada segundo uma direcção preferencial é um objectivo normalmente desejável mas de difícil execução. Uma forma que pode induzir a cristalização orientada de partículas num vidro é a aplicação, em simultâneo com o processo térmico, de campos externos (magnético/eléctrico) [rüssel97]. Na presença de um campo eléctrico os núcleos polares devem orientar-se paralelamente ao campo e os núcleos já existentes e/ou as cristalites poderão rodar até alcançar a mesma direcção. No entanto, isto só pode ocorrer se o valor do campo eléctrico for suficientemente elevado para que a força resultante permita vencer

o meio viscoso e assim possibilitar a rotação [rüssel97; liu99]. Actualmente, os vidros cerâmicos contendo cristais ferroelétricos são uma classes de materiais com elevado interesse tecnológico devido ao facto dos cristais ferroelétricos apresentarem uma anisotropia estrutural que resulta na formação de dipolos eléctricos e consequentemente uma polarização eléctrica espontânea [abo89; vog89; jain04].

Uma grande parte dos materiais ferroelétricos apresenta-se na forma de cerâmicos cristalinos. O desenvolvimento científico e tecnológico que a fotónica tem vindo a apresentar, tem requerido, nomeadamente em termos de aplicações, de uma forma urgente, novos materiais que apresentem características como a transparência óptica e que sejam opticamente activos para assim poderem ser usados como amplificadores, interruptores, sensores, transdutores, filtros, etc [jain04], isto porque existe uma necessidade de materiais que usem a luz de modo a executar funções, já existentes a nível electrónico (essencialmente nos sectores de comunicações, energia, instrumentação, etc), de uma forma mais eficiente, ou que dêem origem a novos dispositivos. Desta forma a preparação, caracterização estrutural, eléctrica e óptica de vidros cerâmicos que apresentem propriedades ferroelétricas é de elevada importância para possíveis aplicações tecnológicas.

Dos vários materiais ferroelétricos conhecidos o niobato de lítio (LiNbO_3), sintetizado pela primeira vez em 1949 por *Matthias* e *Remeika* [abo89], é dos que têm atraído maior atenção por parte de muitos investigadores devido às suas excelentes propriedades piezoelétricas, electroópticas, electroacústicas, piroelétricas e fotorefractivas [jain04]. Nos finais de 1960, devido ao aparecimento e desenvolvimento das aplicações das fibras ópticas vários centros de investigação, nomeadamente os *Bell Laboratories* [wei85], estudaram em detalhe as características estruturais e as propriedades do cristal LiNbO_3 , principalmente as suas propriedades electroópticas [hae99].

Da família dos niobatos surgiu, recentemente, o interesse no estudo das propriedades estruturais e eléctricas de compósitos contendo o cristal de NaNbO_3 , por se apresentarem como excelentes candidatos a integrar sistemas que operem na gama de altas frequências [lanfredi00]. Os primeiros estudos acerca da estrutura e propriedades eléctricas do cristal de NaNbO_3 , foram também realizados por *Matthias* e *Remeika* [shi54]. Contudo, e ao contrário da maioria das perovesquites, a análise e justificação das propriedades do

NaNbO_3 teve início, em 1954, com Shirane e colaboradores [shi54]. Actualmente é considerada, a nível estrutural, uma das perovesquitas mais complicadas por apresentar, com o aumento da temperatura, uma sequência de transições de fase [yuz05;rad05;molak05;tan80].

1.2 Objectivos e motivações

O facto da preparação de monocristais de LiNbO_3 e NaNbO_3 , pelas técnicas de crescimento usuais, ser uma tarefa difícil e dispendiosa, o interesse científico do estudo estrutural, óptico e eléctrico de vidros e vidros cerâmicos contendo cristais de LiNbO_3 e/ou NaNbO_3 , devido às possíveis aplicações tecnológicas que daí podem advir, serviu de motivação principal para a realização deste trabalho. Assim, com este trabalho pretendemos correlacionar as propriedades eléctricas e dieléctricas de vidros e vidros cerâmicos contendo cristais de LiNbO_3 ou de NaNbO_3 com a sua microestrutura, analisando o efeito da composição, da matriz vítrea e do método de preparação. De salientar que a existência de pouca informação bibliográfica sobre vidros cerâmicos com cristais de NaNbO_3 tornou-se, para nós, um foco de interesse acrescido.

Os vidros base foram preparados através de dois métodos diferentes: o método de fusão e o método de sol-gel. O uso de dois métodos tem por objectivo fundamental verificar a existência, ou não, de vantagens de um método relativamente ao outro ao nível das propriedades eléctricas e ópticas dos vidros e vidros cerâmicos.

A síntese dos vidros cerâmicos será realizada através de tratamentos térmicos do vidro base, sendo a nucleação e crescimento de cristais na matriz vítrea controlados através da taxa de aquecimento, temperatura e tempo de tratamento. Introduziu-se, pela primeira vez, uma nova variável neste processo de tratamentos que foi a aplicação, durante o ciclo térmico, de um campo eléctrico dc externo e constante. Os tratamentos térmicos, com campo eléctrico externo aplicado foram denominados por tratamentos termoeléctricos (TTE). O objectivo fundamental do TTE é induzir a precipitação de nanocristais segundo uma direcção cristalina preferencial [ude05].

Para investigar o efeito da matriz vítrea sobre as propriedades estruturais, ópticas e eléctricas, foram preparadas composições vítreas dos seguintes sistemas ternários: silicato de lítio com nióbio, borato de lítio com nióbio, fosfato de lítio com nióbio, telurato de lítio

com nióbio, silicato de sódio com nióbio e borato de sódio com nióbio. A escolha das composições molares dos vários sistemas teve como base os seguintes critérios: i) vidros transparentes no espectro visível; ii) composição que dê origem a um vidro não cerâmico; iii) composições molares iguais, ou semelhantes, em todos os sistemas vítreos. De entre os sistemas preparados, aqueles que se mostraram mais adequados para a precipitação controlada de cristais de LiNbO_3 ou de NaNbO_3 foram sujeitos ao estudo das suas propriedades estruturais e eléctricas em função da composição.

Para as várias composições correlacionar as propriedades estruturais, eléctricas e dieléctricas em função da composição, temperatura de tratamento e amplitude do campo eléctrico externo e condições de medição, como por exemplo a temperatura de medição, a frequência, etc.

A análise das suas propriedades eléctricas e dieléctricas foi efectuada com base em modelos físicos.

1.3 Metodologia

Os vidros base serão preparados usando os métodos de fusão e o de sol-gel. A preparação dos vidros cerâmicos será realizada através de tratamentos térmicos com e sem a aplicação simultânea de um campo eléctrico externo. A escolha das temperaturas de tratamento térmico será feita de acordo com os resultados da análise térmica diferencial (ATD) realizada aos vidros base.

A caracterização estrutural dos vidros e vidros cerâmicos será efectuada usando as técnicas de difracção de raios X (DRX), espectroscopia de Raman e microscopia electrónica de varrimento (MEV).

A caracterização eléctrica das amostras será realizada através da medição da condutividade dc numa vasta gama de temperaturas, da medição de correntes de despolarização termicamente estimuladas (TSDC) e da medição da impedância complexa ($Z^* = Z' - jZ''$) em função da frequência e temperatura. A análise do comportamento dieléctrico será efectuada com base em modelos físicos e com base em software desenvolvido para o efeito.

1.4. Estado da arte

Nas próximas secções apresentam-se as características mais relevantes dos cristais LiNbO_3 e NaNbO_3 e o estado da investigação de vidros e vidros cerâmicos, contendo estes cristais.

1.4.1 O cristal de niobato de lítio (LiNbO_3)

Os cristais são estruturas constituídas por arranjos regulares, tridimensionais, dos seus átomos. Estes arranjos podem, por isso, ser representados pela repetição de uma célula unitária formada por átomos (ou iões) e entendidos em termos de empacotamento, de ligações, ou ambos. No LiNbO_3 a unidade que se repete são os octaedros de NbO_6 , ligados através da partilha de um vértice, ao longo do eixo c e na forma de hélice. Para temperaturas inferiores à temperatura de Curie ($T_c=1210^\circ\text{C}$ [wei85]) a estrutura do LiNbO_3 consiste em camadas de átomos de oxigénio, paralelas entre si, numa configuração hexagonal compacta (HC) distorcida onde os iões Li^+ e Nb^{5+} estão cercados por octaédros de iões oxigénio [kom91]. Nesta estrutura, 1/3 dos interstícios octaédricos estão ocupados por iões Li, 1/3 por iões Nb e os restantes interstícios (1/3) por vazios estruturais [wei85; zen97]. O aspecto dos cristais é piramidal [noz96]. A figura 1.1 representa esta estrutura cristalina.

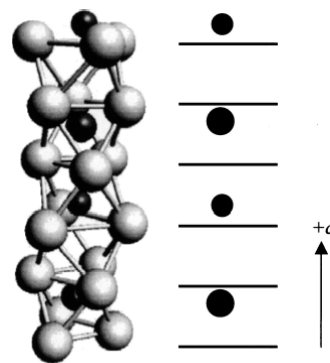


Figura 1.1 Modelo atómico do LiNbO_3 (● – oxigénio; ● – nióbio; ● – lítio; as linhas horizontais representam camadas de átomos de oxigénio) [xue03; wei85; abo89].

A estabilidade da estrutura cristalina depende dos raios iónicos dos seus constituintes. Quando os catiões são demasiado pequenos, como por exemplo o lítio, quando comparados com o ião oxigénio o empacotamento máximo dá origem a uma

estrutura cristalina distorcida (fig. 1.1). Assim, no LiNbO_3 a estrutura é semelhante à da perovskite (fig. 1.2a), mas distorcida devido ao baixo raio iónico do lítio, e por essa razão a célula unitária não contém centro de simetria [wei85]. O facto da célula unitária não apresentar centro de simetria dá origem a um momento dipolar que provoca uma polarização espontânea que macroscopicamente caracteriza esta classe de materiais (ferroelectricidade). A estrutura do cristal de LiNbO_3 deixa de estar distorcida quando colocada a uma temperatura superior a T_C , apresentando centro de simetria e podendo, portanto, ser classificada estruturalmente como perovskite típica [pal91].

Na tabela 1.1 encontram-se as propriedades mais relevantes do monocristal de LiNbO_3 , quase-estequiométrico ($[\text{Li}]/[\text{Nb}]=0,95$), obtido pelo método de Czochralski [meh72; reb92; abo89; xue03; wiley; ven99; tod97].

Tabela 1.1 Principais propriedades do cristal de niobato de lítio (LiNbO_3)

Temperatura de fusão ($^{\circ}\text{C}$)	1260
Temperatura de Curie ($^{\circ}\text{C}$)	1210
Densidade (aos 25°C) (g/cm^3)	4.64
Índice de refração ordinário, n_o	2,296 ^(a)
Índice de refração extraordinário, n_e	2,208 ^(a)
Coefficiente electro-óptico, r_{33} (m/V)	30×10^{-12}
Janela de transparência [μm]	0,4 – 5
Resistividade, ρ (ao longo do eixo c a $T(\text{K})$) [$\Omega \cdot \text{cm}$]	$\log \rho = (7150/T) - 2,823$ $\rho(300\text{K}) = 10^{+21}$
Constante dielétrica (ϵ') – ao longo do eixo c	80 (25°C ; 100 kHz) > 1000 (25°C ; 1kHz)
Perdas dielétricas ($\tan \delta$) – ao longo do eixo c	≈ 0 (25°C ; 100 kHz)
Campo coercivo (à temperatura de 1210°C) (V/m)	20
Polarização espontânea (P_s [$\times 10^{-2} \text{C}/\text{m}^2$])	70 (300 K)
Coefficiente piezoelétrico (d_{33} [pC/N])	6

(a) O índice de refração ordinário, n_o é definido como $n_o = c/v_{\perp}$ e o extraordinário como $n_e = c/v_{\parallel}$, onde c representa a velocidade da luz no vazio e v_{\perp} e v_{\parallel} , as componentes perpendicular e paralela, respectivamente, da velocidade da onda que se propaga no material.

As propriedades que o LiNbO_3 possui (tabela 1.1), fazem com que tenha várias aplicações em sistemas tecnológicos, nomeadamente a nível óptico [hae99], apresentando-se como excelente candidato para dispositivos optoelectrónicos devido à sua elevada birrefringência (termo que designa a modificação do índice de refração devido à variação da direcção do feixe proveniente de um forte campo incidente [hecht91]), elevada eficiência em óptica não linear, especialmente na geração de segunda harmónica (GSH) [hecht91; lak98]. É actualmente usado como guia de ondas, amplificador, modulador e interruptor em sistemas ópticos, em memórias não-voláteis, em dispositivos SAW (*Surface-Acoustic-Wave*) e em duplicadores de frequência [vog89;abo89;lin97].

O cristal de LiNbO_3 é, normalmente, crescido através do método de Czochralski. Contudo, devido às desvantagens que o método de Czochralski apresenta [Meh72; Reb92], vários processos de preparação do cristal de LiNbO_3 tem sido testados. Castaings e colaboradores [cas88], apresentam a preparação de LiNbO_3 , na forma de pó, através do método de sol-gel. Após a secagem do gel a 600°C foram obtidas esferas cristalinas de LiNbO_3 com um tamanho máximo de $1\mu\text{m}$.

Nassau e colaboradores [nas79] apresentam a preparação de um vidro de LiNbO_3 , através do método de *twin-roller quenching* [nas78; nas79; neg79], usando a temperatura de 1550°C para fundir a mistura de óxidos iniciais e uma taxa de arrefecimento do fundido estimada em $\sim 10^7$ $^\circ\text{C}/\text{s}$. A formação do vidro de composição molar LiNbO_3 deve-se ao facto do ião nióbio ser uma espécie intermediária. O vidro obtido por Nassau e colaboradores, apresenta uma banda exotérmica, detectada por ATD, próximo dos 500°C , correspondente a uma cristalização. A essa temperatura (500°C), o vidro apresenta um valor de constante dieléctrica ϵ' , a 1kHz, superior a 10^5 [nas79]. Um outro processo é a preparação de vidros cerâmicos, usando na composição um óxido formador de rede (secção 1.4.3.).

O cristal de LiNbO_3 , à temperatura ambiente, pertence ao grupo espacial $R3c$ com duas moléculas por célula unitária. A tabela 1.2 resume os modos ópticos, detectados por Raman no LiNbO_3 [ridah97].

Tabela 1.2 Simetrias e frequências de Raman (cm^{-1}) dos modos ópticos fundamentais do LiNbO_3 .

Teórico [caciuc00]	LiNbO_3 crescido por Czochralski [claus72; jay86; scot03; ridah97]	Filme fino de LiNbO_3 [hir93]
208	252	252-255
279	276	276
344	333	333
583	633	631-634
151	152.8	152
167	177.3	
236	238.3	237-239
307	264.2	264-266
334	321.9	321
352	369.5	367-369
432	432.4	430-434
526	580.0	580
617	609.8	
		873
		880-883

1.4.2 O cristal de niobato de sódio (NaNbO_3)

Nos materiais cuja estrutura cristalina é uma perovskite (ABO_3 – fig. 1.2a) onde o catião A apresenta um raio atômico demasiado grande para um empacotamento compacto, verifica-se que os átomos de oxigénio se deslocam das posições esperadas. Como as unidades octaédricas (NbO_6) são unidades relativamente rígidas verifica-se, no caso da estrutura do NaNbO_3 , uma torção conjunta de todas essas unidades. Por esta razão, e ao contrário do LiNbO_3 , o NaNbO_3 caracteriza-se, electricamente e à temperatura ambiente, como material antiferroelétrico, ou seja, abaixo da sua temperatura de Curie ($T_c = 620\text{K}$ [bahri03]) não apresenta qualquer momento dipolar eléctrico, não se verificando a presença da histerese eléctrica. Contudo a aplicação de um campo eléctrico ao NaNbO_3 induz uma fase ferroelétrica que apresenta características piezoeléctricas de elevado interesse para aplicações em dispositivos de alta frequência [hungria05].

A figura 1.2b apresenta as direcções de torção/distorção possíveis dos octaédros de oxigénio. A direcção de torção é privilegiada pela simetria da estrutura cristalina. Assim, 3 eixos de ordem 4 (A_4), na fase cúbica, 6 eixos de ordem 2 (A_2) na fase ortorrômbica e 4 eixos de ordem 3 (A_3) na fase romboédrica [Aydi05].

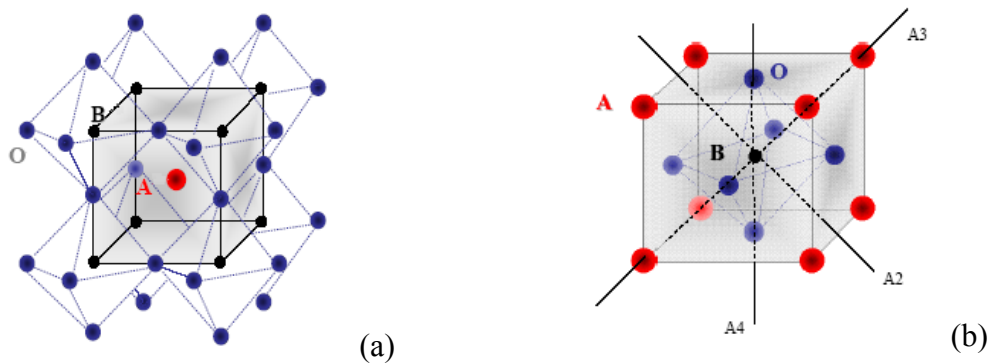


Figura 1.2 – a) Esquema elementar da estrutura perovskite (ABO₃); b) Direcções de deformação dos octaédros de oxigénio (A2; A3; A4) [aydi05].

O aumento da temperatura provoca uma torção nos octaédros de NbO₆, que definem a estrutura cristalina do NaNbO₃, nos diferentes eixos de simetria (fig. 1.2b) dando origem a 6 sucessivas transições de fase. Estas modificações estruturais são variantes de baixa simetria da estrutura perovskite [hungria05]. A tabela 1.3 apresenta estas transições de fase.

Tabela 1.3. Características do NaNbO₃ em função da temperatura [bahri03; dar99;lima02]

Temperatura (°C)	Simetria	Características da célula unitária	Característica física
~ 80	Romboédrica	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma < 90^\circ$	ferroeléctrica
370	Monoclínica	$a \neq b > c, \alpha = \beta = 90^\circ, \gamma < 90^\circ$	antiferroeléctrica
480	Ortorrômbica	$a \neq b \neq c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	antiferroeléctrica
520	Ortorrômbica	$a \sim b \sim c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	antiferroeléctrica
575	Ortorrômbica	$a < b < c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	antiferroeléctrica
640	Tetragonal	$a = b < c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	antiferroeléctrica
	Cúbica	$a = b = c, \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	paraeléctrica

O cristal de NaNbO_3 tem sido foco de especial atenção por combinar propriedades eléctricas e mecânicas requeridas para aplicações tecnológicas. O seu potencial uso em sistemas piezoeléctricos ou como transdutor acústico operando na região das microondas requer um comportamento ferroeléctrico. Recentemente verificou-se que a adição de outros niobatos, como o LiNbO_3 , o KNbO_3 e o AgNbO_3 , em pequenas quantidades, ao NaNbO_3 induz um compósito ferroeléctrico à temperatura ambiente [lanfredi00; molak01]. O estudo das transições estruturais do NaNbO_3 , com a temperatura, tem sido investigada por vários investigadores através de espectroscopia de Raman. À temperatura ambiente, o espectro de Raman do NaNbO_3 é muito semelhante ao espectro do LiNbO_3 (tabela 1.2) [wang96; bahri03; lima02; shen00]. O cristal de NaNbO_3 apresenta um índice de refração de ~ 2.4 [her90].

1.4.3 Vidros com LiNbO_3 e NaNbO_3

1.4.3.1 Preparados pelo método de fusão

Uma quantidade relevante de trabalhos de investigação no domínio da preparação e cristalização de vidros e vidros cerâmicos contendo LiNbO_3 , preparados por fusão existe actualmente. Em 1980, Prasad e colaboradores [pra80] publicaram um estudo acerca da preparação de vidros cerâmicos do sistema $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$. A escolha de SiO_2 como formador de rede teve por razão o uso de um formador de rede que não contenha catiões que possam alterar a estrutura cristalina do LiNbO_3 . A SiO_2 satisfaz esta condição devido ao reduzido valor de raio atómico e número de coordenação [pra80]. A obtenção de vidros transparentes e sem fases cristalinas é conseguida para uma quantidade molar de SiO_2 entre 32 e 39%, usando uma mesma quantidade molar de Li_2O e Nb_2O_5 [Pra80].

A região de formação vítrea do sistema vítreo $(\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3)\text{-Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$, usando o método de fusão, é apresentada por Todorovic e colaboradores [tod97]. Verificaram que quando a razão molar $[\text{Nb}_2\text{O}_5]/[\text{SiO}_2] > 1$ e a quantidade molar de $[\text{Li}_2\text{O}] > 25\%$ os vidros obtidos apresentam-se transparentes e homogéneos. A aplicação de tratamentos térmicos, aos vidros base, permitiram a cristalização de partículas de LiNbO_3 com um tamanho de 150-350nm, mantendo a transparência. Estes vidros cerâmicos apresentam um índice de refração de 1.84-1.93 e uma constante dieléctrica de 155-185, medida a 1kHz e à temperatura ambiente. Observaram que o aumento da temperatura e/ou tempo de

tratamento térmico conduz a um aumento do tamanho de partículas e consequente opacidade das amostras.

Zeng e colaboradores [zen97] mostraram que a composição 50SiO₂-25Li₂O-25Nb₂O₅ (% mole) dá, usando o método de fusão, origem a um vidro transparente, observando-se a desvitrificação/cristalização (cristalização da fase de LiNbO₃) com tratamentos térmicos a 800°C, durante 30 minutos. A aplicação de um campo eléctrico durante o processo de fusão, e arrefecimento do fundido até à temperatura ambiente, dá origem ao aparecimento de zonas no vidro de cor castanha escura indicando a ocorrência de transformações químicas/estruturais. É sugerido a ocorrência de uma reacção de oxidação-redução activada pelo campo eléctrico. Um estudo semelhante foi realizado por Gerth [ger99], num vidro de composição 35SiO₂-45Li₂O-20Nb₂O₅ (%mole), aplicando ao fundido uma corrente eléctrica dc (50 mA). Dos resultados obtidos sugerem que a presença do campo favorece uma nucleação e posterior cristalização nas zonas próximas ao cátodo ($Nb^{5+} + e^- \leftrightarrow Nb^{4+}$). Verificaram que as cristalites de LiNbO₃ encontram-se distribuídas de uma forma isotrópica e com o eixo c perpendicular ao eléctrodo. Uma das finalidades da aplicação de um campo eléctrico, durante o processo de desvitrificação do vidro, é controlar a orientação cristalina factor muito importante no caso dos vidros cerâmicos com cristais ferroeléctricos. Ding e colaboradores [ding99], verificaram que a introdução de K₂O, substituindo o Li₂O, no sistema SiO₂-Li₂O-Nb₂O₅ favorece, durante o processo de tratamento térmico, o crescimento das partículas de LiNbO₃ segundo o eixo c. Estas partículas apenas foram detectadas na superfície vítrea.

Usando o P₂O₅ como formador de rede Chowdari e colaboradores [cho89] fabricaram uma série de vidros do sistema P₂O₅-Li₂O-Nb₂O₅, pelo método de fusão, identificando a região de formação vítrea. A análise eléctrica destes vidros mostrou uma condutividade iónica, à temperatura de 25°C, de $\sim 2 \times 10^{-6}$ S/cm atribuída à elevada mobilidade catiónica. Nos vidros de silicato com LiNbO₃, preparados por Prasad [pra80], mostra-se que o mecanismo de condutividade eléctrica é iónico e devida à elevada mobilidade do Li⁺. A dopagem de vidros niobiofosfatos com ferro é apresentada por Araujo e colaboradores [ara96; ara97; ara98]. A nucleação e crescimento de cristais ferroeléctricos de LiNbO₃, na matriz vítrea de composição [(50-x)-P₂O₅-50Li₂O-xNb₂O₅]:yFe₂O₃, com 0<x<50 (% mole) e y = 2 (% mole), ocorre, preferencialmente, nas amostras com elevada concentração de nióbio. Nas amostras com menor quantidade de

nióbio observa-se a formação de fases de fosfato de lítio, de diversa complexidade. A análise das correntes de despolarização termicamente estimuladas (TSDC) destes vidros mostra a presença de, pelo menos, 2 mecanismos de despolarização e dependentes da concentração de nióbio. O de menor temperatura é atribuído à relaxação dipolar e o segundo a mecanismos de relaxação interfacial [ara97].

Singh e colaboradores [sin88], apresentam a preparação de vidros de borato de lítio com nióbio. Esse estudo mostra que a introdução de mais de 15 % de Nb_2O_5 na composição $57.5\text{B}_2\text{O}_3\text{-}42.5\text{Li}_2\text{O}$ (% mole) dá origem a fases cristalinas [sin88]. Os íons Nb^{5+} inseridos vão ocupar os sítios onde se encontravam íons lítio e assim, o número de sítios vazios irá aumentar para manter a neutralidade de carga. De acordo com Tuller, este tipo de rearranjo estrutural, onde existem mais sítios vazios que íons disponíveis para os preencher favorece o aumento da condutividade iônica. Nos vidros onde a quantidade de LiNbO_3 é superior a 5%, observa-se um aumento da condutividade atribuído ao aumento da mobilidade dos íons Li^+ , que está relacionada com o aumento do número de vazios estruturais. Contudo, e se o modelo de rede aleatória, proposta em 1932 por Zachariasen e Warren para vidros de silicato, for apropriada para os vidros de borato de lítio será esperado que os íons de lítio ocupem os espaços vazios de uma forma aleatória. Se tal ocorrer então é esperada uma distribuição, de energias de activação referentes ao processo de condução dos íons de lítio [dow82]. De referir que o conceito proposto por Zachariasen e Warren foi um de vários [vog71; nav91], que não explicavam totalmente as observações experimentais. Em 1959, Porai-Koshits [nav91], propõe a existência de uma estrutura polímero-cristalina, i.e., a rede vítrea não apresenta uma desordem absoluta. Esta teoria é a que ajusta, com maior rigor, as observações experimentais.

Huang e colaboradores [hua89] mostram que, pelo método de fusão, a composição molar $45\text{Li}_2\text{O}+50\text{B}_2\text{O}_3+5\text{M}_n\text{O}_m$ (%mol), onde $\text{M} = \text{Al, Ti, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo e W}$, e usando Li_2CO_3 e o H_3BO_3 como materiais de partida, dá origem a vidros transparentes e sem fases cristalinas iniciais.

A aplicação de tratamentos térmicos a vidros de borato de lítio com nióbio, com o intuito de cristalizar a fase de LiNbO_3 é apresentado por Prasad e colaboradores [pra05; venk05] para o sistema $(100-x)\text{LiBO}_2\text{-}x\text{Nb}_2\text{O}_5$ (% mole), com $5 < x < 25$. O vidro base foi submetido a tratamentos térmicos a temperaturas entre 300 e 800°C e a fase de LiNbO_3

detectada para tratamentos a temperaturas superiores a 500°C. Nos vidros com maior quantidade de nióbio o processo de tratamento térmico favorece, também, a formação da fase de Li_3NbO_8 . Verifica-se que o valor da constante dielétrica aumenta com o aumento da fracção volúmica de LiNbO_3 . Nos vidros tratados a temperaturas superiores a 500°C, verifica-se a presença de partículas de aspecto esférico, com um tamanho médio de 25nm, aumentando com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Foi observado o efeito piroeléctrico e ferroeléctrico, nestes vidros cerâmicos, à temperatura ambiente. A nível óptico e nos vidros com $x=10$ verificou-se a geração de segundo harmónico (GSH), quando o vidro é irradiado com um laser de $\lambda = 1064 \text{ nm}$ e cuja intensidade depende do ângulo de incidência [venko5].

Komatsu e colaboradores [kim93] apresentam a possibilidade de preparar vidros cerâmicos de telúrio com cristais de LiNbO_3 . A matriz de telúrio tem como vantagem, relativamente à matriz de SiO_2 , de possuir um índice de refacção ~ 2.2 [kim93b; kim95; sha99] muito próximo do índice de muitos cristais ferroeléctricos e uma temperatura de fusão inferior. Os vidros preparados por Komatsu e colaboradores, contém a seguinte composição molar $50\text{TeO}_2-(50-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ (% mole). A precipitação de cristais de LiNbO_3 é obtida usando tratamentos térmicos com 2 patamares. Todos os vidros, após os tratamentos térmicos, deixam de ser transparentes. Verificaram que quanto maior for a razão $[\text{Li}^+]/[\text{Nb}^{5+}]$ menos difícil é a precipitação dos cristais de LiNbO_3 . Shankar e colaboradores [sha99] mostraram que a composição contendo 50% molar de TeO_2 e igual quantidade de Li_2O e Nb_2O_5 , após tratamento térmico a 200°C, durante 12h, apresenta a fase cristalina de LiNbO_3 , precipitada essencialmente na superfície do vidro.

Ding e colaboradores [ding94] apresentam o estudo da cristalização do vidro de composição $55\text{TeO}_2-25\text{Li}_2\text{O}-20\text{Nb}_2\text{O}_5$ (% mole), submetido a um tratamento ultrasónico (28 kHz, 150W), o qual promove a nucleação e o crescimento de cristais de LiNbO_3 na superfície do vidro.

O uso do método de incorporação de cristais em matrizes vítreas, obtendo vidros cerâmicos transparentes foi tentado por Kim e colaboradores [kim96], num vidro de composição $80\text{TeO}_2-(20-x)\text{Li}_2\text{O}-x\text{Nb}_2\text{O}_5$ (% mole), incorporando cristais de LiNbO_3 . Verificou que a adição ao vidro de 15%, em peso, de LiNbO_3 , após fusão a 950°C, deu origem a vidros cerâmicos transparentes contendo a fase cristalina de niobato de lítio.

Ao contrário de vidros contendo a fase LiNbO_3 , poucos trabalhos publicados, de nosso conhecimento, existem com a fase de NaNbO_3 . Herczog e colaboradores [her90], apresentam a preparação de vidros do sistema $x\text{SiO}_2-(1-x)(\text{Na}_2\text{O}-\text{Nb}_2\text{O}_5)$, verificando que a diminuição de x , de 24% para 14% traduz-se num aumento da transparência óptica. A fase cristalina de NaNbO_3 é precipitada através de tratamentos térmicos a temperaturas superiores a 750°C . Karapetyan e colaboradores [kar01] apresentam um estudo da preparação de vidros cerâmicos de silicato com NaNbO_3 , partindo da composição molar $32\text{SiO}_2-26\text{Li}_2\text{O}-20\text{Nb}_2\text{O}_5-22(\text{Ge}+\text{Ti}+\text{Ta}+\text{Ba}+\text{Zr}+\text{Sb})$ que dá origem a um vidro transparente. Verificaram que a substituição total do Li_2O por Na_2O não favorece a formação de vidro. O estado vítreo da composição é mantido até uma substituição máxima de 5% de Li_2O por Na_2O . Este vidro foi submetido a tratamentos térmicos com troca iônica, colocando num cadinho de aço além do vidro, NaNO_3 em pó. Após o tratamento térmico a 650°C , durante 4h, é observada a fase de NaNbO_3 no vidro, verificando-se que esta cristalização é superficial mas, com o aumento do tempo de tratamento ($>16\text{h}$) a zona interna da amostra torna-se translúcida indicando a presença de partículas no interior.

1.4.3.1 Preparados pelo método de sol-gel

Na literatura existe uma grande quantidade de trabalhos sobre a preparação de vidros usando o método de fusão. Contudo, não existe, de nosso conhecimento, uma quantidade de publicações comparável, sobre o mesmo tipo de vidros, preparados pelo processo de sol-gel. Com este método de preparação, descoberto nos finais de 1800, só após 1930 começaram a aparecer materiais com características tecnológicas e científicas relevantes. Foi, no entanto, após 1970 e com a preparação de geles inorgânicos monolíticos e o seu posterior tratamento térmico, dando origem a vidros, que este método se afirmou [mau02; klein88].

Este método abriu um novo caminho para a preparação de vidros de elevado interesse tecnológico que se apresentam com um grau de pureza química e de homogeneidade muito elevado. A preparação de um vidro por este método é realizada através da mistura, por via líquida, dos seus constituintes até se obter uma dissolução homogénea a nível molecular. Em seguida é submetido a um processo de polimerização e gelificação (o ponto de gelificação define-se como o ponto, em tempo, onde a mistura

forma uma substância rígida, podendo ser removido do contentor original [law02]). O gel resultante é transformado em vidro através de tratamentos térmicos durante os quais as espécies voláteis são eliminadas e o material sofre uma densificação [nav91].

Este método de preparação é conhecido pela denominação genérica de processo de sol-gel. Dentro deste processo existem duas variantes, que têm em comum a passagem por uma fase de gel (formação de uma rede 3D [mau02]) mas que diferem nos produtos de partida e nas primeiras etapas de reacção. Numa delas parte-se de uma suspensão coloidal e na outra de compostos metalorgânicos dissolvidos geralmente em álcoois. Na realidade, cientificamente o nome processo de sol-gel deve ser aplicado apenas ao primeiro caso no entanto também foi adoptado para o segundo [nav91; sil90].

O método que usa soluções de espécies polimerizáveis, que foi o usado na preparação dos geles desta tese, parte de líquidos ou soluções alcoólicas de um composto orgâno-metálico, como os alcóxidos metálicos, $M(OR)_n$ onde M é um metal e R um grupo alquilo, sujeitando-os a reacções de hidrólise, polimerização e desidratação [sakka82; law02]. Neste método, os alcóxidos normalmente usados são o tetraetilortosilicato (TEOS) e o tetrametoxisilicato (TMOS). Contudo, em vários trabalhos encontram-se outros alcóxidos, como por exemplo o de boro, de alumínio ou de titânio mas, normalmente misturados com o TEOS. No caso dos geles desta tese usou-se apenas o TEOS como solução alcóxida e os restantes elementos da composição vítrea foram introduzidos na forma de nitrato ($LiNO_3$) e de cloreto ($NbCl_5$), devido essencialmente à sua elevada solubilidade (este aspecto é discutido em maior pormenor no capítulo 4).

Ao nível químico a formação de um gel polimérico a partir de alcóxidos metálicos ($M(OR)_n$) é normalmente descrito por duas reacções consecutivas: a hidrólise ($M(OR)_n + xH_2O \rightarrow M(OH)_x(OR)_{n-x} + xROH$) e a condensação que pode ainda ser subdividida em duas fases: a condensação dos álcoois ($-M-OH + R-O-M \rightarrow -M-O-M- + ROH$) e da água ($-M-OH + H-O-M \rightarrow -M-O-M- + H_2O$) [mau02; meh88; sakka82; sil90]. Sucintamente, a reacção de hidrólise, consiste na substituição do grupo alcóxido (OR) por um grupo hidróxido (OH). As reacções de condensação subsequentes envolvem, no caso do alcóxido TEOS ($Si(OC_2H_5)_4$), o grupo silanol (Si-OH) dando origem a ligações Si-O-Si (ligações *siloxane*) e a água e álcool. De referir que estas reacções são, contudo, uma

versão simplificada do que pode ocorrer no decurso da hidrólise e condensação das soluções alcóxidas [sil90].

A figura 1.4 esquematiza, de acordo com Sakka [sakka89], o processo de preparação de vidros a partir de alcóxidos metálicos. O diagrama diz respeito à preparação de um vidro binário do sistema $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$. De referir que as temperaturas de tratamento que se encontram no fluxograma são apenas exemplos, porque dependem da composição do vidro a preparar.

De acordo com o diagrama da figura 1.4, o processo de preparação pode ser dividido em 3 etapas. A primeira engloba a mistura dos alcóxidos, correspondentes à composição final do vidro, obtendo-se uma solução transparente. Na segunda etapa são adicionados à solução alcóxida água, álcool e ácido para induzir a hidrólise. De referir que factores como o pH, razão molar $\text{H}_2\text{O}/\text{alcóxido}$ e a presença de catalisadores (ácido) permitem, como desejável, que o início da condensação se dê apenas após o fim da hidrólise do alcóxido metálico. Além deste facto e devido à imiscibilidade entre a água e os alcóxidos é necessário o uso de um solvente mútuo, como por exemplo o etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$). As reacções de hidrólise e polimerização induzem um aumento da viscosidade da solução alcóxida até que esta se torne um gel. Na terceira etapa o gel é tratado termicamente convertendo-se num vidro. [sakka82; klein88].

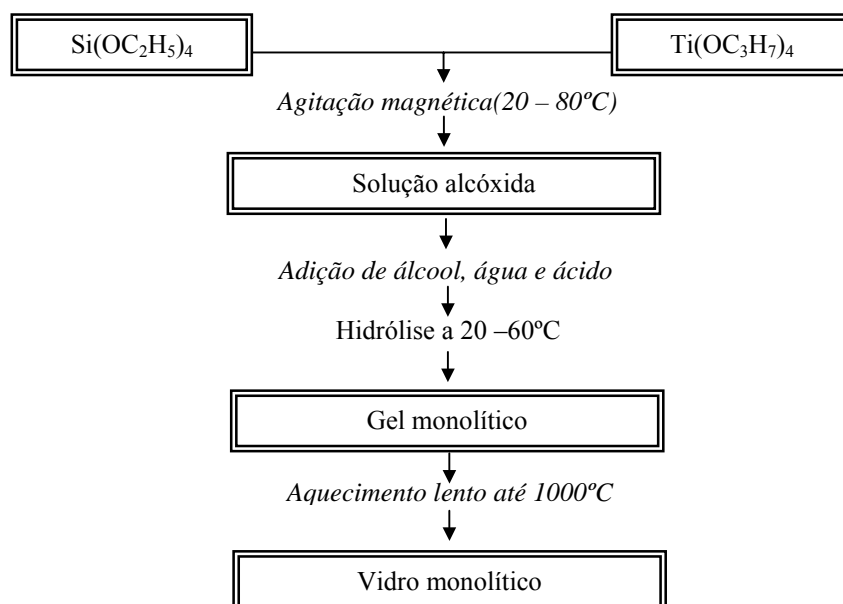


Figura 1.3. Fluxograma do processo de sol-gel usando o método dos alcóxidos para a preparação de vidros de $\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$ [sakka89].

Neste método consegue-se um elevado controlo na interacção entre os líquidos precursores, minimizando a energia requerida para o processo, obtendo um produto final de elevada homogeneidade e com um elevado controlo da sua morfologia [Esm01]. Em síntese, as vantagens do método de sol-gel são nomeadamente a nível do produto final a elevada pureza, baixa temperatura de processamento (estas características estão relacionadas com a natureza dos materiais de partida), elevada homogeneidade, novas composições, impossíveis de sintetizar por outros processos [meh88] e a capacidade da forma dos produtos finais ser vasta (filmes finos, blocos monolíticos, fibras, esferas e pós [venk91; sakka82; sil90; klein91; szu91; sanchez03]).

A maior desvantagem do método de sol-gel na preparação de vidros, quando comparado com o método de fusão, é o elevado preço dos materiais de partida, nomeadamente os alcóxidos metálicos [meh88].

Um dos grandes problemas relacionados com a obtenção de blocos monolíticos é a retracção do gel durante a secagem, induzindo tensões mecânicas internas muito elevadas e levando à fractura do bloco [cho89]. Esta retracção está relacionada com a remoção dos líquidos que se encontram dentro dos poros, dando origem a uma tensão nas paredes dos capilares, e que será inversamente proporcional ao diâmetro dos poros [prassas02]. Uma das formas de minimizar as fracturas do gel é controlar o processo de secagem. Por exemplo, Chou e colaboradores apresentam um processo térmico que inclui: (1) remoção do etanol (50 °C), água (90 °C, 4h), formamida (170 °C, 4h) e glicerol (230 °C, 14-18h); (2) queima de orgânicos residuais; (3) eliminação dos poros [cho89].

A taxa de aquecimento, usualmente menor ou igual a 5°C/min, a temperatura de tratamento, o tempo de duração desse patamar são factores essenciais, a controlar, para evitar a fractura. Além disto, o uso de longos tempos de tratamento, à temperatura ambiente ou próxima (20 - 50°C), promove a policondensação produzindo geles com microestrutura bem definida diminuindo as tensões [cho89]. Outro factor importante a controlar é a espessura do gel. Quanto maior for a espessura do gel maior será o tempo necessário para completar a reacção [sil90; law02]. A evolução de gel - vidro é normalmente acompanhada por um processo de secagem e sinterização através de um apropriado tratamento térmico [klein89; Ota90].

1.5 Organização da Tese

Esta tese encontra-se dividida da seguinte forma. Neste primeiro capítulo apresenta-se a motivação, os objectivos e o estado da arte, dando particular atenção aos vidros e vidros cerâmicos com LiNbO_3 . As principais características dos monocristais de niobato de lítio e de niobato de sódio são apresentadas.

No capítulo 2, de uma forma resumida, descrevem-se os métodos experimentais utilizados na preparação dos vidros (método de fusão e de sol-gel) e dos vidros cerâmicos (tratamentos térmicos sem e com a aplicação de um campo eléctrico externo). As técnicas de caracterização estrutural: análise térmica diferencial (ATD); difracção de raios-X (DRX), espectroscopia de Raman e microscopia electrónica de varrimento (MEV) e as técnicas de caracterização eléctrica: condutividade dc, condutividade ac, espectroscopia de impedância e correntes de despolarização termicamente estimuladas. Apresenta-se também o desenvolvimento matemático, e conseqüente software, dos modelos físicos usados para a caracterização eléctrica e dieléctrica das várias amostras.

O capítulo 3 inclui os resultados e conclusões das análises estruturais e medidas eléctricas dos vidros e vidros cerâmicos dos sistemas $\text{M-Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$, com $\text{M} = \text{SiO}_2, \text{B}_2\text{O}_3, \text{P}_2\text{O}_5$ e TeO_2 preparadas pelo método de fusão. Dos quatro sistemas vítreos verifica-se que o de SiO_2 é o mais favorável para a preparação de vidros cerâmicos onde a fase cristalina de LiNbO_3 é a única ou a principal. Nas composições dos sistemas silicato e borato verifica-se que o aumento da temperatura de tratamento conduz a um aumento na razão volúmica entre as partículas de LiNbO_3 e a matriz vítrea. Nos tratamentos térmicos na presença de um campo eléctrico externo verifica-se uma diminuição da temperatura necessária para a formação do LiNbO_3 e conduzindo à cristalização de LiNbO_3 preferencialmente na superfície da amostra que esteve em contacto com o eléctrodo positivo. O comportamento dieléctrico é controlado pelas características da zona interior da amostra. O ajuste dos espectros de Z^* em função da frequência, para várias temperaturas de medição, foi realizado com base num algoritmo cuja base matemática é o método numérico dos mínimos desvios quadráticos não linear complexo (CNLLS), elaborado em linguagem Matlab, e associado a um modelo de circuito eléctrico equivalente constituído pelo paralelo entre um elemento resistivo (R) e um elemento de fase constante (CPE) associado em série a um outro elemento resistivo (R_1).

No quarto capítulo encontram-se os resultados, análise e conclusões dos vidros e vidros cerâmicos do sistema $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$, obtidos pelo método de sol-gel. Os vidros preparados, de composição molar $(100-2x)\text{SiO}_2\text{-xLi}_2\text{O-xNb}_2\text{O}_5$, com $x=4$ e 6 , apresentam partículas de LiNbO_3 , precipitadas devido aos tratamentos térmicos, nas superfícies livres. A análise eléctrica permitiu verificar a presença de mecanismos de condução, relaxação e polarização associados aos iões inseridos estruturalmente na matriz vítrea e a fenómenos interfaciais (eléctrodos-superfície). Os mecanismos de relaxação foram ajustados a um modelo de circuito eléctrico equivalente constituído por dois circuitos R//CPE associados em série. Este ajuste foi realizado usando o algoritmo CNLLS. A análise dos resultados dieléctricos e dos espectros de TSDC indica a existência de uma distribuição de tempos de relaxação.

No quinto capítulo apresenta-se os resultados, discussão e conclusões dos vidros contendo sódio e nióbio, preparados pelo método de fusão. Prepararam-se vidros de composição molar $60\text{M-30Na}_2\text{O-10Nb}_2\text{O}_5$, onde $\text{M} = \text{SiO}_2, \text{B}_2\text{O}_3$, que após tratamentos térmicos apresentam a fase cristalina de NaNbO_3 . Nos vidros em que a matriz é SiO_2 a cristalização é superficial e o comportamento eléctrico correlaciona-se com as características do interior das amostras. Os espectros de impedância ajustam-se ao modelo de circuito eléctrico equivalente R//CPE. Nas amostras com B_2O_3 a cristalização ocorre em volume e não se observou a presença de mecanismos de relaxação dieléctrica. Contudo, as medidas de TSDC revelaram a presença de mecanismos de despolarização. O comportamento de ϵ' permitiu verificar que, na gama de temperaturas usada, o NaNbO_3 não sofre alterações estruturais.

O sexto capítulo é dedicado a uma discussão global de todos os resultados obtidos com este estudo e a perspectivas de futuras investigações.

CAPÍTULO 2. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

2.1. Introdução

Este capítulo encontra-se dividido em três secções. Na primeira secção (2.2) são descritos os métodos usados na preparação dos vidros e vidros cerâmicos. Na secção 2.3., são apresentadas, de uma forma sucinta, as técnicas experimentais usadas para a caracterização estrutural. Finalmente, na secção 2.4. são descritas as técnicas usadas para a caracterização eléctrica assim como o formalismo matemático a elas associado. De salientar a apresentação e discussão, nesta terceira secção, do algoritmo computacional desenvolvido de ajuste dos dados de impedância dieléctrica a um modelo físico.

2.2. Técnicas de preparação

A preparação de vidros transparentes contendo iões de lítio e nióbio é um dos objectivos deste estudo. Esta foi realizada através de dois métodos: método de fusão e método de sol-gel. Outro objectivo é a obtenção de vidros cerâmicos contendo a fase cristalina ferroeléctrica LiNbO_3 , ou a fase cristalina NaNbO_3 , através de tratamentos térmicos (TT) e de tratamentos termoeléctricos (TTE). Designa-se por tratamento termoeléctrico o tratamento térmico com a aplicação simultânea de um campo eléctrico. Estas técnicas de preparação encontram-se descritas nos pontos seguintes.

2.2.1. Preparação de vidros pelo método de fusão

O método de fusão foi usado para preparar vidros transparentes dos sistemas ternários:

1. $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$;
2. $\text{P}_2\text{O}_5\text{-Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$;
3. $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$;
4. $\text{TeO}_2\text{-Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$;
5. $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$;
6. $\text{B}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$.

As matérias primas usadas foram: óxido de silício (SiO_2 - BDH), óxido de boro (B_2O_3 -Merck), fosfato de amónia dihidrogenado ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ - Merck), óxido de telúrio (TeO_2 -Merck) carbonato de lítio (Li_2CO_3 -Merck), óxido de nióbio (Nb_2O_5 -Merck) e carbonato de sódio (Na_2CO_3 - Merck).

A preparação dos vidros base seguiu o processo esquematizado na figura 2.1.

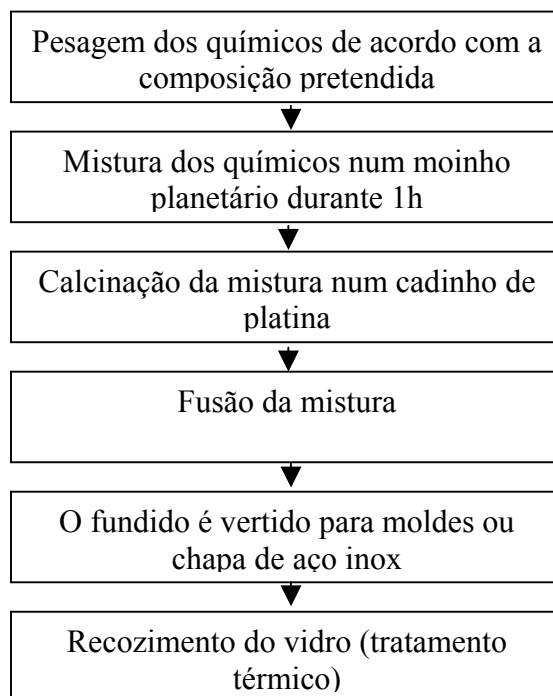


Figura 2.1. Esquema de preparação dos vidros base, através do método de fusão.

A etapa de calcinação teve por objectivo remover o CO_2 existente no Li_2CO_3 e Na_2CO_3 , obtendo assim Li_2O e Na_2O , respectivamente. A última etapa, que é o recozimento do vidro, realizada logo após o fundido ter sido vertido para os moldes tem por objectivo o minimizar as tensões da rede vítrea de modo a evitar rupturas desta. Os parâmetros: temperatura e tempo de calcinação, temperatura e tempo de fusão e temperatura e tempo de tratamento térmico (recozimento) são característicos de cada sistema. Por isso, estes parâmetros encontram-se descritos na secção de descrição de cada composição.

2.2.2. Preparação de vidros pelo método de sol-gel

O método de sol-gel foi usado para preparar vidros transparentes do sistema ternário $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5$. A escolha das composições molares teve por base os seguintes critérios: iguais quantidades molares de óxido de lítio e óxido de nióbio; obtenção de um gel transparente.

Neste método, os materiais de partida foram o nitrato de lítio (LiNO_3 -Merck), o cloreto de nióbio (NbCl_5 -Merck) o peróxido de hidrogénio (H_2O_2 - 30% V/V; Merck), o

tetraetilortosilicato (TEOS (C_2H_5O)₄Si - *Merck*) e o etanol (C_2H_5OH , Riedel-de-Haën), como solvente mútuo.

A preparação dos vidros através deste método encontra-se esquematizado na figura 2.2.

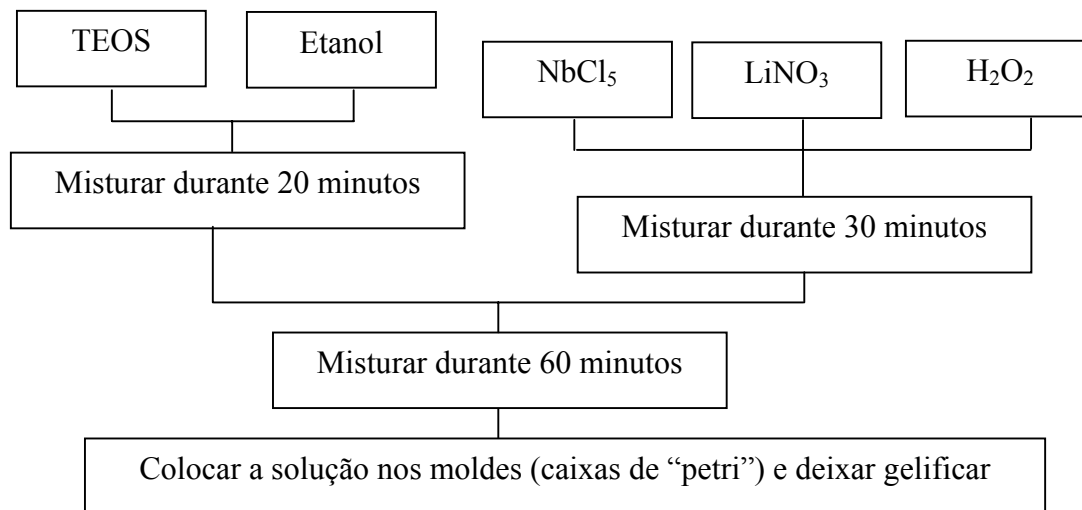


Figura 2.2. Esquema de preparação dos vidros base, através do método de sol-gel.

Todas as amostras foram preparadas usando uma relação $(C_2H_5O)_4Si : C_2H_5OH : H_2O_2$ de 1:3:8. De referir que o H_2O_2 foi usado sob a forma de uma solução aquosa de H_2O_2 (3% V/V). Esta diluição foi efectuada usando água desionizada. Todas as soluções, colocadas em caixas de "petri", foram deixadas a gelificar à temperatura de 30°C. O gel, foi submetido a um tratamento térmico, que deu origem às amostras base. Este tratamento (fig. 2.3), é constituído por duas etapas. A primeira, à temperatura de 120°C, durante 48h, tem por objectivo a libertação do número máximo de grupos H_2O livres. A segunda etapa contém dois patamares térmicos. O primeiro a 250°C, tem por finalidade a libertação de alguns grupos H_2O provavelmente ainda existentes [nav91; sil90]. O segundo, a 500°C, tem por objectivo principal a libertação de grupos CO_2 , provenientes da oxidação dos radicais orgânicos [nav91; sil90]. Por esta razão a taxa de aquecimento deve ser lenta.

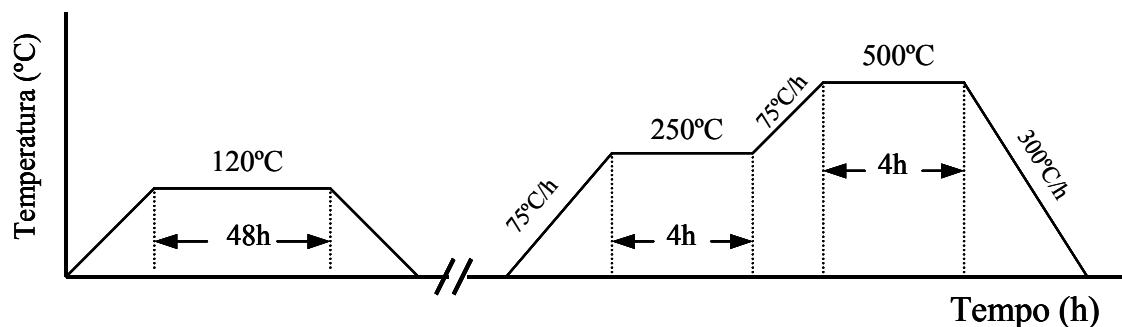


Figura 2.3 - Diagrama do processo de tratamento térmico.

2.2.3. Preparação dos vidros-cerâmicos

2.2.3.1. Tratamentos térmicos

Os vidros preparados pelo método de fusão, e pelo método de sol-gel, foram sujeitos a tratamentos térmicos, com o objectivo de obter vidros cerâmicos com a fases cristalinas de LiNbO_3 ou de NaNbO_3 . A figura 2.4.i) representa o esquema do tratamento térmico usado nas amostras preparadas pelo método de fusão e a figura 2.4.ii) para as amostras preparadas por sol-gel. Estes tratamentos foram realizados num forno tubular horizontal. O valor do parâmetro temperatura de patamar (T_p – fig. 2.4.), é determinado com base em informações acerca do comportamento térmico de cada vidro e encontra-se especificado na secção referente a cada composição.

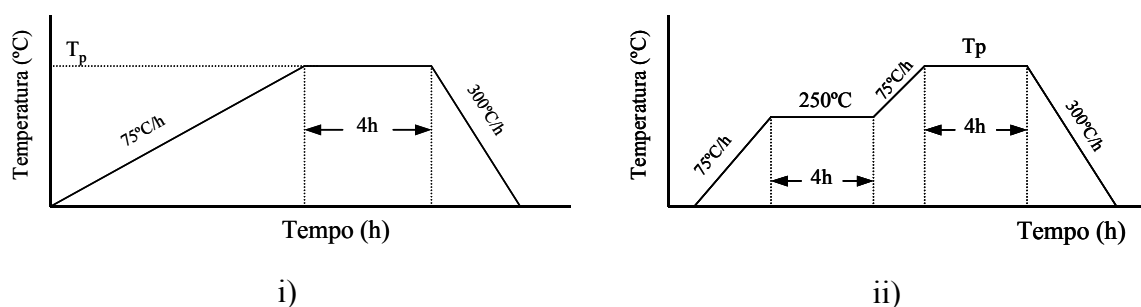


Figura 2.4. Esquema do processo de tratamentos térmicos efectuados aos vidros: i) preparados por fusão; ii) preparados por sol-gel.

Torna-se importante referir que, no caso dos vidros preparados por fusão, antes do tratamento térmico, foi necessário efectuar um polimento de forma a colocar as amostras com uma espessura de, aproximadamente, 1mm e com as faces o mais paralelas possível.

Este polimento não foi necessário nas amostras preparadas por sol-gel por estas apresentarem, à partida, uma espessura próxima de 1mm e as faces paralelas.

2.2.3.2 Tratamentos termoeléctricos

Os tratamentos térmicos na presença de um campo eléctrico externo, foram efectuados num forno tubular vertical, projectado e construído durante a realização deste trabalho. A figura 2.5 apresenta um esquema deste forno.

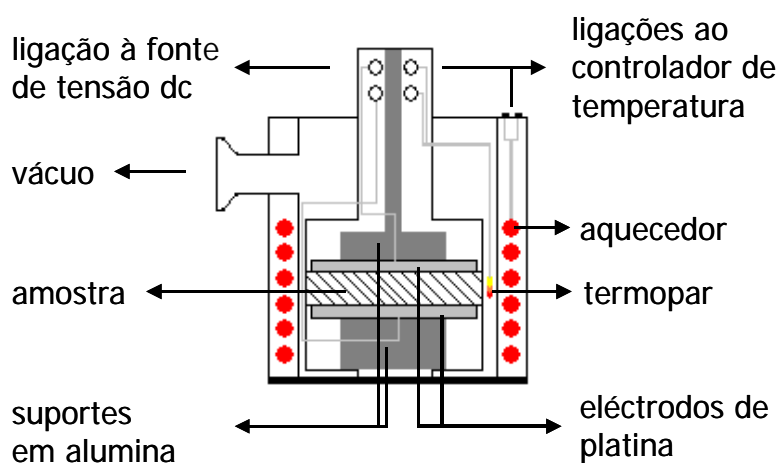


Figura 2.5. Esquema do forno usado nos tratamentos termoeléctricos

O campo eléctrico externo contínuo é produzido por uma fonte de tensão dc, *PS325-Stanford Research System*, que aplica uma diferença de potencial entre 25V e 2500V, com uma corrente máxima de 10,5 mA. A temperatura é controlada por um *Digi-Sense, Temperature Controller R/S*. De referir que todo o processo de tratamento é controlado por computador, tendo a interface sido desenvolvida durante este trabalho em Labview (versão 4.0).

Nos tratamentos termoeléctricos os ciclos térmicos usados (rampa de aquecimento, temperatura de patamar, tempo de patamar e rampa de arrefecimento) foram iguais aos utilizados nos tratamentos no forno tubular horizontal, sem a presença de um campo eléctrico externo (fig. 2.4). No tratamento termoeléctrico o campo eléctrico dc foi aplicado durante os períodos de aquecimento e de patamar, sendo desligado no início do arrefecimento. Os parâmetros: temperatura de patamar (T_p) e intensidade de campo

eléctrico encontram-se especificados e justificados nas secções de cada composição (Capítulos 3, 4 e 5).

2.3. Técnicas de caracterização estrutural

As técnicas usadas para a caracterização estrutural dos vidros e vidros-cerâmicos foram a análise térmica diferencial (ATD), a difracção de raios-X, a microscopia electrónica de varrimento (MEV) e a espectroscopia de Raman. Uma descrição sucinta de cada uma destas técnicas será feita nas secções 2.3.1. a 2.3.4., respectivamente.

2.3.1. Análise Térmica Diferencial (ATD)

A análise térmica diferencial (ATD) teve como objectivos determinar o valor da temperatura de transição vítrea (T_g) dos vidros e identificar a zona de temperatura onde ocorrem mudanças estruturais, nomeadamente a cristalização (fenómeno associado à detecção de picos, ou bandas, exotérmicos) [smo66;mat01].

No sistema usado, um *Linseis Aparatus*, as amostras em pó (± 40 g), foram cuidadosamente empacotadas num porta amostras de alumina (Al_2O_3). As análises térmicas foram efectuadas usando uma taxa de aquecimento de $2,5^\circ C/minuto$ tendo sido usado o Al_2O_3 (*Merck*) como amostra de referência.

2.3.2. Difracção de raios-X (DRX)

A difracção de raios-X é uma das técnicas que nos permitiu detectar e identificar a presença de fases cristalinas, ou não, nos vidros e vidros cerâmicos preparados [jen96].

A difracção de raios-X foi realizada à temperatura ambiente, num sistema *X'Pert* da *Phillips*, onde a produção de raios X é realizada num tubo de Cu, operando a 40 kV e 30 mA, emitindo radiação K_α ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) monocromática (monocromador de grafite). Neste sistema o varrimento é contínuo, desde os $10,025^\circ$ até aos $89,975^\circ$, com uma velocidade de $1,5^\circ/minuto$ e tendo a detecção sido realizada em degraus de $0,02^\circ$. Em alguns espectros usou-se um degrau de $0,05^\circ$. As amostras foram usadas na forma de *bulk*.

A identificação das fases cristalinas foi realizada com base na base de dados disponibilizados pelo JCPDS (*Joint Commitee on Powder Diffraction Standards*).

2.3.3. Microscopia Electrónica de Varrimento (MEV)

Com o uso desta técnica pretendeu-se verificar a existência, nas amostras, de partículas, analisar a sua morfologia nomeadamente as formas, tamanhos e orientações. As amostras a usar nesta técnica têm de possuir 3 características principais: suportar o vazio, suportar a energia do feixe de electrões incidente, e a superfície da amostra ser condutora. Uma vez que os vidros e vidros cerâmicos preparados são isolantes foi necessário efectuar uma deposição de carbono (em algumas amostras foi usado ouro) sobre a superfície da amostra [mat01]. Foram observadas superfícies e superfícies de fractura das amostras preparadas.

Os sistemas de microscopia electrónica usados foram: *Hitachi S4100-1*, existente no *Departamento de Cerâmica e Vidro da Universidade de Aveiro*; *Philips XL 30 system*, existente no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade Federal do Ceará.

2.3.4. Espectroscopia de Raman

A espectroscopia de Raman é uma técnica sensível à estrutura local e por isso é particularmente útil para o estudo estrutural de materiais. Esta técnica, não destrutiva, permitiu o estudo das propriedades ópticas, vibracionais, da composição estrutural, da cristalinidade e/ou do estado amorfo das amostras [Far74; Sim93].

Esta análise foi realizada num espectrómetro *T64000, Jobin Yvon SPEX*, existente no *Departamento de Física da U.A.*, usando um laser de árgon a operar nos 514,5 nm. O espectro de Raman foi obtido, com uma geometria de retro-dispersão (*back-scattering*), entre os 100 e os 2000 cm^{-1} .

2.4. Técnicas de caracterização eléctrica e dieléctrica

O estudo das propriedades eléctricas e dieléctricas dos vidros e vidros cerâmicos foi realizado medindo a condutividade dc (σ_{dc}) e a condutividade ac (σ_{ac}) em função da temperatura (200 K - 370 K), a impedância complexa ($Z^*=Z'+jZ''$) em função da temperatura (260 K – 315 K) e frequência (1×10^{-3} Hz – 32×10^6 Hz).

As medições da σ_{dc} e σ_{ac} em função da temperatura foram efectuadas usando um criostato de banho, existente no Departamento de Física da Universidade de Aveiro, que possibilita efectuar medidas entre os 80 K e os 360 K [Cos95]. As medições de Z^* , em função da temperatura, foi realizada usando um criostato de banho, existente no

Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, que permite realizar medições entre os 80 K e 325 K.

Para as medições eléctricas as superfícies das amostras, que se apresentam com uma espessura média de 1mm e com as faces aproximadamente paralelas, foram pintadas com tinta de prata (*Silver Paint, Agar*), formando assim os eléctrodos sobre os quais se colaram, com a mesma tinta, os terminais eléctricos.

Nos pontos seguintes descreve-se, de uma forma sucinta, os sistemas de medição usados, bem como os fundamentos para a análise matemática dos resultados. É igualmente apresentado o formalismo matemático necessário para o cálculo das diferentes grandezas que se podem obter a partir das medições efectuadas.

2.4.1. Medição da condutividade dc

Para a medição da condutividade dc (σ_{dc}) foi usado um sistema em que, a uma determinada temperatura estável, é aplicado à amostra (Z_A) uma tensão constante (V) através de uma fonte de tensão variável, medindo-se a corrente através de um electrómetro (*Keithley 617*). As medições da corrente são efectuadas a partir da temperatura mais baixa e a subida da temperatura é feita por meio de um aquecedor (resistência), controlado por um controlador *IT54-Oxford Research*.

O cálculo de σ_{dc} , com base neste método, pode ser efectuado através do seguinte raciocínio: com base na lei de Ohm para circuitos eléctricos ($V = RI$, onde V representa a tensão aos terminais da resistência R e I a intensidade de corrente que a atravessa) e sabendo que a resistência eléctrica de um material é dada pela equação 1:

$$R = \rho_{dc} \frac{d}{A} = \frac{1}{\sigma_{dc}} \frac{d}{A} \quad (1)$$

onde ρ_{dc} representa a resistividade do material, σ_{dc} a condutividade, d a espessura da amostra e A a área dos eléctrodos, conclui-se que a condutividade poderá ser representada pela equação 2 :

$$\sigma_{dc} = \frac{I d}{V A} \quad (2)$$

Segundo Hakim e colaboradores [Hak71], a variação da condutividade em vidros com a temperatura, pode ser ajustada através de uma equação de *Arrhenius*:

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 e^{\left(-\frac{E_A}{kT}\right)} \quad (3)$$

onde σ_0 representa um factor pre-exponencial, E_a representa a energia de activação, k a constante de Boltzman ($1,380658 \times 10^{-23}$ J/K) e T a temperatura. Logaritmizando a expressão (3), a energia de activação (E_A) pode ser calculada através do declive de $\ln(\sigma_{dc})$ versus $1/T$ (eq. 4):

$$\ln(\sigma_{dc}) = -\frac{E_A}{kT} + C \quad (4)$$

Por vezes $\ln(\sigma_{dc})$ versus $1/T$ não é linear, podendo observar-se um encurvamento da recta. Nestes casos um melhor ajuste poderá ser obtido usando a lei de *Mott* (eq. 4b) [pal91;ara96]:

$$\ln(\sigma_{dc}T) = -\frac{E_A}{kT} + C \quad (4b)$$

sendo a E_A calculada através do declive de $\ln(\sigma_{dc}T)$ versus $1/T$.

2.4.2. Medição da impedância dieléctrica (espectroscopia de impedância)

A medição da impedância ($Z^*=Z' + j Z''$) em função da temperatura e frequência permite-nos realizar estudos acerca da dependência, em função dessas variáveis, da condutividade ac, constante dieléctrica, perdas dieléctricas e os fenómenos de relaxação dieléctrica.

A medição de Z^* , na gama de frequências 10 mHz aos 32 MHz, foi realizado usando um *Solartron SI 1260, Impedance/gain-phase analyzer*, que regista a parte real (Z') e a parte imaginária (Z'') da impedância. Estas medições foram realizadas no intervalo de temperatura entre 260 K e 315 K, usando um criostato de banho.

À temperatura ambiente, a medição da impedância complexa foi também realizada, em função da frequência, no intervalo dos 10 Hz aos 100 kHz, usando um amplificador lock-in (*SR850 DSP Lock-in amplifier, Stanford Research Systems* [Loc92]). Este método permite a detecção de sinais em fase (V_f) e em quadratura (V_q) com um sinal de referência (V_0), permitindo assim o cálculo da impedância complexa da amostra (Z^*). A figura 2.6. esquematiza este método.

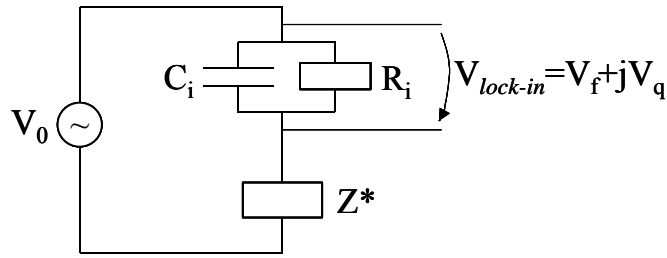


Figura 2.6. Esquema de medição, com o lock-in, da impedância complexa (Z^*).

O cálculo da impedância da amostra e de acordo com a figura 2.6., é realizado usando a equação 5:

$$Z^* = \frac{R_i(V_f V_0 - V_f^2 - V_q^2) - \omega C_i^2 R_i^2 V_q V_0}{(1 + \omega^2 C_i^2 R_i^2)(V_f^2 + V_q^2)} - j \frac{V_q V_0 R_i + \omega C_i^2 R_i^2 (V_f V_0 - V_f^2 - V_q^2)}{(1 + \omega^2 C_i^2 R_i^2)(V_f^2 + V_q^2)} \quad (5)$$

Esta expressão é obtida para um sistema formado pela ligação em série da impedância da amostra e da uma resistência de precisão (1 k Ω). Esta resistência encontra-se em paralelo com a impedância de entrada do lock-in. Na expressão R_i representa a resistência equivalente da resistência de entrada do lock-in (100 M Ω) com a resistência de 1 k Ω e C_i representa a capacidade de entrada [Cos95].

A permitividade complexa ($\epsilon^* = \epsilon' + j\epsilon''$) foi calculada com base nos valores de Z^* e sabendo que $Z^* = 1/(\mu\epsilon^*)$ [mac87;jon83,kre02] (onde $\mu = j\omega C_0$, com $j = \sqrt{-1}$, ω é a frequência angular e C_0 a capacidade em vazio ($C_0 = \epsilon_0(A/d)$, ϵ_0 é a permitividade do vazio $8,854 \times 10^{-12}$ Fm, A a área do eléctrodo e d a espessura da amostra).

A impedância foi normalizada através do calculo de Z_{rel}^* (eq. 6):

$$Z_{rel}^* = Z^*(A/d) \quad (6)$$

A condutividade ac (σ_{ac}) para uma determinada frequência e temperatura foi obtida usando a equação 7:

$$\sigma_{ac} = \omega \epsilon_0 \epsilon'' \quad (7)$$

A dependência de σ_{ac} com a temperatura, para uma frequência fixa, permitiu-nos, usando uma expressão de Arrhenius, semelhante à equação 3, calcular a energia de activação ($E_{a(ac)}$).

A medição da condutividade ac, à frequência fixa de 1 kHz, em função da temperatura foi, também, realizada em algumas amostras usando o método da ponte de impedâncias, que consiste numa ponte associada a um gerador de elevada precisão (*Ardeen Hagerling Automatic Capacitance Bridge, model 2500*). Este sistema permite medir a capacidade (C) e a condutância (G=1/R) da amostra. O cálculo da permitividade dieléctrica, com base nesta técnica, é realizado através da equação 8:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + j\varepsilon'' = \left(C \frac{d}{A\varepsilon_0} \right) + j \left(\frac{d}{\omega R A \varepsilon_0} \right) \quad (8)$$

onde C é a capacidade, d a espessura, R a resistência da amostra, ε_0 a permitividade do vazio, A a área dos eléctrodos e ω a frequência angular.

2.4.2.1. Ajuste dos dados experimentais a modelos físicos

A necessidade de ajustar os dados experimentais da impedância complexa (Z^*), em função da frequência e temperatura, a modelos físicos é de elevado interesse, porque as informações resultantes podem permitir uma interpretação quantitativa das medições efectuadas. Normalmente, os modelos físicos usados em ajustes deste tipo estão associados a circuitos eléctricos equivalentes [bou86]. Assim, nesta secção pretende-se apresentar e discutir os modelos físicos e o método numérico usado no ajuste dos dados experimentais, obtidos por espectroscopia de impedância.

O ajuste deste tipo de dados experimentais a funções teóricas é, normalmente, realizado através de processos computacionais, associados a métodos numéricos. Actualmente existe algum software comercial que permite a realização destes ajustes (por exemplo: *LEVM* escrito por R.S. Macdonald, *Equivalent Circuit* escrito por B.A. Boukamp, *Curvefit* escrito por Graphpad Software, Inc) [bou93;mot03]. Contudo, factores como o(s) modelo(s) teórico(s) associado(s) ao software, a descrição do método de cálculo dos parâmetros, a existência de limitações a nível da quantidade de dados experimentais que podem ser usados no processo de ajuste, o tempo de processamento levou-nos a desenvolver um software que permitisse realizar estes ajustes.

No software desenvolvido a análise computacional dos valores experimentais foi realizada usando o método dos mínimos desvios quadráticos não linear complexo (CNLLS). Uma vantagem deste método é permitir o uso de modelos complexos, contendo vários parâmetros a ajustar, possibilitando o cálculo das incertezas associadas a cada

parâmetro do modelo usado [Mac87]. A possibilidade de ajustar, simultaneamente, a parte real e a parte imaginária, o que não ocorre noutros métodos, como por exemplo o método de Kramers-Kronig (KK) que parte do princípio que conhecendo uma das partes a outra é calculável, introduzindo, no entanto, na parte que é calculada erros que se traduzem num mau ajuste final representa outra vantagem [Mac87].

O método CNLLS foi usado com base no algoritmo idealizado por Levenberg-Marquardt [www.gamry.com] e baseado no método numérico de Gauss-Newton. Este método necessita, obrigatoriamente, de uma estimativa inicial para os parâmetros a ajustar. A partir destes valores o algoritmo modifica-os, a todos ou só a alguns (é uma opção), simultaneamente e avalia o resultado da modificação. Se o resultado melhorar o ajuste estes valores são aceites, caso contrário permanecem os primeiros. Este processo é repetido, iterativamente, até que a soma dos desvios quadráticos seja mínima [cav01].

Contudo, este algoritmo apresenta limitações, e em alguns casos não converge para um ajuste ideal. Isto pode dever-se a factores como:

- Uma má estimativa dos parâmetros iniciais;
- Um elevado ruído associado aos valores experimentais;
- como optimiza o ajuste para todo o espectro, não se importa se o ajuste não é bom numa determinada região do espectro;

2.4.2.1.a- Notação geral

As impedâncias são escritas na forma: $Z^*=Z'+jZ''$, onde Z^* representa a função complexa, Z' a sua parte real e Z'' a parte imaginária. Z_{exp} representa os valores medidos da impedância complexa e Z_{teo} os calculados. O símbolo χ^2 corresponde à soma dos desvios quadráticos.

2.4.2.1.b- Método de Levenberg-Marquardt

A finalidade do método dos mínimos desvios quadráticos não linear é ajustar o valor dos parâmetros do modelo de modo a obter a melhor aproximação entre a curva experimental e a teórica, ou seja, a minimização do valor de χ^2 .

O procedimento que minimiza o χ^2 usa o método de Levenberg-Marquardt que se baseia na união entre o método da descida linear e o método de Gauss-Newton.

O método da descida linear, ao contrário do de Gauss-Newton, é de fácil compreensão. Partindo dos valores iniciais, aumenta-se cada parâmetro de uma pequena quantidade e verifica-se o que ocorre com o valor de χ^2 . Se este valor diminuir, o processo anterior é repetido. Se o valor de χ^2 aumentar, volta-se ao ponto anterior e em vez de adicionar a determinada quantidade a cada parâmetro, subtrai-se. Este processo é repetido um número finito de vezes, diminuindo gradualmente o valor que é adicionado ou subtraído ao parâmetro, até se atingir um mínimo estabelecido.

O método de Gauss-Newton, como o da descida linear, começa por verificar a alteração do χ^2 ao variar cada parâmetro de uma pequena quantidade. Esta informação permite conhecer o declive da recta tangente à superfície definida por χ^2 , nos pontos definidos pelos parâmetros. Este método, quando se aproxima do mínimo, converge mais rapidamente que o anterior.

O método de Levenberg-Marquardt usa o método da descida linear nas primeiras iterações e, gradualmente, passa a usar o método de Gauss-Newton. De uma forma sucinta, e para o caso em questão (espectroscopia de impedância), descrevemos em seguida este método:

O espectro de uma experiência com N medidas (x_i, y_i) pode ser ajustado por uma função com uma variável independente (x) e um conjunto de parâmetros a ajustar (a_1, a_2, \dots, a_M) . A forma da função a ajustar, $Z(x, a_1, a_2, \dots, a_M)$, depende do modelo físico escolhido.

Como o conjunto de dados experimentais contém erros aleatórios e sistemáticos não pode ser ajustado exacta e directamente pela função $Z(x, a_M)$, sendo o melhor ajuste encontrado, minimizando a soma dos desvios quadráticos entre os valores experimentais e os calculados (eq. 9).

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \omega_i (Z_{\text{exp}_i} - Z_{\text{teor}_i})^2 \quad (9)$$

Com $Z_{\text{teor}_i} = Z(x, a_1, a_2, \dots, a_M)$. Normalmente, este tipo de regressão não linear é realizada sem o uso de “pesos”, ou seja, minimiza a soma dos quadrados das distâncias entre os pontos e a curva, dando igual peso a todos os pontos. Este método é apropriado quando se espera que a dispersão experimental seja igual em todos os pontos o que, em

espectroscopia de impedâncias, não ocorre sendo por isso necessário o uso de pesos, representados na equação 9 por ω_i .

Se a função Z_{teor} não for linear em ordem aos parâmetros a_M , como normalmente acontece, o problema é linearizado através da expansão da função $Z(x, a_1, a_2, \dots, a_M)$ em série de Taylor à volta dos parâmetros iniciais a_M^o (eq. 10):

$$Z(x, a_1, a_2, \dots, a_M) = Z(x, a_1^o, a_2^o, \dots, a_M^o) + \sum_{i=1}^N \frac{\partial Z(x, a_1, a_2, \dots, a_M)}{\partial a_m} \Delta a_m + \dots \quad (10)$$

Na série de Taylor, se desprezarmos os termos de ordem superior a 1, e com base nas equações 8 e 9, obtém-se M equações, que podem ser expressas numa forma matricial (eq. 11). Contudo, o desprezo dos termos de ordem superior na série de Taylor implica que a solução final será uma aproximação.

$$\alpha \cdot \Delta a = \beta \quad (11)$$

com

$$\alpha_{mk} = \sum_{i=1}^N \omega_i \frac{\partial Z(x_i, a_1, a_2, \dots, a_M)}{\partial a_m} \frac{\partial Z(x_i, a_1, a_2, \dots, a_M)}{\partial a_k} \quad (12)$$

$$\beta_k = \sum_{i=1}^N \omega_i (Z_{\text{exp}_i} - Z_{\text{teor}}(x_i, a_1, a_2, \dots, a_M)) \frac{\partial Z(x, a_1, a_2, \dots, a_M)}{\partial a_k} \quad (13)$$

Nas expressões 12 e 13, $\frac{\partial Z(x, a_1, a_2, \dots, a_M)}{\partial a_k}$ representa as derivadas parciais, calculadas nos pontos a_M^o .

Os parâmetros Δa_i podem ser calculados através da equação 14:

$$\Delta a_i = \beta \cdot \alpha^{-1} = \sum_{k=1}^M \varepsilon_{mk} \beta_k \quad (14)$$

Os valores de Δa_i são usados para construir um conjunto de novos parâmetros iniciais ($a'_M = a_M^o + \Delta a_M$). O processo iterativo termina quando o valor de χ^2 seja menor que um mínimo estabelecido (neste caso estabeleceu-se o limite mínimo de 10^{-5}). O

algoritmo também limita o número de iterações máximas (1000), minimizando assim o problema da possível divergência no processo iterativo.

Uma alteração a este método, com o objectivo de uma convergência mais rápida, foi proposto por Levenberge-Marquardt [Bev69]. Neste, os termos da diagonal principal da matriz α_{mk} (também denominada de matriz curvatura) são multiplicados pela quantidade $(1+\lambda)$, onde λ representa o factor de Marquardt. A escrita de um algoritmo com base neste método pressupõe os seguintes passos [cav01]:

- 1- escolha do valor inicial do parâmetro a ;
- 2- cálculo de $\chi^2(a)$;
- 3- escolha de um valor para λ (por ex. $\lambda=0.001$);
- 4- cálculo de Δa ;
- 5- cálculo de $\chi^2(a + \Delta a)$;
- 6- análise condicional:
 - a) se $\chi^2(a + \Delta a) > \chi^2(a)$, aumenta-se λ de um factor (por exemplo 10 x) e volta-se a o ponto 4;
 - b) se $\chi^2(a + \Delta a) < \chi^2(a)$, diminui-se λ de um factor e volta-se a 4 com $a=a+\Delta a$;
- 7- o processo finaliza quando χ^2 atingir um mínimo ou o número de iterações for igual ao limite máximo imposto;

Uma questão que se pode colocar é se o mínimo obtido para χ^2 é um mínimo relativo e não o absoluto. Este é um problema intrínseco ao método, qualquer que seja o algoritmo que se use e, normalmente, se a dispersão associada aos valores experimentais for pequena este problema não se coloca. No entanto, pode-se sempre verificar se o ajuste obtido corresponde a um mínimo relativo, bastando para isso repetir o ajuste modificando o valor inicial de um ou mais parâmetros e comparar os resultados. Se forem o mesmo, então o mínimo de χ^2 é o absoluto. [Mot99]

2.4.2.1.c- Método CNLLS (mínimos desvios quadráticos não linear complexo)

O ajuste teórico de dados de impedância (Z^*) requer dois ajustes simultâneos, visto existirem dois conjuntos de dados experimentais (Z' - parte real de Z^* ; Z'' - parte imaginária de Z^*). Este método permite o ajuste simultâneo de ambos os conjuntos. Este

ajuste é realizado com base na equação 7, que resulta de uma modificação da equação 15 [Mac87]:

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \omega_i \left[\left(Z'_{\text{exp}_i} - Z'_{\text{teor}_i} \right)^2 + \left(Z''_{\text{exp}_i} - Z''_{\text{teor}_i} \right)^2 \right] \quad (15)$$

Apenas um factor de peso (ω_i) é necessário para ambos os conjuntos de dados, uma vez que Z' e Z'' não são independentes um do outro.

De acordo com Boukamp [bou86a], $\omega_i = \frac{1}{(Z_i'^2 + Z_i''^2)}$ é uma função razoável a usar como peso, visto que faz com que todos os dados contribuam de igual forma para o χ^2 .

Após a minimização de χ^2 , e obtidos os valores supostamente ideais para os parâmetros da função, é possível analisar a qualidade do resultado. Esta análise faz-se com base nos gráfico de Δ_{re} e Δ_{Im} em função da frequência (ω). Δ_{re} e Δ_{Im} representam os desvios relativos, da parte real e imaginária, respectivamente, e são definidos pelas equações 16 e 17:

$$\Delta_{re_i} = \frac{Z'_i - Z'_{(\omega_i)}}{|Z_i^*|} \quad (16)$$

$$\Delta_{Im_i} = \frac{Z''_i - Z''_{(\omega_i)}}{|Z_i^*|} \quad (17)$$

Para um bom ajuste, estes desvios (Δ_{re} e Δ_{Im}) devem-se distribuir aleatoriamente em volta do eixo da frequência [bou86b; bou93].

2.4.2.1.d- Modelo físico

Na análise dos resultados de espectroscopia de impedâncias é normal o uso de circuitos eléctricos equivalentes que possam representar o comportamento dieléctrico. A escolha de um determinado circuito eléctrico deve ser feita de acordo com os dados experimentais. O circuito eléctrico representa um modelo físico. Contudo, é importante referir a possibilidade de existirem vários circuitos eléctricos equivalentes, que ajustem o mesmo espectro experimental. Por isso, não se deve assumir que um determinado circuito

equivalente, que produz um bom ajuste aos dados experimentais, representa o modelo físico exacto da amostra [EISnet].

O modelo usado no algoritmo, representado esquematicamente na figura 2.7, foi escolhido com base nas características dos espectros experimentais dos vidros e vidros cerâmicos estudados.

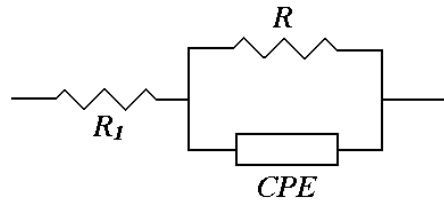


Figura 2.7. Modelo de circuito eléctrico equivalente.

R e R_1 representam resistências e CPE um elemento de fase constante [mac87]. Este elemento de fase constante caracteriza-se por manter o ângulo da impedância em função da frequência constante, ou seja, a razão entre a parte real e a parte imaginária da sua impedância é constante em toda a gama de frequência. A impedância deste elemento intuitivo (Z_{CPE}) pode ser representada por $Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n}$, onde Y_0 e n são parâmetros independentes da frequência mas, normalmente, dependentes da temperatura [mac87]. O parâmetro n varia entre 0 e 1, quando $n=1$ o CPE reduz-se a um elemento capacitivo ideal e a um elemento resistivo quando $n=0$.

Contudo, o principal problema no uso, num circuito eléctrico equivalente, do elemento CPE, que pode ser associado à existência de uma distribuição de carga heterogénea, é o facto do parâmetro Y_0 , obtido através do processo iterativo, não ter dimensões de capacidade (Farad). Este problema foi, recentemente, discutido por Hsu e Mansfeld [jov03] para o caso de um circuito eléctrico formado pelo paralelo entre uma resistência e um CPE. Apresentam uma expressão para a correcção de Y_0 para o valor da capacidade real mais próxima (eq. 18):

$$C_{CPE} = C_0(\omega_{\max})^{n-1} \quad (18)$$

onde ω_{\max} representa a frequência onde ocorre o máximo de Z'' , que é independente do expoente n , enquanto $C_0 = Y_0 \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right)$.

A expressão da impedância do elemento CPE (eq. 20) pode ser reescrita, tendo em consideração as expressões Euler (equação 19)

$$\begin{cases} j = e^{j\frac{\pi}{2}} \\ e^{j\theta} = \cos(\theta) + j\text{sen}(\theta) \end{cases} \quad (19)$$

$$Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0} \left(\omega e^{j\frac{\pi}{2}} \right)^{-1} = \frac{1}{Y_0} \omega^{-1} \left(\cos\left(n\frac{\pi}{2}\right) - j\text{sen}\left(n\frac{\pi}{2}\right) \right) \quad (20)$$

onde $n\frac{\pi}{2}$ representa o ângulo da impedância.

Através de uma análise ao circuito representado na figura 2.7, verifica-se que a impedância equivalente deste pode ser descrita pela equação 21:

$$Z_{eq} = Z_{R_1} + \left[\frac{Z_R \cdot Z_{CPE}}{Z_R + Z_{CPE}} \right] \quad (21)$$

onde $Z_{R_1}=R_1$, $Z_R=R$ e $Z_{CPE} = \frac{1}{Y_0(j\omega)^n}$. Rescrevendo a equação 21 obtém-se:

$$Z_{eq} = R_1 + \frac{R}{1 + RY_0\omega^n \left(\cos\left(n\frac{\pi}{2}\right) + j\text{sen}\left(n\frac{\pi}{2}\right) \right)} \quad (22)$$

A expressão 22 representa a função que será usada para o ajuste dos dados experimentais (Z_{eq} representa a função Z^* , mencionada nos itens anteriores). De referir, que esta função contém 4 parâmetros, R_1 , R , Y_0 e n , a ajustar.

2.4.2.1.e- Algoritmo de ajuste

O algoritmo *Ajuste_final.m* (ver Anexo) foi elaborado em linguagem Matlab (versão 5.3) devido à facilidade que esta apresenta na manipulação de vectores e matrizes e no elevado poder gráfico que contém. Nesta secção pretende-se descrever o algoritmo assim como o seu funcionamento. Em anexo encontra-se todas as rotinas e funções criadas.

O algoritmo pode ser dividido em 4 partes: i) o cálculo do valor dos parâmetros iniciais; ii) o cálculo iterativo usando o método CNLLS; iii) o cálculo das incertezas

associadas aos parâmetros que melhor ajustam a curva experimental; iv) a apresentação dos resultados finais.

i) Cálculo dos parâmetros iniciais

O cálculo dos parâmetros iniciais é feito com base na análise geométrica do espectro experimental, representado na forma de Z'' em função de Z' (espectro de Cole-Cole [col41]). De referir que estes valores representam os valores experimentais normalizados (ver equação 6).

Este processo baseia-se em encontrar a equação da semi-circunferência que ajusta o espectro experimental. Este cálculo é facilmente efectuado, usando quaisquer 3 pontos experimentais (escolhidos pelo operador). Se os pontos escolhidos derem origem a uma semi-circunferência próxima da experimental então o algoritmo recebe a ordem para calcular os parâmetros iniciais (R , Y_0 , n e R_1). De referir que o algoritmo apresenta, graficamente, a semi-circunferência calculada com base nos 3 pontos podendo-se verificar se esta se encontra próxima, ou não da curva experimental. Caso se encontre afastada da curva geral, outros 3 pontos devem ser escolhidos.

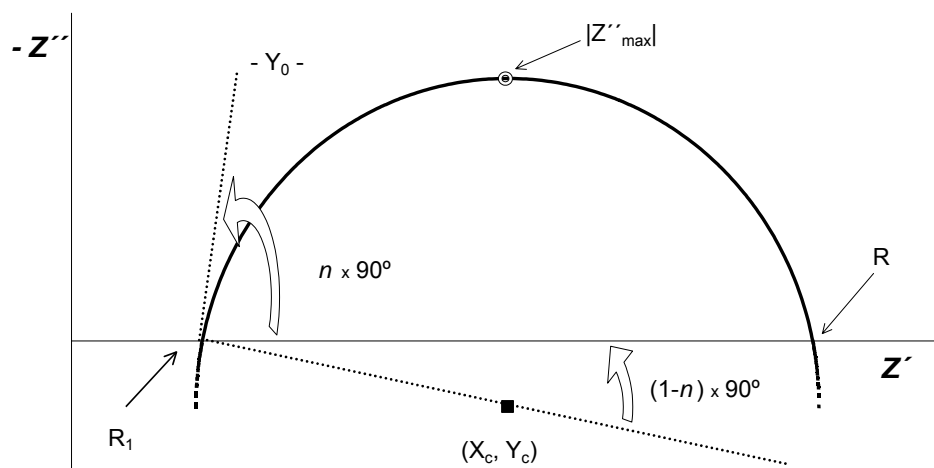


Figura 2.8 Gráfico de Z'' em função de Z' , para um comportamento tipo Cole-Cole [cole74].

A análise geométrica, referida anteriormente, consiste no cálculo das coordenadas do centro da circunferência (X_C , Y_C) definida pelos 3 pontos e respectivo raio (r). De

acordo com a figura 2.8, o valor dos parâmetros R_1 e R podem ser obtidos através das equações 23 e 24, respectivamente.

$$R_1 = X_C - Raio \quad (23)$$

$$R = X_C + Raio \quad (24)$$

O valor inicial do parâmetro n é obtido com base na equação 25.

$$(1-n) \cdot 90^\circ = \text{atan}\left(\frac{-Y_C}{raio}\right) \quad (25)$$

Segundo Macdonald [Mac87], considerando o circuito eléctrico equivalente representado na figura 1, com o valor de R_1 muito pequeno (~ 0), o tempo de relaxação, τ , pode ser calculado por:

$$\tau = (Y_0 R)^{\frac{1}{n}} \quad (26)$$

No entanto, este valor pode ser estimado, com base no valor da frequência a que ocorre o máximo de Z'' (figura 2.8), através da equação 27:

$$\tau = \frac{1}{\omega_{Z''_{\max}}} \quad (27)$$

Com base nas equações 26 e 27 calcula-se o valor inicial do parâmetro Y_0 .

ii) Cálculo iterativo (método CNLLS)

Após o conhecimento dos iniciais dos parâmetros do modelo, neste caso R_1 , R , Y_0 e n e a expressão analítica (eq. 22) o método CNLLS pode ter início. O primeiro passo é o cálculo de $\chi^2(R, Y_0, n, R_1)$ (ver eq. 15). O passo seguinte (início do processo iterativo) é o cálculo dos valores de ΔR , ΔY_0 e Δn e ΔR_1 . Este processo é realizado com base na expressão 28:

$$A \cdot \Delta a_i = B \quad (28)$$

onde Δa_i é o vector coluna $[\Delta R; \Delta Y_0; \Delta n]$ e A e B as seguintes matrizes (apenas com o intuito de simplificar as expressões, a letra Z corresponde ao Z_{eq} definido anteriormente):

i) Matriz A (denominada de matriz de quadratura).

$$\begin{bmatrix} \left(\sum \left(\frac{\partial Z}{\partial R} \frac{\partial Z}{\partial R} \right) \right) (1+\lambda) & \sum \left(\frac{\partial Z}{\partial R} \frac{\partial Z}{\partial Y_0} \right) & \sum \left(\frac{\partial Z}{\partial R} \frac{\partial Z}{\partial n} \right) & \sum \left(\frac{\partial Z}{\partial R} \frac{\partial Z}{\partial R_1} \right) \\ \sum \left(\frac{\partial Z}{\partial Y_0} \frac{\partial Z}{\partial R} \right) & \left(\sum \left(\frac{\partial Z}{\partial Y_0} \frac{\partial Z}{\partial Y_0} \right) \right) (1+\lambda) & \sum \left(\frac{\partial Z}{\partial Y_0} \frac{\partial Z}{\partial n} \right) & \sum \left(\frac{\partial Z}{\partial Y_0} \frac{\partial Z}{\partial R_1} \right) \\ \sum \left(\frac{\partial Z}{\partial n} \frac{\partial Z}{\partial R} \right) & \sum \left(\frac{\partial Z}{\partial n} \frac{\partial Z}{\partial Y_0} \right) & \left(\sum \left(\frac{\partial Z}{\partial n} \frac{\partial Z}{\partial n} \right) \right) (1+\lambda) & \sum \left(\frac{\partial Z}{\partial n} \frac{\partial Z}{\partial R_1} \right) \\ \sum \left(\frac{\partial Z}{\partial R_1} \frac{\partial Z}{\partial R} \right) & \sum \left(\frac{\partial Z}{\partial R_1} \frac{\partial Z}{\partial Y_0} \right) & \sum \left(\frac{\partial Z}{\partial R_1} \frac{\partial Z}{\partial n} \right) & \left(\sum \left(\frac{\partial Z}{\partial R_1} \frac{\partial Z}{\partial R_1} \right) \right) (1+\lambda) \end{bmatrix} \quad (29)$$

ii) Matriz B:

$$\begin{bmatrix} \left(\sum_{i=1}^N \left((Z'_{\text{exp}_i} - Z'_{\text{teor}_i})^2 + (Z''_{\text{exp}_i} - Z''_{\text{teor}_i})^2 \right) \right) \left(\frac{\partial Z}{\partial R} \right) \\ \left(\sum_{i=1}^N \left((Z'_{\text{exp}_i} - Z'_{\text{teor}_i})^2 + (Z''_{\text{exp}_i} - Z''_{\text{teor}_i})^2 \right) \right) \left(\frac{\partial Z}{\partial Y_0} \right) \\ \left(\sum_{i=1}^N \left((Z'_{\text{exp}_i} - Z'_{\text{teor}_i})^2 + (Z''_{\text{exp}_i} - Z''_{\text{teor}_i})^2 \right) \right) \left(\frac{\partial Z}{\partial n} \right) \\ \left(\sum_{i=1}^N \left((Z'_{\text{exp}_i} - Z'_{\text{teor}_i})^2 + (Z''_{\text{exp}_i} - Z''_{\text{teor}_i})^2 \right) \right) \left(\frac{\partial Z}{\partial R_1} \right) \end{bmatrix} \quad (30)$$

Onde $\frac{\partial Z}{\partial R} = \frac{\partial Z'}{\partial R} + \frac{\partial Z''}{\partial R}$, representando a derivada parcial de Z em ordem ao parâmetro R. Todas as outras derivadas parciais, em ordem aos restantes parâmetros $\left(\frac{\partial Z}{\partial Y_0}; \frac{\partial Z}{\partial n}; \frac{\partial Z}{\partial R_1} \right)$, são calculadas do mesmo modo. Contudo, é necessário, para o cálculo de ambas matrizes, definir as derivadas parciais. Neste modelo as derivadas parciais podem ser expressas pelas expressões da tabela 2.1.

Tabela 2.1. Derivadas parciais do modelo representado pela equação 21

$\frac{\partial Z}{\partial R}$	$\frac{\partial Z}{\partial Y_0}$	$\frac{\partial Z}{\partial n}$	$\frac{\partial Z}{\partial R_1}$
$\frac{Z_{CPE}(Z_R + Z_{CPE}) - (Z_R \cdot Z_{CPE})}{(Z_R + Z_{CPE})^2}$	$\frac{-Z_{CPE} \cdot Z_R^2}{Y_0(Z_R + Z_{CPE})^2}$	$\frac{Z_R^2 \frac{\partial Z_{CPE}}{\partial n}}{(Z_R + Z_{CPE})^2}$	1

com

$$\frac{\partial Z_{CPE}}{\partial n} = \frac{-\frac{\pi}{2} \operatorname{sen}\left(n \frac{\pi}{2}\right) - \cos\left(n \frac{\pi}{2}\right) \ln(\omega)}{Y_0 \omega^n} - j \frac{\frac{\pi}{2} \cos\left(n \frac{\pi}{2}\right) - \operatorname{sen}\left(n \frac{\pi}{2}\right) \ln(\omega)}{Y_0 \omega^n} \quad (31)$$

Após o cálculo dos valores de ΔR , ΔY_0 , Δn e ΔR_1 o processo decorre da seguinte forma:

- calcula-se $\chi^2(R + \Delta R; Y_0 + \Delta Y_0; n + \Delta n; R_1 + \Delta R_1)$;
- compara-se $\chi^2(R + \Delta R; Y_0 + \Delta Y_0; n + \Delta n; R_1 + \Delta R_1)$ com $\chi^2(R; Y_0; n; R_1)$, e se:
 - $\chi^2(R + \Delta R; Y_0 + \Delta Y_0; n + \Delta n; R_1 + \Delta R_1) < \chi^2(R; Y_0; n; R_1)$, os novos valores dos parâmetros serão $R + \Delta R$, $Y_0 + \Delta Y_0$, $n + \Delta n$ e $R_1 + \Delta R_1$, e diminui-se o valor de λ .
 - $\chi^2(R + \Delta R; Y_0 + \Delta Y_0; n + \Delta n; R_1 + \Delta R_1) > \chi^2(R; Y_0; n; R_1)$, os valores dos parâmetros não são alterados e aumenta-se o valor de λ .

O factor de aumento ou diminuição de λ (factor de Marquardt) é definido pelo operador, de acordo com o descrito.

O processo iterativo finaliza χ^2 atingir um mínimo definido no algoritmo ou quando o número de iterações for igual a um limite máximo.

iii) Estimativa dos erros associados aos parâmetros calculados

O cálculo da incerteza associada a cada um dos parâmetros de ajuste é realizado definindo-se a matriz $\varepsilon = A^{-1}$. Contudo, no cálculo desta matriz A considerando $\lambda=0$ (ver eq. 29).

Usando os valores finais dos parâmetros ajustados calcula-se o valor de g definido pela equação 32:

$$g = \frac{\chi^2}{\nu} = \frac{\sum_{i=1}^N \omega_i \left((Z'_{\text{exp}_i} - Z'_{\text{teor}_i})^2 + (Z''_{\text{exp}_i} - Z''_{\text{teor}_i})^2 \right)}{\nu} \quad (32)$$

com $\nu = N - M - 1$, onde ν representa os graus de liberdade, N o número de pontos experimentais e M o número de parâmetros.

A incerteza associada a cada parâmetro é calculada através de $\sigma_{(a_j)}^2 = g \cdot \varepsilon_{jj}$. Para este caso particular, as incertezas associadas a cada parâmetro estão descritas na expressão 33 [Bev69]

$$\begin{cases} \sigma_R^2 = g^2 \cdot \varepsilon_{11} \\ \sigma_{Y_0}^2 = g^2 \cdot \varepsilon_{22} \\ \sigma_n^2 = g^2 \cdot \varepsilon_{33} \\ \sigma_{R_1}^2 = g^2 \cdot \varepsilon_{44} \end{cases} \quad (33)$$

iv) Apresentação de resultados

Após finalizar o processo iterativo o algoritmo apresenta o diagrama de Cole-Cole, com os pontos experimentais e os teóricos assim como o valor dos parâmetros finais e respectivas incertezas.

A figura 2.9a apresenta o primeiro gráfico que o algoritmo constrói, no qual o operador escolhe três pontos com o fim de calcular os valores iniciais para os parâmetros. Como foi referido, este cálculo baseia-se na equação da semi-circunferência que melhor ajusta os valores experimentais. Para uma primeira, e rápida, análise é desenhado sobre os pontos a semi-circunferência calculada. No caso que apresentamos, verifica-se um bom ajuste. Caso o ajuste não seja razoável, o operador tem a hipótese de repetir esta operação antes de iniciar o processo iterativo. A figura 2.9b representa o ajuste final, após o processo iterativo.

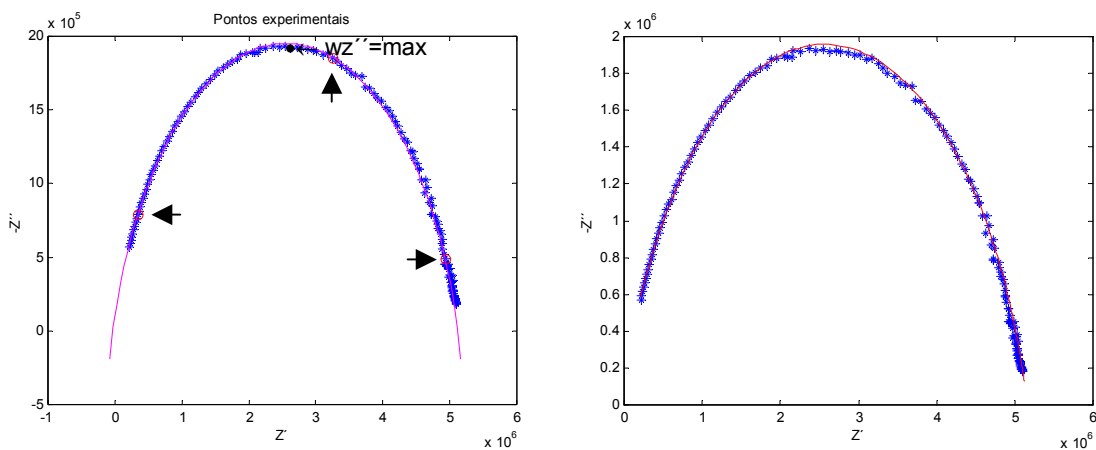


Figura 2.9. Gráficos de Z'' versus Z' . a) ajuste inicial a uma semi-circunferência; b) resultado final do ajuste pelo método CNLLS.

O relatório final, onde se encontram registados os valores dos parâmetros, associado à figura 2.9b é o seguinte:

RELATÓRIO FINAL
numero de iterações realizadas = 30
Valor de $\chi^2 = 1.6348E-002$
Valor de $R1 = -1.5685E+004$ -----> incerteza associada a $R1 = 0.193$
Valor de $R = 5.1559E+006$ -----> incerteza associada a $R = 0.002$
Valor de $Y0 = 1.0495E-010$ -----> incerteza associada a $Y0 = 0.017$
Valor de $n = 8.3291E-001$ -----> incerteza associada a $n = 0.002$

2.4.3. Medição de Correntes de Despolarização Termicamente Estimuladas (TSDC)

A medição de correntes de despolarização termicamente estimuladas (TSDC) permite efectuar o estudo das propriedades eléctricas e dieléctricas de sólidos em função da temperatura, nomeadamente os fenómenos de polarização e despolarização dipolar.

Foi Bucci, e colaboradores [chen76], quem introduziu esta técnica como instrumento para o estudo da condutividade iónica em materiais, tendo vindo a ser muito usada no estudo de propriedades eléctricas de vidros, vidros cerâmicos e polímeros [ara97;carr82].

Aquecendo um sólido dieléctrico, polarizado através da aplicação de um campo eléctrico externo, o tempo de resposta dos dipolos e das cargas livres aumenta permitindo assim atingir a polarização de equilíbrio num intervalo de tempo muito curto. Se o campo eléctrico se mantiver aplicado durante a diminuição da temperatura, até uma temperatura tão baixa que os tempos de relaxação sejam muito elevados (ordem de horas), pode considerar-se “congelada” a configuração electrónica que não se altera quando o campo eléctrico é retirado. Quando se eleva a temperatura da amostra ocorre a libertação gradual de cargas, dando origem a uma corrente, que inicialmente aumenta com a temperatura e posteriormente decresce com a mesma devido à diminuição dessas cargas.

Todo este processo, representado esquematicamente na figura 2.10, baseia-se na execução dos seguintes passos:

1. aplicar à amostra, a uma temperatura (T_p), um campo eléctrico estático (E), durante um tempo (Δt) suficiente para orientar os dipolos na direcção e sentido do campo;

2. arrefecer a amostra, com o campo eléctrico aplicado, até uma temperatura (T_0) onde os movimentos dipolares possam ser considerados desprezáveis [jan80];
3. retirar o campo eléctrico e aquecer a amostra, a uma taxa constante (β). A corrente proveniente da amostra é então lida em função da temperatura [mil93]. Esta corrente provém do regresso dos momentos dipolares ao seu estado inicial, de equilíbrio (normalmente denominado por relaxação), e da libertação gradual de cargas com o aumento da temperatura da amostra.

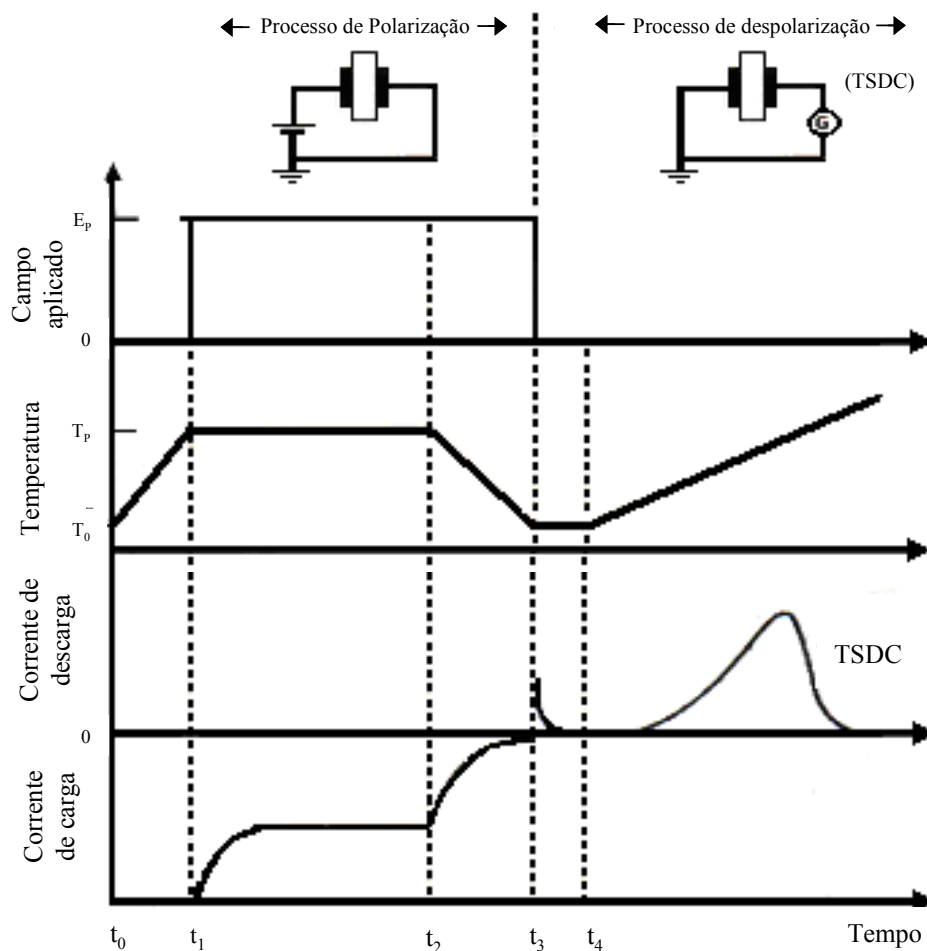


Figura 2.10 Esquema representativo do princípio de funcionamento do TSDC [The77]

As vantagens mais relevantes desta técnica são:

- em materiais que possuem múltiplos processos de polarização, cada processo deverá produzir um pico de corrente TSDC separado [Hong81].

- não necessita de qualquer campo eléctrico externo aplicado durante o processo de medição diminuindo, desta forma, efeitos da condução eléctrica [Hong81].
- permite fazer medidas quantitativas de: concentração de impurezas; movimentos moleculares; caracterização de estados macromoleculares; caracterização de ambientes locais; degradação química; anisotropia da microestrutura [carr76].

Como principais desvantagens desta técnica encontra-se a elevada sensibilidade e a elevada resolução que é necessário possuir no sistema de aquisição de dados [carr82].

O sistema de medição, implementado por M.P.F. Graça e colaboradores [gra01a], consiste num criostato de banho que possibilita variar a temperatura da zona da amostra entre os 80 K e os 380 K, aproximadamente, num controlador de temperatura capaz de controlar uma variação linear de temperatura em função do tempo (*IT54 Oxford Research*), numa fonte de tensão estável para polarização das amostras (*High Voltage supply, model PS325-SRS*), num electrómetro suficientemente sensível (Keitley-617, 10^{-4}A - 10^{-14}A) e uma unidade de registo corrente – temperatura. O controlo de todo o sistema é realizado por computador, tendo esta interface sido concebida por M. Graça e colaboradores, usando linguagem Labview (versão 4.0).

De referir que os valores de corrente de despolarização termicamente estimulada medidos foram normalizados em ordem ao volume da amostra (considerou-se um volume padrão de $1\text{cm}^2 \times 1\text{mm}$).

2.4.3.1. Análise das curvas de TSDC (cálculo dos parâmetros de relaxação)

A maior parte dos parâmetros envolvidos no processo de TSDC são microscópicos, tornando-se por isso impossível medi-los directamente, criando assim dificuldades na interligação entre os resultados obtidos e a respectiva análise. Para um processo de primeira ordem, a dependência da corrente de despolarização $i(T)$ com a temperatura é dada pela equação 34 [hong79, the77]:

$$i(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \exp\left[-B \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T'}\right) dT'\right] \quad (34)$$

onde E_a representa a energia de activação, k_B a constante de Boltzmann, e A e B constantes.

Contudo, o tratamento matemático desta expressão é uma difícil tarefa, residindo o principal problema na integração que conduz a séries convergentes para o infinito, sendo por isso necessário usar aproximações [carr82].

Na parte da curva $i(T)$, referente ao lado de temperaturas inferiores ao pico de TSDC, e porque a taxa de aquecimento (β) é constante, o integral (equação 34) é pequeno e pode ser aproximado a zero [the77; ara97]. Simplifica-se desta forma a equação 34 (ver equação 35), tornando possível determinar o valor da energia de activação, E_a , do processo que dá origem ao pico de corrente.

$$i(T) = Ae^{\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right)} \quad (35)$$

Esta aproximação é legítima e comprovada por vários investigadores através de uma expansão assintótica do integral da exponencial, que no caso simples da expressão de *Arrhenius* será:

$$\int_0^T \exp(-y) dy = \frac{\exp(-y)}{y^2} \left(1 - \frac{2!}{y} + \frac{3!}{y^2} \dots \right) \quad (36)$$

onde $y = \frac{E_a}{k_B T}$ [the77]. Manipulando matematicamente a equação 33 pode-se obter a equação 37:

$$\ln(i(T)) = \ln(A) - \frac{E_a}{k_B T} \quad (37)$$

$\ln(A)$ representa uma constante e a energia de activação (E_A) determinável através do declive da zona linear na representação gráfica de $\ln i(T)$ versus $1/T$. Este é o método que, embora contenha o inconveniente de se poderem apenas usar os valores da parte inicial da curva, é o mais usado dadas as vantagens de cálculo que apresenta, e usado neste trabalho para determinar o valor da energia de activação.

Para efectuar o melhor ajuste teórico possível dos dados experimentais ao modelo teórico representado pela equação 32, torna-se necessário resolver o integral existente. Segundo Chen e colaboradores [chen76], o cálculo do integral, para o caso de $T = T_0 + \beta$,

onde β representa a taxa de aquecimento linear, o integral pode ser escrito da seguinte forma:

$$\int_{T_0}^T e^{\left(\frac{E_a}{k_B T}\right)} dT = F(T, E_a) - F(T_0, E_a) \quad (38)$$

onde $F(T, E_a) = \int_0^T e^{\left(\frac{E_a}{k_B T}\right)} dT$. Como $F(T, E_a)$ é uma função que cresce muito com o aumento

da temperatura, pode-se desprezar $F(T_0, E_a)$. Uma forma de calcular $F(T, E_a)$ é através de uma expansão assintótica do integral, com base na equação 34. Desta forma a função $F(T, E_a)$ pode ser escrita por:

$$F(T, E_a) = T \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \sum_{n=1}^N \left(\frac{k_B T}{E_a}\right)^n (-1)^{n-1} (n!) \quad (39)$$

Para o caso de $N=1$, podemos escrever a seguinte aproximação da equação 34:

$$i(T) = A \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \exp\left(-B \frac{k_B T^2}{E_a} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)\right) \quad (40)$$

Onde A , B e E_a (A e B são constantes e E_a é a energia de activação) são parâmetros de ajuste.

Usámos a equação 40 para ajustar os espectros experimentais. O valor dos parâmetros A , B e E_a foram obtidos da seguinte forma: os parâmetros A e E_a são obtidos através da regressão linear associada ao modelo da equação 37. O parâmetro B pode ser calculado, segundo J. Vanderschueren e J. Gasiot [Bra79], com base na temperatura de pico (T_m) da corrente de despolarização e na energia de activação.

$$T_m = \left[\frac{E_a}{k_B B} \exp\left(\frac{E_a}{k_B T_m}\right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (41)$$

O cálculo do tempo de relaxação associado com o pico de corrente de TSDC foi obtido de acordo com os trabalhos de Neagu e colaboradores [neagu00]. Estes, apresentam um método de cálculo do tempo de relaxação, assumindo que estes processos de

despolarização podem ser explicados com base na equação 42 (outra forma de escrever a equação 34).

$$\tau(T) = \frac{P_0}{j(T)} \exp\left(-\frac{1}{\beta} \int_{T_0}^T \frac{dT'}{\tau(T')}\right) \quad (42)$$

onde P_0 representa a polarização na amostra durante a aplicação do campo eléctrico externo, $j(T)$ representa a densidade de corrente, β a taxa linear de aquecimento ($\beta = \frac{dT}{dt}$), e T_0 a temperatura inicial de medição.

A temperatura inferior à de transição vítrea, que será o nosso caso, pode-se assumir que a dependência de τ com a temperatura é descrita por uma equação de Arrhenius (equação 43):

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (43)$$

τ_0 é o factor pré-exponencial e representa o tempo de relaxação à temperatura infinita.

Sabendo que o máximo de corrente ocorre quando $\frac{d\tau(T)}{dT} = -\frac{1}{\beta}$, temos que:

$$\tau_0 = \frac{1}{\beta} \frac{k_B T_m^2}{E_a \exp\left(\frac{E_a}{k_B T_m}\right)} \quad (44)$$

Conhecido o valor de τ_0 , obtém-se o valor do tempo de relaxação τ .

CAPÍTULO 3. VIDROS E VIDROS CERÂMICOS COM LiNbO_3 PREPARADOS PELO MÉTODO DE FUSÃO.

3.1. Introdução

Pelo método de fusão, e com o objectivo de estudar o efeito do óxido formador de rede vítrea foram preparados vidros com base nos seguintes critérios: i) vidros transparentes; ii) vidros desprovidos de fases cristalinas iniciais; iii) vidros com composições molares semelhantes. As composições preparadas foram as seguintes:

- $60\text{SiO}_2\text{-}30\text{Li}_2\text{O-}10\text{Nb}_2\text{O}_5$ (% mole), designada por 60Si;
- $60\text{B}_2\text{O}_3\text{-}30\text{Li}_2\text{O-}10\text{Nb}_2\text{O}_5$ (% mole), designada por 60B;
- $60\text{P}_2\text{O}_5\text{-}30\text{Li}_2\text{O-}10\text{Nb}_2\text{O}_5$ (% mole), designada por 60P;
- $60\text{TeO}_2\text{-}30\text{Li}_2\text{O-}10\text{Nb}_2\text{O}_5$ (% mole), designada por 60Te;

Com a finalidade de estudar o efeito da composição molar foram preparados ainda os seguintes vidros:

- $44\text{SiO}_2\text{-}33\text{Li}_2\text{O-}23\text{Nb}_2\text{O}_5$ (% mole), designada por 44Si;
- $34\text{SiO}_2\text{-}33\text{Li}_2\text{O-}33\text{Nb}_2\text{O}_5$ (% mole), designada por 34Si;
- $40\text{P}_2\text{O}_5\text{-}50\text{Li}_2\text{O-}10\text{Nb}_2\text{O}_5$ (% mole), designada por 40P;

Na preparação dos vidros usaram-se, como matérias primas, SiO_2 (BDM), B_2O_3 (Merck), $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ (Merck), Li_2CO_3 (Merck) e Nb_2O_5 (Merck e Aldrich).

O processo de preparação dos vidros e vidros cerâmicos, de cada composição, a sua caracterização estrutural e eléctrica e respectivas análises serão descritos nas secções seguintes.

3.2. Sistema silicato

3.2.1 Preparação de amostras

3.2.1.1 Composição 60Si

A preparação do vidro com a composição molar $60\text{SiO}_2\text{-}30\text{Li}_2\text{O-}10\text{Nb}_2\text{O}_5$, partiu das quantidades adequadas dos óxidos (SiO_2 e Nb_2O_5) e do carbonato de lítio (Li_2CO_3). Estes óxidos foram misturados, num moinho planetário, durante 1 hora de modo a obter uma mistura homogénea. O passo seguinte foi a calcinação da mistura, à temperatura de

700°C, durante 3 horas. O objectivo deste passo é a decomposição do Li_2CO_3 em Li_2O , com a libertação de CO_2 . Após este tratamento, a mistura, colocada num cadinho de platina, é aquecida até 1450°C e mantida a essa temperatura durante 30 minutos, após os quais o fundido é vertido para uma chapa limpa de aço inox. Uma segunda chapa é usada, imediatamente, para pressionar o fundido. Após este processo o vidro é tratado termicamente (recozimento), com o objectivo de reduzir as tensões mecânicas no vidro, num forno pré-aquecido a 350°C, durante 4 horas aproximadamente, findo as quais o sistema é desligado deixando o vidro arrefecer naturalmente, dentro do forno.

Com o objectivo de obter vidros cerâmicos com cristalites de LiNbO_3 foram efectuados tratamentos térmicos (TT) ao vidro base, previamente polido, de forma a obter amostras com uma espessura de 1mm, aproximadamente, e com as faces o mais paralelas possível.

O processo de TT, usando um forno tubular horizontal, foi realizado de acordo com o esquema representado na secção 2.1.3 (cap. 2). Para a escolha da temperatura de patamar (T_p - ver fig. 2.4), foi efectuada uma análise térmica diferencial (ATD), nas condições descritas na secção 2.3.1, ao vidro base (fig. 3.2.1).

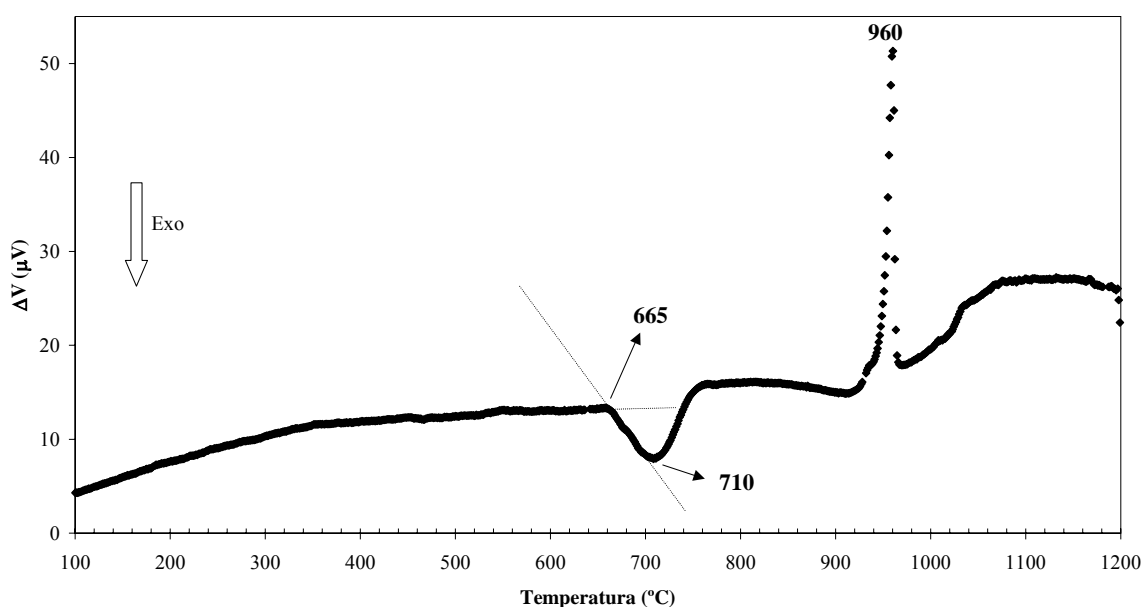


Figura 3.2.1. ATD da composição 60SiO₂-30Li₂O-10Nb₂O₅ (%mol).

Da ATD (fig. 3.2.1), verifica-se a existência de um pico exotérmico centrado a 710°C e um endotérmico a 960°C. A temperatura de transição vítrea (T_g) do vidro base é aproximadamente 665°C. Com base nesta informação foram realizados tratamentos térmicos com temperaturas de patamar de 600, 650 e 700°C.

O tratamento termoelétrico (TTE) seguiu o diagrama usado nos tratamentos térmicos (fig. 2.4). Para as temperaturas de patamar de 600, 650 e 700°C foram realizadas tratamentos termoelétricos aplicando um campo eléctrico com as seguintes amplitudes: 50 kV/m e 100 kV/m. Estes valores foram escolhidos com base na espessura das amostras e nas características da fonte de tensão dc. As amostras desta composição, TTE são, neste trabalho, designadas por 600B (amostra TTE a 600°C com um campo eléctrico de 50 kV/m), 600C (amostra TTE a 600°C com um campo eléctrico de 100 kV/m) e 600D (amostra TTE a 600°C com um campo eléctrico de 500 kV/m). Designações equivalentes são usadas para as amostras TTE às temperaturas de 650 e 700°C.

3.2.1.2 Composição 44Si

A preparação do vidro desta composição molar ($44\text{SiO}_2\text{-}33\text{Li}_2\text{O-}23\text{Nb}_2\text{O}_5$) seguiu os mesmos procedimentos usados para a composição $60\text{SiO}_2\text{-}30\text{Li}_2\text{O-}10\text{Nb}_2\text{O}_5$ (3.2.1.1). Os parâmetros temperatura e tempo de calcinação, temperatura e tempo de fusão e temperatura e tempo de recozimento usados foram os mesmos da composição 60Si.

O processo de tratamento térmico aplicados à amostra base de composição 44Si foi o mesmo usado para a composição 60Si. Para a escolha da temperatura de patamar (T_p – ver fig. 2.4), foi efectuada uma análise térmica diferencial ao vidro base cujo resultado se encontra representado na figura 3.2.2. Do resultado da ATD (fig. 3.2.2), observa-se a existência de um pico exotérmico aos 670°C e dois endotérmicos aos 955 e 1140°C. A temperatura de transição vítrea encontra-se aos 635°C, aproximadamente. Com base nestas informações foram realizados TT a 550, 575, 600, 650 e 700°C, durante 4 horas.

O tratamento termoelétrico (TTE) seguiu o diagrama usado nos tratamentos térmicos (fig. 2.4). Para as temperaturas de 550, 575 e 600°C, foram realizados TTE

aplicando os seguintes valores de campo eléctrico: 50 kV/m e 100 kV/m. Estes valores foram escolhidos com base na espessura das amostras e nas características da fonte de tensão dc. As amostras desta composição, TTE são, neste trabalho, designadas por 550A (amostra TTE a 550°C com um campo eléctrico de 50 kV/m), 550B (amostra TTE a 550°C com um campo eléctrico de 100 kV/m) e 575C (amostra TTE a 600°C com um campo eléctrico de 500 kV/m). A mesma designação é usada para as amostras TTE às temperaturas de 575 e 600°C.

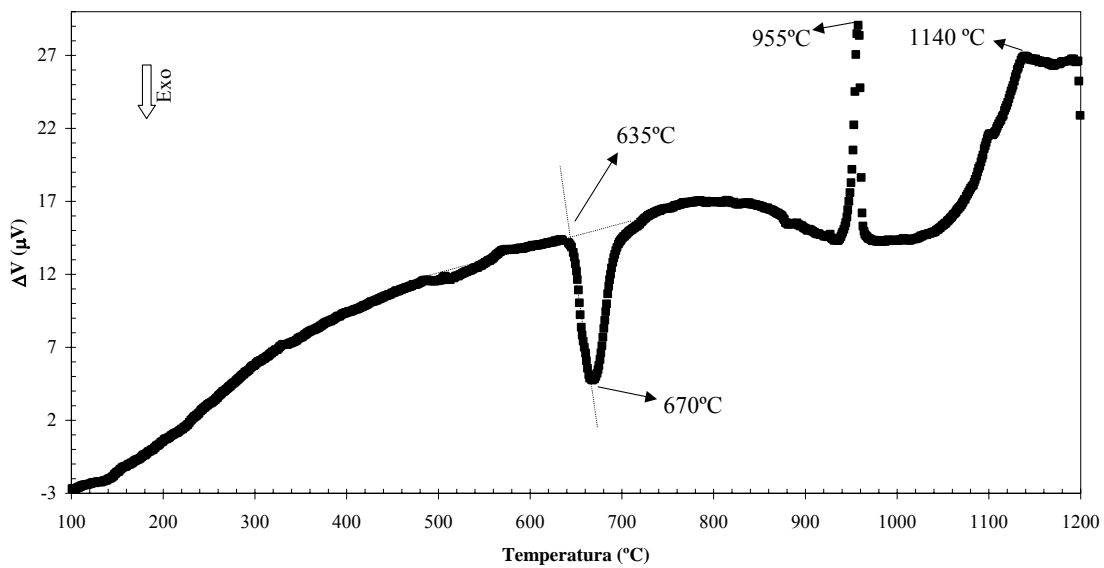


Figura 3.2.2. ATD da composição 44SiO₂-33Li₂O-23Nb₂O₅ (%mol).

3.2.1.3 Composição 34 Si

A primeira tentativa de preparação do vidro com esta composição (34SiO₂-33Li₂O-33Nb₂O₅ (%mole)) seguiu os mesmos procedimentos e parâmetros usados para as restantes composições do sistema silicato (60Si e 44Si, secções 3.2.1.1 e 3.2.1.2 respectivamente). O fundido foi vertido numa chapa limpa de aço inox e uma segunda chapa foi usada, imediatamente, para pressionar o fundido. Contudo, este procedimento não permitiu a formação de um vidro totalmente homogéneo e transparente como ocorre para as restantes composições.

A obtenção de um vidro totalmente transparente, com uma coloração amarela, foi alcançada usando um molde de aço, pré-aquecido a 350°C, para onde se verteu o fundido. Após este procedimento o vidro foi mantido num forno, à temperatura de 350°C, entre 3 a 4 horas, após as quais se deixou arrefecer lentamente, dentro do forno, até à temperatura ambiente.

Com o objectivo de obter vidros cerâmicos com partículas de LiNbO_3 foram efectuados tratamentos térmicos (TT) ao vidro base, como indicado em 3.2.1.1. O processo de tratamento térmico, realizado num forno tubular horizontal, usou o esquema representado na secção 2.1.3 e as temperaturas de patamar (T_p) foram determinadas com base no resultado da análise térmica diferencial (ATD) realizada ao vidro base (figura 3.2.3).

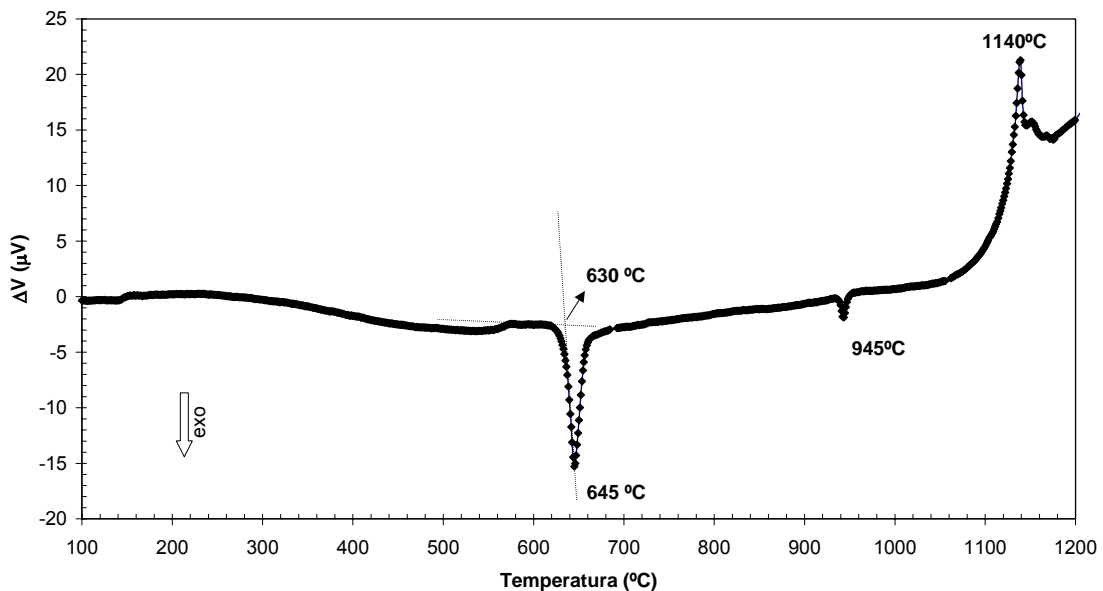


Figura 3.2.3. ATD da composição 34SiO₂-33Li₂O-33Nb₂O₅ (%mol).

Do gráfico da ATD (fig. 3.2.3), observa-se a existência de dois picos exotérmicos aos 645 e 945°C e um pico endotérmicos aos 1140°C. Com base nestas informações realizaram-se os tratamentos térmicos com as temperaturas de patamar de 550, 575, 600, 700 e 1000°C.

O tratamento termoelétrico (TTE) seguiu o mesmo diagrama usado para os tratamentos térmicos. Às temperaturas de patamar de 550, 575 e 600°C foram aplicados os

seguintes campo eléctricos: 100, 250 e 500 kV/m. As amostras TTE a 550°C com um campo de amplitude 100 kV/m são, neste trabalho, designadas por 550A, com um campo de 250 kV/m por 550B e com o campo de amplitude 500 kV/m por 550C. O mesmo processo é usado para as amostras TTE a 600 e 700°C.

3.2.2 Resultados da composição 60SiO₂-30Li₂O-10Nb₂O₅ (% mole)

3.2.2.1 Aspecto das amostras

A figura 3.2.4 apresenta o aspecto macroscópico das amostras. Observa-se que, com o aumento da temperatura de TT, as amostras tornam-se numa primeira fase translúcidas (amostras TT600 e TT650) ficando opaca a amostra tratada a 700°C.

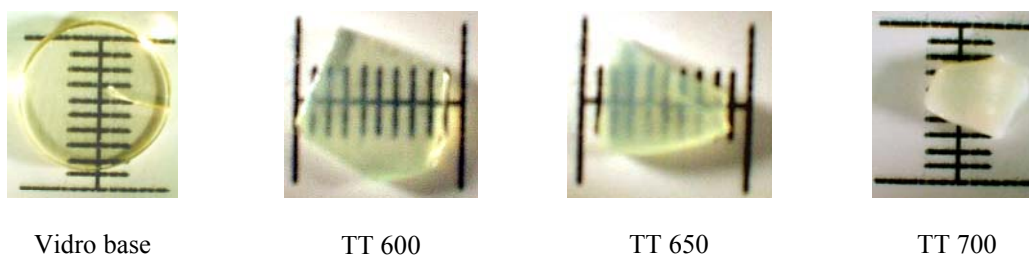


Figura 3.2.4. Fotografias do vidro base 60Si e das amostras tratadas termicamente às T_p de 600, 650 e 700°C (menor divisão da escala = 1mm).

A figura 3.2.5 mostra o aspecto macroscópico das amostras TTE. Da análise dos resultados macroscópicos (fig. 3.2.5), verifica-se a existência de um valor máximo de campo eléctrico, que pode ser aplicado durante o processo de tratamento térmico, sem que a amostra apresente manchas pretas (amostra 600D, fig. 3.2.5). Observa-se também que a presença de um campo eléctrico externo faz com que a superfície em contacto com o eléctrodo negativo apresente um aspecto diferente daquela que esteve com o eléctrodo positivo, isto é, forma-se na superfície que esteve em contacto com o eléctrodo positivo uma película de cor branca.

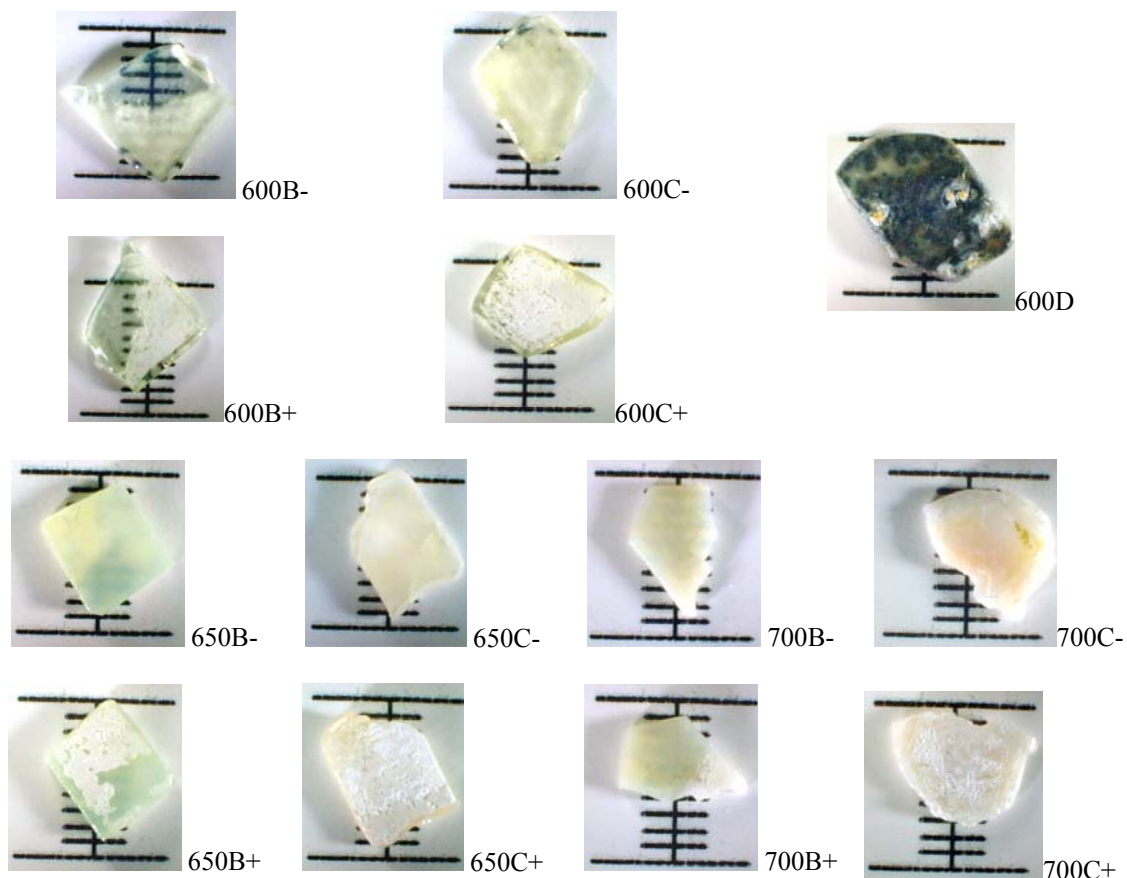


Figura 3.2.5. Fotografias das superfícies de amostras 60Si tratadas termicamente a 600, 650 e 700°C um campo eléctrico de 50 kV/m, 100 kV/m e 500 kV/m. Os sinais “-“ e “+”, referem-se à superfície da amostra em contacto com o eléctrodo negativo e positivo, respectivamente (menor divisão da escala = 1mm).

3.2.2.2 Resultados de DRX, Raman e MEV

Na figura 3.2.6 encontram-se os espectros de DRX das amostras tratadas termicamente. Na amostra TT650, detectou-se a presença das fases cristalinas de LiNbO_3 e de $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. O difractograma da amostra TT700 regista ainda a presença da fase de Nb_2O_5 .

As figuras 3.2.7, 3.2.8 e 3.2.9 apresentam os espectros de DRX das amostras tratadas termoelectricamente às temperaturas de 600, 650 e 700°C, respectivamente. Nas amostras em que, após o tratamento térmico na presença de campo eléctrico, a superfície em contacto com o eléctrodo negativo e a que esteve em contacto com o positivo apresentavam aspectos diferentes, foi realizada a análise de DRX de ambas as superfícies.

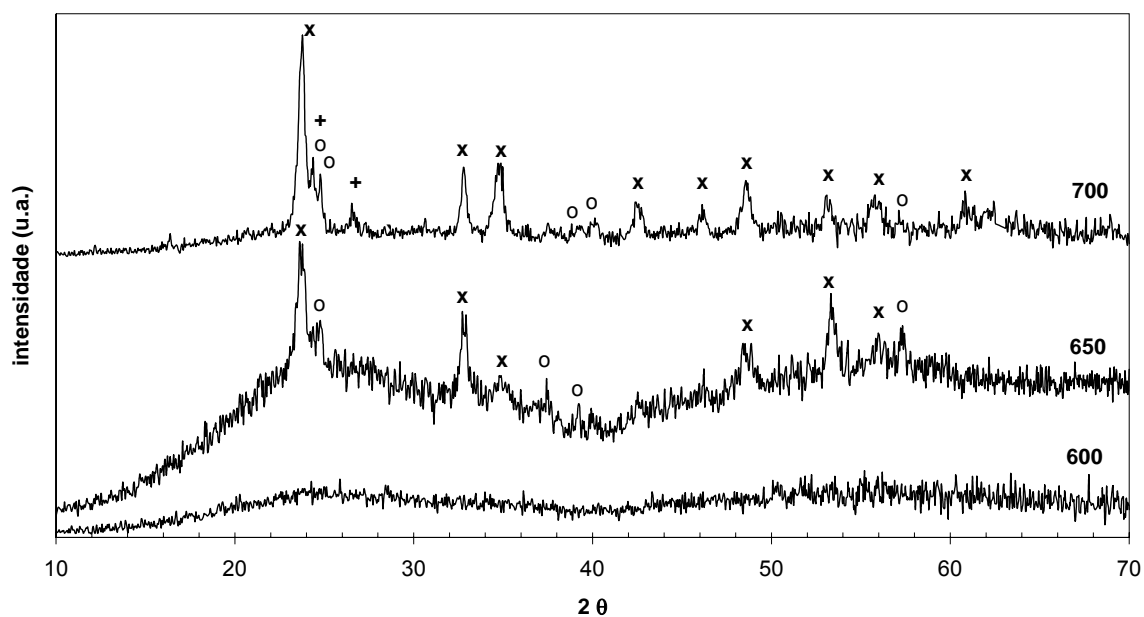


Figura 3.2.6. DRX das amostras 60Si com tratamento térmico (x LiNbO_3 ; o $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$; + Nb_2O_5).

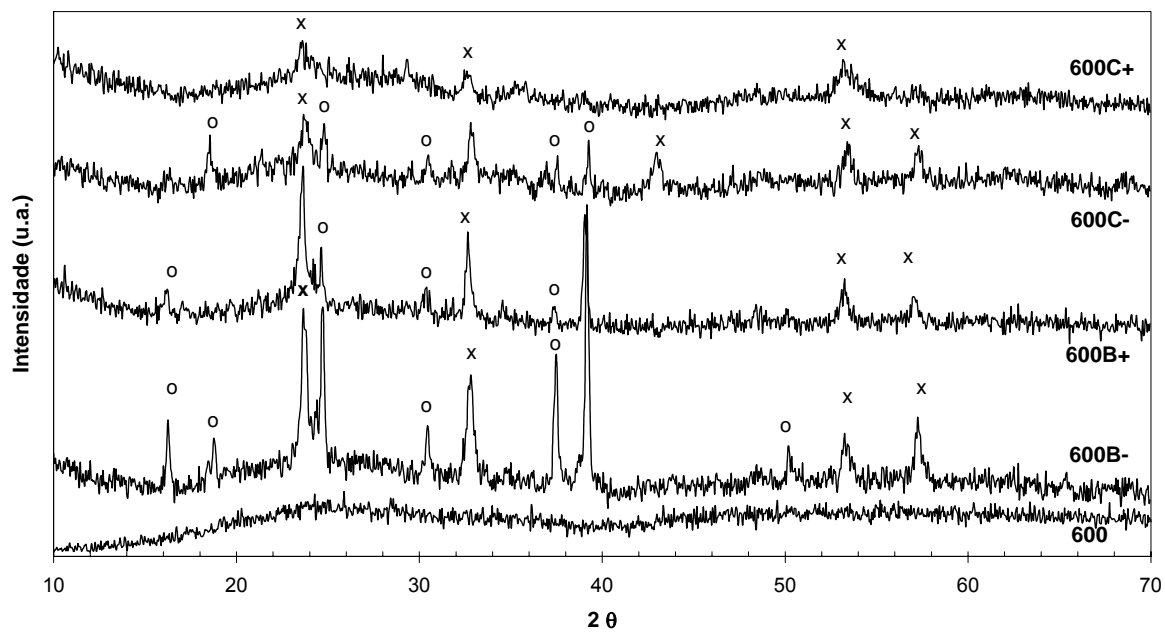


Figura 3.2.7. DRX das amostras 60Si tratadas a 600°C , com e sem a presença de campo eléctrico (x LiNbO_3 ; o $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$).

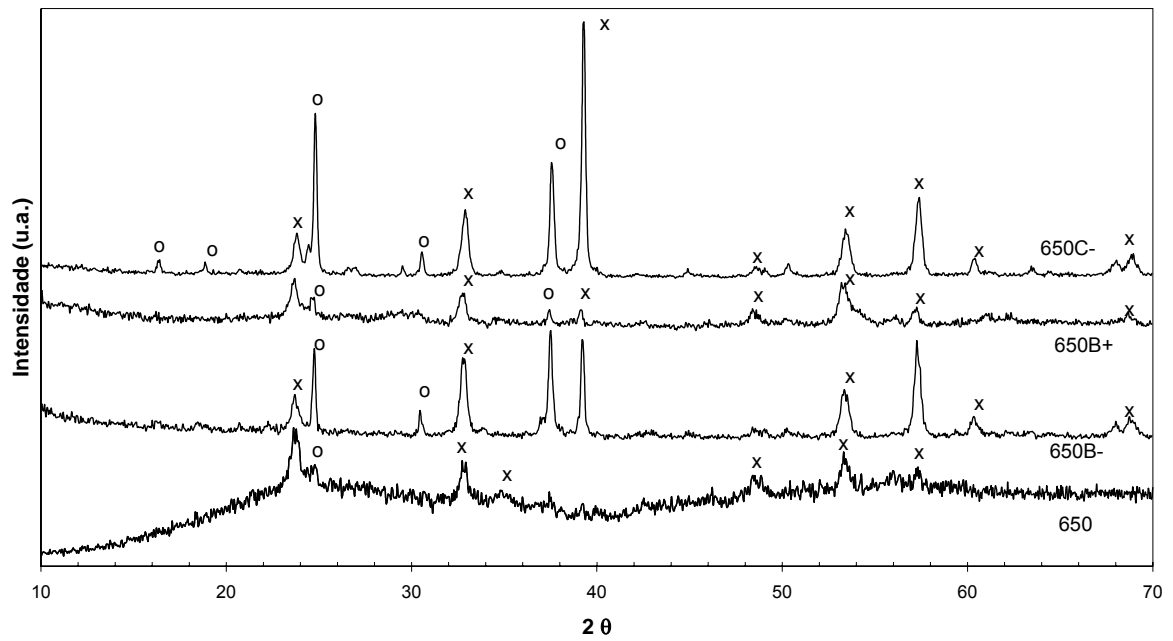


Figura 3.2.8. DRX das amostras 60Si tratadas a 650°C, com e sem a presença de campo eléctrico (x LiNbO_3 ; o $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$).

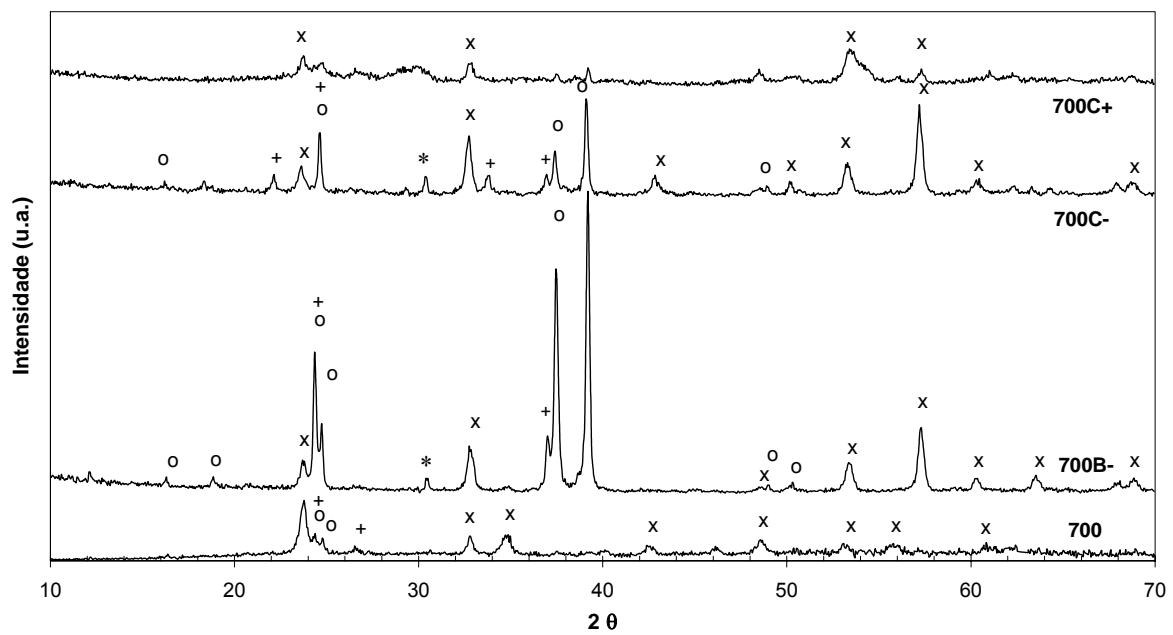


Figura 3.2.9. DRX das amostras 60Si tratadas a 700°C, com e sem a presença de campo eléctrico (x LiNbO_3 ; o $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$; + Nb_2O_5 ; * SiO_2).

Nos difractogramas de DRX, apresentados nas figuras anteriores, verifica-se a presença das fases cristalinas de LiNbO_3 e $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, nas amostras TTE a 600, 650 e 700°C.

Nas amostras tratadas à temperatura de 700°C (700B e 700C) detectou-se ainda a presença das fases de Nb₂O₅ e SiO₂. De referir que o espectro de DRX da superfície da amostra 650B+ é semelhante ao da superfície 650C+. O mesmo se verificou para as amostras 700B+ e 700C+ (fig. 3.2.9).

Nas figuras seguintes (fig. 3.2.10 a 3.2.13) encontram-se os espectros de Raman das amostras tratadas termicamente, com e sem a aplicação de um campo eléctrico externo.

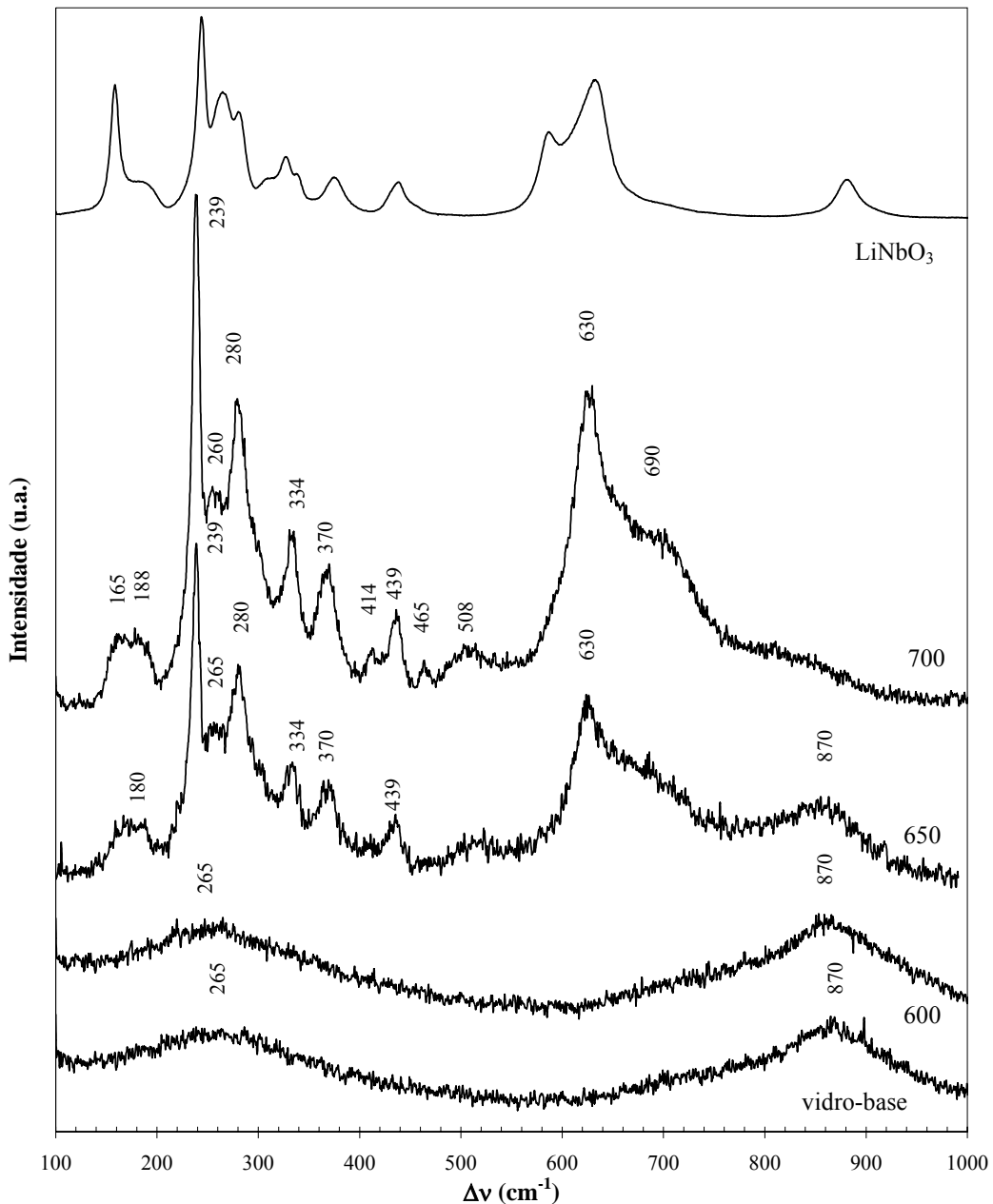


Figura 3.2.10. Espectro de Raman do vidro base 60Si, das amostras tratadas termicamente a 600, 650 e 700°C e do LiNbO_3 comercial.

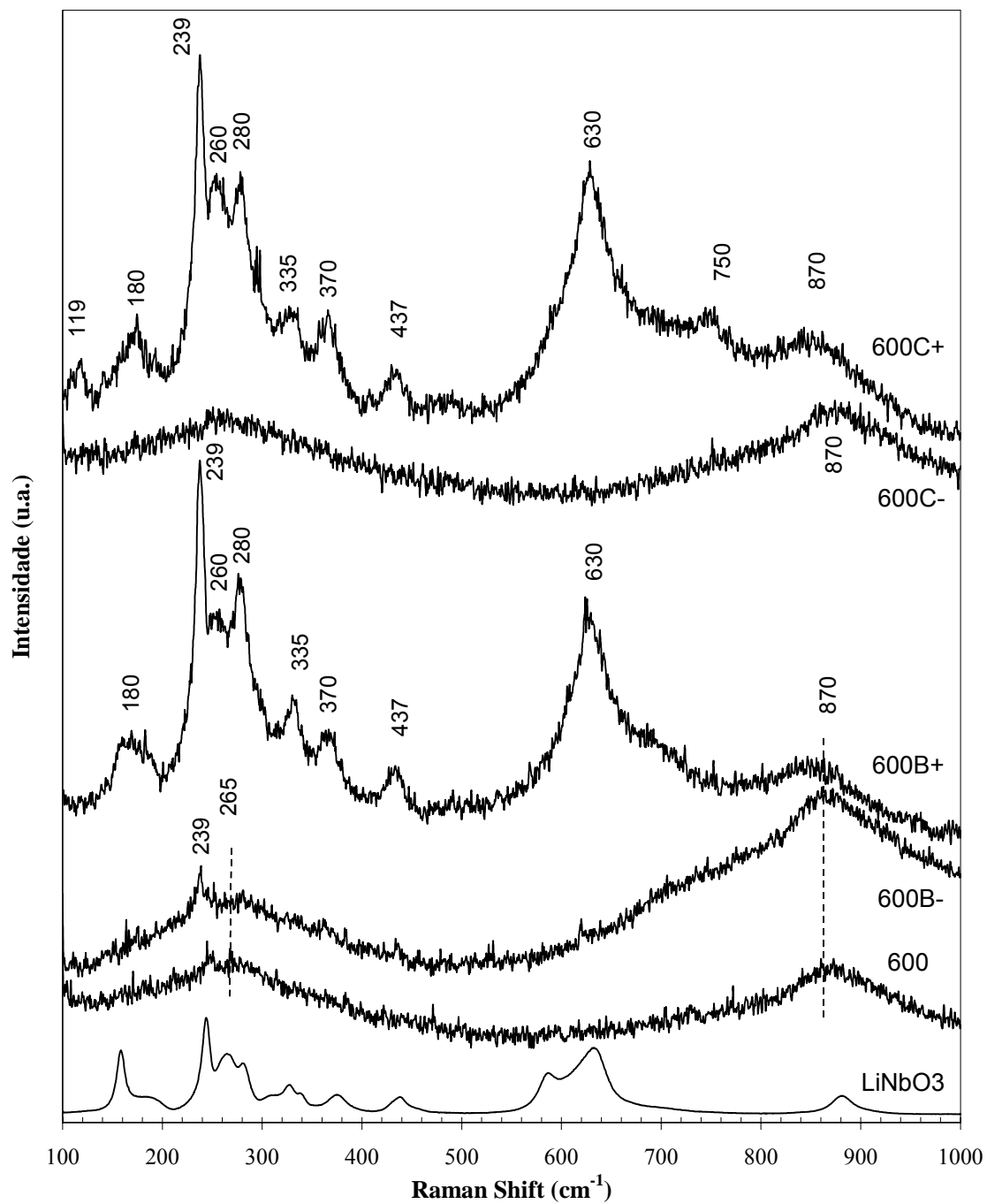


Figura 3.2.11. Espectro de Raman das amostras 60Si tratadas a 600°C, com e sem a aplicação de campo eléctrico.

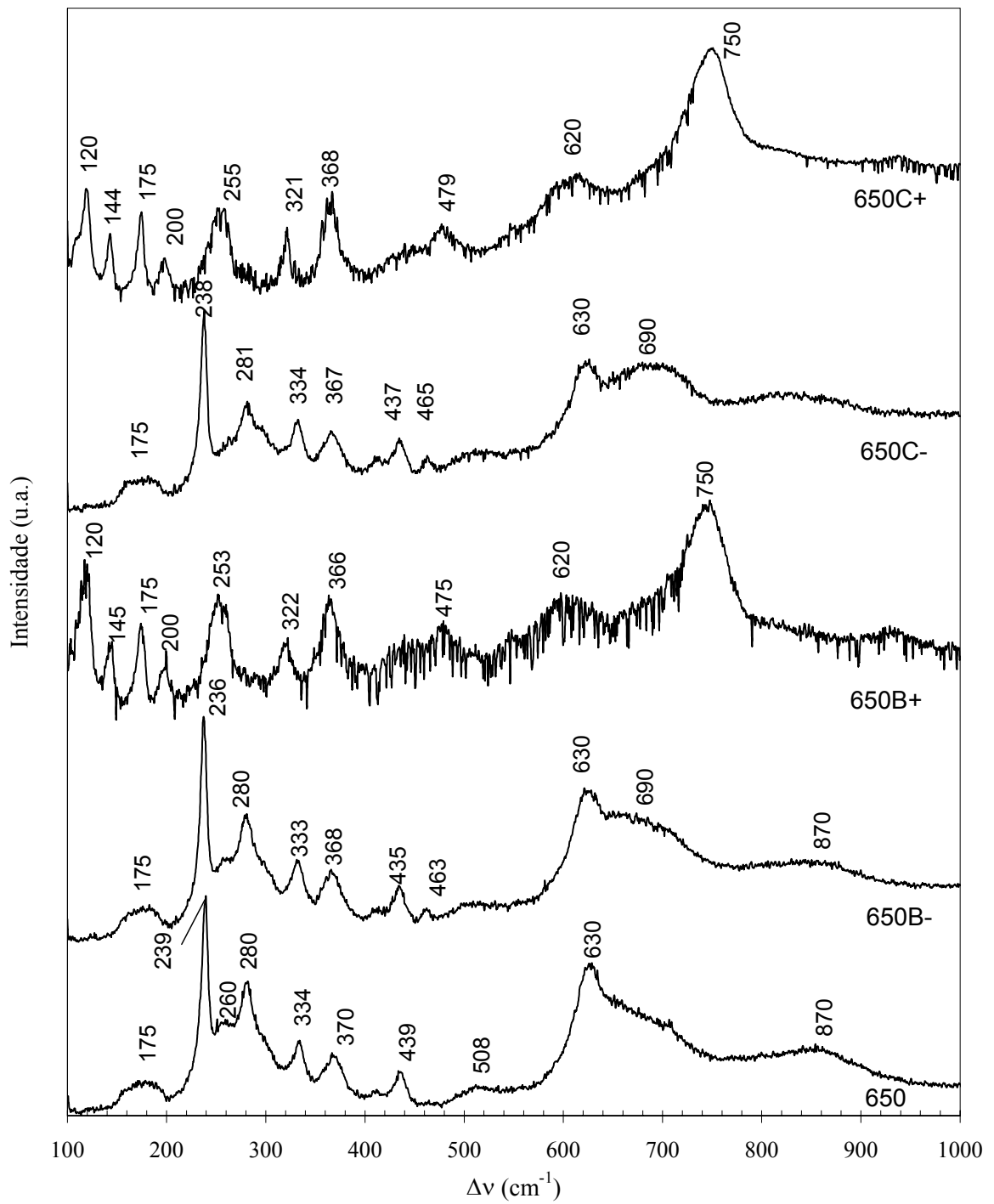


Figura 3.2.12. Espectro de Raman das amostras 60Si tratadas a 650°C, com e sem a aplicação de campo eléctrico.

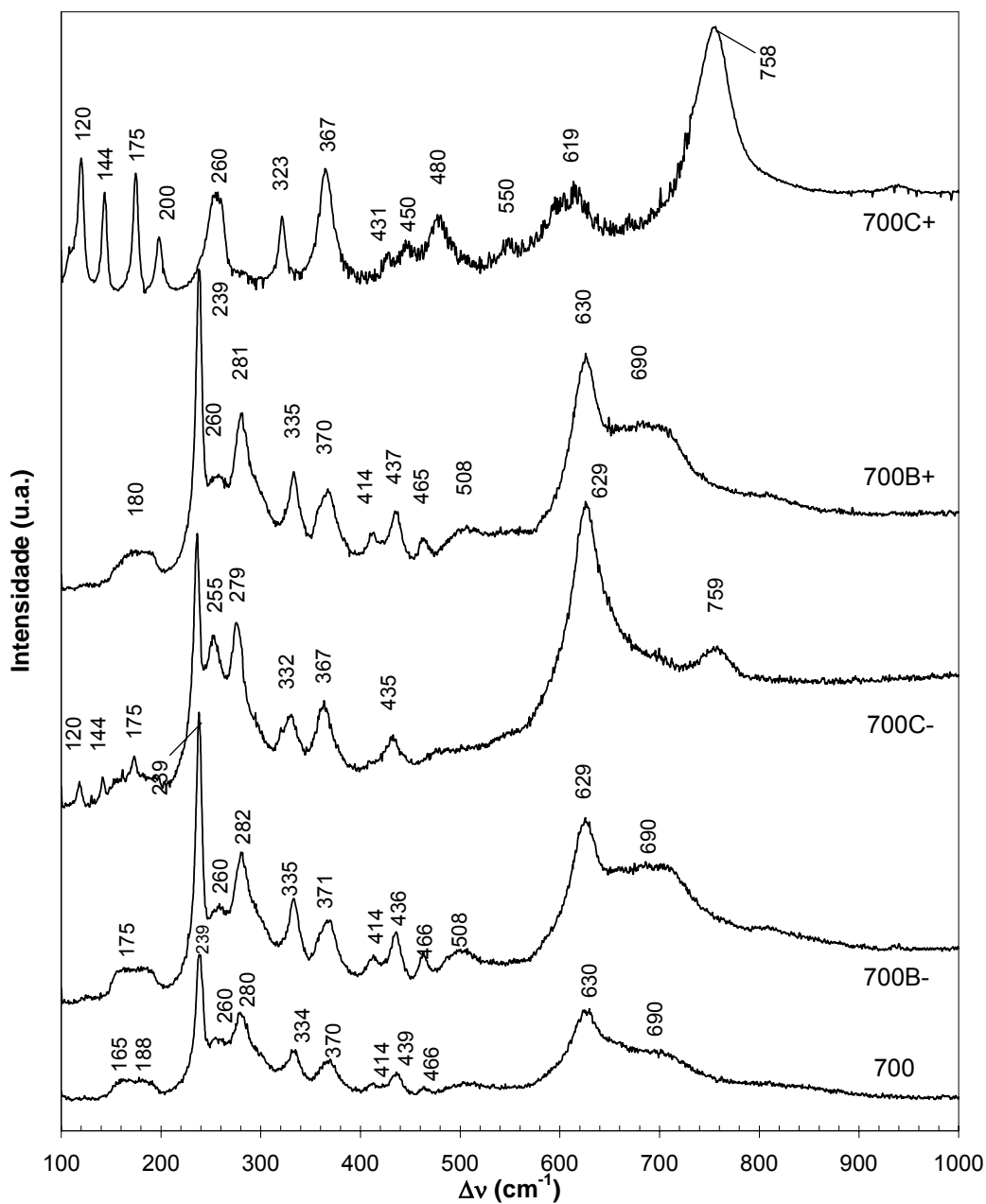


Figura 3.2.13. Espectro de Raman das amostras 60Si tratadas a 700°C, com e sem a aplicação de campo eléctrico.

Analisando os resultados da espectroscopia de Raman, verifica-se a existência, nas amostras tratadas termicamente a temperaturas inferiores a 600°C (fig. 3.2.10), de duas bandas largas, centradas a 870 e 265 cm^{-1} . Nas amostras TT650 e TT700 detectaram-se ainda as bandas a 690, 630, 465, 439, 414, 370, 334, 280, 239 e 165-188 cm^{-1} .

O espectro de Raman, referente às amostras tratadas termicamente à temperatura de 600°C, com e sem campo eléctrico aplicado (fig. 3.2.11), revela a existência de um maior número de bandas detectáveis na superfície que esteve em contacto, durante o TTE, com o eléctrodo positivo. Na face em contacto com o eléctrodo negativo observam-se bandas a 870 e 265-235 cm^{-1} sendo observada na face oposta, além destas bandas outras centradas a 630, 435, 365, 332, 275-277, 238-239, 175 cm^{-1} .

Nos espectros representados nas figuras 3.2.12 e 3.2.13, referentes às amostras tratadas a 650 e 700°C respectivamente, salienta-se o aparecimento de bandas aos 750-759, 690, 508, 475-480, 450, 238, 200, 144-145 e 120 cm^{-1} .

O estudo morfológico foi complementado com a microscopia electrónica de varrimento. A figura 3.2.14 apresenta as micrografias de superfície e superfície de fractura das amostras vidro base e tratadas termicamente, sem a presença de campo eléctrico.

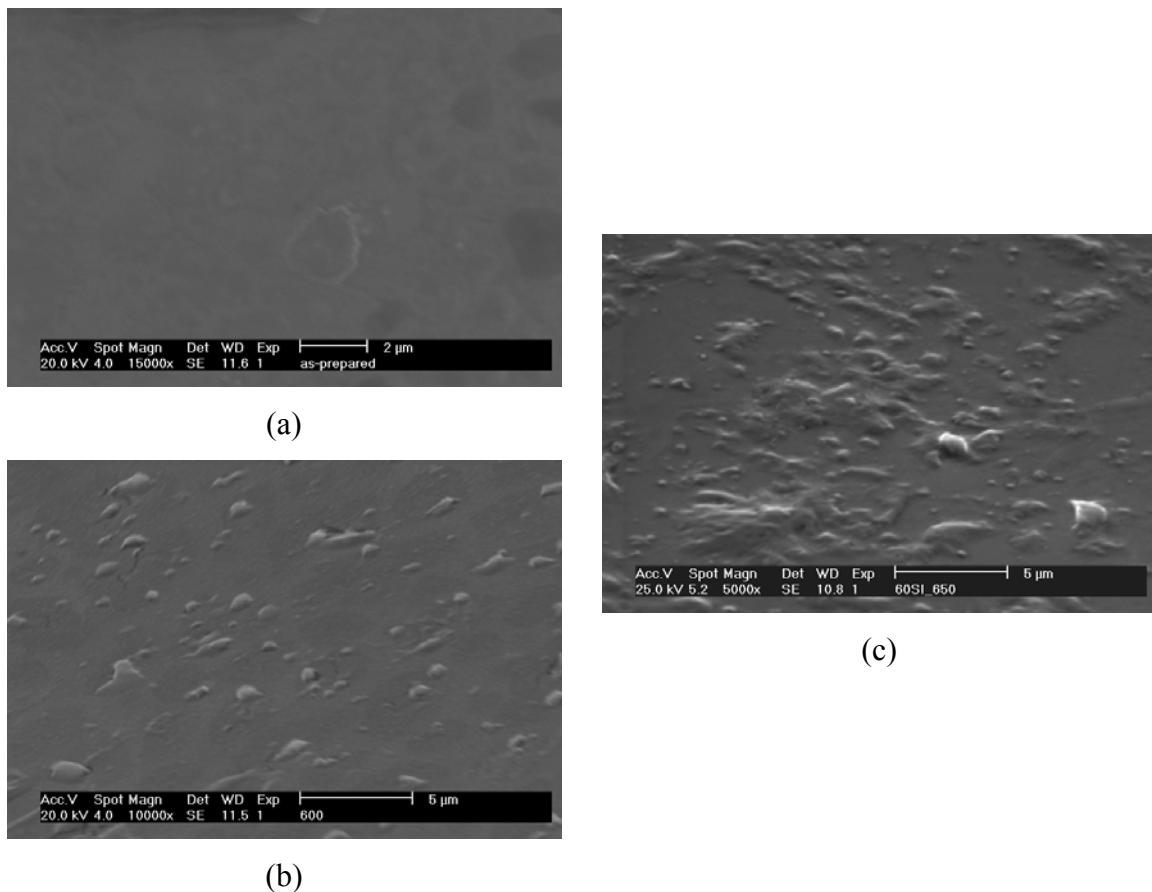


Figura 3.2.14 Micrografias das amostras 60Si tratadas termicamente (a) vidro base; (b) TT600; (c) TT650.

Nas micrografias da amostra base (fig. 3.2.14a) não foram detectadas partículas quer na superfície livre quer na superfície de fractura. Verifica-se que, com o aumento da temperatura de tratamento térmico a quantidade de partículas, observadas quer na superfície quer na superfície de fractura, aumenta. O tamanho destas partículas situa-se entre 0.9-1 μ m.

Na figura 3.2.15 mostram-se as micrografias das amostras tratadas termoelectricamente a 600°C com um campo de amplitude de 50 kV/m (600B).

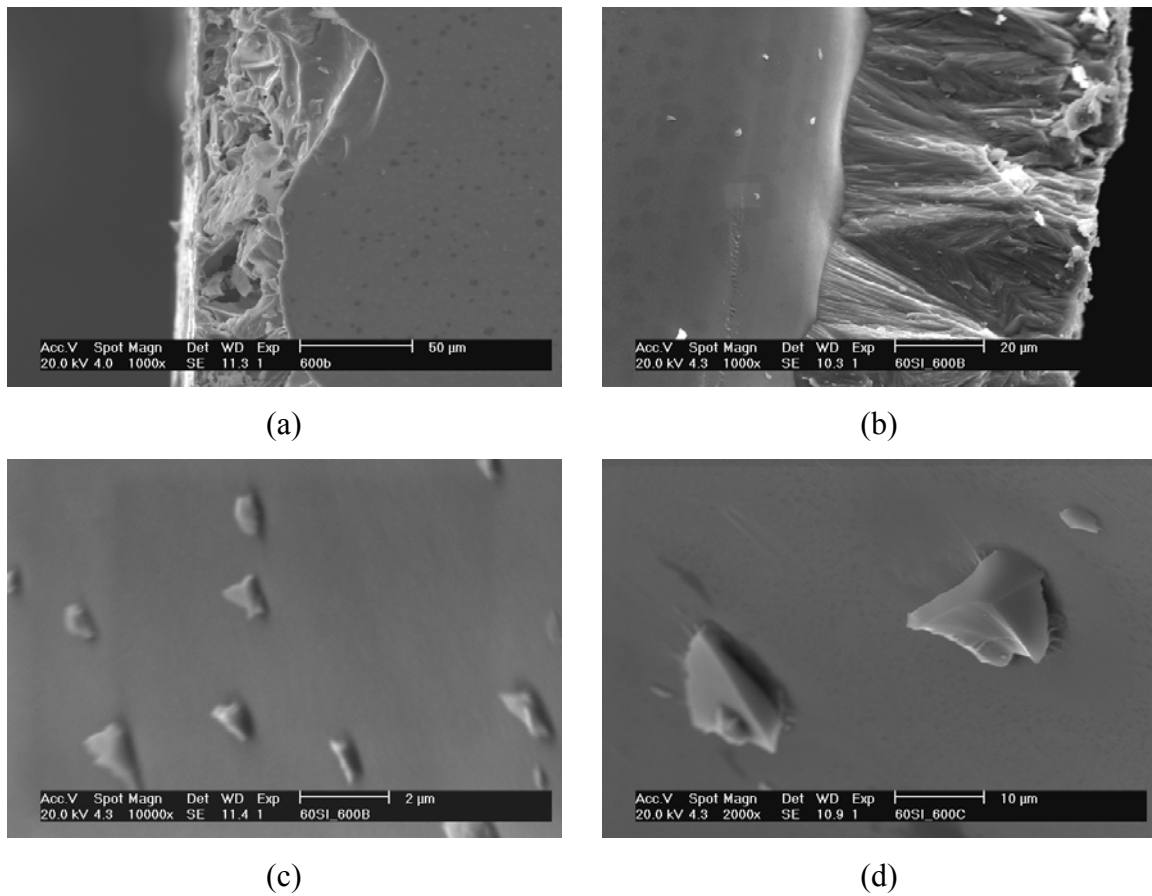


Figura 3.2.15 Micrografias das amostras 60Si tratadas termoelectricamente (a) secção transversal da amostra 600B, junto ao eléctrodo positivo; (b) secção transversal da amostra 600B, junto ao eléctrodo negativo; (c) superfície da amostra 600B; (d) superfície da amostra 600C.

A presença de um campo eléctrico, durante o tratamento térmico, promove a formação, na zona em contacto com o eléctrodo positivo, de uma película de cor branca (fig. 3.2.5) com uma espessura entre 50-100 μ m (amostra 600B – fig. 3.2.15a). Na

superfície oposta verifica-se, por SEM, a existência de uma estrutura superficial, com uma espessura entre 40-60 μm (fig. 3.2.15b), mas com diferente morfologia da observada no interior da amostra. Estas características também foram observadas na amostra 600C. É também observada a existência de um maior número de partículas na superfície em contacto com o eléctrodo positivo comparativamente à superfície oposta. O tamanho destas partículas aumenta, com o aumento da amplitude do campo eléctrico aplicado (figs. 3.2.15c; 3.2.15d). Na amostra 600B o tamanho médio é de 1.5 μm , aumentando para 3 μm na amostra 600C.

3.2.2.3 Medidas eléctricas e dieléctricas

A nível eléctrico (condutividade dc, ac, impedância complexa em função da frequência e temperatura e medidas de TSDC) foram analisadas as amostras vidro base, TT600, TT650, 600B e 600C.

A dependência da condutividade dc (σ_{dc}), com a temperatura de medição, para as várias amostras está representada na figura 3.2.16. Existe um aumento da σ_{dc} com o aumento da temperatura para todas as amostras. À temperatura ambiente, 300K, observa-se que a σ_{dc} diminui, com o aumento da temperatura de tratamento térmico e com o aumento do campo aplicado (tabela 3.2.1). O valor da energia de activação ($E_{a(dc)}$ - tabela 3.2.1) foi estimado, de acordo com o método descrito na secção 2.3.1, usando os dados apresentados na figura 3.2.16. De salientar que a $E_{a(dc)}$ da amostra vidro base é semelhante ao da amostra TT600, diminuindo para a amostra TT650. O valor da $E_{a(dc)}$ da amostra 600B é próximo do obtido para a amostra TT600, mas diminui para a amostra 600C (tabela 3.2.1).

A condutividade ac (σ_{ac}), medida a 300K e 1kHz, apresenta um máximo para a amostra TT a 600°C (tabela 3.2.1). Com o aumento do campo eléctrico aplicado, durante o tratamento térmico à temperatura de 600°C, a σ_{ac} diminui. A energia de activação ac ($E_{a(ac)}$) calculada, com base na dependência da σ_{ac} com a temperatura (fig. 3.2.17), é aproximadamente constante para todas as amostras (tabela 3.2.1). Com o aumento da temperatura de medição, verifica-se que a σ_{ac} aumenta em todas as amostras. Também se verificou, em todas as amostras, que com o aumento da frequência o valor de σ_{ac} aumenta e o valor da $E_{a(ac)}$ diminui (fig. 3.2.18).

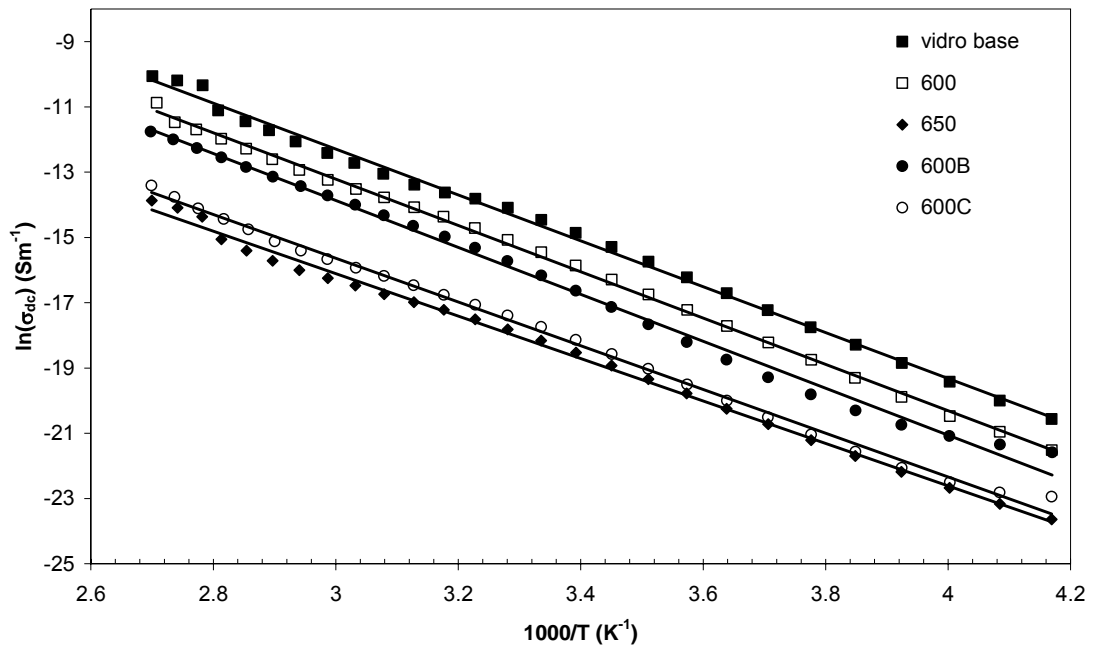


Figura 3.2.16 Dependência da σ_{dc} com a temperatura para as amostras 60Si: vidro-base; TT600; TT650; 600B; 600C.

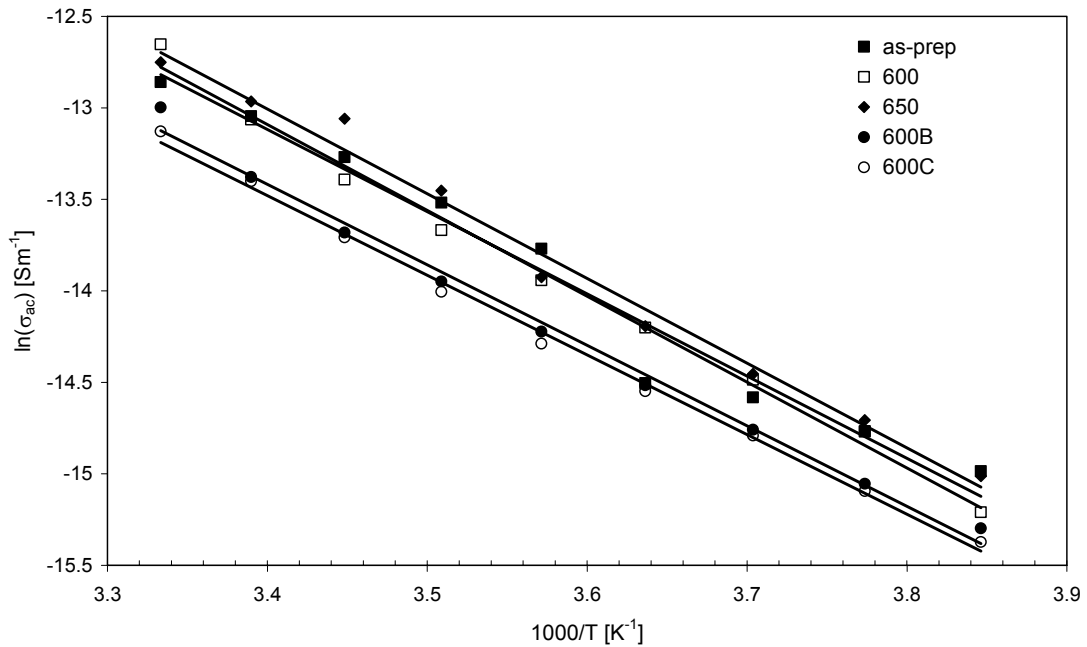


Figura 3.2.17 Dependência da σ_{ac} com a temperatura para as amostras 60Si: vidro-base; TT600; TT650; 600B; 600C.

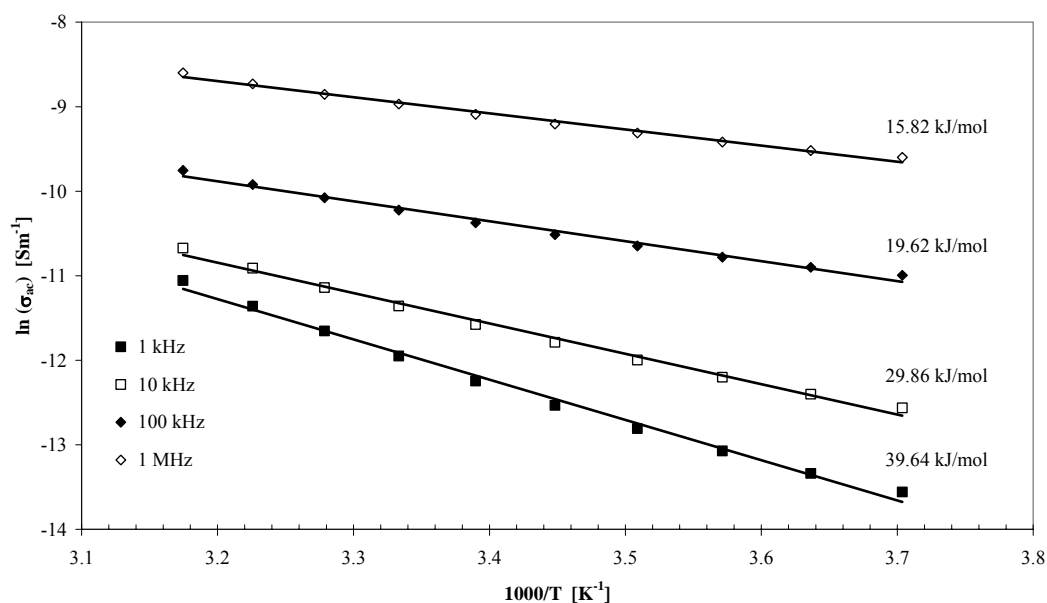


Figura 3.2.18. Dependência da σ_{ac} com a temperatura de medição, às frequências de 1k, 10k, 100k e 1MHz da amostra 60Si vidro-base.

Tabela 3.2.1 Condutividade dc (σ_{dc}), a 300K, energia de activação dc ($E_{a(dc)}$), condutividade ac (σ_{ac}), a 300K e 1 kHz, e a energia de activação ac ($E_{a(ac)}$) das amostras vidro base, TT a 600 e 650°C e TTE, a 600°C, com um campo de amplitude 50 kV/m (600B) e 100 kV/m (600C).

Amostra	σ_{dc} ($\times 10^{-8}$) [Sm^{-1}]	$E_{a(dc)}$ [kJ/mol]	σ_{ac} ($\times 10^{-7}$) [Sm^{-1}]	$E_{a(ac)}$ [kJ/mol]
Vidro-base	$29,4 \pm 0,39$	$58,47 \pm 0,66$	$26,02 \pm 0,58$	$37,37 \pm 2,56$
600	$19,4 \pm 0,16$	$59,03 \pm 0,41$	$31,98 \pm 0,71$	$39,04 \pm 1,20$
650	$1,30 \pm 0,01$	$54,10 \pm 0,63$	$29,01 \pm 0,69$	$38,52 \pm 1,62$
600B	$9,58 \pm 0,01$	$59,83 \pm 0,84$	$22,67 \pm 0,58$	$36,60 \pm 1,17$
600C	$1,98 \pm 0,02$	$55,74 \pm 0,61$	$19,88 \pm 0,68$	$36,22 \pm 0,80$

A figura 3.2.19 apresenta o espectro de Cole-Cole (Z'' em função de Z'), para todas as amostras, à temperatura de 300 K e no intervalo de frequência entre 10^{-2} Hz e 10^6 Hz. Uma caracterização quantitativa do espectro de Z^* , foi realizada usando o processo CNLLS (secção 2.3.3) associado a um circuito eléctrico constituído por uma resistência (R) em paralelo com um CPE (secção 2.3.2.1) e cujo resultado se encontra representado na

figura 3.2.19 através das linhas. Avaliando o resultado do ajuste (fig. 3.2.19, tabela 3.2.2) observa-se que, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, o valor de R diminui. Contudo, as amostras tratadas na presença de campo eléctrico, apresentam um R superior ao do vidro base, aumentado com o aumento do valor do campo eléctrico aplicado.

A figura 3.2.20 apresenta, para a amostra vidro base, o espectro Z'' versus Z' , em várias temperaturas de medição. O ajuste ao circuito equivalente, R em paralelo com CPE, é apresentado através das linhas. Observa-se que, com o aumento da temperatura de medição, o valor de R diminui.

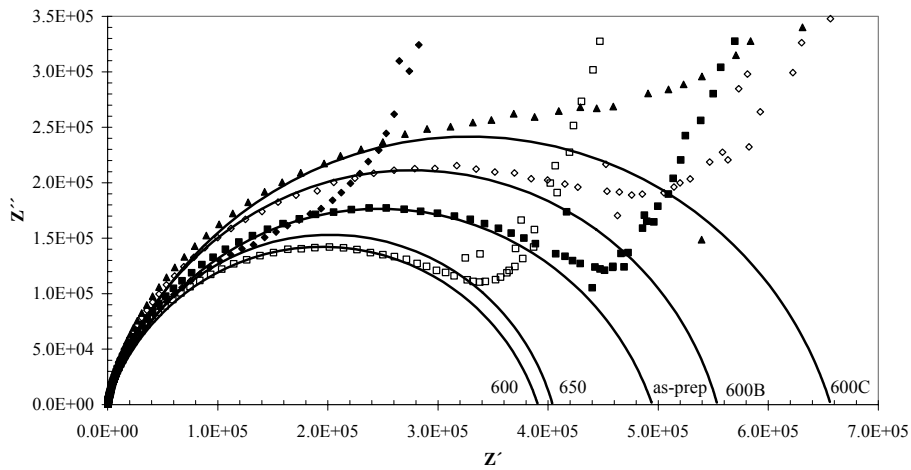


Figura 3.2.19 Espectro de Z'' versus Z' para as várias amostras 60Si, a 300K.

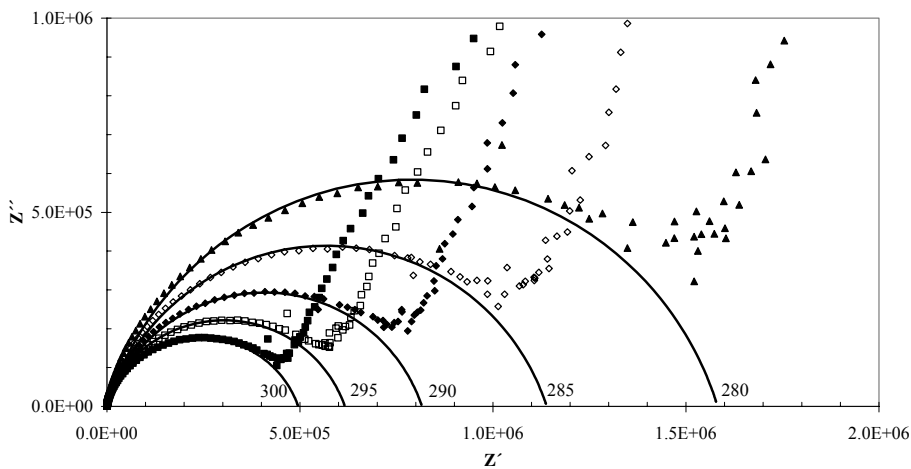


Figura 3.2.20 Dependência com a temperatura do espectro Z'' versus Z' para o vidro base 60Si.

Para o estudo da evolução do tempo de relaxação (τ) com a temperatura, usou-se a representação da dependência da parte complexa da impedância (Z'') com a frequência. Esta representação facilita a visualização porque o valor de τ , de acordo com a eq.27 (cap. 2), relaciona-se com o valor da frequência a que ocorre o máximo de Z'' . As figuras 3.2.21 a 3.2.25 apresentam esta evolução para todas as amostras caracterizadas electricamente.

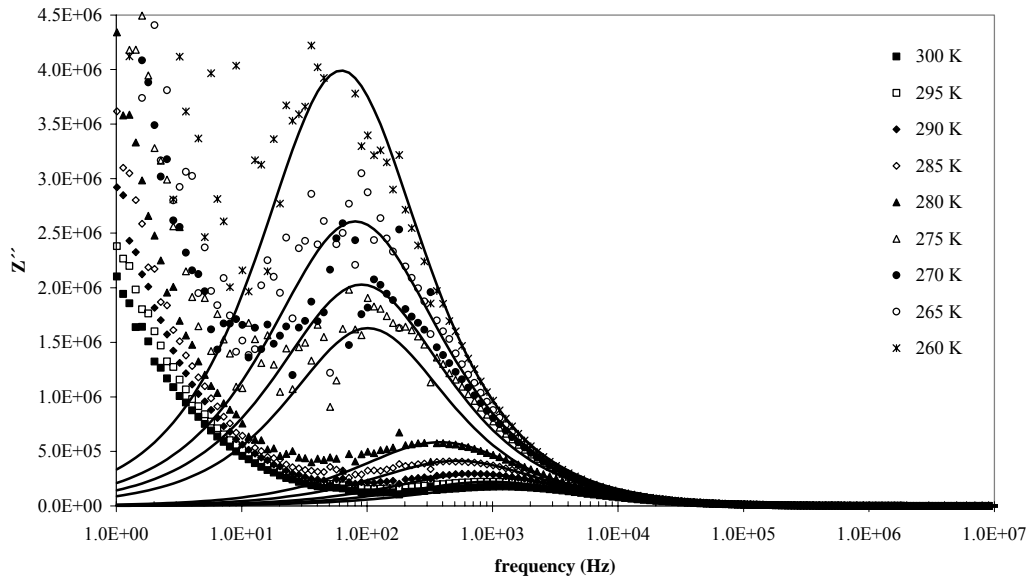


Figura 3.2.21 Dependência com a temperatura do espectro Z'' em função da frequência para o vidro base 60Si.

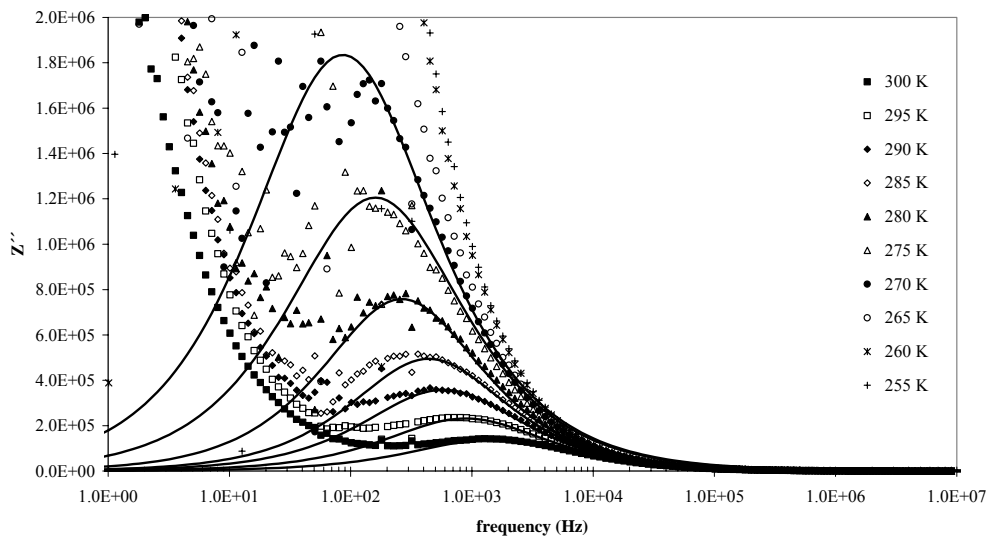


Figura 3.2.22 Dependência com a temperatura do espectro Z'' em função da frequência para a amostra 60Si tratada a 600°C (sem campo).

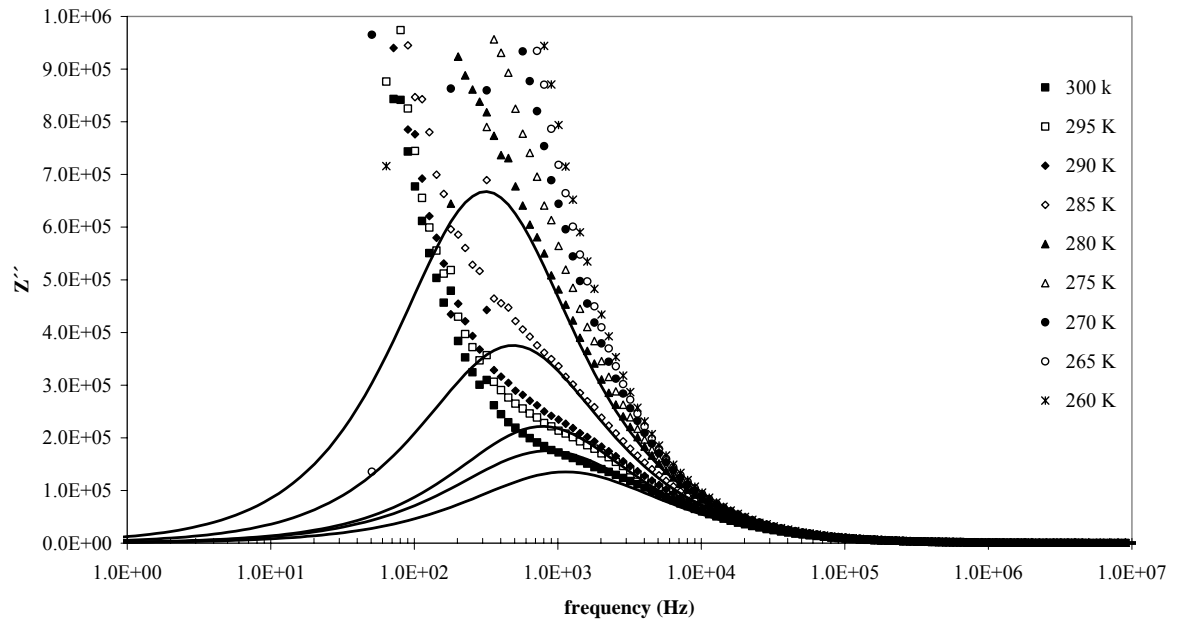


Figura 3.2.23 Dependência com a temperatura do espectro Z'' versus Z' para a amostra 60Si tratada a 650°C (sem campo).

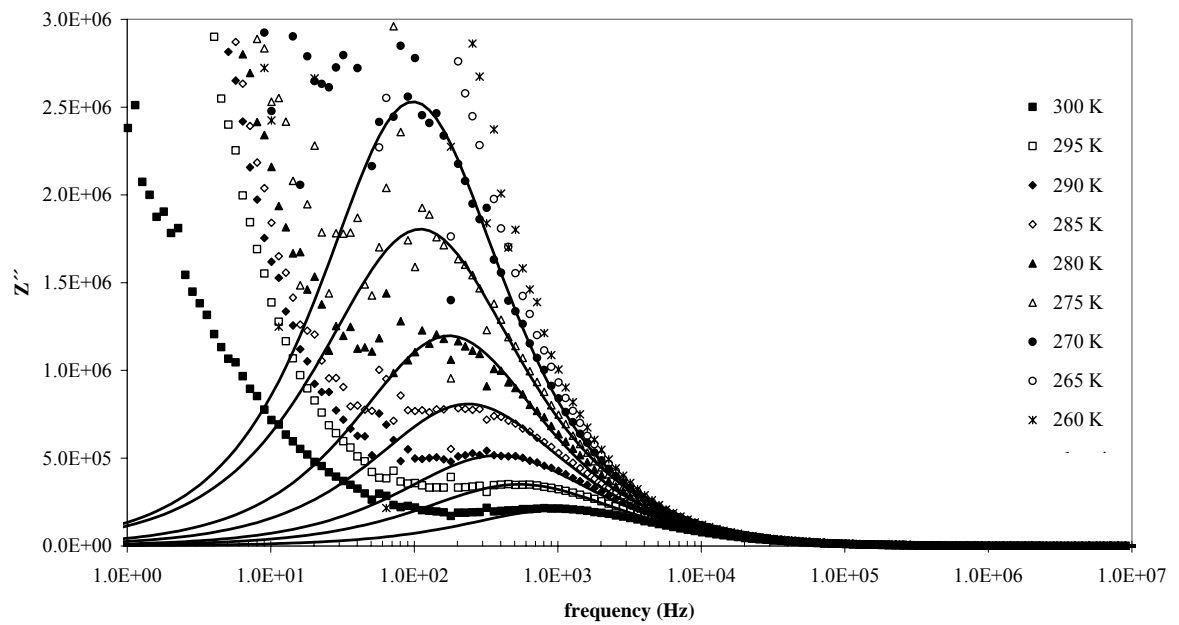


Figura 3.2.24 Dependência com a temperatura do espectro Z'' versus Z' para a amostra 600B (composição 60Si).

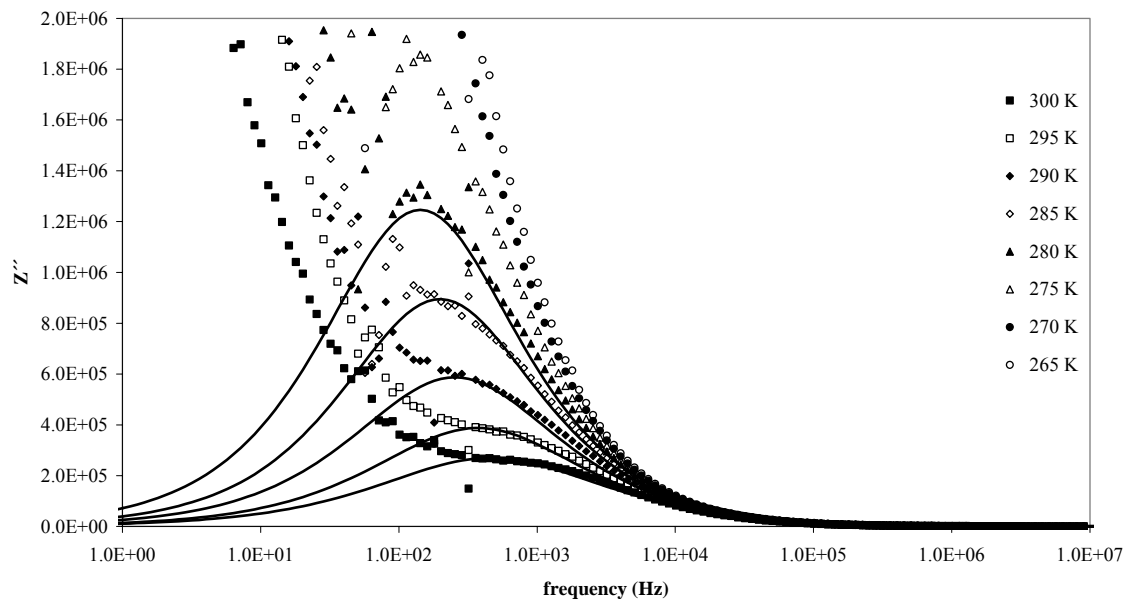


Figura 3.2.25 Dependência com a temperatura do espectro Z'' versus Z' para a amostra 60C (composição 60Si).

Nas tabelas 3.2.2(a) e 3.2.2(b) encontram-se os valores R , Y_0 e n , que representam os parâmetros do circuito eléctrico equivalente, assim como os valores para o tempo médio de relaxação (τ_z) e do condensador C_{CPE} , nas várias temperaturas de medição.

Tabela 3.2.2(a) Parâmetros do circuito eléctrico equivalente (R , Y_0 e n), tempo de relaxação (τ_z), condensador C_{CPE} , parte real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da permitividade dieléctrica e as perdas dieléctricas ($\tan \delta$), para todas as amostras, a várias temperaturas de medição.

Amostra	Temp. (K)	R [M Ω]	Y_0 ($\times 10^{-9}$) [$\Omega^{-1}m^{-2}s^n$]	n	τ_z ($\times 10^{-4}$) [s]	C_{CPE} ($\times 10^{-9}$) [F]	ϵ'	ϵ''	$\tan \delta$
Vidro base	300	0,49	7,58	0,78	1,29	1,04	30,23	46,24	1,53
	295	0,63	7,28	0,78	1,65	1,05	28,62	38,40	1,34
	290	0,82	6,44	0,79	2,13	1,06	26,66	30,70	1,15
	285	1,14	5,90	0,80	3,06	1,11	24,80	23,93	0,96
	280	1,58	5,16	0,81	4,21	1,13	22,96	18,60	0,81
	275	4,27	5,06	0,77	15,60	1,06	18,69	8,92	0,48
	270	5,59	4,89	0,77	17,51	1,06	18,32	8,25	0,45
	265	7,28	4,26	0,79	19,60	1,10	17,57	6,85	0,39
	260	10,60	3,15	0,82	25,71	1,06	16,57	5,52	0,33

Tabela 3.2.2(b) Continuação da Tabela 3.2.2(a)

Amostra	Temp. (K)	R [MΩ]	Y_0 ($\times 10^{-9}$) [$\Omega^{-1}m^{-2}s^n$]	n	τ_z ($\times 10^{-4}$) [s]	C_{CPE} ($\times 10^{-9}$) [F]	ϵ'	ϵ''	$\tan \delta$
600	300	0,38	7,72	0,80	1,09	1,18	35,07	56,84	1,62
	295	0,62	6,61	0,81	1,80	1,20	30,84	37,69	1,22
	290	0,96	5,78	0,82	2,74	1,23	28,01	27,15	0,97
	285	1,30	4,99	0,83	3,61	1,22	25,90	20,59	0,80
	280	2,03	5,19	0,82	6,01	1,27	23,87	15,65	0,66
	275	3,54	5,92	0,76	9,95	1,06	22,26	12,08	0,54
	270	5,54	6,52	0,75	18,50	1,21	20,80	9,09	0,44
	265						19,52	6,86	0,35
	260						17,59	4,41	0,25
650	300	0,37	9,81	0,80	1,40	1,53	47,05	59,27	1,26
	295	0,47	8,99	0,81	1,88	1,67	41,85	41,61	0,99
	290	0,56	6,38	0,84	2,04	1,65	39,73	43,59	1,10
	285	0,97	5,84	0,83	3,25	1,49	33,19	25,55	0,77
	280	1,69	4,42	0,85	5,07	1,39	27,75	15,93	0,57
	275	2,51	3,90	0,86	7,51	1,43	25,72	12,19	0,47
	270						23,90	9,39	0,39
	265						22,37	7,29	0,33
	260						21,02	5,37	0,26
600B	300	0,56	6,34	0,81	1,52	1,14	30,72	40,28	1,31
	295	0,99	7,21	0,79	2,94	1,19	27,40	27,55	1,01
	290	1,43	6,19	0,80	4,18	1,20	25,02	20,31	0,81
	285	2,22	5,60	0,80	6,72	1,26	23,05	15,56	0,67
	280	3,19	4,53	0,82	9,09	1,24	21,39	11,84	0,55
	275	5,05	4,82	0,79	14,50	1,16	19,84	8,83	0,45
	270	6,54	3,27	0,84	16,21	1,12	18,56	6,91	0,37
	265						17,58	5,15	0,29
	260						16,71	4,04	0,24
600C	300	0,89	15,80	0,70	3,45	1,24	30,26	35,33	1,17
	295	1,19	10,91	0,73	4,28	1,26	27,59	26,91	0,98
	290	1,77	9,10	0,75	6,27	1,28	24,63	19,79	0,80
	285	2,57	6,47	0,77	8,04	1,22	22,40	14,71	0,66
	280	3,59	6,03	0,77	11,10	1,20	20,55	11,08	0,54
	275	4,24	7,98	0,86	31,20	3,47	19,30	8,54	0,44
	270						18,01	6,70	0,37
	265						17,10	4,95	0,29
	260						15,83	3,74	0,24

Com base nos dados de impedância (Z^*) foi calculada a permitividade dielétrica (ϵ^* - secção 2.3.2). Na tabela 3.2.2 encontram-se os valores de ϵ^* e das perdas dielétricas

($\tan \delta$) para todas as temperaturas de medição. Na tabela 3.2.3 salientam-se os valores da permitividade dielétrica e das perdas dielétricas ($\tan \delta$), medidos a 300K e 1 kHz.

Verifica-se, com base nos valores da tabela 3.2.3, que com o aumento da temperatura de tratamento térmico, o valor da constante dielétrica (ϵ') aumenta. As amostras tratadas com a presença de um campo eléctrico (600B e 600C) apresentam valores de ϵ' semelhantes, mas inferiores ao da amostra tratada na ausência de campo eléctrico (600). Salienta-se, ao nível das perdas dielétricas o mínimo observado para a amostra tratada a 650°C. Com o aumento da temperatura de medição o ϵ' aumenta, para todas as amostras.

Tabela 3.2.3 Parte real e imaginária da permitividade dielétrica e as perdas dielétricas, medidas a 1kHz e a 300K com a respectiva incerteza.

Amostra	ϵ'	ϵ''	$\tan\delta$
<i>Vidro-base</i>	30,23 ± 0,67	46,24 ± 1,03	1,53 ± 0,05
<i>600</i>	35,07 ± 0,78	56,84 ± 1,26	1,62 ± 0,05
<i>650</i>	48,20 ± 1,15	51,55 ± 1,23	1,07 ± 0,04
<i>600B</i>	30,72 ± 0,78	40,28 ± 1,02	1,31 ± 0,05
<i>600C</i>	30,26 ± 1,04	35,33 ± 1,22	1,17 ± 0,06

Nas figuras 3.2.26 a 3.2.28 encontram-se os espectros de TSDC das amostras vidro base, TT600 e TT650, respectivamente. Para uma melhor visualização do espectro de TSDC, apresenta-se em cada figura uma ampliação da zona de baixa temperatura. Todas as amostras foram polarizadas à temperatura de 350K, durante 10 minutos, aplicando um campo eléctrico de 50 kV/m. Em todos os espectros apresenta-se o ajuste teórico, com base no processo descrito na secção 2.4.3 (cap. 2).

O vidro base apenas apresenta um pico de corrente de despolarização activado termicamente (fig. 3.2.26), enquanto que as amostras tratadas termicamente apresentam dois picos (figs. 3.2.27; 3.2.28), um a temperaturas inferiores a ~230K e o segundo a temperaturas superiores a 290 K. As características destes picos, visíveis nas figuras anteriores, encontram-se registadas nas tabelas 3.2.4 e 3.2.5. Verifica-se que a temperatura

do pico de corrente, na zona de baixa temperatura e na de alta temperatura, se desloca para temperaturas inferiores, com o aumento da temperatura de tratamento térmico. O valor da corrente, de ambos os picos, também diminui do vidro base para a amostra TT650 (tabelas 3.2.4 e 3.2.5).

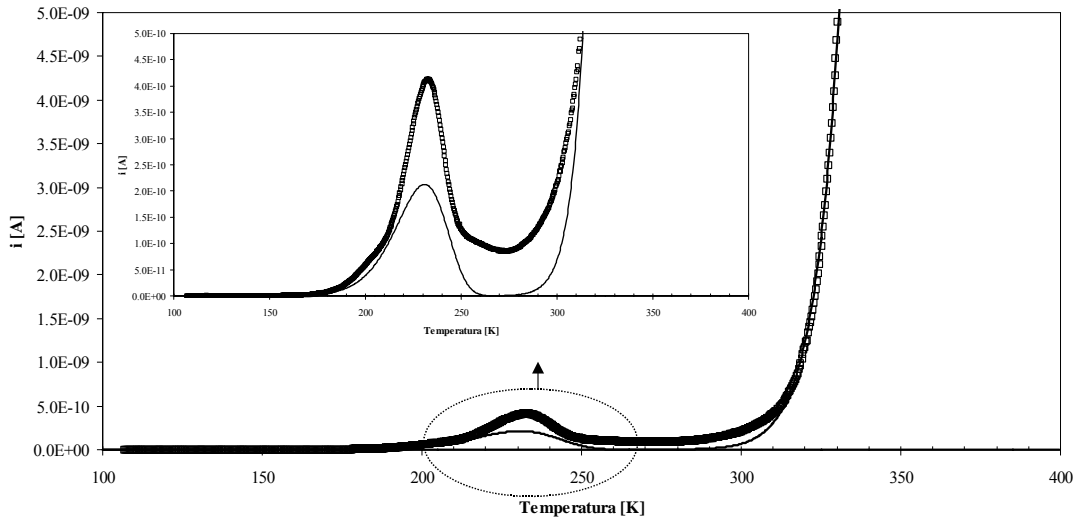


Figura 3.2.26 Corrente de despolarização em função da temperatura de medição, para o vidro base 60Si.

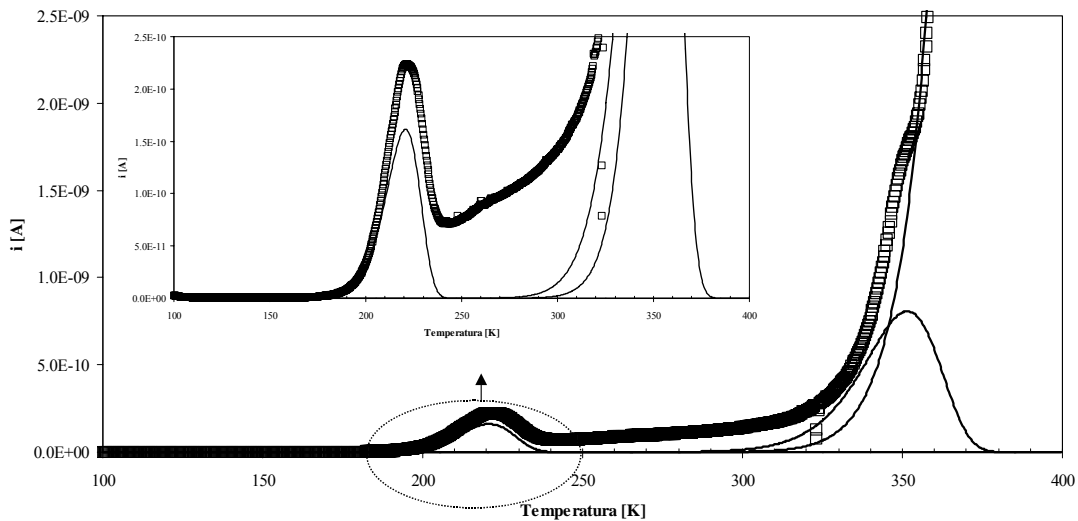


Figura 3.2.27 Corrente de despolarização em função da temperatura de medição, para a amostra 60Si tratada termicamente a 600°C.

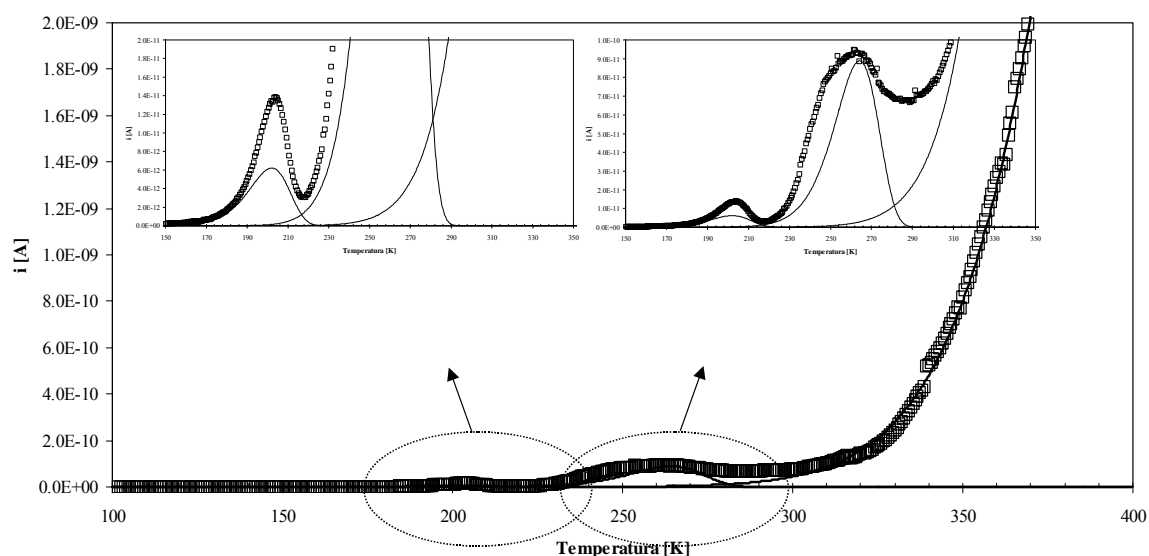


Figura 3.2.28 Corrente de despolarização em função da temperatura de medição, para a amostra 60Si tratada termicamente a 650°C.

A energia de activação (E_a - 2.3.3) encontra-se registada nas tabelas 3.2.4 e 3.2.5. Para o pico de baixas temperaturas (P_1), observa-se um máximo de E_a para a amostra tratada a 600°C. Na zona de altas temperaturas, onde aparece o segundo pico (P_2), verifica-se um decréscimo da E_a da amostra TT600 para a TT650. O tempo de relaxação (τ - 2.3.3), associado ao P_1 , diminui do vidro base para a amostra TT600, aumentando para a amostra TT650 (tabela 3.2.4). Para o pico P_2 o τ diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico (tabela 3.2.5).

Tabela 3.2.4 Temperatura de pico (T_p), corrente de pico ($i_{(T_p)}$), energia de activação (E_a), parâmetro pré-exponencial (τ_0) e o respectivo tempo de relaxação (τ), calculado na temperatura do pico de baixas temperaturas (P_1), para as amostras vidro base e tratadas termicamente a 600 e 650°C.

Amostra	T_{P1} (K)	$i(T_{P1})$ ($\times 10^{-10}$) (A)	E_a [kJ/mol]	τ_0 (P_1) ($\times 10^2$) [s]	τ (P_1) ($\times 10^3$) [s]
<i>Vidro base</i>	232,3	4,134	$31,574 \pm 0,198$	$4,159 \pm 0,065$	2,132
600	221,4	2,243	$44,123 \pm 0,265$	$1,262 \pm 0,025$	1,385
650	203,7	0,138	$31,259 \pm 0,151$	$2,626 \pm 0,049$	1,659

Tabela 3.2.5 Temperatura de pico (T_p), corrente de pico ($i_{(T_p)}$), energia de activação (E_a), parâmetro pré-exponencial (τ_0) e o respectivo tempo de relaxação (τ), calculado na temperatura onde ocorre o pico de altas temperaturas (P_2), para as amostras vidro base e tratadas termicamente a 600 e 650°C.

Amostra	T_{P_2} (K)	$i(T_{P_2})$ ($\times 10^{-10}$) (A)	E_a [kJ/mol]	$\tau_0 (P_2)$ ($\times 10^2$) [s]	$\tau (P_2)$ ($\times 10^3$) [s]
<i>Vidro base</i>	x	x	x	x	x
600	352,3	17,883	84,081 \pm 0,959	1,044 \pm 0,014	1,841
650	261,4	0,948	50,569 \pm 1,843	1,646 \pm 0,027	1,685

Tabela 3.2.6 Parâmetros da equação de Arrhenius de ajuste à zona de medição de altas temperaturas. $\ln(A)$ representa o logaritmo do factor pré-exponencial e E_a a energia de activação, para as amostras vidro base e tratadas termicamente a 600 e 650°C.

Amostra	$\ln(A)$ [A]	E_a [kJ/mol]
<i>Vidro base</i>	22,928	115,775 \pm 0,637
600	16,609	108,232 \pm 0,936
650	-3,621	80,431 \pm 0,605

3.2.3 Resultados da composição 44SiO₂-33Li₂O-23Nb₂O₅ (% mole)

3.2.3.1 Aspecto das amostras

A figura 3.2.29 mostra o aspecto macroscópico dessas amostras. Verifica-se que com o tratamento a temperaturas superiores a 600°C as amostras ficam opacas e de cor branca.



Figura 3.2.29. Fotografias do vidro base 44Si, e das amostras tratadas termicamente a 575 e 600°C (menor divisão da escala = 1mm).

Da análise do aspecto macroscópico das superfícies das amostras TTE (fig. 3.2.30), verifica-se a existência de um valor máximo de campo eléctrico, que pode ser aplicado durante o processo de tratamento térmico, sem que a amostra fique danificada, isto é formação de zonas escuras (amostra 550C). As amostras TTE à temperatura de 575°C (575A e 575B) apresentam-se opacas o que não se verifica na amostra TT 575°C (fig. 3.3.2). As amostras TTE a 600°C apresentam-se semelhantes às TTE a 575°C. Observa-se também que a presença de um campo eléctrico dá origem a aspectos diferentes entre a superfície em contacto com o eléctrodo negativo e com o eléctrodo positivo, sobretudo nas amostras TTE a 575 e 600°C e com o campo eléctrico de amplitude 50 kV/m, que se traduz na formação de uma película de cor branca na superfície da amostra que esteve em contacto com o eléctrodo positivo. Este fenómeno também foi observado nas amostras da composição 60Si (secção 3.2.2) tratadas termoelectricamente.

De referir que nas amostras TTE, com um campo eléctrico de amplitude 500 kV/m, verificou-se ainda a ocorrência de uma reacção entre a amostra e o eléctrodo negativo de platina. Através de DRX verificou-se a formação, nessa placa de platina, de uma película de Li₂PtO₃, de difícil remoção.

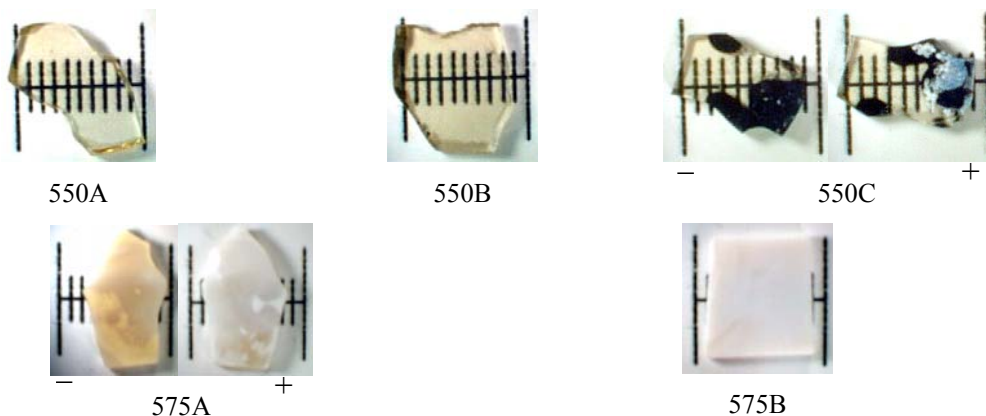


Figura 3.2.30. Fotografias das superfícies das amostras 44Si TTE a 550 e 575°C com o um campo eléctrico de amplitude 50 kV/m, 100 kV/m e 500 kV/m. Os sinais “-“ e “+” referem-se à superfície da amostra em contacto com o eléctrodo negativo e positivo, respectivamente (menor divisão da escala = 1mm).

3.2.3.2 Resultados de DRX, Raman e MEV

Na figura 3.3.4 encontra-se o espectro de DRX das amostras tratadas termicamente. Nas amostras tratadas a temperaturas superiores a 600°C foi detectada a presença da fase cristalina de LiNbO_3 . Na amostra tratada a 700°C a fase de $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ também foi observada.

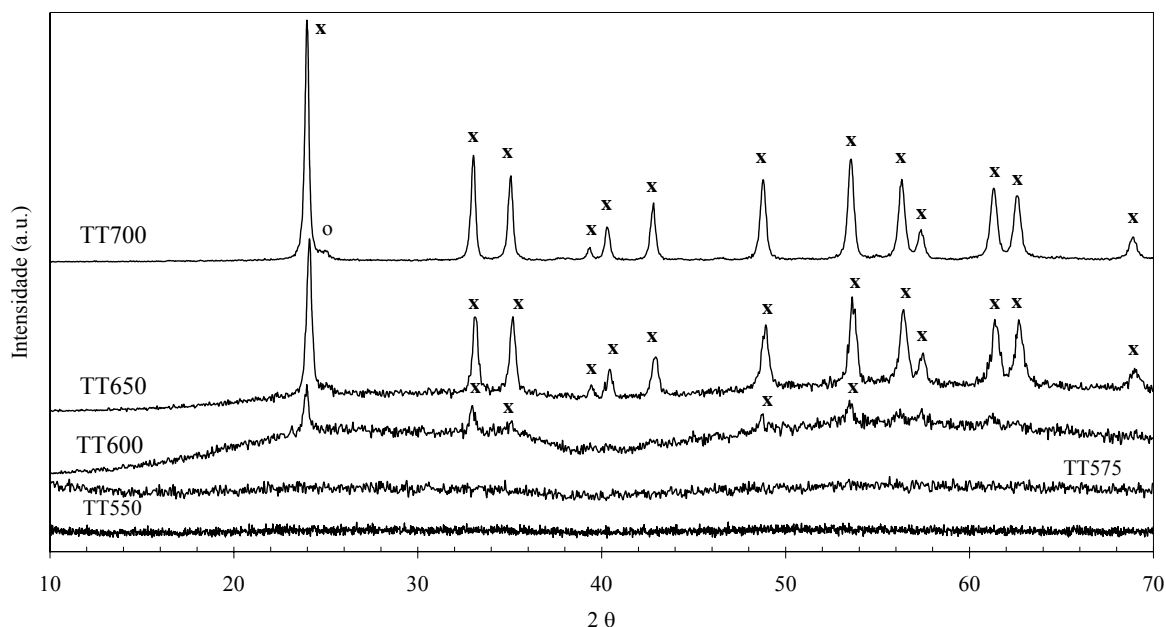


Figura 3.2.31. – DRX das amostras 44Si com tratamento térmico (x LiNbO_3 ; o $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$).

As figuras 3.2.32 e 3.2.33 apresentam o espectro de DRX das amostras tratadas à temperatura de 575 e 600°C, com e sem campo eléctrico externo., respectivamente. O espectro de DRX das amostras TTE a 550°C é semelhante ao da amostra tratada à mesma temperatura mas sem campo externo (fig. 3.2.31).

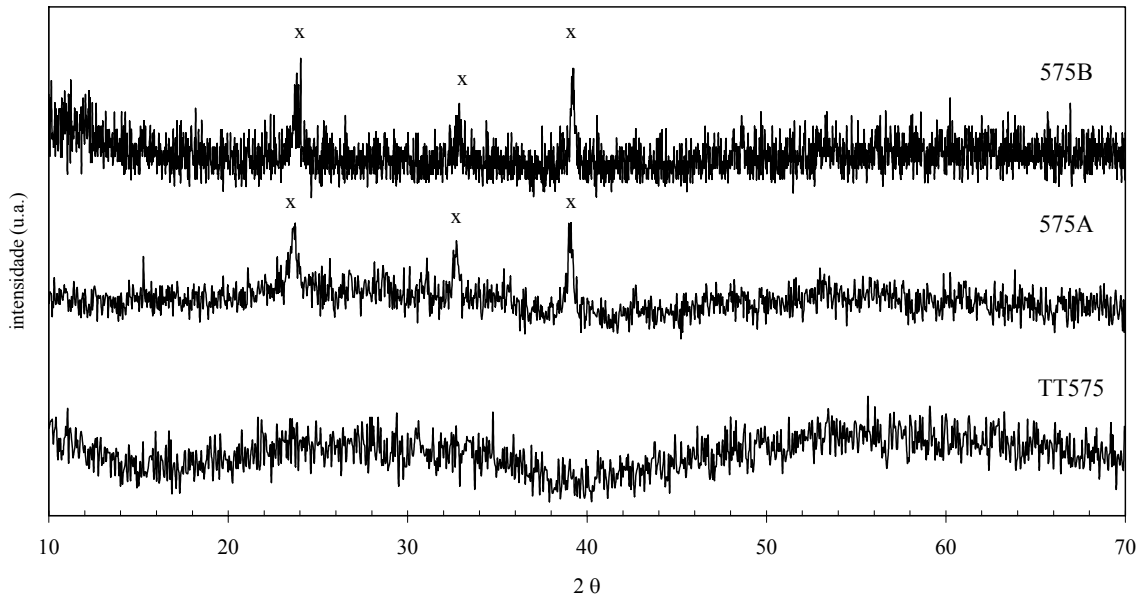


Figura 3.2.32. DRX das amostras 44Si tratadas à temperatura de 575°C, com e sem a presença de campo eléctrico (x LiNbO_3).

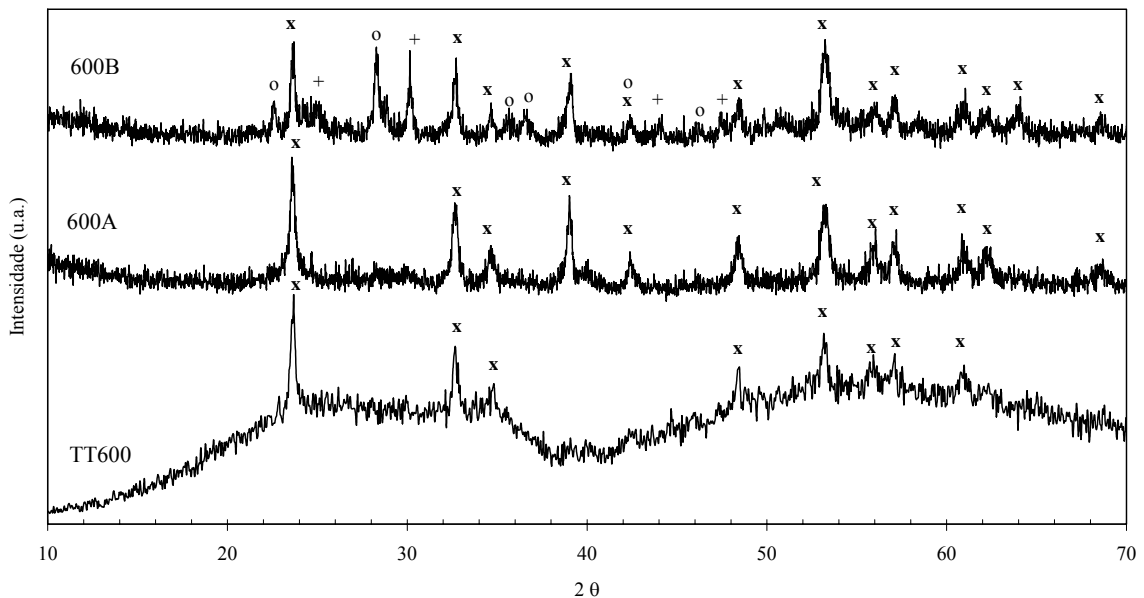


Figura 3.2.33 DRX das amostras 44Si tratadas à temperatura de 600°C, com e sem a presença de campo eléctrico (x LiNbO_3 ; + $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$; o Nb_2O_5).

Dos resultados de DRX das amostras TTE, apresentados nas figuras anteriores, salienta-se a presença da fase de LiNbO_3 nas amostras 575A, 575B e nas amostras TTE a 600°C . Na amostra 600B também se observou a presença das fases de NbO_5 e $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.

Nas figura seguintes (figs. 3.2.34 a 3.2.36) encontram-se os espectros de Raman das amostras tratadas termicamente, com e sem a aplicação de um campo eléctrico externo.

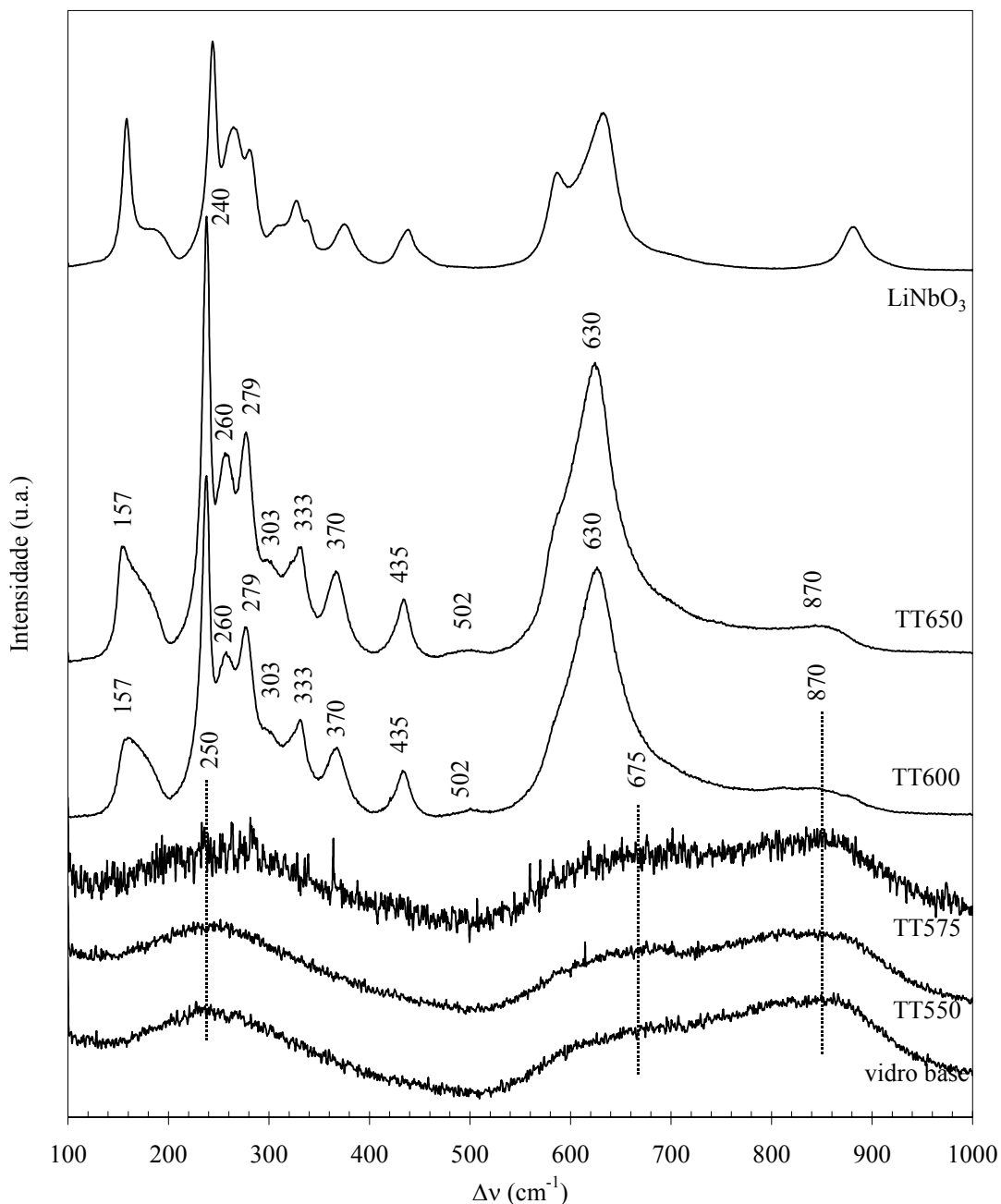


Figura 3.2.34. Espectro de Raman das amostras 44Si tratadas termicamente às temperaturas de 550, 575, 600, 650°C e do LiNbO_3 comercial.

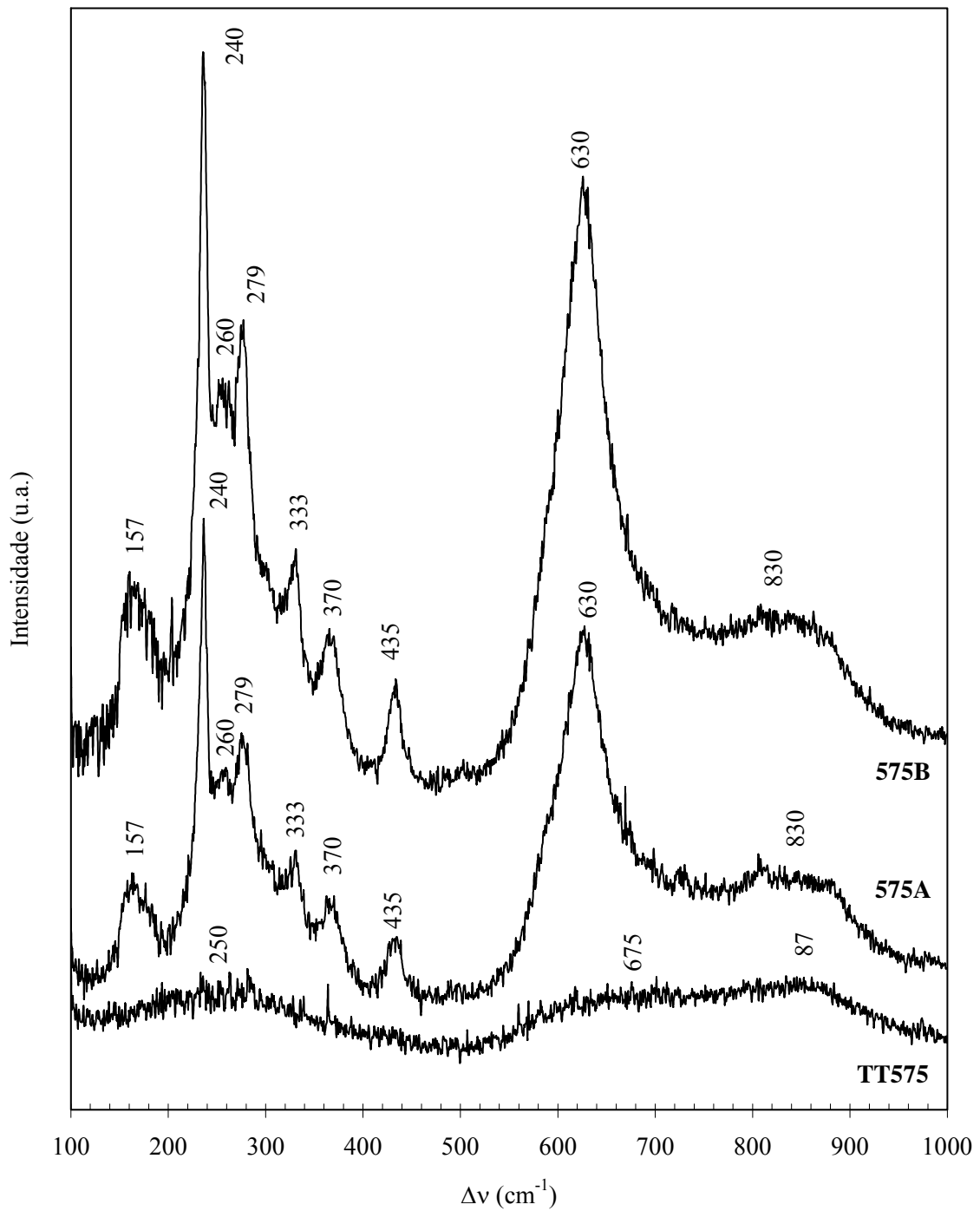


Figura 3.2.35. Espectro de Raman das amostras ^{44}Si tratadas à temperatura de 575°C com e sem a aplicação de campo eléctrico.

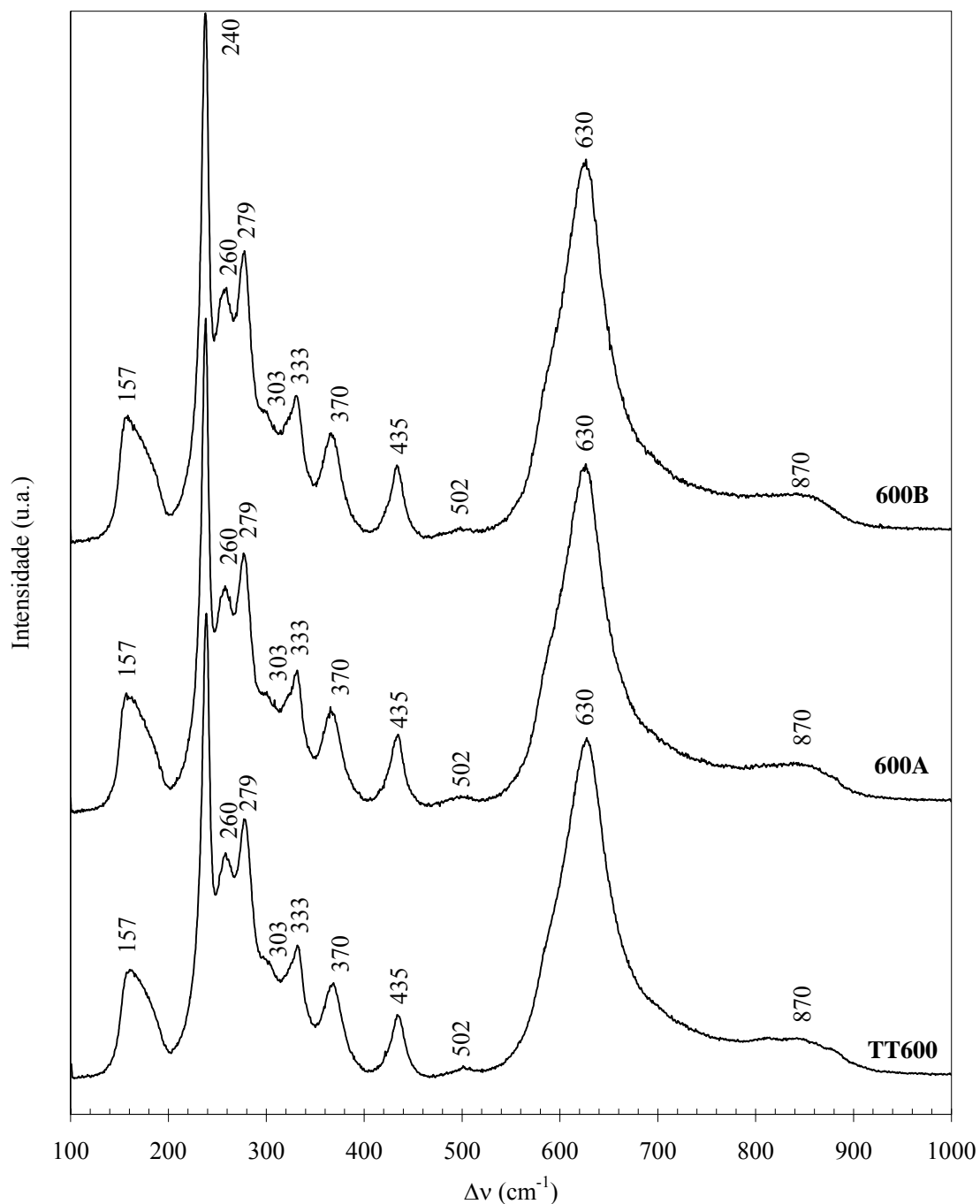


Figura 3.2.36. Espectro de Raman das amostras 44Si tratadas à temperatura de 600°C com e sem a aplicação de campo eléctrico.

Dos resultados da espectroscopia de Raman verifica-se a existência, nas amostras tratadas termicamente a temperaturas inferiores a 575°C (fig. 3.2.34), de bandas largas centradas a 870, 675 e 250 cm^{-1} . Nas amostras TT600 e TT650 são ainda detectadas as bandas a 630, 502, 435, 370, 333, 303, 279, 260, 240 e 157 cm^{-1} . Estas bandas foram

também observadas nas amostras tratadas termoelectricamente à temperatura de 575°C e 600 °C (figs. 3.2.35 e 3.2.36, respectivamente).

O espectro de Raman das amostras 550A e 550B é semelhante aquele da amostra TT550 (fig. 3.2.36).

O estudo morfológico foi complementado com a microscopia electrónica de varrimento. As figuras 3.2.37 e 3.2.38 mostram as micrografias de superfície das amostras tratadas termicamente com e sem campo eléctrico aplicado, respectivamente.

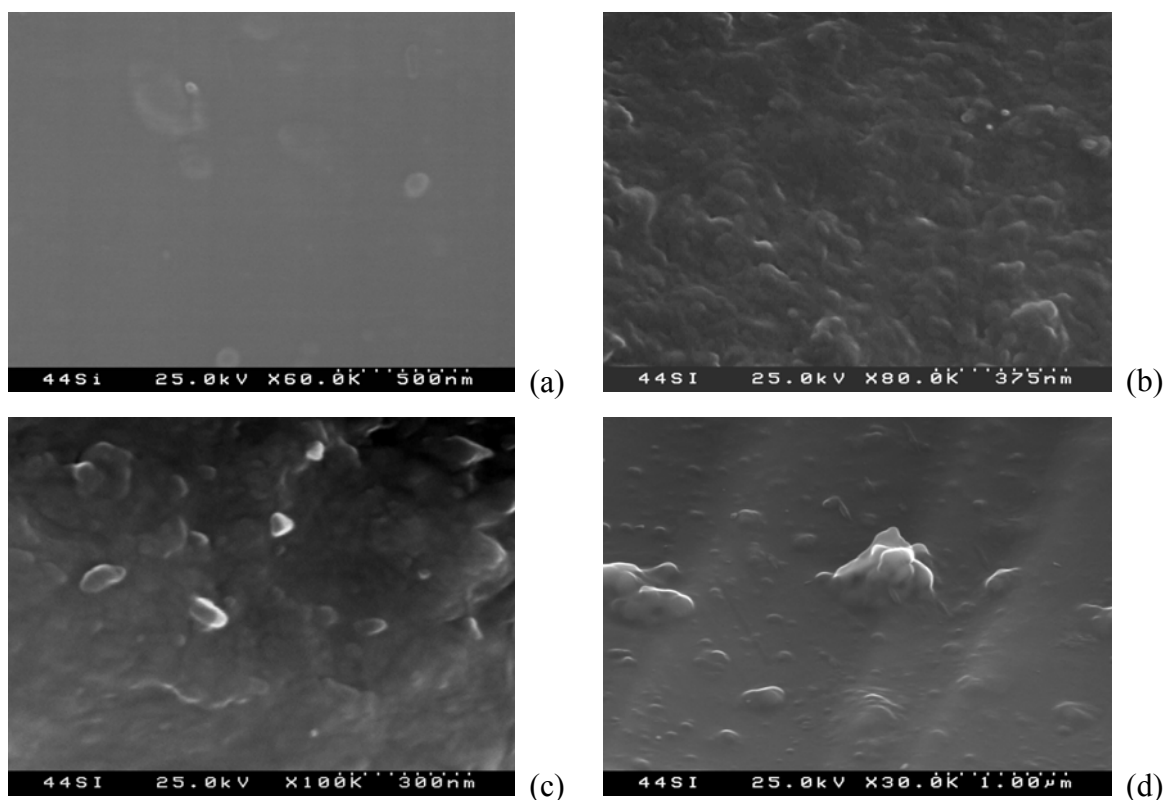


Figura 3.2.37 Micrografias da superfície das amostras 44Si tratadas termicamente (a) vidro base; (b) TT575; (c) TT600; (d) TT650.

Analisando as micrografias verifica-se que a amostra tratada termicamente a 575°C (fig. 3.2.37.b) possui partículas com tamanho inferior aos 100 nm. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico o número de partículas aumenta mas o seu tamanho permanece inferior a 100 nm. Na amostra TT650 foram observados alguns aglomerados de tamanho superior a 400 nm (fig. 3.2.37.d). Em zonas de fractura, destas amostras TT, não se detectou a presença de partículas.

Na figura 3.2.38 apresentam-se micrografias da superfície, das amostras TTE a 575 e 600°C, que esteve em contacto com o eléctrodo positivo. Verifica-se que o aumento da amplitude do campo eléctrico aplicado conduz a um aumento do número e tamanho das partículas. Estas partículas apenas foram detectadas, por MEV, nas superfícies. A MEV mostrou a presença de um maior número de partículas na superfície onde se verifica a existência de uma capa branca quando comparada com a superfície oposta.

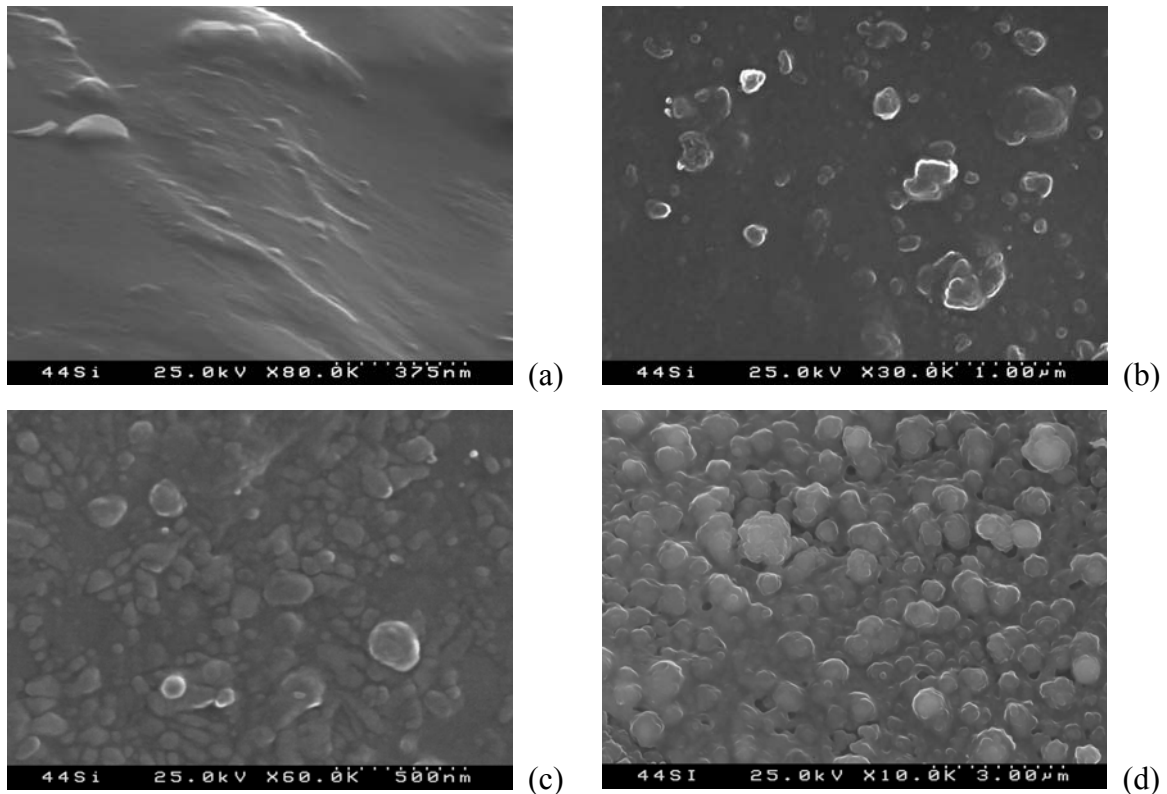


Figura 3.2.38 Micrografias da superfície das amostras 44Si tratadas termoelectricamente (a) 575A; (b) 575B; (c) 600A; (d) 600B.

3.2.3.3 – Medidas eléctricas e dieléctricas

A nível eléctrico e dieléctrico (condutividade dc, ac e impedância complexa em função da frequência e temperatura) foram analisadas as amostras vidro base, TT 550, TT 575, TT 600, 575A e 575B.

A dependência da condutividade dc (σ_{dc}) com a temperatura, para as amostras tratadas termicamente sem e com a presença de um campo eléctrico externo, encontra-se representada nas figuras 3.2.39 e 3.2.40, respectivamente. Observa-se que existe um

aumento da σ_{dc} , com o aumento da temperatura de medição, para todas as amostras. À temperatura de 300K, nota-se que a σ_{dc} diminui, com o aumento da temperatura de tratamento térmico (tabela 3.2.7). No TTE à temperatura de 575°C o aumento da amplitude do campo eléctrico dá origem a um aumento da σ_{dc} . Da análise das figuras 3.2.39 e 3.2.40, calculou-se o valor da energia de activação ($E_{a(dc)}$ - tabela 3.2.7), de acordo com o método descrito na secção 2.3.1 (eq. 4). De referir que a linearização dos dados experimentais apresenta um coeficiente de correlação superior a 0.98 e que o uso do modelo de Mott (secção 2.3.1, eq.4b) não melhora esta linearização. O valor de $E_{a(dc)}$ nas amostras vidro base, TT550 e TT575 é semelhante, aumentando para a amostra TT600. A amostra TT650 apresenta uma $E_{a(dc)}$ próxima da obtida para a amostra TT575 (tabela 3.2.7). Nas amostras TTE a 575°C verifica-se que o aumento da amplitude do campo eléctrico aplicado induz uma diminuição no valor de $E_{a(dc)}$.

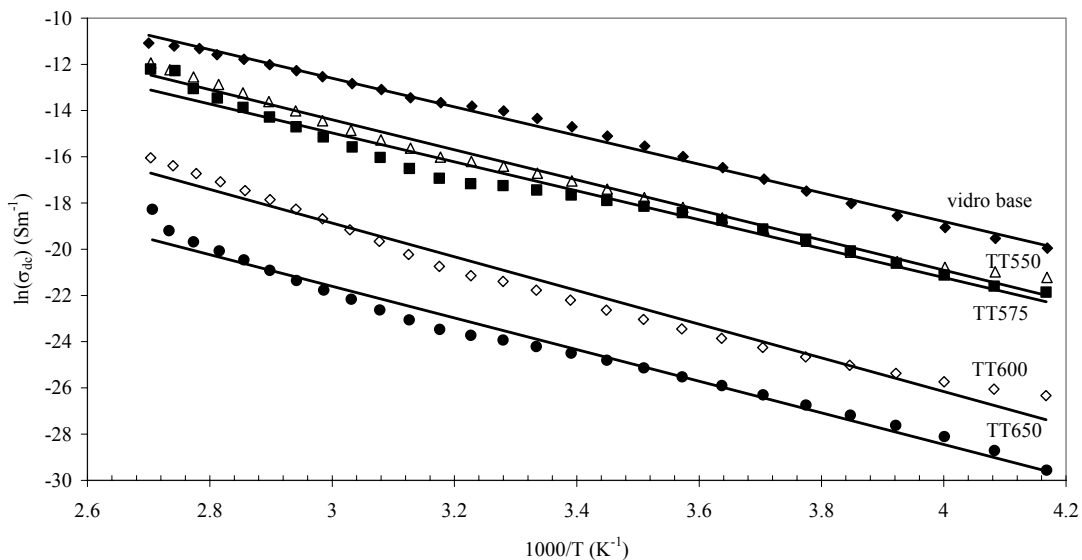


Figura 3.2.39 Dependência da σ_{dc} com a temperatura para as amostras 44Si: vidro-base, TT 550, TT 575, TT 600 e TT 650.

Em todas as amostras observou-se que a condutividade ac (σ_{ac}) aumenta, com o aumento da temperatura de medição. A figura 3.2.41 apresenta esta variação de σ_{ac} , para várias frequências de medição, para a amostras vidro base. Verifica-se que, para um mesmo valor de temperatura de medição, o aumento da frequência induz um aumento do

valor da condutividade. De referir que o valor da energia de activação diminui com o aumento da frequência. Este comportamento foi verificado em todas as amostras.

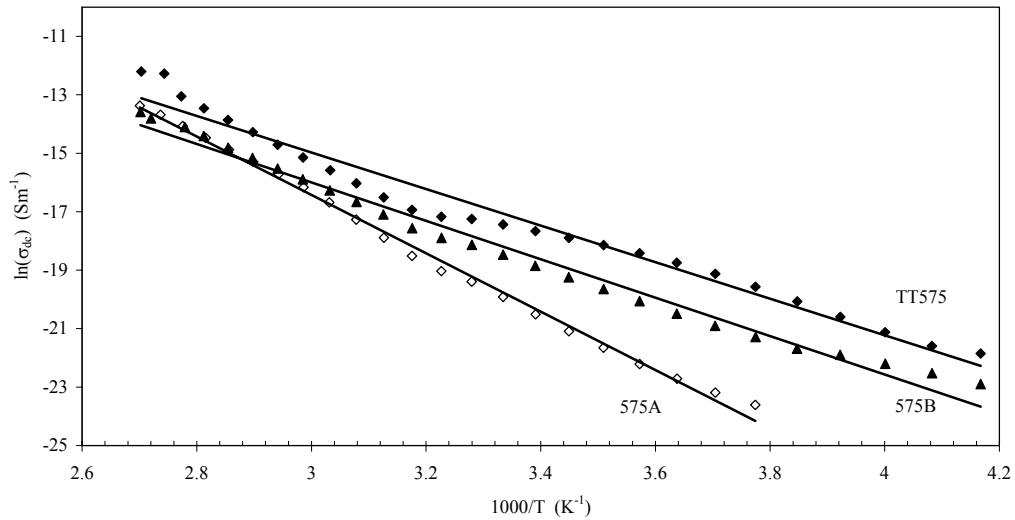


Figura 3.2.40 Dependência da σ_{dc} com a temperatura para as amostras 44Si: TT575, 575A e 575B.

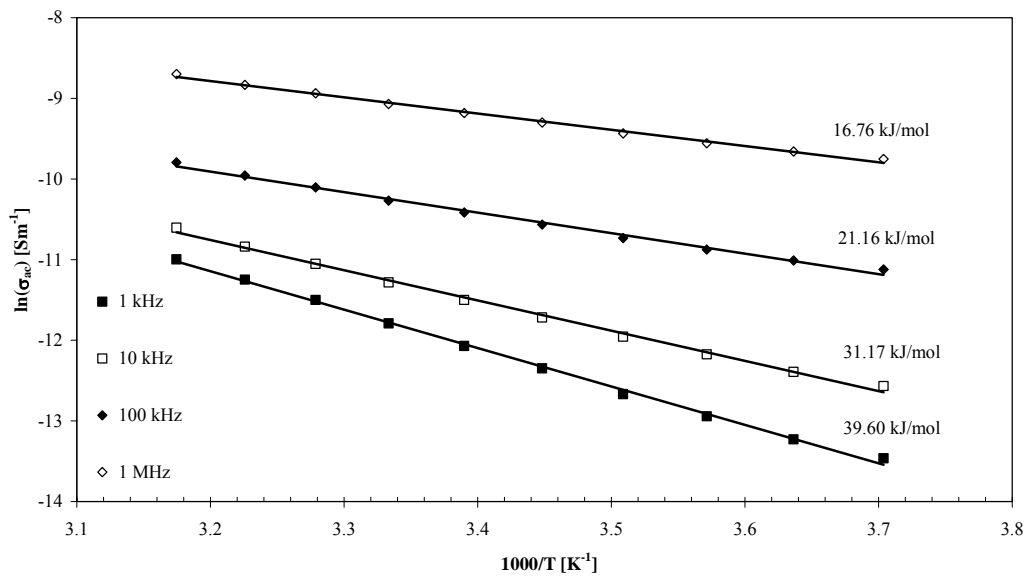


Figura 3.2.41 Dependência da σ_{ac} com a temperatura de medição, às frequências de 1k, 10k, 100k e 1MHz da amostra vidro-base (composição 44Si).

Fixando a frequência de medição em 1kHz, a dependência da σ_{ac} com a temperatura para as várias amostras encontra-se nas figuras 3.2.41 e 3.2.42. Verifica-se

que, à temperatura de 300K, a σ_{ac} diminui da amostra TT550 para a amostra TT650. Nas amostras TTE a 575°C, o aumento da amplitude do campo eléctrico aplicado conduz a uma diminuição de σ_{ac} . A energia de activação ac ($E_{a(ac)}$), calculada com base na dependência da σ_{ac} com a temperatura (figs. 3.2.41 e 3.2.42), diminui da amostra TT550 para a amostra TT600, que apresenta um mínimo (tabela 3.2.7).

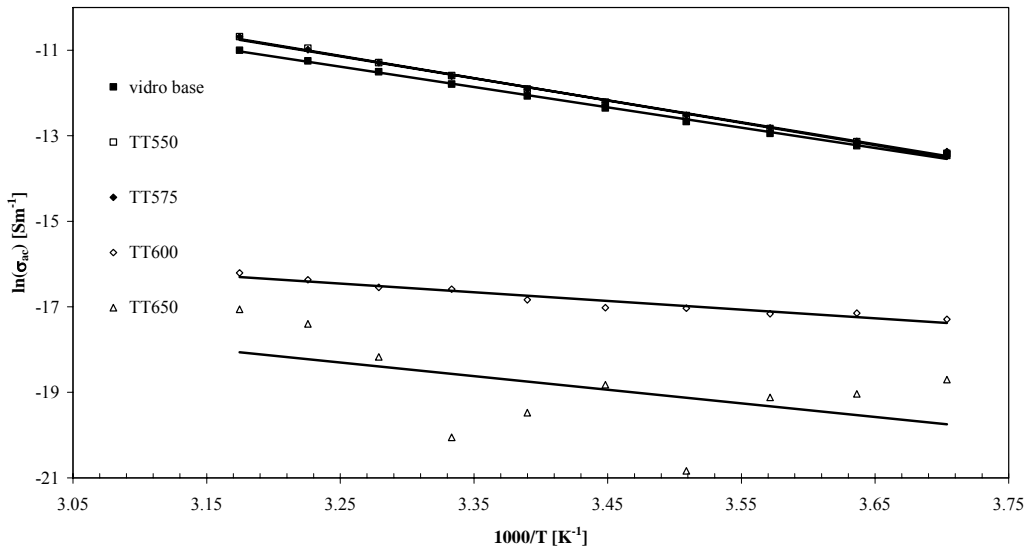


Figura 3.2.41 Dependência da σ_{ac} , à frequência de 1kHz, com a temperatura para as amostras 44Si: vidro base; TT550, TT575, TT600 e TT650.

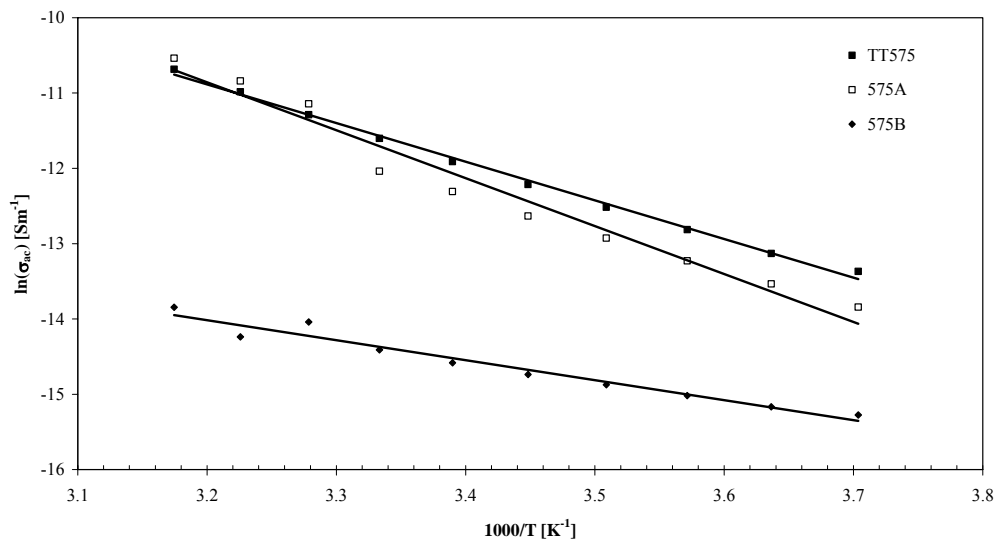


Figura 3.2.42 Dependência da σ_{ac} , à frequência de 1kHz, com a temperatura para as amostras 44Si: TT575, 575A e 575B.

Tabela 3.2.7 Condutividade dc (σ_{dc}) medida a 300K, energia de activação dc ($E_{a(dc)}$), condutividade ac (σ_{ac}), medida a 300K e 1kHz, e a energia de activação ac.

Amostra	σ_{dc} ($\times 10^{-8}$) [Sm ⁻¹]	$E_{a(dc)}$ [kJ/mol]	σ_{ac} ($\times 10^{-7}$) [Sm ⁻¹]	$E_{a(ac)}$ [kJ/mol]
<i>Vidro-base</i>	54.30 ± 1.56	51.51 ± 0.71	75.80 ± 2.51	39.60 ± 0.62
550	5.53 ± 0.16	54.11 ± 1.17	92.30 ± 2.77	43.44 ± 0.81
575	2.67 ± 0.07	52.01 ± 1.78	91.51 ± 2.38	42.71 ± 0.89
600	0.035 ± 0.001	60.66 ± 1.79	0.63 ± 0.02	16.89 ± 1.46
650	0.031 ± 0.001	56.95 ± 1.58	0.019 ± 0.006	26.53 ± 16.34
575 ^A	0.23 ± 0.07	83.05 ± 1.17	59.11 ± 1.97	41.30 ± 0.30
575 ^B	0.95 ± 0.02	54.67 ± 1.28	5.52 ± 0.17	22.08 ± 1.62

A figura 3.2.43 apresenta a dependência da parte imaginária da impedância (Z'') com a frequência, à temperatura de 300K, para todas as amostras. Verifica-se a existência de um pico de relaxação, nas amostras tratadas termicamente a temperaturas inferiores a 600°C e que se desloca para frequências mais elevadas com o aumento da temperatura de tratamento (ver τ_z , tabela 3.2.8). Nas amostras TTE, e no intervalo de frequência entre 10⁻² Hz e 10⁶ Hz, apenas a amostra 575A apresenta um espectro com características da presença de uma relaxação dielétrica. Nos restantes espectros verificou-se a existência de uma dependência linear na representação logarítmica de Z'' em função da frequência.

Nos espectros de Z^* que apresentam a característica de uma relaxação dielétrica, realizou-se uma análise quantitativa usando o processo CNLLS, associado a um circuito eléctrico constituído por uma resistência (R) em paralelo com um CPE. O ajuste obtido encontra-se representado na figura 3.2.43 através das linhas. A aplicação deste método, ao espectro de Z^* obtido para as amostras TT 600, TT 650 e 575B, não permitiu ajustar os dados experimentais. As figuras 3.2.44 a 3.2.44 apresentam a dependência com a temperatura de medição do espectro Z'' versus Z' para as amostras vidro base, TT550 e TT575, respectivamente onde as linhas representam o ajuste teórico. Para as restantes amostras, com a excepção da amostra 575A, não foram observados, para todas as temperaturas de medição semi-arcos, no espectro Z'' versus Z' .

As figuras 3.2.46 a 3.2.50 apresentam a dependência de Z'' com a frequência para as amostras TT600, TT650, 575A e 575B. Na tabela 3.2.8 encontram-se os valores R, Y_0 e

n, que representam os parâmetros do circuito eléctrico equivalente assim como os valores para o tempo médio de relaxação (τ_Z) do condensador C_{CPE} , da permitividade dieléctrica (ϵ^* - calculada conforme descrito na secção 2.3.2) e das perdas dieléctricas às várias temperaturas de medição.

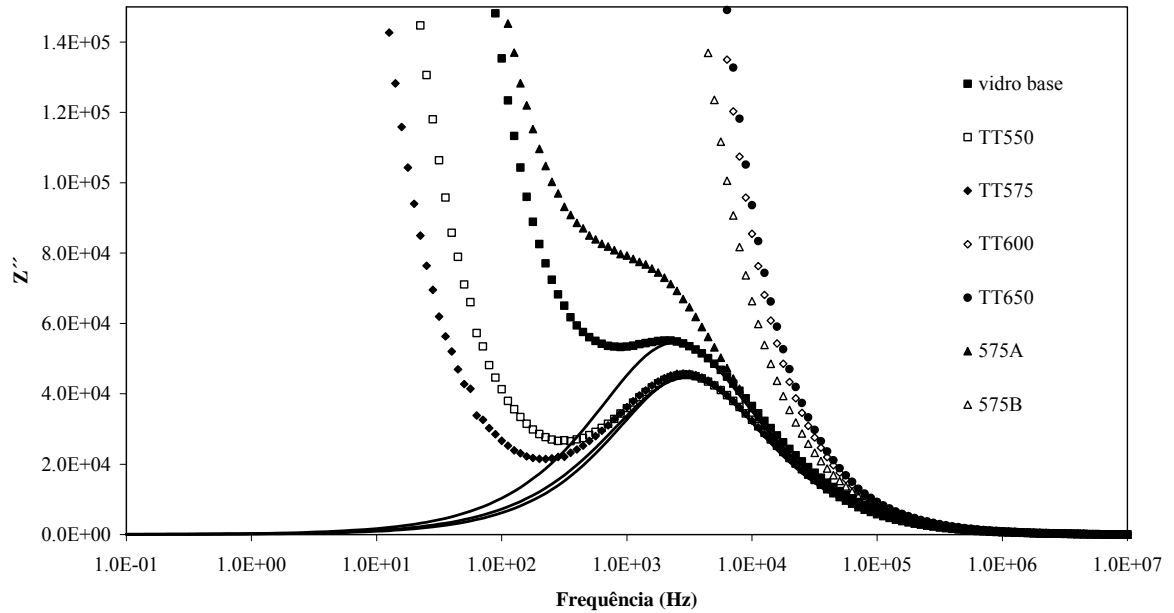


Figura 3.2.43 Dependência de Z'' com a frequência, à temperatura de 300K, para todas as amostras 44Si.

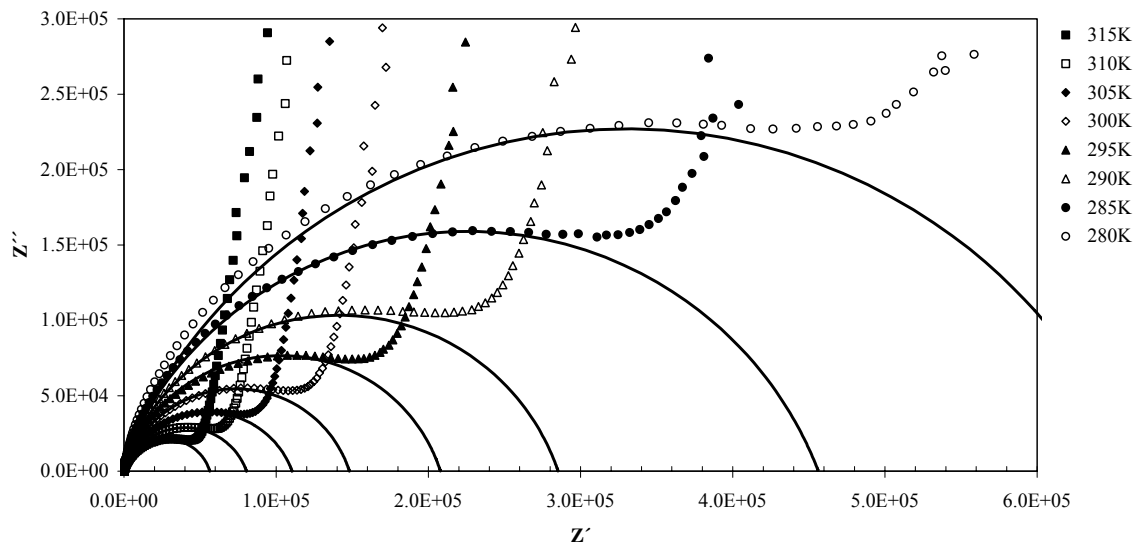


Figura 3.2.44 Dependência com a temperatura de medição do espectro Z'' versus Z' para a amostra vidro base (composição 44Si).

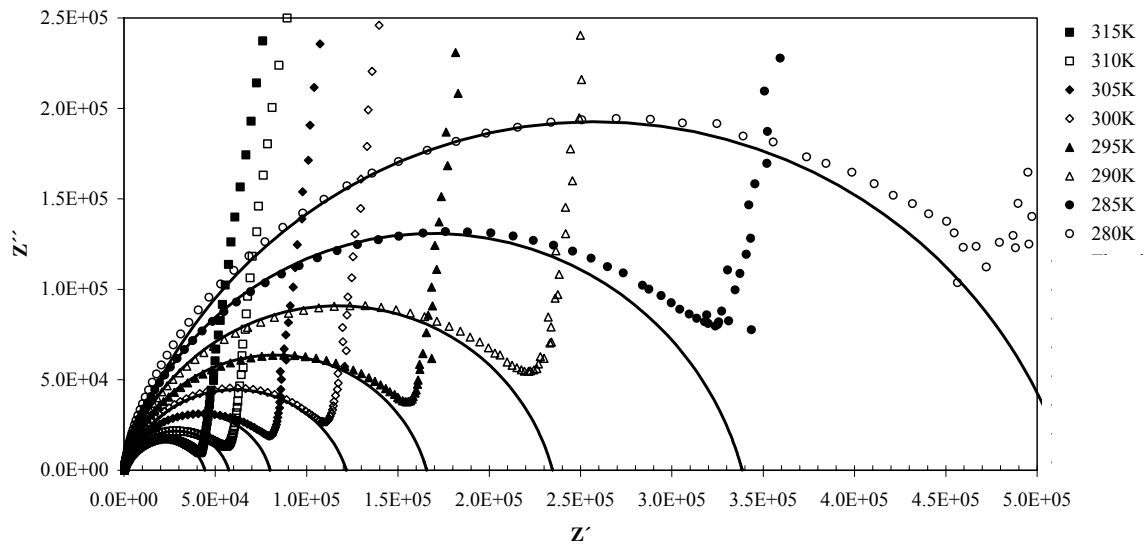


Figura 3.2.45 Dependência com a temperatura de medição do espectro Z'' versus Z' para a amostra ^{44}Si tratada a 550°C .

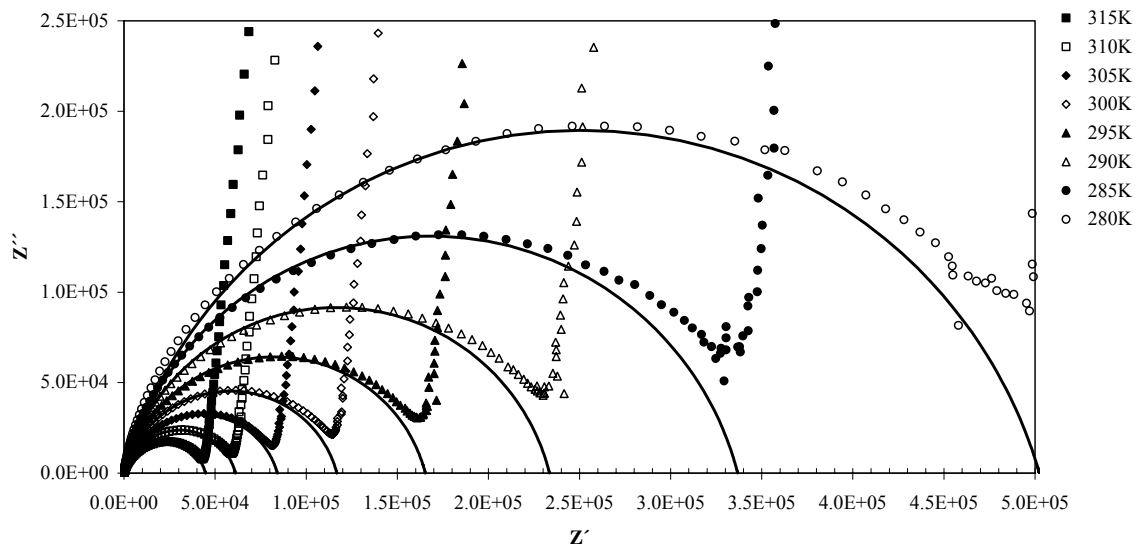


Figura 3.2.46 Dependência com a temperatura de medição do espectro Z'' versus Z' para a amostra ^{44}Si tratada termicamente a 575°C .

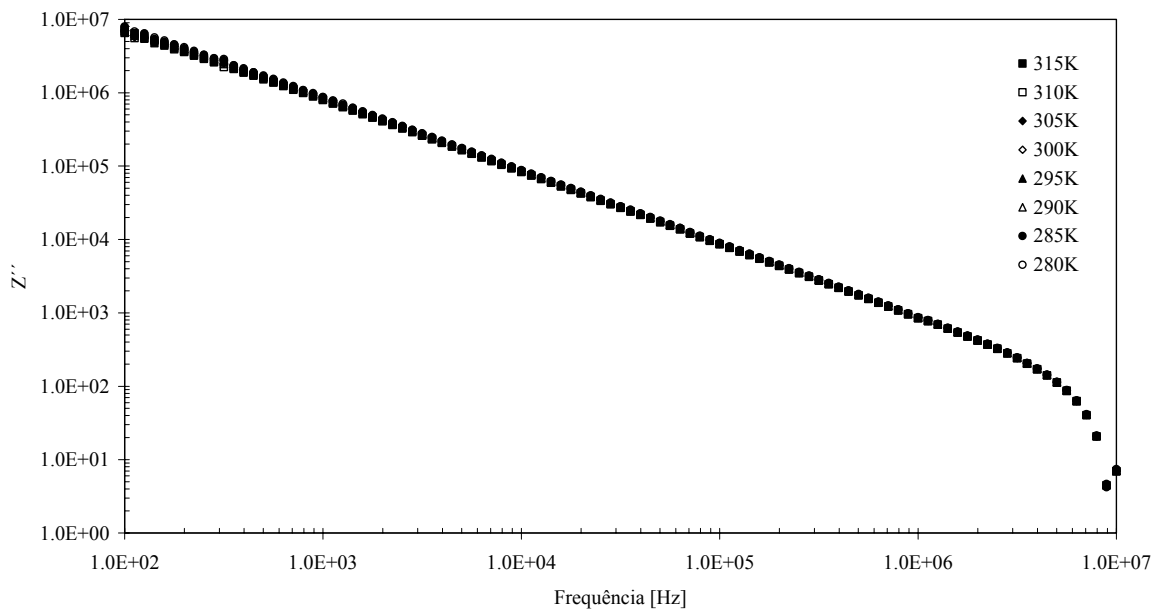


Figura 3.2.47 Dependência de Z'' , da amostra 44Si TT600, com a frequência para várias temperaturas de medição, em escala logarítmica.

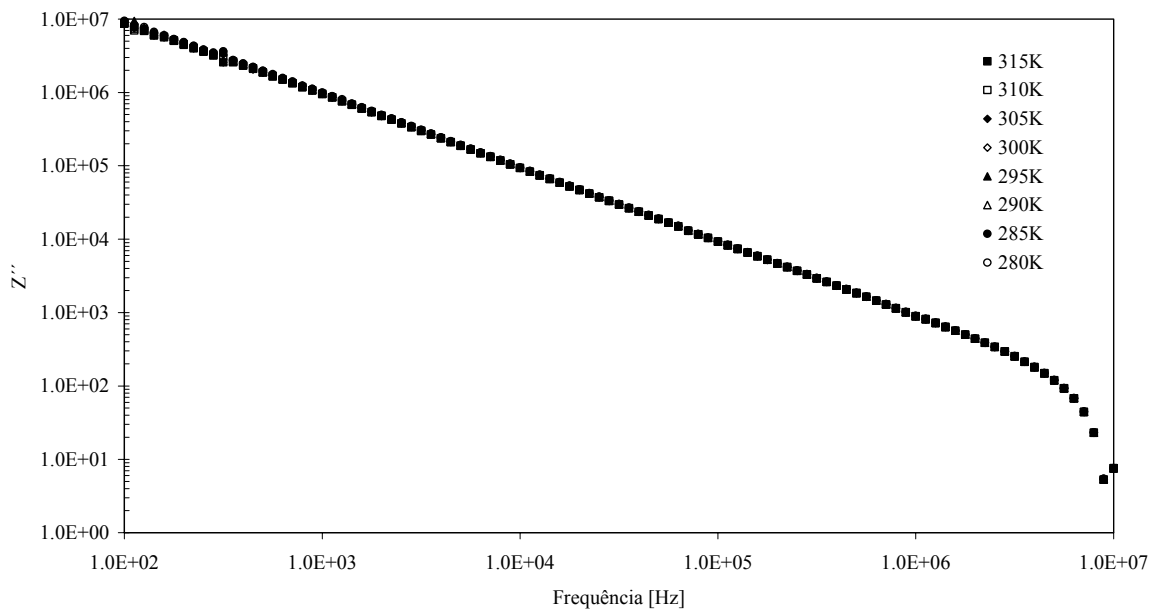


Figura 3.2.48 Dependência de Z'' , da amostra 44Si TT650, com a frequência para várias temperaturas de medição, em escala logarítmica.

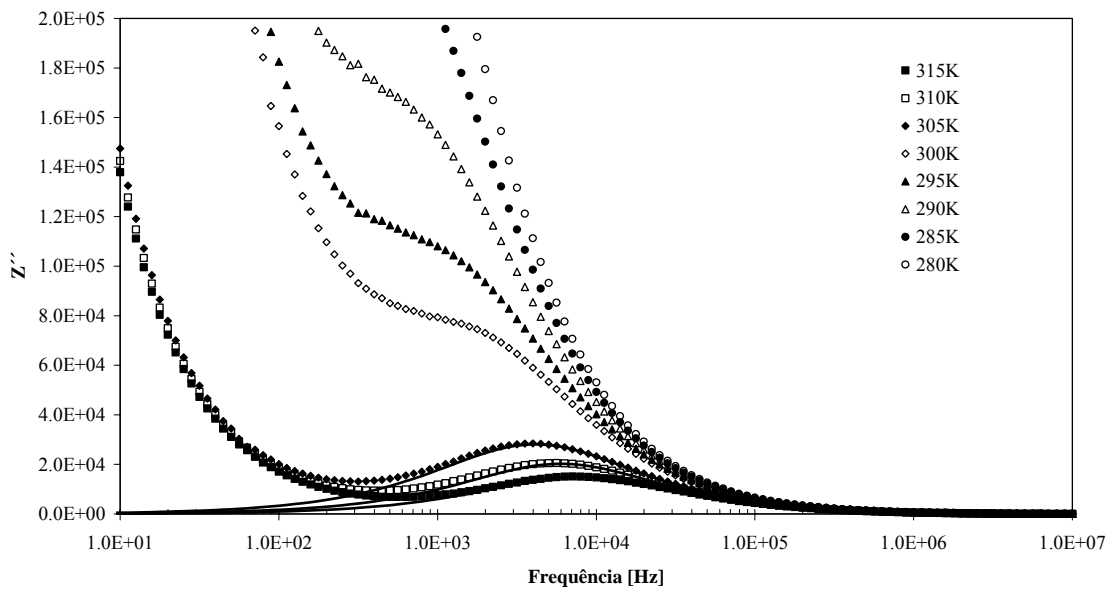


Figura 3.2.49 Dependência de Z'' , da amostra 575A (composição 44Si), com a frequência para várias temperaturas de medição.

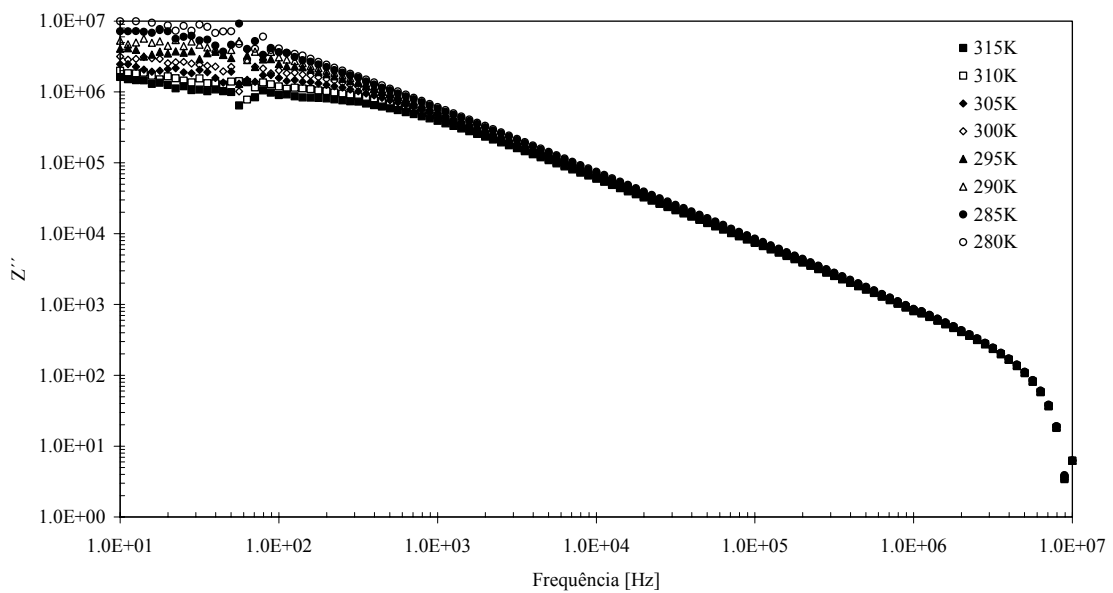


Figura 3.2.50 Dependência de Z'' , da amostra 575B (composição 44Si), com a frequência para várias temperaturas de medição, em escala logarítmica

Nas amostras vidro base, TT550 e TT575 verifica-se que o parâmetro R diminui com o aumento da temperatura de medição. Este parâmetro, à temperatura de 300 K, diminui da amostra vidro base para a amostra TT575 (tabela 3.2.8). O parâmetro Y_0

apresenta pequenas variações com a temperatura de medição. O valor de Y_0 , a 300K, diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Finalmente, o parâmetro n encontra-se entre 0.76 e 0.84, aproximadamente, com a variação da temperatura de medição. Para a temperatura de 300K, o valor do parâmetro n aumenta com o aumento da temperatura de tratamento térmico (tabela 3.2.8).

Na tabela 3.2.8 encontram-se ainda os valores do tempo médio de relaxação (τ_z) e do condensador C_{CPE} para as várias temperaturas de medição. Verifica-se que, com o aumento da temperatura de medição, o valor de τ_z diminui e C_{CPE} varia entre 1.7pF e 2.1pF. Da amostra vidro base para a amostra TT575, o valor de τ_z diminui e o de C_{CPE} aumenta.

As amostras TT600, TT650 e 575B apresentam uma dependência linear do Z'' , em escala logarítmica, com a frequência (figs. 3.2.47, 3.2.48 e 3.2.50).

Tabela 3.2.8(a) Parâmetros do circuito eléctrico equivalente (R , Y_0 e n), tempo de relaxação (τ_z), condensador C_{CPE} , parte real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da permitividade dieléctrica e as perdas dieléctricas ($\tan \delta$), para todas as amostras, a várias temperaturas de medição.

Amostra	Temp. (K)	R ($\times 10^5$) [Ω]	Y_0 ($\times 10^{-8}$) [$\Omega^{-1}m^{-2}s^n$]	n	τ_z ($\times 10^{-5}$) [s]	C_{CPE} ($\times 10^{-9}$) [F]	ϵ'	ϵ''	$\tan \delta$
Vidro-base	315	0.56	1.33	0.81	2.34	1.77	162.04	347.15	2.14
	310	0.81	1.75	0.79	3.91	1.95	123.33	270.32	2.19
	305	1.11	1.75	0.78	5.33	1.90	98.53	210.20	2.13
	300	1.49	1.25	0.81	6.54	1.84	80.32	157.24	1.96
	295	2.09	1.21	0.81	9.48	1.90	68.78	118.80	1.73
	290	2.88	1.19	0.79	12.51	1.77	60.68	89.98	1.48
	285	4.61	1.34	0.77	21.50	1.79	53.66	65.36	1.22
	280	6.69	1.31	0.76	31.11	1.75	48.82	49.61	1.02
	275						44.52	37.29	0.84
	550	315	0.44	1.23	0.84	2.02	2.05	98.89	413.85
310		0.57	1.26	0.82	2.42	1.83	82.64	315.67	3.82
305		0.80	1.09	0.84	3.79	2.16	70.19	225.30	3.21
300		1.17	1.04	0.83	5.10	1.95	62.95	165.98	2.64
295		1.66	0.99	0.83	7.21	1.93	57.51	121.39	2.11
290		2.36	0.90	0.84	10.30	1.97	53.08	89.12	1.68
285		3.40	0.88	0.84	15.34	2.02	49.04	65.44	1.33
280		5.18	0.92	0.81	22.70	1.87	45.27	48.17	1.06
275							41.65	35.44	0.85
275							27.28	4.66	0.17

Tabela 3.2.8(b) Continuação da Tabela 3.2.8(a)

Amostra	Temp. (K)	R ($\times 10^5$) [Ω]	Y_0 ($\times 10^{-8}$) [$\Omega^{-1}m^{-2}s^n$]	n	τ_z ($\times 10^{-5}$) [s]	C_{CPE} ($\times 10^{-9}$) [F]	ϵ'	ϵ''	$\tan \delta$
575	315	0.45	1.19	0.84	2.02	2.05	85.86	412.21	4.80
	310	0.61	1.16	0.84	2.80	2.07	74.81	305.12	4.08
	305	0.84	1.13	0.83	3.71	1.96	67.65	225.20	3.33
	300	1.17	1.00	0.84	5.16	2.00	62.26	164.48	2.64
	295	1.66	0.94	0.84	7.32	2.01	57.96	120.76	2.08
	290	2.34	0.88	0.85	10.61	2.09	53.86	89.04	1.65
	285	3.37	0.85	0.84	15.20	2.05	50.24	65.88	1.31
	280	5.03	0.90	0.82	22.61	1.96	46.51	48.98	1.05
	275						42.78	35.69	0.83
600	315						22.53	1.65	0.073
	310						22.04	1.41	0.064
	305						21.91	1.17	0.054
	300						21.67	1.13	0.052
	295						21.31	0.88	0.041
	290						21.00	0.73	0.035
	285						20.77	0.72	0.035
	280						20.47	0.63	0.031
	275						20.25	0.64	0.032
650	315						19.01	0.70	0.037
	310						18.67	0.50	0.027
	305						18.79	0.23	0.012
	300						18.72	0.04	0.002
	295						18.59	0.06	0.003
	290						18.49	0.12	0.006
	285						18.26	0.02	0.001
	280						18.02	0.09	0.005
	275						17.91	0.10	0.005
575A	315	0.38	1.36	0.85	2.09	2.49	99.30	476.73	4.80
	310	0.53	1.37	0.83	2.67	2.25	86.52	352.87	4.08
	305	0.75	1.45	0.82	3.84	2.22	78.24	260.45	3.33
	300						74.09	106.33	1.44
	295						64.86	81.17	1.25
	290						56.68	58.65	1.03
	285						50.80	43.71	0.86
	280						45.94	32.35	0.70
	275						41.83	23.81	0.57
575B	315						38.10	17.48	0.46
	310						34.90	11.80	0.34
	305						36.36	14.38	0.40
	300						33.32	9.92	0.30
	295						32.01	8.36	0.26
	290						30.76	7.15	0.23
	285						29.52	6.24	0.21
	280						28.29	5.41	0.19
	275						27.28	4.66	0.17

As amostras TT a 600, e 650°C e a amostra 575B não apresentam espectros de impedância, em função da frequência, que possam ser associados a processos de relaxação dielétrica tipo Debye, Cole-Cole, Cole-Davidson, etc [jon83] (figs 3.2.47, 3.2.48 e 3.2.50). Contudo, verificou-se que a dependência logarítmica de Z'' com a frequência, entre os 100Hz e 1MHz, é linear (regressão linear mostrou que $R^2 > 0.9999$, para todas as amostras e temperaturas de medição). Este comportamento é semelhante ao descrito pelo modelo de Curie-Von Schweidler, que para períodos superiores a duas décadas de tempo seguem uma forma funcional do tipo $i(t) \propto t^{-s}$ [jon83,cos95]. A transformada de inversa de Fourier da expressão anterior, conduz a expressões para a impedância do tipo [jon83,cos95]:

$$Z'' = k.f^{-n} \quad 3.2.1$$

onde Z'' representa a parte imaginária da impedância complexa, k a constante de proporcionalidade, f a frequência e n um parâmetro de ajuste que, segundo Jonsher [jon83], é associado ao tipo de sistema de polarização (dipolos, cargas, etc).

Os valores dos parâmetros k e n, obtidos pela linearização da expressão 3.2.1, para as amostras TT600, TT650 e 575B, resumem-se na tabela 3.2.9.

Tabela 3.2.9 Parâmetro k e n para as amostras TT 600, TT 650 e 575B para as várias temperaturas de medição.

Temperatura [K]	600		650		575B	
	k (x10 ⁸)	n	k (x10 ⁸)	n	k (x10 ⁸)	n
315	7.450	0.9881	9.889	1.0055	2.260	0.8996
310	7.653	0.9898	9.978	1.0062	2.568	0.9085
305	7.820	0.9910	10.01	1.0066	2.872	0.9162
300	7.974	0.9921	10.11	1.0073	3.186	0.9232
295	8.108	0.9930	10.30	1.0085	3.501	0.9296
290	8.286	0.9943	10.40	1.0090	3.810	0.9351
285	8.421	0.9952	10.53	1.0099	4.143	0.9408
280	8.651	0.9968	10.71	1.0110	4.485	0.9460
275	8.770	0.9975	10.74	1.0112	4.818	0.9509
270	8.886	0.9982	10.82	1.0116	5.095	0.9547

Dos resultados obtidos pela linearização (tabela 3.2.9), salienta-se que o parâmetro k e o parâmetro n , diminuem com o aumento da temperatura. Contudo, o parâmetro n varia, em todas as amostras e temperaturas de medição, entre 0.9 e 1.0, aproximadamente.

Nas tabelas 3.2.8(a) e 3.2.8(b) encontram-se os valores da permitividade dieléctrica ($\epsilon^* = \epsilon' + j\epsilon''$), e das perdas dieléctricas ($\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$), para todas as temperaturas de medição. Na tabela 3.2.10 encontram-se os valores de ϵ^* e $\tan \delta$, apenas à temperatura ambiente (300 K), com as respectivas incertezas. Verifica-se que, com o aumento da temperatura de tratamento térmico e com o aumento da amplitude do campo eléctrico aplicado, o valor da constante dieléctrica (ϵ') diminui. A amostra 575A (TTE) apresenta um valor de ϵ' superior ao da amostra tratada sem campo aplicado. O contrário ocorre para a amostra 575B (tabela 3.2.9). Em todas as amostras, e com o aumento da temperatura de medição, ϵ' tende a aumentar. Relativamente ao factor perdas dieléctricas ($\tan \delta$), o aumento da temperatura de medição induz um aumento de $\tan \delta$ (tabela 3.2.8). À temperatura de 300K, a amostra TT575 apresenta o máximo de $\tan \delta$ (tabela 3.2.9).

Tabela 3.2.10 Parte real e imaginária da permitividade dieléctrica e as perdas dieléctricas, medidas a 1kHz e a 300K com a respectiva incerteza.

Amostra	ϵ'	ϵ''	$\tan\delta$
<i>Vidro-base</i>	69.66 ± 2.30	136.36 ± 4.51	1.96 ± 0.09
550	62.95 ± 1.89	165.98 ± 4.98	2.64 ± 0.11
575	62.26 ± 1.62	164.48 ± 4.29	2.64 ± 0.10
600	21.76 ± 0.67	1.13 ± 0.04	0.052 ± 0.003
650	18.72 ± 0.04	0.035 ± 0.001	0.0019 ± 0.0001
575A	74.09 ± 2.47	106.33 ± 3.54	1.44 ± 0.07
575B	33.32 ± 1.03	9.92 ± 0.31	0.30 ± 0.01

Nas figuras 3.2.51 a 3.2.55 encontram-se os espectros de TSDC das amostras vidro base, TT550, TT575, TT600 e TT650, respectivamente. Todas as amostras foram polarizadas à temperatura de 350 K, durante 10 minutos, aplicando um campo eléctrico de

100kV/m. Em todos os espectros apresenta-se o ajuste teórico (linhas), com base no processo descrito na secção 2.3.3.

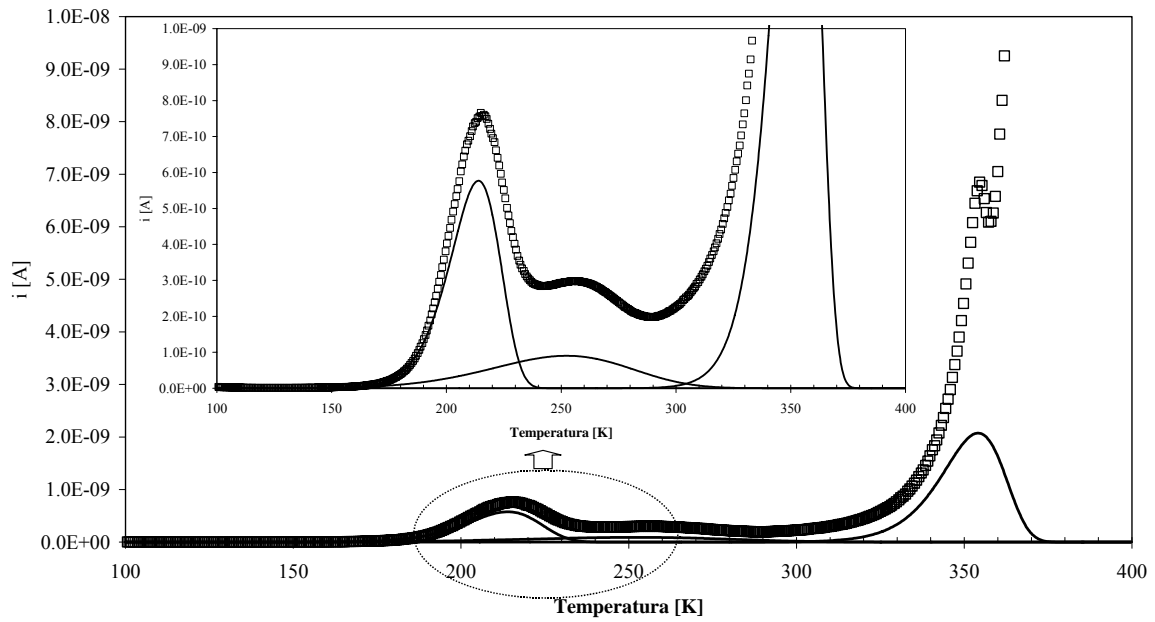


Figura 3.2.51 Corrente de despolarização em função da temperatura de medição, para a amostra vidro base (composição 44Si).

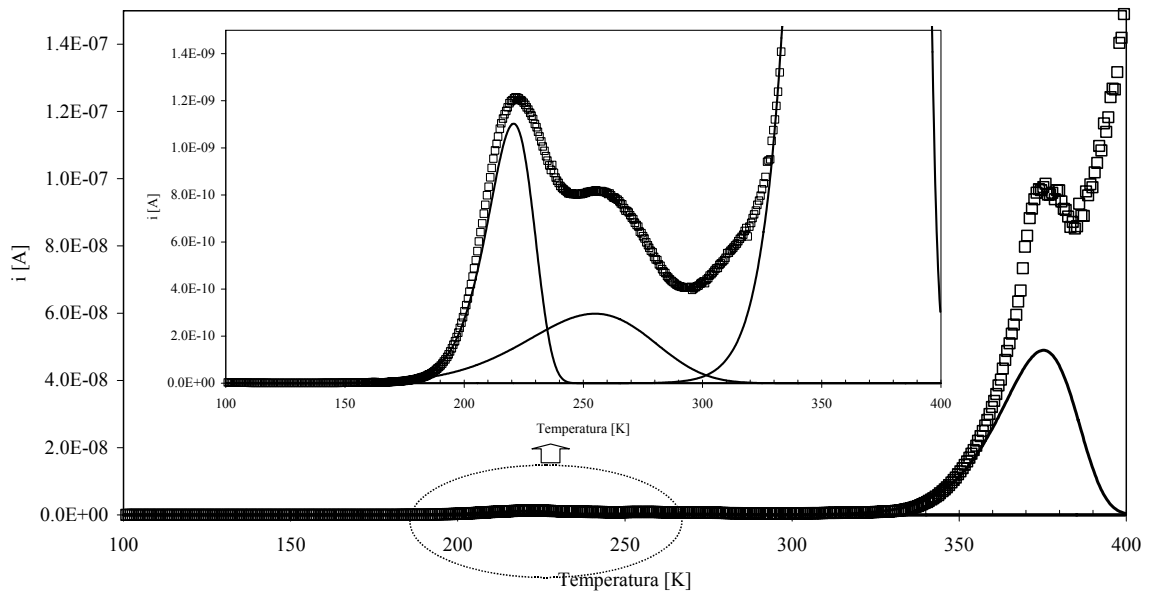


Figura 3.2.52 Corrente de despolarização em função da temperatura de medição, para a amostra 44Si TT550.

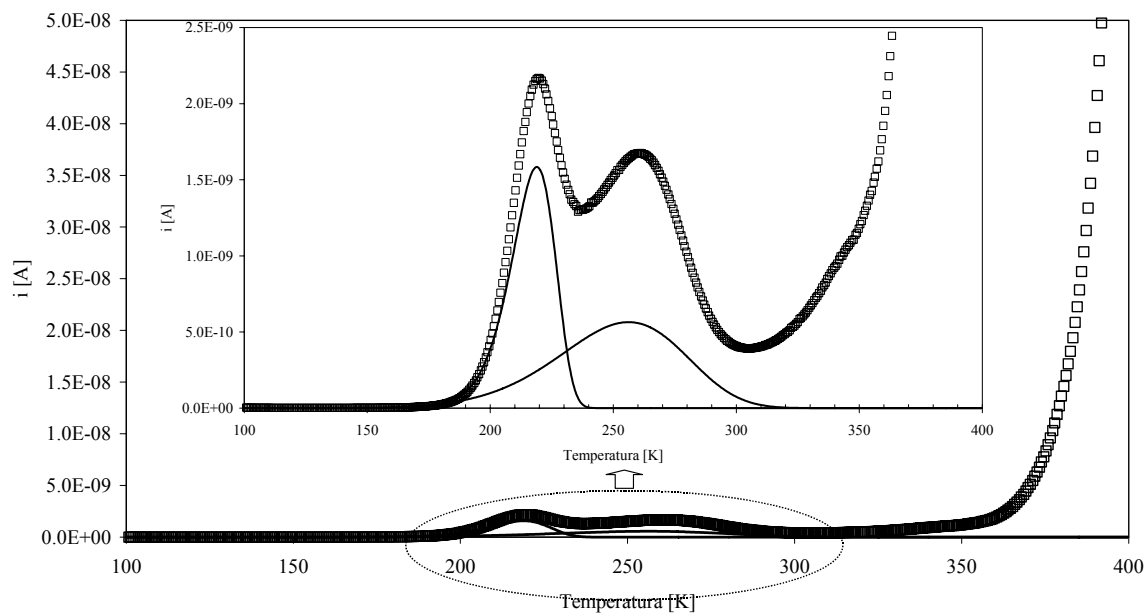


Figura 3.2.53 Corrente de despolarização em função da temperatura de medição, para a amostra 44Si TT575.

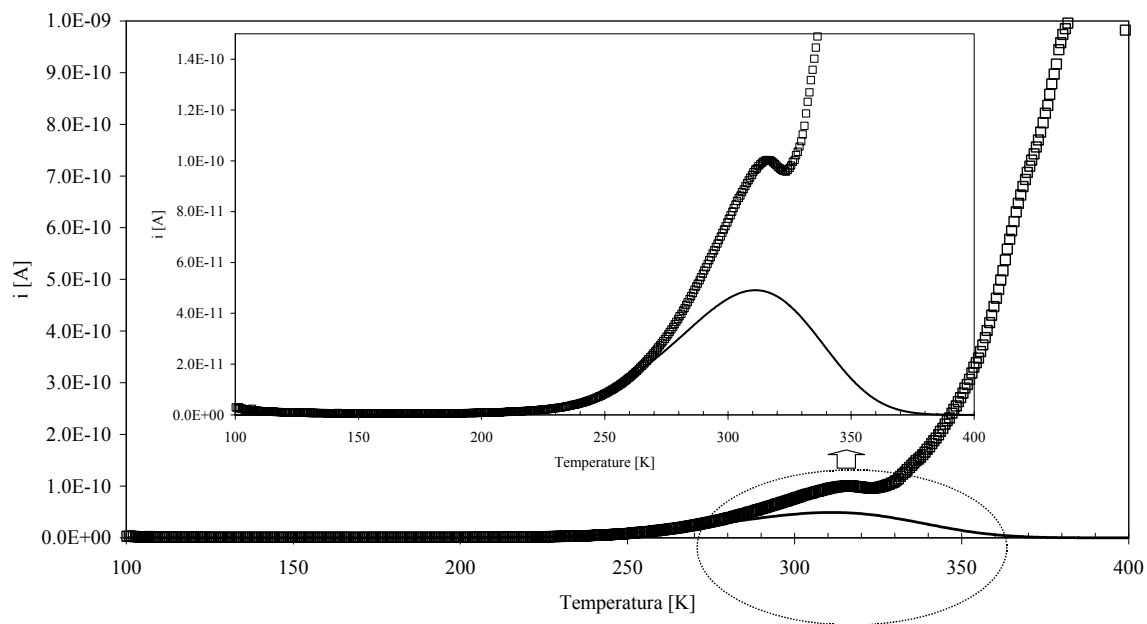


Figura 3.2.54 Corrente de despolarização em função da temperatura de medição, para a amostra 44Si TT600.

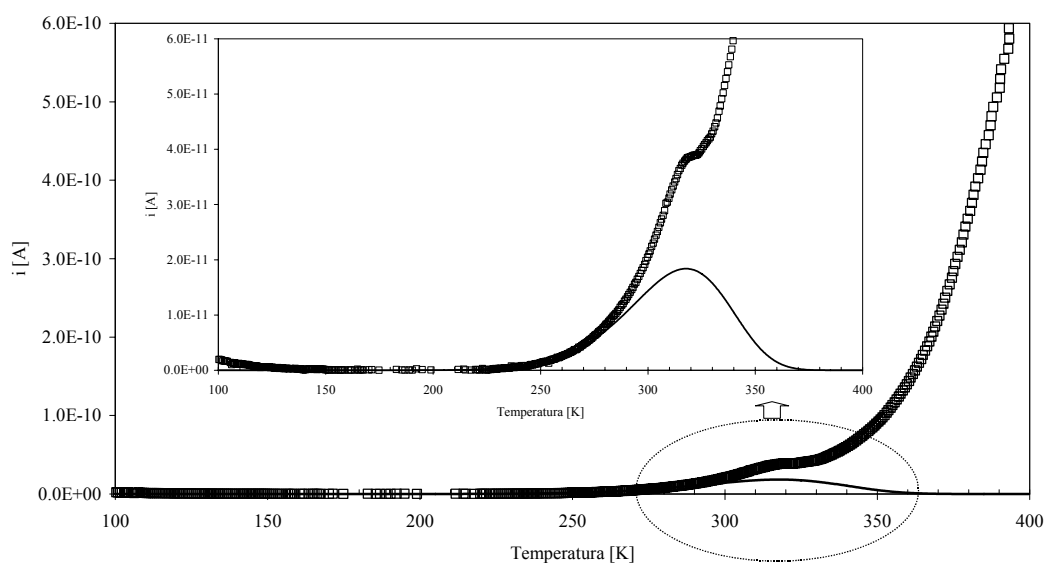


Figura 3.2.55 Corrente de despolarização em função da temperatura de medição, para a amostra ^{44}Si TT650.

Nas amostras vidro base e TT 550, foram detectados 3 picos de corrente de despolarização termicamente estimulada (figs. 3.2.51 e 3.2.52). A amostra TT575 apresenta dois picos (fig. 3.2.53) e as amostras TT600 e TT650 apenas um. As características destes picos, encontram-se nas tabelas 3.2.11, 3.2.12, 3.2.13.

Verifica-se que a temperatura dos picos de corrente (T_{P1} , T_{P2} , T_{P3}) tende a aumentar com o aumento da temperatura de tratamento térmico (tabelas 3.2.11 a 3.2.13). O pico P_1 (tabela 3.2.11), apresenta uma diminuição da corrente (i_{P1}) da amostra vidro base para a TT550, aumentando depois para a amostra TT575. A energia de activação, associada a este mecanismo, aumenta com o aumento da temperatura de tratamento térmico. O comportamento oposto verifica-se com o tempo de relaxação (τ).

Relativamente às características do pico P_2 , que ocorre entre os 250 e 320 K nestas amostras (tabela 3.2.12), observa-se que a amostra TT575 apresenta o máximo de i_{P2} , que a energia de activação aumenta com o aumento da temperatura de tratamento e que o tempo de relaxação tende a diminuir com o aumento da temperatura de tratamento. Finalmente, o pico de corrente de despolarização, situado a temperaturas superiores a 350K (P_3 – tabela 3.2.13), apresenta um aumento da corrente (i_{P3}), aumento do tempo de relaxação (τ_{P3}), e diminuição da energia de activação (E_{aP3}) da amostra vidro base para a amostra TT550.

Tabela 3.2.11 Temperatura de pico (T_p), corrente de pico ($i_{(T_p)}$), energia de activação (E_a), parâmetro pré-exponencial (τ_0) e o respectivo tempo de relaxação (τ), calculado na temperatura do pico de baixas temperaturas (P_1).

Amostra	T_{P1} (K)	$i(T_{P1}) \times 10^{-9}$ (A)	E_a [kJ/mol]	$\tau_0 (P1) (x10^2)$ [s]	$\tau (P1) (x10^3)$ [s]
<i>vidro base</i>	215	76.59	33.11 ± 0.49	2.73 ± 0.05	1.74
550	220.6	1.21	39.64 ± 0.47	1.79 ± 0.03	1.54
575	219.6	2.16	43.23 ± 0.54	1.31 ± 0.02	1.39
600					
650					

Tabela 3.2.12 Temperatura de pico (T_p), corrente de pico ($i_{(T_p)}$), energia de activação (E_a), parâmetro pré-exponencial (τ_0) e o respectivo tempo de relaxação (τ), calculado na temperatura onde ocorre o pico de altas temperaturas (P_2).

Amostra	T_{P2} (K)	$i(T_{P2}) \times 10^{-10}$ (A)	E_a [kJ/mol]	$\tau_0 (P2) (x10^3)$ [s]	$\tau (P2) (x10^3)$ [s]
<i>vidro base</i>	256.4	2.98	15.38 ± 0.49	2.59 ± 0.03	5.33
550	255.1	8.19	18.29 ± 0.47	1.87 ± 0.02	4.43
575	261	16.76	19.13 ± 0.54	1.84 ± 0.02	4.44
600	315.7	1.00	25.66 ± 0.19	1.82 ± 0.02	4.84
650	320.4	0.38	33.21 ± 0.08	1.11 ± 0.01	3.87

Tabela 3.2.13 Temperatura de pico (T_p), corrente de pico ($i_{(T_p)}$), energia de activação (E_a), parâmetro pré-exponencial (τ_0) e o respectivo tempo de relaxação (τ), calculado na temperatura onde ocorre o pico de altas temperaturas (P_3).

Amostra	T_{P3} (K)	$i(T_{P3}) \times 10^{-9}$ (A)	E_a [kJ/mol]	$\tau_0 (P3) (x10^1)$ [s]	$\tau (P3) (x10^3)$ [s]
<i>vidro base</i>	354.6	6.84	108.16 ± 1.03	3.70 ± 0.06	1.45
550	375.9	98.52	100.09 ± 0.54	7.17 ± 0.09	1.76
575					
600					
650					

3.2.4 Resultados da composição 34SiO₂-33Li₂O-33Nb₂O₅ (%mole)

3.2.4.1. Aspecto das amostras

Na figura 3.2.56 encontra-se o aspecto macroscópico das amostras antes e após o tratamento térmico. Para temperaturas de tratamento térmico superiores a 600°C as amostras ficam opacas.

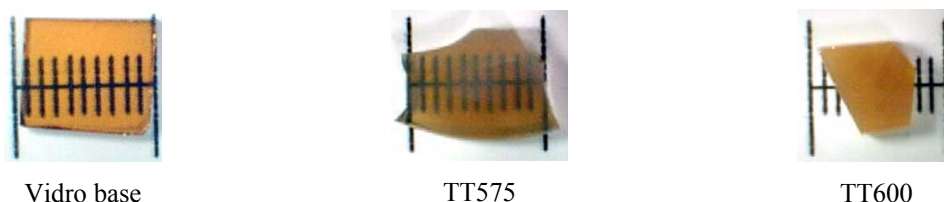


Figura 3.2.56. Fotografias do vidro base 34Si, e das amostras tratadas termicamente a 575 e 600°C (menor divisão da escala = 1mm).

O aspecto macroscópico das amostras obtidas encontra-se na figura 3.2.57. De referir que nas amostras, submetidas ao TTE com o campo eléctrico de maior amplitude (500 kV/m), apresentam uma película de cor branca na superfície que esteve em contacto com o eléctrodo positivo.

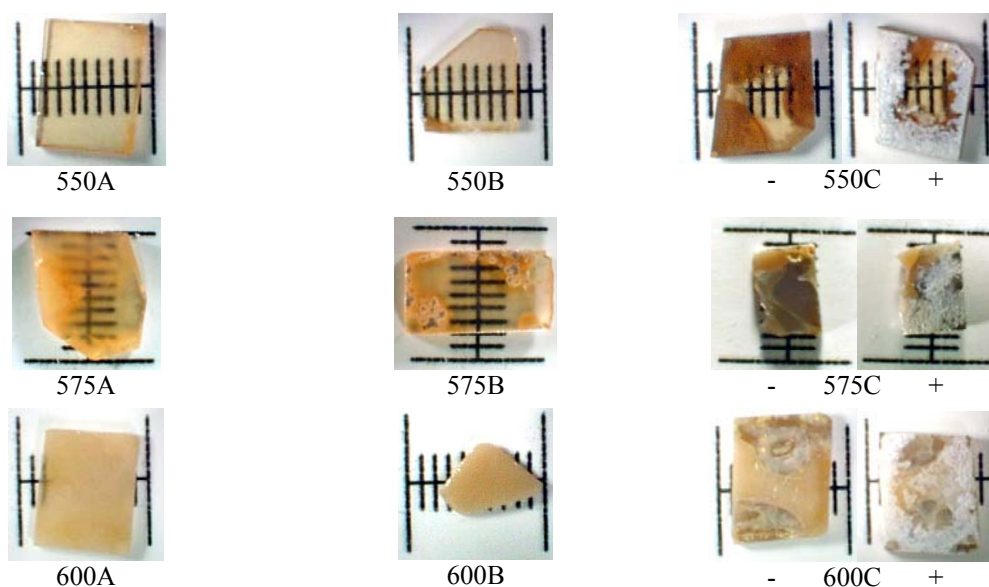


Figura 3.2.57. Fotografias das superfícies das amostras 34Si tratadas termicamente a 550, 575 e 600°C com campo eléctrico de 100 kV/m, 250 kV/m e 500 kV/m. Os sinais “-“ e “+” referem-se à superfície da amostra em contacto com o eléctrodo negativo e positivo, respectivamente (menor divisão da escala = 1mm).

3.2.4.2 Resultados de DRX, Raman e MEV

Na figura 3.2.58 apresenta-se o espectro de DRX das amostras tratadas termicamente, sem campo eléctrico aplicado. Foi observado, nessas amostras, que o tratamento térmico a temperaturas superiores a 600°C favorece a formação da fase cristalina de LiNbO_3 . Com o aumento da temperatura de tratamento térmico verifica-se a formação de outras fases como o $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, detectada na amostra TT700. Na amostra tratada a 1000°C verificou-se a presença das fases de LiNbO_3 e SiO_2 (cristobalite).

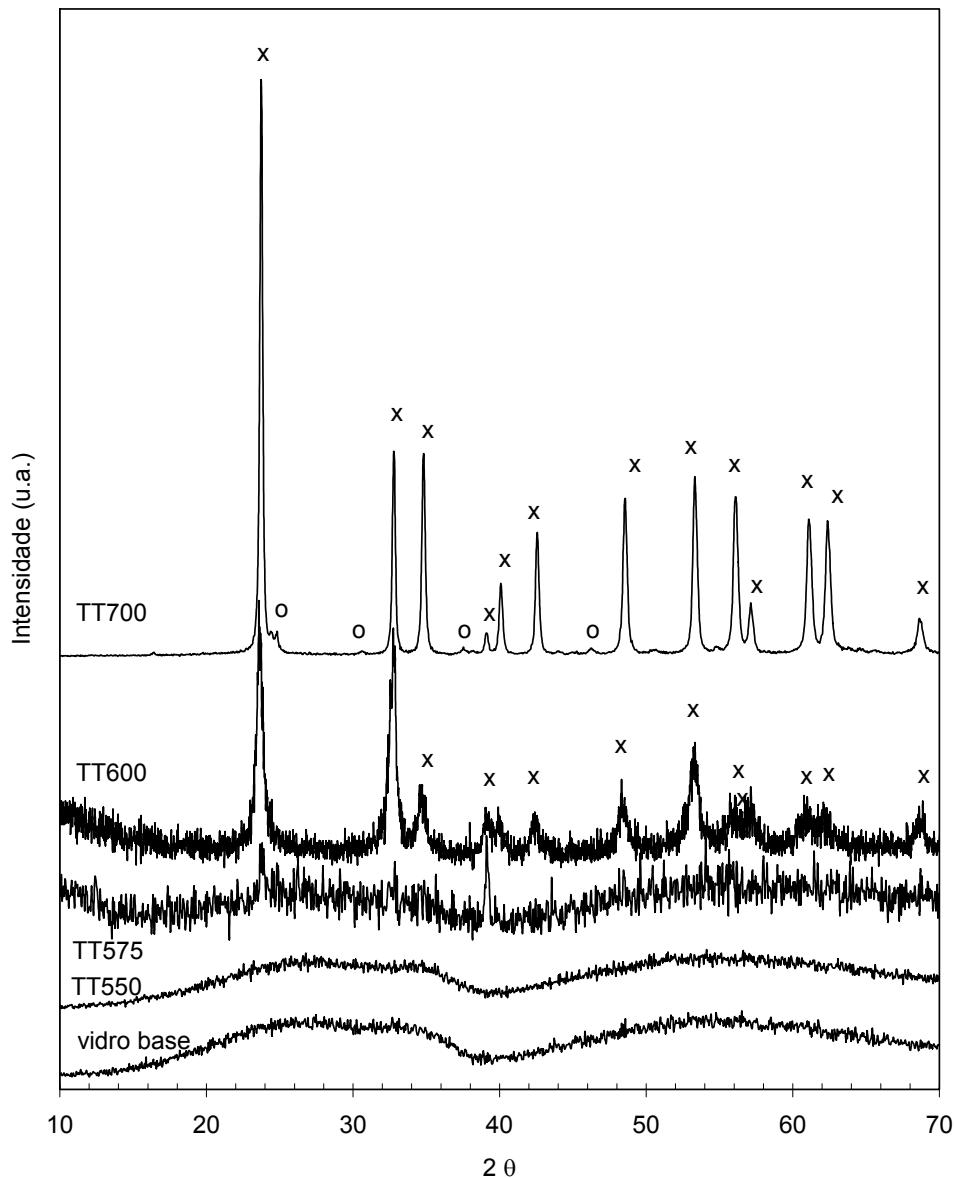


Figura 3.2.58. DRX das amostras 34Si: vidro base e tratadas termicamente a 550, 575, 600 e 700°C (x LiNbO_3 ; o $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$)

As figuras 3.2.59, 3.2.60 e 3.2.61 correspondem ao espectro de DRX das amostras tratadas termoelectricamente às temperaturas de 550, 575 e 600°C, respectivamente.

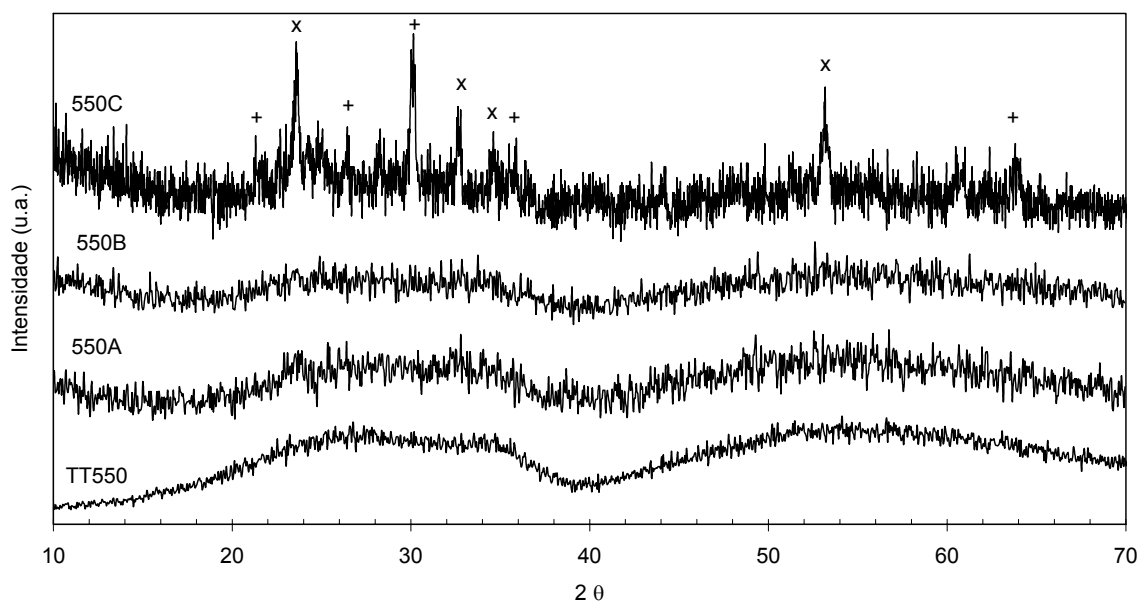


Figura 3.2.59. DRX das amostras ^{34}Si tratadas a 550°C, com e sem a presença de campo eléctrico (x LiNbO_3 ; + Li_3NbO_8).

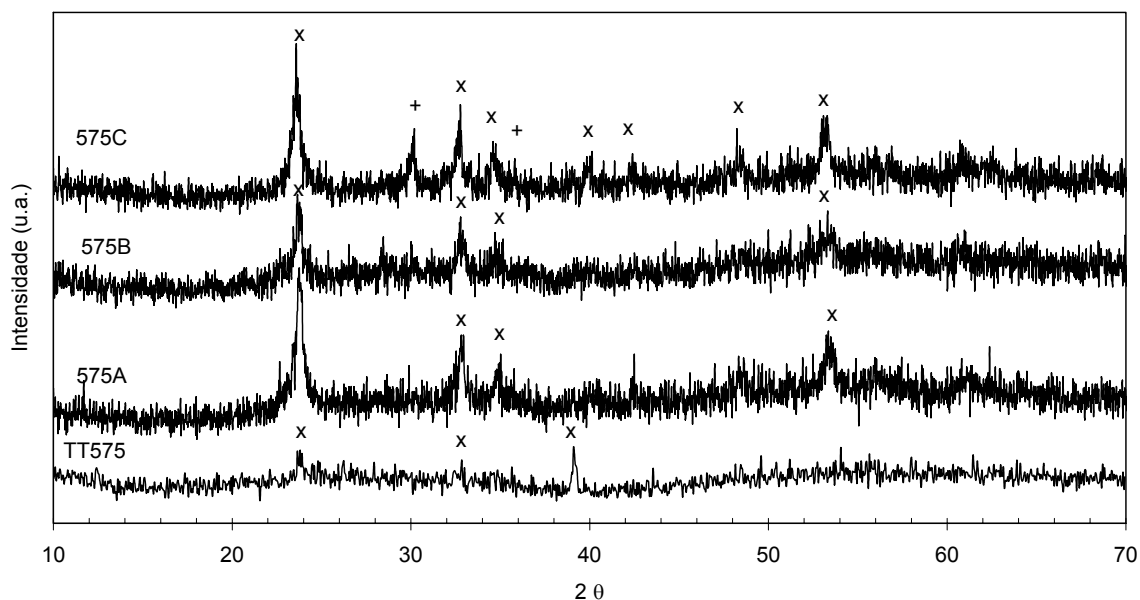


Figura 3.2.60. DRX das amostras ^{34}Si tratadas a 575°C, com e sem a presença de campo eléctrico (x LiNbO_3 ; + Li_3NbO_8).

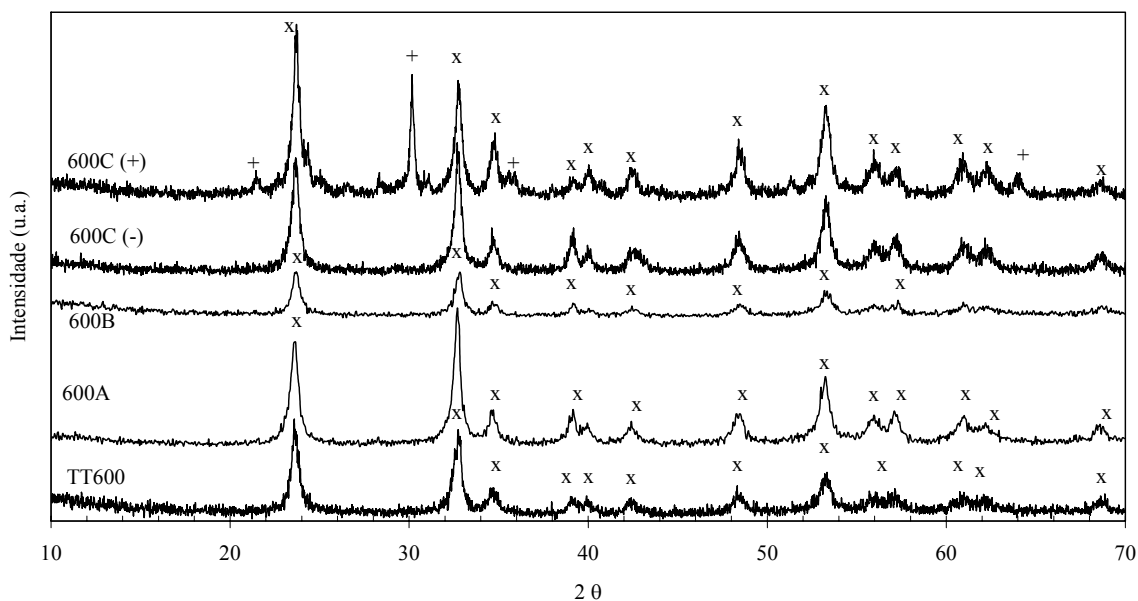


Figura 3.2.61. DRX das amostras 34Si tratadas à temperatura de 600°C, com e sem a presença de campo eléctrico (x LiNbO_3 ; + Li_3NbO_8) (O sinal “+” refere-se à superfície em contacto com o eléctrodo positivo).

Nas amostras tratadas termoelectricamente, com um campo de amplitude 500 kV/m, pelo facto das superfícies opostas apresentarem aspectos macroscópicos diferentes a DRX foi realizada em ambas as superfícies. Contudo, o resultado da difracção de raios X não mostrou diferenças significativas, com a excepção da amostra 600C. Assim, e dos resultados das amostras tratadas termoelectricamente à temperatura de 550°C, salienta-se a detecção de fases cristalinas na amostra tratada com um campo de 500 kV/m (550C – fig. 3.2.59). As fases detectadas, LiNbO_3 e Li_3NbO_8 , também estão presentes nas amostras 575C e 600C. De referir que na amostra 600C a fase Li_3NbO_8 apenas é detectada na superfície das amostras em contacto com o eléctrodo positivo. Salienta-se também o facto desta fase (Li_3NbO_8) apenas ser observada nesta composição do sistema silicato preparado por fusão. Nas amostras 500A, 500B, 600A e 600B apenas se detectaram picos de difracção indexados à fase cristalina de LiNbO_3 (figs. 3.2.60 e 3.2.61).

As figuras 3.2.62 a 3.2.65 apresentam os espectros de Raman das amostras tratadas termicamente com e sem a aplicação de um campo eléctrico externo.

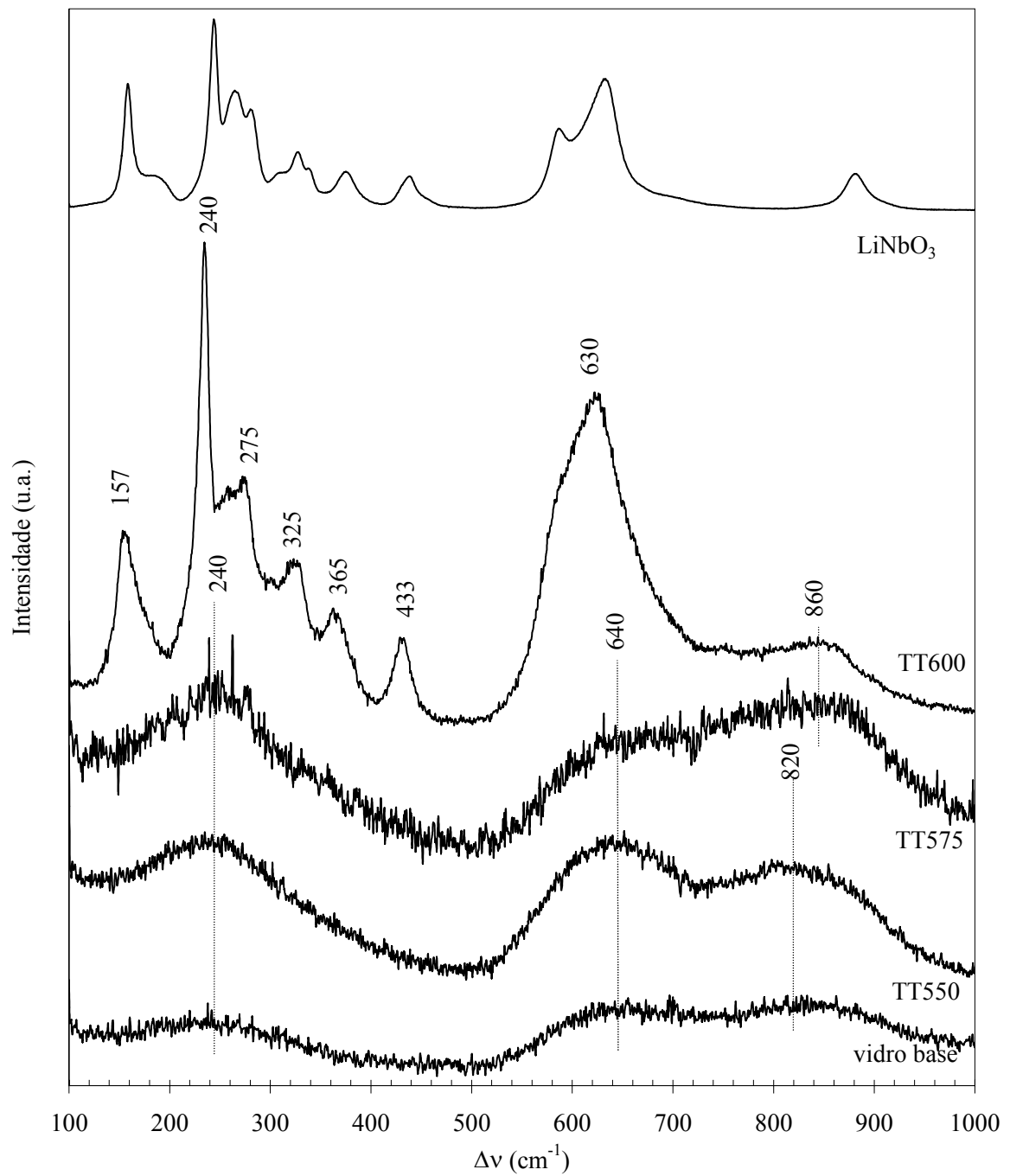


Figura 3.2.62. Espectro de Raman do vidro base ^{34}Si , das amostras tratadas termicamente às temperaturas de 550, 575 e 600°C e do LiNbO_3 comercial.

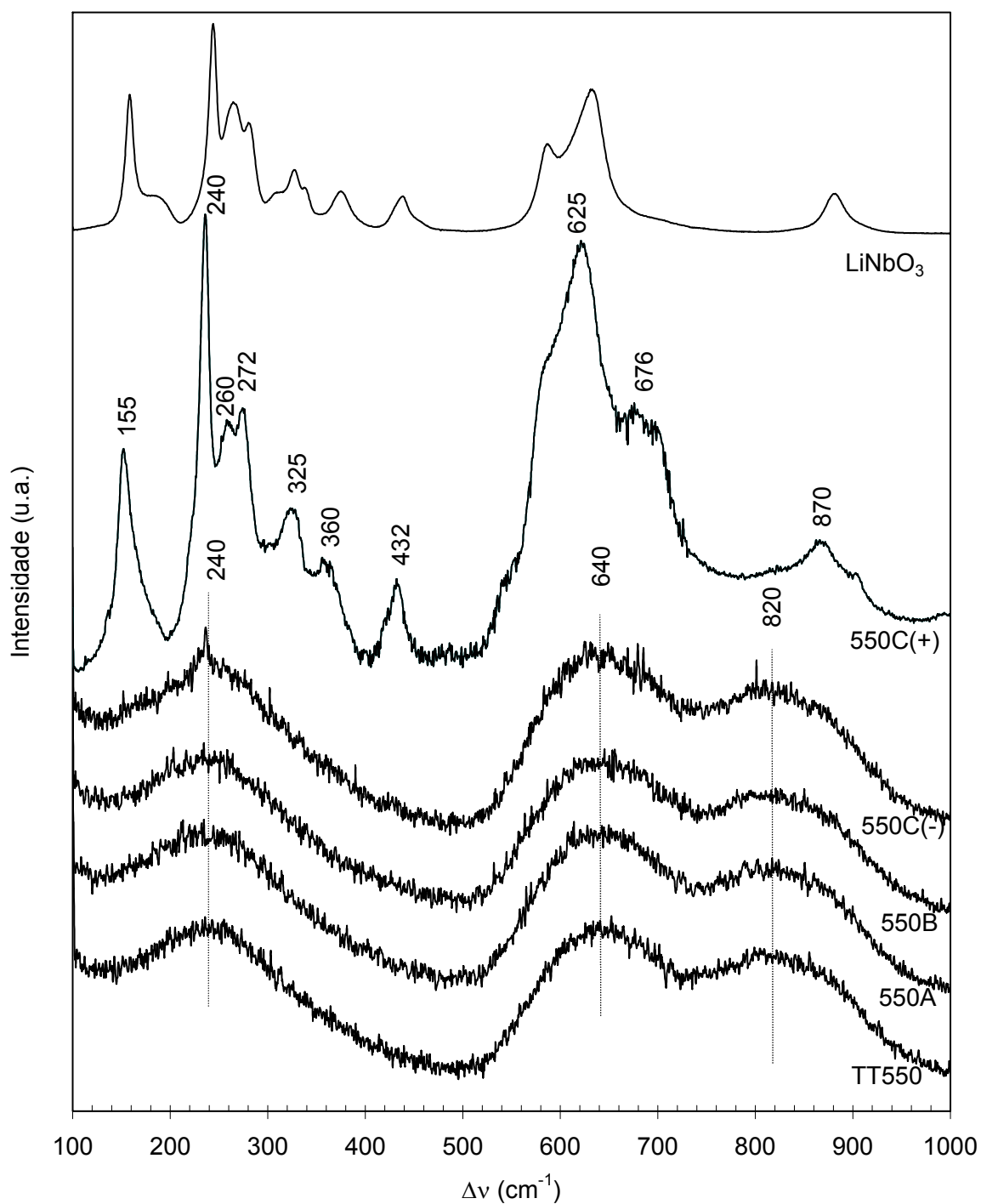


Figura 3.2.63. Espectro de Raman das amostras ^{34}Si tratadas à temperatura de 550°C com e sem a aplicação de campo eléctrico (550C(-) e 550C(+) referem-se à superfície em contacto com o eléctrodo negativo e positivo, respectivamente).

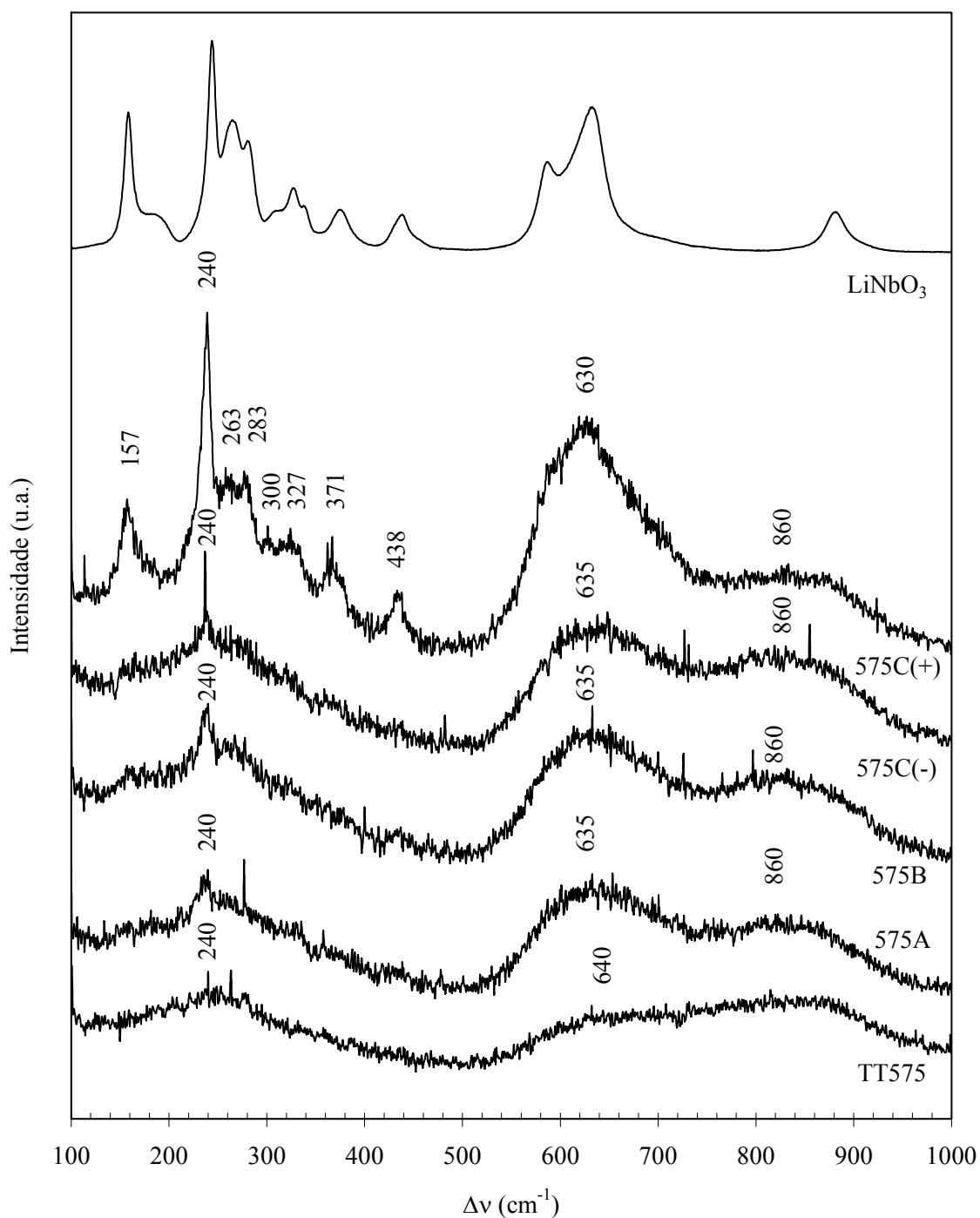


Figura 3.2.64. Espectro de Raman das amostras ^{34}Si tratadas à temperatura de 575°C com e sem a aplicação de campo eléctrico (575C(-) e 575C(+) referem-se à superfície da amostra 575C em contacto com o eléctrodo negativo e positivo, respectivamente).

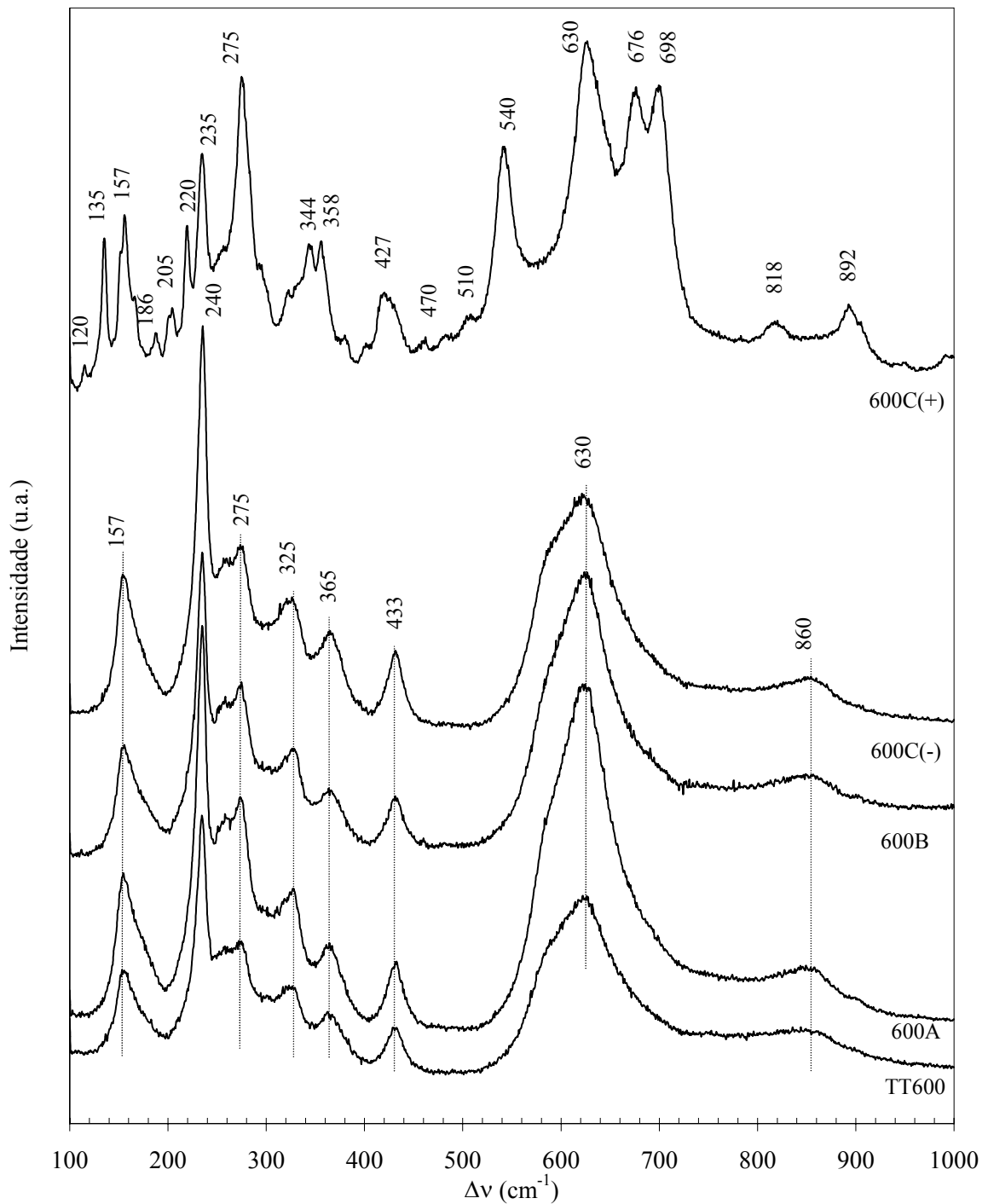
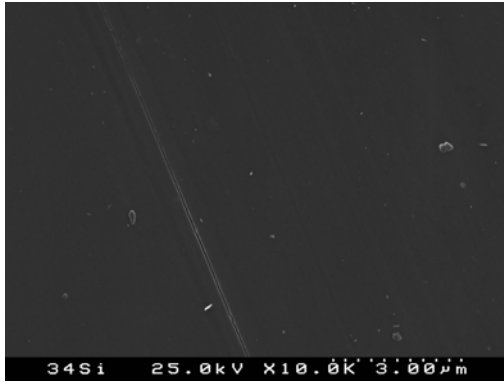


Figura 3.2.65. Espectro de Raman das amostras ^{34}Si tratadas à temperatura de 600°C com e sem a aplicação de campo eléctrico (600C(-) e 600C(+) referem-se à superfície em contacto com o eléctrodo negativo e positivo, respectivamente).

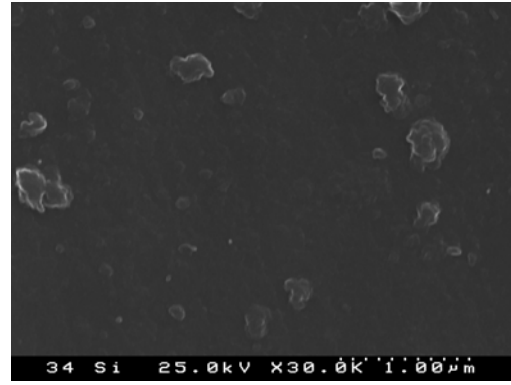
Dos resultados obtidos pela espectroscopia de Raman verifica-se a existência, nas amostras tratadas termicamente a temperaturas inferiores a 575°C (fig. 3.2.62) e nas amostras 550A, 550B, 575A e 575B (figs. 3.2.63 e 3.2.64), de bandas largas centradas a 860-820, 640 e 240 cm^{-1} . Com o aumento da temperatura de tratamento para 600°C (TT600), a banda aos 640 desloca-se para os 630 cm^{-1} . O espectro de Raman desta amostra mostra, ainda, bandas centradas a 433, 365, 325, 275 e 157 cm^{-1} . Nas amostras tratadas com um campo eléctrico de amplitude 500 kV/m (amostras C), verifica-se que o espectro de Raman da superfície em contacto com o eléctrodo positivo é diferente do da superfície oposta. O espectro da superfície da amostra em contacto com o eléctrodo negativo de todas as amostras (550C(-), 575C(-) e 600C(-)) é semelhante ao espectro das amostras tratadas com campos de amplitude inferior a 500 kV/m. O espectro de Raman das amostras 550C(+) e 575C(+) é semelhante ao espectro do LiNbO_3 comercial. Na amostra 600C(+), além das bandas associadas ao LiNbO_3 , verificou-se a presença de outras bandas aos 818, 698, 676, 540, 510, 470, 220, 205, 186, 135 e 120 cm^{-1} (fig. 3.2.65).

As figuras 3.2.66 e 3.2.67 apresentam as micrografias, de superfície e superfície de fractura, das amostras tratadas termicamente com e sem campo eléctrico aplicado, respectivamente. Das micrografias das amostras tratadas termicamente, sem a presença de campo eléctrico, verifica-se que o aumento da temperatura conduz a um aumento no número e tamanho de partículas. Nas amostras TT575 e TT600 verifica-se a presença de partículas na superfície e no interior das amostras.

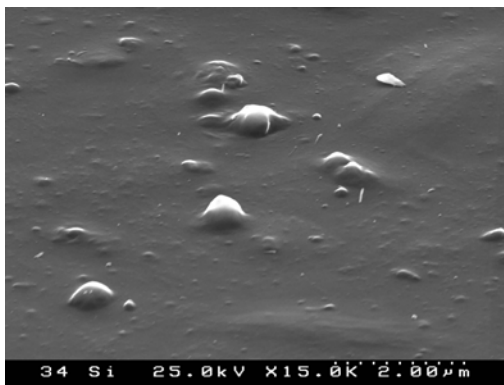
A presença de um campo eléctrico de 500 kV/m, durante o tratamento térmico a 575°C, promove a formação, na zona em contacto eléctrodo positivo de uma película branca (fig. 3.2.57), de 100 μm de espessura, aproximadamente (fig. 3.2.67.e). Na superfície, em contacto com o eléctrodo negativo (575C-), foram detectadas partículas mas cuja quantidade é inferior ao observado na superfície oposta (figs. 3.2.67.c e 3.2.67.d). O aumento da amplitude do campo eléctrico induz um aumento no número de partículas (figs. 3.2.67.a a 3.2.67.c). Nas amostras TTE também foram detectadas partículas em zonas de fractura.



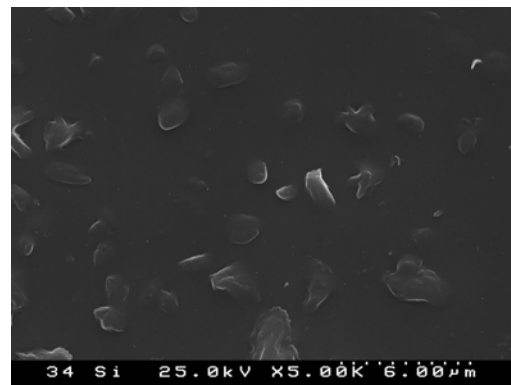
(a)



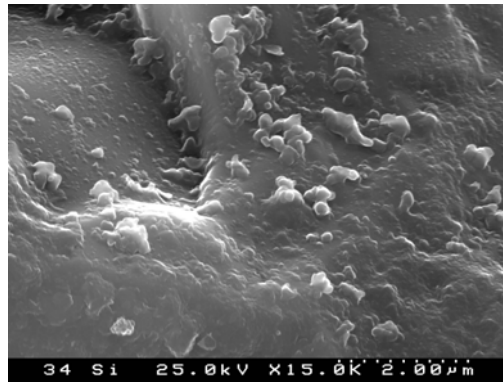
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 3.2.66. Micrograficas das amostras 34Si tratadas termicamente (a) vidro base; (b) TT550; (c) TT575; (d) TT600 (e) TT600-fractura.

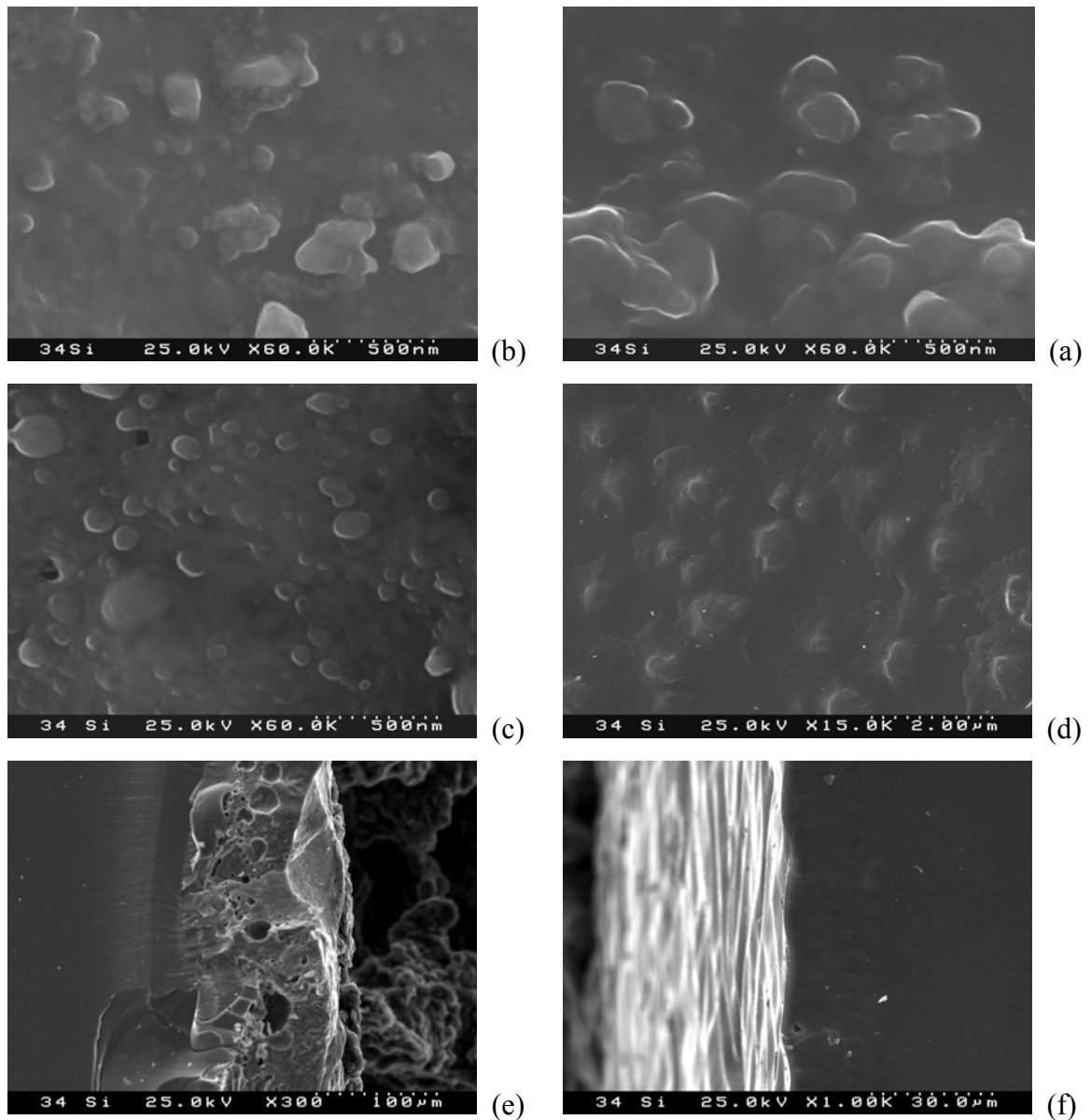


Figura 3.2.67. Micrografias das amostras 34Si tratadas termoelectricamente (a) 575A; (b) 575B; (c) superficie da 575C(+); (d) superficie da 575C(-); (e) secção transversal da 575C(+); (f) secção transversal da 575C(-).

3.2.4.3 Medições eléctricas e dieléctricas

Nesta secção apresentam-se os resultados das medidas eléctricas (condutividade dc, ac e impedância complexa em função da frequência e temperatura) das amostras vidro base, TT550, TT575, TT600, 575A, 575B e 575C.

A dependência da condutividade dc (σ_{dc}) com a temperatura, para as amostras tratadas termicamente sem e com campo eléctrico externo aplicado está representada nas figuras 3.2.68 e 3.2.69, respectivamente. Observa-se, em todas as amostras, que o aumento da temperatura de medição conduz a um aumento da σ_{dc} . Com o aumento da temperatura de tratamento térmico a σ_{dc} diminui. Para a temperatura de 300K, os valores de σ_{dc} encontram-se na tabela 3.4.1. Nas amostras tratadas termoelectricamente a 575°C verifica-se um aumento da σ_{dc} da amostra 575A para a 575B, diminuindo para a 575C (tabela 3.2.14). A amostra TT575 apresenta uma σ_{dc} superior a qualquer amostra TTE a 575°C. Da análise das figuras 3.2.68 e 3.2.69, estimou-se o valor da energia de activação ($E_{a(dc)}$), de acordo com o método descrito na secção 2.3.1. De referir que no cálculo da $E_{a(dc)}$ apenas se usaram os pontos experimentais de maior temperatura de modo a que a regressão linear apresente um coeficiente de correlação superior a 0.999.

Os valores de $E_{a(dc)}$ estimados encontram-se na tabela 3.2.14. Observa-se que, nas amostras tratadas termicamente sem a presença de campo eléctrico, esta varia entre 49 e 57 kJ/mol. Nas amostras TT575, 575A e 575B o valor de $E_{a(dc)}$ é semelhante, diminuindo para a amostra 575C (tabela 3.2.14).

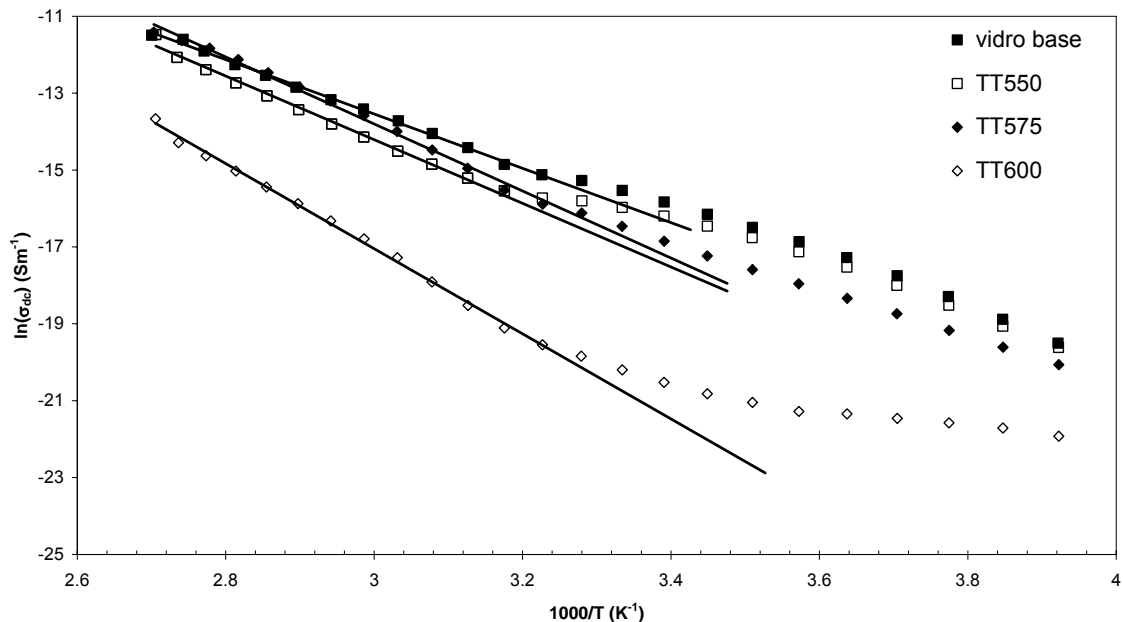


Figura 3.2.68. Dependência da σ_{dc} com a temperatura para as amostras 34Si: vidro-base; TT550, TT575 e TT600.

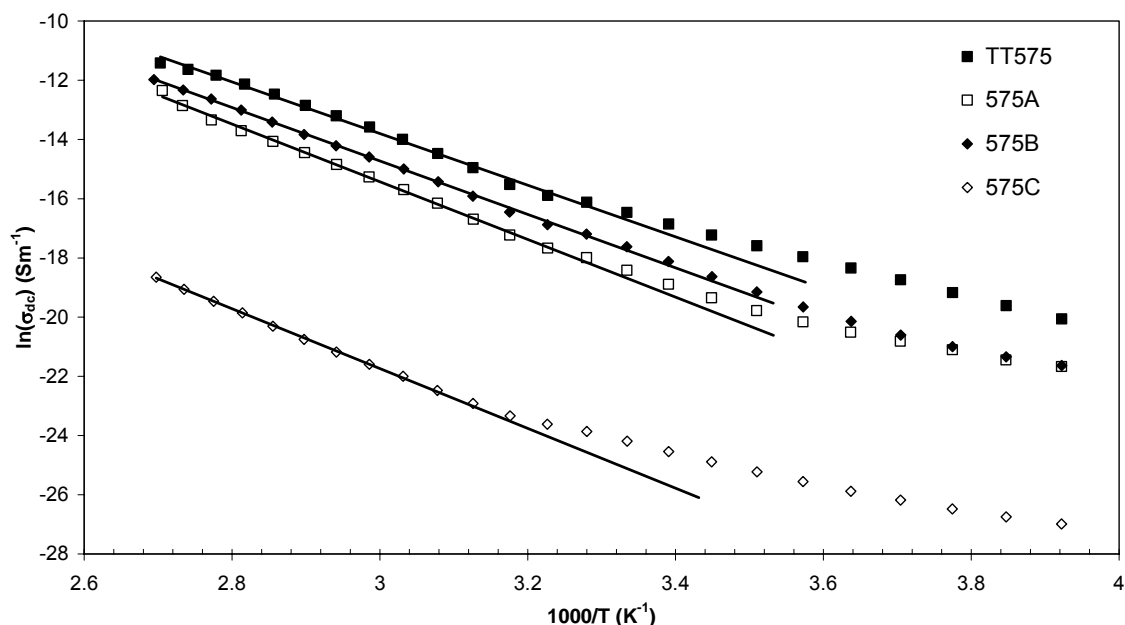


Figura 3.2.69. Dependência da σ_{dc} com a temperatura para as amostras 34Si: TT575, 575A, 575B e 575C.

A dependência da condutividade ac (σ_{ac}) com o aumento da temperatura de medição e da frequência é semelhante ao observado nas amostras da composição 60Si e 44Si, isto é, aumenta, com o aumento da temperatura de medição e para uma temperatura de medição fixa, aumenta com o aumento da frequência. As figuras 3.2.70 e 3.2.71 apresentam a variação da condutividade ac (σ_{ac}), à frequência de 1kHz, com o aumento da temperatura de medição para as amostras tratadas termicamente sem e com campo eléctrico aplicado, respectivamente. Analisando a figura 3.2.70 verifica-se que, para a temperatura de 300 K a σ_{ac} diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico (tabela 3.2.14). Nas amostras TTE a σ_{ac} diminui da amostra 575A para a 575B, aumentando para a 575C (tabela 3.2.14). A energia de activação ac ($E_{a(ac)}$), calculada com base na dependência da σ_{ac} com a temperatura de medição (figs. 3.2.70 e 3.2.71), é semelhante para as amostras vidro-base, TT550 e TT575, diminuindo para a amostra TT600. O valor mais elevado de $E_{a(ac)}$ é observado na amostra 575A. As amostras 575B e 575C apresentam valores de $E_{a(ac)}$ semelhantes (tabela 3.2.14).

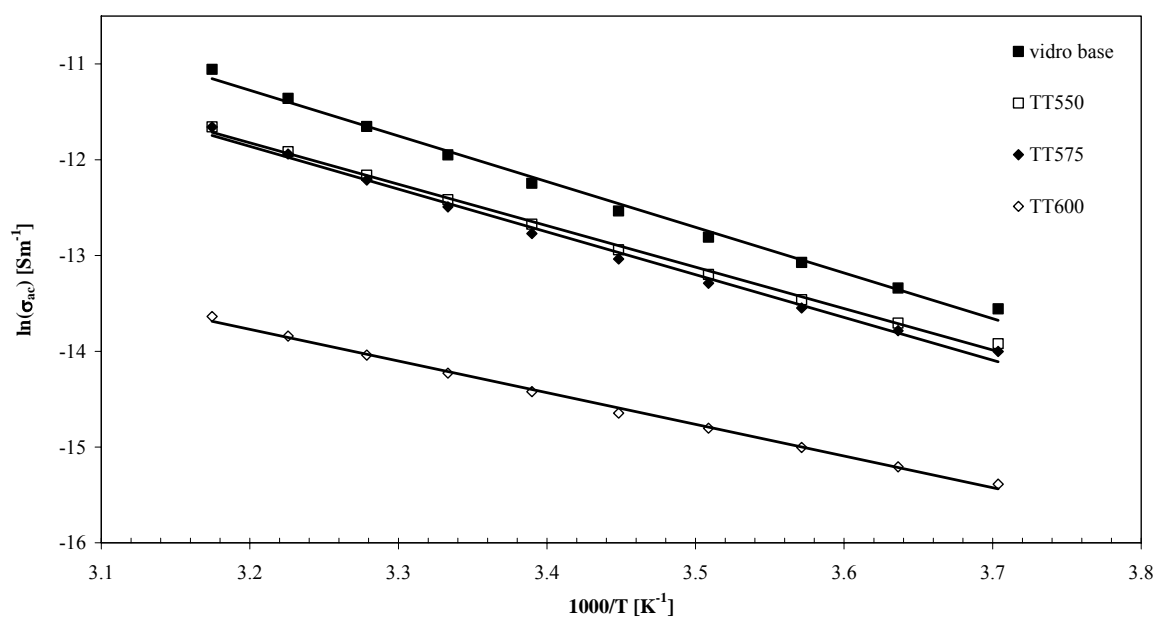


Figura 3.2.70. Dependência da σ_{ac} , à frequência de 1kHz, com a temperatura para as amostras 34Si: vidro base; TT550, TT575 e TT600.

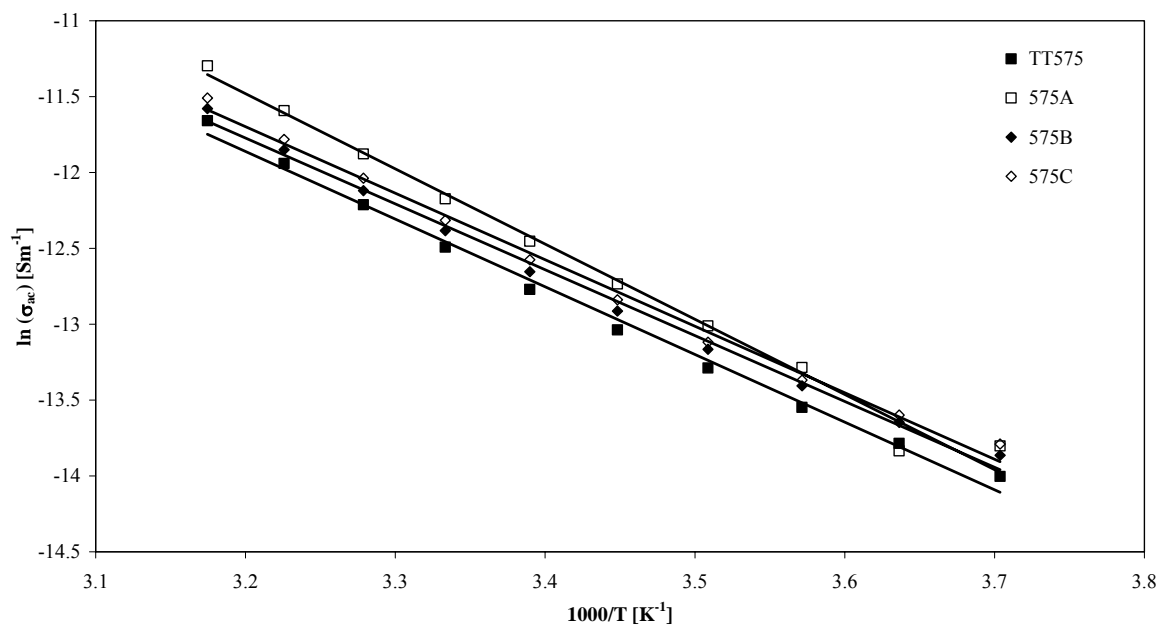


Figura 3.2.71. Dependência da σ_{ac} , à frequência de 1kHz, com a temperatura para as amostras 34Si: TT575, 575A, 575B e 575C.

Tabela 3.2.14 Condutividade dc (σ_{dc}) a 300 K, energia de activação dc ($E_{a(dc)}$), condutividade ac (σ_{ac}), a 1 kHz e 300 K, e energia de activação ac ($E_{a(ac)}$).

Amostra	σ_{dc} ($\times 10^{-8}$) [Sm ⁻¹] (300 K)	$E_{a(dc)}$ [kJ/mol]	σ_{ac} ($\times 10^{-7}$) [Sm ⁻¹] (300 K; 1kHz)	$E_{a(ac)}$ [kJ/mol]
<i>Vidro-base</i>	37,50 ± 0,04	53,10 ± 0,59	64,60 ± 1,56	39,64±1,13
550	11,61 ± 0,01	49,24 ± 1,11	40,51 ± 1,27	35,99±0,69
575	7,08 ± 0,77	57,05 ± 1,38	37,62 ± 1,37	37,10±1,02
600	0,179 ± 0,002	51,00 ± 3,34	6,62 ± 0,19	27,48±0,53
575A	1,00 ± 0,01	58,39 ± 2,38	51,60 ± 1,59	41,22±1,51
575B	2,22 ± 0,03	61,95 ± 1,96	41,91 ± 1,77	36,10±0,94
575C	0,0032±0,0004	51,69 ± 2,11	44,90 ± 1,14	36,45±1,00

A figura 3.2.72 mostra o espectro de Z'' em função de Z' , à temperatura ambiente (300K) para todas as amostras e no intervalo de frequência entre 10⁻²Hz e 10⁶Hz. Uma caracterização quantitativa do espectro de Z^* , foi realizada usando o processo CNLLS (secção 2.3.3) associado a um modelo de circuito eléctrico equivalente constituído por uma resistência (R) em paralelo com um elemento CPE (secção 2.3.2.1). O resultado deste ajuste encontra-se representado nas figuras 3.2.72 a 3.2.79 pelas linhas. Na tabela 3.2.15 encontram-se os valores de R, Y_0 e n, que representam os parâmetros do circuito eléctrico equivalente assim como os valores para o tempo médio de relaxação (τ_z), do condensador C_{CPE} , da permitividade dieléctrica (ϵ^* , calculada conforme descrito na secção 2.3.2) e das perdas dieléctricas às várias temperaturas de medição.

Da análise da figura 3.2.72 verifica-se que a amostra tratada à temperatura de 600°C (TT600) não apresenta um espectro semelhante ao das restantes amostras, isto é, um semi-arco. Observa-se também que, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, o valor do parâmetro R aumenta (tabela 3.2.15). Nas amostras tratadas termoelectricamente à temperatura de 575°C verifica-se que a amostra 575B apresenta o maior valor de R. O parâmetro Y_0 apresenta um máximo para a amostra TT575, diminuindo nas amostras tratadas termoelectricamente com o aumento da amplitude do campo eléctrico aplicado. O parâmetro n apresenta pequenas flutuações (0.79 - 0.84), com as condições de tratamento

térmico e termoeléctrico. Verifica-se ainda que o valor de C_{CPE} diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico e aumenta com o aumento da amplitude do campo eléctrico aplicado. Nas amostras tratadas sem campo eléctrico aplicado regista-se, para a temperatura de 300K, um máximo do tempo de relaxação (τ_Z) para a amostra TT575. O mesmo comportamento ocorre na série tratada termoelectricamente, para a amostra 575B.

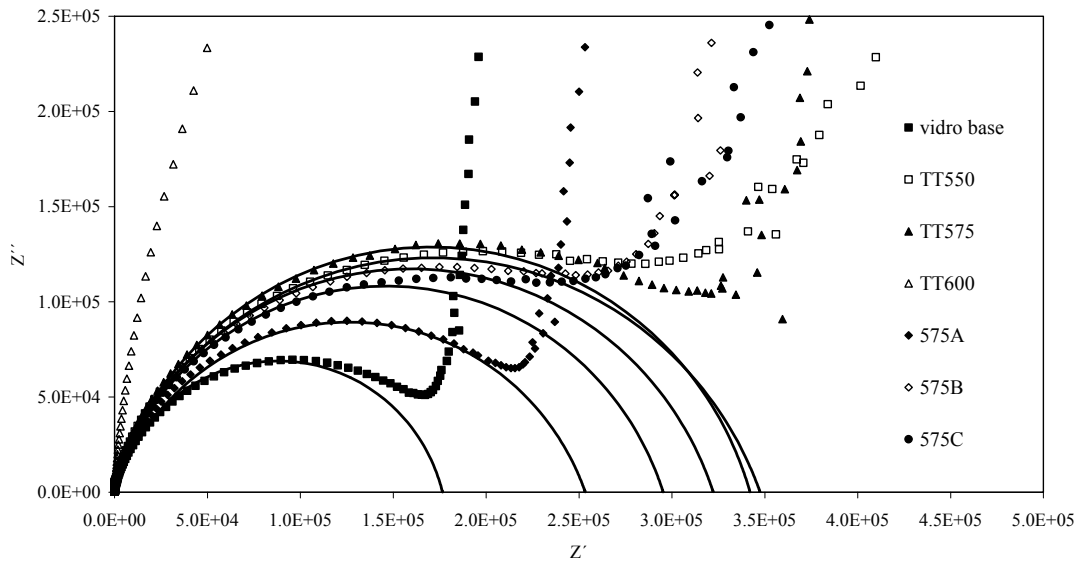


Figura 3.2.72. Espectro de Z'' versus Z' para as várias amostras 34Si, medidas a 300K.

As figuras 3.2.73 a 3.2.79 apresentam os espectros de Z' versus Z'' , para todas as amostras, nas várias temperaturas de medição, com a excepção da figura 3.2.76 referente à amostra TT600 que representa a dependência da componente complexa da impedância (Z'') com a frequência.

Em todas as amostras, com o aumento da temperatura de medição, verifica-se que o parâmetro R diminui, o parâmetro Y_0 aumenta e o parâmetro n permanece aproximadamente constante (tabela 3.2.15). O valor de C_{CPE} apresenta-se praticamente constante e o valor de τ_Z diminui, com o aumento da temperatura de medição para todas as amostras.

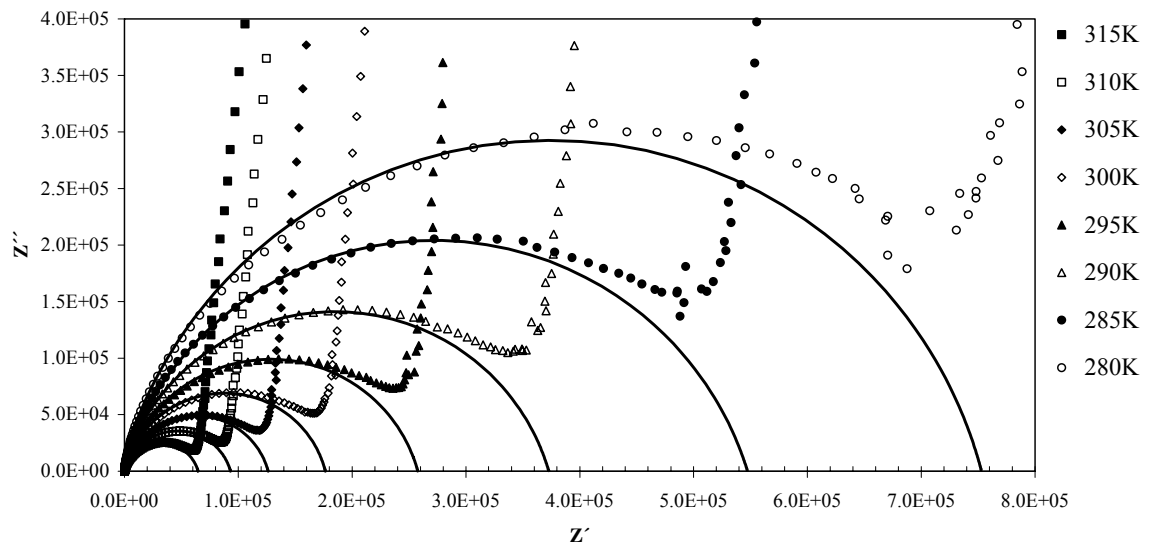


Figura 3.2.73. Dependência com a temperatura do espectro Z'' versus Z' para a amostra vidro base (composição 34Si).

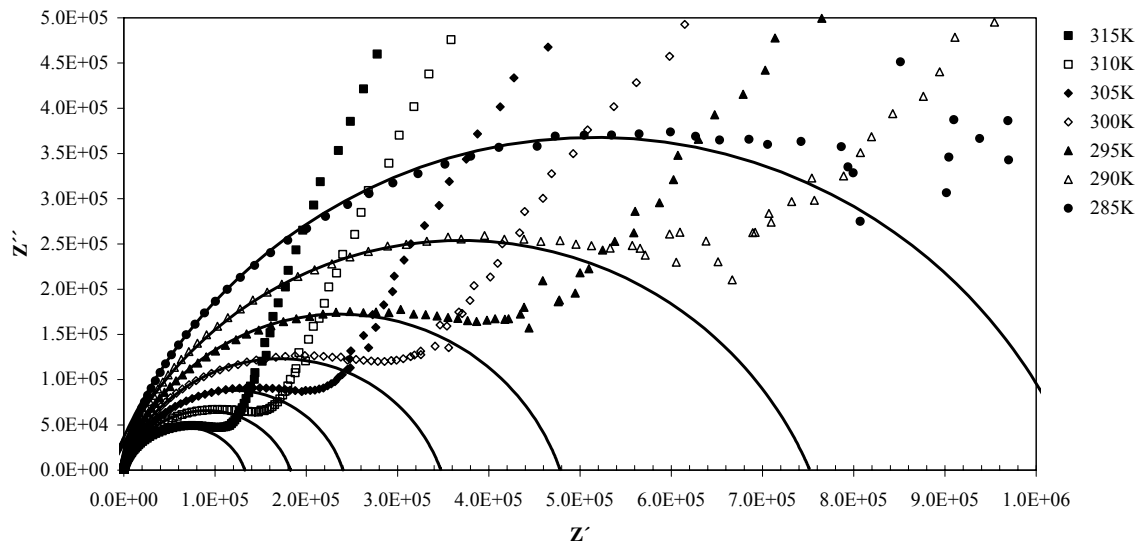


Figura 3.2.74. Dependência com a temperatura do espectro Z'' versus Z' para a amostra 34Si TT550.

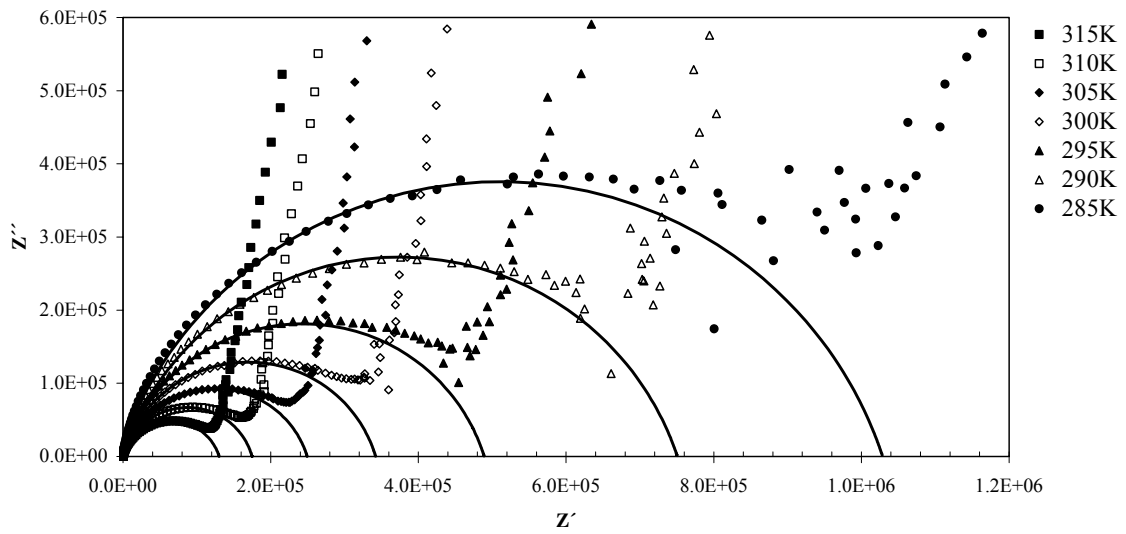


Figura 3.2.75. Dependência com a temperatura do espectro Z'' versus Z' para a amostra 34Si TT575.

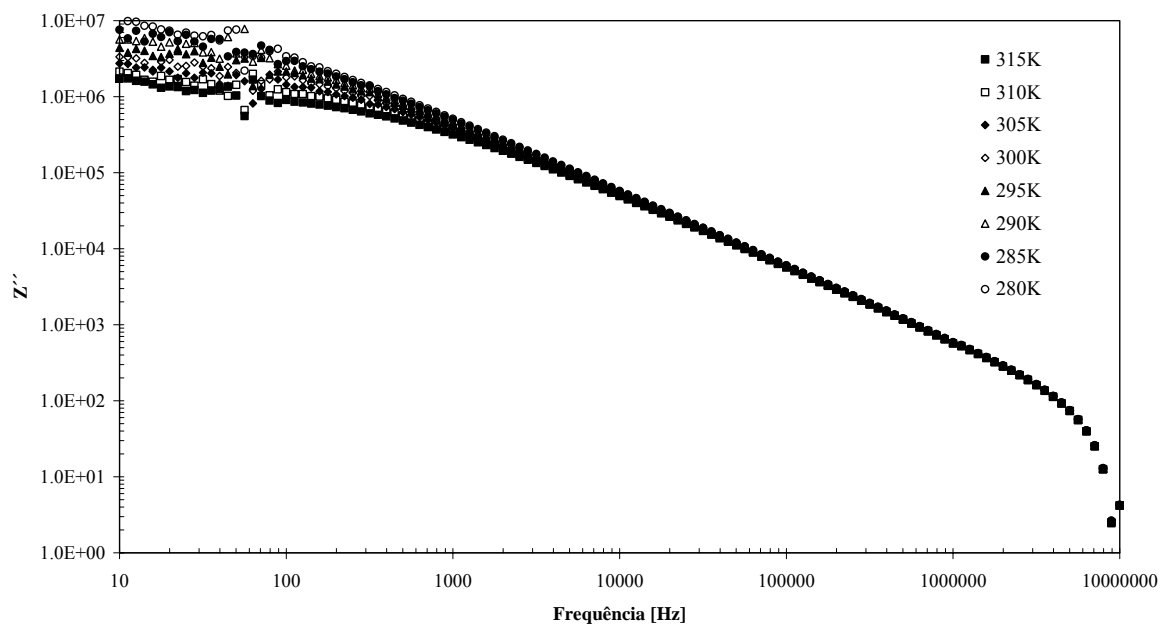


Figura 3.2.76. Dependência com a frequência do Z'' (escalas logarítmicas), para várias temperaturas de medição, da amostra 34Si TT600.

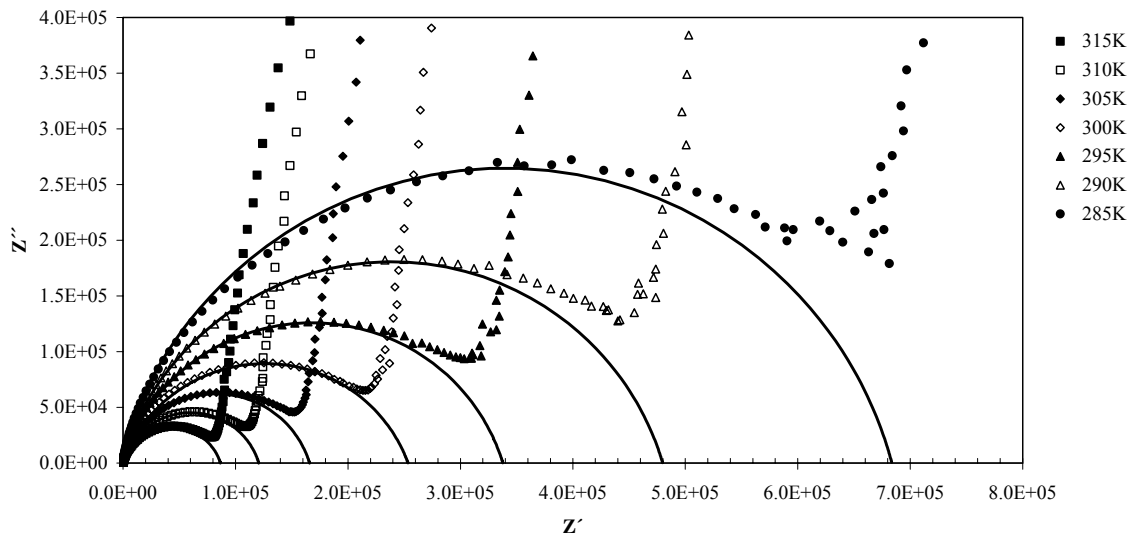


Figura 3.2.77. Dependência com a temperatura do espectro Z'' versus Z' para a amostra 575A (composição 34Si).

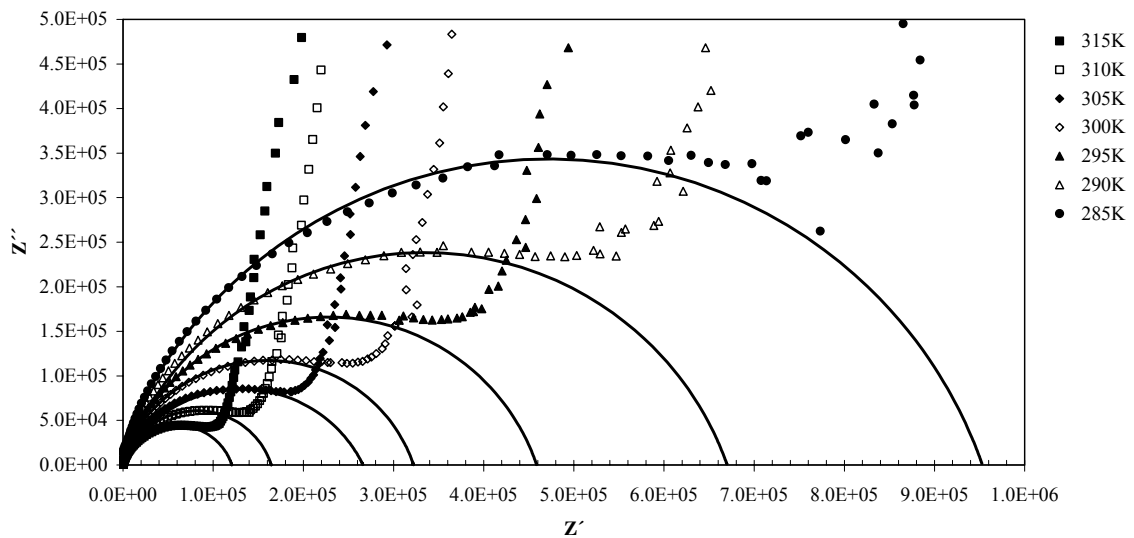


Figura 3.2.78. Dependência com a temperatura do espectro Z'' versus Z' para a amostra 575B (composição 34Si).

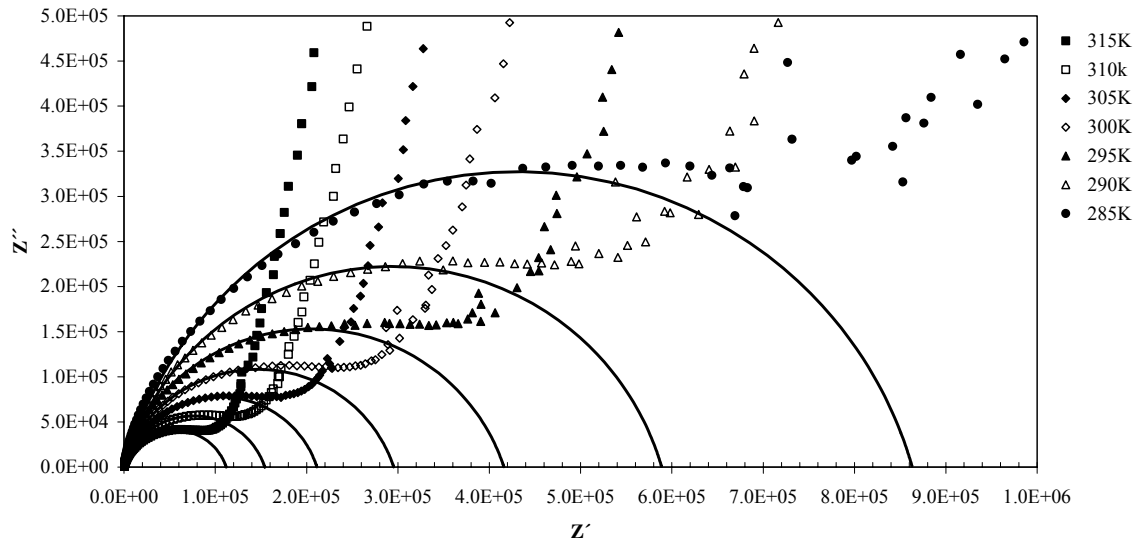


Figura 3.2.79. Dependência com a temperatura do espectro Z'' versus Z' para a amostra 575C (composição 34Si).

Tabela 3.2.15(a) Parâmetros do circuito eléctrico equivalente (R , Y_0 e n), tempo de relaxação (τ_z), condensador C_{CPE} , permitividade dieléctrica (ϵ^*) e as perdas dieléctricas ($\tan \delta$), para todas as amostras, a várias temperaturas de medição.

Amostra	Temp. (K)	R ($\times 10^5$) [Ω]	Y_0 ($\times 10^{-8}$) [$\Omega^{-1}m^{-2}s^n$]	n	τ_z ($\times 10^{-4}$) [s]	C_{CPE} ($\times 10^{-9}$) [F]	ϵ'	ϵ''	$\tan \delta$
Vidro-base	315	0,65	1,45	0,83	0,36	2,47	97,98	283,83	2,90
	310	0,93	1,36	0,83	0,51	2,46	84,71	209,53	2,47
	305	1,27	1,23	0,84	0,71	2,52	75,84	156,18	2,06
	300	1,77	1,12	0,84	0,99	2,57	69,00	116,11	1,68
	295	2,58	1,11	0,83	1,41	2,43	63,30	86,34	1,36
	290	3,75	1,25	0,82	2,32	2,68	58,36	64,72	1,11
	285	5,51	1,24	0,81	3,42	2,64	54,08	49,20	0,91
	280	7,57	1,06	0,84	5,08	3,03	50,14	37,82	0,75
275	11,51	0,98	0,82	6,77	2,57	46,59	28,94	0,62	
550	315	1,33	1,86	0,79	0,81	2,48	84,15	155,55	1,85
	310	1,84	1,75	0,79	1,12	2,45	74,63	120,30	1,61
	305	2,42	1,57	0,80	1,53	2,64	67,18	93,98	1,40
	300	3,52	1,66	0,78	2,13	2,38	60,95	72,79	1,19
	295	4,83	1,39	0,79	2,83	2,36	55,79	56,34	1,01
	290	7,66	1,72	0,75	4,79	2,27	51,19	43,15	0,84
	285	10,60	1,42	0,77	6,92	2,52	47,19	33,38	0,71
	280	15,21	1,11	0,79	8,84	2,34	43,67	25,61	0,59
275							40,76	20,08	0,49

Tabela 3.2.15(b) Continuação da tabela 3.2.15(a)

Amostra	Temp. (K)	R ($\times 10^5$) [Ω]	Y ₀ ($\times 10^{-8}$) [$\Omega^{-1}m^{-2}s^n$]	n	τ_z ($\times 10^{-4}$) [s]	C _{CPE} ($\times 10^{-9}$) [F]	ϵ'	ϵ''	tan δ
575	315	1,31	1,36	0,81	0,64	2,07	38,26	81,80	2,14
	310	1,75	1,18	0,83	0,94	2,40	34,26	61,69	1,80
	305	2,50	1,26	0,81	1,34	2,28	31,12	47,02	1,51
	300	3,44	1,13	0,82	1,82	2,29	28,47	35,54	1,25
	295	4,91	1,07	0,81	2,46	2,12	25,97	26,89	1,04
	290	7,53	1,20	0,80	4,38	2,40	23,92	20,61	0,86
	285	10,41	1,03	0,80	5,45	2,17	22,22	16,01	0,72
	280	15,51	1,02	0,79	8,33	2,17	20,59	12,36	0,60
	275						19,31	9,75	0,51
600	315						46,71	21,49	0,46
	310						44,14	17,54	0,40
	305						41,84	14,36	0,34
	300						39,89	11,90	0,30
	295						38,27	9,81	0,26
	290						36,84	7,84	0,21
	285						35,31	6,70	0,19
	280						34,25	5,48	0,16
	275						33,25	4,47	0,13
575A	315	0,87	1,52	0,81	0,45	2,21	84,20	223,28	2,65
	310	1,21	1,37	0,82	0,63	2,23	74,90	166,18	2,22
	305	1,67	1,32	0,82	0,89	2,29	68,22	124,88	1,83
	300	2,54	1,56	0,78	1,34	2,09	62,52	92,87	1,49
	295	3,39	1,23	0,81	1,89	2,38	57,75	70,19	1,22
	290	4,82	1,08	0,82	2,58	2,31	53,37	53,00	0,99
	285	6,88	0,93	0,84	3,79	2,47	49,39	40,20	0,81
	280	10,50	0,96	0,82	5,68	2,33	45,72	30,56	0,67
	275						49,31	17,64	0,36
575B	315	1,21	1,61	0,80	0,67	2,32	85,79	168,35	1,96
	310	1,65	1,49	0,81	0,94	2,40	74,83	128,28	1,71
	305	2,70	2,67	0,72	1,64	2,06	66,59	97,97	1,47
	300	3,26	1,46	0,79	1,91	2,39	60,31	75,26	1,25
	295	4,62	1,34	0,79	2,63	2,32	54,91	57,42	1,05
	290	6,72	1,35	0,79	4,04	2,41	50,48	44,35	0,88
	285	9,63	1,19	0,79	5,55	2,32	46,70	34,45	0,74
	280						43,38	27,06	0,62
	275						40,48	21,28	0,53
575C	315	1,13	1,85	0,80	0,71	2,61	30,23	46,24	1,53
	310	1,56	1,73	0,80	0,99	2,65	28,62	38,40	1,34
	305	2,13	1,61	0,80	1,38	2,70	26,66	30,70	1,15
	300	2,98	1,44	0,80	1,75	2,43	24,80	23,93	0,96
	295	4,21	1,43	0,80	2,67	2,63	22,96	18,60	0,81
	290	5,89	1,14	0,82	3,63	2,69	18,69	8,92	0,48
	285	8,64	0,98	0,83	4,94	2,51	18,32	8,25	0,45
	280						18,32	8,25	0,45
	275						18,32	8,25	0,45

A amostra TT600 apresenta um comportamento dieléctrico (fig. 3.2.76) semelhante ao observado nas amostras da composição 44Si, tratadas a 600 e 650°C (secção 3.2.3.3). Assim, a dependência de Z'' em função da frequência, em escalas logarítmicas, é uma dependência aproximadamente linear podendo por isso, ser ajustada pelo modelo de Curie-Von Schweidler (eq. 3.2.1, secção 3.2.3.3). A tabela 3.4.3 resume os resultados do ajuste (parâmetros k e n [jon83;cos95]).

Da análise dos valores da tabela 3.2.15 regista-se a diminuição, com o aumento da temperatura de medição, dos parâmetros de ajuste.

Tabela 3.2.16 Parâmetro k e n da amostra TT600, para as várias temperaturas de medição.

Temperatura [K]	k ($\times 10^8$)	n
315	2,340	0,9263
310	2,717	0,9379
305	3,084	0,9475
300	3,446	0,9560
295	3,781	0,9630
290	4,108	0,9692
285	4,416	0,9745
280	4,702	0,9792
275	4,948	0,9829
270	5,162	0,9860

Relativamente ao valor da constante dieléctrica (ϵ') verifica-se (tabela 3.2.15) que com o aumento da temperatura de medição ϵ' aumenta. O mesmo comportamento é observado para as perdas dieléctricas ($\tan\delta$). Na tabela 3.2.16 encontram-se os valores da permitividade dieléctrica e das perdas dieléctricas ($\tan \delta$), apenas para a temperatura de 300K, com as respectivas incertezas. O aumento da temperatura de tratamento térmico induz uma diminuição do valor de ϵ' . Nas amostras TTE verifica-se que ϵ' varia entre ~ 60 , na amostra 575B, e ~ 65 observado na amostra 575C. A amostra 575A apresenta um valor intermédio. Contudo, qualquer um destes valores é superior ao da amostra TT575 (~ 54).

Tabela 3.2.17 Parte real e imaginária da permitividade dielétrica e as perdas dielétricas, medidas a 1kHz e a 300K com a respectiva incerteza.

Amostra	ϵ'	ϵ''	$\tan\delta$
Vidro-base	$69,00 \pm 1,66$	$116,11 \pm 2,80$	$1,68 \pm 0,06$
550	$60,95 \pm 1,91$	$72,79 \pm 2,28$	$1,19 \pm 0,05$
575	$54,10 \pm 1,97$	$67,55 \pm 2,46$	$1,25 \pm 0,06$
600	$39,89 \pm 1,17$	$11,90 \pm 0,35$	$0,30 \pm 0,01$
575A	$62,52 \pm 1,92$	$92,87 \pm 2,85$	$1,49 \pm 0,06$
575B	$60,31 \pm 2,56$	$75,26 \pm 3,19$	$1,25 \pm 0,07$
575C	$65,56 \pm 1,67$	$80,66 \pm 2,05$	$1,23 \pm 0,04$

Nas figuras 3.2.80 a 3.2.83 encontram-se os espectros de TSDC das amostras vidro base, TT550, TT575 e TT600, respectivamente. Todas as amostras foram polarizadas à temperatura de 350 K, durante 10 minutos, com um campo eléctrico de 100 kV/m. Em todos os espectros apresenta-se o ajuste teórico associado a cada pico de corrente (linhas), com base no processo descrito na secção 2.3.3.

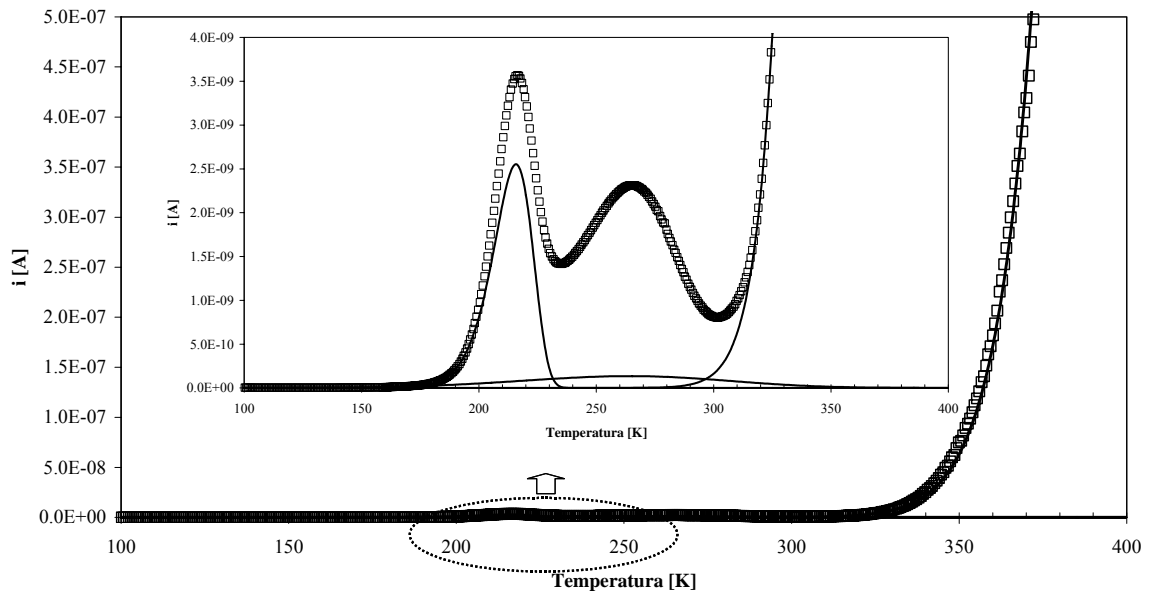


Figura 3.2.80. Corrente de despolarização em função da temperatura, para a amostra vidro base (composição 34Si).

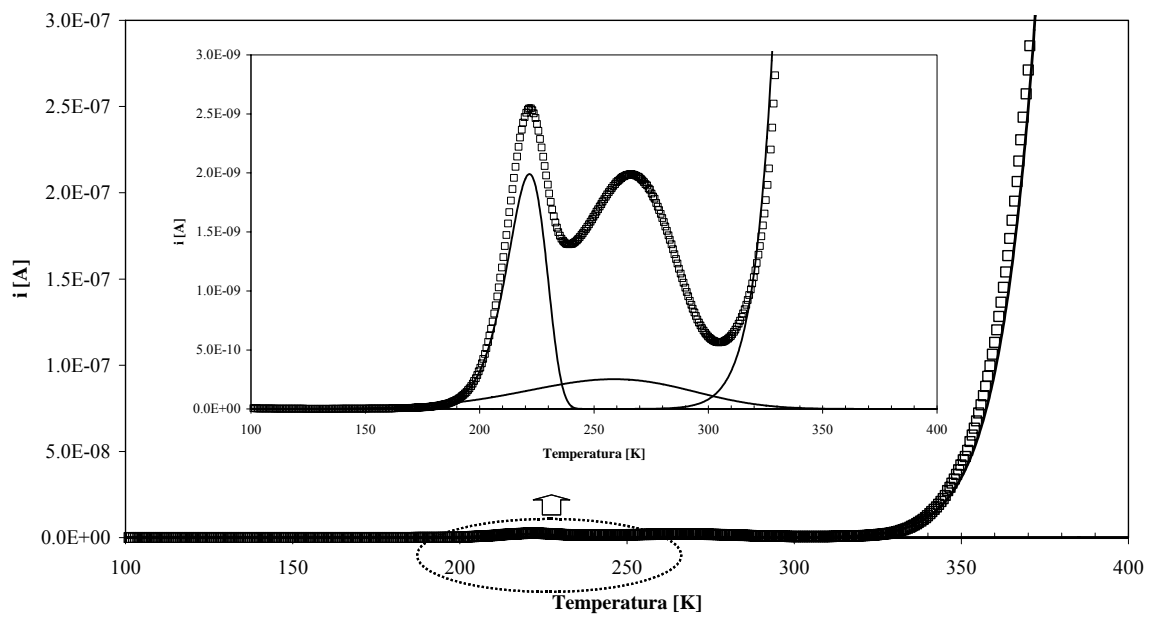


Figura 3.2.81. Corrente de despolarização em função da temperatura, para a amostra ^{34}Si tratada a 550°C (TT550).

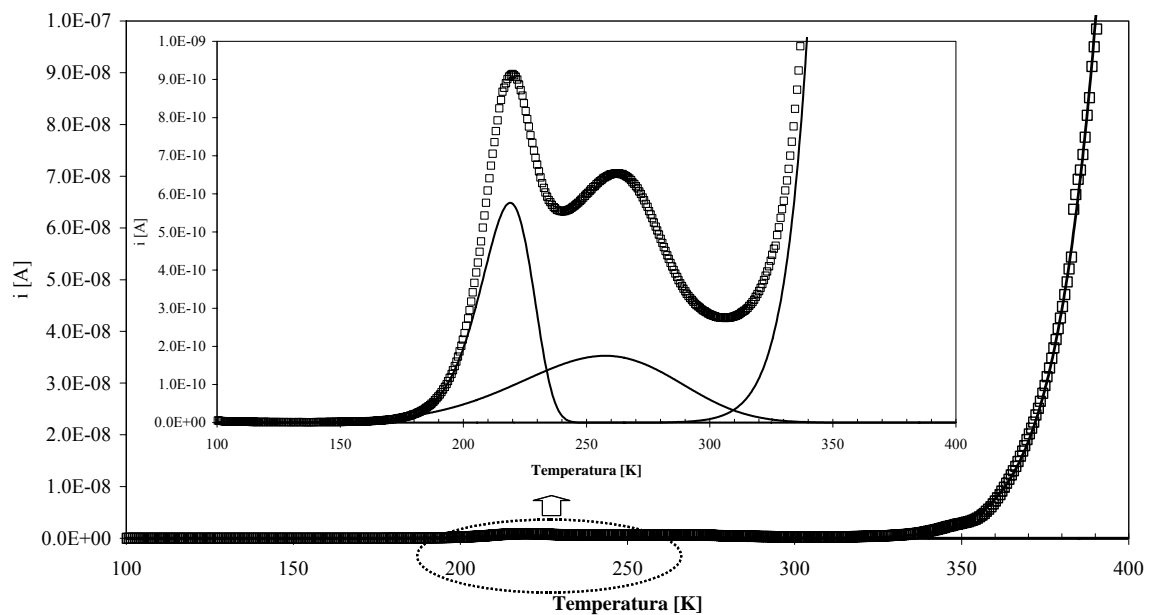


Figura 3.2.82. Corrente de despolarização em função da temperatura, para a amostra ^{34}Si tratada a 575°C (TT575).

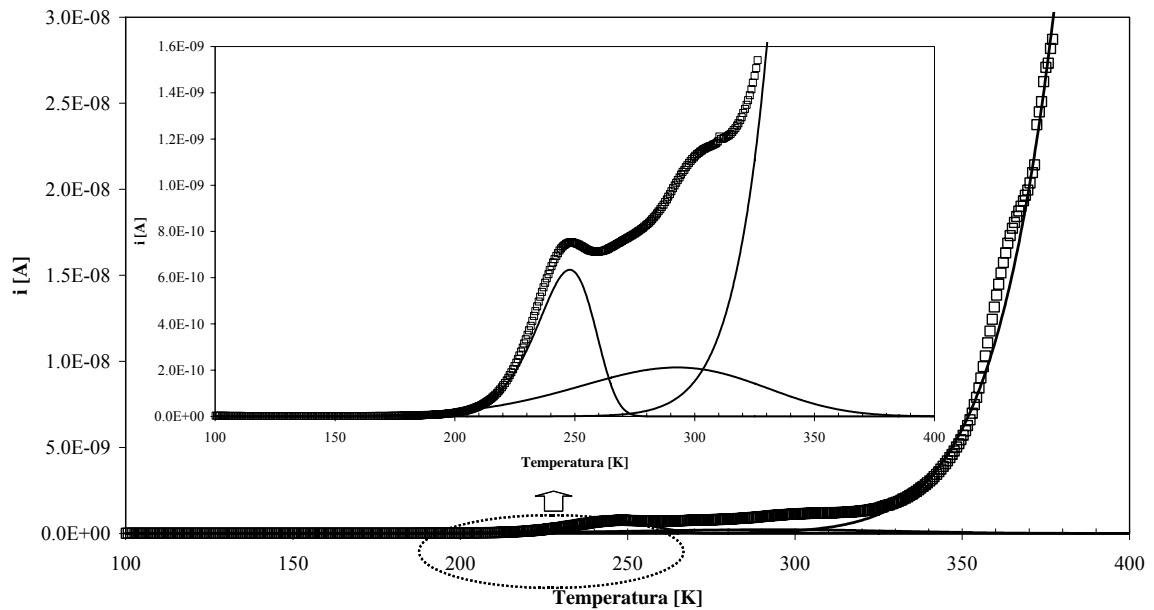


Figura 3.2.83. Corrente de despolarização em função da temperatura, para a amostra 34Si tratada a 600°C (TT600).

Das figuras anteriores verifica-se que todas as amostras apresentam 2 picos de corrente de despolarização termicamente estimulada, um a temperaturas inferiores a 240 K (P_1) e o segundo para temperaturas superiores a 265 K (P_2). As características destes picos encontram-se nas tabelas 3.2.18 e 3.2.19. Após o segundo pico de despolarização (P_2) observa-se um aumento da corrente, com o aumento da temperatura, sendo este comportamento ajustado através de uma equação de Arrhenius, cujas características se encontram na Tabela 3.2.19.

Em ambos os picos de corrente de despolarização verifica-se que, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, o valor da temperatura dos picos de corrente (T_{P1} e T_{P2}) aumenta com a exceção da amostra TT575 que apresenta valores de temperatura de pico ligeiramente inferiores ao da amostra TT550 (tabelas 3.2.18 e 3.2.19). Para o pico P_1 , o valor da corrente (i_{P1}), diminui da amostra vidro base para a amostra TT600. A corrente do pico P_2 (i_{P2}) diminui com o aumento da temperatura de tratamento, com a exceção da

amostra TT600 que apresenta um i_{P_2} superior ao da amostra TT575 (tabelas 3.2.18 e 3.2.19).

A energia de activação (E_a), para cada um dos picos de corrente foi calculada da forma descrita na secção 2.3.3. Observa-se, no pico de baixas temperaturas (P_1), uma diminuição da $E_{a(P_1)}$ (tabela 3.2.17) da amostra TT550 para a amostra TT575, aumentando para a TT600. Na zona de altas temperaturas, onde aparece o segundo pico de corrente (P_2 – tabela 3.2.19), o aumento da temperatura de tratamento térmico induz um aumento da $E_{a(P_2)}$.

O tempo de relaxação (τ – secção 2.3.3), associado ao pico de corrente de baixa temperatura (P_1) aumenta, com o aumento da temperatura de tratamento térmico (tabela 3.4.5). Para o pico de altas temperaturas (P_2) o tempo de relaxação (τ) associado diminui da amostra vidro base para a TT575, aumentando para a TT600.

De salientar que a energia de activação do processo de alta temperatura (tabela 3.4.7) é superior a qualquer outra. O valor de $E_{a(P_1)}$ é sempre superior à energia associada ao P_2 (tabelas 3.2.18 e 3.2.19). Relativamente ao tempo de relaxação (τ), verifica-se que $\tau(P_2) > \tau(P_1)$.

Tabela 3.2.18. Temperatura de pico (T_p), corrente de pico ($i(T_p)$), energia de activação (E_a), parâmetro pré-exponencial (τ_0) e o respectivo tempo de relaxação (τ), calculado na temperatura do pico de baixas temperaturas (P_1).

Amostra	T_{P_1} (K)	$i(T_{P_1}) \times 10^{-10}$ (A)	E_a [kJ/mol]	$\tau_0 (P_1) (\times 10^2)$ [s]	$\tau (P_1) (\times 10^3)$ [s]
<i>Vidro base</i>	216,4	15,76	44,617 ± 0,39	1,09 ± 0,02	1,31
<i>TT550</i>	222,4	10,27	45,826 ± 0,39	1,13 ± 0,03	1,34
<i>TT575</i>	220	3,86	35,807 ± 0,29	2,38 ± 0,04	1,68
<i>TT600</i>	249	3,79	40,56 ± 0,30	2,69 ± 0,04	1,91

Tabela 3.2.19. Temperatura de pico (T_p), corrente de pico ($i_{(T_p)}$), energia de activação (E_a), parâmetro pré-exponencial (τ_0) e o respectivo tempo de relaxação (τ), calculado na temperatura onde ocorre o pico de altas temperaturas (P_2).

Amostra	T_{P_2} (K)	$i(T_{P_2}) \times 10^{-10}$ (A)	E_a [kJ/mol]	$\tau_0 (P_2) (x10^3)$ [s]	$\tau (P_2) (x10^3)$ [s]
<i>Vidro base</i>	264,5	10,21	10,94 ± 0,15	4,85 ± 0,04	7,97
<i>TT550</i>	268	8,02	13,22 ± 0,39	3,74 ± 0,04	6,77
<i>TT575</i>	265	2,76	14,97 ± 0,10	2,97 ± 0,03	5,85
<i>TT600</i>	302,3	5,77	15,96 ± 0,29	3,78 ± 0,03	7,14

Tabela 3.2.20. Parâmetros da equação de Arrhenius de ajuste à zona de medição de altas temperaturas. $\ln(A)$ representa o logaritmo do factor pré-exponencial e E_a a energia de activação.

Amostra	$\ln(A)$ [A]	E_a [kJ/mol]
<i>Vidro base</i>	19,281	104,13 ± 0,48
<i>TT550</i>	14,747	100,13 ± 0,77
<i>TT575</i>	19,161	105,74 ± 0,76
<i>TT600</i>	3,2142	64,419 ± 0,67

3.2.5. Análise dos resultados

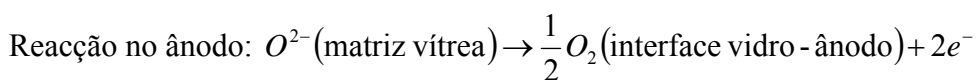
O resultado da análise térmica diferencial (ATD) aos vidros base das composições 60Si, 44Si e 34Si revelou a presença de efeitos exotérmicos e endotérmicos. Na composição 34Si verificou-se a presença de dois picos exotérmicos centrados aos 645 e 945°C. O efeito centrado a 645°C desloca-se para temperaturas superiores nas amostras base das composições 44Si (670°C – fig. 3.2.2) e 60Si (710°C – fig. 3.2.1). Este efeito exotérmico é atribuído, de acordo com os resultados de DRX (figs. 3.2.6; 3.2.31; 3.2.58) à formação da fase de LiNbO_3 e o deslocamento para temperaturas superiores deverá ser associado ao progressivo aumento da quantidade molar de SiO_2 . Na composição 34Si observou-se um segundo efeito exotérmico, a 945°C (fig. 3.2.3), atribuído, também de acordo com os resultados de DRX, à formação da fase de SiO_2 (cristobalite – fig.3.2.58). A detecção da formação desta fase na composição 34Si, não detectada nas composições 44Si e 60Si, pode estar relacionada com a razão molar entre $[\text{Li}]/[\text{Nb}]$. Na composição 34Si esta razão é igual a 1 o que sugere que após a formação da fase de LiNbO_3 , a quantidade de iões lítio e nióbio livres é mínima ou nula. Nas composições 44Si e 60Si esta razão é sempre >1 . Assim, na condição extrema de todo o nióbio inserido seja incorporado na estrutura cristalina do LiNbO_3 alguns iões lítio irão permanecer nos vazios estruturais da rede o que, em nossa opinião, será o factor responsável pela não formação da fase de cristobalite. Os resultados de ATD serviram de base para os tratamentos térmicos efectuados, com e sem campo eléctrico externo aplicado.

O vidro base da composição 60Si transparente e de coloração amarela passa a translúcido com o tratamento térmico a 650°C e a opaco a 700°C (fig. 3.2.4). Nos vidros de composição 44Si e 34Si o tratamento a temperaturas superiores a 600°C torna-os opacos (figs. 3.2.24; 3.2.56). O aspecto translúcido (e opaco) é uma característica que pode indicar a presença de partículas dispersas na matriz vítrea. Contudo, é importante salientar que um vidro opticamente transparente pode já conter partículas dispersas na matriz vítrea. Segundo Todorovic e colaboradores [tod97; kim96], um vidro cerâmico é transparente quando: i) as partículas dispersas na matriz apresentam um tamanho mínimo tal que a dispersão da luz visível, nas fronteiras partícula-matriz, seja mínima; ii) a diferença entre o valor do índice de refração das partículas e da matriz vítrea for próximo. Este último caso é visível nos vidros de silicato transparentes, contendo partículas de $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, cujo índice de refração ($n \sim 1.5$ [fuss03;yag03]) é muito próximo do índice da SiO_2 vítrea ($n \sim 1.4$

[nav91]). Assim, sabendo que o DRX da amostra 60Si, TT650, revelou a presença das fases cristalinas de LiNbO_3 e $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (fig. 3.2.4), torna-se por isso razoável admitir que o aspecto translúcido observado nestas amostras está relacionado com a presença de cristalites de LiNbO_3 , que se caracterizam por possuir um índice de refração de ~ 2.2 [abo89], bastante afastado do da SiO_2 (~ 1.4). O difractograma de DRX da amostra 60Si - TT650 (fig. 3.2.4) mostra que o número e a intensidade dos picos indexados à fase de LiNbO_3 são superiores aos relacionados com a fase $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Este facto sugere a possível presença de uma maior quantidade de partículas, dispersas pela matriz vítrea, de LiNbO_3 do que de $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. No entanto, na amostra 60Si tratada a 600°C que se apresenta opticamente transparente, foram observadas partículas por MEV com um tamanho médio de $1\mu\text{m}$, aproximadamente (fig. 3.2.14), mas não detectadas por DRX (figura 3.2.4). Este fenómeno pode indicar que as partículas observadas possuem uma cristalinidade incipiente ou são de natureza amorfa. O mesmo fenómeno foi observado nas amostras da composição 44Si tratadas a 575°C (figs. 3.2.29; 3.2.32). Nos vidros das composições 44Si e 34Si, tratados a temperaturas superiores a 600°C , o aspecto opaco é atribuído à presença da fase cristalina de LiNbO_3 , detectada por DRX (figs. 3.2.31; 3.2.58). Contudo, salienta-se que nestas duas composições o tratamento térmico a 700°C favorece a formação de uma segunda fase cristalina ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$).

As amostras da composição 60Si tratadas termoelectricamente, à temperatura de 600°C (amostras 600B e 600C), apresentam-se translúcidas e com uma película opaca, de cor branca, na superfície da amostra que esteve em contacto com o eléctrodo positivo (fig. 3.2.5). Analisando os difractogramas de DRX destas amostras (fig. 3.2.7), verifica-se a presença das fases cristalinas de LiNbO_3 e $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ o que indica que a aplicação de um campo eléctrico promove uma cristalização localizada e a temperaturas mais baixas. Verificou-se que o aumento da amplitude do campo eléctrico aplicado promove um aumento no tamanho das partículas (fig. 3.2.15). Avaliando o parâmetro amplitude de campo eléctrico externo aplicado verifica-se que, para uma determinada temperatura de tratamento, existe um valor de amplitude crítica. Ultrapassando este valor de amplitude crítica verifica-se um aumento na corrente eléctrica que flui no vidro dando origem à formação de regiões escuras (fig. 3.2.5). A formação destas zonas, de acordo com os estudos de Kusz [kus03] e de Zeng [zen97], pode ser explicada através de uma reacção de oxidação-redução, activada pelo campo eléctrico, entre o vidro e os eléctrodos. Kusz

[kus03] refere, com base no estudo da condução iónica em vidros de silicato, que o aparecimento de regiões escuras indica a existência de um mecanismo de condução do ião oxigénio durante o tratamento o que vem de acordo com a sugestão apresentada por Zeng e colaboradores [zen97]. Assim, a principal reacção de oxidação-redução pode ser descrita pelas seguintes equações:



Com base na análise das equações anteriores pode ser sugerido, tendo em consideração este sistema vítreo, a possibilidade de redução do ião Nb(V) a um estado de oxidação inferior (análogo ao que ocorre com o lítio). Contudo, e de acordo com os estudos apresentados por Zeng [zeng97] sobre o vidro de composição 50SiO₂-25Li₂O-25Nb₂O₅ (% mole) esta possibilidade é pouco provável. Comprovaram, através de estudos electro-químicos, a ocorrência da reacção esquematizada pelas equações anteriores [zen97;ger99].

Nas amostras de composição 44Si a aplicação de um campo eléctrico durante o tratamento térmico à temperatura de 575°C torna a amostra, inicialmente transparente em opaca, o que não ocorre no tratamento térmico a 575°C sem campo eléctrico aplicado. Estes resultados macroscópicos sugerem, de acordo com o já verificado para a composição 60Si, que a presença de um campo eléctrico externo durante o tratamento térmico favorece a cristalização a temperaturas mais baixas. O espectro de DRX das amostras TTE a 575°C (fig. 3.2.32) vêm confirmar esta hipótese, pela detecção da fase cristalina de LiNbO₃. Nas amostras TTE à temperatura de 600°C (600A e 600B) verifica-se a presença da fase de LiNbO₃ mas também das fases de Li₂Si₂O₅ e Nb₂O₅ (fig. 3.2.33). Contudo, a amplitude do campo eléctrico externo é um importante factor, pois a aplicação de campos com amplitudes elevadas (> 100 kV/m) resulta na formação de regiões escuras (fig. 3.2.30) como também verificado para a composição 60Si. Este fenómeno, também verificado em amostras da composição 60Si. A detecção por DRX da fase de Li₂PtO₃ na placa de platina que constitui o eléctrodo negativo indica que a aplicação de campos eléctricos de elevada amplitude pode até promover a saída de iões livres na matriz.

Analisando as amostras da composição 44Si TTE (575A e 575B), verifica-se que o aumento da amplitude do campo eléctrico externo promove um aumento do tamanho das partículas (fig. 3.2.38). As superfícies da amostra 575A apresentam aspectos macroscópicos diferentes, isto é, a superfície que esteve em contacto com o eléctrodo positivo apresenta uma coloração branca o que não ocorre na superfície oposta. Contudo, os resultados de DRX e de Raman não revelaram diferenças significativas entre as duas superfícies e a microscopia electrónica de varrimento apenas revelou a presença de um maior número de partículas na superfície onde se verifica a existência de uma capa branca quando comparada com a superfície oposta.

Ao contrário do que ocorreu nas composições 44Si e 60Si, a aplicação de um campo de 500 kV/m durante o TT a amostras de composição 34Si não deu origem ao aparecimento de zonas de cor escura. Pensamos que uma possível justificação para a não observação destas zonas se deve ao facto de nesta composição a relação $[Li]/[Nb]=1$ e que com a formação da fase de $LiNbO_3$, diminuirá o número de iões lítio livres na rede inibindo (ou limitando) a reacção de oxidação-redução responsável pelo aparecimento dessas regiões. Nas composições 44Si e 60Si a razão $[Li]/[Nb]>1$, o que conduz, no caso extremo de todo o nióbio se encontrar estruturalmente inserido na fase cristalina de $LiNbO_3$, à existência de iões lítio livres contribuindo para a reacção que leva ao escurecimento. Segundo os resultados de DRX (fig.3.2.59), a aplicação do campo de amplitude máxima usada (500 kV/m) no tratamento a 550°C induziu a formação da fase cristalina de $LiNbO_3$ não detectada nas amostras tratadas com campos de amplitudes inferiores. Este resultado corrobora a hipótese, levantada nas amostras das composições 44Si e 60Si TTE, da presença de um campo eléctrico favorecer o processo de cristalização, a mais baixas temperaturas quando comparado com o tratamento na ausência de campo.

A detecção, nos espectros de Raman da superfície das amostras de composição 60Si que durante o TTE estiveram em contacto com o eléctrodo positivo (figs. 3.2.11 a 3.2.13), das bandas aos 630, 439-437, 370, 335-334, 280, 265, 239 e 180 cm^{-1} , atribuídas a vibrações de octaedros de NbO_6 , associados à fase cristalina do $LiNbO_3$ [nas78; shi81; fuk88; ume88; hir93; and99; lip03], mostra que a presença de um campo eléctrico externo favorece a formação da fase cristalina de $LiNbO_3$ nessa zona. A banda aos 750 cm^{-1} , observada na superfície da amostra 600C em contacto com o eléctrodo positivo, é atribuída

às vibrações Si-O-Si [shi81;efi99] existentes na fase $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ e a banda aos 119 cm^{-1} , é associada ao encurvamento das ligações Si-O-Si [shi81].

A maior parte dos trabalhos de investigação acerca da inserção de iões de nióbio em matrizes vítreas, é realizado por comparação com as propriedades de um cristal cuja estrutura é conhecida, como por exemplo o LiNbO_3 . A maior parte dos cristais contendo nióbio, são formados por octaedros de NbO_6 com diferentes graus de distorção. Contudo, a detecção em cristais de nióbio de vibrações associadas a tetraedros de NbO_4 é rara, justificada pelo facto do ião Nb^{5+} apresentar um tamanho muito elevado para se encontrar inserido num tetraedro de iões oxigénio [aro05]. Cardinal e colaboradores [car97] referem que a progressiva introdução de Nb_2O_5 em vidros boro-fosfato dá origem a uma banda próxima aos 900 cm^{-1} , atribuída a vibrações de octaedros de NbO_6 livres e que, com o aumento da concentração de Nb_2O_5 , se desloca para números de onda inferiores, sugerindo a formação de uma rede de octaedros de NbO_6 ligados pelos vértices. Assim, a maior parte dos autores indica, que a banda de Raman entre os 800 e 940 cm^{-1} , detectada em vidros contendo nióbio, é devida a vibrações de octaedros de NbO_6 isolados [fuk88; car97]. Contudo, esta análise não considera a possibilidade do ião nióbio se encontrar inserido estruturalmente na matriz vítrea, isto é, como formador de rede. Os estudos de Alekseeva e colaboradores [aro05], em vidros do sistema $\text{K}_2\text{O-Nb}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, sugerem que para quantidades molares de Nb_2O_5 inferiores a 20%, a banda de Raman entre $800\text{-}950\text{ cm}^{-1}$ deve ser relacionada com vibrações de tetraedros de NbO_4 . Para concentrações de Nb_2O_5 superiores, a banda é atribuída a vibrações de octaedros de NbO_6 . O aumento do grau de distorção destes octaedros está relacionado com o deslocamento dessa banda para números de onda superiores. Esta banda é também relacionada com os octaedros de NbO_6 que contém, pelo menos, uma ligação do tipo Nb-O terminal mais curta, que as restantes ligações Nb-O, e na direcção de um ião modificador de rede. Lipovski [lip01; lip03] relaciona esta banda com vibrações da ligação Nb-O não ponte. O mesmo comportamento foi observado em vidros binários de $\text{SiO}_2\text{:Nb}_2\text{O}_5$, onde existe uma certa quantidade de nióbio que se introduz como formador de rede [aro05]. Assim, a detecção nos espectros de Raman (fig. 3.2.11 a 3.2.13), da banda aos 870 cm^{-1} indica que alguns iões de nióbio estão, provavelmente, introduzidos na matriz vítrea como formadores de rede [graça05; shi81; and99; lip03; efi99]. O mesmo comportamento é observado nas amostras do sistema 44Si, vidro base, TT550, TT575, 550A e 550B com a banda centrada aos 870 cm^{-1} (figs. 3.2.34-

3.2.36). Considerando que alguns íons de nióbio se encontram livres na matriz vítrea, o aumento da temperatura de TT conduz a uma diminuição deste número devido à sua inserção na estrutura cristalina de LiNbO_3 . Consequentemente a razão volúmica entre as partículas dispersas na matriz vítrea e a matriz, aumenta.

Nas amostras da composição 44Si onde a fase de LiNbO_3 foi detectada por DRX (figs. 3.2.31 a 3.2.33) as bandas de Raman a 630, 435, 370, 333, 303, 274, 260, 240 e 157 cm^{-1} são atribuídas a vibrações de octaedros de NbO_6 associados à fase cristalina de LiNbO_3 [nas78; shi81; fuk88; ume88; hir93; and99; lip03]. Nas amostras TT600, TT650, 600A e 600B observou-se ainda uma banda aos 502 cm^{-1} , que de acordo com Shibata e colaboradores [shi81] deve ser relacionada com o modo de vibração longitudinal da ligação Si-O-Si.

Finalmente, nos espectros de Raman das amostras da composição 34Si vidro base, TT550, TT575, 550A, 550B, 550C(-), 575A, 575B e 575C(-) (figs.3.2.62 a 3.2.65) apresentam bandas aos 860-820, 640-635 e 240 cm^{-1} . As bandas a 640-635 e 240 cm^{-1} podem ser atribuídas a vibrações de octaedros de NbO_6 dispersos na matriz vítrea [and00; and99; lip03]. A banda na região dos $860-820 \text{ cm}^{-1}$, desloca-se para números de onda superiores com o aumento da temperatura de tratamento térmico o que indica, segundo Cardinal e colaboradores [car97], um aumento no grau de distorção de octaedros de NbO_6 . Contudo, e de acordo com os resultados dos vidros dos sistemas 60Si e 44Si, pensamos que a banda observada no vidro base aos 820 cm^{-1} pode também ser associada à presença na rede vítrea de tetraedros de NbO_4 [aro05]. No espectro da amostra 600C(+) (fig. 3.2.65) é detectada uma banda aos 818 cm^{-1} , a qual atribuímos a vibrações de tetraedros de NbO_4 , e uma banda aos 892 cm^{-1} associada a vibrações de octaedros de NbO_6 livres na rede [aro05].

Nas amostras 34Si, TT600, 550C(+), 575C(+), e 600C(+), além das bandas a 818-820, 640-630 e $240-235 \text{ cm}^{-1}$ estão também presentes, cumulativamente, outras aos 433-427, 365-358, 344-300, 275 e 157 cm^{-1} que se relacionam com as vibrações de octaedros de NbO_6 associados à estrutura cristalina do LiNbO_3 (fig. 3.4.8) [nas78; shi81; fuk88; ume88; hir93; and99; lip03; des05]. A presença da fase cristalina de LiNbO_3 , observada por DRX (figs. 3.2.58 a 3.2.61), corrobora esta atribuição. No espectro de Raman da amostra 600C(+) (fig. 3.2.65) as bandas aos 676, 470, 205 e 186 cm^{-1} são, de acordo com

os resultados de Lipovskii e colaboradores [lip03; jua99; hua99] em vidros de silicato com nióbio, atribuídas a vibrações associadas a octaedros de NbO_6 . A banda aos 510 cm^{-1} , pode ser relacionada com o modo de vibração longitudinal da ligação Si-O-Si [shi81] e a banda aos 135 cm^{-1} é, também de acordo com os resultados de Shibata [shi81], associada a curvaturas da ligação Si-O-Si. Os espectros de Raman das superfícies opostas, das amostras 550C, 575C e 600C, são diferentes. O facto dos espectros de DRX, também realizados em ambas as superfícies não apresentarem diferenças, ao contrário dos de Raman, justifica-se pela diferente profundidade de penetração da radiação incidente das duas técnicas. Para o caso dos raios-X é da ordem dos $100 \mu\text{m}$ [jen96] e no Raman é de alguns nanómetros como verificou Zhang e colaboradores [zha94] para a sílica amorfa (com uma incidência de 514.5 nm verificaram uma profundidade de penetração de 32.9 nm).

Nas amostras de composição 60Si, 44Si e 34Si a diminuição da σ_{dc} (tabelas 3.2.1; 3.2.7; 3.2.14), com o aumento da temperatura de tratamento térmico, pode estar relacionada com a formação das fases cristalinas. A formação destas fases leva a uma diminuição do número de iões livres na matriz vítrea (Li^+ e Nb^{5+}) o que conduzirá a uma diminuição da condutividade. Por outro lado, sabendo que a condutividade de vidros de silicato de lítio, à temperatura ambiente, é de aproximadamente 10^{-9} S/m [marc00] e conhecendo a elevada resistividade da fase cristalina de LiNbO_3 ($\sim 10^{21} \Omega\text{cm}$, aos 300 K [abo89]), e a condutividade do $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ à temperatura ambiente de $\sim 10^{-12} \text{ S/m}$ [kone97], é possível afirmar que o aumento da quantidade de fases cristalinas, em particular de LiNbO_3 , contribuí para o observado aumento da resistividade.

A energia de activação dc ($E_{\text{a(dc)}}$), das amostras da composição 60Si, diminui da amostra tratada termicamente a 600°C para a amostra TT650 (tabela 3.2.1). Esta diminuição indica uma diminuição na altura das barreiras de potencial da rede vítrea, fazendo com que o processo de condução por “saltos” seja menos difícil resultando numa mobilidade mais elevada dos portadores de carga [mac72]. Como se verifica que a condutividade diminui, o factor número de portadores da carga será o factor dominante neste processo da condução. Nas amostras da composição 44Si a $E_{\text{a(dc)}}$ (tabela 3.2.7), é semelhante em todas as amostras com a excepção da TT600, a qual apresenta um valor máximo entre as tratadas termicamente na ausência de campo eléctrico externo. Estes resultados indicam que, também nesta composição, o parâmetro número de portadores de

carga, é aquele que domina este processo de condução. As amostras desta composição, TTE à temperatura de 575°C (575A e 575B), apresentam uma σ_{dc} inferior à amostra TT575 (tabela 3.2.7) justificada pelo facto do tratamento termoelectrico favorecer a cristalização, isto é, a quantidade de iões livres presentes nas amostras TTE comparativamente à amostra TT575 é menor e a quantidade volúmica de cristais de LiNbO_3 é superior nas amostras TTE. A variação da $E_{a(dc)}$, com a temperatura de tratamento térmico, nas amostras de composição 34Si não é monótona variando entre os 51 e 57 kJ/mol (tabela 3.2.14). Analisando a variação da condutividade, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, é esperado que quanto menor for o valor de $E_{a(dc)}$ menor será a altura das barreiras de potencial e, conseqüentemente, uma maior mobilidade dos portadores de carga. Assim, comparando as amostras 34Si tratadas a 575°C e 600°C, verifica-se que a última possui o menor valor de $E_{a(dc)}$ mas também valor de σ_{dc} indicando que a contribuição do parâmetro mobilidade dos portadores é inferior à do número de portadores de carga. Este fenómeno também é observado na série de amostras tratadas termoelectricamente onde a amostra 575C apresenta uma $E_{a(dc)}$ menor do que as restantes (tabela 3.2.14), indicando uma menor altura das barreiras de potencial e assim a possibilidade de uma maior mobilidade dos portadores de carga. O facto da amostra 575C possuir o menor valor de σ_{dc} de todas as amostras TTE, mostra que o parâmetro número de portadores de carga é o principal responsável por este processo de condução. Em todas as amostras desta composição, e devido ao facto do espectro de $\ln(\sigma_{dc})$ em função de $1/T$ não ser linear em todo o intervalo de temperatura (figs. 3.2.68 e 3.2.69), verifica-se a existência de pelo menos dois mecanismos de condução activados com diferente energia.

O comportamento da condutividade ac (σ_{ac}) pode ser discutido usando o modelo das barreiras de potencial [cut98], onde se assume que os iões se movimentam por saltos, de um modo não aleatório. Deste modo, nas amostras de composição 60Si submetidas a TTE, a diminuição da σ_{ac} (tabela 3.2.1), com o aumento do campo aplicado durante o tratamento térmico, deve ser atribuída à diminuição do número de iões livres e ao aumento da razão volúmica entre os cristais de LiNbO_3 , cujos dipolos são de difícil despolarização à temperatura ambiente, e a matriz vítrea. O facto dos valores de energia de activação ac ($E_{a(ac)}$ - tabela 3.2.1), para as várias amostras tratadas a diferentes temperaturas, serem semelhantes e sabendo que o aumento da temperatura de tratamento promove a formação

de cristais dispersos na matriz vítrea (fig. 3.2.14), sugere que este parâmetro não é muito dependente da presença e/ou quantidade de partículas.

Nas amostras de composição 44Si a diminuição da σ_{ac} da amostra TT550 para a amostra TT650 (tabela 3.2.7) deve ser atribuída à diminuição do número de iões livres e ao aumento da quantidade de cristais de LiNbO_3 . A $E_{a(ac)}$, parâmetro que se relaciona com a mobilidade ou com a facilidade/dificuldade dos dipolos em acompanharem o campo ac, diminui consideravelmente da amostra TT575 para a amostra TT600 e que deve ser relacionada com a detecção por DRX de cristais de LiNbO_3 (fig. 3.2.31). A amostra TT650 apresenta uma $E_{a(ac)}$ superior à TT600 mas inferior à TT575 (tabela 3.2.7) indicando que a σ_{ac} é dependente do número de iões livres e da quantidade de cristais de LiNbO_3 presentes da matriz vítrea. As amostras 575A e 575B apresentam uma σ_{ac} inferior à da amostra TT575. Com o aumento da amplitude do campo eléctrico aplicado, a σ_{ac} diminui (tabela 3.2.7) sugerindo um aumento na quantidade de cristais de LiNbO_3 e/ou uma diminuição no número de iões livres com o aumento da amplitude do campo eléctrico.

Em relação às amostras da composição 34Si, a observada diminuição da σ_{ac} , com o aumento da temperatura de tratamento térmico (tabela 3.2.14), atribuí-se à diminuição do número de iões livres e ao aumento da quantidade de cristais de LiNbO_3 , cujos dipolos, à temperatura ambiente, são de difícil despolarização [abo89]. Nas amostras tratadas a temperaturas inferiores a 600°C , verifica-se que a $E_{a(ac)}$ é de aproximadamente 37 kJ/mol, diminuindo para a amostra TT600 (tabela 3.2.14) o que indica que na amostra TT600 os dipolos eléctricos têm uma maior facilidade em acompanharem o campo eléctrico ac. Estes resultados sugerem que a σ_{ac} depende mais do número de dipolos associados aos iões livres presentes na matriz vítrea, e consequentemente da quantidade de cristais de LiNbO_3 , do que das características da matriz vítrea.

As micrografias de MEV das amostras de composição 60Si e 44Si TTE apresentam duas zonas com diferente morfologia: as superfícies e o interior. As superfícies apresentam partículas e no interior das amostras não foram observadas partículas indicando que ou não existem partículas no interior ou são de um tamanho inferior ao limite de detecção do MEV. De salientar que nas amostras de composição 60Si TTE (600B; 600C), a superfície que durante o tratamento esteve em contacto com o eléctrodo positivo apresenta um maior número de partículas cristalinas relativamente à superfície oposta. Deste modo, a análise

eléctrica e dieléctrica foi realizada considerando o circuito eléctrico equivalente representado na figura 3.2.84.

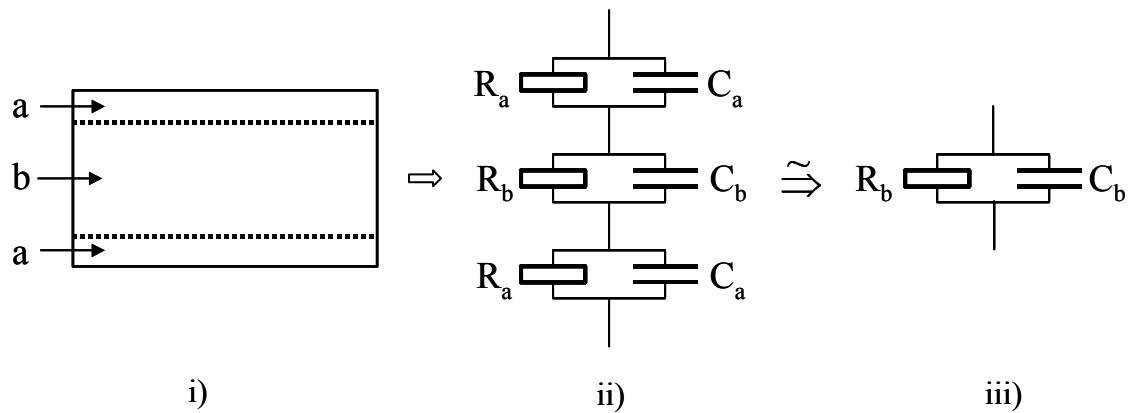


Figura 3.2.84 – Modelo de circuito eléctrico / dieléctrico: i) amostra (a – superfície; b – zona interna); ii) modelo eléctrico onde R_a e C_a representam a resistência e a capacidade associada à superfície da amostra; R_b e C_b a resistência e a capacidade associada à zona interna da amostra; iii) modelo aproximado.

Nos estudos dieléctricos, o circuito (fig. 3.2.84) resume-se a uma associação de três condensadores em série: dois relacionados com as superfícies da amostra e o terceiro com a zona interior da amostra. Sabendo que a espessura das amostras é entre 1.0 e 1.4 mm, que a superfície que esteve em contacto com o eléctrodo positivo apresenta uma espessura de 50-100 μm , enquanto que o lado oposto cerca de $\sim 60\mu\text{m}$ e supondo que a capacidade das superfícies ($C = \epsilon' \epsilon_0 \left(\frac{A}{d}\right)$), relacionada essencialmente com a constante dieléctrica (ϵ') do LiNbO_3 , é maior do que a capacidade da zona interna da amostra, torna-se razoável considerar que a maior contribuição para o comportamento dieléctrico será dada pela zona interna, por apresentar um valor de capacidade muito inferior ao valor associado às superfícies. Sumariamente, a análise do circuito eléctrico constituído por 3 condensadores em série revela que a capacidade equivalente é $C_{eq} = \frac{C_a C_b}{C_a + 2C_b}$. Se considerarmos $C_a \gg C_b$ então $C_{eq} \approx C_b$.

De acordo com este modelo, os valores de constante dieléctrica (ϵ') das amostras de composição 60Si submetidas a TTE (tabela 3.2.3), que são semelhantes ao do vidro base, são atribuídos às características da zona interna da amostra. Nas amostras TT, o

aumento de ϵ' (tabela 3.2.3), com o aumento da temperatura de tratamento, é atribuído ao aumento, de acordo com os resultados de DRX e MEV, da razão volúmica entre as partículas de LiNbO_3 e a matriz vítrea. Nas amostras de composição 44Si verificou-se que o valor de ϵ' diminui, com o aumento da temperatura de tratamento térmico (tabela 3.2.10), o que pode ser atribuído à diminuição do número de dipolos, associados ao número de iões livres existentes na zona interna das amostras. Contudo, não podemos descartar a hipótese dos cristais de LiNbO_3 , existentes maioritariamente nas superfícies, crescerem com direcções de cristalinidade aleatórias o que se traduz numa diminuição na contribuição destas unidades para o momento dipolar.

A amostra 575A (composição 44Si), TTE com um campo eléctrico de 50 kV/m, apresenta uma ϵ' superior à de qualquer amostra tratada termicamente sem campo eléctrico, o que sugere que este tratamento deverá favorecer o crescimento de cristais de LiNbO_3 , no interior da amostra, de tamanho muito reduzido e segundo uma direcção cristalina preferencial. Contudo, a amostra 575B já apresenta um valor de ϵ' inferior ao da TT575, o que implica, segundo este modelo, que nesta amostra a contribuição dos cristais de LiNbO_3 possivelmente existentes no interior da amostra, para o momento dipolar diminui. Estes resultados indicam que a presença de um campo eléctrico favorece a cristalização superficial, justificando uma diminuição do número de unidades eléctricas no interior da amostra. Em todas as amostras verifica-se que, com o aumento da temperatura de medição, o valor de ϵ' aumenta (tabela 3.2.8). Este comportamento revela que o aumento da temperatura aumenta a facilidade dos dipolos em acompanharem o campo.

Nas amostras de composição 34Si a diminuição da constante dieléctrica (ϵ' – tabela 3.2.16), com o aumento da temperatura de tratamento térmico, é justificada, por um lado pela diminuição do número de dipolos associados aos iões livres e por outro à possibilidade dos cristais de LiNbO_3 , dispersos pela matriz, não apresentarem uma orientação cristalina preferencial, o que implica que a sua contribuição para o momento dipolar total poderá ser pouco relevante. As amostras TTE apresentam uma ϵ' superior à da amostra TT575, a qual aumenta com o aumento da amplitude do campo eléctrico externo indicando que a presença deste campo favorece um aumento do número de cristais de LiNbO_3 dispersos pela matriz vítrea das amostras TTE a 575°C, quando comparadas com a amostra tratada sem campo (figs. 3.2.66 e 3.2.67). Contudo, e pelo facto de, nas amostras

tratadas sem campo eléctrico, o valor de ϵ' diminuir, com o aumento da temperatura de tratamento e consequente aumento da razão volúmica entre partículas e matriz vítrea, sugerimos que o aumento de ϵ' da amostra 575A para a 575C (tabela 3.2.16) se deve ao aumento da razão volúmica entre os cristais de LiNbO_3 , que devem apresentar uma orientação de crescimento preferencial, e a matriz vítrea. Em todas as amostras verifica-se que, com o aumento da temperatura de medição, ϵ' aumenta (tabela 3.2.15). Este facto indica que o aumento da temperatura à qual se encontra a amostra facilita a polarização dos dipolos pelo campo eléctrico ac.

A nível dieléctrico, o espectro Z'' versus Z' das amostras de composição 60Si (fig. 3.2.19), das amostras vidro base, TT550, T575 e 575A (esta última apenas para as temperaturas de medição $> 300\text{K}$) de composição 44Si (figs. 3.2.44 a 3.2.46 e 3.2.49) e todas as amostras de composição 34Si, com a excepção da TT600 (figs. 3.2.73 a 3.2.75 e 3.2.78), apresenta semi-arcos cujos centros se encontram abaixo do eixo Z' , indicando a existência de uma distribuição de tempos de relaxação [mac87; kre02; ngai86] que, nestes vidros, deverá ser relacionada com a presença de vários componentes como a matriz vítrea, as fases cristalinas e dipolos provenientes de outras unidades eléctricas, como por exemplo dos iões livres, que contribuem para resposta dieléctrica. Também se verifica, na região de baixas frequências ($f < 10\text{ Hz}$) e para todas as amostras, um comportamento do tipo Maxwell/Wagner atribuído à polarização interfacial entre as superfícies da amostra e os eléctrodos [mac87; kre02; jon83]. O ajuste teórico dos dados de impedância de todas estas amostras revelou que o circuito eléctrico constituído pelo paralelo entre uma resistência (R) e um elemento de CPE (fig. 2.7 – cap. 2) pode descrever os dados experimentais. Contudo, a correlação entre os valores calculados e as características estruturais das amostras não é totalmente evidente devido à presença do elemento empírico CPE, que é associado a uma distribuição de tempos de relaxação. Normalmente, este elemento está relacionado com a presença de heterogeneidades eléctricas na superfície da amostra [li04]. O principal problema em usar o elemento CPE é o facto do parâmetro Y_0 não ter dimensões de capacidade. Na realidade, o parâmetro Y_0 , possui unidades de $\Omega^{-1}\text{m}^{-2}\text{s}^n$, o que implica que o seu significado físico depende do valor do expoente n (outro parâmetro de ajuste). Nas amostras de composição 60Si o valor do parâmetro n é próximo de 0.80, o que indica que o elemento CPE aproxima-se a um condensador. De acordo com o modelo representado pela figura 3.2.84, o elemento CPE é influenciado mais pelas características

da zona interna da amostra (matriz vítrea) do que pelos cristais que se encontram maioritariamente nas zonas superficiais. Recentemente, Hsu e Mansfeld [jov03] abordaram a questão do parâmetro Y_0 , num circuito equivalente formado por uma resistência em paralelo com um elemento CPE, apresentando uma correcção de Y_0 para um valor de capacidade real mais próxima (C_{CPE} , secção 2.3.2.1).

Nas amostras de composição 60Si o comportamento do condensador C_{CPE} (tabela 3.2.2), com o aumento da temperatura de tratamento térmico e amplitude de campo eléctrico aplicado, é semelhante ao comportamento verificado para ϵ' (tabela 3.2.2).

Os valores do parâmetro n , associados com o expoente de Kohlrausch (β) pela expressão $\beta=1-n$ [ngai89], são em todas as amostras e temperaturas de medição próximos de 0.80 (tabela 3.2.2), o que mostra uma dependência mínima com a presença de fases cristalinas. De acordo com Guiyan et al. [Li04] o valor de n , encontra-se associado às características superficiais das amostras. Assim, podemos sugerir que as características da superfície não têm uma influência significativa no comportamento dieléctrico. Ngai [ngai89] afirma que o parâmetro n deve aumentar com o aumento das interacções ião-ião. Consequentemente, nestas amostras, este tipo de interacção não sofre grandes variações com a modificação das condições TT e TTE. Nas amostras TTE, o observado aumento do parâmetro R , com o aumento do campo aplicado (tabela 3.2.2), deve ser associado ao aumento da razão volúmica entre os cristais de LiNbO_3 e a matriz vítrea. O aumento do valor médio do tempo de relaxação (τ_Z - tabela 3.2.2), é uma outra indicação deste aumento relativo, porque os dipolos associados com a estrutura cristalina do LiNbO_3 são de difícil despolarização, à temperatura ambiente. Em todas as amostras o valor do parâmetro R diminui (fig. 3.2.20; tabela 3.2.2), com o aumento da temperatura de medição, o que está de acordo com a dependência da condutividade dc e ac com a temperatura (figs. 3.2.16; 3.2.17), indicando que o aumento da temperatura conduz a um aumento da energia e, conseqüente, aumento da mobilidade dos portadores de carga. Este aumento na mobilidade relaciona-se com a observada diminuição do τ_Z (tabela 3.2.2), revelando um aumento da capacidade das unidades dieléctricas em acompanhar o campo ac. O mesmo comportamento foi observado nas amostras de composição 44Si (tabela 3.2.8) e 34Si (tabela 3.2.15).

Nas amostras de composição 44Si o parâmetro R, à temperatura de 300 K, diminui da amostra vidro base para as amostras tratadas termicamente a 550 e 575°C, as quais apresentam valores semelhantes. Este comportamento é análogo ao verificado para a σ_{ac} (tabela 3.2.7). Relativamente ao parâmetro n, observa-se que varia entre 0.79 e 0.84 (tabela 3.2.8) o que nos leva a supor que o elemento CPE pode ser aproximado a um condensador, indicando que este deverá ser influenciado mais pelas características da zona interna da amostra (rede vítrea) do que pelo número e/ou quantidade de cristais que se encontram maioritariamente nas zonas superficiais. O comportamento do condensador C_{CPE} (secção 2.3.2.1) com a temperatura de medição varia entre 1.7pF e 2.1pF (tabela 3.2.8). Com o aumento da temperatura de tratamento térmico o valor de C_{CPE} aumenta. Este comportamento, contrário ao verificado para a constante dielétrica (tabela 3.2.10), sugere que este parâmetro é determinado pelas características do interior da amostra, ou seja, pela matriz vítrea não sendo afectado de forma significativa pelas partículas. O facto do tempo de relaxação (τ_Z - tabela 3.2.8), aos 300 K, diminuir da amostra vidro base para a amostra TT575, é uma outra indicação da pequena contribuição que os dipolos associados às partículas de $LiNbO_3$ para a resposta dielétrica. A diminuição de τ_Z , com o aumento da temperatura de medição (tabela 3.2.8), revela um aumento da capacidade das unidades dielétricas em acompanhar o campo ac.

As amostras de composição 34Si apresentam um aumento do valor do parâmetro R (tabela 3.2.16) com o aumento da temperatura de tratamento térmico e nas amostras TTE (575A, 575B e 575C) apresenta um comportamento semelhante ao observado para a σ_{ac} (tabela 3.2.14). A capacidade C_{CPE} apresenta, aos 300K, um aumento com o aumento da temperatura de tratamento térmico e com o aumento da amplitude do campo aplicado. Este comportamento é semelhante ao observado para a ϵ' (tabelas 3.2.15 e 3.2.16). Com a variação da temperatura de medição o valor de C_{CPE} oscila entre 2pF e 3pF, aproximadamente (tabela 3.2.15), o que deverá estar relacionado com as oscilações do parâmetro n (0.78-0.84 – tabela 3.2.15).

Um outro parâmetro dielétrico presente na tabela 3.2.15 (composição 34Si) é o tempo de relaxação, τ_Z , que, como também ocorre nas composições 60Si e 44Si, diminui com o aumento da temperatura de medição, revelando um aumento da capacidade das unidades dielétricas em acompanhar o campo ac.

Os resultados de TSDC das amostras de composição 60Si revelaram a presença de 2 picos de corrente de despolarização (P_1 e P_2) nas amostras tratadas termicamente e apenas um no vidro base (P_1) (figs. 3.2.26-3.2.28). O primeiro pico de TSDC (P_1 - a baixas temperaturas, tabela 3.2.4) é atribuído a movimentos localizados de iões livres dentro do vazio estrutural em que se encontra. Este movimento dá origem a uma orientação no dipolo formado pelo ião livre (Li^+ e/ou Nb^{5+}) e o oxigénio não ponte (NBO^{\cdot}) ao qual se encontra ligado [aga81; hon81]. De salientar que nesta situação o ião livre, dentro do vazio estrutural, não se encontra na posição energeticamente mais favorável. Segundo Agarwal e colaboradores [aga81b], a aplicação de um campo eléctrico resulta numa transferência de iões na direcção do campo criando assim heterogeneidade eléctricas, isto é, dipolos eléctricos. Com o aumento da temperatura, estes iões tendem a regressar à sua posição inicial criando assim uma corrente de despolarização que dará origem ao pico de baixa temperatura (P_1). A energia de activação, associada à orientação dos dipolos eléctricos formados pelos iões livres na rede consiste, basicamente, na energia necessária para o movimento desses iões para diferentes posições dentro do vazio estrutural em que se encontra. Verifica-se que os valores obtidos para a energia de activação (tabela 3.2.4), associada a P_1 , são menores que os valores obtidos para o processo dc ($E_{a(dc)}$ – tabela 3.2.1) mas próximos dos obtidos para a condutividade ac ($E_{a(ac)}$ – tabela 3.2.1) o que sugere uma possível relação. Assim, a diminuição da corrente do pico P_1 (tabela 3.2.4), com o aumento da temperatura de tratamento térmico, deve-se à diminuição do número de dipolos relacionada com a diminuição do número de iões livres na rede vítrea. A temperatura do pico de corrente (tabela 3.2.4) corresponde à temperatura de transição do estado de “congelamento”, de não-equilíbrio, dos iões para o estado de equilíbrio, análogo ao que ocorre nos vidros com a temperatura de transição vítrea [Doi98]. O deslocamento da temperatura do pico P_1 (baixas temperaturas) de TSDC, com o aumento da temperatura de tratamento térmico (tabela 3.2.4) deverá ser, com base nos resultados de Agarwal [aga81], associado à diminuição do número de iões livres.

Neste tipo de vidros contendo iões alcalinos um segundo pico de despolarização, centrado a temperaturas superiores, atribuído à despolarização dipolar proveniente dos movimentos das unidades transportadoras de carga eléctrica em caminhos limitados, que resultam da presença no vidro de micro-heterogeneidades pode ser detectado [aga81]. Segundo Hong estes movimentos encontram-se essencialmente associados aos saltos, dos

iões livres na rede dentro do vazio estrutural em que encontram, entre diferentes posições. Assim, os dipolos formados entre estes o iões e o NBO mais próximo a cada ião, deverá apresentar uma energia de activação superior à associada ao primeiro pico (P_1). Este movimento, é geralmente associado à condutividade dc, dando origem a uma polarização espacial (*space-charge polarization*). Contudo, Agarwal [aga81] refere que este processo deve possuir uma energia de activação menor que a energia de activação dc, o que neste caso não se verifica. Assim, e com base nos valores da energia de activação, não atribuímos o pico P_2 à *space-charge depolarization* mas sim à despolarização dos dipolos interfaciais entre as superfícies da amostra e os eléctrodos. A diminuição da temperatura à qual ocorre o pico P_2 , com o aumento da temperatura de tratamento térmico, poderá estar relacionada com a observada diminuição do factor perdas dieléctricas ($\tan \delta$ - tabela 3.2.3) [aga81], e que deve indicar um aumento no número de dipolos. Sugere-se que a presença deste pico de corrente, na amostra vidro base deve ser detectável para temperaturas superiores aos 400 K (limite máximo de medição). Para além do pico P_2 , e com o aumento da temperatura, é observado, em todas as amostras, um aumento da corrente. Esta corrente, normalmente denominada por *background current*, foi ajustada por uma expressão de Arrhenius (tabela 3.2.6) permitindo obter a energia de activação deste processo, que diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico (semelhante ao observado na condutividade dc – tabela 3.2.1) indicando uma maior mobilidade dos portadores de carga nesta gama de temperaturas.

Relativamente aos tempos de relaxação, e assumindo que o valor de τ (tabelas 3.2.4 e 3.2.5), calculado para cada pico de corrente, corresponde ao valor médio da distribuição de tempos de relaxação verifica-se que o valor de τ_{P1} (tabela 3.2.4), apresenta um máximo para a amostra vidro-base. Pensamos que este máximo poderá estar associado ao facto desta amostra apresentar o maior número de iões livres e, por isso, uma maior distribuição de tempos de relaxação. O aumento de τ_{P1} , da amostra TT600 para a amostra TT650, relaciona-se com a presença de cristais de LiNbO_3 cujos dipolos são de difícil despolarização reflectindo-se num maior tempo de relaxação. A diminuição do valor de τ_{P2} , associado ao pico de corrente de altas temperaturas (tabela 3.2.5), com o aumento da temperatura de tratamento térmico, sugere que os dipolos que dão origem a esta curva não são os referentes ao cristal de LiNbO_3 . Isto porque, sabendo que a razão volúmica entre estes cristais e a matriz vítrea aumenta e que estes cristais são de difícil despolarização, o

tempo de relaxação teria de ser superior ao τ_{P1} . Deste modo, este tempo de relaxação (τ_{P2}) deverá, como indicado, estar associado à despolarização produzida pelos dipolos interfaciais amostra-eléctrodo. A diminuição de τ_{P2} , com o aumento da temperatura de tratamento térmico, deve-se à diminuição da energia de activação (tabela 3.2.5) que desta forma facilitará a mobilidade e o regresso às posições de equilíbrio.

Relativamente aos resultados de TSDC das amostras de composição 44Si verificou-se a presença de 3 picos de corrente (P_1 , P_2 e P_3) nas amostras vidro base e TT550, 2 picos de corrente (P_1 e P_2) na amostra TT575 e 1 pico de corrente (P_2) nas amostras TT600 e TT650 (figs. 3.2.51 a 3.2.55). O primeiro pico de TSDC ($T_{P1} < 220$ K- tabela 3.2.11) é justificado pelos movimentos dos iões livres na rede vítrea, dentro do vazio estrutural em que se encontram [hong81; aga81]. A diminuição do pico de corrente i_{P1} (tabela 3.2.11) da amostra vidro base para a amostra TT550 ($i_{P1}(TT575) \approx i_{P1}(TT550)$) deve-se à diminuição do número de iões livres, com o aumento da temperatura de tratamento térmico. A não detecção do pico P_1 nas amostras TT600 e TT650 pode ser justificado pela possibilidade da quantidade de iões livres ser pequena o suficiente para não produzir uma corrente de despolarização detectável pelo sistema de medição.

O pico de corrente P_3 , detectado apenas nas amostras vidro base e TT550 da composição 44Si é atribuído à polarização interfacial entre a amostra e o eléctrodo, do mesmo modo que o pico P_2 observado nas amostras de composição 60Si. Verifica-se que a temperatura de pico (T_{P3} – tabela 3.2.13) desloca-se para temperaturas superiores, do vidro base para a amostra TT550, o que sugere que a não detecção deste pico nas restantes amostras se deve ao facto desta despolarização se dar a temperaturas superiores aos 400K, que é o limite de medição do sistema utilizado. Este pico não foi observado nas amostras de composição 60Si.

O segundo pico de corrente de despolarização (P_2) é detectado em todas as amostras entre os 255 e os 320 K. É proposto que este pico se deve à despolarização dipolar proveniente dos movimentos das unidades transportadoras de carga eléctrica em caminhos limitados, que resultam da presença no vidro de micro-heterogeneidades [aga81]. O deslocamento da T_{P2} (tabela 3.2.12) para temperaturas superiores, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, indica que a energia necessária para que a despolarização ocorra aumenta com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

A diminuição do valor de τ_{P1} (tabela 3.2.11), da amostra vidro base para a amostra TT550, sugere que a amostra vidro base contém um maior número de dipolos associados a iões livres, e por isso uma distribuição de tempos de relaxação maior. Para o pico P_3 , o aumento de τ_{P3} com o aumento da temperatura de tratamento térmico (tabela 3.2.13) indica um aumento na dificuldade de despolarização. O valor de τ_{P2} , que diminui da amostra base para a TT550, a qual apresenta um valor semelhante para a amostra TT575 e TT600, diminuindo para a TT650 (tabela 3.2.12), é superior a qualquer valor de τ_{P1} e τ_{P3} , mostrando que os dipolos associados ao pico P_2 são os mais difíceis de serem despolarizados. A diminuição do valor de τ_{P2} da amostra vidro base para a amostra TT650 pode estar relacionado com a diminuição do número de unidades de NbO_6 livres, reflectindo-se numa menor distribuição de tempos de relaxação.

As amostras de composição 34Si, tratadas termicamente, apresentam dois picos de corrente de TSDC (P_1 e P_2), como se pode observar pelas figuras 3.2.80 a 3.2.83. O primeiro pico de TSDC (P_1 - a baixas temperaturas, tabela 3.2.18) é atribuído a movimentos localizados dos iões livres na rede vítrea no vazio estrutural em que se encontram. O deslocamento da temperatura do pico P_1 , com o aumento da temperatura de tratamento térmico (tabela 3.2.18) deverá ser, com base nos resultados de Agarwall e colaboradores [aga81], associado a uma diminuição do número de iões livres. A diminuição da corrente do pico (i_{P1} , tabela 3.2.18), com o aumento da temperatura de tratamento térmico, também revela uma diminuição do número de unidades eléctricas que dão origem a este pico o que vai de encontro aos resultados de Agarwall. De referir que esta diminuição é corroborada pelos resultados de σ_{dc} (tabela 3.2.14). O facto das amostras vidro base e TT550 apresentarem $E_{a(P1)}$ semelhantes, mas superiores à das restantes amostras (tabela 3.2.18), vem corroborar a sugestão da diminuição do número de unidade eléctricas livres na matriz, com o aumento da temperatura de tratamento.

O segundo pico de corrente de despolarização (P_2) detectado possui uma energia de activação inferior à $E_{a(dc)}$ sendo proposto que tem origem nos movimentos das unidades transportadoras de carga eléctrica em caminhos limitados, que resultam da presença no vidro de micro-heterogeneidades [aga81]. O deslocamento de T_{P2} para temperaturas superiores, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, indica que a energia necessária para que a despolarização ocorra aumenta com o aumento da temperatura de

tratamento térmico. A diminuição do pico de corrente entre a amostra vidro base e a TT575 (tabela 3.2.19) revela uma diminuição no número de unidades eléctricas associadas a este pico. A não detecção de um terceiro pico de despolarização, a temperaturas superiores e com energia de activação superior à $E_{a(dc)}$, devido à esperada despolarização dos dipolos interfaciais amostra-eléctrodo indica que ou o número destes dipolos não é suficiente para dar origem a um pico de corrente ou a sua despolarização ocorre para temperaturas superiores a 400 K. A análise dos resultados de TSDC das composições 60Si e 44Si, sugere que devido ao facto da temperatura do pico de corrente associado à despolarização interfacial se deslocar para temperaturas superiores da composição 60Si para a 44Si, isto é com o aumento da quantidade de nióbio existente no vidro, a segunda hipótese é a que apresenta maiores probabilidades.

As figuras 3.2.26-3.2.28 (composição 60Si), 3.2.51-3.2.55 (composição 44Si) e 3.2.80-3.2.83 (composição 34Si) apresentam, para além dos pontos experimentais um ajuste teórico para cada pico de corrente, realizado com base nas características de cada pico (temperatura, corrente e energia de activação). Verifica-se que o método usado não ajusta o espectro experimental, indicando a existência de um maior número de processos de relaxação. Deste modo, este processo de despolarização tem de ser descrito assumindo a existência de uma distribuição de tempos de relaxação onde o valor de τ , calculado para cada pico de corrente, corresponderá ao valor médio da distribuição de tempos de relaxação.

3.3 Sistema borato

Com o objectivo de analisar o efeito do óxido formador de rede vítrea, preparou-se o vidro de composição $60\text{B}_2\text{O}_3\text{-}30\text{Li}_2\text{O}\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5$ (%mole), que como o vidro 60Si (secção 3.2) dá origem a um vidro base transparente.

3.3.1 Preparação de amostras

A preparação de vidros com a composição molar $60\text{B}_2\text{O}_3\text{-}30\text{Li}_2\text{O}\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5$ seguiu o processo apresentado na secção 2.1.1. De uma forma resumida, os reagentes (B_2O_3 , Li_2CO_3 e Nb_2O_5) foram misturados num moinho planetário durante 1 hora, com o objectivo de homogeneizar a mistura dos óxidos. Essa mistura foi então colocada num cadinho de platina e mantida a 700°C durante 2 horas, com o intuito de descarbonatar o Li_2CO_3 . Após este passo a mistura foi aquecida até aos 1100°C , permanecendo nesta temperatura durante 30 minutos. O fundido foi então vertido para uma placa limpa de aço inox e imediatamente comprimido com uma segunda chapa. Os vidros obtidos, transparentes e incolores, e com uma espessura entre 1 a 2 mm são recozidos a 300°C , mantendo-se a essa temperatura durante 2-3 horas, deixando-os depois arrefecer dentro do forno, lentamente.

Com o objectivo de obter vidros cerâmicos com partículas de LiNbO_3 foram efectuados tratamentos térmicos (TT) ao vidro base, previamente polido, de forma a ter 1mm de espessura, aproximadamente, e com as faces o mais paralelas possível. O processo de tratamento térmico, realizado num forno tubular horizontal, usou o esquema representado na secção 2.1.3. A figura 3.3.1 apresenta o resultado da análise térmica diferencial (ATD) realizada ao vidro base. Verifica-se que a temperatura de transição vítrea é de, aproximadamente, 524°C . Dois picos exotérmicos (529°C e 565°C) e um endotérmico (872°C) foram também detectados.

Os tratamentos térmicos (TT) efectuados ao vidro base, conforme descrito na secção 2.1.3.1, tiveram como temperatura de patamar 450 , 500 , 550 e 600°C .

O tratamento termoeléctrico (TTE) seguiu o diagrama usado para os tratamentos térmicos anteriores. Para as temperaturas de patamar de 450 e 500°C foram realizados TTE aplicando um campo eléctrico dc de amplitude: 50 kV/m, 100 kV/m, 250 kV/m e 500 kV/m. Estes valores foram escolhidos de acordo com a espessura das amostras e as

características da fonte de tensão. As amostras TTE a 450°C com um campo de amplitude 50 kV/m são designadas por 450A, com um campo de 100 kV/m por 450B, com um campo de 250 kV/m por 450C e com o campo de amplitude 500 kV/m por 450C. O mesmo processo de designação é usado para as amostras TTE a 500°C.

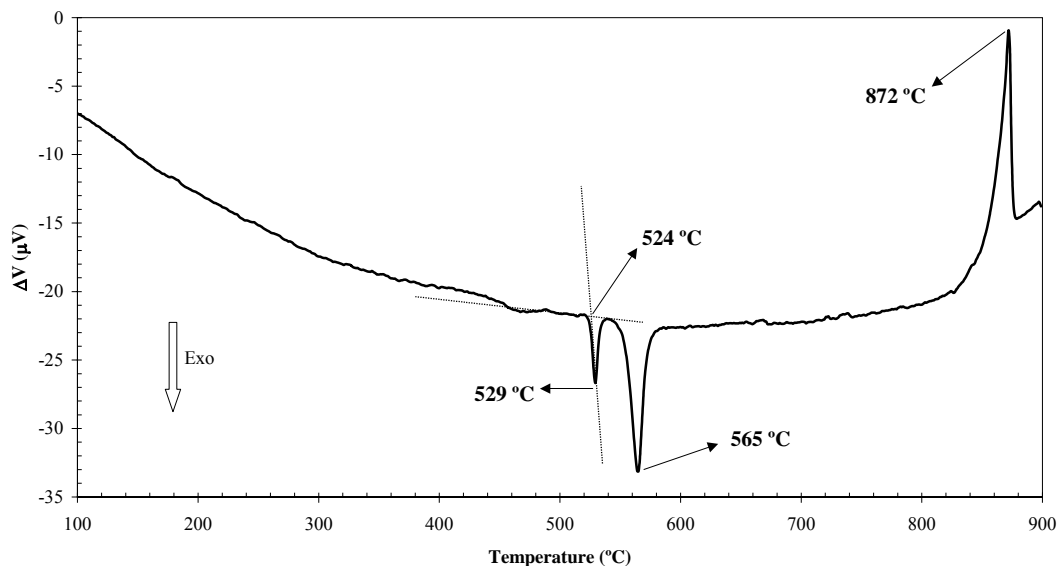


Figura 3.3.1. ATD da composição 60B₂O₃-30Li₂O-10Nb₂O₅ (%mole).

3.3.2 Resultados da composição 60B₂O₃-30Li₂O-10Nb₂O₅ (%mole)

3.3.2.1 Aspecto das amostras

Na figura 3.3.2 encontram-se fotografias das amostras tratadas termicamente. Analisando as figuras, verifica-se que, com o aumento da temperatura de TT, as amostras ficam, numa primeira fase, translúcidas (amostra TT500) tornando-se opacas, com uma coloração branca, para os tratamentos a temperaturas superiores a 500°C (TT500 e TT600).



Figura 3.3.2. Fotografias do vidro base 60B, e das amostras tratadas termicamente às T_p de 450, 500 e 550°C (menor divisão da escala = 1mm).

O aspecto das amostras TTE a 450 e 500°C encontra-se na figura 3.3.3. Verifica-se que a aplicação de campos superiores a 250 kV/m no tratamento a 450°C traduziu-se no aparecimento de manchas de cor preta (amostra 450D). Este fenómeno é também observado nas amostras TTE a 500°C. Contudo nestas amostras as manchas pretas aparecem para uma amplitude de campo eléctrico menor (250kV/m – amostra 500C).

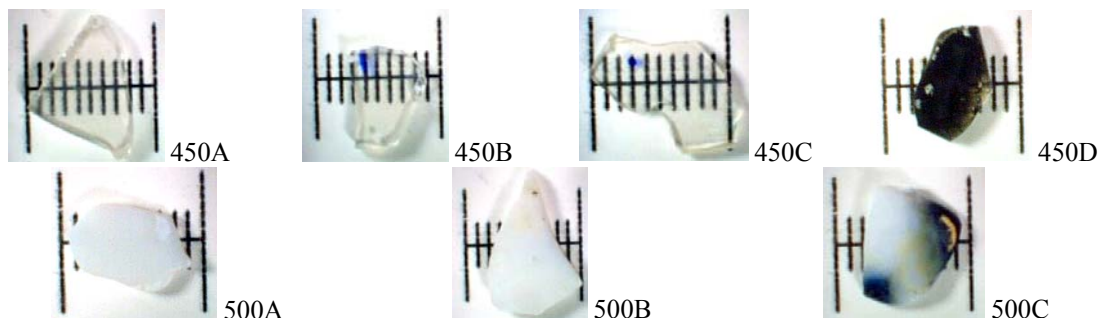


Figura 3.3.3. Fotografias das superfícies das amostras 60B tratadas termicamente a 450 e 500°C na presença de campo eléctrico de 50 kV/m (A), 100 kV/m (B) e 250 kV/m (C) e 500 kV/m (D) (menor divisão da escala = 1mm).

3.3.2.2 Resultados de DRX, Raman e MEV

Na figura seguinte (figura 3.3.4) apresenta-se o espectro de DRX das amostras tratadas termicamente.

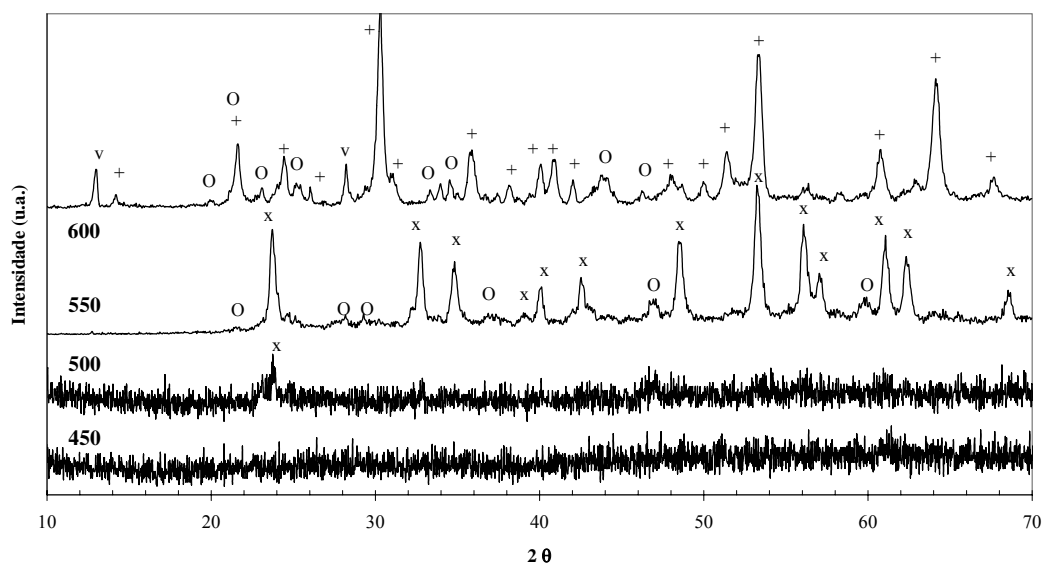


Figura 3.3.4. DRX das amostras 60B tratadas termicamente a 450, 500, 550 e 600°C (x LiNbO₃; O Li₂B₄O₇; + LiNb₃O₈; v não identificada).

Não foram observados picos no espectro de DRX da amostra tratada à temperatura de 450°C. O pico principal da fase cristalina de LiNbO_3 é observado no espectro de DRX da amostra tratada a 500°C. A amostra tratada a 550°C tem as fases cristalinas de LiNbO_3 e de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Com o tratamento à temperatura de 600°C o espectro de DRX não apresenta os picos característicos da fase de LiNbO_3 . Os picos foram indexados às fases LiNb_3O_8 e $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

Na figura 3.3.5 apresentam-se os espectros de DRX das amostras TTE a 500°C. O DRX das amostras TTE a 450°C é semelhante ao da amostra TT450 (fig. 3.3.4). Nas amostras TTE a 500°C são detectadas as fases cristalinas de LiNbO_3 e $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

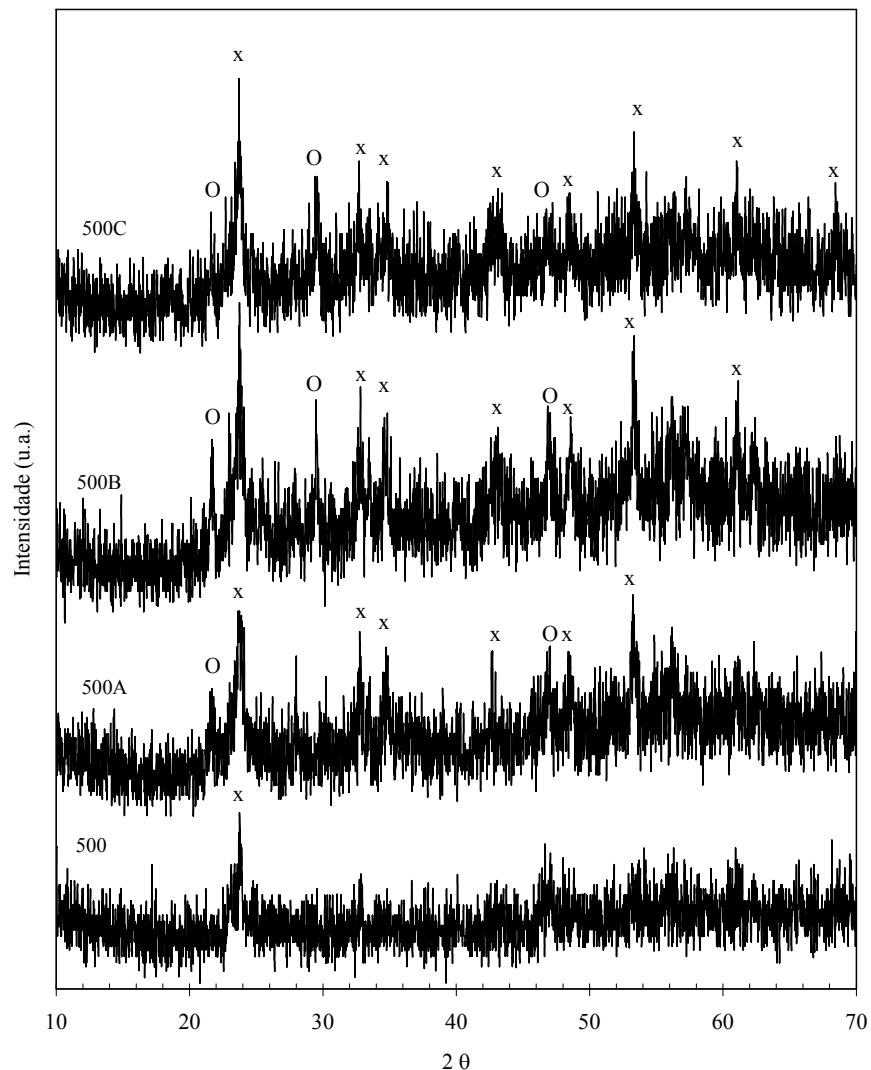


Figura 3.3.5. Espectros de DRX das amostras 60B tratadas à temperatura de 500°C (x LiNbO_3 ; O $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$).

Nas figuras seguintes encontram-se os espectros de Raman das amostras TT (fig. 3.3.6) e das amostras TTE à temperatura de 500°C (fig. 3.3.7). Não são apresentados os espectros de Raman das amostras tratadas termoelectricamente à temperatura de 450°C, por serem semelhantes ao espectro da amostra TT450 (fig. 3.3.6).

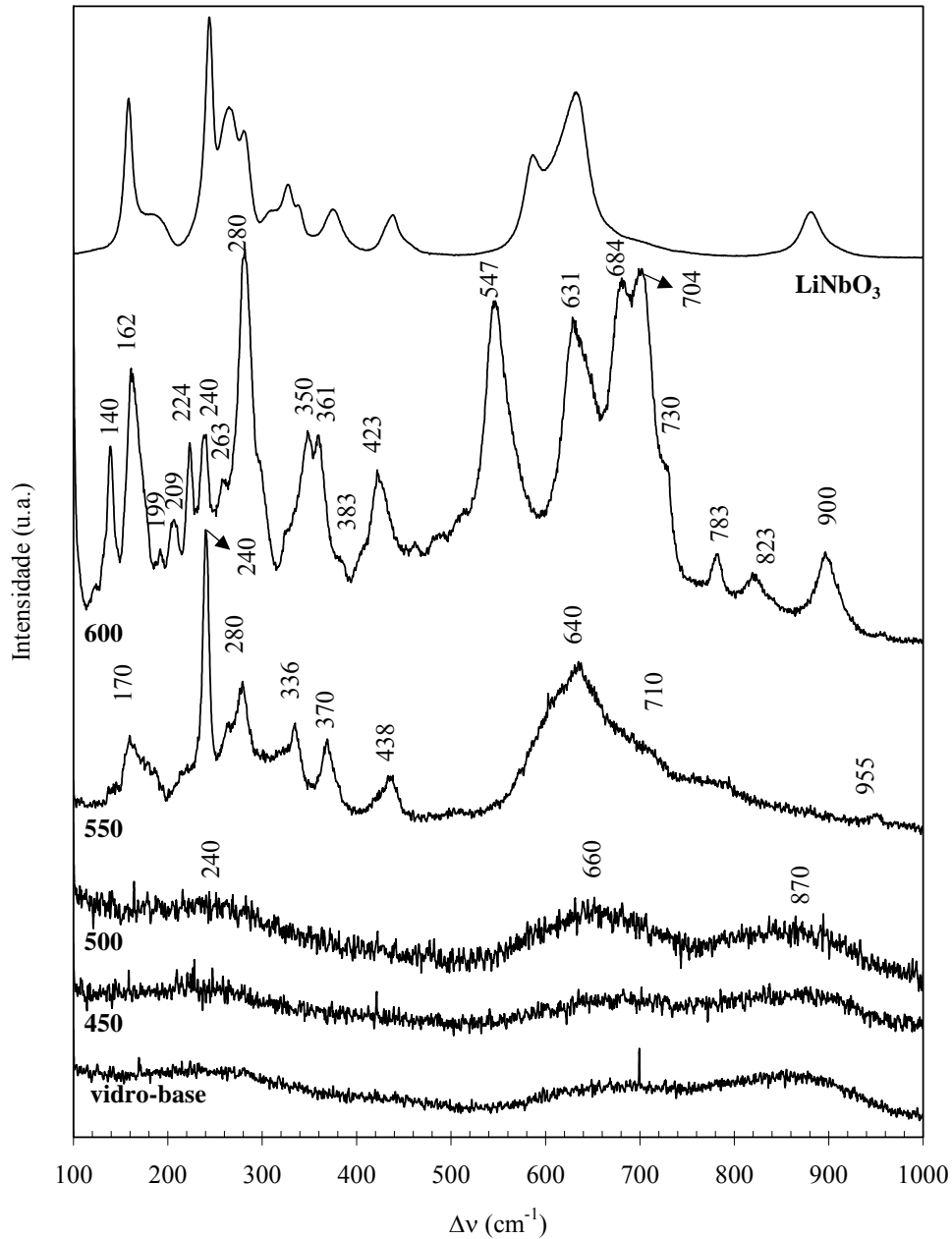


Figura 3.3.6. Espectro de Raman das amostras 60B tratadas a 450, 500, 550 e 600°C, sem a presença de campo eléctrico externo e do LiNbO₃ comercial.

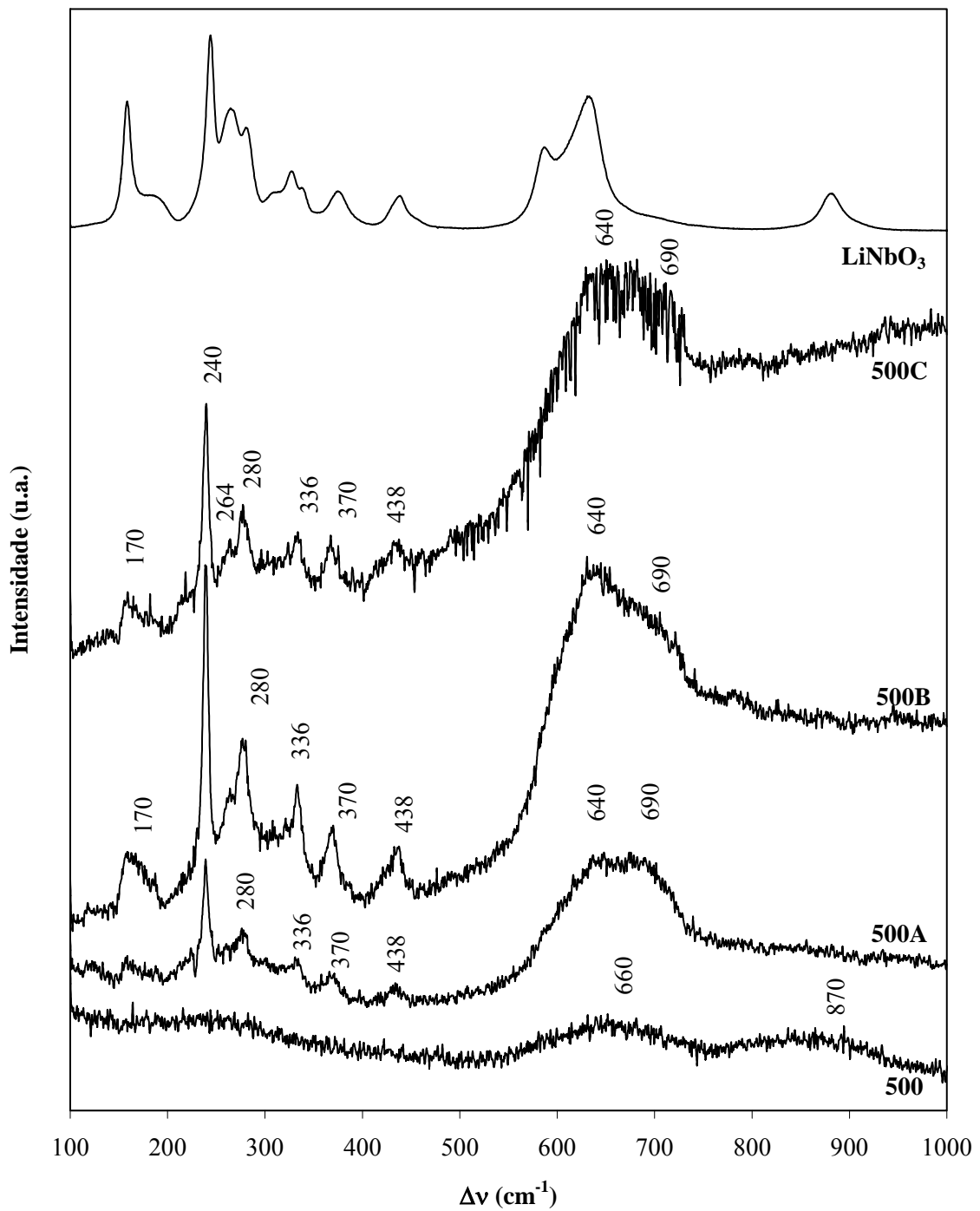


Figura 3.3.7. Espectro de Raman das amostras 60B tratadas a 500°C, com campo eléctrico externo aplicado de 50 kV/m (500A), 100 kV/m (500B) e 250 kV/m (500C) e do LiNbO₃ comercial.

Observa-se na figura 3.3.6 que os espectros de Raman das amostras vidro base, TT450 e TT500, são semelhantes apresentando bandas a 870, 660 e 240 cm^{-1} . A banda aos 240 cm^{-1} é também observada nas restantes amostras. Nestas (550, 500A e 500B), o espectro de Raman também mostra bandas aos 640, 438, 370-373, 333-336, 280 e 170 cm^{-1} . O espectro da amostra tratada a 550°C apresenta, ainda, uma banda a 955 cm^{-1} e outra a 710 cm^{-1} (também detectada na amostra 500B). Regista-se ainda, no espectro da amostra 500B, uma banda aos 690 cm^{-1} .

Na figura 3.3.8 apresentam-se as micrografias electrónicas de varrimento (MEV), das amostras tratadas termicamente com e sem campo eléctrico externo aplicado.

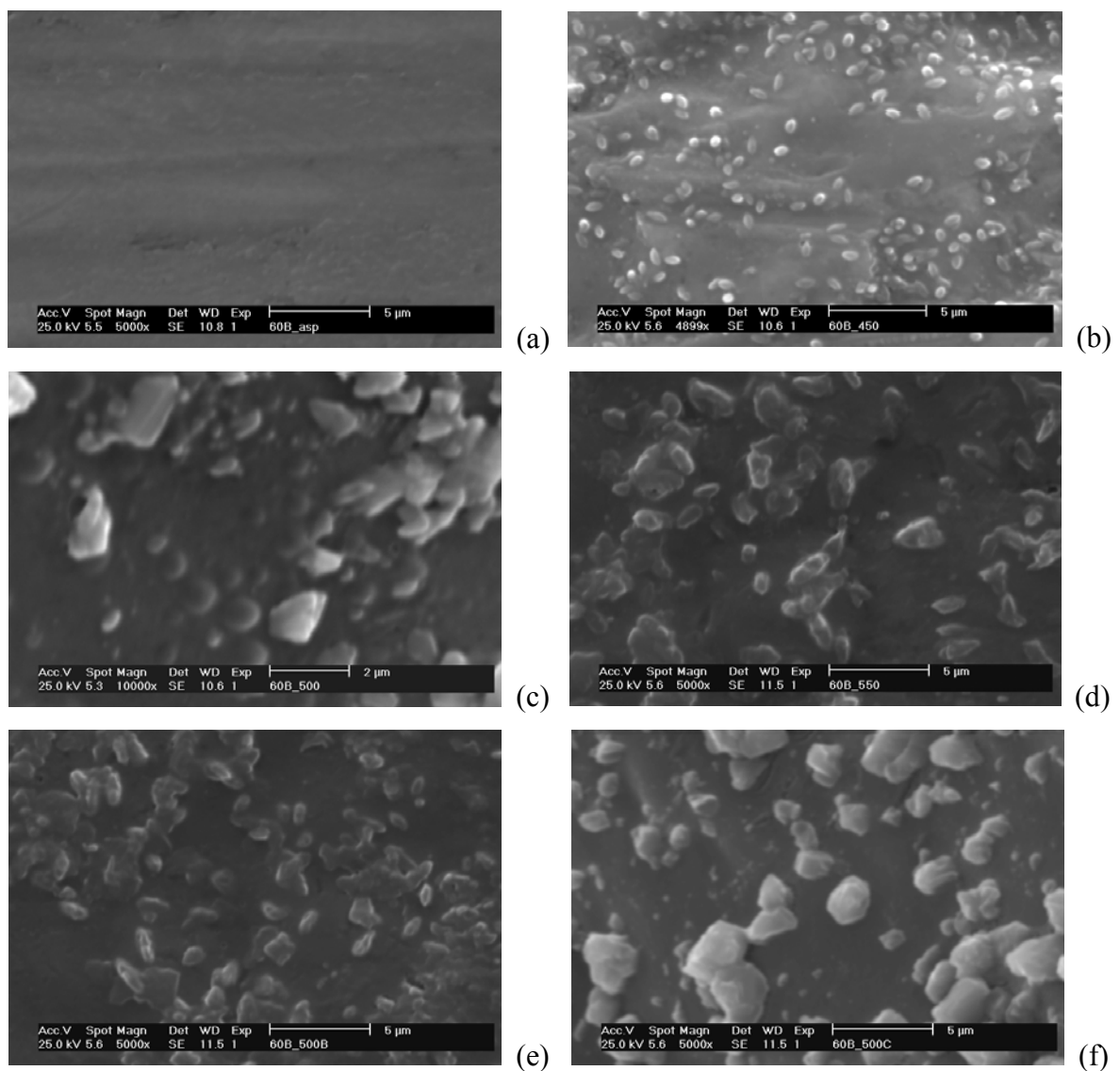


Figura 3.3.8 Micrografias electrónicas de varrimento de todas as amostras 60B (a- vidro base; b – TT450; c.- TT500; d – TT550; e – 500A; f – 500B).

Verifica-se que a MEV da amostra vidro-base (fig. 60SiB-8a) não mostra a presença de partículas. Partículas com 500 nm de tamanho, aproximadamente, foram observadas na superfície (fig.3.3.8b), e também na fractura, da amostra tratada termicamente a 450°C. Estas partículas aumentam de tamanho, mas diminuem em número com o aumento da temperatura de tratamento térmico (figs. 3.3.8c e 3.3.8d). Nas amostras TTE, observa-se que o aumento da amplitude do campo eléctrico externo induz um aumento quer no número quer no tamanho das partículas (figs. 3.3.8e e 3.3.8f).

Verificou-se que as superfícies opostas das amostras TTE (500A e 500B) não apresentam, a nível morfológico, diferenças significativas.

3.3.2.3 Medidas eléctricas e dieléctricas

A caracterização eléctrica e dieléctrica foi efectuada nas amostras de vidro base, e tratadas termicamente a 450, 500 e 550°C e nas amostras tratadas termoelectricamente a 500°C (amostras 500A e 500B).

A dependência da condutividade dc (σ_{dc}) com a temperatura, representada na figura 3.3.9, mostra que, em todas as amostras, a σ_{dc} aumenta com o aumento da temperatura de medição. À temperatura ambiente (300K – tabela 3.3.1) a σ_{dc} diminui, com o aumento da temperatura de tratamento térmico e com o aumento da amplitude do campo eléctrico aplicado. A energia de activação dc ($E_{a(dc)}$ - secção 2.3.1), é semelhante nas amostras vidro-base, TT450 e TT500 (~63 kJ/mol) aumentando para a amostra tratada a 550°C. Nas amostras TTE, a $E_{a(dc)}$ aumenta com o aumento da amplitude do campo. De salientar que a amostra 500A apresenta uma $E_{a(dc)}$ semelhante à da amostra tratada a 500°C, mas sem campo eléctrico externo. O mesmo ocorre entre as amostras 500B e TT550.

A condutividade ac (σ_{ac}), medida a 300K e 1kHz, diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico e com o aumento da amplitude do campo eléctrico externo (tabela 3.3.1). A dependência da σ_{ac} com a temperatura de medição, mantendo fixa a frequência a 1kHz, encontra-se representada na figura 3.3.11. Em todas as amostras, o aumento da temperatura de medição dá origem a um aumento da σ_{ac} com a excepção da amostra tratada a 550°C. A energia de activação ac ($E_{a(ac)}$ - fig. 3.2.10) é máxima para a

amostra vidro base diminuindo para as amostras tratadas termicamente, apresentando, aproximadamente, o mesmo valor de $E_{a(ac)}$ (tabela 3.3.1).

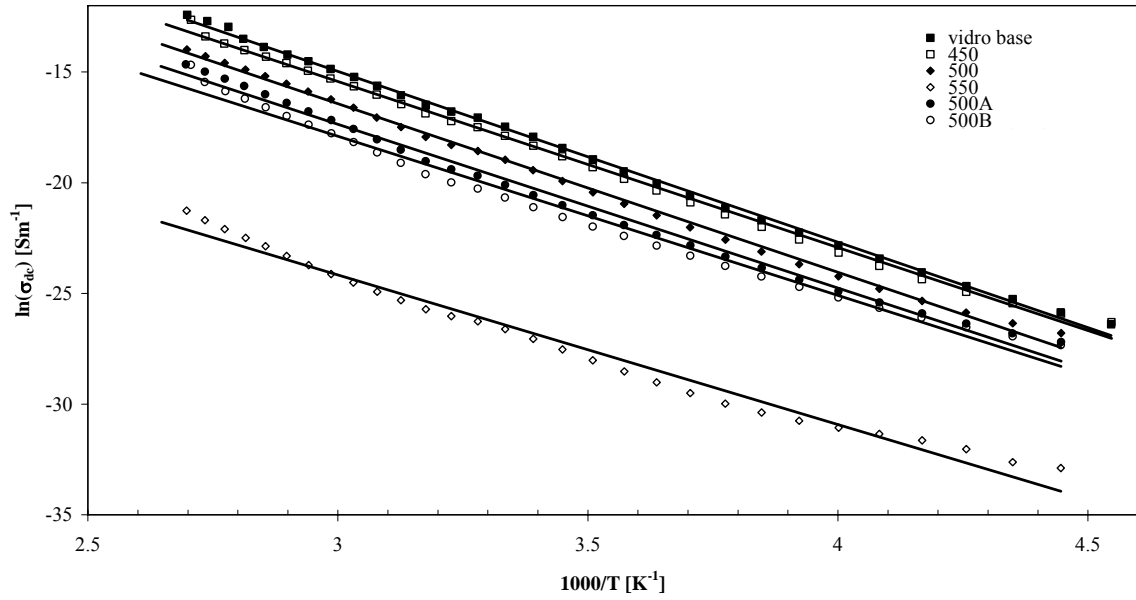


Figura 3.3.9 Dependência da σ_{dc} com a temperatura para as amostras 60B: vidro base; TT450; TT500; TT550, 500A e 500B.

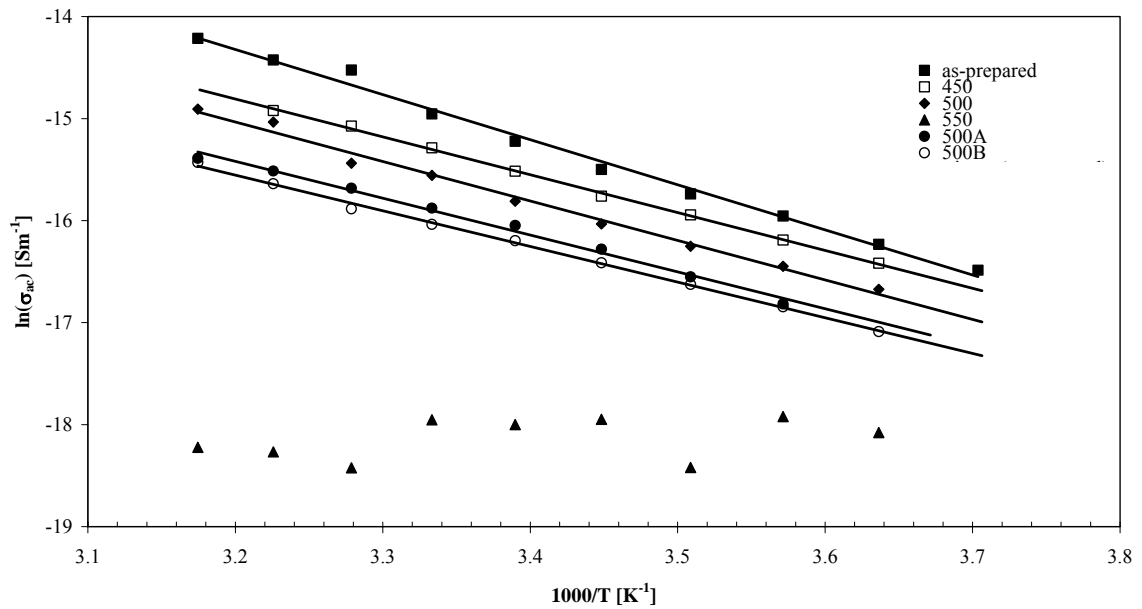


Figura 3.3.10 Dependência da σ_{ac} com a temperatura para toda as amostras 60B.

A figura 3.3.11 mostra a dependência da σ_{ac} com a temperatura para várias frequências de medição da amostra vidro base. Observa-se que o aumento da frequência dá origem a um aumento na σ_{ac} e a uma diminuição da $E_{a(ac)}$. Este comportamento repete-se em todas as amostras.

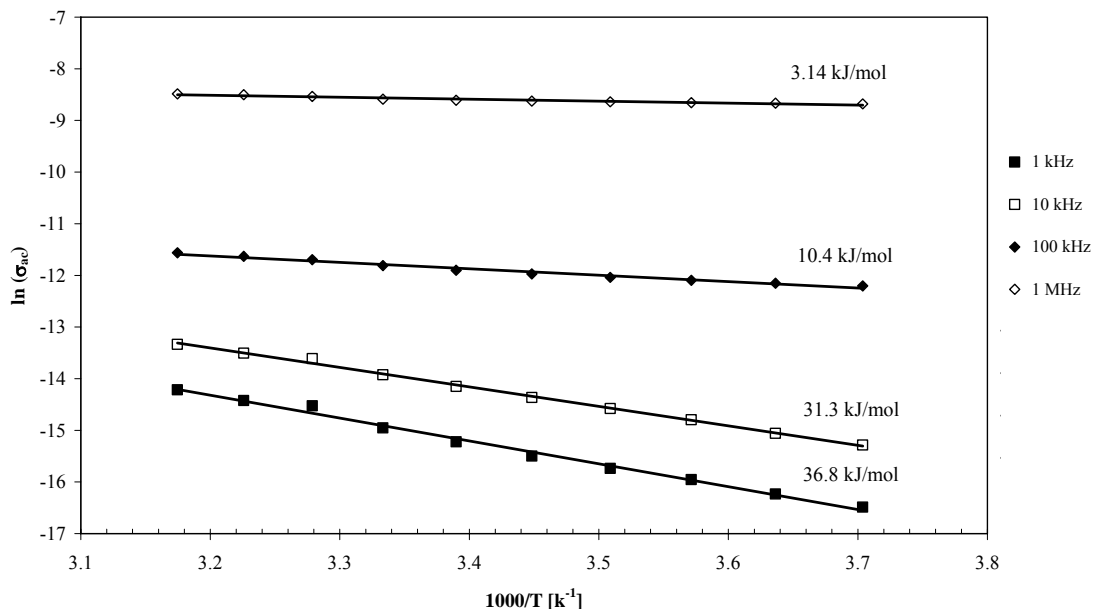


Figura 3.3.11. Dependência da σ_{ac} com a temperatura, para várias frequências de medição, da amostra vidro base (composição 60B).

Tabela 3.3.1 Condutividade dc (σ_{dc}) a 300 K, energia de ativação dc ($E_{a(dc)}$), condutividade ac (σ_{ac}), a 1kHz e 300 K, e energia de ativação ac.

Amostra	σ_{dc} ($\times 10^{-8}$) [Sm ⁻¹]	$E_{a(dc)}$ [kJ/mol]	σ_{ac} ($\times 10^{-7}$) [Sm ⁻¹]	$E_{a(ac)}$ [kJ/mol]
Vidro-base	259,05±3,48	62,54±0,67	32,05±1,12	36,78±1,11
450	171,86±2,37	62,40±0,60	22,95±1,07	30,87±0,44
500	58,17±0,74	63,34±0,58	17,53±5,71	32,19±1,16
550	1,17±0,02	66,11±1,10	0,997±0,047	--
500A	18,71±0,25	61,54±0,98	12,72±0,44	30,04±1,04
500B	10,57±0,10	67,18±1,33	10,84±0,28	29,11±0,52

A figura 3.3.12 mostra o espectro Z'' em função de Z' , à temperatura ambiente (300 K), para todas as amostras e no intervalo de frequência entre 10 mHz e os 30 MHz. Uma caracterização quantitativa do espectro de Z^* , foi realizada usando o processo CNLLS associado a um circuito eléctrico constituído por uma resistência (R) em paralelo com um CPE e cujo resultado se encontra representado nos referidos espectros pelas linhas e o valor dos parâmetros na tabela 3.3.2. A figura 3.3.12 mostra que o diâmetro dos semi-arcs aumenta com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Nas amostras 550, 500A e 500B não se verifica a formação de arcos quer nesta representação (Z^*), quer na representação da permissividade (ϵ^*), quer na representação do módulo dieléctrico (M^*), não permitindo efectuar o ajuste, com base no algoritmo CNLLS.

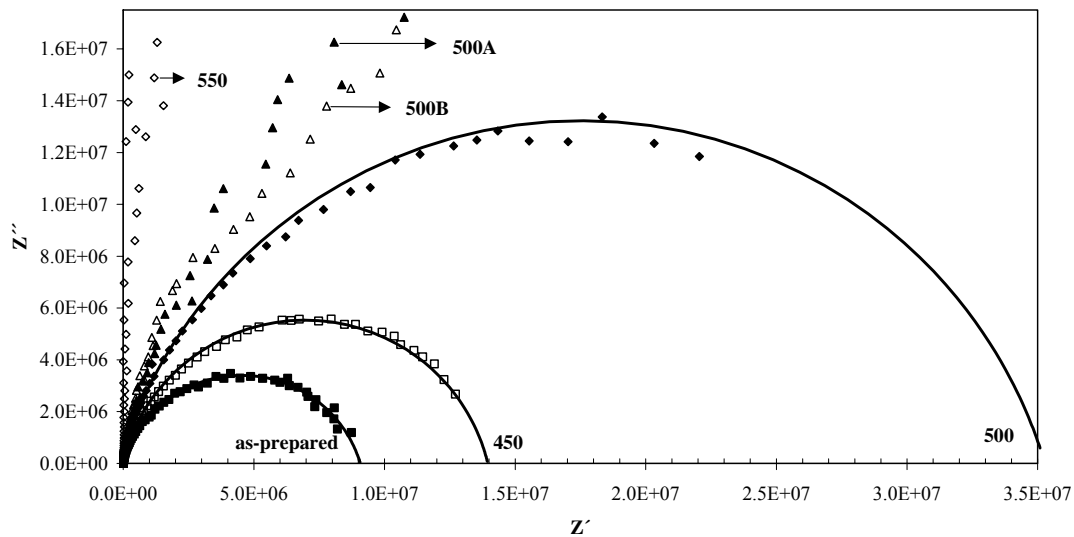


Figura 3.3.12. Espectro de Z'' versus Z' para as várias amostras 60B, medido a 300K.

Nas figuras 3.3.13 a 3.3.18 apresenta-se a dependência de Z'' com a frequência, para várias temperaturas de medição.

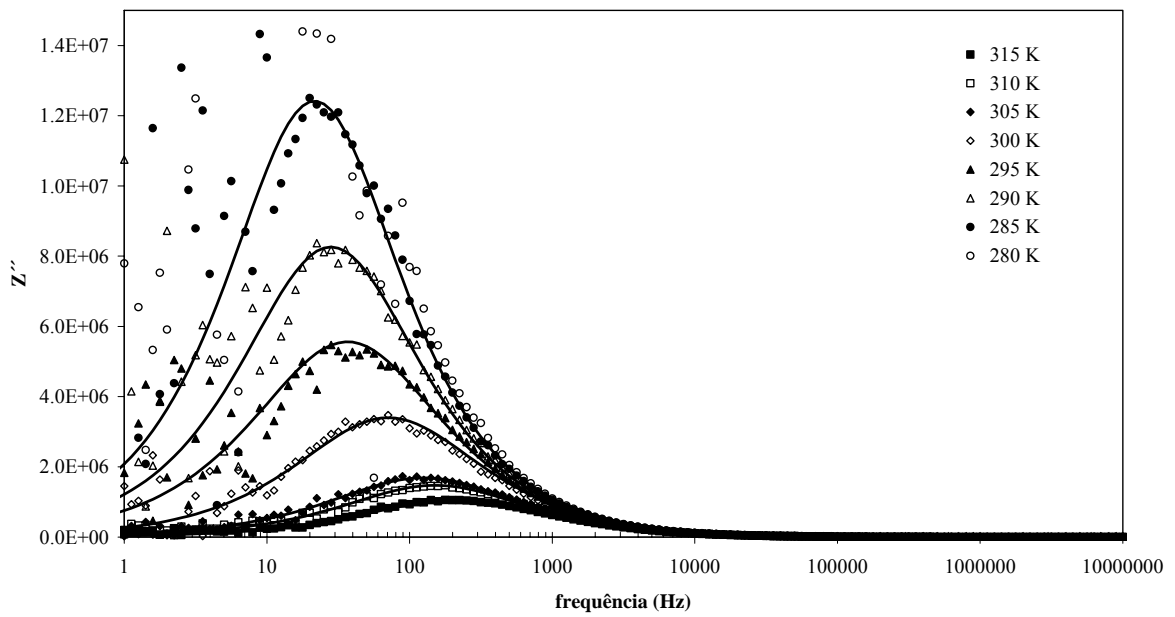


Figura 3.3.13 Dependência de Z'' com a frequência, para várias temperaturas de medição, da amostra vidro base (composição 60B).

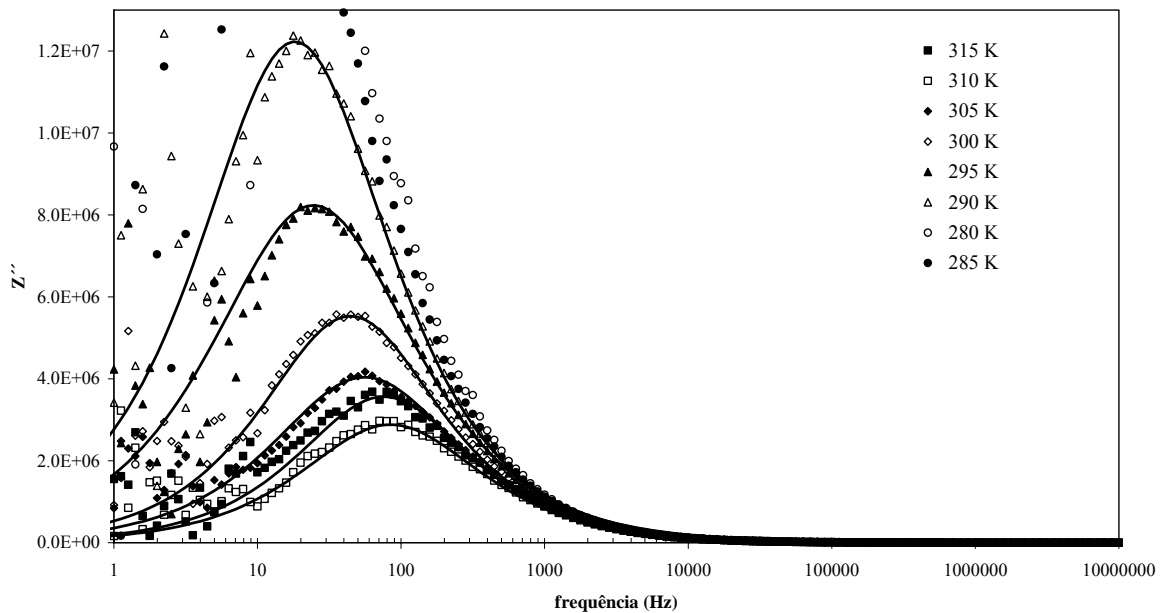


Figura 3.3.14 Dependência de Z'' com a frequência, para várias temperaturas de medição, da amostra 60B tratada a 450°C.

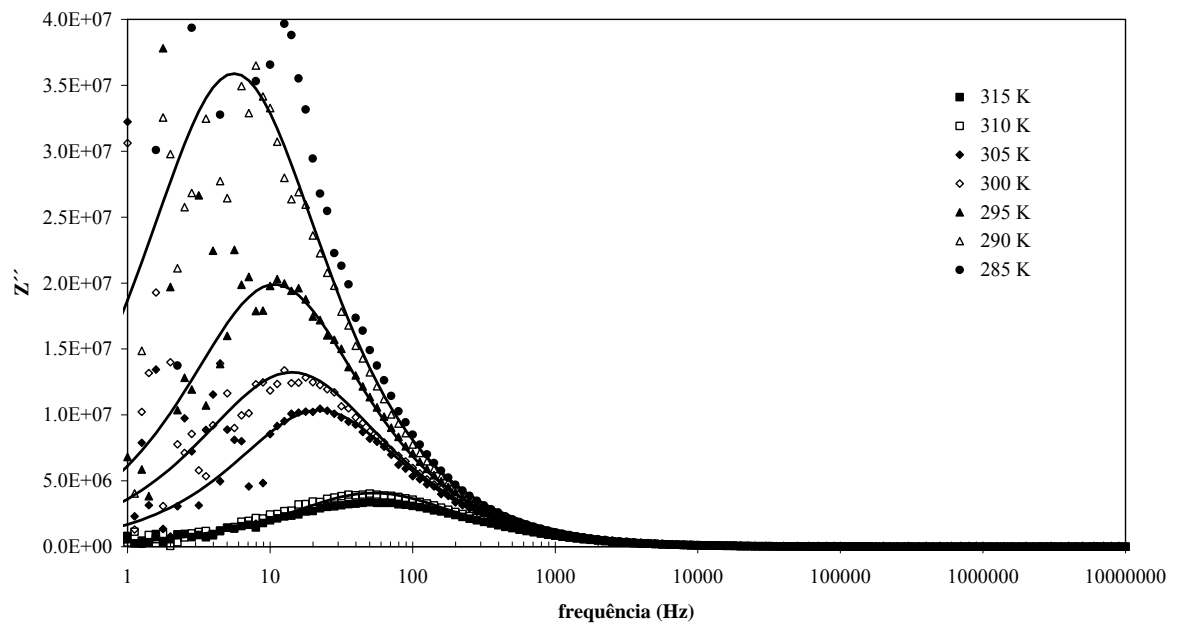


Figura 3.3.15 Dependência de Z'' com a frequência, para várias temperaturas de medição, da amostra 60B tratada a 500°C.

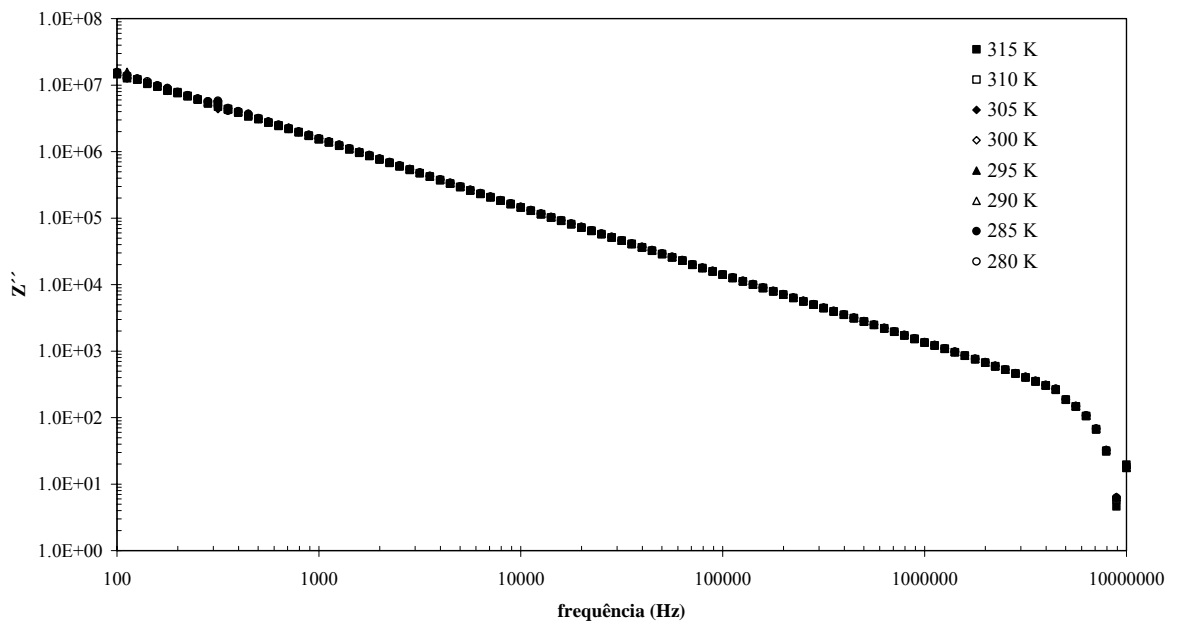


Figura 3.3.16 Dependência com a frequência do Z'' (em escala logarítmica), para várias temperaturas de medição, da amostra 60B tratada a 550°C.

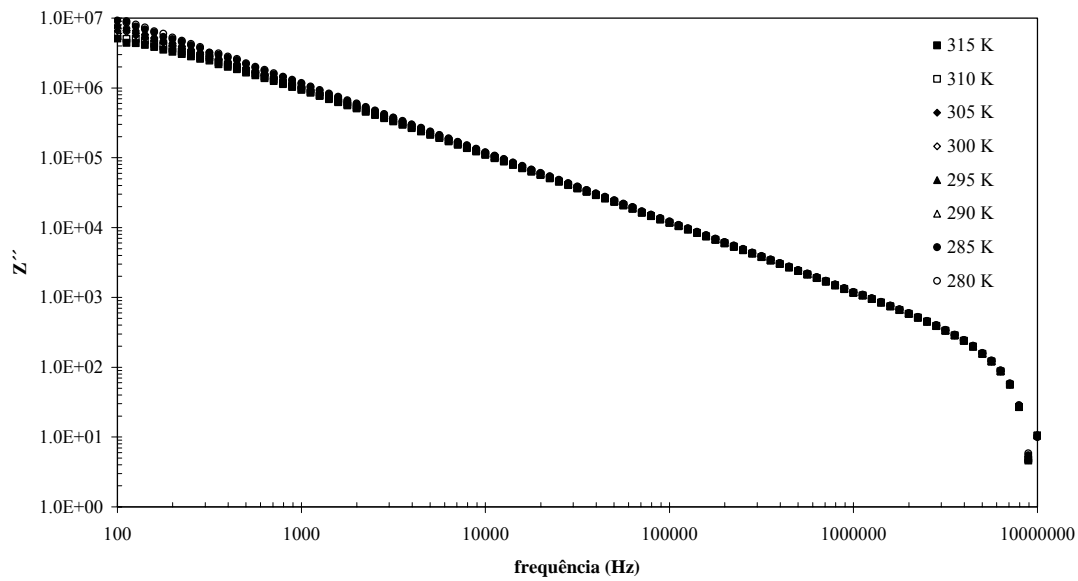


Figura 3.3.17 Dependência com a frequência do Z'' (em escala logarítmica), para várias temperaturas de medição, da amostra 500A (composição 60B).

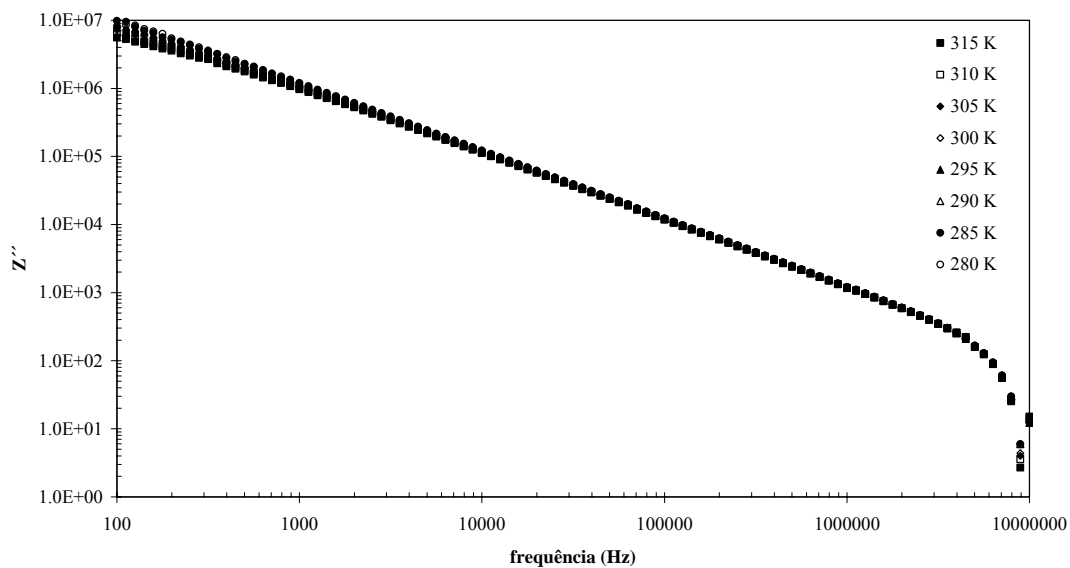


Figura 3.3.18 Dependência com a frequência do Z'' (em escala logarítmica), para várias temperaturas de medição, da amostra 500B (composição 60B).

O estudo dos fenômenos de relaxação dielétrica foram realizados em função da temperatura de medição para o intervalo de frequências entre 10 mHz e os 30 MHz. Contudo, nas figuras 3.3.13 a 3.3.18, os valores de Z'' para frequências inferiores a 100Hz,

foram desprezados devido há elevada dispersão que apresentavam. A representação gráfica de Z'' em função da frequência permite, caso exista algum fenómeno de relaxação, encontrar facilmente o tempo de relaxação característico através da frequência a que ocorre o máximo de Z'' (eq. 27, cap. 2).

Na tabela 3.3.2, além dos valores dos parâmetro R, Y_0 e n, associados ao modelo de circuito eléctrico adoptado encontram-se os valores do tempo médio de relaxação (τ_z), do condensador C_{CPE} , da permitividade dieléctrica e das perdas dieléctricas calculados em função da temperatura de medição. Dos registos da tabela 3.3.2 verifica-se que, para todas as amostras e com o aumento da temperatura de medição o valor do parâmetro R diminui o parâmetro n varia entre 0.80 e 0.87, aproximadamente, o valor do tempo médio de relaxação (τ_z) diminui e o valor de C_{CPE} encontra-se entre 1.1 nF e 1.3 nF, aproximadamente. O aumento da temperatura de tratamento térmico induz um aumento no valor dos parâmetros R, τ_z e C_{CPE} . Relativamente à permitividade dieléctrica verifica-se que, com o aumento da temperatura de medição, o valor de ϵ' e de $\tan \delta$ tendem a aumentar. Nas condições de 300K e 1kHz (tabela 3.3.3), as amostras vidro-base, 450, 500, 500A e 500B apresentam valores de ϵ' próximos (~ 17) e a amostra tratada a 550°C o valor mais baixo. O factor perdas dieléctricas ($\tan \delta$) diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico e com o aumento da amplitude do campo eléctrico aplicado.

Tabela 3.3.2(a) Parâmetros do circuito eléctrico equivalente (R, Y_0 e n), tempo de relaxação (τ_z), condensador C_{CPE} , parte real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da permitividade dieléctrica e as perdas dieléctricas ($\tan \delta$), a 1kHz, às várias temperaturas de medição.

Amostra	Temp. (K)	R [M Ω]	Y_0 ($\times 10^{-9}$) [$\Omega^{-1}m^{-2}s^n$]	n	τ_z ($\times 10^{-3}$) [s]	C_{CPE} ($\times 10^{-9}$) [F]	ϵ'	ϵ''	$\tan \delta$
Vidro-base	315	2,83	4,60	0,81	0,77	1,16	22,01	12,07	0,55
	310	3,92	4,16	0,82	1,05	1,17	20,94	9,78	0,47
	305	4,57	4,39	0,81	1,27	1,17	20,28	8,86	0,44
	300	9,08	3,37	0,82	2,21	1,06	18,83	5,76	0,31
	295	15,06	3,59	0,81	4,30	1,22	17,92	4,40	0,25
	290	21,30	2,85	0,84	5,68	1,21	17,15	3,34	0,19
	285	31,00	2,30	0,86	7,58	1,13	16,56	2,63	0,16
	280						16,06	2,12	0,13
	275						15,51	1,60	0,10

Tabela 3.3.2(b) Continuação da Tabela 3.3.2(a)

Amostra	Temp. (K)	R [MΩ]	Y_0 ($\times 10^{-9}$) [$\Omega^{-1}m^{-2}s^n$]	n	τ_z ($\times 10^{-3}$) [s]	C_{CPE} ($\times 10^{-9}$) [F]	ϵ'	ϵ''	tan δ
450	315	8,82	2,67	0,87	2,07	1,13	18,69	5,49	0,29
	310	7,39	3,20	0,84	1,85	1,16	18,52	5,95	0,32
	305	10,62	3,35	0,83	2,84	1,19	17,97	5,11	0,28
	300	13,99	2,82	0,85	3,54	1,19	17,16	4,13	0,24
	295	23,18	3,48	0,79	6,37	1,12	16,61	3,28	0,20
	290	32,78	2,85	0,82	8,84	1,15	16,09	2,57	0,16
	285						15,68	2,14	0,14
	280						15,13	1,67	0,11
	275						14,79	1,33	0,09
500	315	9,86	4,66	0,76	2,79	1,08	19,97	6,04	0,30
	310	10,42	3,33	0,85	3,06	1,32	19,46	5,32	0,27
	305	25,77	2,69	0,86	7,23	1,34	18,38	3,56	0,19
	300	35,46	3,23	0,82	11,42	1,36	17,93	3,15	0,18
	295	50,91	2,63	0,84	14,50	1,33	17,20	2,45	0,14
	290	95,46	2,55	0,82	31,82	1,32	16,69	1,96	0,12
	285						16,26	1,57	0,10
	280						15,88	1,29	0,08
	275						15,50	1,03	0,07
550	315						11,82	0,22	0,02
	310						11,57	0,21	0,02
	305						11,48	0,29	0,03
	300						11,39	0,18	0,02
	295						11,42	0,27	0,02
	290						11,42	0,29	0,03
	285						11,42	0,18	0,02
	280						11,35	0,30	0,03
	275						11,28	0,25	0,02
500A	315						18,45	3,73	0,20
	310						17,88	3,29	0,18
	305						17,38	2,78	0,16
	300						16,91	2,29	0,14
	295						16,53	1,93	0,12
	290						16,07	1,53	0,10
	285						15,64	1,16	0,07
	280						15,23	0,90	0,06
	275								
500B	315						17,76	3,58	0,20
	310						17,27	2,91	0,17
	305						16,71	2,27	0,14
	300						16,24	1,95	0,12
	295						15,91	1,66	0,10
	290						15,52	1,34	0,09
	285						15,14	1,08	0,07
	280						14,91	0,87	0,06
	275						14,68	0,68	0,05

Tabela 3.3.3 Parte real e imaginária da permitividade dielétrica e as perdas dielétricas, medidas a 1kHz e a 300K com a respectiva incerteza.

Amostra	ϵ'	ϵ''	tanδ
<i>Vidro-base</i>	18,83±0,66	5,76 ± 0,20	0,31±0,02
450	17,16±0,76	4,13 ± 0,18	0,24±0,02
500	17,93±0,59	3,15 ± 0,10	0,18±0,01
550	11,39±0,53	0,18 ± 0,01	0,02±0,001
500A	16,91±0,59	2,29 ± 0,08	0,14±0,01
500B	16,24±0,42	1,95 ± 0,05	0,120±0,004

As amostras TT550, 500A e 500B apresenta um comportamento dielétrico (figs. 3.3.16 a 3.3.18) semelhante ao observado nas amostras da composição 44Si, tratadas a 600 e 650°C (secção 3.2.3.3). Nestas, verifica-se que o espectro de Z'' em função da frequência, em escalas logarítmicas, são aproximadamente rectas, ajustáveis pelo modelo de Curie-Von Schweidler (eq. 3.2.1, secção 3.2.3.3). A tabela 34Si-4 resume os resultados desse ajuste (parâmetros k e n [jon83; cos95]).

Tabela 3.3.4 Parâmetro k e n para as amostras TT500, 500A e 500B para as várias temperaturas de medição.

Temperatura [K]	TT550		500A		500B	
	k (x10⁸)	n	k (x10⁸)	n	k (x10⁸)	n
315	1,677	1,015	8,175	0,970	8,740	0,975
310	1,715	1,016	8,616	0,974	9,282	0,979
305	1,730	1,017	9,152	0,978	9,803	0,983
300	1,743	1,017	9,657	0,982	10,335	0,987
295	1,750	1,017	10,084	0,985	10,629	0,989
290	1,762	1,018	10,462	0,988	11,078	0,992
285	1,764	1,017	10,882	0,991	11,492	0,994
280	1,769	1,018	11,324	0,993	11,879	0,996
275	1,774	1,018			12,177	0,998

Avaliando o comportamento dos parâmetro k e n (tabela 3.3.4), associados ao modelo de Curie-Von Schweidler, deve-se referir que ambos diminuem com o aumento da temperatura de medição. Contudo, essa diminuição, para o parâmetro n , é uma diminuição muito pequena. Para cada temperatura de medição, verifica-se que as amostras TTE (500A e 500B) apresentam um valor de k semelhante, mas superior ao obtido para a amostra TT550.

Nas figuras 3.3.19 a 3.3.22 encontram-se os espectros de TSDC das amostras vidro base, e das tratadas termicamente, sem campo eléctrico externo, a 450, 500 e 550°C. Todas as amostras foram polarizadas à temperatura de 350 K, durante 10 minutos, aplicando um campo eléctrico de 100 kV/m. Em todos os espectros apresenta-se o ajuste teórico (linha), com base no processo descrito na secção 2.3.3 (cap. 2).

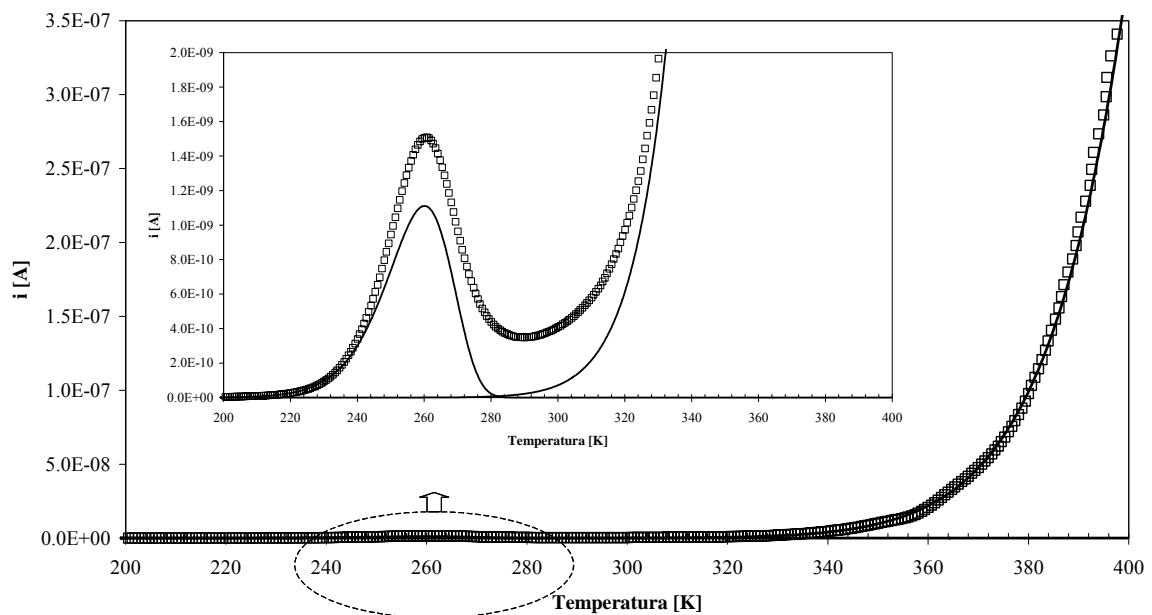


Figura 3.3.19 Espectro de TSDC da amostra vidro base 60B (as linhas representam o ajuste teórico).

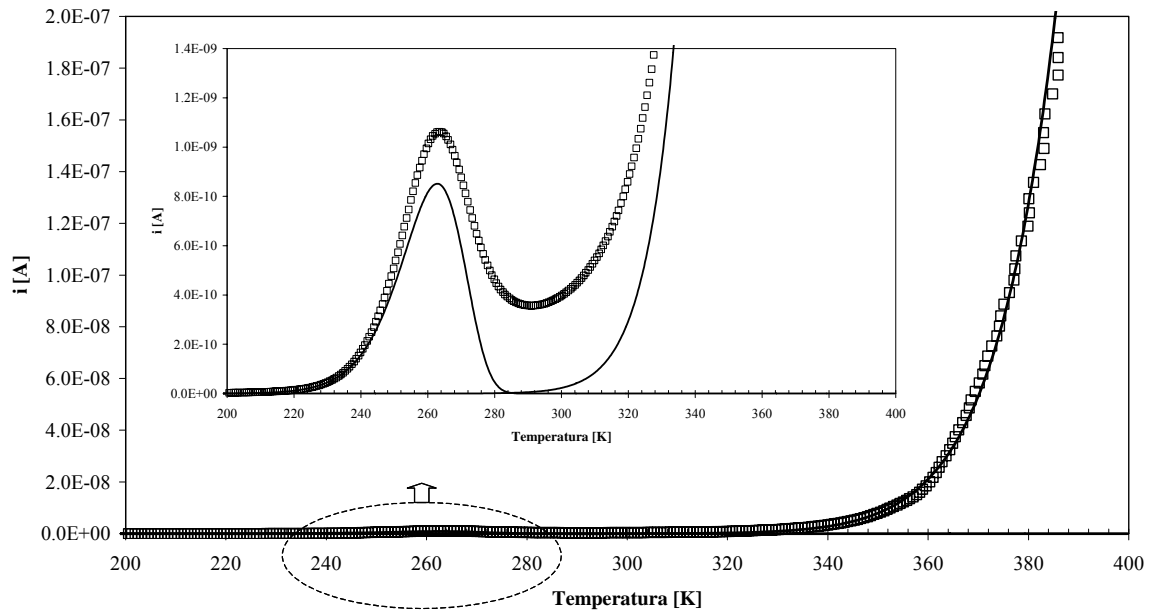


Figura 3.3.20 Espectro de TSDC da amostra 60B TT450 (as linhas representam o ajuste).

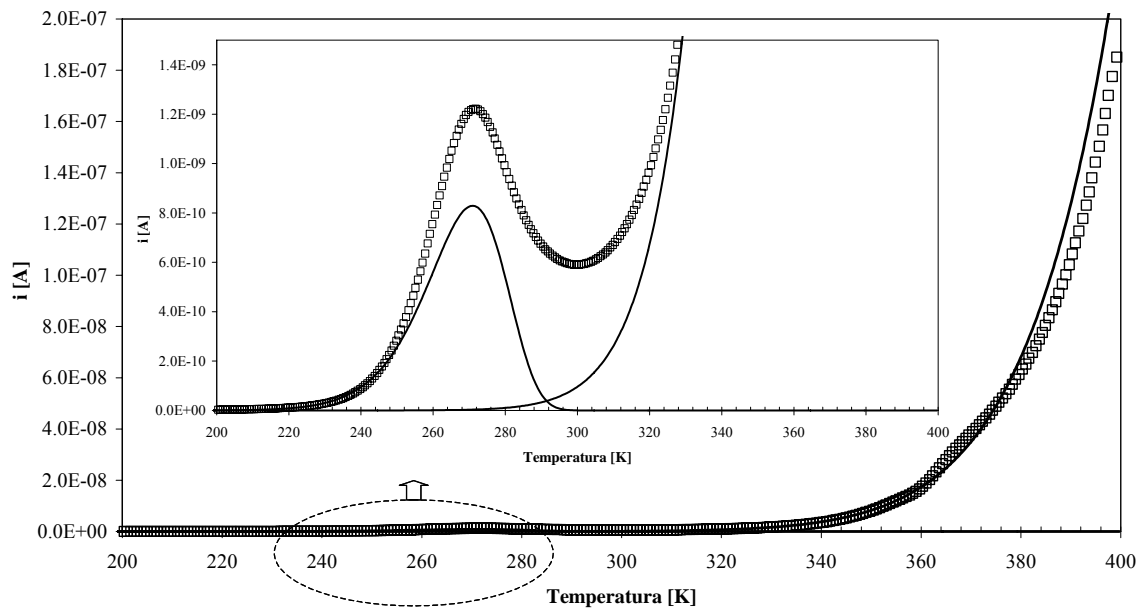


Figura 3.3.21 Espectro de TSDC da amostra 60B TT500 (as linhas representam o ajuste).

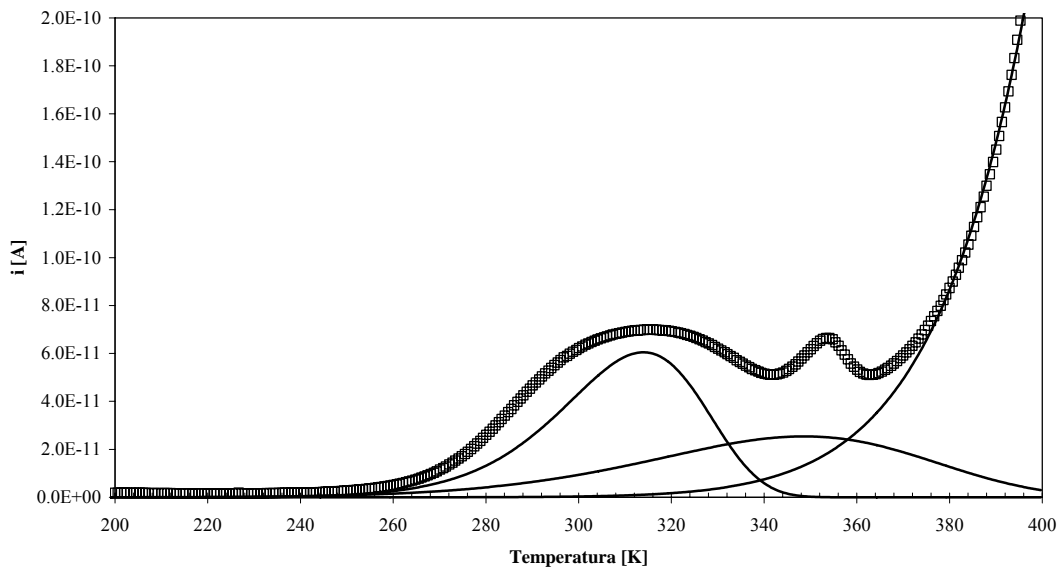


Figura 3.3.22 Espectro de TSDC da amostra 60B TT550 (as linhas representam o ajuste).

Todas as amostras apresentam um pico de despolarização termicamente estimulada, com a excepção da tratada a 550°C que apresenta um segundo pico, centrado a uma temperatura superior a 350 K (P_2). As características destes picos encontram-se nas tabelas 3.3.4 e 3.3.5.

Verifica-se que, com o aumento da temperatura de tratamento térmico a temperatura do pico de corrente de despolarização P_1 aumenta (tabela 3.3.5). A energia de activação (E_a), calculada da forma descrita na secção 2.3.3, referente ao pico P_1 apresenta um máximo para a amostra tratada a 450°C, diminuindo com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Nas amostras tratadas termicamente o tempo de relaxação (τ – secção 2.3.3) aumenta com o aumento da temperatura.

Na amostra tratada termicamente a 550°C, foi detectado um segundo pico de despolarização a uma temperatura superior à do P_1 (tabela 3.3.6). Verifica-se que a corrente do segundo pico é semelhante à i_{P_1} (tabela 3.3.5), a $E_{a(P_2)}$ é inferior à $E_{a(P_1)}$ e $\tau_{P_1} > \tau_{P_2}$.

Com o aumento da temperatura de medição, a corrente de despolarização aumenta de uma forma que pode ser ajustada com uma expressão de Arrhenius. As características deste ajuste encontram-se na tabela 3.3.7. De salientar que a energia de activação deste

processo, de alta temperatura, é superior a qualquer outro processo de despolarização observado.

Tabela 3.3.5 Temperatura de pico (T_p), corrente de pico ($i_{(T_p)}$), energia de activação (E_a), parâmetro pré-exponencial (τ_0) e o respectivo tempo de relaxação (τ), calculado na temperatura do pico de baixas temperaturas (P_1).

Amostra	T_{P1} (K)	$i(T_{P1}) \times 10^{-9}$ (A)	E_a [kJ/mol]	$\tau_0 (P1) (x10^2)$ [s]	$\tau (P1) (x10^3)$ [s]
<i>vidro base</i>	260,8	1,509	55,35 ± 0,45	1,194 ± 0,021	1,533
450	263,5	1,063	58,85 ± 0,30	1,004 ± 0,017	1,472
500	271,8	1,222	53,47 ± 0,62	1,619 ± 0,026	1,724
550	315,4	0,069	50,91 ± 0,21	3,499 ± 0,041	2,437

Tabela 3.3.6 Temperatura de pico (T_p), corrente de pico ($i_{(T_p)}$), energia de activação (E_a), parâmetro pré-exponencial (τ_0) e o respectivo tempo de relaxação (τ), calculado na temperatura onde ocorre o pico de altas temperaturas (P_2).

Amostra	T_{P2} (K)	$i(T_{P2}) \times 10^{-11}$ (A)	E_a [kJ/mol]	$\tau_0 (P2) (x10^2)$ [s]	$\tau (P2) (x10^3)$ [s]
<i>Vidro base</i>	--	--	--	--	--
450	--	--	--	--	--
500	--	--	--	--	--
550	353,4	6,647	30,97 ± 0,62	17,54 ± 0,15	5,03

Tabela 3.3.7 Parâmetros da equação de Arrhenius de ajuste à zona de medição de altas temperaturas. $\ln(A)$ representa o logaritmo do factor pré-exponencial e E_a a energia de activação.

Amostra	$\ln(A)$ [A]	E_a [kJ/mol]
<i>Vidro base</i>	11,01 ± 0,16	85,77 ± 0,48
450	16,50 ± 0,24	102,31 ± 0,75
500	8,12 ± 0,29	77,81 ± 0,88
550	2,32 ± 0,25	65,89 ± 0,81

3.3.3 Análise dos resultados

A composição molar $60\text{B}_2\text{O}_3\text{-}30\text{Li}_2\text{O}\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5$, preparada por fusão, dá origem a um vidro incolor e transparente (amostra vidro base, fig. 3.3.2). O tratamento térmico deste vidro, à temperatura de 550°C , favorece a formação de cristais de LiNbO_3 e de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ conforme indica o resultado de DRX. A identificação, no espectro de DRX, da amostra tratada a 500°C (fig. 50B-4), de um pico que coincide com o pico principal da difracção do cristal de LiNbO_3 , sugere que as partículas, com dimensões de $1\mu\text{m}$, aproximadamente, observadas por MEV nesta amostra (fig. 3.3.9) correspondem a cristalites de LiNbO_3 . Com o tratamento a 600°C verifica-se, por DRX, o aparecimento da fase de LiNb_3O_8 (fig. 3.3.4). Assim, e confrontando este resultado com o espectro de ATD (fig. 3.3.1), associa-se o pico exotérmico aos 565°C à formação da fase de LiNb_3O_8 .

Comparando o espectro de DRX da amostra tratada a 500°C com os espectros das amostras 500A e 500B (figura 3.3.6) é razoável admitir que a presença de um campo eléctrico durante o tratamento térmico favorece a formação das fases de LiNbO_3 e $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. A nível macroscópico (figura 3.3.3), verifica-se que nos tratamentos termoeléctricos existe uma amplitude de campo eléctrico (dependente da temperatura de tratamento) que dá origem à formação de zonas escurecidas. Este fenómeno, também observado nas composições 60Si e 44Si (secções 3.2.2. e 3.2.3) sugere, de acordo com os resultados de Kusz [kus03] e de Zeng [zen97], que a presença do campo eléctrico activa uma reacção de oxidação-redução, já descrita na secção 3.2.2.4.

Os resultados da espectroscopia de Raman (figs. 3.3.7 e 3.3.8) das amostras vidro base, e das tratadas a 450°C e 500°C mostram a presença de uma larga banda centrada aos 870 cm^{-1} que pode, de acordo com Aronne [aro05], ser associada a vibrações de tetraedros de NbO_4 [lip01; gra05; gra05b]. Contudo, alguns autores atribuem a banda entre $800\text{-}940\text{ cm}^{-1}$ a vibrações de octaedros de NbO_6 isolados [fuk88; car97], justificando o seu deslocamento para números de onda mais elevados a um aumento do grau de distorção dos octaedros. Nas amostras tratadas a temperaturas superiores (550 e 600°C) e nas amostras tratadas termoelectricamente a 500°C , a banda centrada aos 870 cm^{-1} desaparece (figs. 3.3.7 e 3.3.8), indicando o deslocamento dos iões de nióbio da matriz para a estrutura de LiNbO_3 e LiNb_3O_8 , respectivamente. As bandas de vibração associadas à estrutura

cristalina do LiNbO_3 foram detectadas nas amostras TT550, 500A e 500B (640, 438, 370-373, 333-336, 280, 240 e 170 cm^{-1} - vibrações dos octaedros de NbO_6 existentes na estrutura do LiNbO_3 [gra05; ara98; and99]). Observa-se que com o aumento da amplitude do campo eléctrico, a largura destas bandas diminuem e a intensidade aumenta (fig. 3.3.8), sugerindo que a presença do campo eléctrico, durante o tratamento térmico, favorece a cristalização da fase de LiNbO_3 . O aumento da intensidade de DRX do pico principal do LiNbO_3 , com o aumento da amplitude do campo eléctrico aplicado (fig. 3.3.6), e o aparecimento de outros picos, de menor intensidade também indexados à fase de LiNbO_3 , vem de encontro à hipótese levantada.

Nas amostras tratadas a temperaturas inferiores a 550°C , a presença de uma banda de Raman próxima dos 660 cm^{-1} (figura 3.3.7) indica a presença de grupos pentaborato [aka01;man03]. Nas amostras onde o DRX detectou a presença da fase cristalina de borato de lítio (amostras TT550, 500A e 500B – figs. 3.3.4 e 3.3.6) a espectroscopia de Raman detectou a presença das bandas centradas em $690 - 710 \text{ cm}^{-1}$ (figs. 3.3.7 e 3.3.8), atribuídas à presença de grupos metaborato [man03]. É conhecido que os vidros de B_2O_3 , a adição de iões modificadores de rede, pode resultar na formação de tetraedros [brow04]. A não detecção de bandas de Raman próximas dos $930, 808$ e 770 cm^{-1} , mostram que a estrutura deste vidro não contém, respectivamente, unidades tetraborato, triborato ou anéis “boroxol” [man03].

Das figuras 3.3.10 e 3.3.11 verifica-se que o aumento da temperatura de tratamento térmico, e o aumento da amplitude do campo eléctrico aplicado, conduzem a uma diminuição da σ_{dc} e da σ_{ac} (tabela 3.3.1). Este comportamento indica uma diminuição do número de iões modificadores da rede, responsáveis pela condutividade iónica característica deste tipo de vidros. Contudo, a condutividade eléctrica depende também da mobilidade dos portadores de carga e da altura das barreiras de potencial da matriz [mac87]. Com base na dependência da σ_{dc} com a temperatura de medição (fig. 3.3.10), foi possível calcular o valor da energia de activação deste processo ($E_{a(dc)}$). O valor de $E_{a(dc)}$ é normalmente associado com a altura das barreiras de potencial verificando-se que nas amostras vidro base, TT450 e TT500 este valor é muito semelhante (tabela 3.3.1). A diminuição da σ_{dc} , com o aumento da temperatura de tratamento térmico, deve ser atribuída à diminuição do número de transportadores de carga existentes na rede vítrea. Estes transportadores devem estar relacionados, essencialmente, com o número de iões Li^+

livres, porque os resultados da espectroscopia de Raman indicam que alguns iões Nb^{5+} , estão introduzidos na rede como formadores de rede principalmente nas amostras vidro base, TT450 e TT500 devido à presença da banda aos 870 cm^{-1} , relacionada com a possível presença de tetraedros de NbO_4 . A formação dos cristais de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, que se caracterizam por apresentar uma baixa condutividade eléctrica ($\sigma \sim 10^{-10} \text{ Sm}^{-1}$ [kim03]), e a presença de cristais de LiNbO_3 (elevada resistividade [abo89]), e que assumimos ser a principal fase cristalina presente nestes vidros-cerâmicos, contribuem para a observada diminuição da condutividade destes vidros cerâmicos. O aumento da $E_{a(\text{dc})}$, na amostra TT550 comparativamente às restantes amostras tratadas termicamente e nas amostras TTE, com o aumento da amplitude do campo aplicado (tabela 3.3.1), mostra um decréscimo na mobilidade dos portadores.

A diminuição da σ_{ac} , com o aumento da temperatura de tratamento térmico, deve estar relacionada com a diminuição do número de portadores da carga, que aparentemente é o factor principal neste processo de condução visto que, com o aumento da temperatura de tratamento, a $E_{a(\text{ac})}$ mantém-se praticamente constante (tabela 3.3.1).

O “salto” das barreiras de potencial pelos iões, ou a sua oscilação entre sítios estruturalmente próximos como resposta ao campo eléctrico ac, contribuem para o comportamento da constante dieléctrica (ϵ') [des01]. Sabendo que o ϵ' das amostras vidro base, TT450 e TT500 (tabela 3.3.3) apresentam valores semelhantes, o aumento de ϵ' para a amostra TT550 leva a assumir que a presença da fase de LiNbO_3 deverá ser a principal contribuição para o valor de ϵ' , porque com o aumento da temperatura de tratamento térmico existe uma diminuição no número de iões livres e assim a contribuição destes para o momento dipolar diminui. A diminuição de ϵ' da amostra TT500 para a TT550 (tabela 3.3.3), associada com um aumento na fracção volúmica entre os cristais e a matriz (fig. 3.3.9), pode ser atribuída à inexistência de uma orientação preferencial dos cristais ferroeléctricos de LiNbO_3 dispersos pela matriz vítrea [gra03; ger99]. A presença nesta amostra da fase ferroeléctrica de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ [pra05; zhi01], que possui um ϵ' (~ 80) menor que o do LiNbO_3 (>1000 [tod97]), não deverá por isso influenciar de modo significativo o comportamento dieléctrico. Verifica-se que o valor de ϵ' das amostras 500A e 500B é superior ao da amostra TT550 (tabela 3.3.3) sugerindo que a presença de um campo

eléctrico durante o tratamento térmico possibilita o crescimento dos cristais de LiNbO_3 segundo uma orientação preferencial.

O aumento de ϵ' , em todas as amostras, com o aumento da temperatura de medida, indica que o aumento da temperatura facilita a orientação dipolar. O mesmo tipo de dependência foi observado com o tempo médio de relaxação τ_Z (tabela 3.3.2), que diminui com o aumento da temperatura de medição, indicando um aumento na facilidade da mobilidade dos dipolos eléctricos. A diminuição da σ_{ac} , com o aumento das condições de tratamento (temperatura; amplitude do campo eléctrico), devido à diminuição do número de portadores de carga, justifica a diminuição do valor de $\tan\delta$ (tabela 3.3.3).

Nos espectros de impedância (fig. 3.3.12), a presença de um único semi-círculo cujo centro se encontra sob o eixo dos Z' , indica que a resposta ac pode ser representada por um circuito eléctrico equivalente constituído pelo paralelo entre uma resistência (R) e um elemento CPE [jon83; mac87; kre02; gra03]. A correlação entre os parâmetros do circuito (tabela 3.3.2), e as características da amostra não são totalmente evidentes devido à presença do elemento de CPE, normalmente associado à presença de uma distribuição de tempos de relaxação e relacionado com a presença na superfície das amostras de heterogeneidades eléctricas [li04]. Contudo, o aumento do parâmetro R, calculado aos 300K, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, está de acordo com a diminuição da condutividade (tabela 3.3.1) como consequência do aumento da razão volúmica entre as partículas e a matriz vítrea [pra05].

Nas amostras TT550, 500A e 500B o formalismo Z^* (figs. 3.3.16 a 3.3.18), o formalismo ϵ^* (permitividade dieléctrica) ou o formalismo M^* (módulo dieléctrico) não revelam a formação de semi-arcos, relacionáveis com a presença de mecanismo(s) de relaxação dieléctrica [ngai86; jon83; mac87; kre02]. Este comportamento pode ser devido ao aumento da razão volúmica entre os cristais (principalmente os cristais de LiNbO_3) e a matriz vítrea, como é confirmado pelo DRX (fig. 3.3.6), pelas micrografias (fig. 3.3.9) e pelos resultados da condutividade eléctrica (tabela 3.3.1). Nas amostras onde se detectou a presença de um mecanismo de relaxação, verificou-se que o valor de τ_Z aumenta, com o aumento da temperatura de tratamento (tabela 3.3.2), que é uma outra indicação do aumento da quantidade de cristais de LiNbO_3 na matriz, isto porque os dipolos eléctricos associados ao LiNbO_3 são difíceis de despolarizar, à temperatura ambiente [abo89; vog89].

Os resultados de TSDC mostram que, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, a temperatura do pico de corrente de despolarização (T_{P1}) aumenta dos 260K para os 315K (Tabela 3.3.5) indicando que as unidades eléctricas, responsáveis por este pico de despolarização, necessitam de uma maior energia, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, para se despolarizarem. O valor do tempo de relaxação (τ_{P1}) associado a este pico de corrente aumenta da amostra TT450 para a amostra TT550 (Tabela 3.3.4). Este comportamento é semelhante ao observado na relaxação dieléctrica (tabela 3.3.2), o que mostra uma progressiva dificuldade das unidades eléctricas em voltar ao estado normal. Com a excepção da amostra TT450, o valor da corrente de pico i_{P1} (tabela 3.3.4) diminui, com o aumento da temperatura de tratamento térmico. A amostra TT450 apresenta um valor de i_{P1} inferior ao da amostra TT500, facto que poderá estar associado ao valor da E_a (tabela 3.3.5) que apresenta um máximo para a amostra TT450. Contudo, com o aumento da temperatura de tratamento térmico verifica-se que o valor da E_a diminui, o que indica, com base no modelo de poços de potencial, uma maior facilidade no movimento iónico.

Segundo Rysiakiewicz [rys99], em vidros borato de lítio é possível a detecção de dois picos de TSDC relacionáveis com diferentes tipos de movimento do ião alcalino. O pico de TSDC a baixa temperatura pode ser atribuído ao movimento dos iões Li^+ em volta dos oxigénios não ponte. Em vidros borato onde a quantidade de ião alcalino é elevada, um segundo pico de TSDC pode ser observado e atribuído a movimentos translacionais dos iões Li^+ , por exemplo, nos caminhos de condução [rys99]. Deste modo, atribuímos o pico P_1 de TSDC, observado em todas as amostras (figs. 3.3.19 a 3.3.22), à despolarização dos dipolos formados pelos iões Li^+ livres. O aumento de T_{P1} , a diminuição de i_{P1} (com a excepção da amostra TT450) e o aumento do tempo de relaxação, vem corroborar esta hipótese visto que os resultados da σ_{dc} e σ_{ac} mostram que, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, o número de iões livres diminui justificando, desde logo, a diminuição da corrente i_{P1} .

O segundo pico de corrente de despolarização, apenas observado na amostra TT550 (figs. 3.3.22), deverá estar associado com a presença das fases cristalinas de $LiNbO_3$ e $Li_2B_4O_7$. Assumindo, com base nos resultados de DRX, Raman e na caracterização dieléctrica da amostra TT550, que a quantidade volúmica de $LiNbO_3$ é superior à de $Li_2B_4O_7$ pode-se atribuir o pico P_2 de TSDC à despolarização térmica dos dipolos

associados ao cristal de LiNbO_3 . Estes dipolos são por natureza de difícil despolarização justificando o facto de $\tau_{p2} > \tau_{p1}$. O facto de $T_{p2} > T_{p1}$, para a amostra TT550 (tabelas 3.3.5 e 3.3.6), mostra que a energia necessária para despolarizar os dipolos associados ao segundo pico é maior que a requerida pelo primeiro.

3.4 Sistema fosfato

Com o objectivo de analisar o efeito do óxido formador de rede vítrea e da composição, prepararam-se as composições 40P ($40\text{P}_2\text{O}_5\text{-}50\text{Li}_2\text{O}\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5$ (% mole)) e 60P ($60\text{P}_2\text{O}_5\text{-}30\text{Li}_2\text{O}\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5$ (%mole)) que, como as composições 60Si (secção 3.2) e 60B (secção 3.3), dão origem a um vidro base transparente [gra01; ara96; tat87].

3.4.1 Preparação de amostras

3.4.1.1 Composição 40P

A composição molar $40\text{P}_2\text{O}_5\text{-}50\text{Li}_2\text{O}\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5$ (%mole) foi preparada, pelo método de fusão, usando o processo indicado na figura 2.1. O processo de calcinação foi realizado à temperatura de 700°C , durante 48 horas, aproximadamente, com o objectivo de libertar CO_2 do Li_2CO_3 obtendo Li_2O e remover a água e amónia do $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$. A mistura foi então colocada num cadinho de platina a 1200°C , durante 1 hora. Após este período, o fundido foi vertido para moldes de aço, pré-aquecidos a 300°C , e posteriormente colocados num forno à temperatura de 300°C , durante 4 horas, findo as quais se desligou o sistema deixando o vidro arrefecer naturalmente.

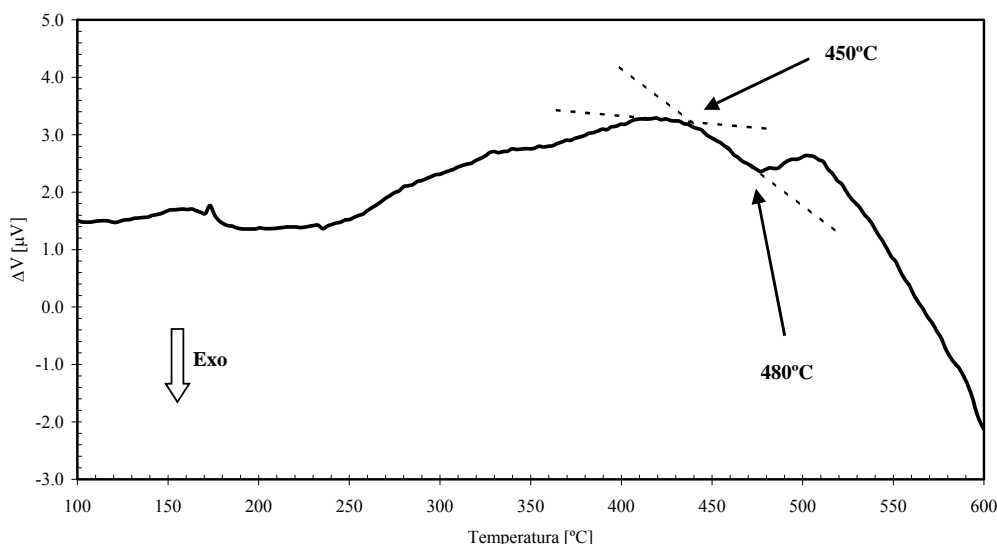


Figura 3.4.1. ATD da composição $40\text{P}_2\text{O}_5\text{-}50\text{Li}_2\text{O}\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5$ (%mol).

Com o objectivo de obter vidros cerâmicos, com cristais de LiNbO_3 , foram efectuados tratamentos térmicos (TT) ao vidro base, previamente polido, de forma a

apresentar uma espessura de, aproximadamente, 1mm e com as faces o mais paralelas possível. O processo de tratamento térmico, realizado num forno tubular horizontal, usou o esquema indicado na secção 2.1.3. Para a escolha das temperaturas de patamar (T_p), foi efectuada uma análise térmica diferencial (ATD – fig. 3.4.1).

Do resultado da ATD (fig. 3.6.1), observa-se que a temperatura de transição vítrea é aproximadamente 450°C. Com base nesta informação foram realizados os tratamentos térmicos às temperaturas de patamar de 450, 480 e 500°C, permanecendo nesse patamar durante 4 horas e a 500°C, durante 2 horas (amostra TT500(2)).

3.4.1.2 Composição 60P

Um dos objectivos na obtenção de vidros desta composição foi a possível comparação com os vidros de composição 60Si e 60B, referentes aos sistemas silicato e borato, respectivamente. A preparação do vidro com esta composição seguiu o mesmo processo da composição 40P (secção 3.4.1.1). A temperatura de fusão da mistura dos óxidos de partida foi de 1300°C. Esta composição deu origem a um vidro transparente e de cor amarela, macroscopicamente semelhante ao vidro base da composição 40P.

Na figura 3.4.2 apresenta-se o resultado da análise térmica diferencial realizada ao vidro base.

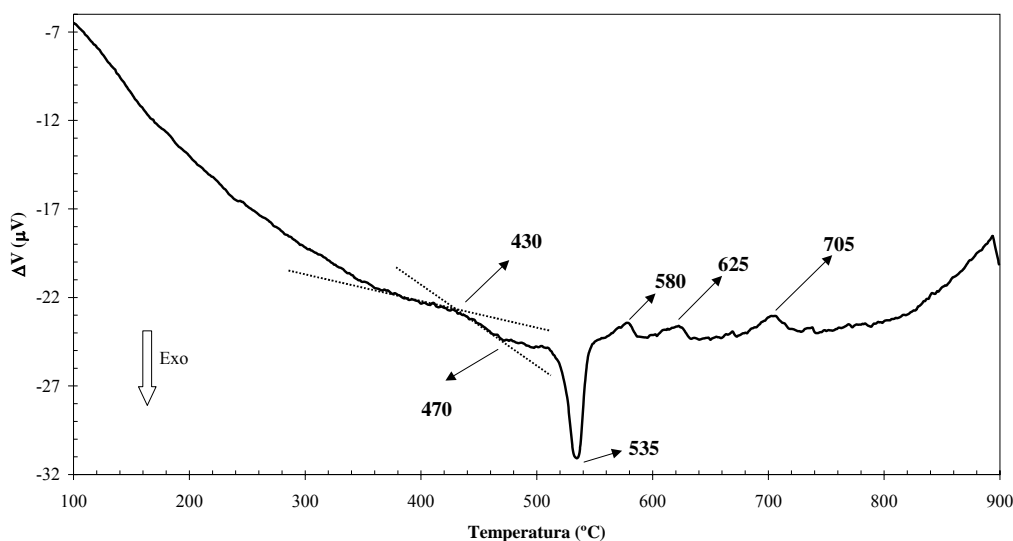


Figura 3.4.2. ATD da composição 60P₂O₅-30Li₂O-10Nb₂O₅ (%mol).

Da análise térmica (fig. 3.4.2) verifica-se que a temperatura de transição vítrea (T_g) é aproximadamente 430°C. Observa-se a presença de dois picos exotérmicos aos 470 e 535°C. Aos 580, 625 e 705°C observaram-se picos endotérmicos. Este resultado serviu de base à escolha dos parâmetros usados nos tratamentos térmicos efectuados à amostra vidro base, com o intuito de formar vidros cerâmicos com a fase cristalina de LiNbO_3 . Desta forma tratou-se termicamente a amostra vidro base às temperaturas de 450, 475 e 500 e 550°C, durante 4 horas, e a 450°C durante 8 horas.

3.4.2 Resultados da composição $40\text{P}_2\text{O}_5$ - $50\text{Li}_2\text{O}$ - $10\text{Nb}_2\text{O}_5$ (% mole)

3.4.2.1 Aspecto das amostras

A figura 3.4.3 mostra o aspecto macroscópico das amostras vidro base, tratada termicamente a 480 e 500°C (2 horas). A amostra TT480 tem um aspecto semelhante ao do vidro base e a amostra TT500 (4 horas) é semelhante à TT500(2) (2 horas). Verifica-se que o tratamento a 480°C tornam o vidro base translúcido e os tratamentos a 500°C torna-os opacos.



Figura 3.4.3. Fotografias do vidro base 40P, e das amostras tratadas termicamente a 480 (4h) e 500°C (2h) (menor divisão da escala = 1mm).

3.4.2.2 Resultados de densidade volúmica, DRX Raman e MEV.

A medição da densidade volúmica destas amostras (ρ), usando um sistema *Adam Equipment ADP-110* onde se aplica o princípio de Arquimedes foi realizada medindo a massa das amostras no ar e em etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), à temperatura de 300 K (tabela 3.6.1.). Verifica-se que a amostra vidro base apresenta o menor valor de ρ (~2,69) e a amostra TT480 o maior (~2,81).

Na figura 3.4.4 encontra-se o espectro de DRX do vidro base e de todas as amostras tratadas termicamente. Dos resultados de DRX verifica-se que nas amostras vidro base e

TT450 não foi detectada, por DRX, a presença de fases cristalinas (fig. 3.4.4). Nas restantes amostras estão presentes as fases Li_3PO_4 , LiPO_3 , $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ e LiNbO_3 .

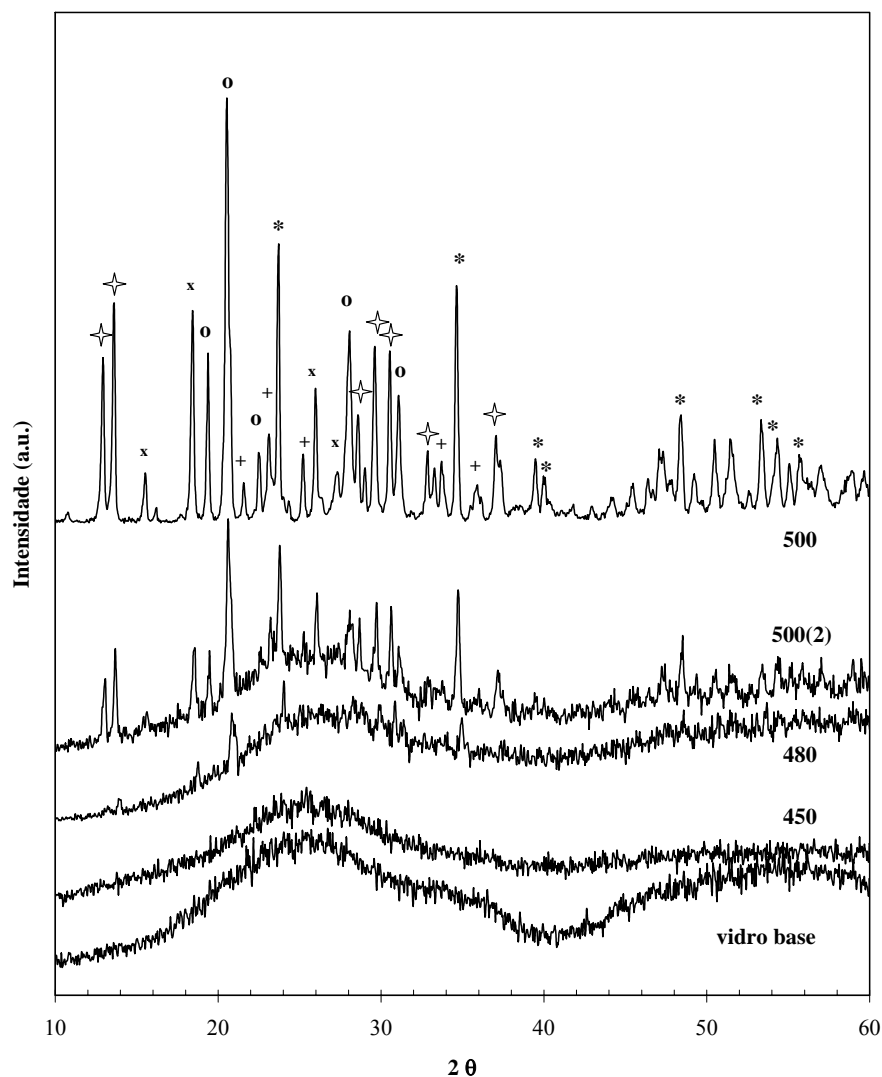


Figura 3.4.4 DRX das amostras 40P: vidro base e tratadas termicamente a 450, 480 e 500°C (+ Li_3PO_4 ; x LiPO_3 ; o $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$; * LiNbO_3 ; ◆ fase não identificada [and99]).

Na figura 3.4.5 encontram-se os espectros de Raman de todas as amostras. As bandas de Raman observadas nas amostras vidro base e TT450 aos 925 e 265 cm^{-1} devem-se a vibrações da ligação P-O e das unidades de NbO_6 , respectivamente [far74; and99; tat88]. As bandas a 620, 420, 330, 265 and 225 cm^{-1} , detectadas nas amostras tratadas a temperaturas superiores a 450°C, a banda aos 620 cm^{-1} observadas nas amostras tratadas a 500°C, durante 2 e 4 horas, e as bandas a 950, 600, 435 e 290 cm^{-1} observadas na amostra

tratada a 500°C, durante 4 horas, revelam a presença de octaedros de NbO_6 [hir93; chow89; and99; tat88; fuk88; aldrich].

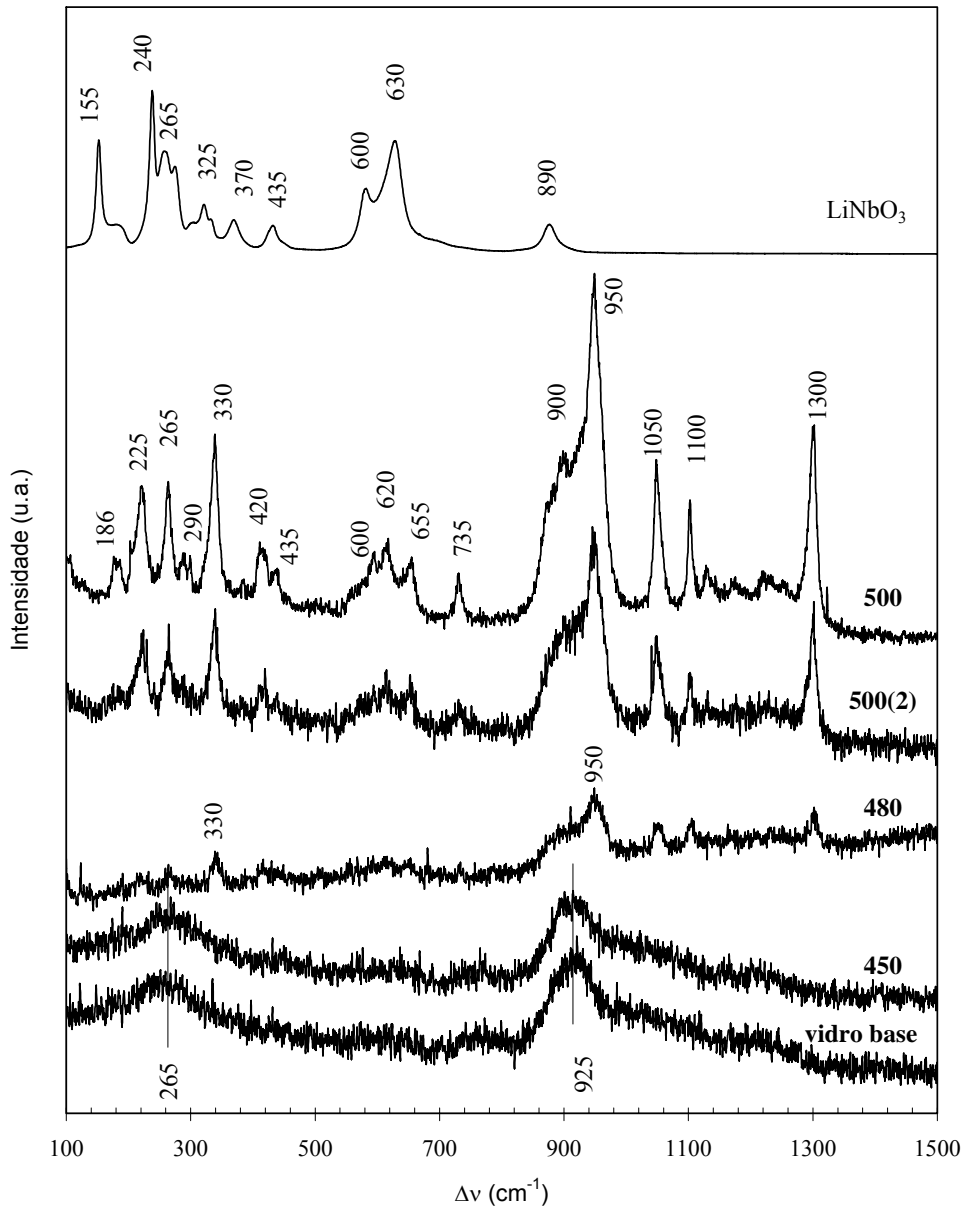


Figura 3.4.5. Espectro de Raman das amostras vidro base, 450, 480, 500(2), 500 (composição 40P).

As bandas a 1300, 1100, 1050, 950 e 735 cm^{-1} , existentes nas amostras tratadas a temperaturas superiores a 450°C, são associadas a vibrações da ligação P-O [gal79; rao01; sca87; shi81]. A banda aos 1100 cm^{-1} é associada à fase LiPO_3 , a banda aos 1050 cm^{-1} à

presença da fase cristalina de $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (pirofosfato de lítio), e a banda aos 950 cm^{-1} , que é a mais intensa nas amostras tratadas a temperaturas superiores a 450°C , à fase cristalina de ortofosfato de lítio (Li_3PO_4) [tat88]. Nas amostras tratadas a 500°C , a banda centrada nos 225 cm^{-1} pode ser atribuída a vibrações de octaedros de NbO_6 [and99]. Na amostra tratada a 500°C , durante 4 horas, a banda centrada aos 186 cm^{-1} deve-se à curvatura da ligação P-O-P [hud98] e as bandas aos 905 e 657 cm^{-1} , são atribuídas à presença de iões nióbio incorporados na estrutura vítrea (em coordenação octaédrica) [and99].

As figuras seguintes representam as micrografias de MEV de todas as amostras.

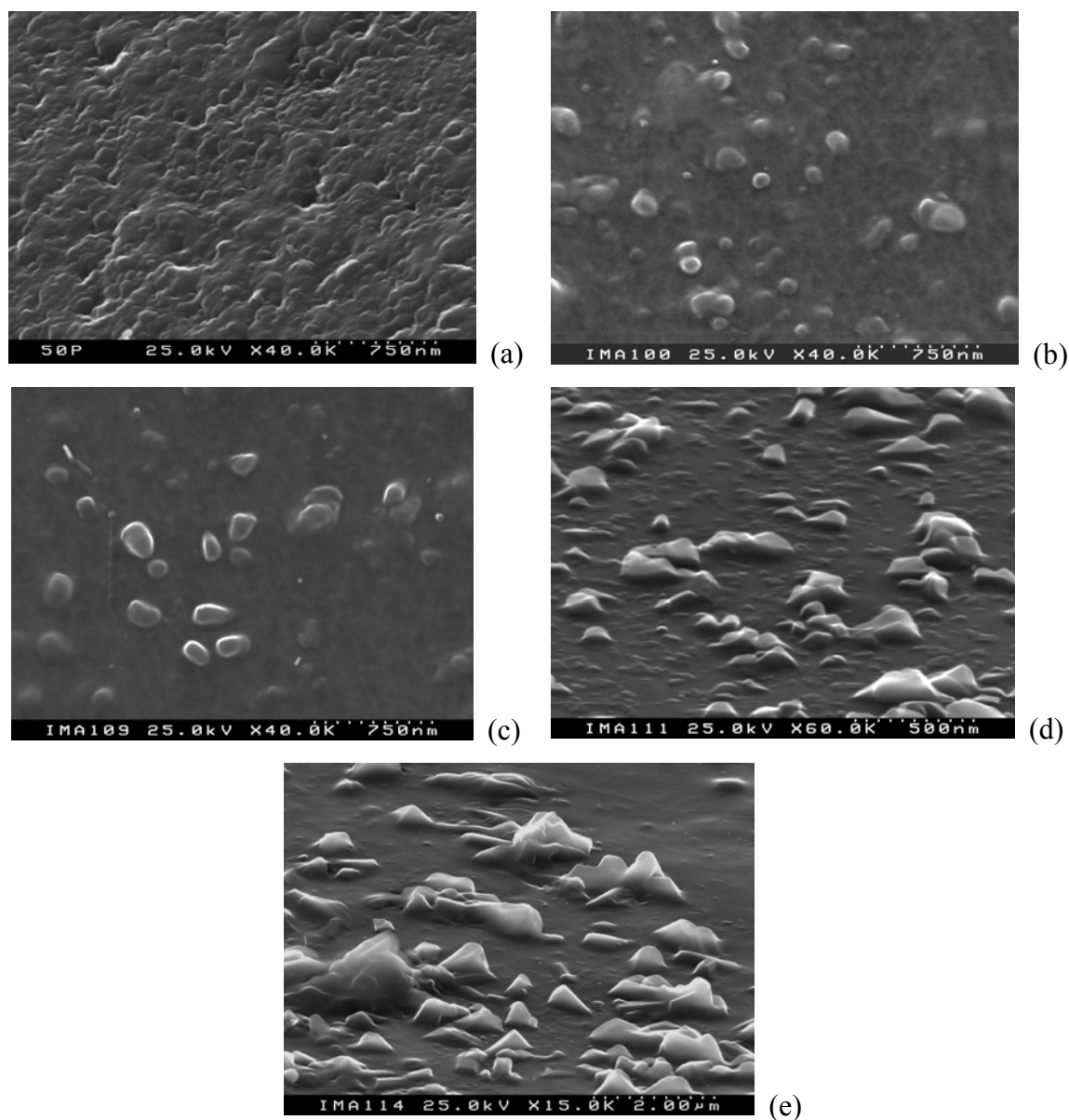


Figura 3.4.6. Micrografias das amostras 40P: (a) vidro base; (b) TT450; (c) TT480; (d) TT500(2); (e) TT500(4).

Observa-se que a amostra de vidro base não contém partículas (fig. 3.4.6.a). Na superfície da amostra tratada a 450°C foram observadas partículas cujo tamanho aumenta com o aumento da temperatura de tratamento. Verifica-se que o número de partículas diminui da amostra tratada a 500°C durante 2 horas para a tratada a 4 horas, à mesma temperatura mas o seu tamanho aumenta.

3.4.2.3 Resultados da caracterização eléctrica e dieléctrica

A dependência da condutividade dc (σ_{dc}) com a temperatura encontra-se na figura 3.4.7. Em todas as amostras, observa-se um aumento da σ_{dc} com o aumento da temperatura de medição. À temperatura de 300K, a σ_{dc} diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico (tabela 3.4.1). Da análise da figura 3.4.7, estimou-se o valor da energia de activação ($E_{a(dc)}$ - tabela 3.4.1). O valor de $E_{a(dc)}$ aumenta, com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

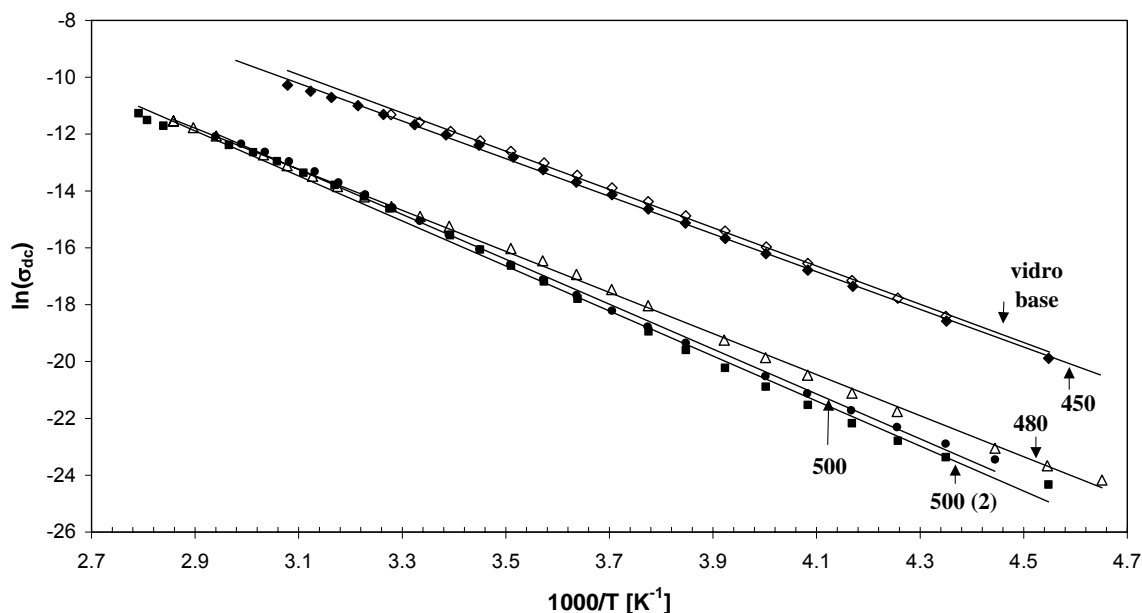


Figura 3.4.7. Dependência da σ_{dc} com a temperatura para as amostras 40P: vidro-base; TT450, TT480, TT500(2) e TT500.

Tabela 3.4.1 A densidade (ρ), a condutividade dc (σ_{dc}), ambas medidas aos 300K, e a energia de activação dc ($E_{a(dc)}$) de todas as amostras.

Amostra	ρ [g/cm ³]	σ_{dc} ($\times 10^{-6}$) [Sm ⁻¹]	$E_{a(dc)}$ [kJ/mol]
Vidro-base	2.69 ± 0.01	9.35 (±1.09%)	56.0 ± 0.56
450	2.73 ± 0.04	8.56 (±1.04%)	55.1 ± 0.41
480	2.81 ± 0.05	3.39 (±1.40%)	60.1 ± 0.31
500(2)	2.68 ± 0.06	3.01 (±1.37)	65.9 ± 0.81
500	2.73 ± 0.04	2.90 (±1.32%)	65.7 ± 0.63

A figura 3.4.8 apresenta o espectro de Z' versus Z'' para todas as amostras, à temperatura ambiente. Nesta figura, os pontos representam os dados experimentais e as linhas o ajuste teórico realizado com base no processo CNLLS associado a um circuito eléctrico equivalente constituído por uma resistência (R) em paralelo com um elemento CPE. Em todas as amostras observa-se a formação de semi-arcos em que os centros se encontram a baixo do eixo dos Z' .

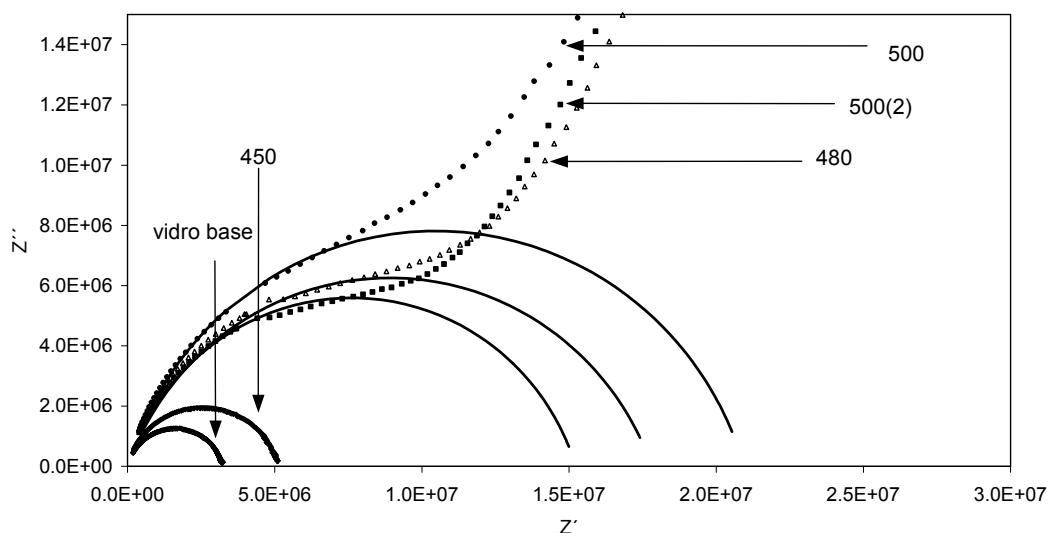


Figura 3.4.8. Espectro de Z'' versus Z' , à temperatura de 300K, para todas as amostras 40P (as linhas representam o ajuste teórico).

Na tabela 3.4.2 encontram-se os valores dos parâmetros de ajuste verificando-se que, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, o parâmetro R aumenta, o parâmetro Y_0 diminui e o parâmetro n varia entre 0.77 e 0.84. Nos espectros das amostras tratadas a temperaturas superiores a 450°C observa-se a presença, na região de baixas frequências, de uma resposta tipo Maxwell/Wagner [mac87; jon83].

A constante dielétrica (ϵ'), calculada com base nos valores experimentais de Z^* a 1kHz e 300K, aumenta de 39.98 para 97.80, com o aumento da temperatura de tratamento térmico (tabela 3.4.2).

A figura 3.4.9. apresenta a dependência de Z'' com a frequência para todas as amostras. Verifica-se na amostra vidro base e na tratada a 450°C a existência de um máximo de Z'' que, para as amostras tratadas a temperaturas superiores, deixa de se encontrar tão bem definido. Uma possível razão para a não observação de um máximo de Z'' é a dispersão dos valores de impedância na região de baixa frequência relacionada com fenómenos interfaciais eléctrodo-amostra. Macedo e colaboradores [mac72], propuseram para este tipo de casos o uso do formalismo Módulo ($M^*=1/\epsilon^*$), que minimiza a contribuição das capacidades interfaciais. Assim, a figura 3.4.10. representa a dependência de M'' com a frequência, mostrando um máximo para todas as amostras.

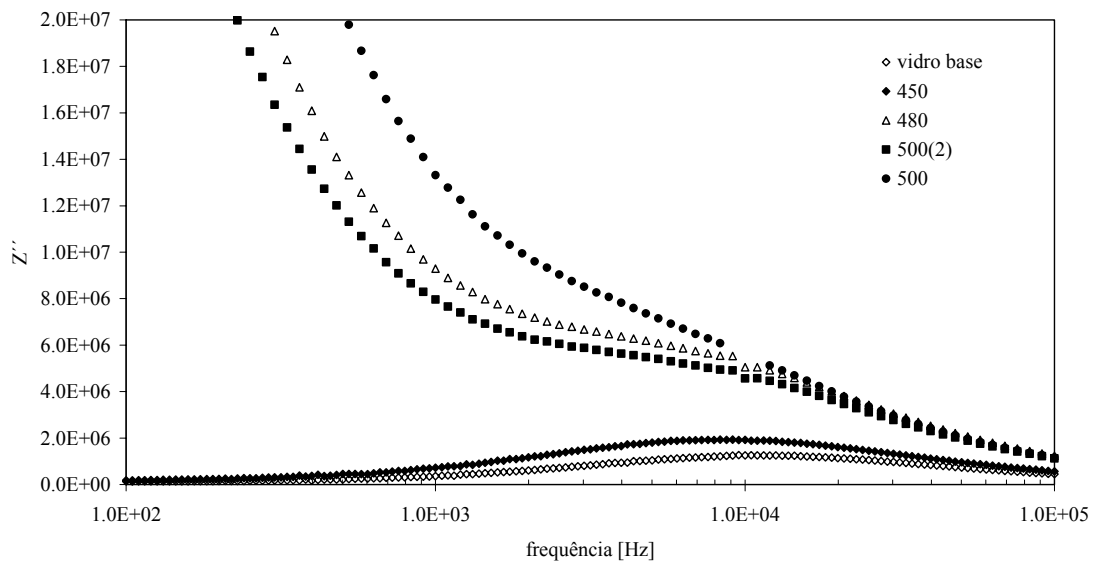


Figura 3.4.9. Dependência de Z'' com a frequência, à temperatura de 300K, para todas as amostras 40P.

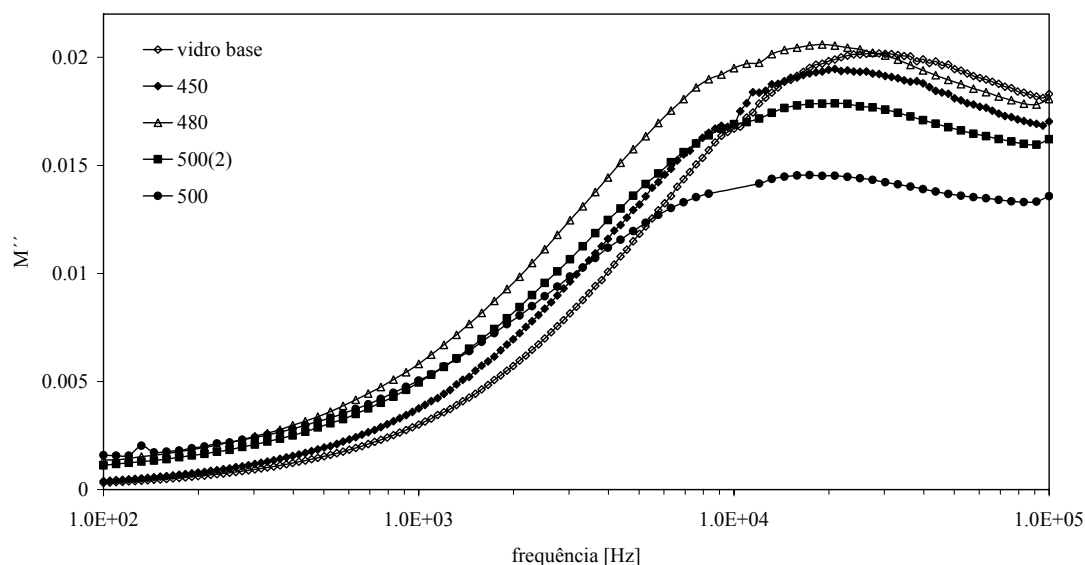


Figura 3.4.10. Dependência de M'' com a frequência, à temperatura de 300K, para todas as amostras 40P.

O tempo de relaxação τ_σ , calculado a partir do máximo de M'' ($\omega\tau_\sigma=1$), representa o valor médio da distribuição de tempos de relaxação [mac72; mac87; ngai86]. Verifica-se que, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, o máximo de M'' desloca-se para frequências inferiores (tabela 3.4.2).

Tabela 3.4.2 Parâmetros do circuito eléctrico equivalente (R , Y_0 e n), constante dieléctrica (ϵ') e o tempo de relaxação (τ_σ), à temperatura de 300 K e à frequência de 1 kHz.

Amostra	R ($\times 10^6$) [Ω]	Y_0 ($\times 10^{-11}$) [$\Omega^{-1}m^{-2}s^n$]	n	ϵ'	τ_σ ($\times 10^{-6}$) [s]
vidro base	3.24	12.0	0.842	39.98 ± 1.13	5.52
450	5.16	10.4	0.837	40.65 ± 1.36	7.39
480	18.2	9.46	0.779	79.48 ± 2.51	7.67
500(2)	14.4	7.67	0.806	94.69 ± 2.76	7.97
500	19.7	6.04	0.816	97.80 ± 3.09	8.61

3.4.3. Resultados da composição 60P₂O₅-30Li₂O-10Nb₂O₅ (% mole)

3.4.3.1 Resultados de DRX e Raman

A figura 3.4.11 apresenta o resultado de DRX da amostra vidro base e das tratadas termicamente.

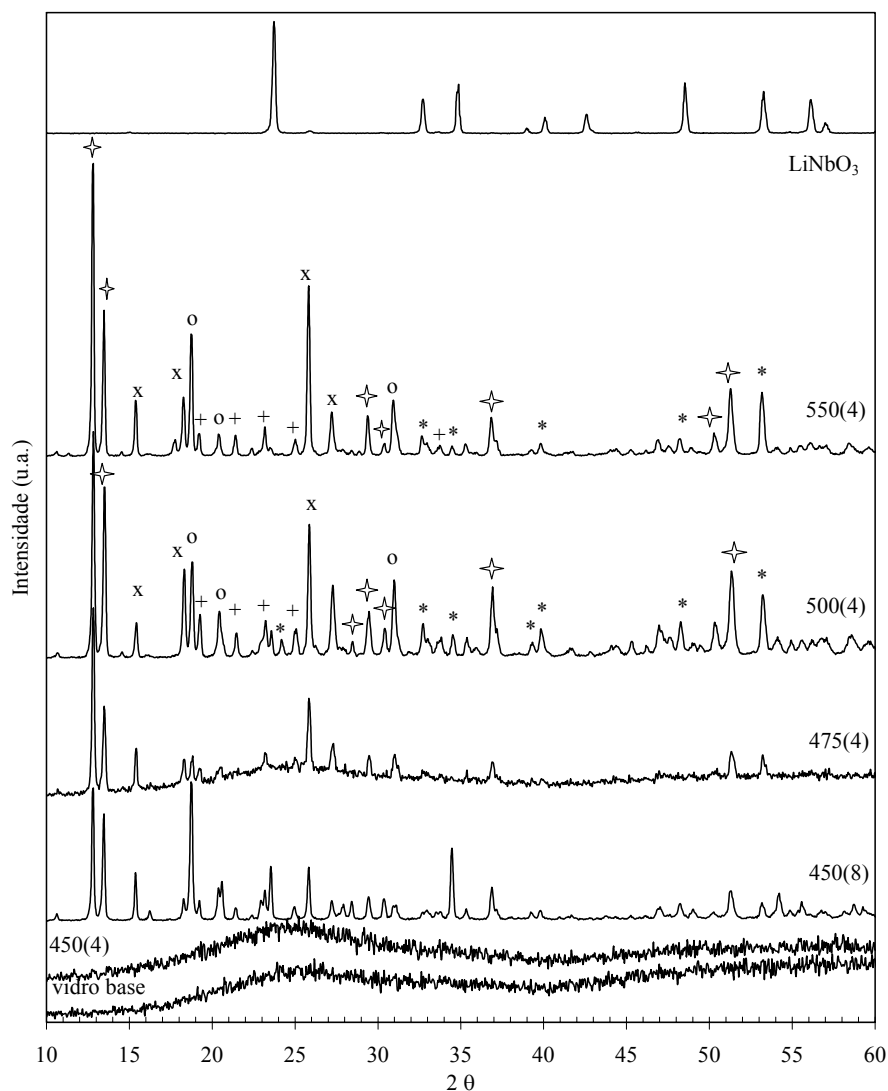


Figura 3.4.11 DRX da amostra vidro base 60P e das tratadas termicamente a 450, 475, 500 e 550°C (+ Li₃PO₄; x LiPO₃; o Li₄P₂O₇; * LiNbO₃; ◆ fase não identificada [and99]) e do LiNbO₃ comercial.

Na figura seguinte apresenta-se os espectros de Raman da amostra vidro base e das tratadas termicamente a 450, 500 e 550°C.

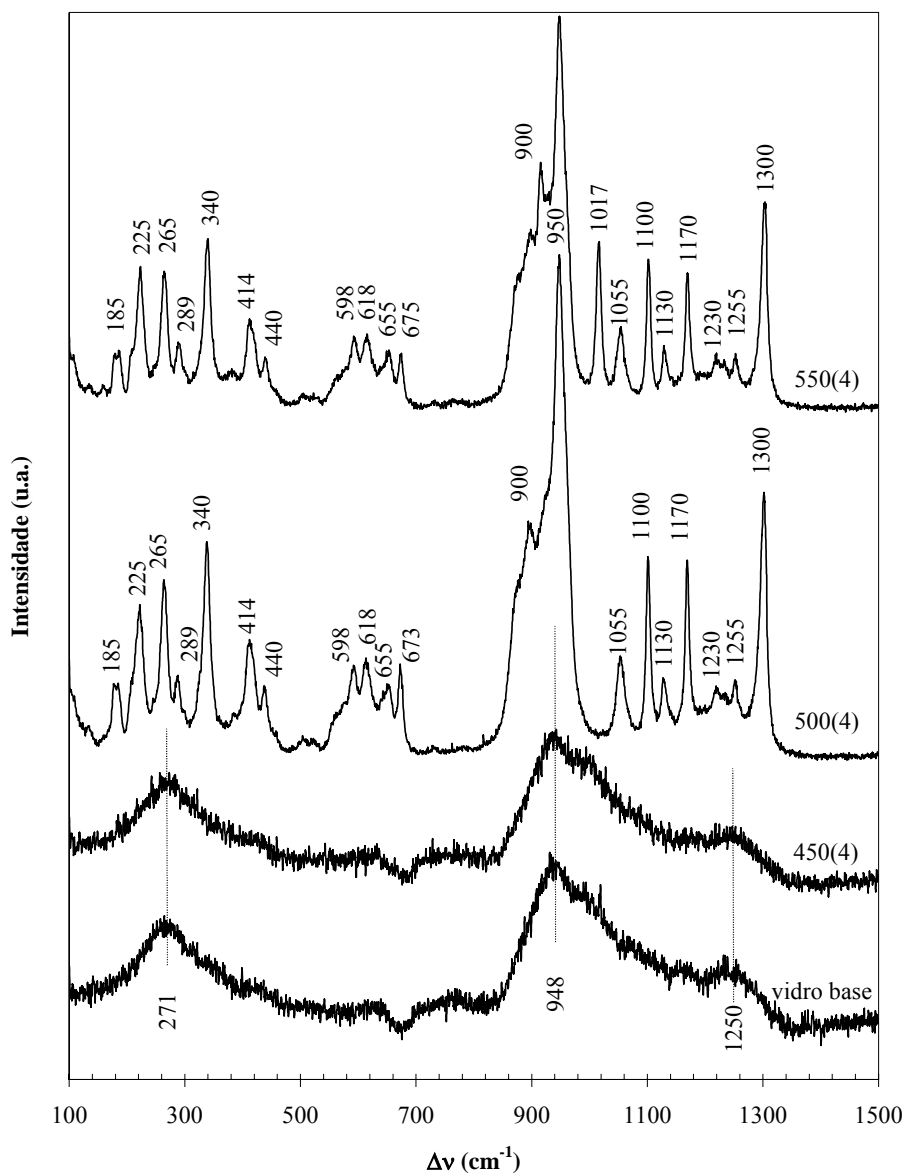


Figura 3.4.12. Raman das amostras 60P: vidro base e tratadas termicamente a 450, 475, 500 e 550°C.

3.4.4. Análise de resultados

3.4.4.1. Composição 40P

O aspecto macroscópico dos vidros da composição 40P tratados termicamente (fig. 3.4.3) sugere que as temperaturas de tratamento superiores a 480°C, favorecem a formação de vidros cerâmicos. Os resultados de DRX (fig. 3.4.4.) mostram a presença das fases cristalinas de LiNbO_3 , Li_3PO_4 , $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ e LiPO_3 , e os espectros de Raman mostram uma

diminuição da largura das bandas de Raman (fig. 3.4.5.), com o aumento da temperatura de tratamento térmico, comprovando a formação do vidro cerâmico. Dos resultados de Raman salienta-se que a presença de iões Nb^{5+} , coordenados octaedricamente, favorece a formação de cristais de LiNbO_3 . Contudo, os vidros cerâmicos obtidos apresentam, além da fase cristalina de LiNbO_3 , fases secundárias de fosfato de lítio (Li_3PO_4 , $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ e LiPO_3). Este facto apresenta-se como uma grande desvantagem destes vidros, relativamente aos do sistema de silicato (secção 3.2.), onde a cristalização da fase de LiNbO_3 , como fase única ou como fase predominante, é possível. Na amostra tratada a 450°C , os resultados de DRX (fig. 3.4.4) não indiciam a presença de fase(s) cristalina(s) dispersas na matriz vítrea. Contudo, os resultado de MEV (fig. 3.4.6) revelam a existência de partículas. O aumento da constante dielétrica (ϵ' - tabela 3.4.2), da amostra vidro base para a amostra TT450, indica um aumento do momento dipolar. Por outro lado, o valor do tempo de relaxação (τ_σ – tabela 3.6.2), que aumenta da amostra vidro base para a amostra TTT450 sugere a presença, na amostra TT450, de dipolos com uma maior dificuldade para se despolarizarem. Sabe-se que os dipolos associados aos cristais de LiNbO_3 são, por característica, de difícil despolarização [abo89; vog89]. Assim, parece-nos razoável assumir que as partículas, observadas por MEV na amostra TT450 (figura 3.4.6), são cristais de LiNbO_3 .

Nas amostras tratadas a temperaturas superiores a 450°C (TT480, TT500(2) e TT500) verifica-se um aumento de ϵ' e de τ_σ , com o aumento da temperatura de tratamento térmico, que deve ser atribuído a um progressivo aumento da fracção volúmica entre os cristais de LiNbO_3 e a matriz vítrea. O máximo valor de ϵ' , à temperatura de 300K e à frequência de 1kHz, foi de ~ 98 para a amostra TT500 (tabela 3.4.2). Este valor, inferior ao valor de ϵ' do cristal único de LiNbO_3 (>1000 [sha99; des99; tod97]), indica, em nossa opinião, que os cristais de LiNbO_3 presentes na rede vítrea não possuem uma orientação cristalina preferencial. Contudo, ao comparar estes resultados, com os obtidos no sistema silicato (secção 3.2.), verifica-se que o sistema de fosfato apresenta valores de ϵ' superiores. Isto sugere que no sistema fosfato, a quantidade de cristais de LiNbO_3 orientados segundo uma determinada direcção preferencial é superior ao número existente no sistema silicato. Este fenómeno pode ser atribuído às características estruturais da rede vítrea de fosfato, que é completamente diferente da do silicato, devido à presença de átomos de oxigénio terminais que tornam os vidros fosfatos um bom sistema para a

acomodação de catiões. De acordo com o trabalho de Hoppe e colaboradores [hop00], em vidros binários de fosfato, verifica-se que quando a quantidade de modificador de rede é superior a 20%, deixam de existir átomos de oxigénio terminais suficientes para satisfazer a coordenação de todos os catiões e assim estes terão de partilhar átomos de oxigénio terminais. Este rearranjo estrutural dá origem a zonas com carga eléctrica distribuídas de uma forma não uniforme, que podem assim criar localmente um campo eléctrico interno, que favoreça o crescimento dos cristais segundo uma determinada direcção preferencial.

Os resultados da medição da condutividade dc (σ_{dc} – tabela 3.4.1) mostram uma diminuição de σ_{dc} , com o aumento da temperatura de tratamento térmico, justificada pela diminuição do número de iões Li^+ presentes na matriz vítrea. Estes iões, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, deixam de estar inseridos estruturalmente na matriz vítrea para se inserirem nas estruturas cristalinas que se formam (figura 3.4.4). O aumento da energia de activação dc ($E_{a(dc)}$ – Tabela 3.4.1), com o aumento da temperatura de tratamento térmico, indica um aumento na altura das barreiras de potencial associadas à matriz vítrea. Assim, a diminuição da condutividade dc deve-se à diminuição do número de portadores de carga mas também ao aumento na dificuldade da sua mobilidade [mar86; chow89; ngai86].

No espectro de Z'' versus Z' (fig. 3.4.8) são observados semi-arcos, cujos centros se encontram abaixo do eixo do Z' , indicando a existência de uma distribuição de tempos de relaxação [mac87; jon83; ngai86; des99]. A existência de uma distribuição deverá ser associada ao facto de, nestes vidros, existirem várias contribuições dipolares como a matriz vítrea, os iões livres, as fases cristalinas dispersas pela rede vítrea e as zonas interfaciais (amostra-eléctrodos).

Nas amostras tratadas termicamente a temperaturas superiores a 480°C verifica-se, na zona de baixas frequências (<100Hz), uma resposta dieléctrica do tipo Maxwell-Wagner atribuída à polarização interfacial amostra-eléctrodo [jon83].

O ajuste teórico de Z^* , representado na figura 3.4.8 pelas linhas, revela que o circuito eléctrico equivalente formado pelo paralelo entre uma resistência (R) e um elemento CPE pode descrever estes dados. Contudo, e como referido na análise dos resultados das composições do sistema silicato e borato (secções 3.2. e 3.3.), a correlação entre os valores destes parâmetros e as características das amostras não é totalmente

evidente devido, essencialmente, à presença do elemento CPE. Contudo, o aumento do valor do parâmetro R pode ser associado ao aumento da quantidade de LiNbO_3 . Desta forma, a diminuição do valor de R da amostra TT480 para a TT500(2) (tabela 3.4.2) pode ser justificada pelo aumento da quantidade, na matriz vítrea, de cristais de fosfato de lítio (Li_3PO_4 , $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ e LiPO_3). Na amostra TT500(2), a quantidade destes cristais, cuja resistividade eléctrica é inferior à do LiNbO_3 , deve ser superior à existente na amostra TT480. Esta hipótese é suportada pelo espectro de DRX (fig. 3.4.4), onde se verifica um aumento no número e na definição dos picos associados às fases de fosfato de lítio. Por outro lado, o facto dos cristais de LiNbO_3 apresentarem uma densidade volúmica (ρ) superior à dos fosfatos de lítio [merck; aeaser; aldrich] justifica o valor máximo de ρ , observado na amostra TT480 (tabela 3.4.1). Assim, podemos assumir que o comportamento do parâmetro R pode ser associado à quantidade de cristais de LiNbO_3 e de fosfato de lítio dispersos pela matriz vítrea.

Da amostra vidro base para a amostra TT480, verifica-se que o comportamento do parâmetro n (tabela 3.4.2), associado ao expoente β (expoente de Kohlrausch, $\beta=1-n$ [ngai89]), está de acordo com o obtido por Chowdari e colaboradores [chow89], em vidros binários de $\text{Li}_2\text{O}-\text{P}_2\text{O}_5$. Nestes, mostrou-se que o parâmetro β diminui com o aumento da quantidade de ião alcalino presente na matriz vítrea. Da amostra TT500(2) para a TT500 verificou-se que o valor de β diminui sendo assumido, com base na análise estrutural e resultados da condutividade, que a quantidade de Li^+ diminui. Esta aparente contradição entre estes resultados e os de [chow89], indica que o valor de β destes vidros depende da presença de nióbio e de fases cristalinas.

3.4.4.2. Composição 60P

Analisando a figura 3.4.11. verifica-se a presença, como também ocorreu na composição 40P (fig. 3.4.4), de um elevado número de fases de fosfato de lítio (Li_3PO_4 , LiPO_3 ; $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$) assim como a presença de picos de difracção cuja indexação não foi conseguida. Comparando com a composição 40P (fig. 3.4.4), verifica-se que o aumento da quantidade de fósforo não favorece a formação de cristais de niobato de lítio.

Do espectro anterior verifica-se que com o tratamento térmico às temperaturas de 500 e 550°C, aparece uma série de bandas de vibração (fig. 3.4.12.). Comparando estes

espectros com os obtidos para as amostras tratadas a 500°C da composição 40P (fig. 3.4.5.) nota-se que são muito semelhantes. Contudo, nos espectros das amostras da composição 60P tratadas termicamente a 500 e 550°C detectaram-se algumas bandas não observadas nos espectros das amostras da composição 40P. Estas bandas encontram-se a 673, 1017, 1130, 1170, 1230 e 1255 cm^{-1} . De acordo com dados bibliográficos sobre a estrutura de vidros fosfatos [and99, hug98], atribui-se a banda a 673 cm^{-1} a vibrações simétricas da ligação P-O-P, as bandas entre 1017 e 1170 cm^{-1} a modos de vibração simétricos de unidades PO_2 , a banda a 1230 cm^{-1} relaciona-se com modos de vibração anti-simétricos de unidades PO_2 e a banda aos 1255 cm^{-1} a vibrações da ligação P=O. A justificação das restantes bandas presentes no espectro da figura 3.4.12 encontra-se na discussão referente aos resultados de Raman da composição 40P.

Assim, e como verificado para a composição 40P a relação entre as propriedades estruturais destes vidros, e as respectivas propriedades eléctricas não é de fácil execução. Por outro lado, a presença de um tão elevado número de fases cristalinas de fosfato de lítio e que se apresentam, de acordo com a intensidade dos picos de DRX, como as principais fases levam a que esta composição não seja considerada como boa candidata para poder vir a ser usada como vidro cerâmico, onde a influência dos cristais de LiNbO_3 seja facilmente compreendida e controlada. Por estes motivos, e pelo facto de procurarmos vidros-cerâmicos onde a fase cristalina de LiNbO_3 seja a única, ou no mínimo a principal, levou-nos, neste momento, a não prosseguir com a caracterização estrutural e eléctrica destas amostras.

3.5 Sistema telurato

A preparação desta composição teve por objectivo analisar, comparativamente com as composições 60Si (secção 3.2), 60B (secção 3.5) e 60P (secção 3.7), o efeito do óxido formador de rede vítrea. Esta composição também dá origem a um vidro base transparente.

3.5.1 Preparação de amostras

A composição molar $60\text{TeO}_2\text{-}30\text{Li}_2\text{O}\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5$ (%mole) foi preparada, pelo método de fusão, usando o processo representado pela figura 2.1. Desse modo, o processo de calcinação do Li_2CO_3 foi realizado à temperatura de 500°C , durante 12 horas, aproximadamente. Após este procedimento a mistura foi colocada a 900°C , durante 10 minutos, após os quais o fundido foi vertido para uma chapa de aço. Uma segunda chapa é usada, imediatamente, para pressionar o fundido. O vidro é então submetido a um tratamento térmico (recozimento), com o objectivo de reduzir as tensões mecânicas no vidro, num forno pré-aquecido a 250°C , durante 12 horas aproximadamente, findo as quais o sistema é desligado deixando o vidro arrefecer naturalmente.

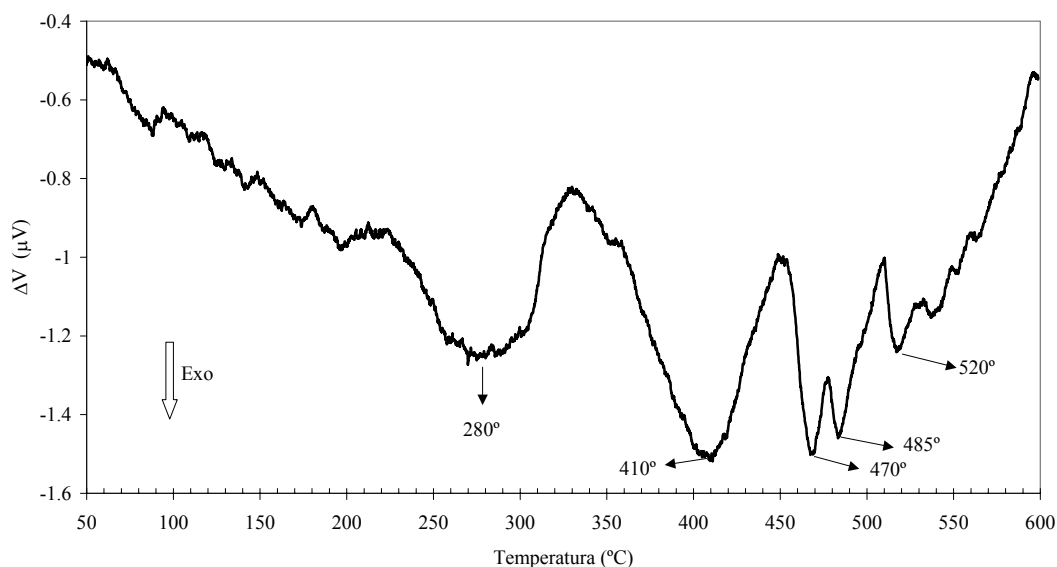


Figura 3.5.1. ATD da composição $60\text{TeO}_2\text{-}30\text{Li}_2\text{O}\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5$ (%mole).

Com o objectivo de obter vidros cerâmicos, com cristalites de LiNbO_3 , foram efectuados tratamentos térmicos (TT) ao vidro base, previamente polido, de forma a

apresentar uma espessura de 1mm, aproximadamente, e com as faces o mais paralelas possível. O processo de tratamento térmico, realizado num forno tubular horizontal, usou o esquema representado na secção 2.1.3. Para a escolha das temperaturas de patamar (T_p - ver fig. 2.4), foi efectuada uma análise térmica diferencial (ATD) ao vidro base e cujo resultado se encontra representado na figura 3.5.1. Obtém-se uma série de picos exotérmicos entre os 280 e os 520°C. Com base nesta informação realizaram-se os tratamentos térmicos com temperaturas de patamar de 300, 350, 375 e 400°C.

3.5.2 Resultados da composição $60\text{TeO}_2\text{-}30\text{Li}_2\text{O-}10\text{Nb}_2\text{O}_5$ (% mole)

3.5.2.1 Aspecto das amostras

A figura 3.5.2 mostra o aspecto macroscópico das amostras estudadas



Figura 3.5.2. Fotografias do vidro base 60Te , e das amostras tratadas termicamente a 350, 375 e 400°C (menor divisão da escala = 1mm).

Das imagens anteriores regista-se que a amostra tratada termicamente a 375°C mostra-se translúcida e a amostra TT400 totalmente opaca. Salienta-se também o facto de, nos tratamentos térmicos a temperaturas superiores a 350°C as amostras começarem a se deformar. Este fenómeno dificultou a preparação dos vidros cerâmicos, tornando-se mesmo impossível, pelo processo usado, de obter amostras tratadas termicamente a temperaturas superiores a 450°C.

3.5.2.2 Resultados e análise de DRX e Raman

Na figura 3.5.3 encontra-se os espectros de DRX do vidro base e de todas as amostras tratadas termicamente.

Dos resultados de DRX verifica-se a presença, na amostra tratada a 350°C, da fase de Li_2TeO_3 . O aumento da temperatura de tratamento térmico induz a formação de uma

segunda fase (TeO_2). Não se detectou qualquer pico de difracção associado à fase cristalina de LiNbO_3 .

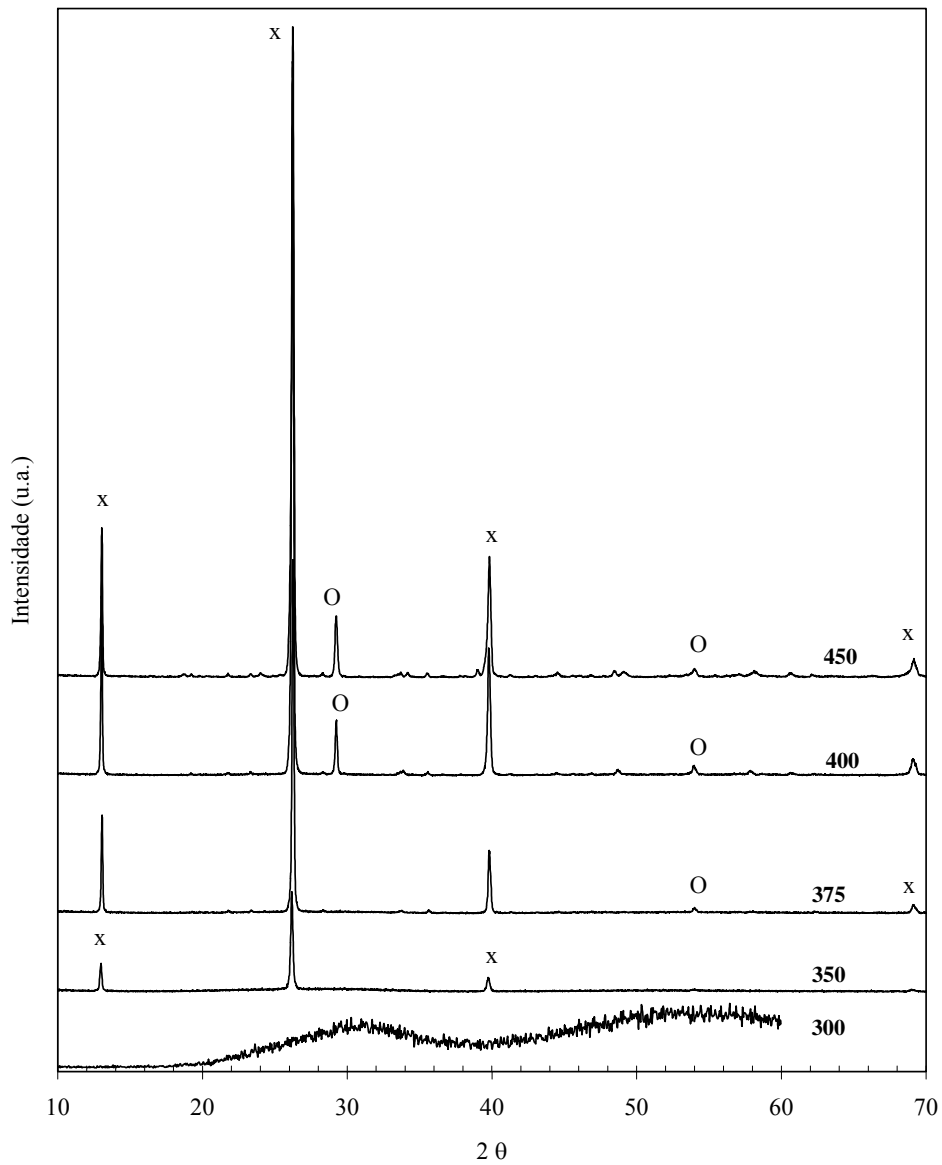


Figura 3.5.3 DRX das amostras 60Te tratadas termicamente à temperatura de 300, 350, 375, 400 e 450°C (+ Li_2TeO_3 ; O TeO_2).

Na figura seguinte apresentam-se os espectros de Raman das amostras tratadas termicamente a temperaturas superiores a 375°C. De salientar que as amostras tratadas a temperaturas inferiores a 375°C, incluindo a amostra vidro base, apresentam um espectro semelhante ao da amostra TT375.

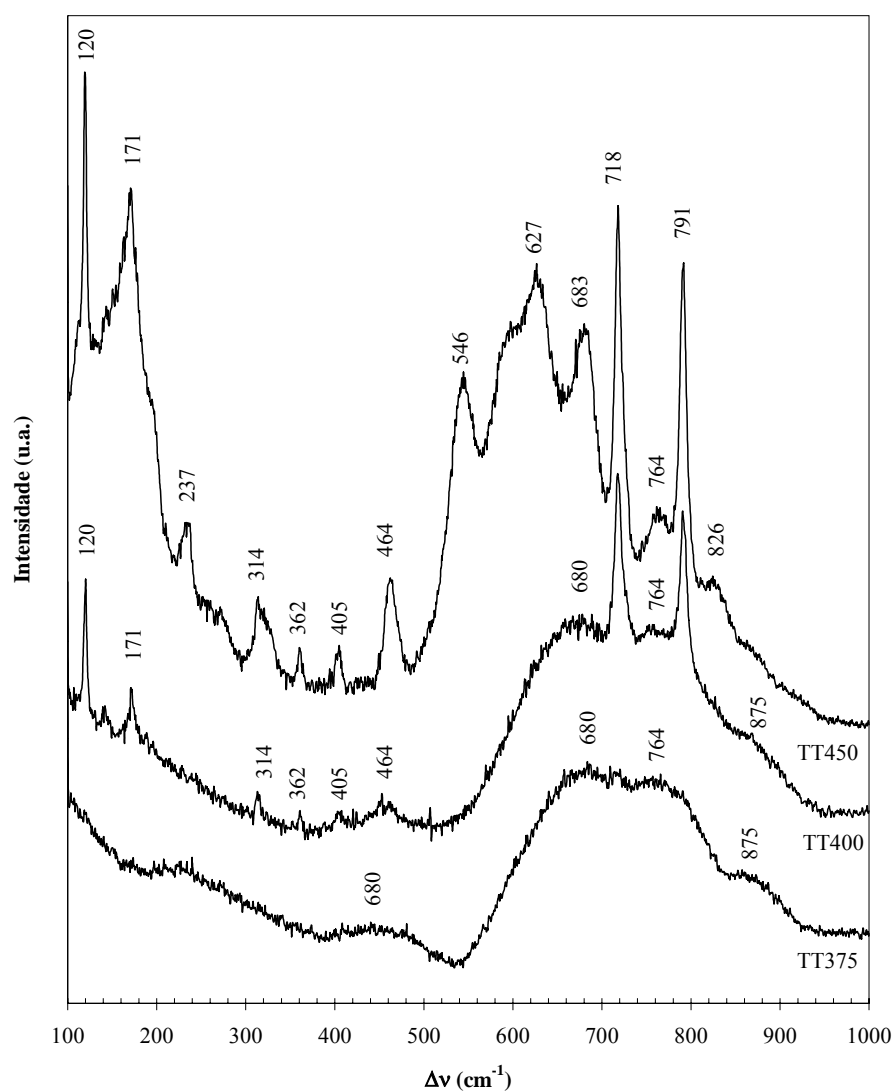


Figura 3.5.4 Espectro de Raman das amostras 60Te tratadas termicamente à temperatura de 375, 400 e 450°C.

Do espectro de Raman verifica-se que as amostras tratadas a temperaturas inferiores a 375°C apresentam bandas largas centradas aos 875, 764, 682 e 464 cm^{-1} . De acordo com Tatsumisago e colaboradores [tat94] a banda aos 464 cm^{-1} deve-se a vibrações da ligação Te-O-Te, a banda de Raman na região 610-680 (682 cm^{-1}) ao “stretching mode” das unidades de TeO_4 (trigonal bipiramidal - tbp) e a banda na região 720-780 (764 cm^{-1}) ao “stretching mode” de unidades de TeO_3 (trigonal piramidal - tp) [kom91;kom96]. A banda aos 875 cm^{-1} , de acordo com os resultados de Komatsu e colaboradores em vidros deste sistema ternário [kom91;kom96], indica as vibrações de octaedros de NbO_6 livres na

matriz vítrea. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico para 400 e 450°C observa-se o aparecimento de novas bandas aos 120, 171, 325, 362 e 791 cm^{-1} . Estas bandas são atribuídas à torção das unidades TeO_3 , vibração da ligação Te-O-Te, deformação simétrica das unidades de TeO_3 , deformação anti-simétrica das unidades de TeO_3 e vibrações de unidades TeO_3 (tp), respectivamente. A banda detectada, na amostra TT450, aos 237 cm^{-1} deve ser associada à vibração de octaedros de NbO_6 .

Com base nas informações de XRD e Raman verificamos que a estrutura vítrea, com esta composição molar, é constituída por unidades TeO_4 (trigonais bipiramidais), unidades TeO_3 (trigonais piramidais) e por octaedros de NbO_6 . Contudo, o processo de tratamento térmico usado não conduziu à formação de cristalites de LiNbO_3 , que era o principal objectivo. Por este motivo, não foram realizados, neste momento, estudos estruturais complementares e eléctricos sobre esta composição.

3.6 Conclusões

- 1- As composições molares 60M-30Li₂O-10Nb₂O₅ (% mole), com M= SiO₂, B₂O₃, P₂O₅ e TeO₂, preparadas por fusão, dão origem a vidros transparentes e sem fases cristalinas.
- 2- Dos quatro sistemas vítreos, o sistema silicato é aquele que permite, usando o processo de tratamentos térmicos com ou sem campo eléctrico externo aplicado, obter vidros cerâmicos onde a fase cristalina de LiNbO₃ é a única ou é a maioritária.
- 3- Nos vidros do sistema silicato verifica-se que a temperatura de tratamento necessária para a formação de partículas de LiNbO₃ aumenta com o aumento da razão [Nb]/[Li].
- 4- Nas composições 60Si, 44Si e 34Si, o aumento da temperatura de tratamento térmico conduz a um aumento na razão volúmica entre as partículas de LiNbO₃ e a matriz vítrea.
- 5- A aplicação de um campo eléctrico durante o processo de tratamento térmico provoca uma diminuição na temperatura necessária para a formação da fase cristalina de LiNbO₃. Contudo, também facilita a precipitação de fases secundárias, nomeadamente a fase de Li₂Si₂O₅.
- 6- Nas amostras das composições 60Si e 44Si verificou-se a existência de um valor máximo de amplitude de campo eléctrico externo que pode ser aplicado à amostra sem a danificar (aparecimento de zonas escuras).
- 7- A formação de zonas escuras é justificada por uma reacção de oxidação-redução activada pelo campo eléctrico. Na composição 34Si a presença destas zonas não é tão notória devido, em nossa opinião, ao facto de [Nb]/[Li]=1.
- 8- O TTE favorece uma cristalização localizada. Observou-se nas amostras das composições 60Si e 44Si a existência de uma diferente morfologia entre as superfícies e o interior. Verificou-se também a presença na superfície das amostras, que durante o TTE estiveram em contacto com o eléctrodo positivo, de um maior número de partículas de LiNbO₃ comparando com a superfície oposta. Com a

- excepção da composição 34Si, não foram observadas partículas no interior das amostras TTE.
- 9- Os espectros de Raman corroboram o facto da cristalização do LiNbO_3 ser favorecida na superfície que esteve em contacto com o eléctrodo positivo.
 - 10- A espectroscopia de Raman detectou, na região dos $\sim 850 \text{ cm}^{-1}$, uma banda atribuída a vibrações da ligação Nb-O-Si, indicando que, provavelmente, alguns iões nióbio se encontram inseridos na matriz vítrea como formadores de rede.
 - 11- O processo de condução dc nas amostras de composições 60Si, 44Si e 34Si é dominado pelo número de portadores de carga, associados aos iões livres na matriz.
 - 12- Nas amostras das composições 60Si e 44Si, TTE, a análise eléctrica foi efectuada assumindo que estas propriedades são controladas pelas características da zona interior das amostras.
 - 13- A diminuição de ϵ' , nas composições 44Si e 34Si, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, justifica-se pela diminuição do número de iões livres e os cristais de LiNbO_3 existentes quer na superfície quer no interior das amostras não deverão apresentar uma mesma direcção de crescimento cristalino.
 - 14- Nas amostras da composição 34Si, TTE, o ϵ' aumenta com o aumento da amplitude do campo eléctrico, indicando que a presença do campo eléctrico externo favorece o crescimento dos cristais de LiNbO_3 segundo uma orientação preferencial.
 - 15- Em todas as amostras o ϵ' aumenta, com o aumento da temperatura de medição, indicando um aumento na facilidade dos dipolos em seguirem o campo ac.
 - 16- O espectro de Z'' em função de Z' apresenta a forma, para a maioria das amostras destas composições, de um semi-arco cujo centro se encontra abaixo do eixo de Z' , mostrando a existência de uma distribuição de tempos de relaxação. O ajuste destes espectros foi realizado com base num algoritmo CNLLS associado a um modelo de circuito equivalente constituído pelo paralelo entre R e CPE.
 - 17- Nas amostras das composições do sistema silicato o parâmetro R apresenta um comportamento semelhante ao da condutividade dc e o parâmetro n, por ser próximo de 0.80, permitiu aproximar o elemento empírico CPE a um condensador.

- 18- Nas amostras onde não se observou, usando várias representações (Z^* , Y^* , M^* , etc), a formação de semi-círculos os espectros de Z^* são ajustáveis ao modelo de Curie-Von Schweidler.
- 19- Os resultados de TSDC destas composições do sistema silicato revelam a presença de, no mínimo, dois mecanismos de despolarização. O pico de corrente detectado a temperaturas mais baixas (<250K) deve-se à despolarização dos dipolos associados aos iões livres. O segundo pico de despolarização, centrado a temperaturas > 250K, deve-se à despolarização dipolar proveniente dos movimentos das unidades transportadoras de carga eléctrica em caminhos limitados. A presença de picos de corrente de despolarização a temperaturas superiores à do segundo pico deve ser associada aos dipolos formados entre a superfície da amostra e os eléctrodos.
- 20- Na composição 60B a precipitação de cristais de LiNbO_3 ocorre com o tratamento térmico a temperaturas superiores a 500°C.
- 21- O aumento da temperatura de tratamento térmico favorece o aumento do tamanho e uma diminuição do número de partículas.
- 22- A presença, nas amostras de composição 60B, de um campo eléctrico externo durante o processo de tratamento térmico favorece a precipitação da fase de LiNbO_3 a temperaturas inferiores.
- 23- Nas amostras 60B, TTE, o aumento da amplitude do campo eléctrico externo induz um aumento quer no número, quer no tamanho das partículas.
- 24- A diminuição da largura e o aumento da intensidade das bandas de Raman, associadas à vibração de octaedros de NbO_6 presentes na estrutura cristalina do LiNbO_3 , com o aumento da amplitude do campo eléctrico externo aplicado mostra que este factor favorece a cristalização. Contudo, e do mesmo modo como ocorreu nas composições do sistema silicato (60Si e 44Si), também se verifica a existência de um valor de amplitude de campo após o qual a amostra apresenta zonas escuras indicando a ocorrência de uma reacção de oxidação-redução activada pelo campo eléctrico externo.
- 25- Os resultados da espectroscopia de Raman mostram que a estrutura vítrea inicial da composição 60B, constituída por grupos pentaborato sofre uma transformação, com

- o aumento da temperatura de tratamento térmico, para uma estrutura do tipo metaborato.
- 26- Nas amostras da composição 60B, os processos de condução dc e ac dependem, essencialmente, do número de iões livres na matriz vítrea. A análise dieléctrica indicou que a maior contribuição para o momento dipolar é a quantidade de cristais de LiNbO_3 dispersos pela matriz de boro.
 - 27- O circuito eléctrico constituído pelo paralelo entre R e CPE, ajusta a resposta ac das amostras 60B.
 - 28- Verificou-se nas amostras 60B que o aumento do tempo de relaxação τ_Z , com o aumento da temperatura de tratamento térmico, indica o aumento da fracção volúmica de partículas de LiNbO_3 inseridos na matriz vítrea de composição 60B.
 - 29- Com o sistema fosfato verificou-se que a precipitação de partículas de LiNbO_3 , como fase única ou principal não é possível devido à formação de várias fases de fosfato de lítio a temperaturas de patamar inferiores, ou no mínimo igual, à requerida para a detecção por DRX da fase de LiNbO_3 .
 - 30- A preparação de vidros transparentes e sem fases cristalinas iniciais do sistema fosfato (60P e 40P), através do método de fusão é, comparativamente com os sistemas silicato e borato, de menor dificuldade por necessitar de uma menor temperatura de fusão. Contudo, o processo de tratamento térmico favorece a formação de fases cristalinas de fosfato de lítio como fases principais.
 - 31- Nas amostras da composição 40P o aumento da temperatura de tratamento térmico induz uma diminuição do número de iões livres na rede vítrea, justificando a diminuição da condutividade eléctrica.
 - 32- Na composição 40P o aumento de ϵ' , com o aumento da temperatura de tratamento térmico indica um aumento da fracção volúmica de partículas de LiNbO_3 existentes no vidro cerâmico. Este resultado sugere que a matriz de fósforo favorece o crescimento de partículas de LiNbO_3 segundo uma direcção preferencial.
 - 33- O uso de óxido de telúrio (TeO_2), como formador de rede, não favorece a formação por este processo de vidros cerâmicos com partículas de LiNbO_3 .

**CAPÍTULO 4. VIDROS E VIDROS CERÂMICOS CONTENDO LiNbO_3 ,
PREPARADOS PELO MÉTODO DE SOL-GEL**

4.1 Introdução

Pelo método de sol-gel foram preparadas as seguintes 2 composições, escolhidas de acordo com os critérios referidos no capítulo 1, secção 1.2.

- $92\text{SiO}_2\text{-}4\text{Li}_2\text{O-}4\text{Nb}_2\text{O}_5$ (% mole);
- $88\text{SiO}_2\text{-}6\text{Li}_2\text{O-}6\text{Nb}_2\text{O}_5$ (% mole);

referenciadas a partir daqui por 92Si e 88Si, respectivamente.

O processo de preparação dos vidros e vidros cerâmicos, os resultados das análises estruturais e eléctricas, e sua discussão, encontram-se nas secções seguintes.

4.2 Preparação de amostras

A preparação dos vidros base $92\text{SiO}_2\text{-}4\text{Li}_2\text{O-}4\text{Nb}_2\text{O}_5$ e $88\text{SiO}_2\text{-}6\text{Li}_2\text{O-}6\text{Nb}_2\text{O}_5$ (% mole) seguiu o processo descrito na secção 2.1.2.

Com o objectivo de obter vidros cerâmicos, contendo cristais de LiNbO_3 , foram efectuados tratamentos térmicos (TT) a amostras dos vidros base com espessuras entre 0,6 e 1,0 mm. Os tratamentos térmicos, realizados num forno tubular horizontal, estão representados esquematicamente na figura 2.4.ii (secção 2.1.3). Para a escolha da temperatura de patamar (T_p), foram efectuadas análises térmicas diferenciais (ATD) aos vidros base (tratados a 120°C durante 48h, e posteriormente a 500°C , durante 4h) de cada composição. O resultado da ATD não revelou a presença de efeitos exotérmicos, indicativos da ocorrência de um processo de cristalização. Assim, as temperaturas de patamar usadas nos TT, foram escolhidas de acordo com os resultados obtidos para vidros do mesmo sistema mas de composição diferente [graça01]. O vidro base de composição 92Si (TT a 500°C) foi posteriormente tratado a 650, 700, 750 e 800°C , durante 4 horas sem aplicação de campo eléctrico externo. O vidro base da composição 88Si foi TT a 600, 650, 700 e 800°C .

O vidro base da composição 92Si foi, também, submetido a tratamentos termoeléctricos (TTE, secção 2.1.3.2). Nos TTE foi seguido, a nível térmico, o esquema usado para os tratamentos térmicos sem campo aplicado (fig. 2.4.ii, secção 2.1.3). Foram TTE a 650, 700 e 750°C , durante 4 horas. Para cada temperatura foram realizados três

TTE, que diferem no valor da amplitude do campo eléctrico aplicado: (A) 100 kV/m; (B) 500kV/m e (C) 1000 kV/m. Estes valores foram escolhidos com base na espessura das amostras e nas características da fonte de tensão dc (estável entre 25-2500V).

4.3. Resultados da composição $92\text{SiO}_2\text{-}4\text{Li}_2\text{O-}4\text{Nb}_2\text{O}_5$ (% mole)

4.3.1 Aspecto das amostras

A figura 4.3.1 apresenta o aspecto macroscópico das amostras da série 92Si, tratadas termicamente às temperaturas de 650, 700 e 750°C. O vidro base, totalmente transparente, torna-se translúcido a temperaturas superiores a 700°C.

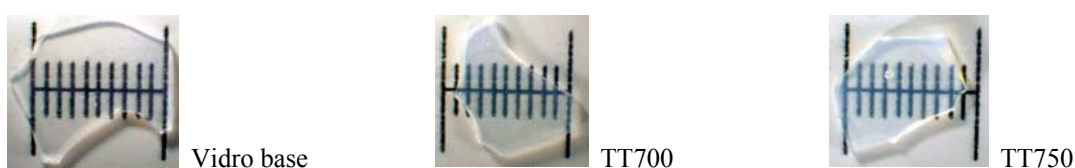


Figura 4.3.1. Fotografias do vidro base 92Si, e das amostras tratadas a 700 e 750 (menor divisão da escala = 1mm).

As amostras de composição $92\text{SiO}_2\text{-}4\text{Li}_2\text{O-}4\text{Nb}_2\text{O}_5$ (% mole), TTE são designadas por: 650A (amostra TTE a 650°C com um campo eléctrico de 100 kV/m), 650B (amostra TTE a 650°C com um campo eléctrico de 500 kV/m) e 650C (amostra TTE a 650°C com um campo eléctrico de 1000 kV/m). A mesma designação é usada nas amostras TTE às temperaturas de 700 (700A, 700B...) e 750°C. Nas imagens da figura 4.3.2 pode ver-se o aspecto macroscópico destas amostras.

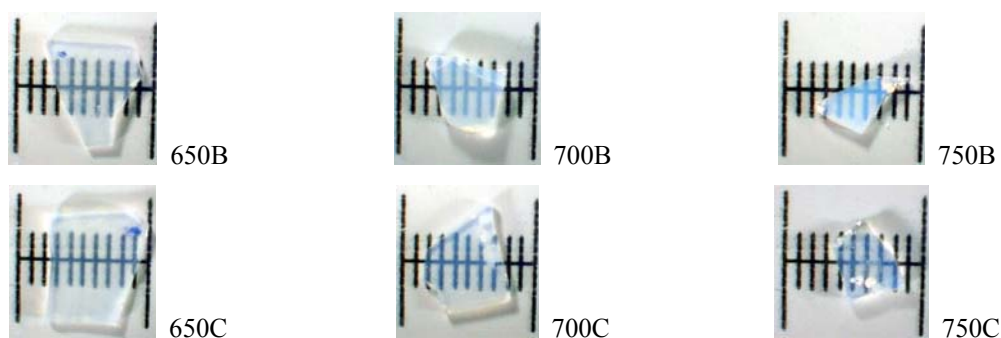


Figura 4.3.2. Imagens das amostras TTE a 650, 700 e 750°C com os campos eléctricos de (B)500 kV/m e (C)1000 kV/m (menor divisão da escala = 1mm).

As amostras 650A, 700A e 750A (TTE com um campo de amplitude 100 kV/m) apresentam um aspecto semelhante ao da amostra 650B. Com o aumento da temperatura de tratamento nos TTE com 500 kV/m e 1000 kV/m, as amostras tornam-se translúcidas.

4.3.2 DRX, Raman e MEV

A figura 4.3.3 apresenta os espectros de DRX das amostras 88Si tratadas termicamente sem aplicação de campo eléctrico externo. Nas amostras tratadas a temperaturas superiores a 700°C, verifica-se a presença dos picos associados à fase cristalina de LiNbO_3 . Na amostra tratada a 800°C é visível a presença de uma segunda fase cristalina (SiO_2 -quartzo).

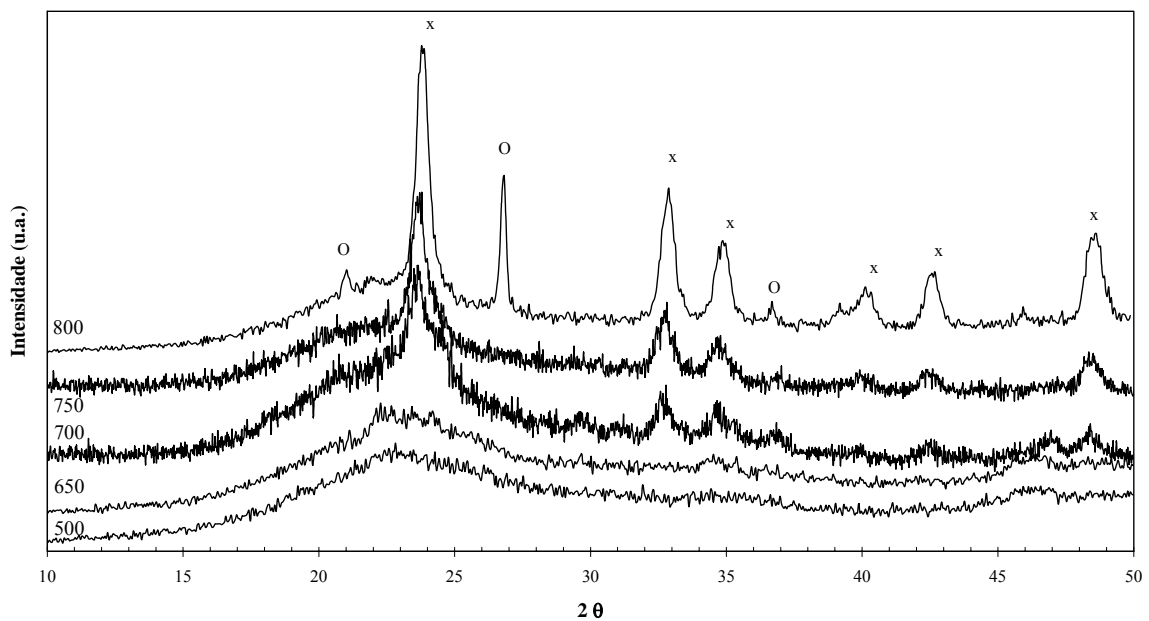


Figura 4.3.3. DRX das amostras 92Si TT a 650, 700, 750 e 800°C (x LiNbO_3 ; O SiO_2 -quartzo).

Nas figuras 4.3.4 a 4.3.6 estão os difractogramas de raio-X (DRX) da série de amostras tratada termoelectricamente a 650, 700 e 750°C, respectivamente.

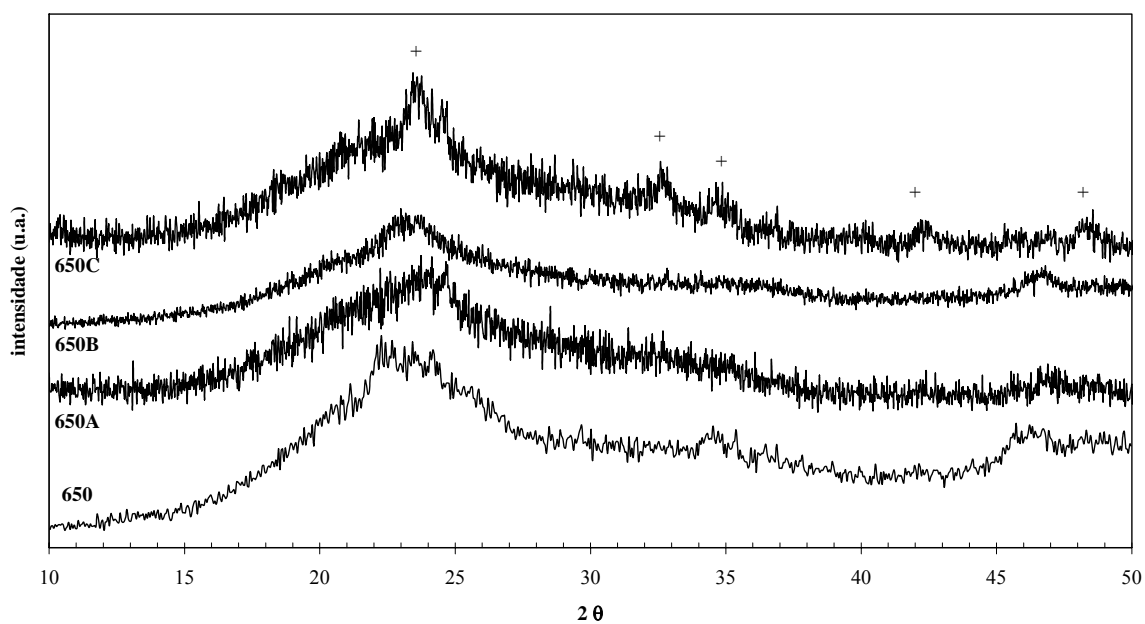


Figura 4.3.4. DRX das amostras 92Si TTE à temperatura de 650°C (+ LiNbO₃).

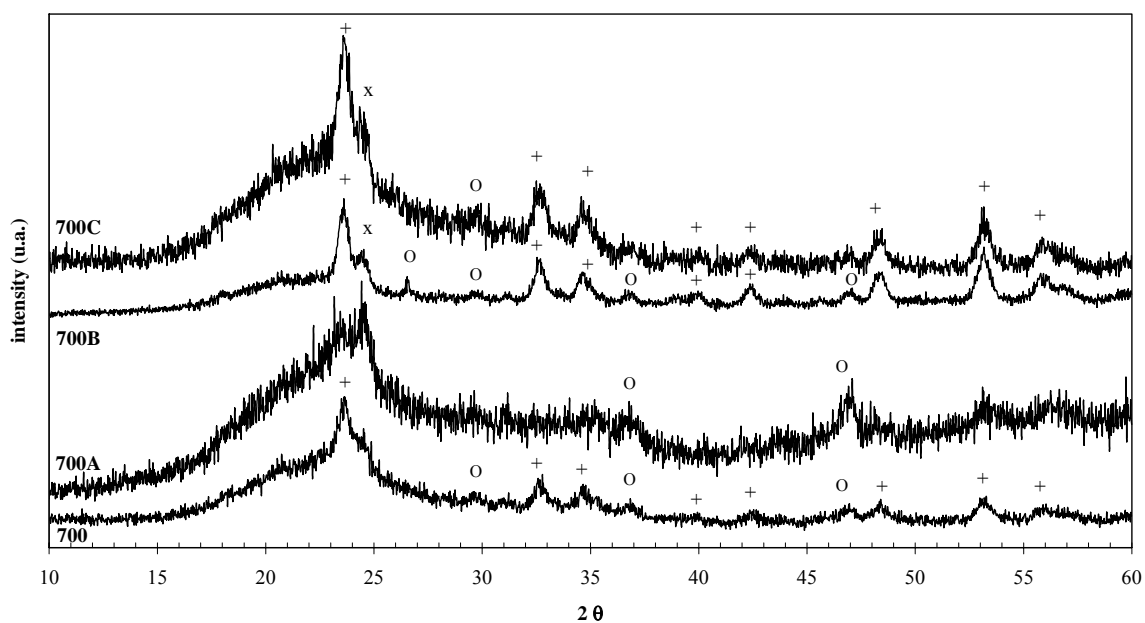


Figura 4.3.5. DRX das amostras 92Si TTE à temperatura de 700°C (+ LiNbO₃; O SiO₂ (quartzo); x Li₂Si₂O₅).

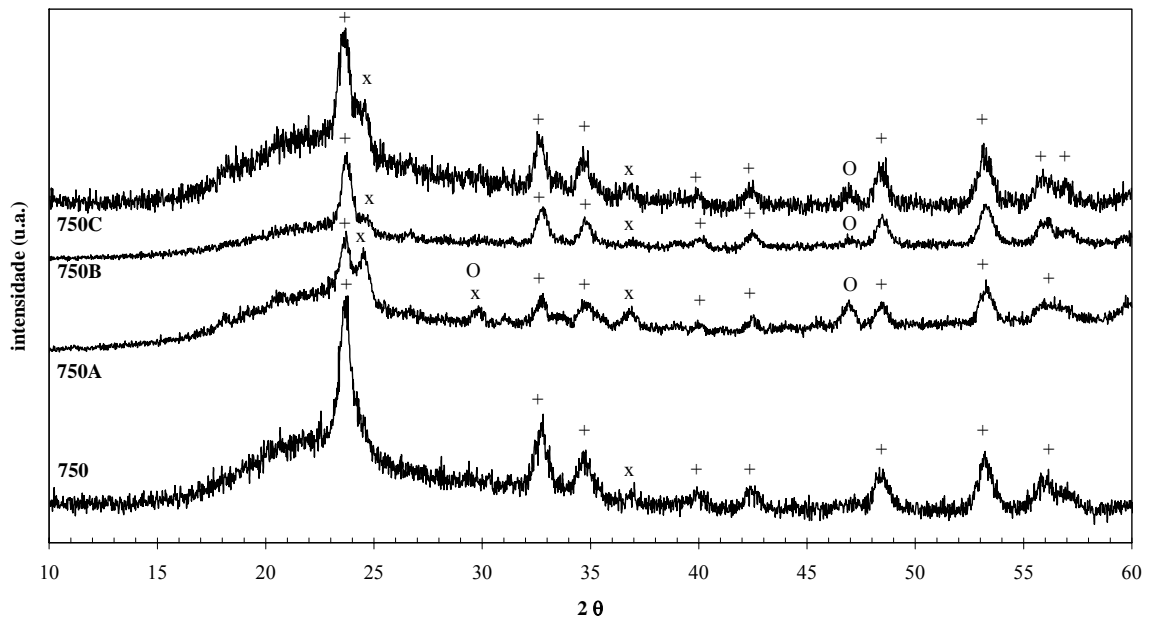


Figura 4.3.6. DRX das amostras 92Si TTE à temperatura de 750°C (+ LiNbO₃; O SiO₂ (quartzo); x Li₂Si₂O₅).

O difractograma de DRX da série de amostras tratada a 650°C (fig. 4.3.4) mostra que o aumento da amplitude do campo eléctrico externo favorece a formação da fase cristalina de LiNbO₃. Na série de amostras tratada às temperaturas de 700 e 750°C (figs. 4.3.5 e 4.3.6) detecta-se a presença de LiNbO₃, de SiO₂ (quartzo) e Li₂Si₂O₅. A fase Li₂Si₂O₅ apenas aparece nas amostras tratadas termoelectricamente.

Nas figuras 4.3.7 a 4.3.10 encontram-se os espectros de Raman da superfície livre das amostras tratadas termicamente, com e sem campo eléctrico externo aplicado. De referir que não se observaram diferenças entre os espectros obtidos na superfície livre das amostras e em zonas de fractura (interior da amostra).

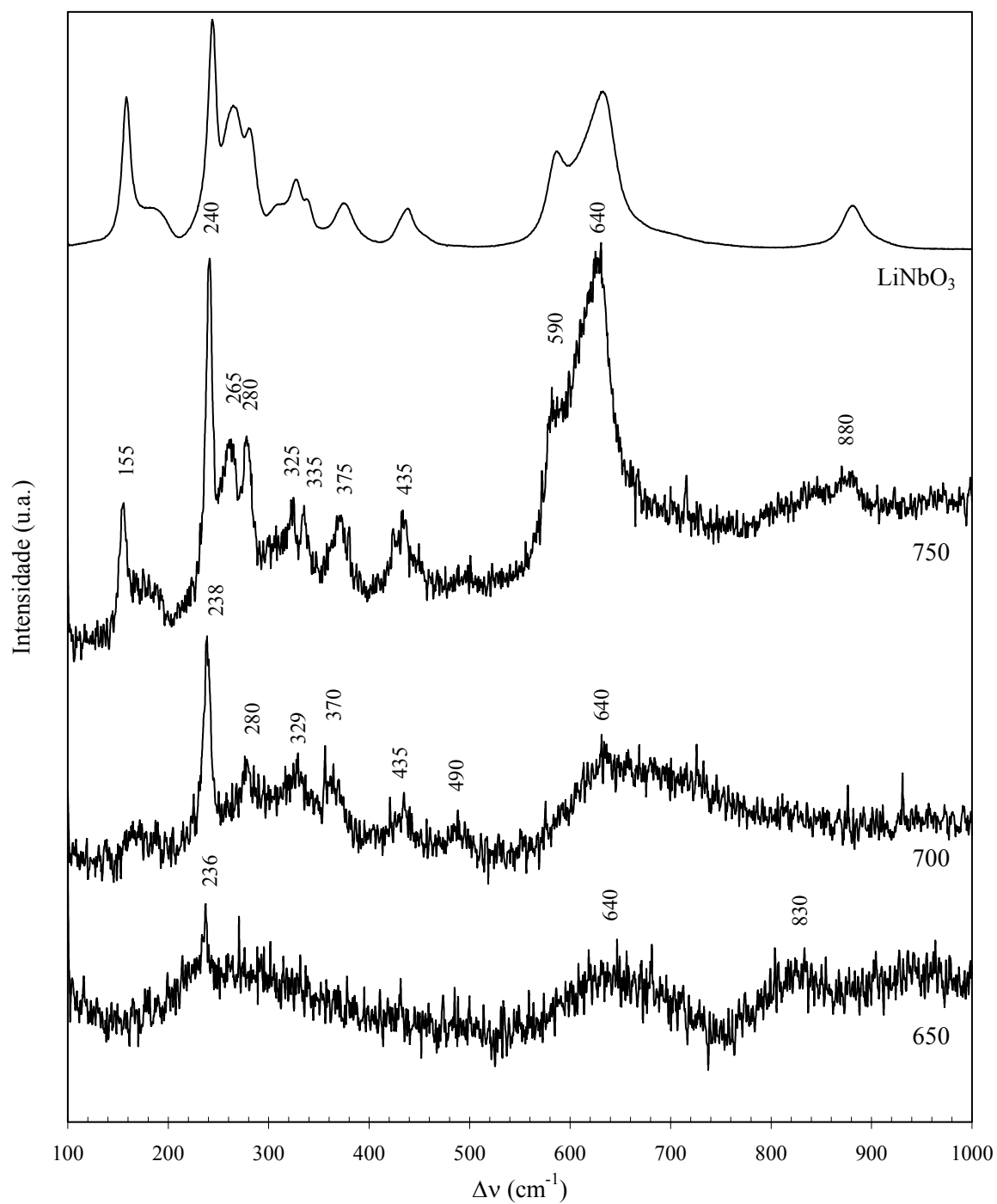


Figura 4.3.7. Espectro de Raman das amostras 92Si tratadas a 650, 700 e 750°C, sem campo eléctrico externo aplicado e do LiNbO_3 comercial.

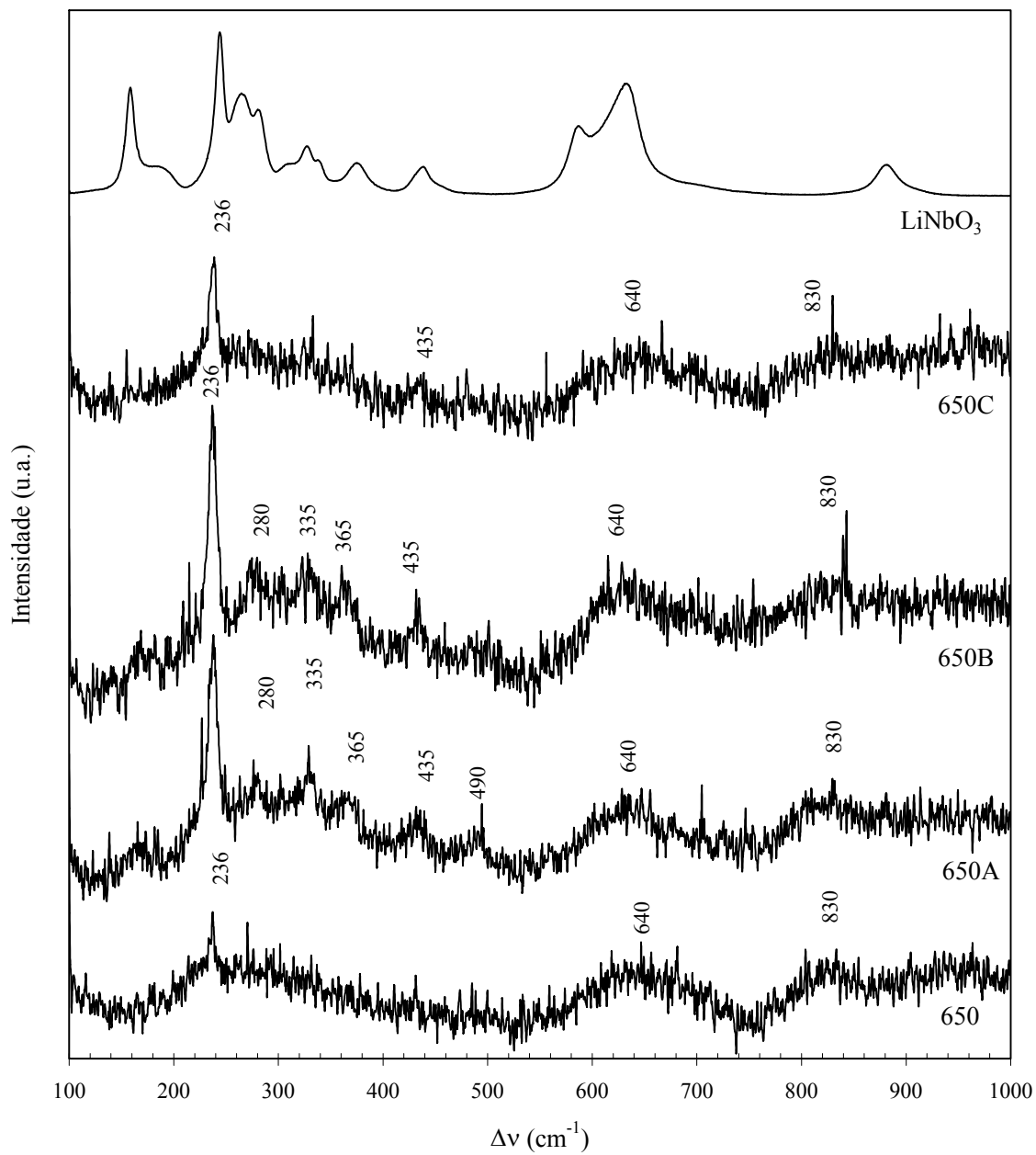


Figura 4.3.8. Espectro de Raman das amostras ^{92}Si tratadas a 650°C , com e sem campo eléctrico externo aplicado e do LiNbO_3 comercial.

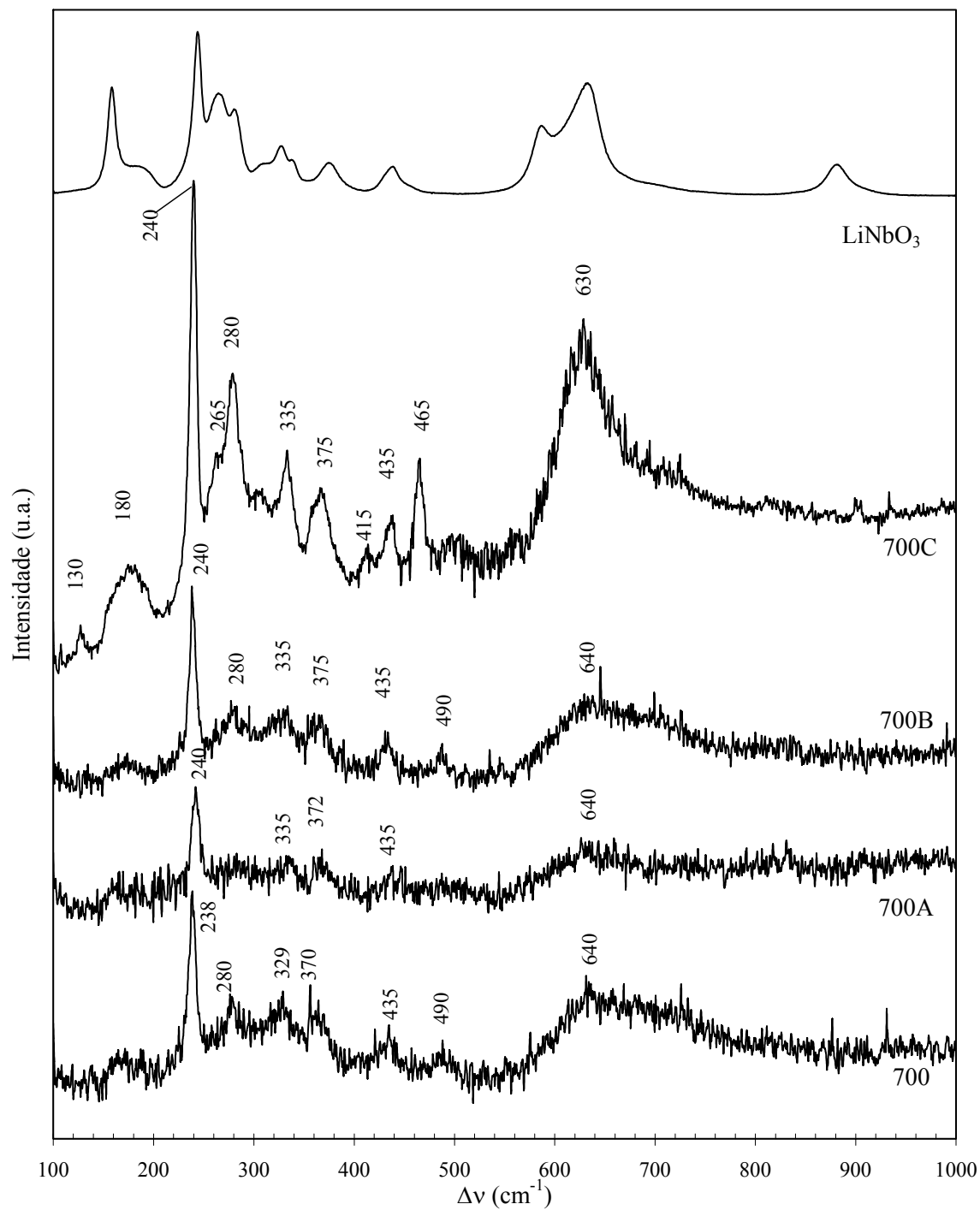


Figura 4.3.9. Espectro de Raman das amostras 92Si tratadas a 700°C, com e sem campo eléctrico externo aplicado e do LiNbO_3 comercial.

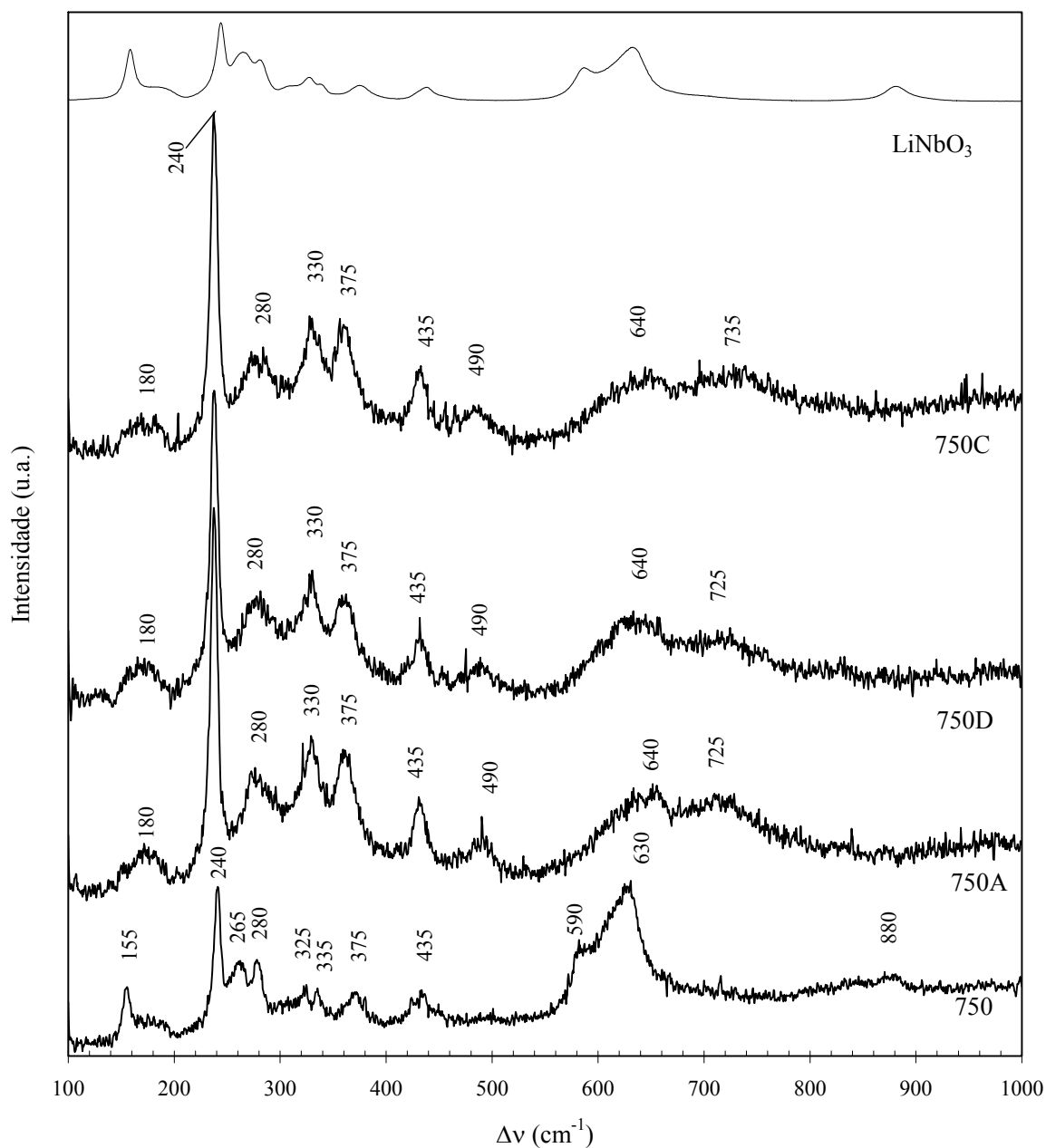
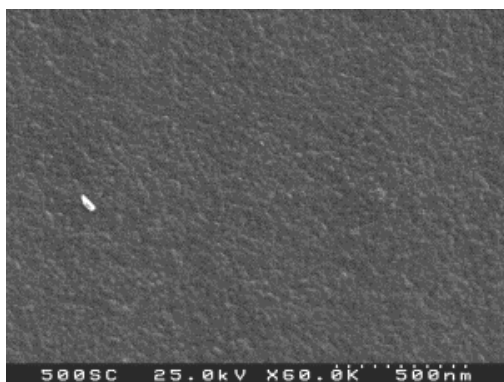


Figura 4.3.10. Espectro de Raman das amostras ^{92}Si tratadas a 750°C , com e sem campo eléctrico externo aplicado e do LiNbO_3 comercial.

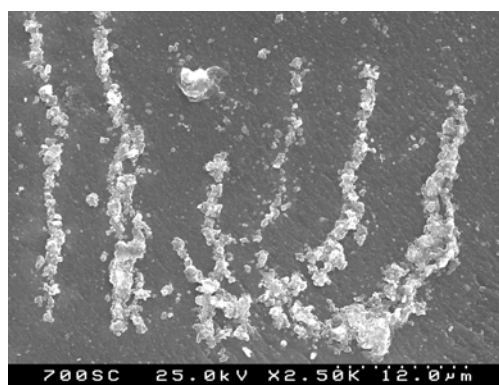
Nos espectros de Raman (figs. 4.3.7 a 4.3.10), as bandas a 630, 590, 435, 375, 335, 330, 325, 280, 265, 240 e 155 cm^{-1} são devidas a vibrações de octaedros de NbO_6 [car97; ara98; jua99]. As bandas a 465, 415 e 130 cm^{-1} (amostras 700C), são atribuídas a vibrações da ligação Si-O-Si [shi81]. A banda larga, centrada aos 330 cm^{-1} , observada nas amostras tratadas na presença de um campo eléctrico de 1000 kV/m (amostras C), parece ser

resultante da sobreposição das bandas a 335 e 325 cm^{-1} . A banda a 830 cm^{-1} , detectada nas amostras tratadas a 650°C, com e sem campo aplicado, pode ser atribuída a vibrações das ligações Nb-O-Si [car97; ara98; jua99; shi81; lip01].

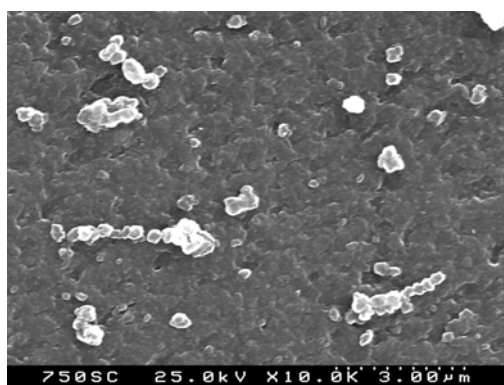
Nas figuras seguintes (figs. 4.3.11(I) e 4.3.11(II)) apresentam-se as micrografias da superfície livre de amostras tratadas termicamente sem e com a presença de um campo eléctrico externo.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.3.11(I) Micrografias electrónicas de varrimento das amostras 92Si: a) vidro base; b) TT700; c) TT750.

Observa-se que o vidro base da composição 92Si (amostra tratada termicamente a 500°C) não apresenta partículas visíveis por MEV. O aumento da temperatura de tratamento térmico induz um aumento no número de partículas superficiais. Na amostra tratada a 700°C, sem campo eléctrico externo aplicado (fig. 4.3.11b), foram observadas partículas que evidenciam crescimento segundo uma direcção preferencial.

Na superfície da amostra tratada a 750°C, sem campo eléctrico externo aplicado (fig. 4.3.11c), foram observadas partículas com um tamanho de aproximadamente 500nm, e com uma distribuição semelhante à observada na amostra tratada a 700°C.

De referir que não foi detectada, em nenhuma das amostras da série 92Si, a existência de partículas em zonas de fractura (parte interna das amostras).

Nas amostras TTE à temperatura de 650°C verifica-se um aumento no tamanho e no número de partículas dispersas na matriz vítrea, com o aumento da amplitude do campo aplicado.

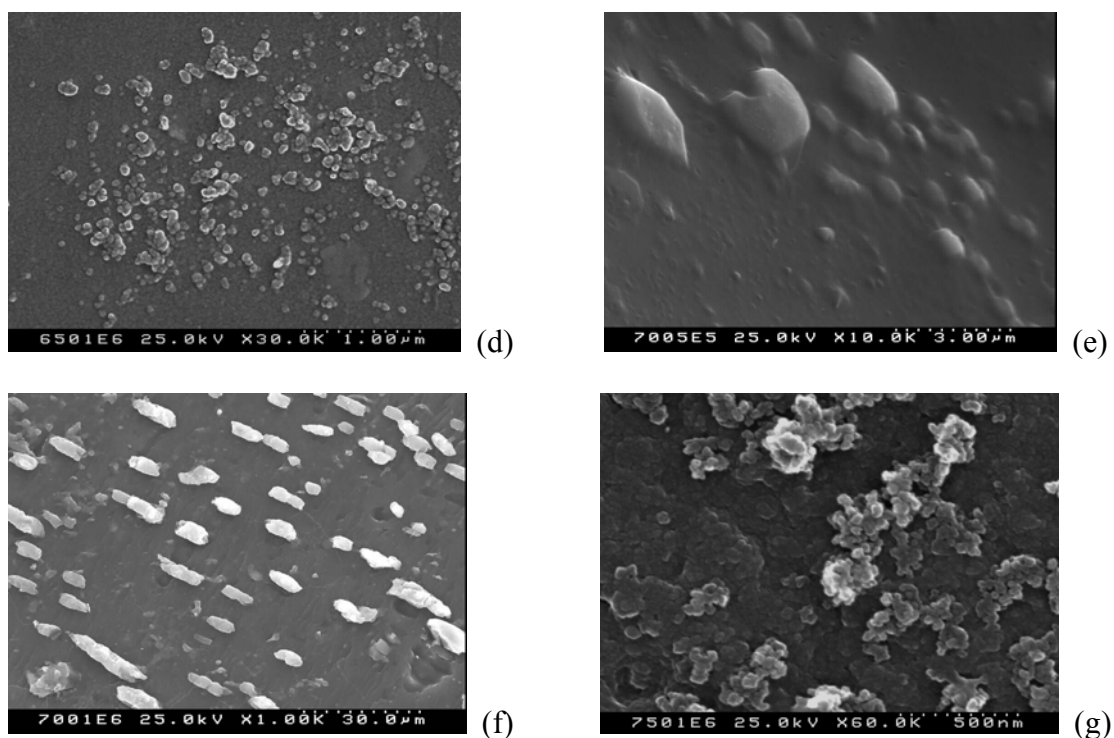


Figura 4.3.11(II) MEV (Micrografias electrónicas de varrimento) das amostras 92Si TTE: d – 650C; e – 700B; f – 700C; g – 750C.

Na amostra 700A o número de partículas presentes na superfície, que durante o TTE esteve em contacto com o eléctrodo positivo, é superior ao observado na superfície oposta, mas o tamanho é semelhante (~100 nm). Na amostra 700B regista-se uma distribuição de partículas semelhante à observada na amostra 700A, mas com um tamanho superior (~1µm). Com o aumento da amplitude do campo eléctrico externo, para 1000 kV/m (amostra 700C – fig.4.3.11f), observa-se a presença de agregados de partículas, nas

duas superfícies opostas da amostra. Contudo, o número e o tamanho destes agregados é maior na superfície em contacto com o eléctrodo positivo. O crescimento destes agregados parece dar-se segundo uma direcção preferencial.

Com o aumento da amplitude do campo eléctrico externo, no tratamento a 750°C, verifica-se um aumento do número de partículas e uma diminuição do seu tamanho. As amostras 750A e 750B apresentam partículas com um tamanho médio de 300 e 250 nm, respectivamente. Na amostra 750C as partículas apresentam um tamanho máximo de ~50 nm e encontram-se agrupadas.

4.3.3 Medidas eléctricas e dieléctricas

A dependência do logaritmo da condutividade dc ($\ln \sigma_{dc}$) com a temperatura, para as amostras tratadas a 650, 700 e 750°C, com e sem campo eléctrico externo aplicado, encontra-se representada nas figuras 4.3.12, 4.3.13 e 4.3.14.

Todas as amostras apresentam, para temperaturas inferiores a 270K, uma condutividade dc (σ_{dc}) $< 10^{-15} \text{ Sm}^{-1}$. A amostra 750C apresenta o maior valor de σ_{dc} ($2.63 \times 10^{-9} \text{ Sm}^{-1}$), à temperatura de 370K. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico a σ_{dc} , medida a 300 K, diminui. Verifica-se que a σ_{dc} é menor nas amostras tratadas com um campo eléctrico de 100 kV/m (650A, 700A e 750A) do que nas amostras tratadas sem campo eléctrico externo. Em todas as series de amostras (650, 700 e 750) o aumento da amplitude do campo eléctrico, durante o tratamento térmico, induz um aumento na σ_{dc} (tabela 4.3.1).

A dependência da σ_{dc} , com a temperatura de medição, foi ajustada pelo modelo de Arrhenius [mac87; gra03; jon83]. Este ajuste, apresentado graficamente nas figuras 4.3.12 a 4.3.14, permitiu o cálculo da energia de activação ($E_{a(dc)}$ – secção 2.3.1). Observa-se, em todas as amostras, a existência de pelo menos dois mecanismos com diferentes energias de activação. O primeiro (A) entre os 270 e os 300K, e o segundo (B) entre 345 e 370K (figs. 4.3.12 a 4.3.14). A energia de activação associada ao mecanismo de condução detectado a mais altas temperaturas ($E_{a(dc)} - B$, tabela 4.3.1) diminui, com o aumento da amplitude do campo eléctrico aplicado, nas séries de amostras tratadas a 700 e 750°C. Verifica-se, com a excepção da amostra 700A, que a energia de activação do processo A (a mais baixa temperatura) é menor que a $E_{a(dc)}$ do processo B.

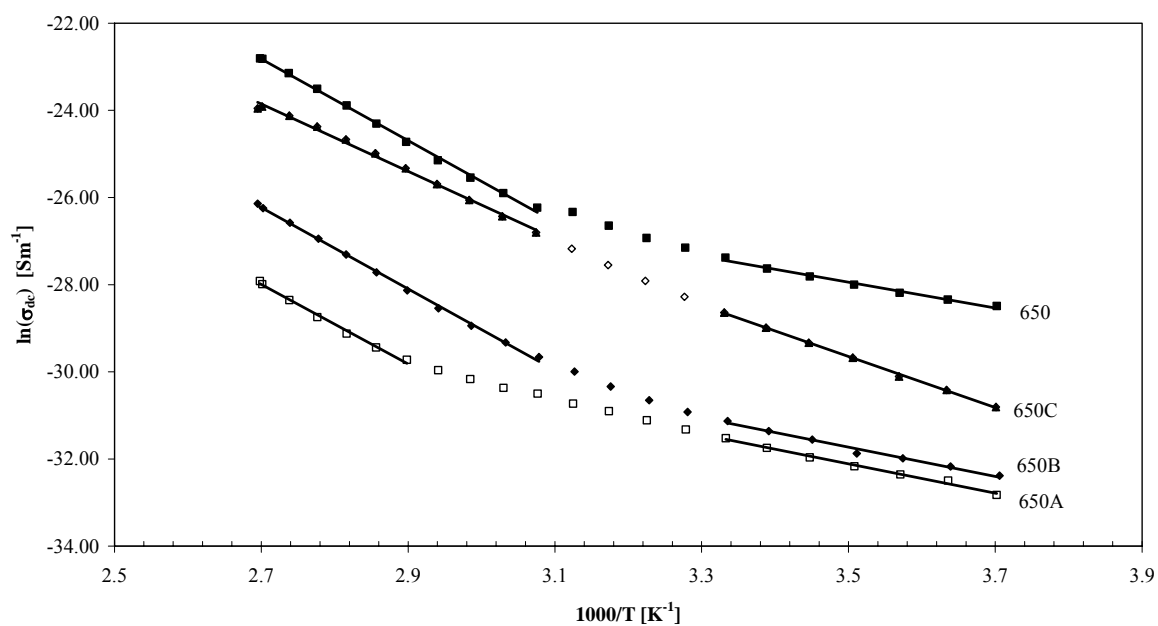


Figura 4.3.12 Dependência da σ_{dc} (escala logarítmica) com o inverso da temperatura de medição ($1000/T$), para as amostras ^{92}Si tratadas a 650°C .

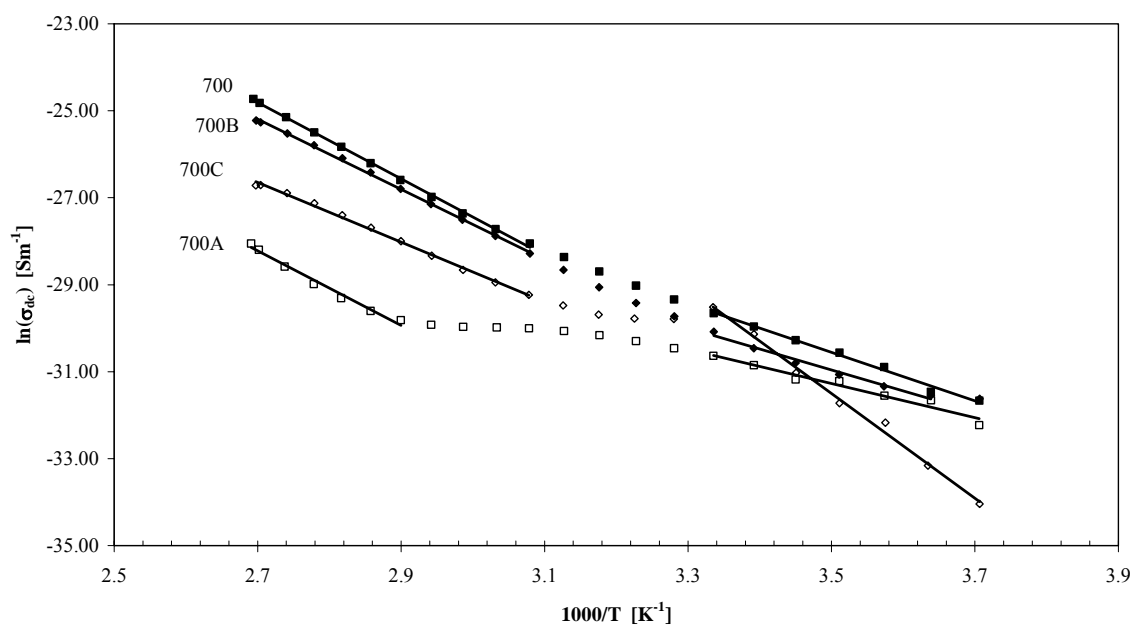


Figura 4.3.13 Dependência da σ_{dc} (escala logarítmica) com o inverso da temperatura de medição ($1000/T$), para as amostras ^{92}Si tratadas a 700°C .

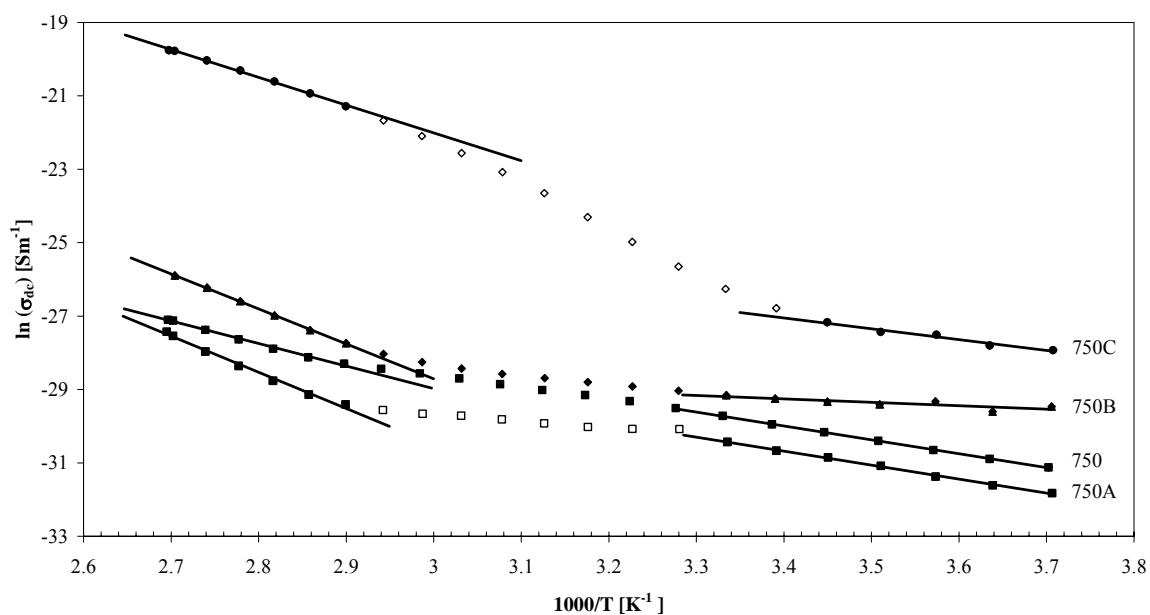


Figura 4.3.14 Dependência da σ_{dc} (escala logarítmica) com o inverso da temperatura de medição ($1000/T$), para as amostras ^{92}Si tratadas a 750°C .

Tabela 4.3.1 – A condutividade dc (σ_{dc}) medida a 300 K, a energia de activação dc $E_{a(dc)}$ para as zonas de baixa (A 230-300 K) e alta (B 310-370 K) temperatura de medição

Amostra	$\sigma_{dc} \times 10^{-14}$ ($\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$)	$E_{a(dc)}$ (A) (kJ/mol)	$E_{a(dc)}$ (B) (kJ/mol)
650	$128,48 \pm 5,15$	$24,64 \pm 1,19$	$79,98 \pm 1,12$
650A	$2,04 \pm 0,06$	$27,91 \pm 1,09$	$62,66 \pm 2,66$
650B	$3,03 \pm 0,09$	$27,94 \pm 1,40$	$77,56 \pm 0,95$
650C	$36,46 \pm 1,46$	$48,83 \pm 0,72$	$64,22 \pm 1,41$
700	$13,21 \pm 0,55$	$46,47 \pm 1,92$	$72,98 \pm 0,78$
700A	$4,96 \pm 0,21$	$32,63 \pm 3,00$	$71,38 \pm 3,97$
700B	$8,64 \pm 0,29$	$66,35 \pm 1,02$	$66,79 \pm 0,83$
700C	$15,18 \pm 0,47$	$100,18 \pm 3,31$	$57,15 \pm 0,99$
750	$12,39 \pm 0,43$	$31,48 \pm 0,29$	$51,02 \pm 1,55$
750A	$6,09 \pm 0,35$	$31,63 \pm 0,68$	$82,08 \pm 3,19$
750B	$21,71 \pm 1,06$	$7,71 \pm 2,08$	$79,26 \pm 0,82$
750C	$393,87 \pm 12,91$	$24,47 \pm 2,59$	$62,88 \pm 1,22$

Nas figuras 4.3.16 a 4.3.18 encontra-se a dependência de Z'' com a frequência para a série de amostras tratadas a 650, 700 e 750°C, respectivamente. Observa-se, para a série de amostras tratadas a 650 e 700°C, uma diminuição de Z'' com o aumento da frequência. Na gama de frequências usada e para os formalismos Z^* , Y^* , ε^* e M^* , não se observou a formação de semi-círculos característicos de relaxações dielétricas. De referir que, para frequências inferiores a 100 Hz, observa-se uma dispersão nos valores de Z^* , associada à sensibilidade do aparelho de medição para esta gama de frequências.

Um ajuste dos espectros de Z^* , foi realizado usando o algoritmo CNLLS (ver secção 2.3.3, capítulo 2) associado ao modelo de circuito eléctrico equivalente constituído pelo paralelo entre uma resistência (R) e um elemento CPE (ver secção 2.3.2.1- cap. 2). Nas figuras 4.3.15 a 4.3.17, as linhas representam este ajuste. Os valores obtidos para os parâmetros do circuito eléctrico encontram-se registados na tabela 4.3.2.

Dos resultados obtidos pelo ajuste, verifica-se que nas amostras tratadas a 650 e 700°C, o aumento da amplitude do campo eléctrico externo, dá origem a um aumento do parâmetro R (tabela 4.3.2). Na série de amostras tratadas a 750°C esse parâmetro apresenta o comportamento oposto, isto é, diminui com o aumento da amplitude do campo aplicado. Contudo, deve-se referir que a amostra tratada a 750°C, sem campo eléctrico aplicado, apresenta o menor valor de R e a amostra 750C (TTE com um campo de 1000 kV/m) o maior valor de R, de todas as amostras. O comportamento do parâmetro Y_0 , com as condições de tratamento, é oposto ao do parâmetro R. Em todas as amostras, o valor do parâmetro n é muito próximo de 1. Com base nos valores destes parâmetros calculou-se o tempo de relaxação ($\tau_Z = 1/\omega_{Z''_{max}}$ – tabela 4.3.2), que representa o tempo médio da distribuição de tempos de relaxação, e o valor da capacidade real mais próxima do valor do elemento CPE (C_{CPE} , ver secção 2.3.2.1).

Avaliando o comportamento do parâmetro τ_Z (tabela 4.3.2), com o aumento da amplitude do campo eléctrico, verifica-se que τ_Z aumenta, com esse aumento nas séries de amostras tratadas a 650 e 700°C. Nas amostras tratadas a 750°C, o aumento da amplitude do campo eléctrico externo induz um comportamento inverso, isto é, uma diminuição de τ_Z .

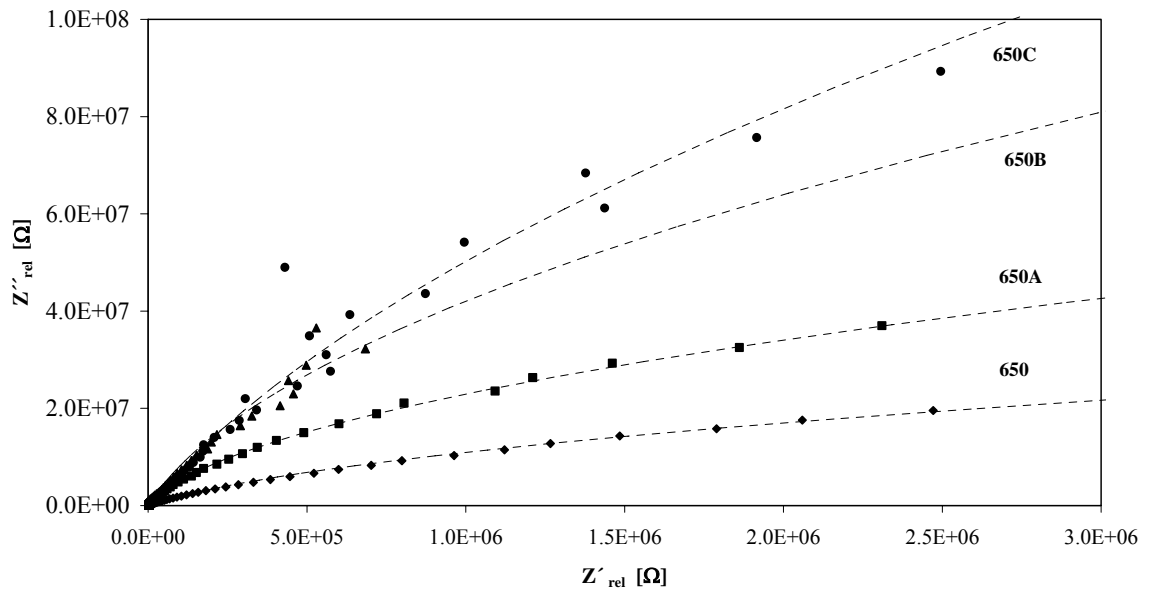


Figura 4.3.15 Espectro de Z'' em função de Z' , para as amostras ^{92}Si tratadas a 650°C , com e sem campo eléctrico aplicado.

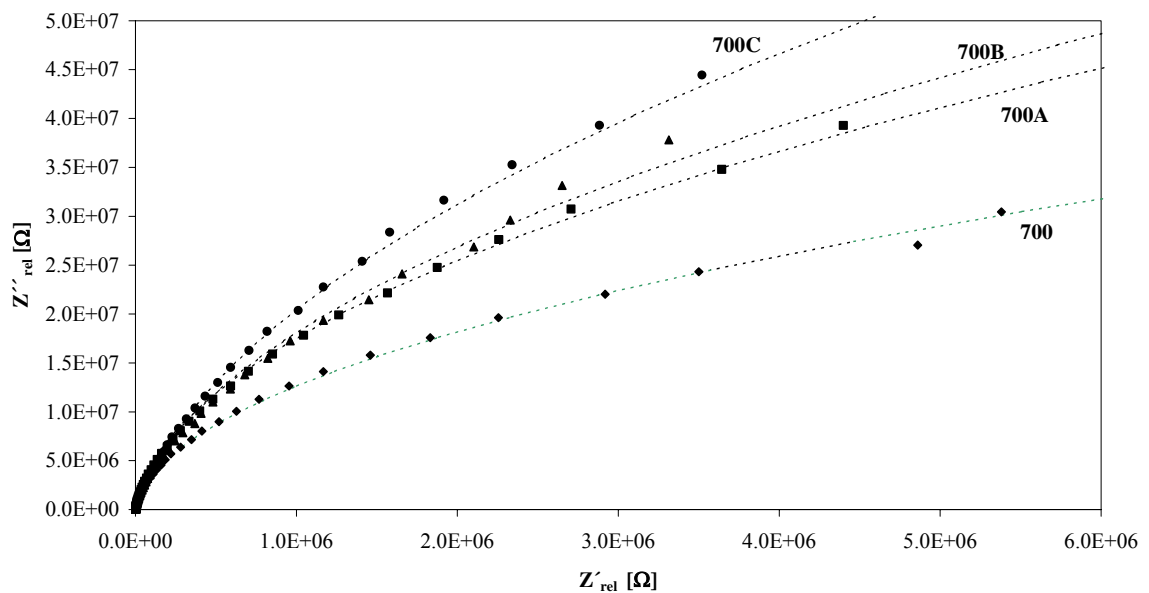


Figura 4.3.16 Espectro de Z'' em função de Z' , para as amostras ^{92}Si tratadas a 700°C , com e sem campo eléctrico aplicado.

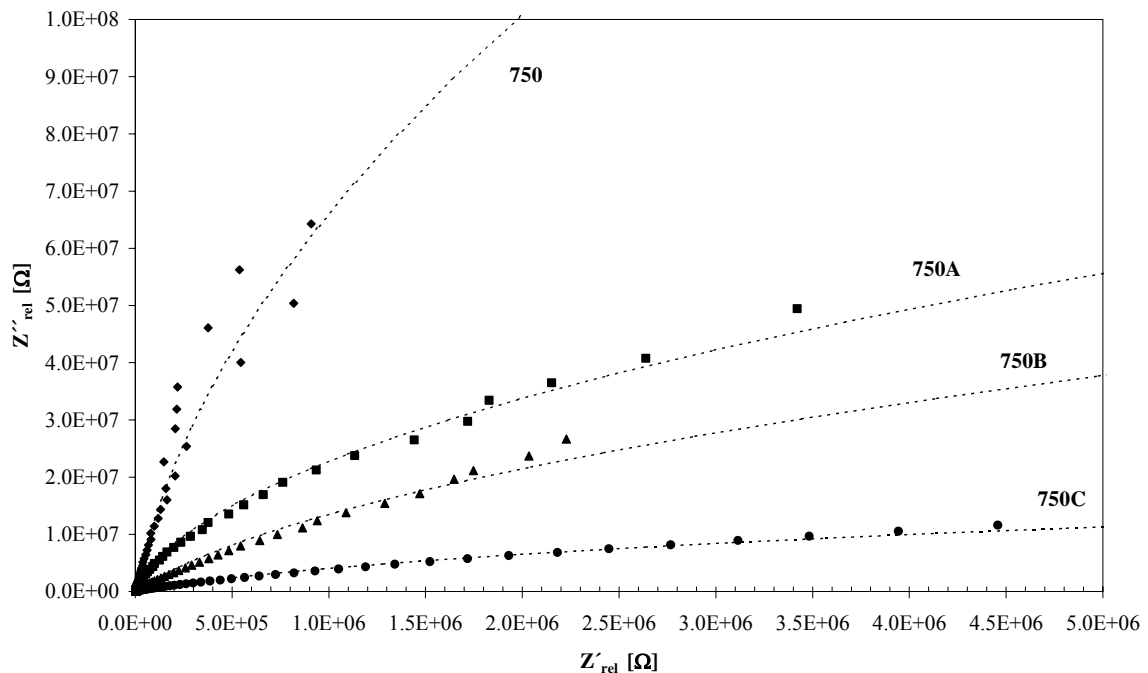


Figura 4.3.17 Espectro de Z'' em função de Z' , para as amostras 92Si tratadas a 750°C, com e sem campo eléctrico aplicado.

A dependência, com a frequência, da constante dielétrica (ϵ'), à temperatura de 300 K, para as séries de amostras 650, 700 e 750, encontra-se nas figuras 4.3.18 a 4.3.20 respectivamente. Verifica-se que o valor de ϵ' diminui com o aumento da frequência de medição. Na tabela 4.3.2 encontra-se o valor de ϵ' , medido a 300 K e a 1 kHz, para todas as amostras. Observa-se que o aumento da amplitude do campo eléctrico externo, nas amostras tratadas a 650 e 700°C, conduz a uma diminuição de ϵ' . Na série de amostras tratadas a 750°C, ϵ' aumenta de 2.8 para 9.4, com o aumento da amplitude do campo eléctrico externo aplicado.

A variação do valor da capacidade C_{CPE} (tabela 4.3.2), calculada com base nos parâmetros de ajuste do espectro de impedância, nas séries de amostras 650, 700 e 750, com o aumento da amplitude do campo eléctrico externo é semelhante ao observado para a ϵ' . A tabela 4.3.2 contém os valores do factor perdas dieléctricas ($\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$), com as respectivas incertezas, à temperatura de 300K e à frequência de 1kHz.

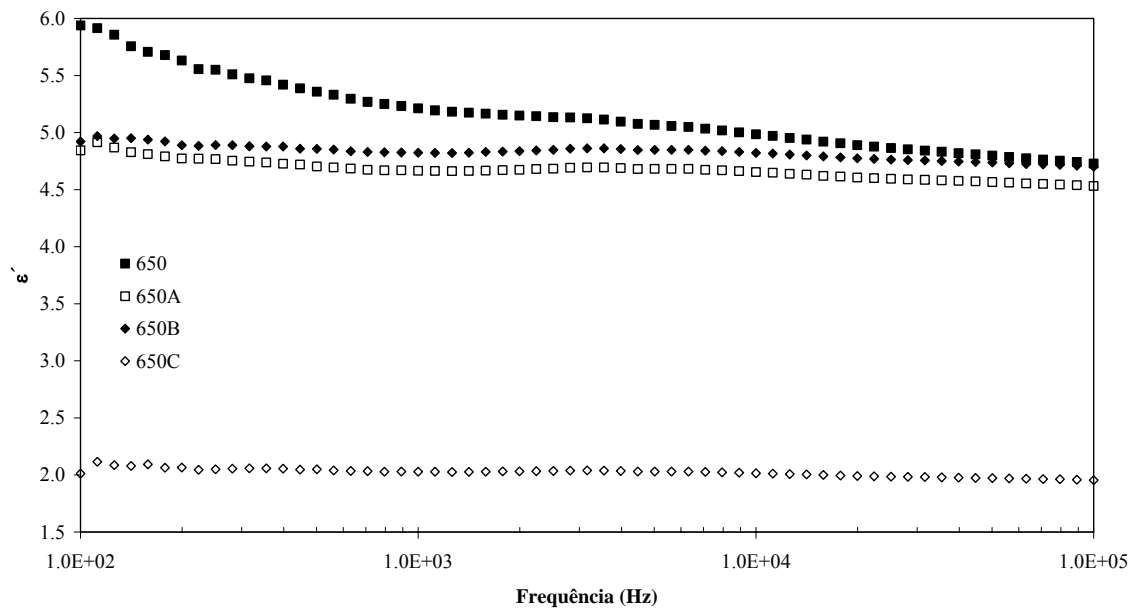


Figura 4.3.18 ϵ' vs. frequência, à temperatura de 300 K, para as amostras ^{92}Si tratadas a 650°C , com e sem campo eléctrico aplicado.

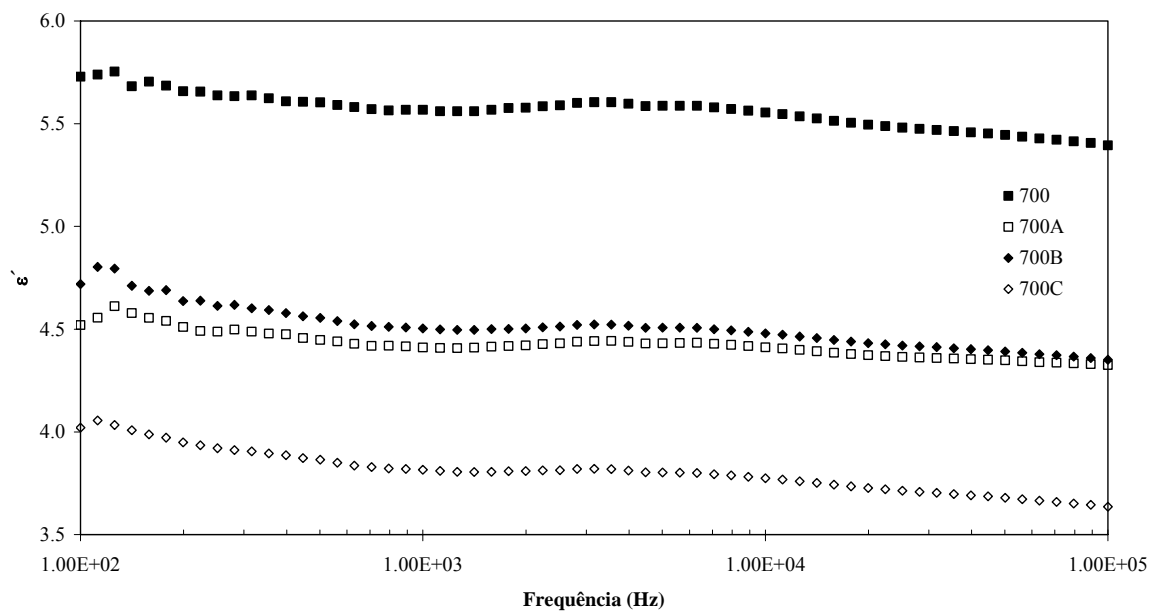


Figura 4.3.19 ϵ' vs. frequência, à temperatura de 300 K, para as amostras ^{92}Si tratadas a 700°C , com e sem campo eléctrico aplicado.

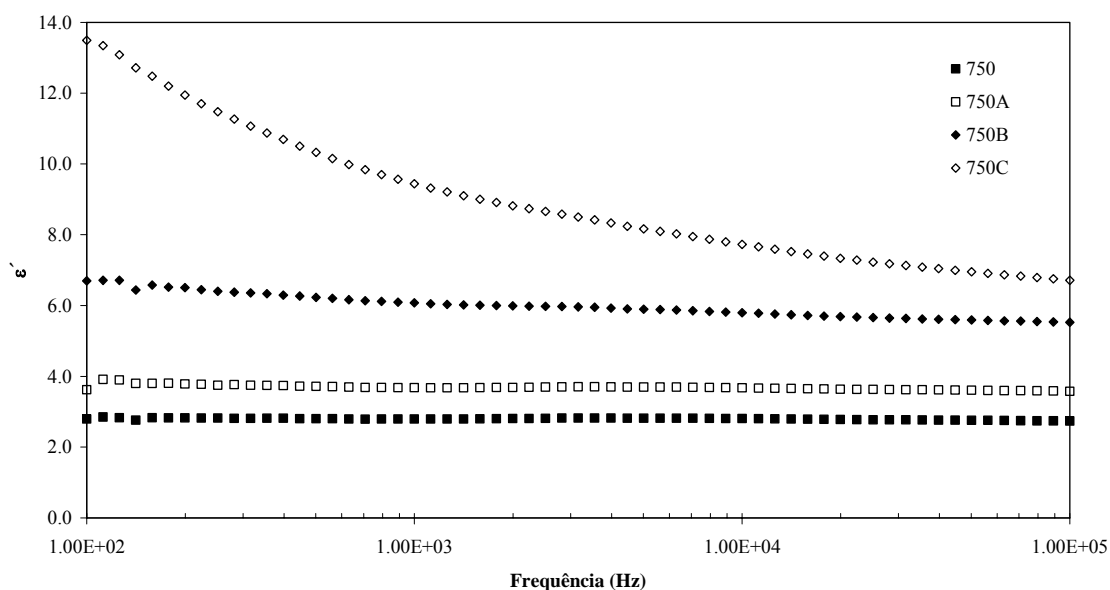


Figura 4.3.20 ϵ' vs. frequência, à temperatura de 300 K, para as amostras 92Si tratadas a 750°C, com e sem campo eléctrico aplicado.

Tabela 4.3.2 Parte real da permitividade dieléctrica (ϵ'), perdas dieléctricas ($\tan\delta$), a 1kHz e 300 K, parâmetros do circuito eléctrico equivalente (R, Y_0 e n), tempo de relaxação (τ_Z) e o condensador C_{CPE} .

Amostra	ϵ'	$\tan \delta$ ($\times 10^{-2}$)	R ($\times 10^8$) [Ω]	Y_0 ($\times 10^{-11}$) [$\Omega^{-1}m^{-2}s^n$]	n ($\times 10^{-1}$)	τ_Z ($\times 10^{-3}$) [s]	C_{CPE} ($\times 10^{-11}$) [F]
650	5,21 ± 0,18	6,13 ± 0,34	2,34	6,01	9,72	1,96	5,76
650A	4,66 ± 0,12	1,81 ± 0,07	7,41	4,47	9,92	5,13	4,46
650B	4,82 ± 0,14	1,29 ± 0,06	23,90	4,54	9,94	20,94	4,54
650C	2,03 ± 0,07	1,61 ± 0,12	68,51	1,94	9,92	20,67	1,94
700	5,57 ± 0,20	2,79 ± 0,16	1,85	5,25	9,93	1,50	5,24
700A	4,41 ± 0,16	2,39 ± 0,14	3,75	4,17	9,94	2,42	4,16
700B	4,50 ± 0,14	2,68 ± 0,13	4,59	4,41	9,90	3,10	4,38
700C	3,82 ± 0,11	2,92 ± 0,13	7,19	3,79	9,87	4,14	3,77
750	2,79 ± 0,09	8,40 ± 0,05	7,45	2,56	9,96	29,47	2,56
750A	3,68 ± 0,19	2,03 ± 0,17	7,26	3,52	9,92	3,95	3,51
750B	6,07 ± 0,27	5,86 ± 0,40	4,26	6,91	9,73	4,26	6,69
750C	9,44 ± 0,28	21,20 ± 0,98	0,47	20,80	9,01	0,95	13,62

Nas figuras 4.3.21 a 4.3.23 encontram-se os espectros de TSDC das amostras tratadas termicamente, sem aplicação de campo eléctrico externo, a 650, 700 e 750°C, respectivamente. Todas as amostras foram polarizadas à temperatura de 350K, durante 10 minutos, aplicando um campo eléctrico de amplitude 100 kV/m. Em todos os espectros apresenta-se o ajuste teórico, com base no modelo descrito na secção 2.3.3.

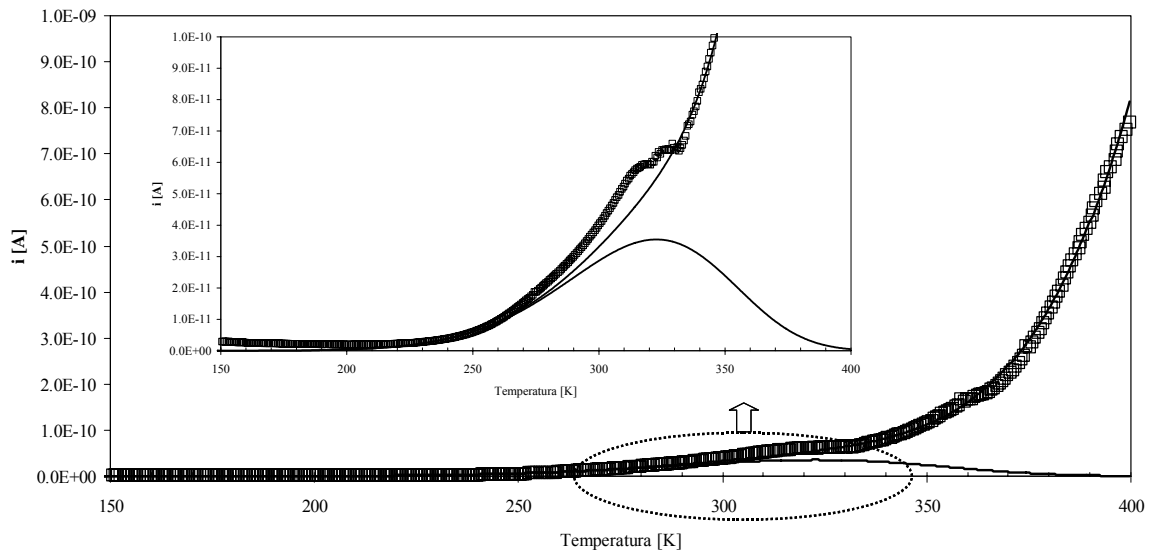


Figura 4.3.21 Espectro de TSDC da amostra 92Si tratada a 650°C.

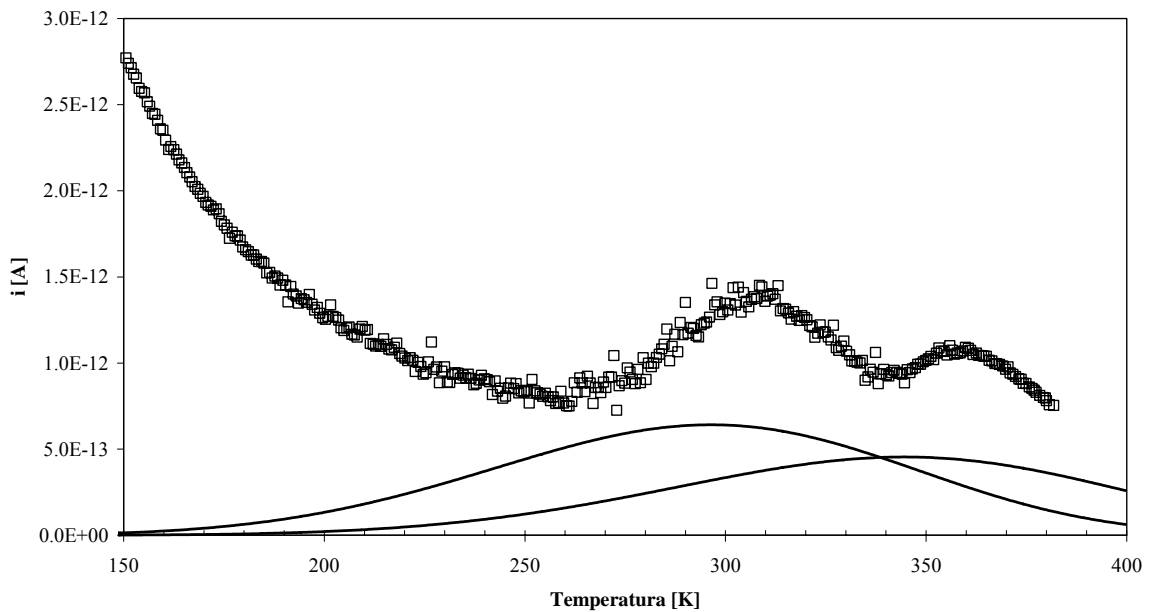


Figura 4.3.22 Espectro de TSDC da amostra 92Si tratada a 700°C.

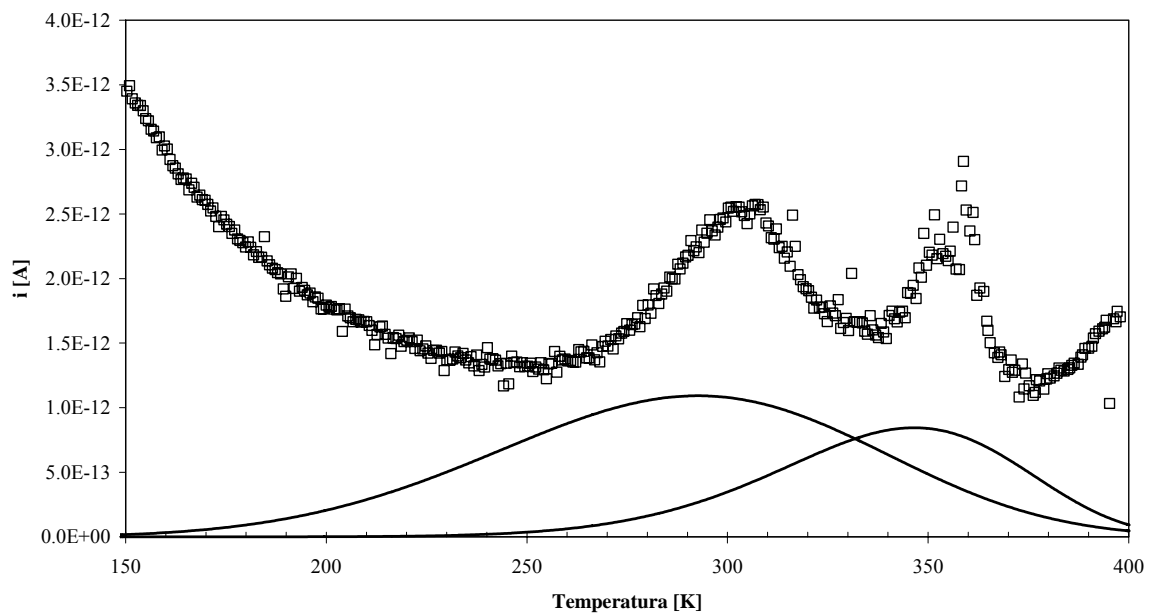


Figura 4.3.23 Espectro de TSDC da amostra 92Si tratada a 750°C.

Os resultados obtidos demonstram que a amostra tratada a 650°C apresenta um único pico de corrente de despolarização (P_1) enquanto que as amostras tratadas a 700 e 750°C apresentam dois picos de corrente de despolarização termicamente estimulada: P_1 – a temperaturas mais baixas (< 320 K) e P_2 a temperaturas mais elevadas (> 350 K). Nas tabelas 4.3.3 e 4.3.4 encontram-se as principais características destes picos. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico verifica-se uma diminuição na temperatura dos picos de corrente (T_{P1} e T_{P2}). Observa-se, também, para ambos os picos, um aumento do valor da corrente de despolarização entre a amostra tratada a 700 e a tratada a 750°C. A energia de activação (E_a), para cada um dos picos de corrente, foi calculada da forma descrita na secção 2.3.3 e encontra-se nas tabelas 4.3.3 e 4.3.4. Para o pico de corrente de baixa temperatura (P_1 , tabela 4.3.3), observa-se uma diminuição da $E_{a(P1)}$ da amostra 650 para a amostra 700. A amostra tratada a 750°C apresenta uma $E_{a(P1)}$ semelhante à da amostra 700. A $E_{a(P2)}$, associada ao pico de corrente P_2 (tabela 4.3.4), aumenta com o aumento da temperatura de tratamento térmico. O tempo de relaxação (τ_{P1} – secção 2.3.3, cap. 2) apresenta um comportamento semelhante ao verificado para a E_a , com o aumento da temperatura de tratamento térmico. De salientar que a amostra tratada a 750°C apresenta

um τ_{P1} próximo do da amostra tratada a 700°C. O valor do τ associado a P_2 (τ_{P2} – tabela 4.3.4), diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

Para temperaturas de medição superiores a P_2 (>360K) apenas na amostra 650 se observa, com o aumento da temperatura de medição, um aumento de corrente. Os valores experimentais desta zona de temperatura foram ajustados a uma expressão de Arrhenius, permitindo o cálculo da energia de activação (E_a). Os valores obtidos encontram-se na tabela 4.3.5. Verifica-se que a E_a associada a este processo de alta temperatura, é superior a qualquer outro processo de despolarização (P_1 e P_2).

Tabela 4.3.3 Temperatura de pico (T_p), corrente de pico ($i_{(T_p)}$), energia de activação (E_a), parâmetro pré-exponencial (τ_0) e tempo de relaxação (τ) calculado à temperatura de T_{P1} .

Amostra	T_{P1} [K]	$i(T_{P1}) \times 10^{-12}$ [A]	E_a [kJ/mol]	$\tau_0 (P1) (x10^3)$ [s]	$\tau (P1) (x10^3)$ [s]
650	329,1	65,96	23,45 ± 0,16	2,44 ± 0,02	5,76
700	313,1	1,44	11,45 ± 0,82	6,87 ± 0,05	10,68
750	306,9	2,57	12,37 ± 0,41	5,84 ± 0,04	9,49

Tabela 4.3.4 Temperatura de pico (T_p), corrente de pico ($i_{(T_p)}$), energia de activação (E_a), parâmetro pré-exponencial (τ_0) e tempo de relaxação (τ) calculado à temperatura de T_{P2} .

Amostra	T_{P2} [K]	$i(T_{P2}) \times 10^{-12}$ [A]	E_a [kJ/mol]	$\tau_0 (P2) (x10^3)$ [s]	$\tau (P2) (x10^3)$ [s]
650	--	--	--	--	--
700	360,5	1,08	15,00 ± 1,17	6,55 ± 0,04	10,80
750	351,6	2,49	29,69 ± 3,17	1,88 ± 0,01	5,19

Tabela 4.3.5 $\ln(A)$ é o logaritmo do factor pré-exponencial e E_a a energia de activação (parâmetros obtidos da expressão de Arrhenius de ajuste dos dados experimentais na zona de medição > 360 K).

Amostra	$\ln(A)$ [A]	E_a [kJ/mol]
650	$-5,27 \pm 0,17$	$52,05 \pm 0,55$
700	--	--
750	--	--

4.4. Resultados da composição $88\text{SiO}_2\text{-}6\text{Li}_2\text{O-}6\text{Nb}_2\text{O}_5$ (% mole)

4.4.1 Aspecto das amostras

A figura 4.4.1 mostra o aspecto das amostras tratadas a 500, 600, 650, 700 e 800°C, durante 4 horas.

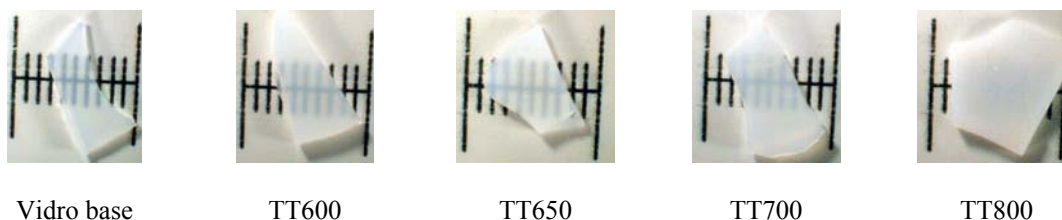


Figura 4.4.1. Fotografias do vidro base, e das amostras tratadas termicamente a 600, 650, 700 e 800°C (menor divisão da escala = 1mm).

Analisando o aspecto macroscópico das amostras TT verifica-se que o vidro base é translúcido e mantém esse aspecto para tratamentos até à temperatura de 700°C. Quando tratado a 800°C, o vidro base torna-se opaco.

4.4.2 DRX, Raman e MEV

Na figura 4.4.2 encontra-se o difractograma de DRX da amostra base (tratada a 500°C) e das amostras tratadas termicamente a 600, 650, 700 e 800°C.

O espectro de DRX mostra a presença das fases cristalinas de LiNbO_3 e de cristobalite, nas amostras tratadas a temperaturas superiores a 650°C. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico para 700°C detecta-se, também, a fase cristalina de $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.

Com o objectivo de confirmar a indexação de alguns picos de difracção, observados na amostra tratada a 800°C, efectuou-se a DRX a uma nova amostra tratada a 800°C, mas durante 8h (amostra 800-8h). A análise do difractograma desta amostra sugere a presença, nas amostras tratadas a 800°C, da fase cristalina de Li_3NbO_4 .

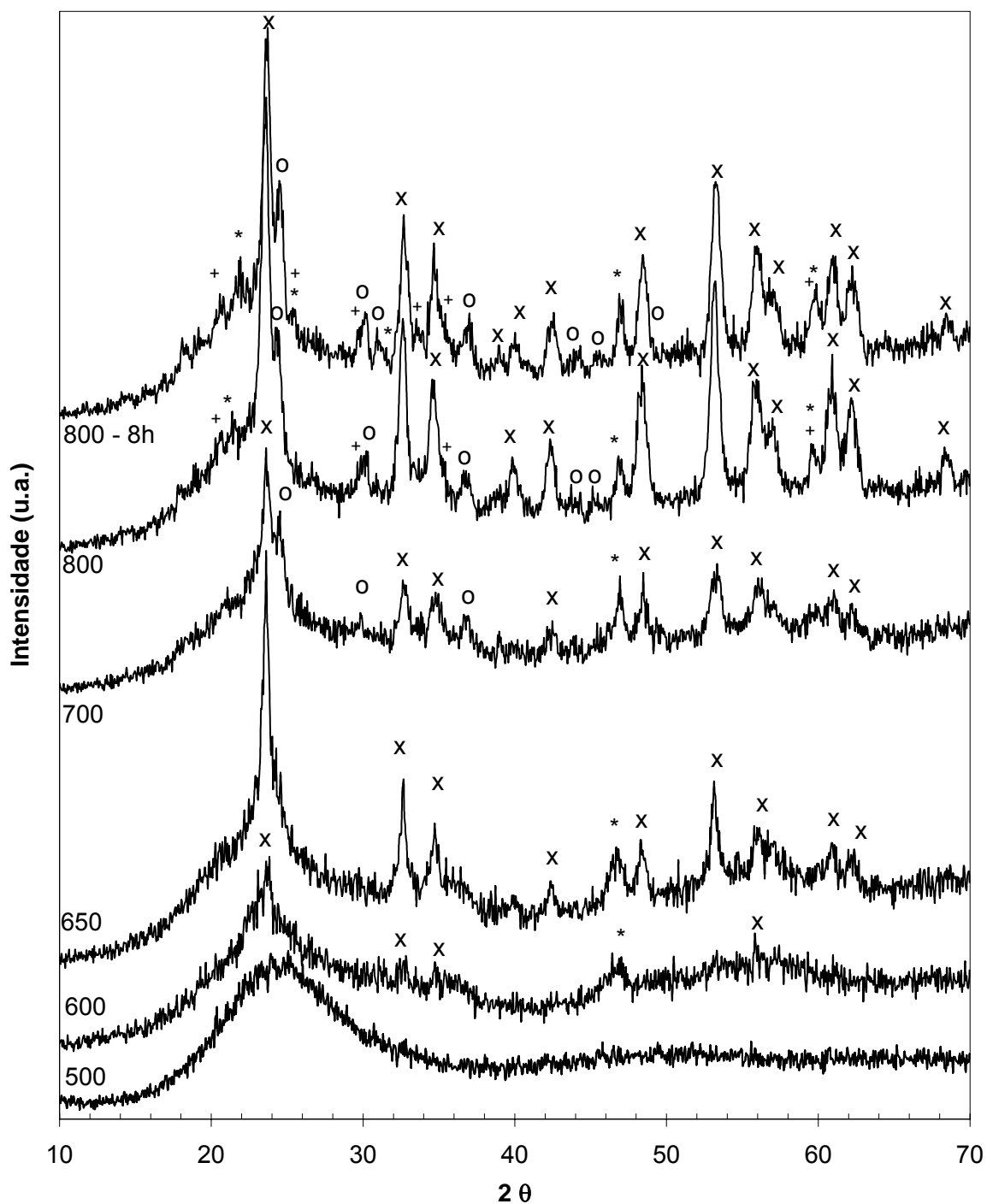


Figura 4.4.2. DRX das amostras 88Si TT a 500 (amostra base), 600, 650, 700 e 800°C (x LiNbO_3 ; o $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$; * SiO_2 (cristobalite); + Li_3NbO_4)

Na figura 4.4.3 estão os espectros de Raman da superfície livre das várias amostras de composição 88Si.

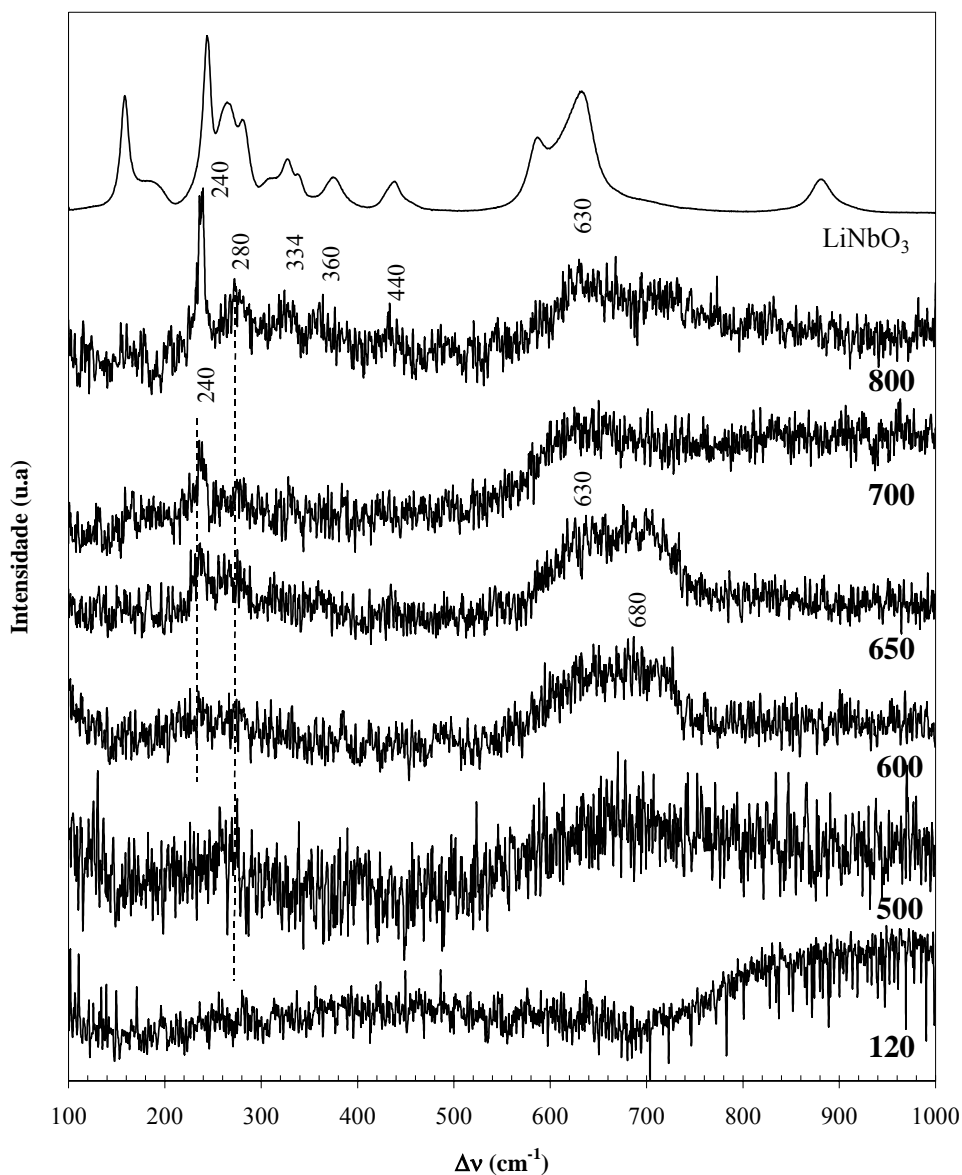


Figura 4.4.3. Espectro de Raman das amostras 88Si tratadas a 120, 500, 600, 650, 700 e 800°C.

O espectro de Raman das amostras tratadas a temperaturas inferiores a 600°C, revela a presença de bandas largas, centradas a ~ 680 e ~ 280 cm^{-1} . Com o aumento da temperatura de tratamento térmico bandas menos largas e mais intensas são detectadas. As bandas centradas a 630-680 e 240 cm^{-1} , observadas nas amostras tratadas termicamente a 500, 600 e 650°C são devidas a vibrações de octaedros de NbO_6 [13-15]. As bandas a 440, 360, 334 e 280 cm^{-1} , detectadas na amostra tratada a 800°C estão associadas a vibrações de

octaedros de NbO_6 existentes na estrutura cristalina do LiNbO_3 [13-15]. De referir a não detecção de bandas de Raman associadas a vibrações do tipo Si-O-Si e do tipo Nb-O-Si. A não detecção de vibrações associadas a ligações Nb-O-Si, que segundo Lipovski [lip01] relacionam-se com a presença de uma banda intensa entre os $800\text{-}850\text{ cm}^{-1}$, sugere que os iões nióbio se encontram introduzidos na matriz vítrea como modificadores de rede.

As micrografias de superfície da amostra base de composição 88Si (tratada a 500°C) e das tratadas termicamente a 600 , 650 , 700 e 800°C encontram-se na figura 4.4.4.

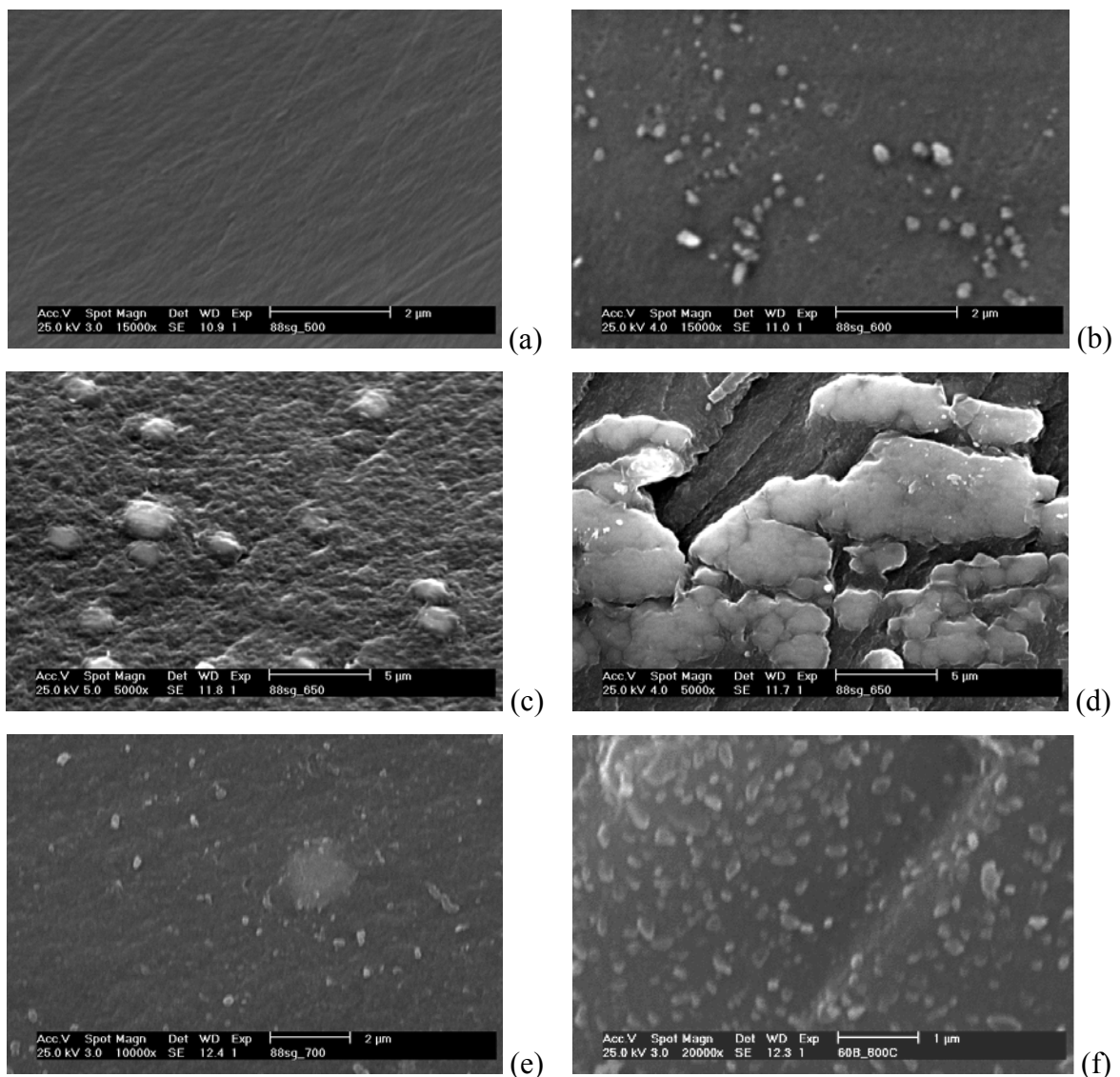


Figura 4.4.4 MEV das amostras 88Si: a) vidro base; b) 600; c) 650; d) 650; e) 700; f) 800.

As micrografias de MEV mostram, na superfície da amostra tratada termicamente a 600°C, partículas (fig. 4.4.4b). O tamanho destas partículas, também observadas nas amostras tratadas termicamente a 700 e 800°C, é semelhante (150-200 nm). Contudo, o aumento da temperatura de tratamento térmico conduz a um aumento no número de partículas. A amostra tratada a 650°C contém partículas de tamanho próximo de 2µm (fig. 4.4.4c). Nesta amostra também se observa a presença de aglomerados de partículas (fig. 4.4.4d), não detectados em qualquer outra amostra.

4.4.3 Medidas eléctricas e dieléctricas

A dependência da condutividade dc com a temperatura de medição, para as várias amostras, encontra-se representada na figura 4.4.5. O modelo de Arrhenius foi usado no ajuste do $\ln(\sigma_{dc})$ com o inverso da temperatura, permitindo o cálculo da energia de activação ($E_{a(dc)}$ - secção 2.3.1). Verifica-se a existência de duas zonas de temperatura com diferentes energias de activação. A primeira (A) entre os 230 e 300 K e a segunda (B) entre os 310 e os 370 K. A amostra base (tratada a 500°C), para temperaturas de medição superiores a 300 K, apresenta um comportamento não ajustável ao modelo de Arrhenius. Os valores de $E_{a(dc)}$ encontram-se na tabela 4.4.1.

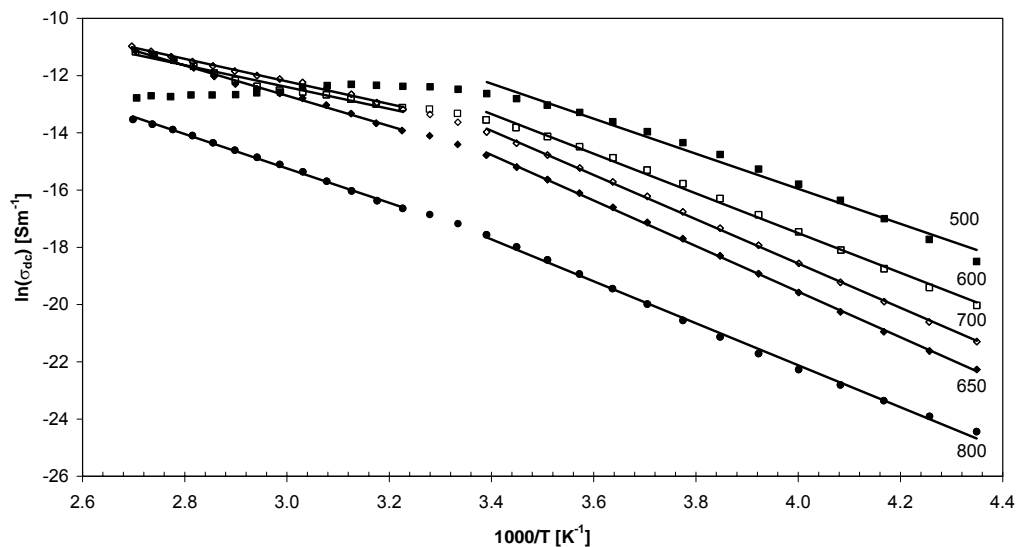


Figura 4.4.5 $\ln(\sigma_{dc})$ versus $1000/T$ da amostra base 88Si (TT 500°C) e das amostras tratadas a 600, 650, 700 e 800°C.

A condutividade ac (σ_{ac}), a 300 K e 1 kHz, diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico (tabela 4.4.1). A energia de activação ac ($E_{a(ac)}$) foi calculada com base no ajuste dos dados experimentais (fig. 4.4.6) à expressão de Arrhenius (secção 2.3). Os valores obtidos encontram-se na tabela 4.4.1.

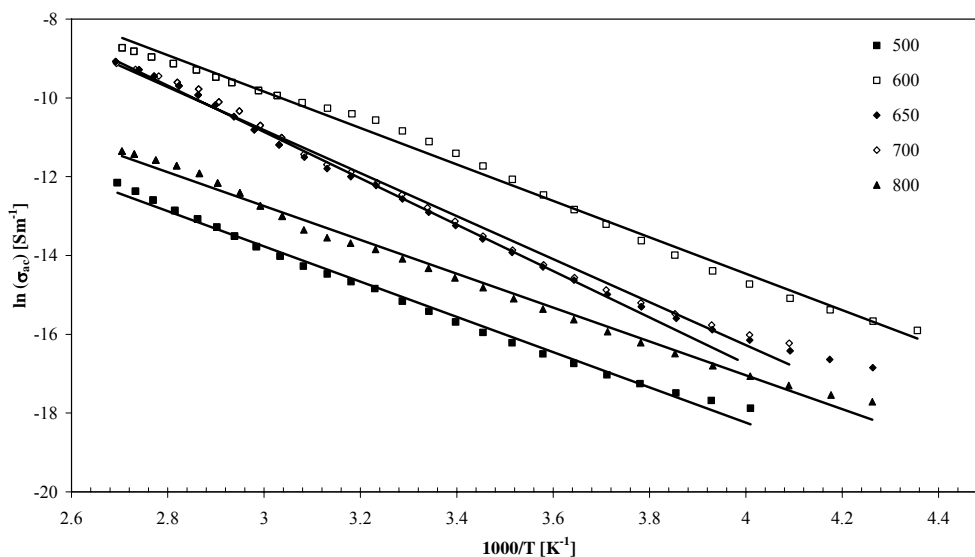


Figura 4.4.6 $\ln(\sigma_{ac})$ versus $1000/T$ da amostra 88Si base (500) e das tratadas a 600, 650, 700 e 800°C.

Tabela 4.4.1 Condutividade dc (σ_{dc}) a 300 K, energia de activação dc ($E_{a(dc)}$) nas zonas de temperatura A (230-300K) e B (310-370 K), condutividade ac (σ_{ac}), a 300 K e 1 kHz e a energia de activação ac ($E_{a(ac)}$).

Amostra	σ_{dc} ($\times 10^{-8}$) [$\Omega^{-1}m^{-1}$]	$E_{a(dc)}$ (A) [kJ/mol]	$E_{a(dc)}$ (B) [kJ/mol]	σ_{ac} ($\times 10^{-6}$) [$\Omega^{-1}m^{-1}$]	$E_{a(ac)}$ [kJ/mol]
500	$379,70 \pm 9,86$	$50,95 \pm 1,78$	--	$20,10 \pm 0,02$	$45,79 \pm 0,53$
600	$163,71 \pm 2,41$	$57,66 \pm 1,03$	$31,66 \pm 1,71$	$15,02 \pm 0,62$	$31,71 \pm 0,31$
650	$55,42 \pm 0,74$	$66,24 \pm 0,40$	$44,00 \pm 0,94$	$2,49 \pm 0,09$	$52,17 \pm 2,27$
700	$120,82 \pm 1,66$	$64,35 \pm 0,43$	$32,76 \pm 0,77$	$2,80 \pm 0,12$	$45,60 \pm 2,70$
800	$3,47 \pm 0,05$	$61,02 \pm 0,89$	$49,96 \pm 0,72$	$0,60 \pm 0,02$	$43,83 \pm 2,33$

As figuras 4.4.8 a 4.4.15 mostram a dependência de Z'' com a frequência, a várias temperaturas, para todas as amostras. Observa-se a existência de dois mecanismos de relaxação dielétrica. O primeiro na região de baixas frequências ($< 100\text{Hz}$) e o segundo na zona de frequências superiores a 1kHz . De referir que nestas amostras, para frequências inferiores a 1 Hz , se observa uma dispersão nos valores de Z^* e que se deve à sensibilidade do aparelho de medição nesta zona de frequência. Os espectros de impedância foram ajustados, a um modelo de circuito eléctrico equivalente, representado na figura 4.4.7, usando o algoritmo de ajuste apresentado na secção 2.3.2.1. Assim, nos espectros representados nas figuras 4.4.8 a 4.4.15 as linhas representam o ajuste obtido com este modelo. De referir que, com o aumento da temperatura de medição, observa-se uma tendência para uma melhor definição das curvas de relaxação. Deste modo, e para as temperaturas de medição mais baixas verificou-se que o programa de ajuste divergia não tendo sido possível ajustar os dados experimentais ao modelo teórico.

Na tabela 4.4.2 encontram-se os valores dos parâmetros do circuito eléctrico equivalente. De salientar que o valor do parâmetro R_0 , que representa o valor de Z' para $\omega \rightarrow \infty$, foi considerado igual a $0\ \Omega$. Os parâmetros R_1 e CPE_1 (CPE_1 representa um elemento de fase constante cuja impedância é definida por: $Z_{\text{CPE}_1} = 1/Y_{01}(j\omega)^{n_1}$ - secção 2.3.2.1) estão associados ao mecanismo de relaxação encontrado a baixas frequências ($<100\text{Hz}$) e os parâmetros R_2 e CPE_2 ao mecanismo de relaxação detectado na zona de alta frequência.

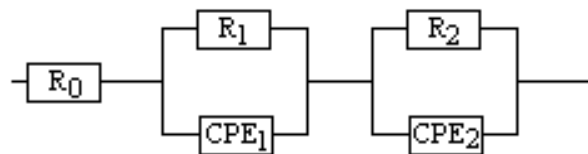


Figura 4.4.7 Circuito eléctrico equivalente usado para ajustar o espectro de impedância das amostras 88Si ($[R_0(R_1\text{CPE}_1)(R_2\text{CPE}_2)]$).

Dos valores obtidos pelo ajuste dos resultados experimentais ao modelo de circuito eléctrico equivalente representado na figura 4.4.7 (tabela 4.4.2), verifica-se que os parâmetros R_1 e R_2 apresentam um comportamento semelhante, aumentando com o aumento da temperatura de medição. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico, os parâmetros R_1 e R_2 tem um comportamento análogo ao observado para a condutividade dc (ver tabela 4.4.1). Os valores dos parâmetros Y_{01} e Y_{02} , com o aumento da temperatura de medição, diminuem. À temperatura ambiente Y_{01} aumenta, com o aumento da temperatura de tratamento térmico até aos 700°C. Nessas condições, o parâmetro Y_{02} apresenta um comportamento oscilatório, diminuindo da amostra TT600 para a TT650, aumentando para a amostra TT700 e voltando a diminuir para a amostra TT800.

O parâmetro n_1 diminui com o aumento da temperatura de medição, com excepção do caso da amostra TT600 que apresenta um valor de $n_1=1$. À temperatura de 300 K o valor do parâmetro n_1 permanece praticamente constante com o aumento da temperatura de tratamento térmico (variando entre 0.83 e 0.87). O parâmetro n_2 é praticamente constante quer com o aumento da temperatura de medição quer para as várias amostras com diferentes temperaturas de tratamento. De referir que $n_1 > n_2$, em todos os casos.

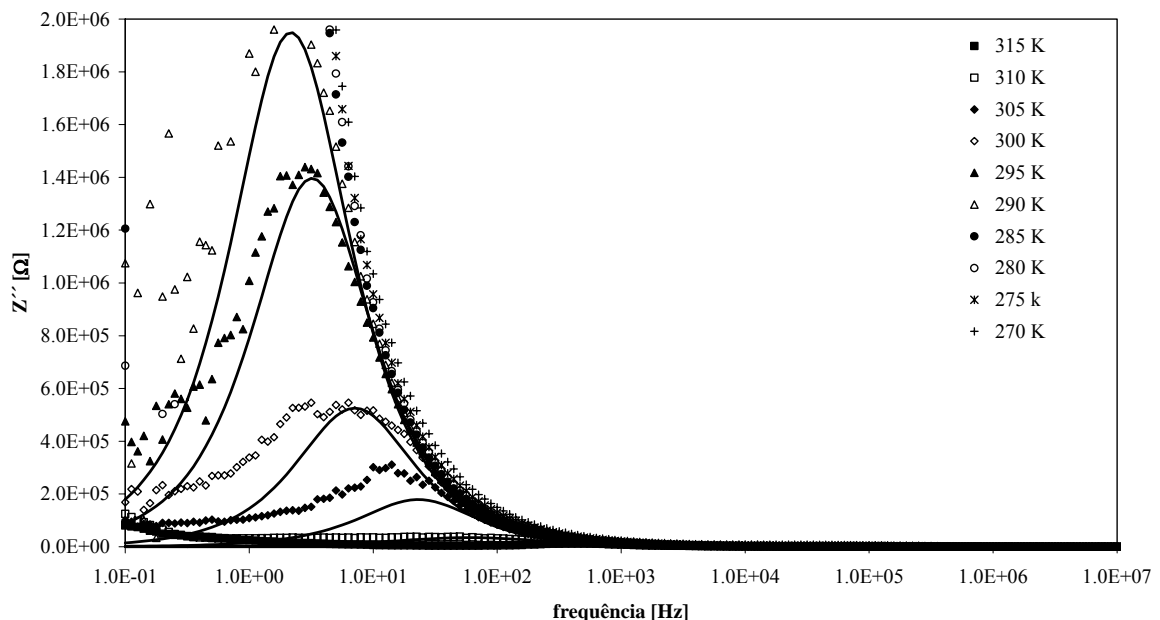


Figura 4.4.8 Dependência de Z'' com a frequência, para as amostras 88Si tratadas a 600°C (zona de baixas frequências). As linhas representam o ajuste teórico.

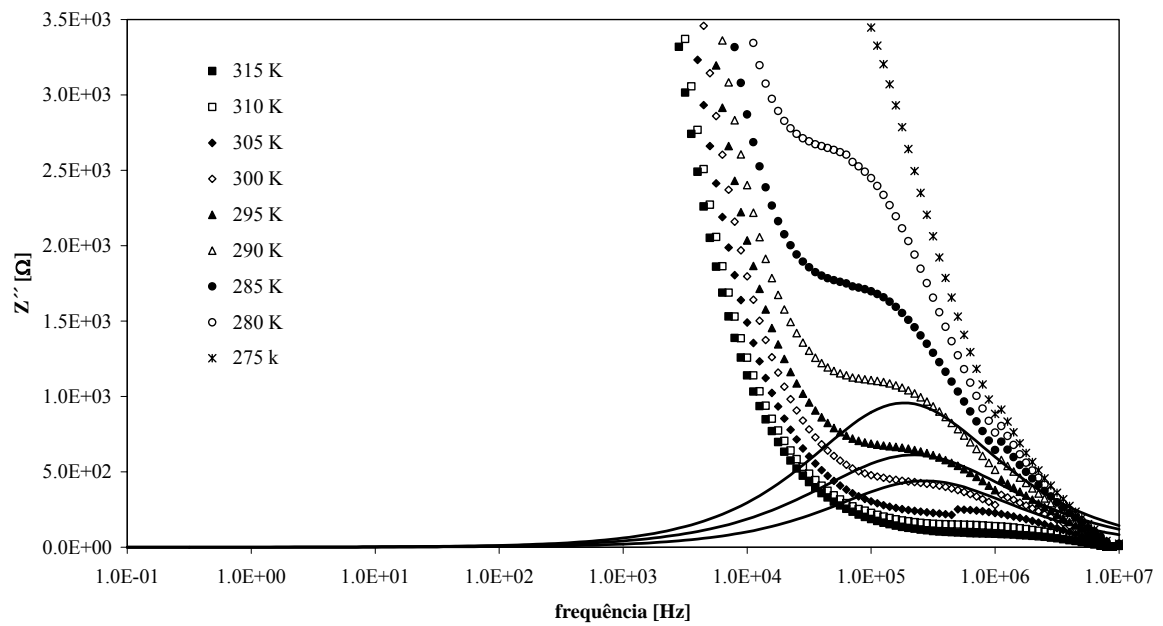


Figura 4.4.9 Dependência de Z'' com a frequência, para as amostras 88Si tratadas a 600°C (zona de altas frequências). As linhas representam o ajuste teórico.

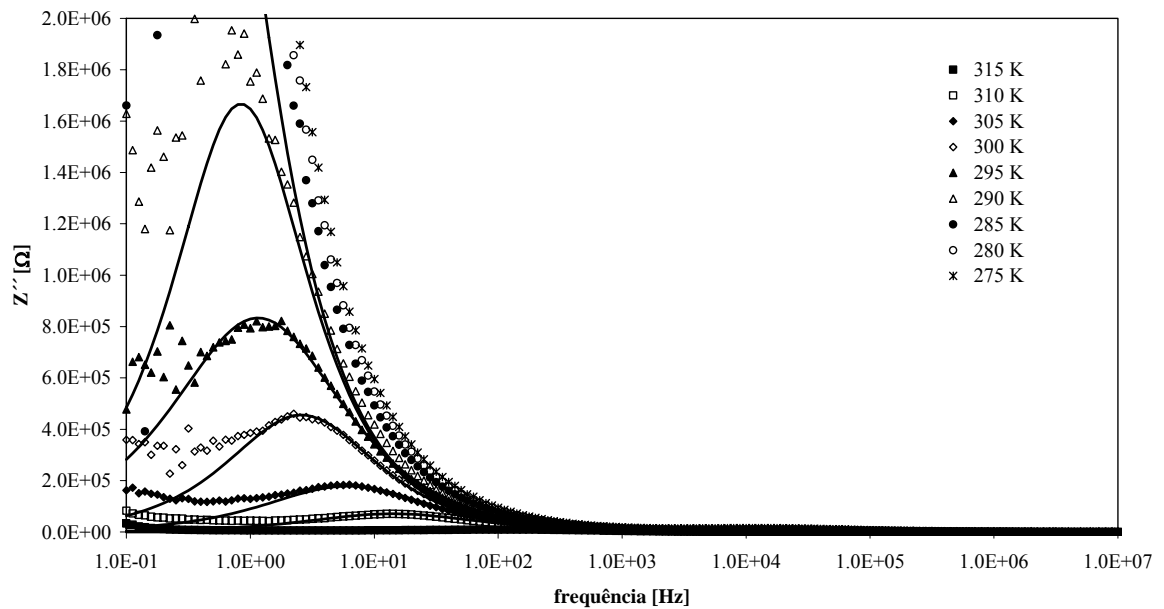


Figura 4.4.10 Dependência de Z'' com a frequência, para as amostras 88Si tratadas a 650°C (zona de baixas frequências). As linhas representam o ajuste teórico.

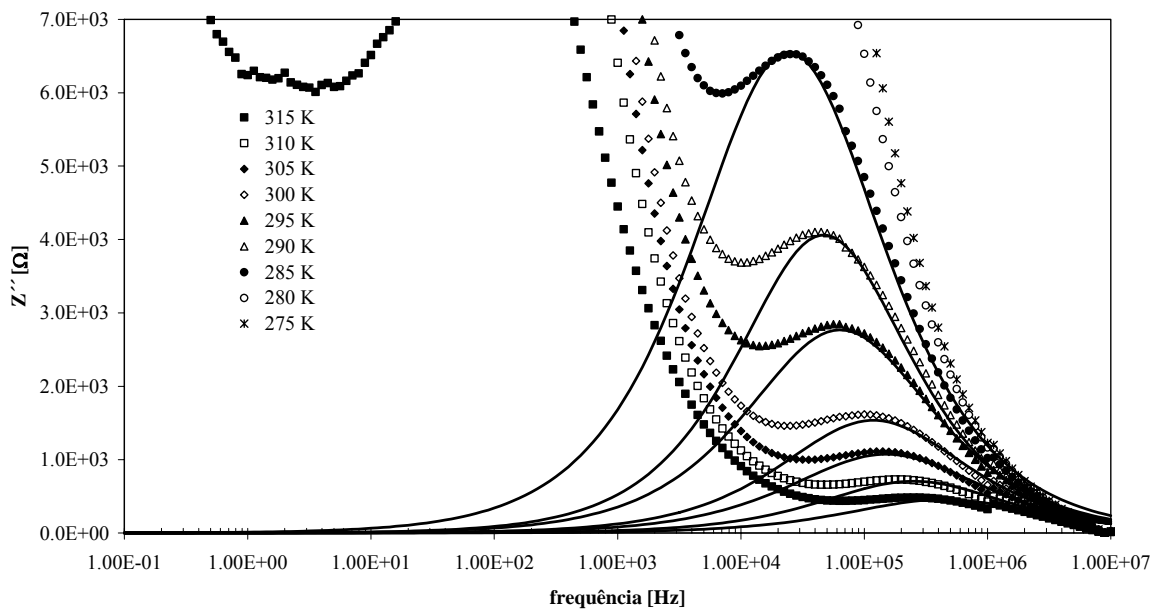


Figura 4.4.11 Dependência de Z'' com a frequência, para as amostras ^{88}Si tratadas a 650°C (zona de altas frequências). As linhas representam o ajuste teórico.

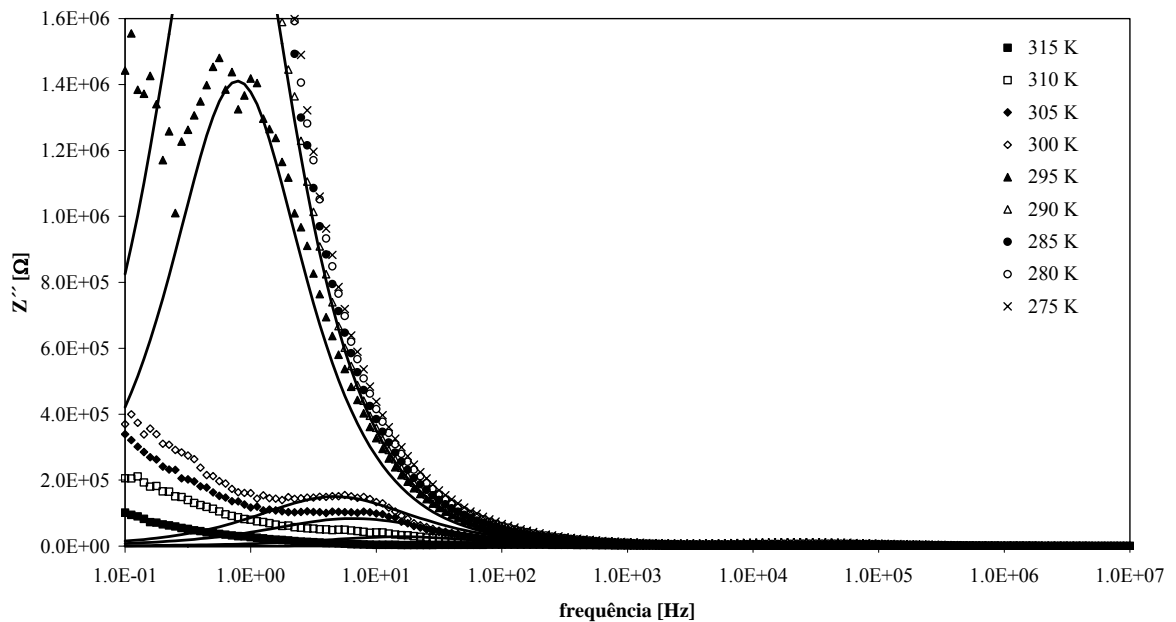


Figura 4.4.12 Dependência de Z'' com a frequência, para as amostras ^{88}Si tratadas a 700°C (zona de baixas frequências). As linhas representam o ajuste teórico.

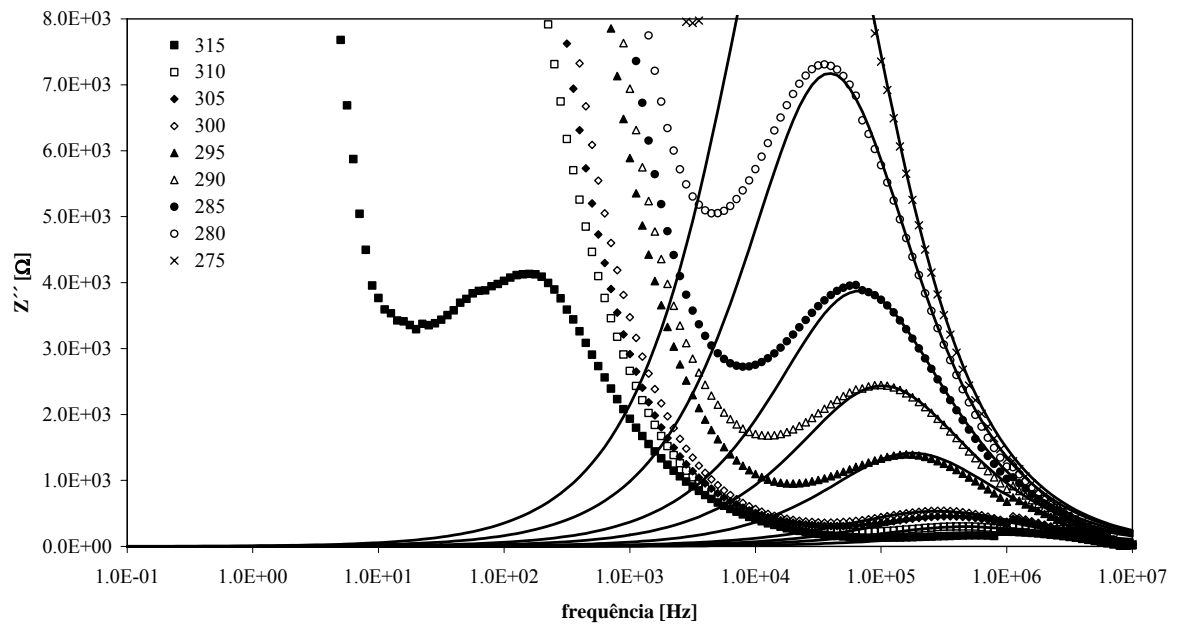


Figura 4.4.13 Dependência de Z'' com a frequência, para as amostras ^{88}Si tratadas a 700°C (zona de altas frequências). As linhas representam o ajuste teórico.

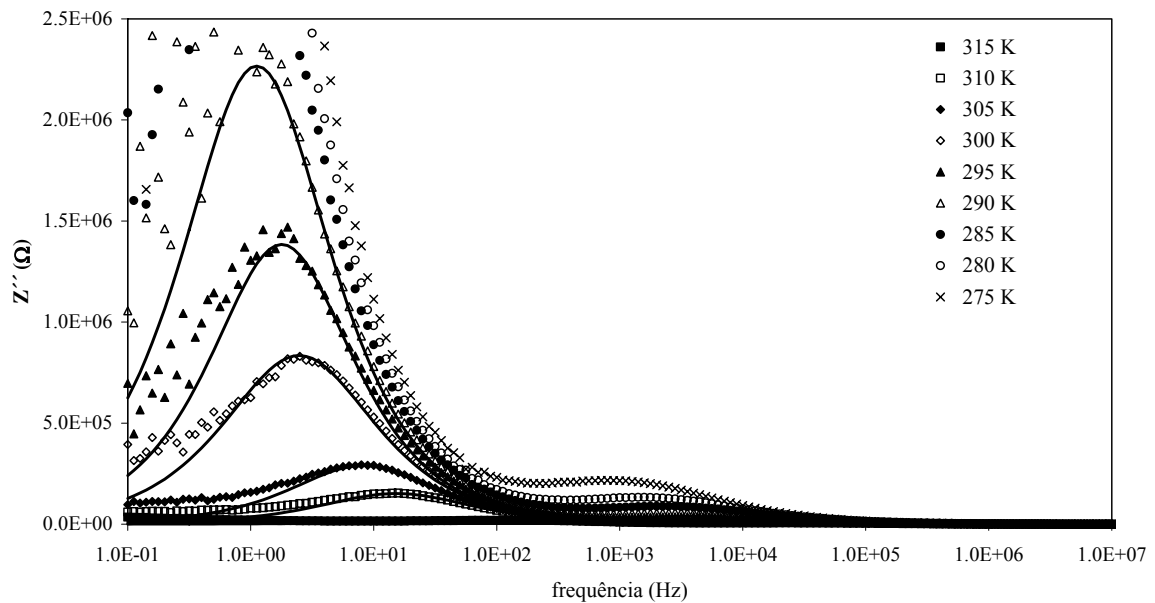


Figura 4.4.14 Dependência de Z'' com a frequência, para as amostras ^{88}Si tratadas a 800°C (zona de baixas frequências). As linhas representam o ajuste teórico.

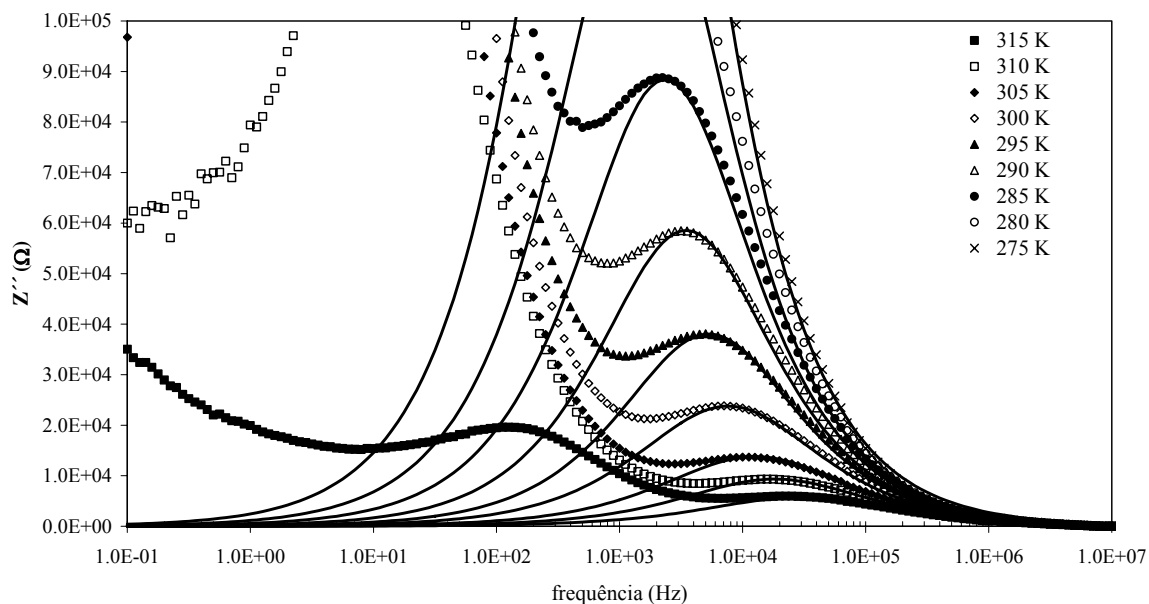


Figura 4.4.15 Dependência de Z'' com a frequência, para as amostras 88Si tratadas a 800°C (zona de altas frequências). As linhas representam o ajuste teórico.

Tabela 4.4.2a Parâmetros do circuito eléctrico equivalente (R_1 , Y_{01} , n_1 , R_2 , Y_{02} e n_2) para todas as amostras, às várias temperaturas de medição.

Amostra	Temp. (K)	R_1 ($\times 10^5$) [Ω]	Y_{01} ($\times 10^{-7}$) [$\Omega^{-1}m^{-2}s^n$]	n_1	R_2 ($\times 10^4$) [Ω]	Y_{02} ($\times 10^{-8}$) [$\Omega^{-1}m^{-2}s^n$]	n_2	
600	315	0,18	1,20	1,00				
	310	0,90	3,76	0,83				
	305	3,57	1,21	1,00				
	300	10,50	1,34	1,00	0,14	7,60	0,73	
	295	27,93	1,11	1,00	0,20	9,66	0,69	
	290	39,00	1,18	1,00	0,30	5,12	0,72	
	285					0,48	4,40	0,73
	280					0,71	3,43	0,74
	275					1,08	2,44	0,76

Tabela 4.4.2b Continuação da Tabela 4.4.2a

Amostra	Temp. (K)	R_1 ($\times 10^{+5}$) [Ω]	Y_{01} ($\times 10^{-7}$) [$\Omega^{-1}m^{-2}s^n$]	n_1	R_2 ($\times 10^{+4}$) [Ω]	Y_{02} ($\times 10^{-8}$) [$\Omega^{-1}m^{-2}s^n$]	n_2
650	315	0,29	10,08	0,74	0,15	6,77	0,71
	310	2,01	6,24	0,79	0,22	5,12	0,73
	305	4,86	4,76	0,81	0,34	5,70	0,72
	300	11,21	3,91	0,87	0,47	3,89	0,74
	295	23,12	3,86	0,80	0,85	3,51	0,73
	290	37,10	3,17	0,93	1,06	1,81	0,78
	285	86,23	3,28	0,90	2,01	3,23	0,72
	280				3,07	1,48	0,78
	275				4,84	2,43	0,72
700	315	0,11	13,64	0,84	0,05	6,75	0,75
	310	0,75	14,05	0,82	0,09	5,21	0,77
	305	2,34	9,66	0,79	0,13	3,70	0,77
	300	3,93	7,09	0,83	0,17	6,54	0,73
	295	30,86	4,07	0,94	0,40	1,94	0,78
	290	49,56	3,16	0,95	0,69	1,76	0,78
	285				1,09	1,48	0,78
	280				1,99	1,11	0,80
	275				3,13	0,95	0,80
800	315	0,65	5,78	0,68	1,80	3,38	0,72
	310	3,88	2,60	0,84	2,85	2,53	0,74
	305	7,05	2,25	0,88	4,24	2,29	0,73
	300	21,02	2,19	0,85	7,13	1,73	0,75
	295	32,91	1,81	0,89	11,05	1,25	0,77
	290	55,64	1,63	0,87	16,78	1,07	0,78
	285				25,29	0,95	0,78
	280				37,81	0,86	0,78
	275				60,92	0,70	0,78

Com base no valor dos parâmetros do circuito eléctrico equivalente (tabela 4.4.2), foi calculado o tempo de relaxação (τ_z), associado a cada mecanismo de relaxação, e o valor do condensador que melhor se aproxima do elemento CPE (C_{CPE}). Estes parâmetros foram calculados da forma descrita na secção 2.3.2.1. A tabela 4.4.3 apresenta estes

valores, assim como o valor da constante dielétrica e do factor perdas dielétricas, para todas as amostras e para todas as temperaturas de medição.

Verifica-se que o valor de τ_{z1} é, de uma forma aproximada, três ordens de grandeza superior a τ_{z2} . Contudo, ambos diminuem com o aumento da temperatura de medição, para todas as amostras, isto é, o pico de Z'' desloca-se para frequências superiores com o aumento da temperatura de medição. O parâmetro C_{CPE1} apresenta um comportamento, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, semelhante ao de Y_{01} (ver tabela 4.4.2) e é cerca de duas ordens de grandeza superior ao valor de C_{CPE2} .

Tabela 4.4.3a Tempo de relaxação (τ_z), condensador C_{CPE} , parte real da permitividade dielétrica (ϵ'), perdas dielétricas ($\tan \delta$), a 1 kHz, para todas as amostras 88Si, às várias temperaturas de medição.

Amostra	Temp. (K)	τ_{z1} ($\times 10^{-3}$) [s]	C_{CPE1} ($\times 10^{-7}$) [F]	τ_{z2} ($\times 10^{-6}$) [s]	C_{CPE2} ($\times 10^{-9}$) [F]	ϵ'	$\tan \delta$
600	315	0,35	1,20			1873,33	0,47
	310	2,65	1,32			1722,50	0,48
	305	6,92	1,21			1585,02	0,54
	300	26,53	1,06	0,59	1,52	1330,68	0,68
	295	51,34	1,11	0,72	1,13	1178,92	0,88
	290	75,79	1,18	0,86	0,99	1013,83	1,06
	285			1,45	1,06	859,40	1,33
	280			2,10	1,06	722,08	1,61
	275			3,10	1,08	575,66	1,84
650	315	0,50	1,27	0,36	0,82	2265,03	0,89
	310	11,37	2,25	0,63	1,02	1921,36	1,86
	305	26,53	2,27	1,06	1,05	1561,59	2,06
	300	63,66	2,67	1,34	1,01	1266,14	2,36
	295	132,63	2,42	2,50	1,03	858,17	2,62
	290	198,94	2,83	2,69	1,00	635,53	2,79
	285	454,73	3,01	6,51	1,09	384,23	2,70
	280			8,18	1,05	231,64	2,38
	275			13,84	0,98	155,36	1,93

Tabela 4.4.3b Continuação da tabela 4.4.3a.

Amostra	Temp. (K)	τ_{z1} ($\times 10^{-3}$) [s]	C_{CPE1} ($\times 10^{-7}$) [F]	τ_{z2} ($\times 10^{-6}$) [s]	C_{CPE2} ($\times 10^{-9}$) [F]	ϵ'	$\tan \delta$
700	315	1,01	4,33	0,19	1,31	4792,50	0,97
	310	9,95	5,82	0,35	1,52	3866,72	1,97
	305	26,53	4,28	0,42	1,25	3363,29	2,59
	300	33,86	3,84	0,57	1,19	3052,55	3,07
	295	227,36	3,73	0,90	0,89	1668,21	3,11
	290	265,26	2,93	1,56	0,89	1047,35	3,62
	285			2,35	0,86	666,41	3,83
	280			4,08	0,84	329,39	3,61
	275			6,39	0,85	188,13	2,91
800	315	1,30	0,62	5,45	1,03	355,43	1,97
	310	10,61	1,24	8,72	1,09	254,31	2,10
	305	22,74	1,39	12,56	1,04	164,21	2,47
	300	61,21	1,42	20,85	1,07	92,67	2,75
	295	88,42	1,37	29,98	1,04	62,13	2,75
	290	159,15	1,26	45,80	1,07	46,20	2,53
	285			67,78	1,05	36,99	2,20
	280			100,35	1,04	31,24	1,84
	275			147,91	0,96	26,36	1,47

Na tabela 4.4.4 encontram-se os valores da componente real da permitividade dielétrica (ϵ') e do factor perdas dielétricas ($\tan \delta$), medidos a 300K e 1kHz. Nessas condições verifica-se que, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, a constante dielétrica (ϵ') aumenta, até à amostra tratada a 700°C. A amostra tratada a 800°C apresenta o valor mais baixo de ϵ' e também o valor mais alto de $\tan \delta$. De referir que, em todas as amostras, o aumento da frequência leva a uma diminuição de ϵ' .

Tabela 4.4.4 Parte real da permitividade dielétrica (ϵ') a 1kHz e 10 kHz e o factor perdas dielétricas ($\tan \delta$), a 1 kHz e 300 K, com as respectivas incertezas.

Amostra	ϵ' (300K; 1 kHz)	$\tan \delta$ (300K; 1 kHz)	ϵ' (300K; 10 kHz)
600	1330,68 ± 53,27	0,34 ± 0,02	565,46 ± 22,64
650	1266,14 ± 45,53	0,83 ± 0,04	132,02 ± 4,75
700	3052,55 ± 121,09	0,83 ± 0,05	297,10 ± 11,79
800	92,67 ± 3,47	2,75 ± 0,15	27,43 ± 1,03

As figuras 4.4.16 a 4.4.19 apresentam os espectros de TSDC das amostras 88Si tratadas a 600, 650, 700 e 800°C, respectivamente. Todas as amostras foram polarizadas à temperatura de 350K, durante 10 minutos, aplicando um campo eléctrico de 100 kV/m. Em todos os espectros se apresenta o ajuste teórico, com base no modelo descrito na secção 2.3.3.

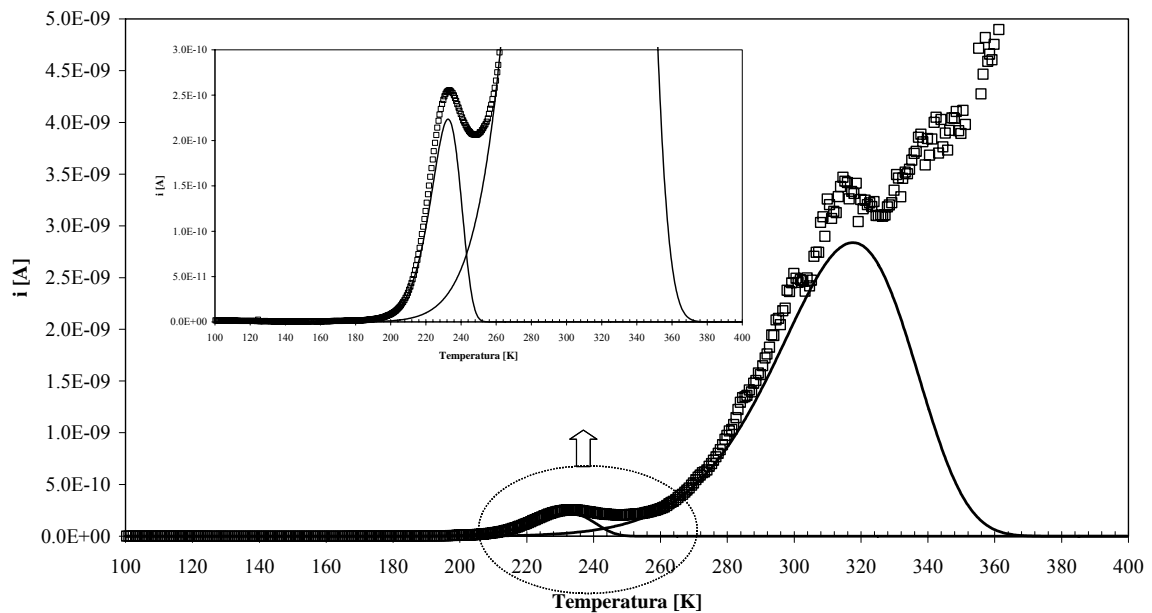


Figura 4.4.16 Espectro de TSDC da amostra 88Si tratada a 600°C.

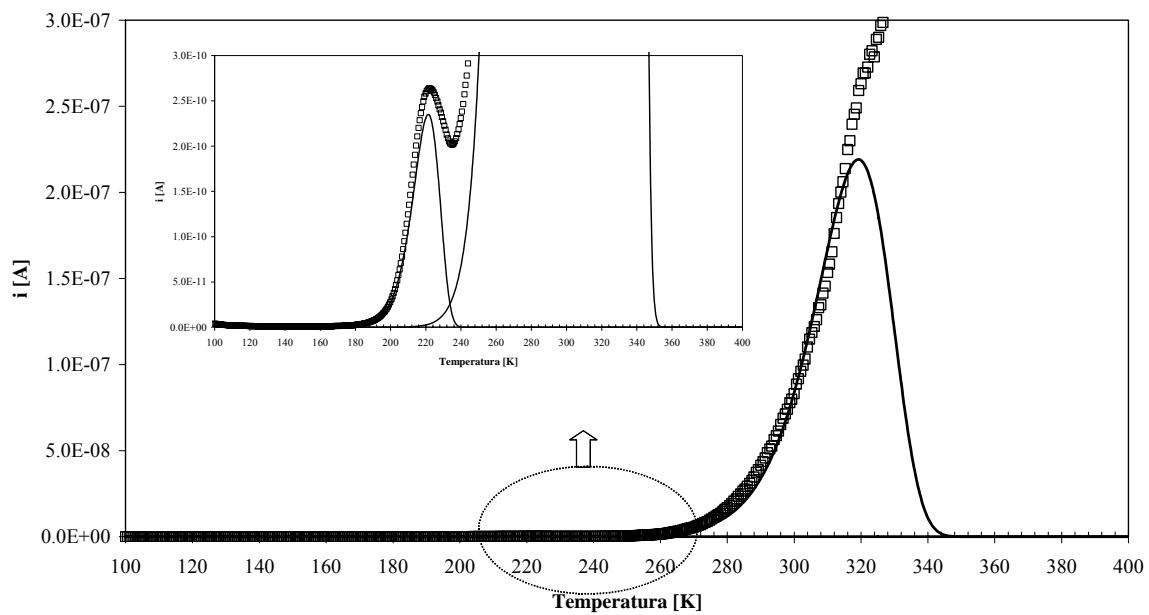


Figura 4.4.17 Espectro de TSDC da amostra 88Si tratada a 650°C.

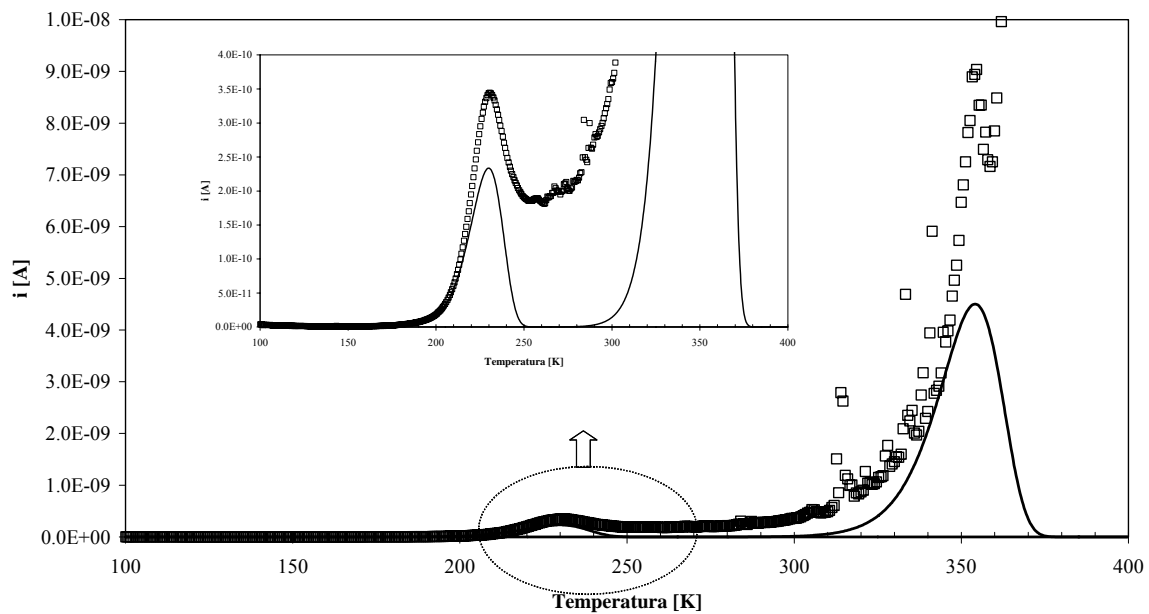


Figura 4.4.18 Espectro de TSDC da amostra 88Si tratada a 700°C.

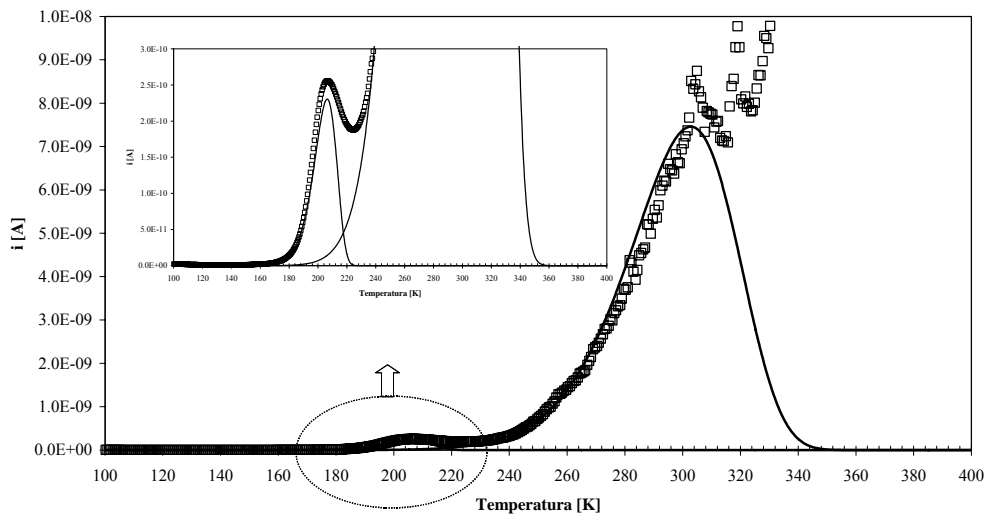


Figura 4.4.19 Espectro de TSDC da amostra 88Si tratada a 800°C.

Em todas as amostras foram observados dois picos de corrente de despolarização termicamente estimulada. O primeiro pico (P_1) encontra-se a temperaturas inferiores a 235K e o segundo pico (P_2) a temperaturas superiores a 300K. As características dos picos P_1 e P_2 encontram-se nas tabelas 4.4.5 e 4.4.6, respectivamente. Dos valores registados verifica-se que a corrente do P_1 (i_{P1}) é menor que i_{P2} , em qualquer caso. A energia de activação associada ao pico de corrente P_1 apresenta um máximo na amostra tratada a 650°C, permanecendo praticamente constante nas amostras tratadas a 700 e 800°C. O tempo de relaxação (τ – secção 2.3.3), associado ao pico de corrente de baixa temperatura (P_1) é, para todas as amostras, menor do que τ_{P2} .

Tabela 4.4.5 Temperatura de pico (T_{P1}), corrente de pico ($i_{(T_{P1})}$), energia de activação (E_a), parâmetro pré exponencial (τ_0) e tempo de relaxação (τ), calculado na temperatura T_{P1} .

Amostra	T_{P1} [K]	$i(T_{P1}) \times 10^{-10}$ [A]	E_a [kJ/mol]	$\tau_0 (P1) (x10^1)$ [s]	$\tau (P1) (x10^3)$ [s]
600	233,2	2,55	50,94 ± 0,23	9,63 ± 0,19	1,33
650	221,9	2,64	52,13 ± 0,23	6,99 ± 0,15	1,18
700	230,6	3,44	45,51 ± 0,19	13,58 ± 0,26	1,46
800	206,9	2,56	44,01 ± 0,20	9,40 ± 0,21	1,21

Tabela 4.4.6 Temperatura de pico (T_p), corrente de pico ($i_{(T_p)}$), energia de activação (E_a), parâmetro pré exponencial (τ_0) e o tempo de relaxação (τ), calculado na temperatura T_{p2} .

Amostra	T_{p2} [K]	$i(T_{p2}) \times 10^{-9}$ [A]	E_a [kJ/mol]	$\tau_0 (p2) (x10^2)$ [s]	$\tau (p2) (x10^3)$ [s]
600	314,6	3,46	$38,903 \pm 0,38$	$7,18 \pm 0,08$	3,17
650	323,3	282,19	$71,221 \pm 0,33$	$1,29 \pm 0,02$	1,83
700	354,6	9,04	$109,36 \pm 0,59$	$0,352 \pm 0,005$	1,43
800	305	8,74	$27,769 \pm 0,26$	$13,98 \pm 0,15$	4,17

4.5 Análise dos resultados

Os vidros com composições molares $92\text{SiO}_2\text{-}4\text{Li}_2\text{O-}4\text{Nb}_2\text{O}_5$ (92Si) e $88\text{SiO}_2\text{-}6\text{Li}_2\text{O-}6\text{Nb}_2\text{O}_5$ (88Si) são, devido ao seu elevado conteúdo em SiO_2 , difíceis de preparar pelo método convencional de fusão. Contudo, o método de sol-gel permite a sua preparação sem muitas dificuldades. O aspecto das amostras destas composições depende da presença, ou não, de heterogeneidades na matriz vítrea, do seu tamanho, quantidade e índice de refração [kim93]. No caso do sistema $\text{SiO}_2\text{:LiNbO}_3$, os índices de refração da SiO_2 (~ 1.4 [nav91]) e do LiNbO_3 (~ 2.2 [abo89]) são consideravelmente diferentes. Apesar do aspecto translúcido da amostra base de composição 88Si o DRX (fig. 4.4.2) e as micrografias MEV (fig. 4.4.4) não revelam a presença de heterogeneidades, de natureza cristalina ou amorfa. A amostra base de composição 92Si apresenta-se incolor e transparente. Contudo, os resultados de Raman da amostra base de composição 88Si mostram a presença de bandas a 240 e $\sim 680\text{ cm}^{-1}$ (fig. 4.4.3), associadas a vibrações de octaedros de NbO_6 presentes na estrutura do LiNbO_3 [claus72; jay86; scot03; ridah97], indicando a provável existência de partículas de pequena dimensão dispersas na matriz. Estas bandas não estão presentes na amostra sujeita apenas ao tratamento de secagem a 120°C e que se apresenta transparente.

Os DRX das amostras 88Si TT600 e 92Si TT650 (translúcidas) mostram que a fase cristalina de LiNbO_3 está presente nestas amostras. Nas MEV, referidas anteriormente, é possível observar partículas com tamanho não superior a 500nm (fig. 4.3.11) que, em face dos resultados de DRX, devem ser atribuídas à presença de LiNbO_3 . O aparecimento de partículas na amostra 88Si, a temperaturas de tratamento térmico inferiores à da amostra 92Si, deve-se ao facto da quantidade de lítio e nióbio ser superior na amostra 88Si. Como se sabe, o Li^+ e o Nb^{5+} são iões que devido à sua elevada intensidade de campo podem promover a separação de fases na rede vítrea [vog94]. Quando tratada a 800°C a amostra 88Si torna-se opaca (fig. 4.4.1). A MEV desta amostra revela a presença de partículas com um tamanho máximo de 200 nm e por DRX foi possível detectar a presença, não só da fase de LiNbO_3 , como também as fases de SiO_2 , $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ e Li_3NbO_4 . Nas amostras da composição 92Si, tratadas a 800°C , que se apresentam translúcidas, além da fase de LiNbO_3 está presente a fase cristalina de SiO_2 (quartzo). Assim, a opacidade das amostras de composição 88Si, TT800, deverá ser atribuída à presença das partículas associadas às fases cristalinas de $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ e Li_3NbO_4 .

A fase cristalina de Li_3NbO_4 , presente nas amostras 88Si tratadas a 800°C , quando comparada com a fase de LiNbO_3 , é mais rica em Li^+ . Assim, tendo em consideração que a quantidade molar de iões Li^+ e Nb^{5+} presente na amostra é igual ($[\text{Nb}]/[\text{Li}]=1$), podemos afirmar a existência, nesta amostra, de uma maior quantidade de iões Nb^{5+} , inseridos estruturalmente na matriz vítrea, do que de iões Li^+ . A formação da fase cristalina de $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ também contribui para a diminuição do número de iões Li^+ livres. A ausência, nos espectros de Raman, de todas as amostras de composições 92Si e 88Si, de uma banda entre $800\text{-}850\text{ cm}^{-1}$, relacionada com a vibração da ligação Nb-O-Si, revela que os iões Nb^{5+} se encontram, muito provavelmente, inseridos na matriz como iões modificadores de rede. A alteração do número de iões lítio e nióbio, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, leva à diminuição da condutividade dc (fig. 4.5.1).

A amostra TT800, da composição 88Si, apresenta o valor mínimo de σ_{dc} indicando que é aquela que deverá ter o menor número de iões livres. Contudo, a σ_{dc} também é afectada pela presença de partículas, nomeadamente as de LiNbO_3 , que se caracterizam por uma elevada resistividade ($\sim 10^{21}\ \Omega\text{cm}$, aos 300K [abo89]).

As partículas observadas por MEV na amostra TT800 apresentam uma morfologia e dimensão semelhante à observada nas amostras tratadas a 600 e 700°C (fig. 4.4.5). O facto de se terem detectado, por espectroscopia de Raman, nas amostras tratadas a temperaturas superiores a 500°C , vibrações relacionadas com a estrutura do cristal de LiNbO_3 (240 e 680 cm^{-1}) leva-nos a considerar as partículas observadas por MEV como sendo de LiNbO_3 . Sabendo que o tamanho de partícula é superior na amostra TT650 do que na amostra TT700 (fig: 4.4.5) e que a intensidade dos picos de DRX associados à fase de LiNbO_3 é, também, superior na amostra TT650 pode-se admitir que o aumento da temperatura de tratamento térmico de 650 para 700°C dá origem a uma dissolução de partículas. Assim, a razão volúmica entre partículas de LiNbO_3 e a matriz vítrea, é superior na amostra TT650 e a amostra TT700 possuirá um maior número de iões livres de Li^+ e Nb^{5+} . Deste modo, está justificado o observado aumento de σ_{dc} (fig. 4.4.5.) da amostra TT650 para a TT700. A diminuição da σ_{dc} , da amostra vidro base (TT500) para a amostra TT650 e da amostra TT700 para a TT800, é justificada pela diminuição do número de portadores de carga.

As amostras de composição 92Si apresentam uma σ_{dc} muito inferior à observada nas amostras da composição 88Si (tabelas 4.3.1 e 4.4.1). Esta diferença é justificada pela existência de um maior número de iões Li^+ e Nb^{5+} nas amostras da composição 88Si.

As micrografias de MEV revelam ainda que, nos vidros preparados pelo método de sol-gel, a cristalização é essencialmente superficial ao contrário do que se passa nos vidros preparados por fusão e submetidos a tratamentos térmicos sem a aplicação de um campo eléctrico externo (cap. 3). Nestes casos, a presença de partículas em zonas de fractura é visível. Contudo, os espectros de Raman de ambas as regiões (superfície e fractura), são semelhantes, nomeadamente na detecção das bandas centradas a 240 e $\sim 680 \text{ cm}^{-1}$ associadas a vibrações de octaedros de NbO_6 presentes na estrutura cristalina do LiNbO_3 . Este resultado sugere a possibilidade da presença de partículas, na zona interna das amostras, embora com tamanhos inferiores ao limite de detecção do MEV.

A análise comparativa dos espectros de DRX, das amostras de composições 88Si e 92Si, revela que a formação das fases cristalinas de LiNbO_3 é mais fácil na composição 88Si. Este facto deve-se à existência, na rede vítrea do 88Si, de uma maior quantidade de iões lítio e nióbio, comparativamente com a quantidade de iões presentes na composição 92Si.

Nas amostras 92Si, tratadas termoelectricamente a 650°C com um campo eléctrico de amplitude inferior a 500 kV/m , foram observadas partículas superficiais (fig. 4.3.11), não detectadas por DRX (fig. 4.3.4). Este fenómeno deve-se, provavelmente, ao facto destas partículas poderem ter uma natureza amorfa ou uma cristalinidade incipiente. A detecção por DRX, na amostra 650C e nas amostras TT a temperaturas superiores a 650°C , da fase de LiNbO_3 , leva-nos a associar as partículas superficiais à presença de LiNbO_3 .

Nas duas composições, e na gama de temperatura de medição, dois mecanismos de condução com diferente energia de activação foram observados (figs. 4.3.12 e 4.4.5). A variação da $E_{a(dc)}$, com a temperatura de tratamento térmico, encontra-se na figura 4.5.2. De referir que nas amostras da composição 88Si, e na gama de temperaturas de medição superiores a 300 K (zona B – fig.4.5.1) observou-se, com excepção da amostra base (TT500), que a dependência de σ_{dc} com a temperatura é ajustável pelo modelo de Arrhenius (fig. 4.4.5). O comportamento atípico da dependência da σ_{dc} com a temperatura, da amostra TT500, pode ser justificado considerando, tal como Kincs e colaboradores

[kincs96], que esta amostra apresenta uma microestrutura com uma elevada porosidade [klein89]. Kincs e colaboradores [kincs96], verificaram que o comportamento não-Arrhenius, em vidros, desaparece com a densificação do vidro. Assim, o aumento da temperatura de tratamento térmico nos vidros de composição 88Si leva a uma densificação estrutural.

Em todas as amostras, de composições 88Si e 92Si, a σ_{dc} aumenta com o aumento da temperatura de medição (figs. 4.3.12; 4.3.13; 4.3.14; 4.4.5). Este comportamento, característico de um processo termicamente estimulado, deve ser atribuído ao aumento da energia dos portadores da carga, com o aumento da temperatura. Assumindo o modelo de condutividade iónica, onde a condução é feita por “saltos” dos portadores de carga através das barreiras de potencial [jon83; mac87; kre02], o aumento da energia dos portadores de carga torna mais fáceis os seus movimentos, aumentando assim a σ_{dc} .

Nas amostras da composição 88Si, a diminuição da condutividade ac (σ_{ac} – tabela 4.4.1), com o aumento da temperatura de tratamento térmico, indica que este processo térmico altera a estrutura vítrea de tal forma que, ou o número das unidades responsáveis por este mecanismo de condução (dipolos e/ou iões) diminui, ou o seu movimento, em resposta ao campo ac aplicado, se torna mais difícil. A $E_{a(ac)}$, calculada com base no ajuste da dependência de σ_{ac} com a temperatura (fig. 4.4.6), das amostras TT500, TT700 e TT800, é semelhante (~45 kJ/mol). As restantes amostras apresentam valores de $E_{a(ac)}$ diferentes (TT600 ~32 kJ/mol e TT650 ~52 kJ/mol). A diminuição da $E_{a(ac)}$, da amostra TT500 para a TT600, indica uma diminuição na altura das barreiras de potencial associadas a este processo de condução, sugerindo que a diminuição de σ_{ac} (tabela 4.4.1) deve ser atribuída a uma diminuição do número de dipolos associados a iões lítio e nióbio livres. Se considerarmos que as partículas observadas na amostra TT600 (fig. 4.4.4), são de LiNbO_3 , a diminuição da σ_{ac} pode ser justificada pela formação de dipolos, associados a estes cristais, que são de difícil despolarização [kim04; mgraca06] às temperaturas de medição. A amostra TT650 apresenta o valor mais elevado de $E_{a(ac)}$ (tabela 4.4.1). Este facto está relacionado com a presença de aglomerados de cristalites de LiNbO_3 (fig. 4.4.4), que dificultam os movimentos dipolares contribuindo para um aumento da $E_{a(ac)}$. A diminuição da σ_{ac} , da amostra TT700 para a TT800, justifica-se pela diminuição do número de iões lítio e nióbio livres, visto que ambas as amostras apresentam valores semelhantes de $E_{a(ac)}$ (tabela 4.4.1)

A existência de duas zonas, com diferente morfologia (superfície e interior), nas amostras da composição 92Si tratadas com e sem campo eléctrico externo, leva-nos a associar a resposta dieléctrica ao modelo de circuito eléctrico proposto para a composição 60Si (fig. 3.2.27). Nesse modelo R_a e C_a representam a resistência e capacidade eléctrica, respectivamente, associada às superfícies da amostra e R_b e C_b estão associadas às características eléctricas da zona interna da amostra. Sabendo que as amostras possuem uma espessura entre 0,8-1,0 mm e que o tamanho máximo de partículas superficiais é de $3\mu\text{m}$ (amostra 700A) podemos assumir que o valor da capacidade associada às superfícies (C_a), se encontra relacionado com a constante dieléctrica (ϵ') do LiNbO_3 , que é muito superior ao ϵ' do material que constitui a parte interna da amostra. Assim é razoável considerar que é a parte interna das amostras que determina o valor de ϵ' (3.2.2.4).

O aumento da ϵ' , na série de amostras tratadas a 750°C , com o aumento da amplitude do campo eléctrico externo (tabela 4.3.2), pode ser associado a um aumento no número de dipolos presentes na zona interna da amostra. Nesta série de amostras observa-se uma diminuição no tamanho das partículas de LiNbO_3 , com o aumento da amplitude do campo eléctrico aplicado (fig. 4.3.11(II)). Esta diminuição está associada com a diminuição da intensidade da banda de Raman aos 630 cm^{-1} (fig. 4.3.10), relacionada com a presença de partículas de LiNbO_3 [lip01], sugerindo uma diminuição no número de dipolos associados a partículas de LiNbO_3 . Ao aumentar a intensidade do campo eléctrico aplicado, durante o tratamento térmico, verifica-se que a σ_{dc} aumenta (tabela 4.3.1). Este comportamento está relacionado com a presença de um maior número de iões Li^+ e Nb^{5+} inseridos nos vazios estruturais da matriz vítrea. Assim podemos assumir um aumento do número de dipolos eléctricos, na zona interna da amostra, com o aumento da amplitude do campo eléctrico.

Na série de amostras tratadas a 700°C o comportamento de ϵ' , com o aumento da amplitude do campo eléctrico externo, é contrário ao observado na série tratada a 750°C (tabela 4.3.2). O aumento do tamanho das partículas superficiais, nas amostras tratadas a 700°C , com o aumento da amplitude do campo eléctrico externo, foi observado por MEV (fig. 4.3.11) e por Raman (através do aumento da intensidade da banda aos 630cm^{-1} – fig. 4.3.9). Este facto provocará uma diminuição do número de dipolos na zona interna da amostra e consequentemente uma diminuição de ϵ' . O mesmo ocorre na série tratada a

650°C. Deste modo, estes resultados sugerem que nas amostras tratadas a 650 e 700°C os iões Nb^{5+} e Li^+ migram, da zona interna para a superfície, contribuindo para o aumento do tamanho das partículas superficiais.

A resposta dieléctrica (Z^*), em função da frequência e temperatura, para as amostras da composição 92Si foi ajustada ao modelo físico constituído pelo circuito equivalente representado na figura 2.6 [$R_0(R_1\text{CPE}_1)$]. Verifica-se que este modelo se ajusta razoavelmente os dados experimentais, revelando para todas as amostras um valor do parâmetro n (secção 2.4.2.1.d) superior a 0.9, o que indica que o elemento CPE apresenta um comportamento muito próximo do de um condensador. O valor de R_0 foi considerado ~ 0 , em todas as amostras.

Nas amostras da composição 88Si foram detectados 2 mecanismos de relaxação, os quais foram ajustados com o algoritmo CNLLS adequado ao modelo de circuito equivalente representado na figura 4.4.7 ($[R_0(R_1\text{CPE}_1)(R_2\text{CPE}_2)]$). Dos valores obtidos pelo ajuste é de referir que os parâmetros n_1 e n_2 , associados aos elementos CPE_1 e CPE_2 , respectivamente, são sempre superiores a 0.73 o que mostra que, também nesta composição, os elementos CPE apresentam um comportamento próximo do de um elemento capacitivo. O mecanismo de relaxação, detectado na zona de alta frequência ($R_2\text{CPE}_2$), é atribuído às características da matriz vítrea (“bulk”), isto é à relaxação de dipolos associados a iões livres. Por outro lado, o mecanismo a mais baixa frequência é associado a características superficiais, nomeadamente os dipolos associados às partículas detectadas na superfície das amostras. A presença destas partículas, associadas à fase cristalina de LiNbO_3 , que se caracterizam por possuir dipolos eléctricos cuja despolarização é difícil, justifica o facto do tempo de despolarização ser maior do que o obtido para o mecanismo de alta frequência. O facto do tempo de relaxação associado com o primeiro mecanismo de despolarização (composição 88Si) ser da mesma ordem de grandeza do registado nas amostras da composição 92Si (tabela 4.3.2), sugere que as unidades responsáveis por ambos os cumprimentos são as mesmas, isto é, os dipolos associados aos iões lítio e nióbio inseridos estruturalmente na matriz vítrea. Na composição 88Si, o tempo de relaxação t_{z1} , relacionado com $R_1\text{CPE}_1$ (tabela 4.4.2), e associado com o mecanismo de relaxação a baixa frequência, é mais elevado ($\sim 10^{-2}$ s) que o do τ_{z2} (tabela 4.4.3), indicando que as unidades responsáveis por esta relaxação apresentam uma maior dificuldade em despolarizar.

Na composição 92Si, o comportamento de Z^* em função da frequência nas amostras das séries 700 (fig. 4.3.16) é o oposto ao observado nas amostras da série 750 (4.3.17), com o aumento da amplitude de campo eléctrico (as séries de amostras tratadas a 650 e 700°C apresentam um comportamento semelhante). Na série de amostras tratadas a 750°C, com o aumento da amplitude do campo eléctrico externo, o parâmetro R diminui e o parâmetro Y_0 aumenta. Este comportamento estará associado a um aumento do número de partículas na zona interna da amostra. Nas séries de amostras tratadas a 650 e 700°C, o número de unidades eléctricas no interior da amostra diminui com o aumento da amplitude do campo eléctrico externo e, por essa razão, aumenta o número de partículas superficiais, o que justifica o comportamento inverso de $Z^*(\omega)$.

A composição 92Si apresenta valores de constante dieléctrica (ϵ') e de perdas dieléctricas ($\tan \delta = \epsilon''/\epsilon'$), muito inferiores aos registados nas amostras da composição 88Si. A justificação para esta disparidade de valores pode dever-se ao maior número de dipolos eléctricos existentes nas amostras da composição 88Si. Na composição 88Si, a diminuição de ϵ' (300K e 1kHz - tabela 4.4.4), da amostra TT600 para a amostra TT650, deve-se à presença, na amostra TT650, de aglomerados de partículas e partículas de grandes dimensões, diminuindo o número de dipolos eléctricos presentes no interior da amostra. Por outro lado é provável que a orientação cristalina das partículas e aglomerados não seja numa direcção preferencial contribuindo também para a diminuição do momento dipolar [mgraca03; mgraca05].

O factor $\tan \delta$ (composição 92Si - tabela 4.3.2) aumenta, na série tratada a 750°C, com o aumento da amplitude do campo eléctrico externo devido, essencialmente, ao aumento da componente ϵ'' . Este comportamento provocará um aumento na condutividade o que é corroborado pelo aumento observado no parâmetro R (tabela 4.3.2). A diminuição do valor de τ_z , nas amostras tratadas a 750°C, com o aumento da amplitude do campo eléctrico, sugere que as unidades eléctricas, presentes no interior da amostra, acompanham o campo eléctrico ac mais facilmente. Na série tratada a 650°C o comportamento da $\tan \delta$ (com o aumento da amplitude do campo eléctrico externo) é oposto ao verificado na série tratada a 750°C. Este facto pode ser atribuído a um significativo aumento na resistividade ac, com o aumento da amplitude do campo eléctrico externo. Por outro lado ϵ' diminui

(tabela 4.3.2) devido ao aumento do número de partículas superficiais e consequente diminuição do número de dipolos presentes no interior do vidro.

A presença, nas amostras da composição 88Si, de dois picos de relaxação nos espectros de Z^* (figs. 4.4.8 a 4.4.15) e de dois picos de corrente de despolarização termicamente estimulada (figs. 4.4.16 a 4.4.19), semelhantes aos já observados em outros vidros contendo cristais de LiNbO_3 [ara97; hong79; hong8], sugere que a condutividade de baixa temperatura e a relaxação dielétrica a alta frequência podem estar associadas à condução iónica e polarização iónica, respectivamente. O comportamento de σ_{dc} a temperaturas $>300\text{K}$ e o processo de relaxação na gama de frequências mais baixas estarão ligados a fenómenos de interfaciais eléctrodo-amostra [ara97; hong79; hong81], nomeadamente à despolarização dos dipolos formados entre as partículas superficiais e os eléctrodos.

Os resultados de TSDC mostram, nas amostras dos dois sistemas, a presença de dois picos de corrente de despolarização. Nas amostras de composição 92Si o primeiro pico de corrente é detectado entre os 307 K e os 330 K, enquanto que nas amostras da composição 88Si este aparece entre 207 K e 235 K. Nestes vidros, um tipo possível de polarização relaciona-se com o movimento de iões Li^+ presentes nos vazios estruturais da rede vítrea. Estes dipolos podem orientar-se por aplicação de um campo eléctrico, produzindo uma polarização com as características observadas no pico P_1 (TSDC) [hong81; aga81]. Assim, o facto da temperatura à qual ocorre o pico de corrente ser superior nas amostras de composição 92Si, relaciona-se com a existência nesta composição de um menor número de iões livres, e de uma maior resistividade dc, o que justifica a necessidade de uma maior energia térmica para a despolarização deste tipo de dipolos. Na composição 92Si, a diminuição do valor de corrente do pico P_1 (i_{P1} – tabela 4.3.3), e da energia de activação associada, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, indica uma diminuição no número de iões Li^+ livres na matriz vítrea. Verifica-se, também, que a temperatura do pico de corrente (T_{P1}) diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico, o que leva à diminuição da energia de activação associada a este mecanismo de polarização. Esta diminuição indica um progressivo aumento na mobilidade dos iões livres na rede que necessitam de uma menor energia térmica para se despolarizarem. O segundo pico de TSDC, observado na região de temperaturas superior

ao primeiro pico é atribuído, de acordo com Hong [Hong79], à despolarização dos dipolos formados entre a superfície das amostras e os eléctrodos.

O ajuste teórico dos espectros de TSDC (ver secção 2.3.3) mostra que o modelo usado não se ajusta aos valores experimentais. Este não ajuste indica a existência de uma distribuição de tempos de relaxação, correspondendo os tempos calculados (τ_{P1} e τ_{P2}) ao valor médio da distribuição.

4.6. Conclusões

- 1- O método de sol-gel permitiu preparar vidros e vidros cerâmicos com composições molares que através do método de fusão são de extrema dificuldade de obter (92Si e 88Si).
- 2- O processo de secagem mantém o gel de composição 92Si transparente e torna o gel de composição 88Si translúcido. O tratamento térmico, com e sem campo eléctrico externo aplicado, torna os vidros da composição 92Si translúcidos. As amostras da composição 88Si, após tratamento a temperaturas superiores a 800°C ficam opacas.
- 3- A detecção da fase cristalina de LiNbO_3 ocorre para a composição 92Si, nas amostras tratadas a temperaturas superiores a 650°C e na composição 88Si, para temperaturas superiores a 600°C. O aumento da temperatura de tratamento térmico conduz ao aparecimento de fases cristalinas secundárias.
- 4- A MEV revelou que a cristalização em ambas as composições (92Si e 88Si) é, predominantemente, superficial.
- 5- Na composição 92Si, o uso de um tratamento termoeléctrico promoveu a formação de partículas de LiNbO_3 , superficiais, a temperaturas inferiores a 650°C.
- 6- O aumento da amplitude do campo eléctrico, nas séries de amostras tratadas a 650 e 700°C, favorece o aumento do tamanho das partículas. A série de amostras tratadas a 750°C apresenta o comportamento oposto.
- 7- A diminuição do número e tamanho de partículas superficiais, relacionada com um aumento do número de dipolos dentro da amostra, justifica o máximo valor de ϵ' registado (9.44). Assim o estudo do comportamento da constante dieléctrica permite estabelecer a diferença entre o processo de cristalização ocorrer, preferencialmente, na superfície da amostra ou na zona interna das amostras.
- 8- Os elevados valores de ϵ' , medidos na região de baixa frequência (<1kHz) nas amostras da composição 88Si, devem-se à polarização interfacial amostra-eléctrodo. O aumento do número de partículas superficiais conduz a uma diminuição de ϵ' , indicando que estas partículas crescem sem uma orientação cristalina preferencial.

- 9- A amostra da composição 88Si tratada a 650°C apresenta aglomerados de partículas que se dissolvem, com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Esta alteração estrutural, é fundamentada pelos resultados de MEV, pela diminuição da largura das bandas de Raman e aumento da sua intensidade. Os resultados da σ_{dc} fortalecem a hipótese de que a formação das fases secundárias ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ e Li_3NbO_4), na composição 88Si, provém da dissolução dos aglomerados de partículas de LiNbO_3 , detectados na amostra tratada a 650°C.
- 10- Os resultados da espectroscopia de Raman indicaram ainda que os iões nióbio se encontram na matriz como modificadores de rede.
- 11- Nas amostras destas duas composições verificou-se a existência de duas zonas com diferentes energias de activação indicando a presença de dois diferentes mecanismos de condução. Nas amostras da composição 88Si também foram detectados a presença de dois mecanismos de relaxação dieléctrica. A $E_{a(dc)}$ associada à região de baixa temperatura e o mecanismo de relaxação dieléctrica presente na região de altas frequências são atribuídos ao mecanismo de condução iónico e à polarização iónica, respectivamente. O mecanismo de relaxação observado na região de baixas frequências, e a $E_{a(dc)}$ associada à região de alta temperatura, são devidos a fenómenos de interface nomeadamente polarizações interfaciais entre a superfície da amostra e os eléctrodos.
- 12- O pico de TSDC a mais alta temperatura (P_2), deve-se a polarizações interfaciais entre a amostra e eléctrodo e o pico de TSDC detectado a temperaturas mais baixas (P_1) aos dipolos relacionados com os iões livres presentes na matriz vítrea.
- 13- O algoritmo CNLLS associado a um modelo de circuito eléctrico equivalente foi usado para ajustar o comportamento dieléctrico. A detecção de dois diferentes mecanismos de relaxação nas amostras do sistema 88Si conduziu ao uso do circuito eléctrico equivalente representado na figura 4.4.7. Os resultados obtidos pelo ajuste permitiram mostrar que estes modelos podem descrever o comportamento ac das amostras.

**CAPÍTULO 5 VIDROS E VIDROS CERÂMICOS COM NaNbO_3 PREPARADOS
PELO MÉTODO DE FUSÃO**

5.1. Introdução

Foram preparados vidros transparentes com Nb_2O_5 e Na_2O , com os seguintes objectivos: i) obter vidros cerâmicos com cristais de niobato de sódio (NaNbO_3); ii) correlacionar as suas propriedades estruturais com as eléctricas e dieléctricas; iii) estudar o efeito da matriz vítrea nas propriedades do vidro cerâmico; iv) fazer um estudo comparativo entre os vidros e vidros cerâmicos contendo Li_2O .

Foram estudados vidros do sistema silicato e borato com as seguintes composições molares:

- $60\text{SiO}_2\text{-}30\text{Na}_2\text{O}\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5$ (% mole) que será denominada por 60SiNa.
- $60\text{B}_2\text{O}_3\text{-}30\text{Na}_2\text{O}\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5$ (% mole) que será denominada por 60BNa.

Na preparação dos vidros usaram-se, como matérias primas, SiO_2 (BDM, 98.1%), B_2O_3 (Merck, 99%), Na_2CO_3 (Merck, 99.5%) e Nb_2O_5 (Merck, 99.5%).

O processo de preparação dos vidros e vidros cerâmicos (de cada composição), os resultados das análise por DRX, Raman, MEV, eléctricas e respectiva análise, encontram-se nas secções seguintes.

5.2. Composição $60\text{SiO}_2\text{-}30\text{Na}_2\text{O}\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5$ (%mole)

5.2.1. Preparação das amostras

A preparação do vidro de composição $60\text{SiO}_2\text{-}30\text{Na}_2\text{O}\text{-}10\text{Nb}_2\text{O}_5$ (%mole) seguiu o processo apresentado na secção 2.1.1. De uma forma sintética, os reagentes (SiO_2 , Na_2CO_3 e Nb_2O_5) foram misturados num moinho planetário, durante 1 hora, com o objectivo de obter uma mistura homogénea. Essa mistura, colocada num cadinho de platina, foi mantida à temperatura de 650°C , durante 2 horas, de modo a decompor o Na_2CO_3 em Na_2O libertando CO_2 . Após este passo a mistura foi aquecida até aos 1400°C , permanecendo a essa temperatura durante 30 minutos. O fundido foi então vertido para uma placa limpa de aço inox sendo usada uma segunda placa para pressionar o fundido. Os vidros obtidos, transparentes e incolores, e com uma espessura entre 1 a 2 mm foram, de seguida, tratados termicamente a 250°C (3 horas - recozimento), e arrefecido dentro do forno, lentamente, até à temperatura ambiente.

Com o objectivo de obter vidros cerâmicos com cristalites de NaNbO_3 foram efectuados tratamentos térmicos (TT) ao vidro base, previamente polido, de forma a obter amostras com uma espessura de $\sim 1\text{mm}$ e com as faces o mais paralelas possível. O processo de tratamento térmico foi realizado de acordo com o esquema representado na secção 2.1.3. As temperaturas de tratamento térmico foram escolhidas de acordo com o resultado do ATD ao vidro base. O resultado da ATD não revelou a presença de efeitos exotérmicos, indicativos da ocorrência de um processo de cristalização. Assim, as temperaturas de patamar usadas nos TT, foram escolhidas de acordo com os resultados obtidos para vidros da composição 60Si (secção 3.2.). Os TT foram efectuados a 650, 700, 750 e 800°C.

5.2.2. Aspecto das amostras

A figura 5.2.1 mostra o aspecto das amostras vidro base e TT até à temperatura de 800°C. Observa-se que, com o aumento da temperatura de TT, as amostras ficam, numa primeira fase, translúcidas (amostra TT700) tornando-se opacas para os tratamentos a 750 e 800°C. Esta opacidade deve-se à formação de uma película, de cor branca, na superfície da amostra. Através de polimento esta película pode ser removida dando origem a um vidro com aspecto semelhante ao do vidro base.

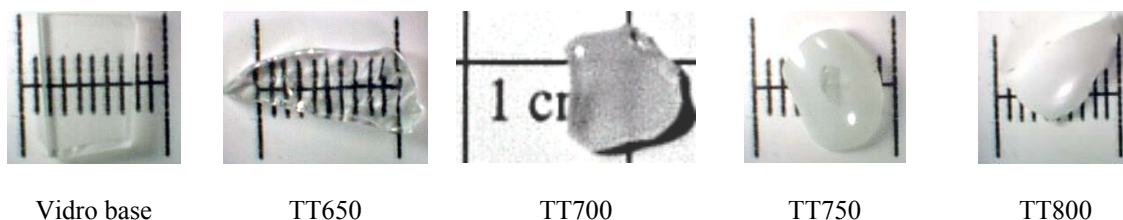


Figura 5.2.1. Fotografias do vidro base 60SiNa, e das amostras tratadas termicamente a 650, 700, 750 e 800°C (menor divisão da escala = 1mm).

5.2.3. DRX, Raman e MEV

A figura 5.2.2 apresenta os espectros de DRX das amostras. O espectro do vidro base é semelhante ao da amostra TT650. Dos resultados de DRX salienta-se a presença, na amostra TT800, dos picos característicos da fase cristalina de NaNbO_3 . O pico principal desta fase ($2\theta \sim 32.8$) já é detectável na amostra tratada a 750°C. Nas restantes amostras

tratadas a 650 e 700°C este pico não está bem definido. De referir que o DRX das amostras tratadas a 750 e 800°C, submetidas a um polimento para remoção da película branca superficial (amostras 750B e 800B), são semelhantes ao da amostra TT650.

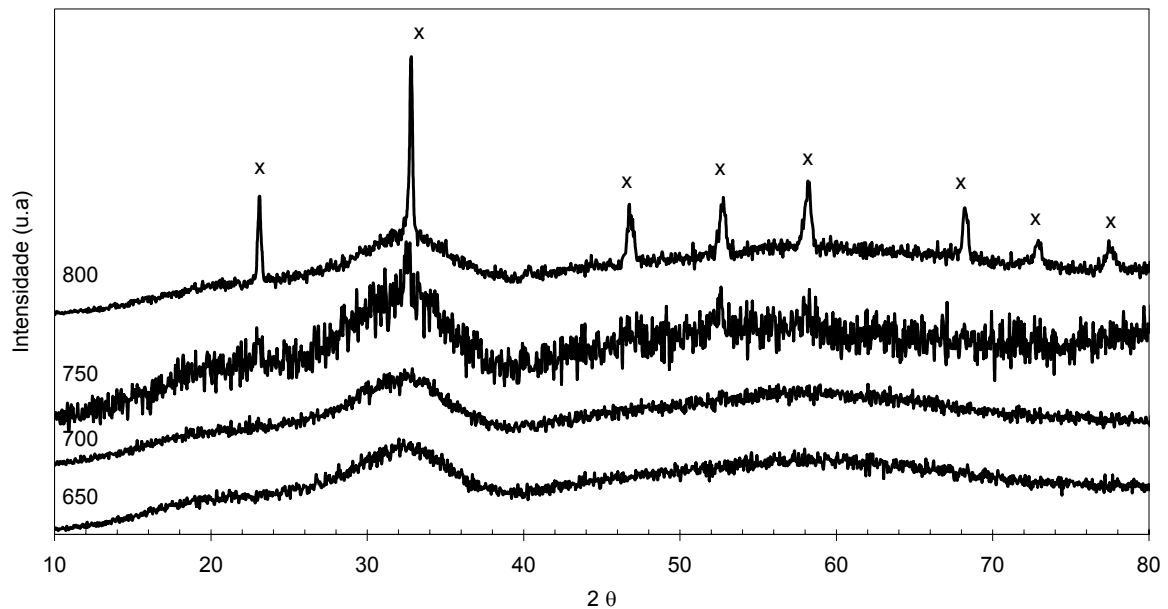


Figura 5.2.2. DRX das amostras 60SiNa tratadas termicamente a 650, 700, 750 e 800°C (x NaNbO₃).

Na figura 5.2.3 encontra-se os espectros de Raman das amostras do vidro base e das amostras tratadas termicamente. Em todas as amostras observa-se a existência de uma banda aos 900-905 cm⁻¹. No vidro base e na amostra TT650 observou-se uma banda larga centrada aos 288 cm⁻¹, que desaparece com o aumento da temperatura de tratamento térmico. O espectro da amostra TT700 apresenta uma banda aos 635-637 cm⁻¹, que aumenta de intensidade com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Um comportamento semelhante é observado para a banda aos 257-260 cm⁻¹. Na amostra TT750 foram detectados bandas aos 291, 148 e 124 cm⁻¹. No espectro de Raman da amostra TT800 foram observadas todas as bandas detectadas na amostra TT750 e ainda as bandas a 600, 455, 240, 215, e 192 cm⁻¹.

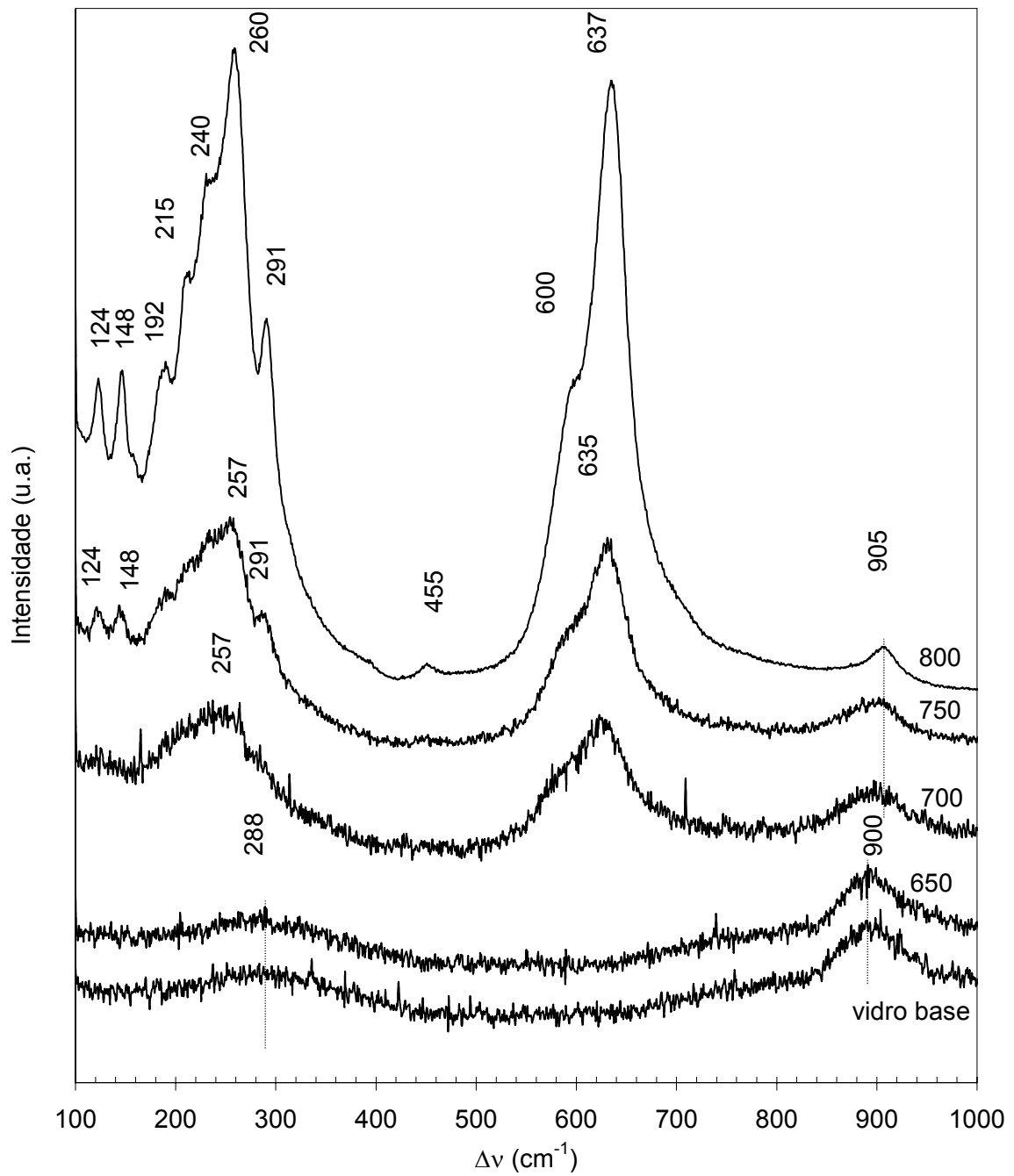


Figura 5.2.3. Espectro de Raman do vidro base 60SiNa e das amostras tratadas termicamente a 650, 700, 750 e 800°C.

Na figura 5.2.4 apresentam-se as micrografias de superfície da amostra vidro base e das amostras tratadas termicamente a 650, 700, 750 e 800°C.

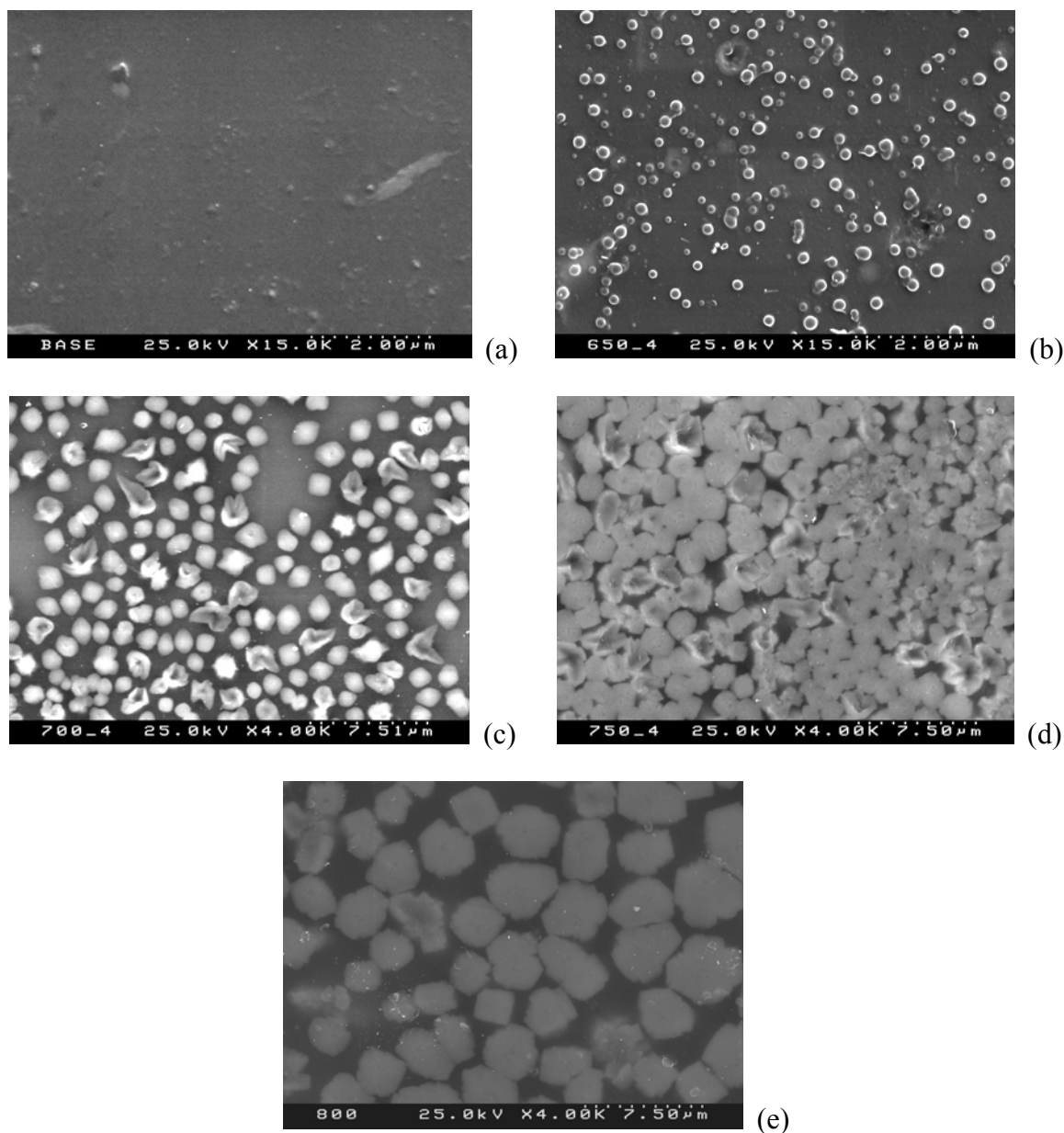


Figura 5.2.4 Micrografias electrónicas de varrimento da superfície livre das amostras 60SiNa: (a) vidro base; (b) TT650; (c) TT700; (d) TT750; (e) TT800.

Nas micrografias de MEV (fig. 5.2.4) observou-se a presença de partículas com 200nm de tamanho, aproximadamente, espalhadas na superfície da amostra TT650. Estas partículas, de aspecto cúbico, aumentam de tamanho e de número com o aumento da temperatura de tratamento térmico, até aos 750°C (figs. 5.2.4c; 4d). A amostra tratada a 800°C apresenta, comparativamente com a amostra tratada a 750°C, uma diminuição no

número de partículas mas um aumento no seu tamanho (fig. 5.2.4e). De referir que apenas se detectou partículas na superfície das amostras.

A figura 5.2.5 apresenta o aspecto óptico da secção transversal das superfícies das amostras que apresentam uma película branca (TT750 e TT800). Nestas imagens ópticas é visível que a espessura da película superficial aumenta com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

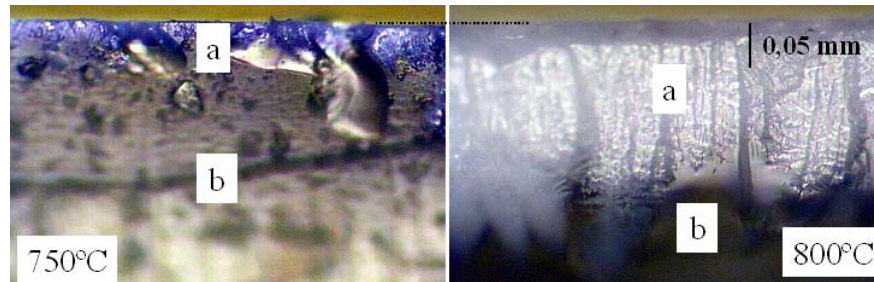


Figura 5.2.5 Fotografias da secção transversal da superfície das amostras 60SiNa, TT750 e TT800 (a – zona cristalina (película superficial); b – matriz vítrea). Ampliação de 20x.

5.2.4. Medidas eléctricas e dieléctricas

A dependência da condutividade dc (σ_{dc}) com a temperatura, para todas as amostras, está representada nas figuras 5.2.6 e 5.2.7. Verifica-se um aumento da σ_{dc} com o aumento da temperatura de medição para todas as amostras. A σ_{dc} , medida a 300K (tabela 5.2.1), diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico, até aos 750°C. A amostra tratada a 800°C apresenta um aumento na σ_{dc} . A σ_{dc} nas amostras 750B e 800B é superior à registada para as amostras 750 e 800 (tabela 5.2.1).

Usando as figuras 5.2.6 e 5.2.7 estimou-se o valor da energia de activação ($E_{a(dc)}$), de acordo com o método descrito na secção 2.3.1, os resultados obtidos encontram-se na tabela 5.2.1. Verifica-se que a $E_{a(dc)}$ diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico, até ao tratamento a 750°C (TT750). As amostras 750B e 800B apresentam uma $E_{a(dc)}$ semelhante à da amostra TT750, mas inferior à da amostra TT800.

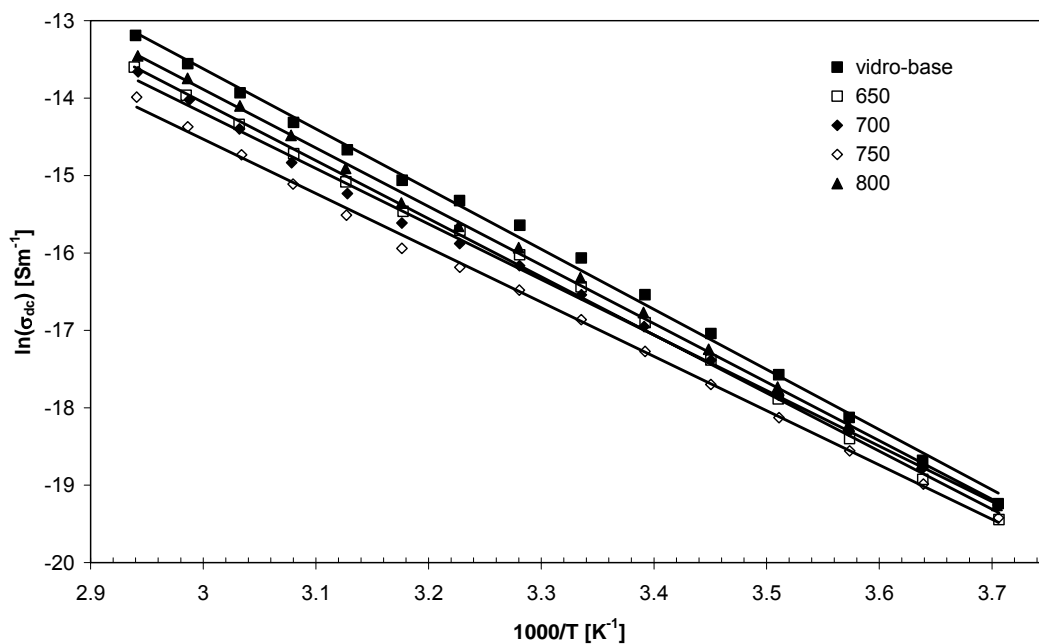


Figura 5.2.6 Dependência do $\ln(\sigma_{dc})$ com $1/T$ para as amostras 60SiNa: vidro-base; TT650; TT700; TT750 e TT800.

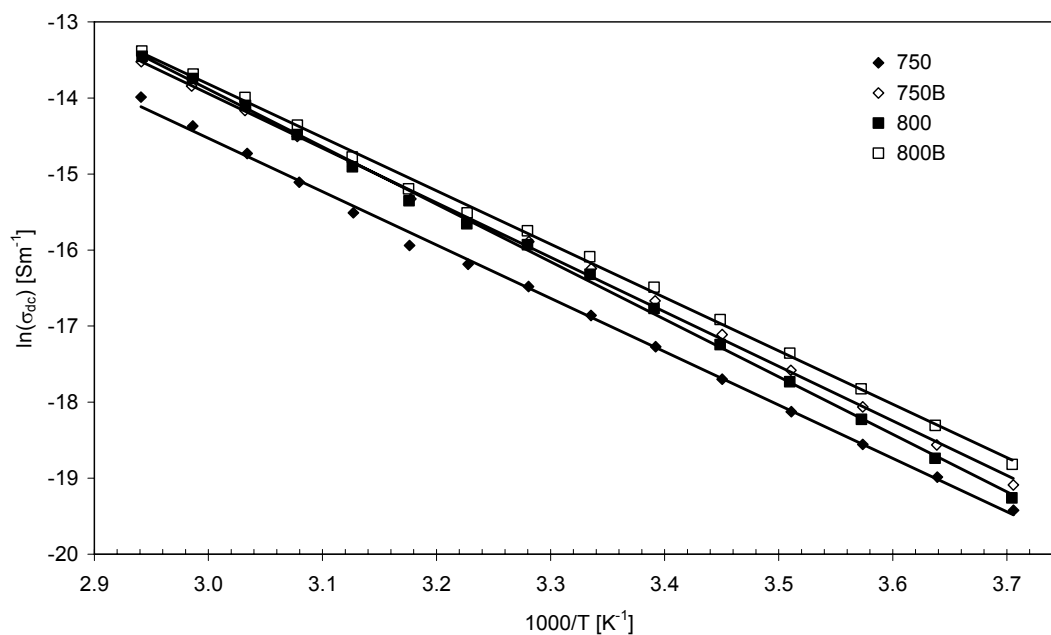


Figura 5.2.7 Dependência do $\ln(\sigma_{dc})$ com $1/T$ para as amostras 60SiNa tratadas a 750 e 800°C com e sem a película superficial (as amostra sem a película são denominadas de 750B e 800B).

A condutividade ac (σ_{ac}), a 300K e 1kHz, diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico, até aos 750°C (tabela 5.2.1). As amostras 750B e 800B apresentam uma σ_{ac} semelhante entre si mas diferente da medida para as amostras não polidas. Com o aumento da temperatura de medição verifica-se, em todas as amostras, um aumento da σ_{ac} . A energia de activação ac ($E_{a(ac)}$), calculada com base na dependência do $\ln(\sigma_{ac})$ com $1/T$ (fig. 5.2.8), conforme descrito na secção 2.3.2, é máxima para o vidro base. As amostras TT650 e TT700 apresentam um valor de $E_{a(ac)}$ semelhante, o mesmo acontecendo com as amostras TT750 e TT800 (tabela 5.2.1). As amostras 750B e 800B tem um valor de $E_{a(ac)}$ semelhante, mas superior ao registado nas amostras sem polimento.

A figura 5.2.8 apresenta a variação da condutividade ac com a temperatura de medição, para o vidro base, a várias frequências de medição. Observa-se que com o aumento da frequência o valor de σ_{ac} aumenta e o valor da $E_{a(ac)}$ diminui. Este comportamento é semelhante para as restantes amostras.

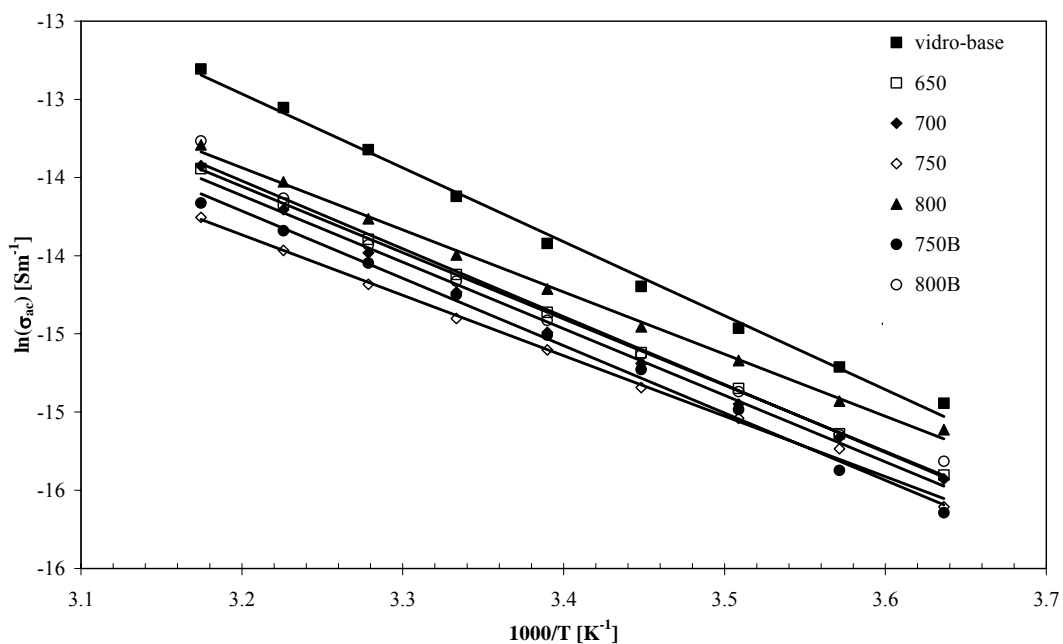


Figura 5.2.8 Dependência do $\ln(\sigma_{ac})$ com o $1/T$ para as amostras 60SiNa: vidro base, TT 650, TT 700, TT 750 e TT 800°C (750B e 800B referem-se às amostras tratadas a 750 e 800°C, respectivamente, e submetidas a um polimento superficial pós-tratamento).

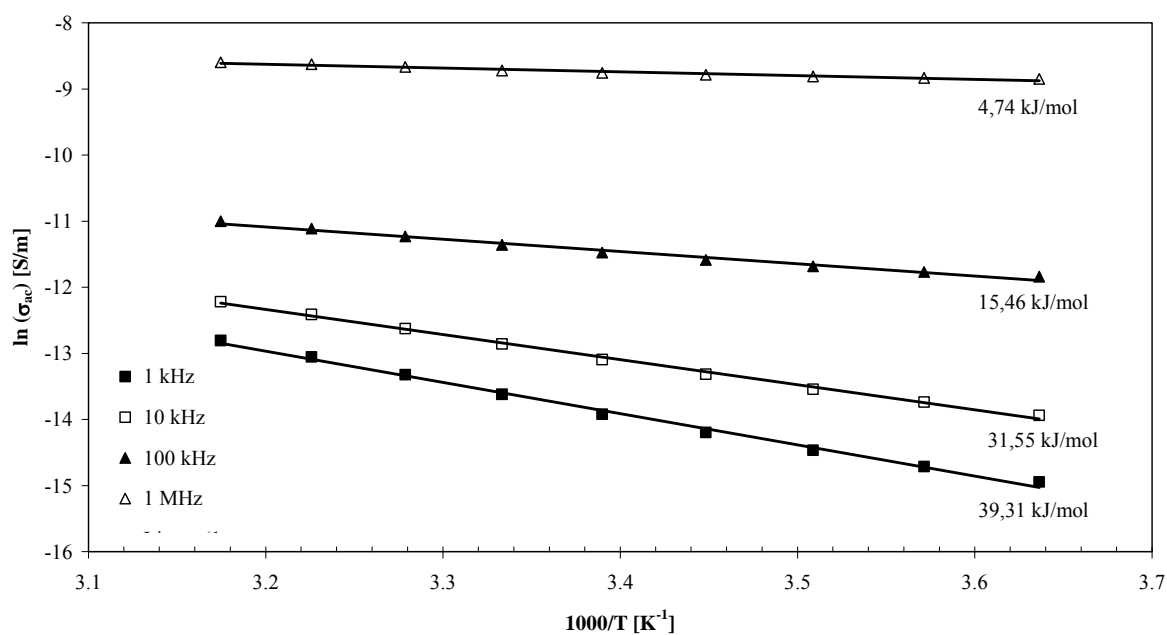


Figura 5.2.9 Dependência do $\ln(\sigma_{ac})$ com o $1/T$ para a amostra 60SiNa - vidro base, a várias frequências.

Tabela 5.2.1 Condutividade dc (σ_{dc}), medida a 300K, energia de ativação dc ($E_{a(dc)}$), condutividade ac, medida a 300K e 1kHz, e energia de ativação ac (σ_{ac}) das amostras de composição 60SiNa.

Amostra	σ_{dc} ($\times 10^{-8}$) [Sm ⁻¹]	$E_{a(dc)}$ [kJ/mol]	σ_{ac} ($\times 10^{-7}$) [Sm ⁻¹]	$E_{a(ac)}$ [kJ/mol]
Vidro-base	$10,55 \pm 0,24$	$64,63 \pm 0,91$	$12,2 \pm 0,27$	$39,31 \pm 0,98$
650	$7,25 \pm 0,27$	$62,48 \pm 0,74$	$7,37 \pm 0,28$	$35,27 \pm 0,17$
700	$6,56 \pm 0,16$	$59,65 \pm 0,71$	$6,59 \pm 0,16$	$35,43 \pm 0,97$
750	$4,76 \pm 0,15$	$58,34 \pm 0,67$	$5,57 \pm 0,17$	$32,13 \pm 0,66$
800	$8,17 \pm 0,24$	$62,90 \pm 0,67$	$8,36 \pm 0,28$	$33,05 \pm 0,64$
750B	$8,82 \pm 0,23$	$59,63 \pm 0,59$	$6,47 \pm 0,17$	$35,83 \pm 0,96$
800B	$10,30 \pm 0,33$	$58,38 \pm 0,63$	$7,07 \pm 0,22$	$36,12 \pm 1,50$

A figura 5.2.10 mostra o espectro Z'' em função de Z' , medido a 300K, para todas as amostras 60SiNa, e no intervalo de frequências entre 10 mHz e os 30 MHz. Uma caracterização quantitativa do espectro de Z'' , foi realizada usando o processo CNLLS (secção 2.3.3) associado a um modelo de circuito eléctrico equivalente constituído por uma resistência (R) em paralelo com um CPE (secção 2.3.2.1). O resultado do ajuste encontra-se representado na figura 5.2.10, através das linhas, e o valor dos parâmetros na tabela 5.2.2. Verifica-se que o parâmetro R aumenta com o aumento da temperatura de tratamento térmico, até aos 750°C. Nas amostras 750B e 800B, o aumento da temperatura de tratamento térmico conduz a uma diminuição do parâmetro R. O parâmetro Y_0 situa-se entre $3,78 \times 10^{-9}$ e $6,16 \times 10^{-9}$ e o parâmetro n entre 0,80 e 0,85.

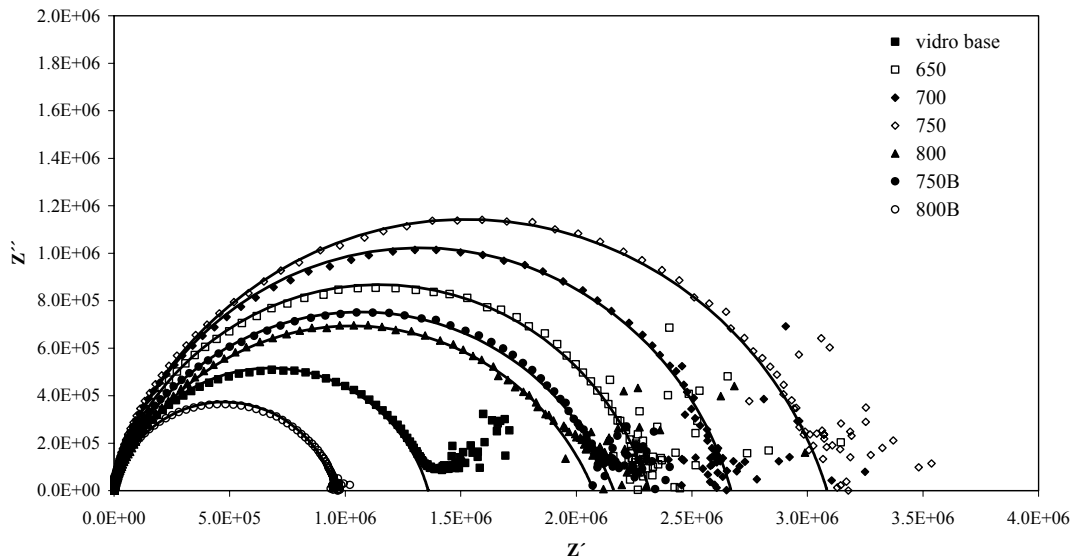


Figura 5.2.10 Espectro de Z'' versus Z' para todas as amostras 60SiNa, medido a 300K.

Os fenómenos de relaxação dieléctrica foram estudados em função da temperatura de medição, para o intervalo de frequências entre 10 mHz e os 30 MHz. A representação gráfica de Z'' em função da frequência permite, caso exista algum fenómeno de relaxação, encontrar facilmente o tempo de relaxação característico através do máximo de Z'' (ver equação 27, capítulo 2). Nas figuras 5.2.11 a 5.2.17 encontra-se representada esta variação para todas as amostras. Do mesmo modo, as linhas representam o resultado do ajuste dos dados experimentais ao circuito eléctrico equivalente referido (R//CPE).

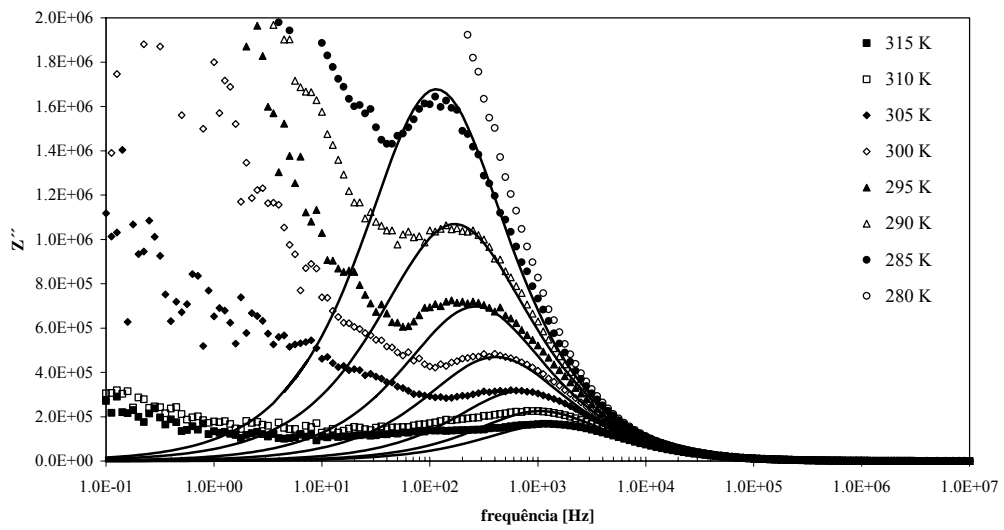


Figura 5.2.11 Dependência com a temperatura do espectro Z'' em função da frequência para a amostra 60SiNa - vidro base.

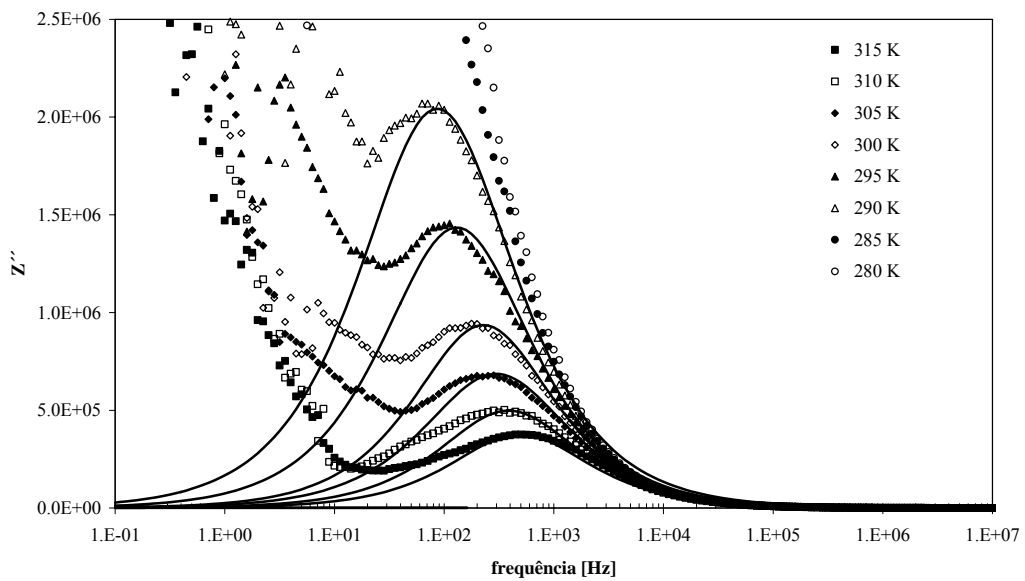


Figura 5.2.12 Dependência com a temperatura do espectro Z'' em função da frequência para a amostra 60SiNa tratada a 650°C.

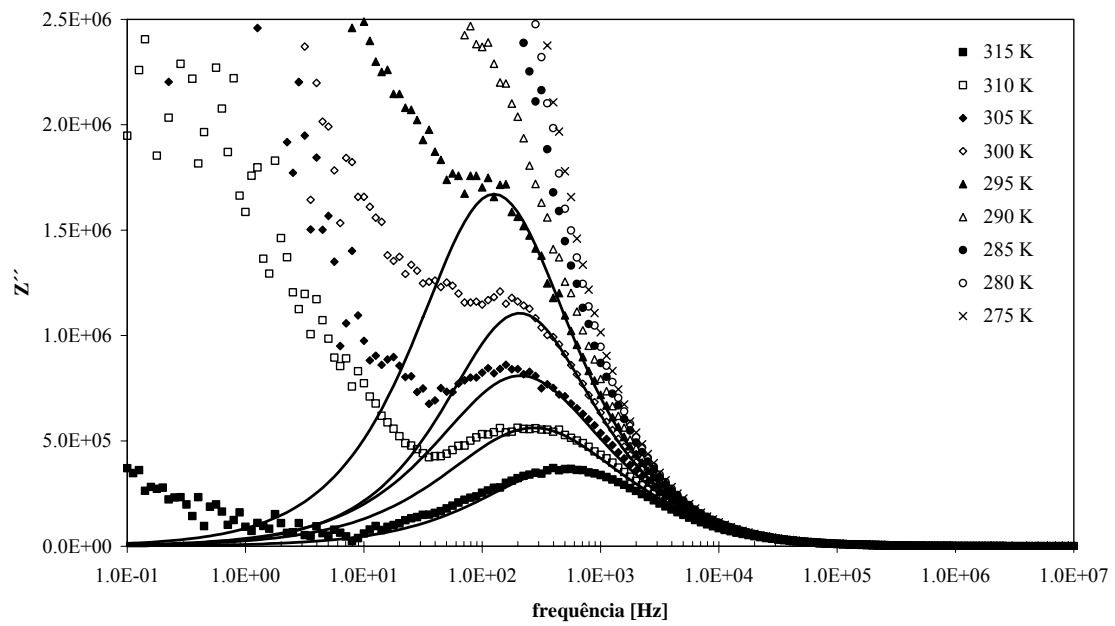


Figura 5.2.13 Dependência com a temperatura do espectro Z'' em função da frequência para a amostra 60SiNa tratada a 700°C .

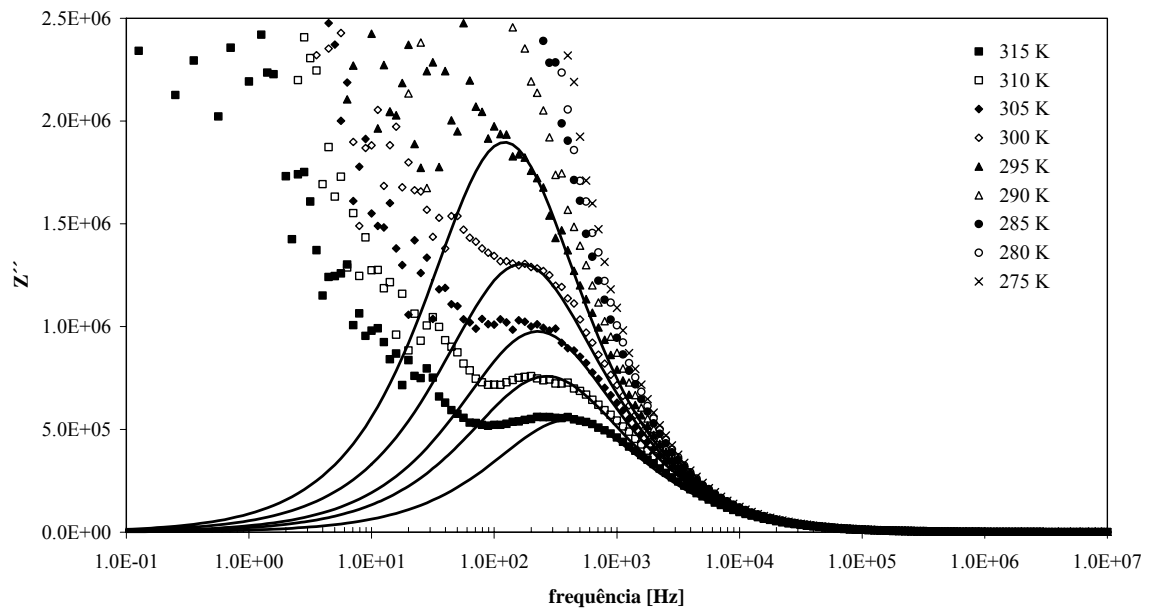


Figura 5.2.14 Dependência com a temperatura do espectro Z'' em função da frequência para a amostra 60SiNa tratada a 750°C .

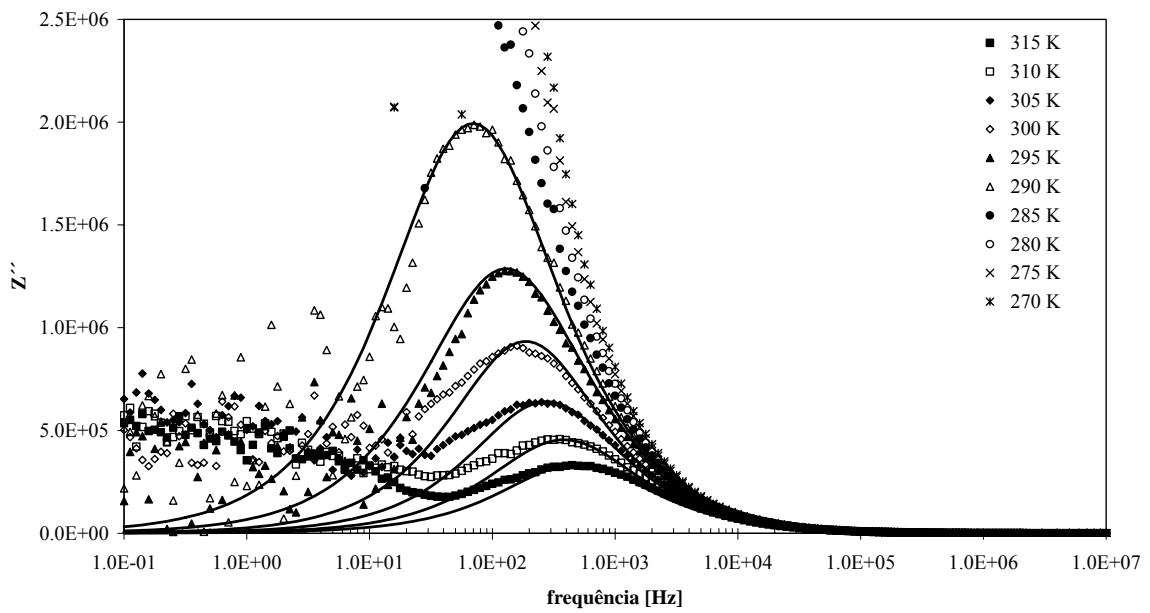


Figura 5.2.15 Dependência com a temperatura do espectro Z'' em função da frequência para a amostra 60SiNa tratada a 800°C .

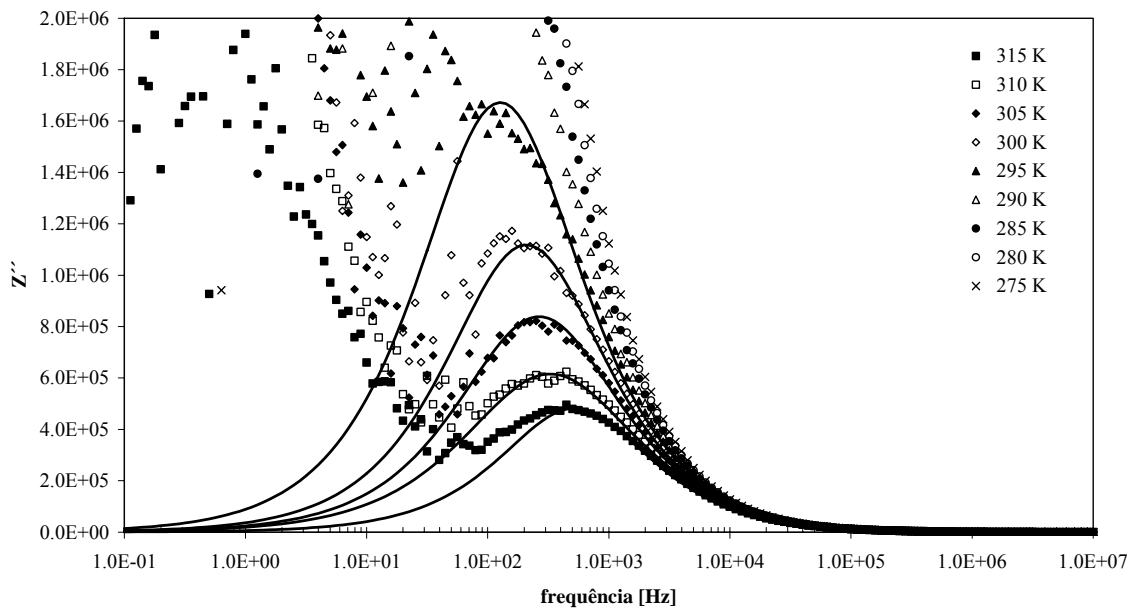


Figura 5.2.16 Dependência com a temperatura do espectro Z'' em função da frequência para a amostra 750B , de composição 60SiNa .

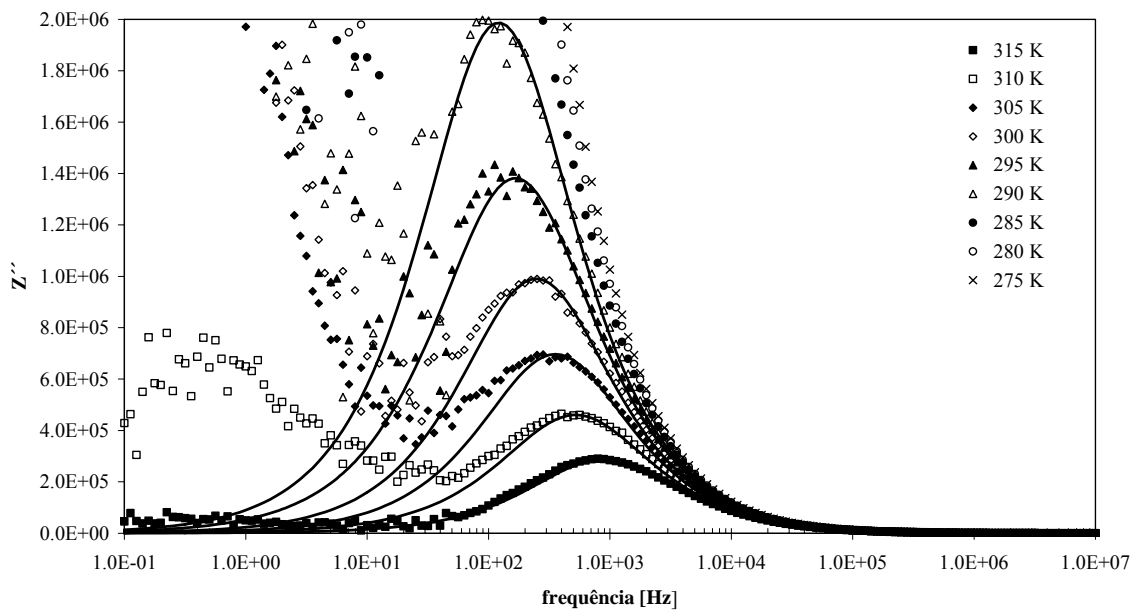


Figura 5.2.17 Dependência com a temperatura do espectro Z'' em função da frequência para a amostra 800B, de composição 60SiNa.

Na tabela 5.2.2 encontram-se os valores de R , Y_0 e n , que representam os parâmetros do circuito eléctrico equivalente, assim como os valores para o tempo médio de relaxação (τ_Z) e do condensador C_{CPE} , medidos em função da temperatura de medição (secção 2.3.2.).

Ao analisar os valores dos parâmetros de ajuste do circuito eléctrico equivalente (tabela 5.2.2) verifica-se que o valor de R aumenta, nas medições efectuadas à temperatura ambiente (300 K), com o aumento da temperatura de tratamento térmico até aos 750°C. O valor de R diminui da amostra 750B para a amostra 800B. O valor do condensador C_{CPE} , encontra-se entre 1,0 nF e 1,8 nF, aproximadamente. De salientar que a amostra TT800 apresenta, para todas as temperaturas de medição, o maior valor de C_{CPE} , comparativamente com as restantes amostras.

Tabela 5.2.2(i) Parâmetros do circuito eléctrico equivalente (R , Y_0 e n), tempo de relaxação (τ_z), condensador C_{CPE} , parte real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da permissividade dieléctrica e as perdas dieléctricas ($\tan \delta$), a 1kHz, para todas as amostras 60SiNa, às várias temperaturas de medição.

Amostra	Temp. (K)	R [M Ω]	Y_0 ($\times 10^{-9}$) [$\Omega^{-1}m^{-2}s^n$]	n	τ_z ($\times 10^{-4}$) [s]	C_{CPE} ($\times 10^{-9}$) [F]	ϵ'	ϵ''	$\tan \delta$
Vidro-base	315	0,44	6,17	0,82	1,19	1,17	32,14	49,32	1,53
	310	0,58	4,92	0,84	1,52	1,20	29,72	38,57	1,30
	305	0,83	5,10	0,83	2,25	1,21	27,43	29,44	1,07
	300	1,28	6,15	0,81	3,91	1,28	25,21	21,86	0,87
	295	1,92	6,04	0,80	6,03	1,29	23,23	16,17	0,70
	290	3,09	6,16	0,77	9,36	1,18	21,54	12,28	0,57
	285	4,62	4,88	0,80	14,01	1,25	20,14	9,40	0,47
	280						18,90	7,34	0,39
	275						17,93	5,82	0,32
650	315	0,97	5,08	0,84	2,89	1,35	27,81	26,09	0,94
	310	1,30	4,85	0,83	3,68	1,27	26,39	20,92	0,79
	305	1,84	5,21	0,82	5,34	1,24	24,81	16,60	0,67
	300	2,44	4,45	0,83	6,98	1,28	23,50	13,26	0,56
	295	3,94	5,12	0,80	12,20	1,29	22,12	10,41	0,47
	290	5,83	5,33	0,78	18,31	1,24	21,09	8,04	0,38
	285						19,69	6,40	0,32
	280						18,84	4,79	0,25
	275						17,95	3,68	0,20
700	315	1,07	7,99	0,76	3,15	1,12	27,51	26,58	0,97
	310	1,73	9,50	0,73	5,85	1,18	25,85	20,08	0,78
	305	2,37	7,13	0,76	7,58	1,21	23,68	15,23	0,64
	300	2,90	4,12	0,83	7,65	1,17	22,01	11,85	0,54
	295	4,52	4,39	0,81	12,50	1,18	21,04	9,15	0,44
	290						19,82	7,50	0,38
	285						18,91	5,79	0,31
	280						17,78	4,68	0,26
	275						16,97	3,59	0,21
750	315	1,45	4,83	0,82	3,88	1,17	23,81	20,93	0,88
	310	2,07	5,35	0,81	5,96	1,21	22,67	17,53	0,77
	305	2,65	4,69	0,81	7,04	1,12	21,54	14,27	0,66
	300	3,58	4,59	0,80	9,53	1,11	20,37	11,65	0,57
	295	4,99	3,76	0,83	13,01	1,16	19,51	9,00	0,46
	290						18,27	7,22	0,40
	285						17,29	5,59	0,32
	280						16,34	3,79	0,23
	275						15,48	2,89	0,19

Tabela 5.2.2(ii) Continuação da Tabela 5.2.2(i)

Amostra	Temp. (K)	R [MΩ]	Y_0 ($\times 10^{-9}$) [$\Omega^{-1}m^{-2}s^n$]	n	τ_z ($\times 10^{-4}$) [s]	C_{CPE} ($\times 10^{-9}$) [F]	ϵ'	ϵ''	tan δ
800	315	0,85	5,98	0,85	3,25	1,79	33,67	30,39	0,90
	310	1,15	5,49	0,85	4,17	1,69	31,90	23,99	0,75
	305	1,62	5,16	0,85	5,77	1,65	30,12	18,94	0,63
	300	2,36	4,90	0,85	8,51	1,68	28,47	15,04	0,53
	295	3,53	5,72	0,80	12,30	1,46	26,96	12,09	0,45
	290	5,63	6,37	0,78	22,71	1,62	25,57	9,49	0,37
	285						24,50	7,64	0,31
	280						23,24	5,90	0,25
	275						22,17	4,91	0,22
750B	315	1,23	4,04	0,85	3,04	1,14	23,81	20,93	0,88
	310	1,78	6,49	0,77	4,85	1,05	22,67	17,53	0,77
	305	2,29	4,90	0,80	6,01	1,09	21,54	14,27	0,66
	300	2,99	4,27	0,82	7,65	1,10	20,37	11,65	0,57
	295	4,59	4,49	0,80	12,50	1,13	19,51	9,00	0,46
	290						18,27	7,22	0,40
	285						17,29	5,59	0,32
	280						16,34	3,79	0,23
	275						15,48	2,89	0,19
800B	315	0,73	4,24	0,85	1,78	1,13	26,45	31,17	1,18
	310	1,18	4,32	0,84	3,06	1,19	24,43	21,59	0,88
	305	1,77	3,84	0,85	4,48	1,18	22,68	16,02	0,71
	300	2,54	3,78	0,84	6,44	1,16	21,37	12,71	0,60
	295	3,69	4,13	0,82	9,59	1,12	20,18	9,89	0,49
	290	5,17	3,52	0,83	13,20	1,14	19,17	7,94	0,41
	285						18,14	6,27	0,35
	280						17,22	4,76	0,28
	275						16,55	4,01	0,24

A tabela 5.2.3 contém os valores da permissividade dielétrica e das perdas dielétricas, com as respectivas incertezas, apenas à temperatura de 300K.

Verifica-se, com base nos valores da tabela 5.2.3, que o valor da constante dielétrica (ϵ') aumenta com o aumento da temperatura de tratamento térmico, até aos 750°C. A amostra TT800 apresenta o maior valor de ϵ' . A amostra 750B apresenta, comparativamente com a amostra 800B um ϵ' menor, o mesmo acontecendo para o valor de tan δ . Com o aumento da temperatura de medição o ϵ' e a tan δ aumentam (tabela 5.2.2).

Tabela 5.2.3 Parte real e imaginária da permitividade dielétrica e as perdas dielétricas, medidas a 1kHz e a 300K com a respectiva incerteza, para todas as amostras 60SiNa.

Amostra	ϵ'	ϵ''	$\tan\delta$
Vidro base	$25,21 \pm 0,57$	$21,86 \pm 0,49$	$0,87 \pm 0,03$
650	$23,50 \pm 0,88$	$13,26 \pm 0,50$	$0,56 \pm 0,03$
700	$22,01 \pm 0,55$	$11,85 \pm 0,29$	$0,54 \pm 0,02$
750	$20,19 \pm 0,63$	$11,65 \pm 0,30$	$0,50 \pm 0,02$
800	$28,47 \pm 0,96$	$15,04 \pm 0,51$	$0,53 \pm 0,03$
750B	$20,37 \pm 0,52$	$11,65 \pm 0,30$	$0,57 \pm 0,02$
800B	$21,37 \pm 0,68$	$12,71 \pm 0,40$	$0,60 \pm 0,03$

Nas figuras 5.2.18 a 5.2.24 encontram-se os espectros de TSDC das amostras de composição 60SiNa: vidro-base, TT650, TT700, TT750, TT800, 750B e 800B. Todas as amostras foram polarizadas à temperatura de 350K, durante 10 minutos, aplicando um campo eléctrico dc de amplitude 100 kV/m. A taxa de aquecimento foi de 4°C/minuto. Em todos os espectros é apresentado o resultado do ajuste teórico, realizado com base no processo descrito na secção 2.3.3.

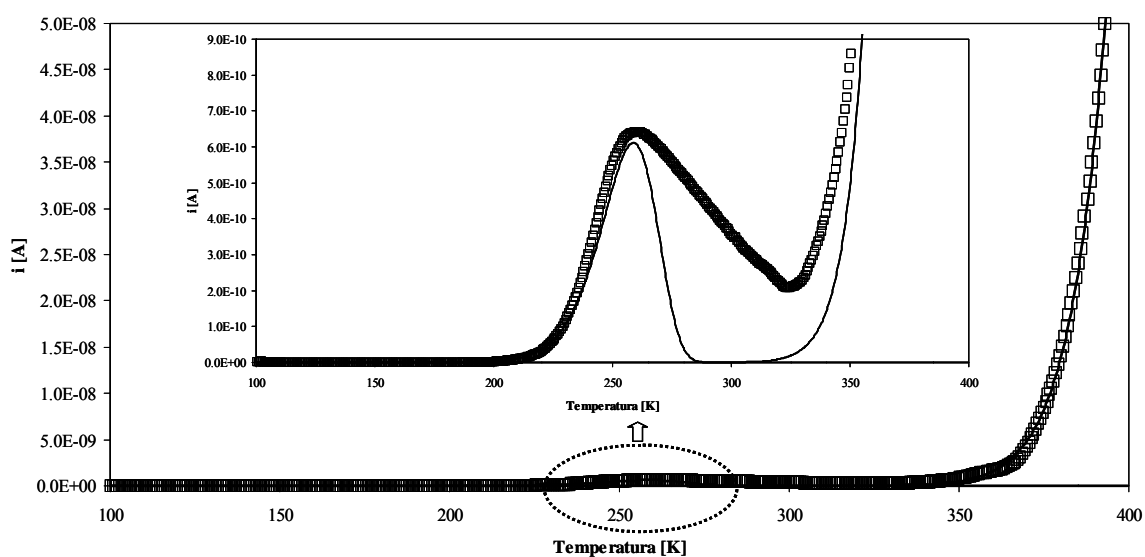


Figura 5.2.18 Espectro de TSDC da amostra 60SiNa - vidro base.

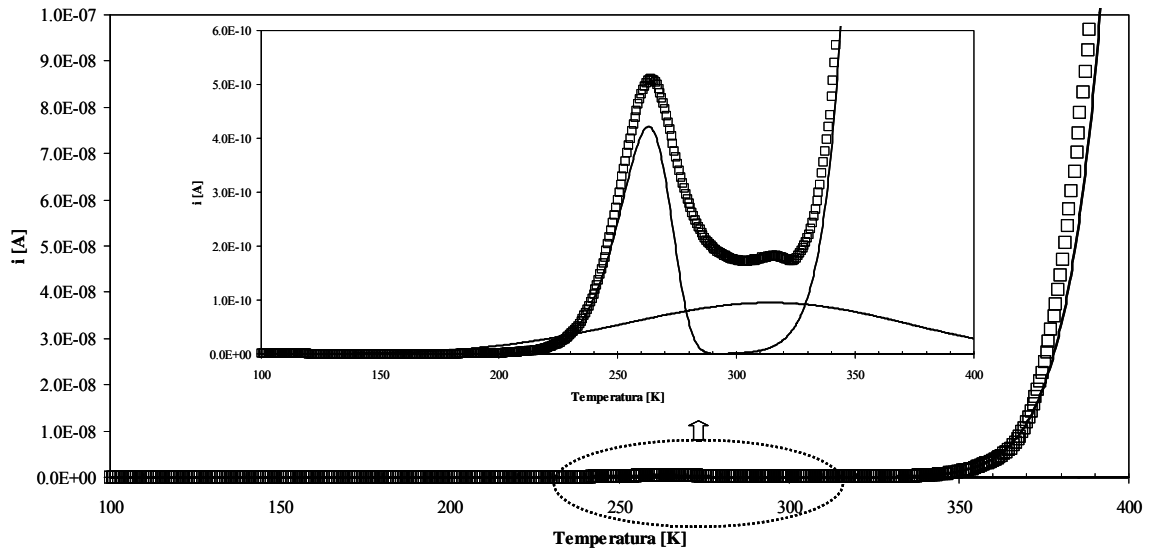


Figura 5.2.19 Espectro de TSDC da amostra 60SiNa, tratada a 650°C.

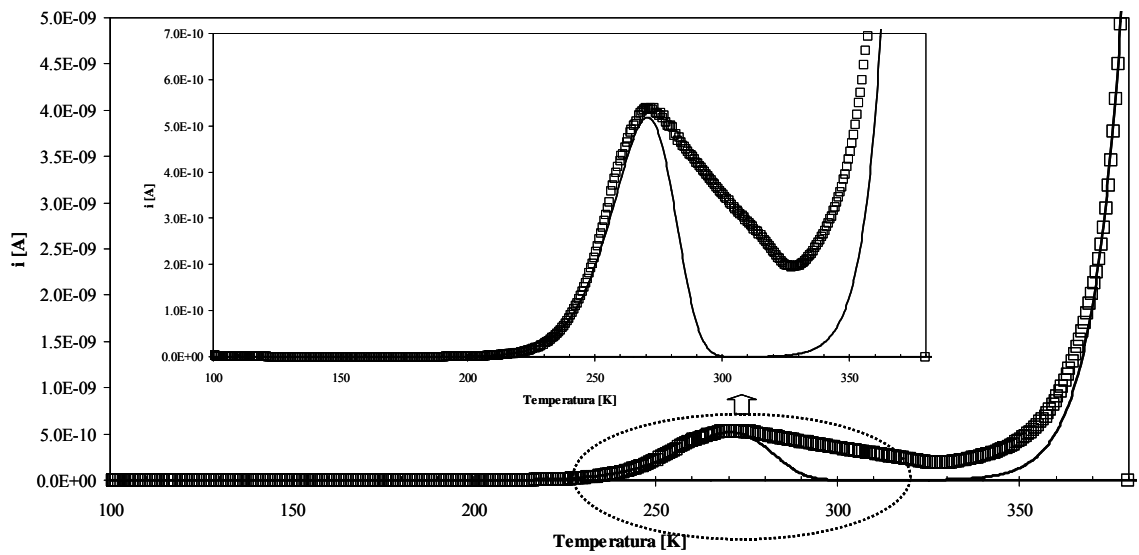


Figura 5.2.20 Espectro de TSDC da amostra 60SiNa, tratada a 700°C.

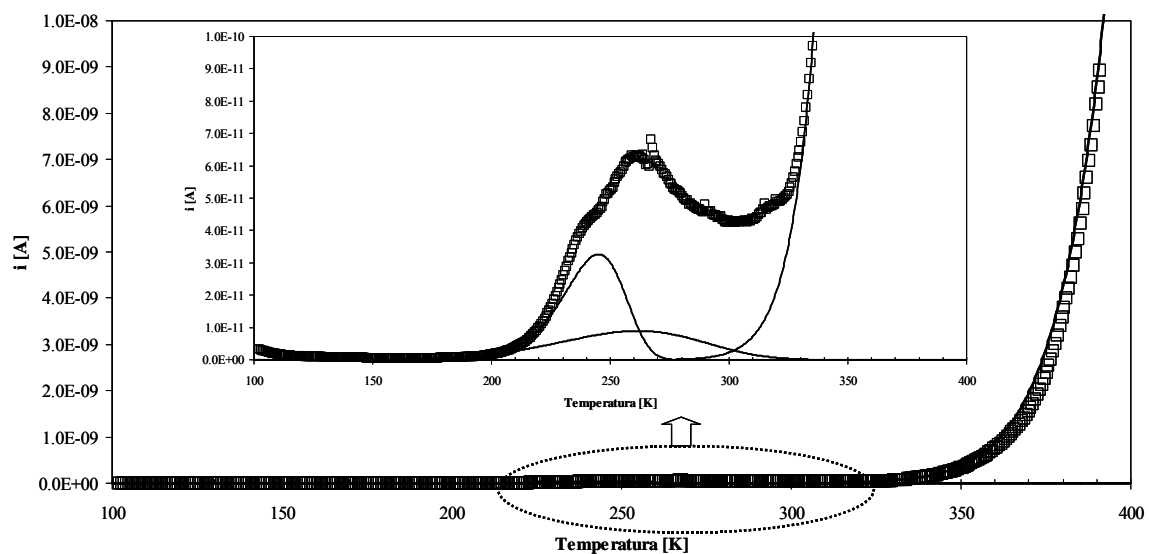


Figura 5.2.21 Espectro de TSDC da amostra 60SiNa, tratada a 750°C.

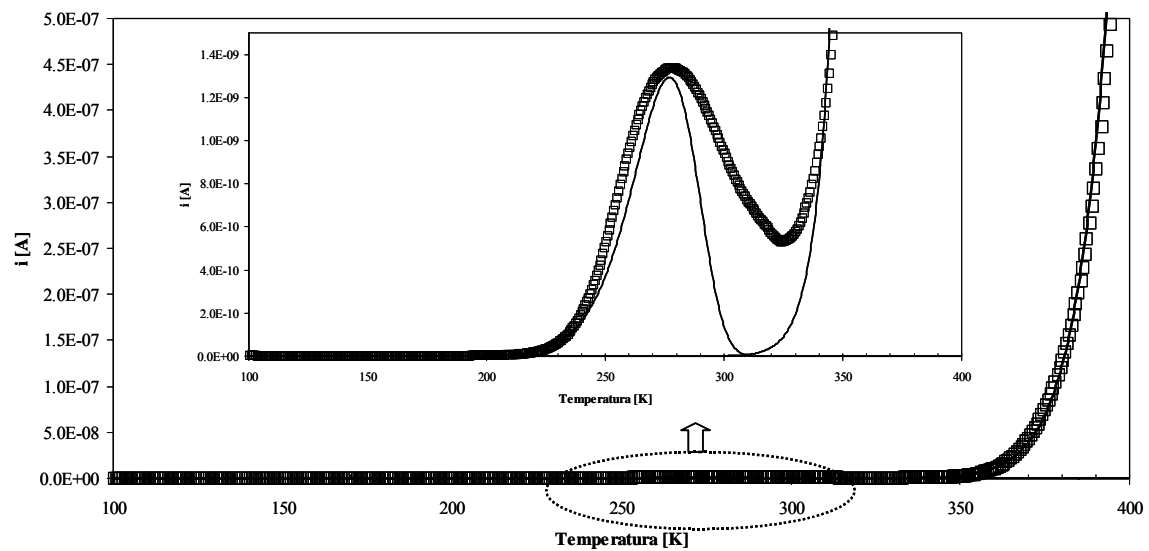


Figura 5.2.22 Espectro de TSDC da amostra 60SiNa, tratada a 800°C.

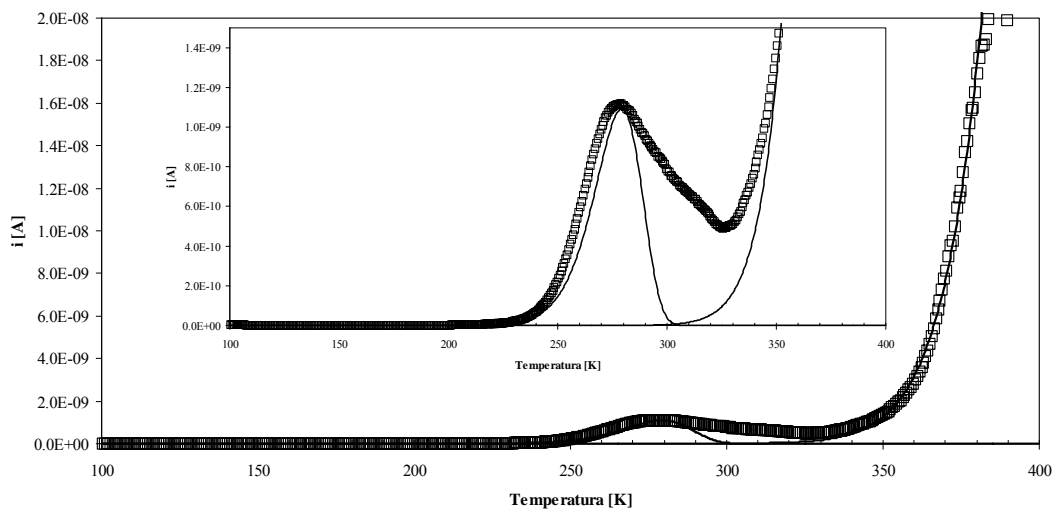


Figura 5.2.23 Espectro de TSDC da amostra 750B, da composição 60SiNa.

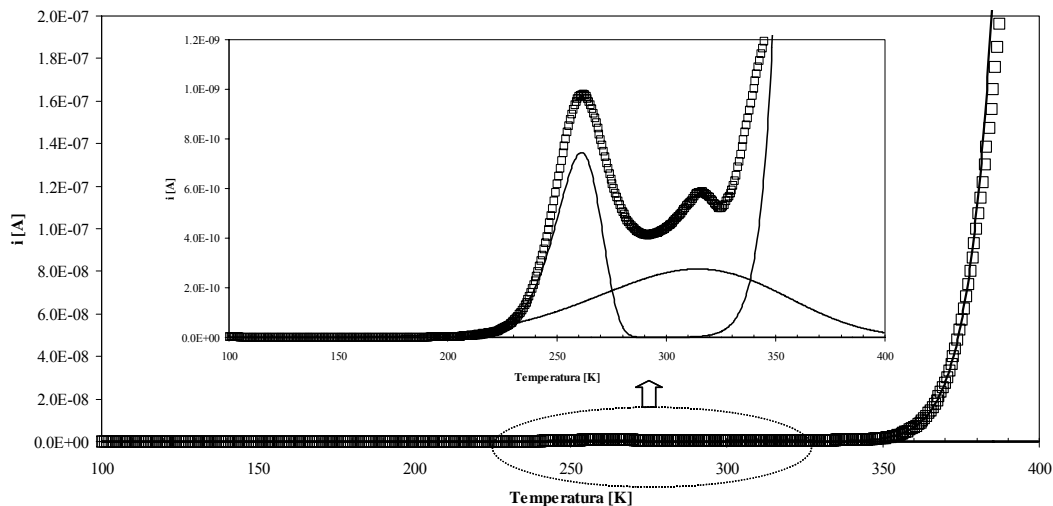


Figura 5.2.24 Espectro de TSDC da amostra 800B, da composição 60SiNa.

As amostras 60SiNa TT650, TT750 e 800B apresentam dois picos de despolarização termicamente estimulada. Nas restantes amostras detectou-se apenas um pico de corrente. Contudo, torna-se importante referir que nestas amostras, após se atingir o pico, a corrente diminui de uma forma muito lenta, isto é, o declive que forma é mais pequeno do que seria de esperar teoricamente. As características destes picos encontram-se nas tabelas 5.2.4 e 5.2.5.

Verifica-se que a temperatura à qual ocorre o pico de corrente (tabela 5.2.4) aumenta com o aumento da temperatura de tratamento térmico, com excepção da amostra

tratada a 750°C que apresenta o valor mínimo. A temperatura do pico diminui da amostra 750B para a amostra 800B.

A energia de activação (E_a) para cada um dos picos de corrente, calculada da forma descrita na secção 2.3.3, encontra-se nas tabelas 5.2.4 e 5.2.5. Para o pico de corrente de baixa temperatura (tabela 5.2.4) o valor da E_a é maior no caso do vidro base do que na amostra TT650. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico, até aos 750°C, verifica-se uma diminuição na E_a , apresentando a amostra TT750 a E_a mínima. Nas amostras onde foram observados dois picos de despolarização (TT650, TT750 e 800B) a energia de activação associada ao primeiro pico é superior à associada ao segundo.

O tempo de relaxação (τ – secção 2.3.3, capítulo 2), relacionado com o pico de corrente de baixa temperatura diminui do vidro base para a amostra TT650, aumentando com o aumento da temperatura de tratamento térmico até aos 750°C (tabela 5.2.4). O tempo de relaxação associado ao primeiro pico de despolarização é sempre menor que o tempo de relaxação associado ao pico de despolarização de mais alta temperatura (tabela 5.2.5).

Com o aumento da temperatura de medição a corrente de despolarização aumenta, de uma forma que pode ser ajustada a uma expressão de Arrhenius. As características deste ajuste encontram-se registadas na tabela 5.2.6. A E_a associada a este processo de alta temperatura é superior ao de qualquer outro processo de despolarização detectado.

Tabela 5.2.4 Temperatura de pico (T_p), corrente de pico ($i(T_p)$), energia de activação (E_a), parâmetro pré-exponencial (τ_0) e o tempo de relaxação (τ), calculado na temperatura T_{P1} das amostras de composição 60SiNa.

Amostra	T_{P1} (K)	$i(T_{P1}) \times 10^{-10}$ (A)	E_a [kJ/mol]	$\tau_0 (P1) (x10^2)$ [s]	$\tau (P1) (x10^3)$ [s]
<i>as-prep</i>	259,8	6,43	45,17 ± 0,59	2,30 ± 0,04	1,86
<i>650</i>	263,9	5,11	51,27 ± 0,15	1,64 ± 0,03	1,69
<i>700</i>	271,7	5,40	47,72 ± 0,21	2,34 ± 0,04	1,93
<i>750</i>	246,3	0,47	36,72 ± 0,38	3,43 ± 0,05	2,06
<i>800</i>	278,3	13,37	50,80 ± 0,36	2,12 ± 0,03	1,90
<i>750B</i>	279,0	11,16	57,44 ± 0,37	1,42 ± 0,02	1,69
<i>800B</i>	262,0	9,80	52,69 ± 0,34	1,45 ± 0,02	1,63

Tabela 5.2.5 Temperatura de pico (T_p), corrente de pico ($i_{(T_p)}$), energia de activação (E_a), parâmetro pré-exponencial (τ_0) e o tempo de relaxação (τ), calculado na temperatura T_{P2} das amostras de composição 60SiNa.

Amostra	T_{P2} (K)	$i(T_{P2}) \times 10^{-10}$ (A)	E_a [kJ/mol]	$\tau_0 (P2) (x10^3)$ [s]	$\tau (P2) (x10^4)$ [s]
<i>Vidro base</i>	--	--	--	--	--
650	317,2	1,82	11,35 ± 3,56	7,20 ± 0,05	1,11
700	--	--	--	--	--
750	263,6	0,63	12,71 ± 1,01	4,16 ± 0,04	0,72
800	--	--	--	--	--
750B	--	--	--	--	--
800B	315,9	5,89	16,61 ± 0,19	3,98 ± 0,03	0,75

Tabela 5.2.6 Parâmetros da expressão de Arrhenius de ajuste à zona de medição das correntes de TSDC a altas temperaturas das amostras de composição 60SiNa. $\ln(A)$ representa o logaritmo do factor pré-exponencial e E_a a energia de activação.

Amostra	$\ln(A)$ [A]	E_a [kJ/mol]
<i>Vidro base</i>	20,79 ± 0,28	122,88 ± 0,92
650	20,67 ± 0,45	119,80 ± 1,35
700	26,60 ± 1,04	143,66 ± 3,26
750	8,92 ± 0,23	89,63 ± 0,69
800	26,62 ± 0,39	134,44 ± 1,23
750B	13,07 ± 0,44	97,73 ± 1,30
800B	33,92 ± 0,11	157,87 ± 0,33

5.2.5. Discussão dos resultados

No vidro base 60SiNa aparece, após tratamento térmico a temperaturas superiores a 750°C, uma película superficial de cor branca. De acordo com os difractogramas de DRX (fig. 5.2.2) destas amostras a formação da película superficial estará associada à formação

da fase cristalina NaNbO_3 . A película superficial pode ser removida por polimento [gra05; kar01]. A largura dos picos de DRX (fig. 5.2.2) diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico, sendo possível deduzir que a quantidade de fase cristalina precipitada na matriz vítrea aumenta com o aumento da temperatura de tratamento térmico [jen96]. As fotografias de microscopia óptica (fig. 5.2.5), mostram que o aumento da temperatura de tratamento térmico provoca um aumento na espessura da película superficial. Estas características estruturais levam-nos a considerar que o modelo de circuito eléctrico equivalente, apresentado na figura 3.2.27 (secção 3.2.), pode descrever as propriedades eléctricas e dieléctricas destas amostras. Assim, tendo em consideração que estas amostras possuem uma espessura de $\sim 1\text{mm}$, que a película superficial tem uma espessura máxima de $150\mu\text{m}$, observado na amostra TT800 (fig. 5.2.5), que a constante dieléctrica (ϵ') do NaNbO_3 cristalino é, aproximadamente, de 600 a 300K e 1kHz [mat51; cut98], sendo bastante mais elevada que a ϵ' da zona interna da amostra que se assume constituída, essencialmente, pela matriz vítrea ($\epsilon'_{\text{SiO}_2} \approx 4.0$ [nav91]), torna-se razoável considerar que o comportamento dieléctrico pode ser, controlado pelas características da zona interna da amostra.

Em todas as amostras o aspecto gráfico da dependência da σ_{dc} com a temperatura de medição (figs. 5.2.6 e 5.2.7) é característico de um processo termicamente estimulado. O aumento da temperatura de medição induz um aumento na energia dos portadores de carga, o que faz com que o seu movimento de salto (“hopping”), através das barreiras de potencial, associadas à matriz vítrea, seja mais fácil [mat51], justificando o aumento da condutividade. À temperatura de 300 K a diminuição de σ_{dc} com o aumento da temperatura de tratamento térmico, até aos 750°C (tabela 5.2.1), pode ser atribuída à diminuição do número de iões livres na matriz (Na^+ e Nb^{5+}), responsáveis pelo transporte de carga. De salientar que a não observação, no espectro de Raman, da banda entre $800\text{-}850\text{ cm}^{-1}$ (fig. 5.2.3), associada com às vibrações das ligações Nb-O-Si, indica que os iões nióbio se encontram inseridos na matriz vítrea como modificadores de rede [gra05c; gra06]. O espectro de Raman no NaNbO_3 cristalino, à temperatura ambiente, é caracterizado pela presença de bandas associadas à vibração de unidades octaédricas de NbO_6 , ligadas pelos vértices [shen98] que é o caso da banda aos 630 cm^{-1} observada no espectro da amostra TT700 (fig. 5.2.3). Esta banda, atribuída a vibrações de octaedros de NbO_6 , ligados por

Nb-O-Nb [lip03], indica o início da formação da fase cristalina de NaNbO_3 . A banda na região $900\text{-}905\text{ cm}^{-1}$, observada em todas as amostras da composição 60SiNa mas não detectada no espectro do NaNbO_3 cristalino, é típica das vibrações de unidades isoladas de NbO_6 [car97]. A diminuição na intensidade destas bandas, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, indica um progressivo desaparecimento destas unidades isoladas. As bandas a $192, 148$ e 124 cm^{-1} , observadas nas amostras TT750 e TT800 são atribuídas a vibrações de NbO_6 , na fase ortorrômbica [jua99]. As bandas a 288 e $257\text{-}260\text{ cm}^{-1}$ são também atribuídas a vibrações de octaedros de NbO_6 [shen98]. O aumento na intensidade destas bandas, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, deverá ser associada à formação das cristalites de NaNbO_3 .

A diminuição da $E_{a(\text{dc})}$ (tabela 5.2.1), com o aumento da temperatura de tratamento térmico, até aos 750°C , indica uma diminuição na altura das barreiras de potencial, o que fortalece a justificação proposta para o principal factor responsável pelo comportamento da σ_{dc} (o número de iões livres presentes na matriz vítrea). A σ_{dc} é maior na amostra tratada a 800°C do que na amostra TT750 o que indica a presença de um número mais elevado, na amostra TT800, de portadores de carga. Das micrografias (fig. 5.2.4) verifica-se que a superfície da amostra TT800 apresenta, relativamente à da amostra TT750, um menor número de partículas mas de tamanho superior. Uma análise comparativa entre estas duas amostras leva-nos a afirmar que a razão volúmica entre as partículas e a matriz vítrea diminui da amostra TT750 para a TT800. Assim, a amostra TT800 deverá possuir um maior número de iões livres justificando o aumento da condutividade e também da constante dielétrica (tabela 5.2.3). Nas amostras que, após o tratamento térmico, foram polidas, com o intuito de remover a película superficial (amostras 750B e 800B), o aumento da condutividade dc da 750B para a 800B, indica a existência de um maior número de portadores de carga na segunda. Quando comparadas, ao nível da σ_{dc} , com as respectivas amostras que contém a película superficial (TT750 e TT800), verifica-se que as primeiras apresentam uma maior condutividade. Este comportamento está associado à inexistência, na superfície, de cristais de NaNbO_3 o que favorecerá o processo de condução.

Em materiais onde o processo de condução é, essencialmente, iónico o mecanismo de condução ac pode ser, também, reproduzido pelo modelo de salto dos portadores de carga sobre barreiras de potencial [cut98; ngai86]. Da dependência da σ_{ac} com a

temperatura de medição (fig. 5.2.8), foram obtidos os valores da $E_{a(ac)}$ e verifica-se que esta diminui da amostra base para a amostra TT650 (tabela 5.2.1). Nas restantes amostras o valor de $E_{a(ac)}$ é muito semelhante, isto é, varia entre os 33 e 35 kJ/mol. Isto indica que, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, existe uma diminuição inicial da altura das barreiras de potencial, que, posteriormente, permanecem quase independentes da temperatura de tratamento térmico. Daqui podemos deduzir que nas amostras tratadas termicamente, os iões livres na matriz vítrea possuem mobilidades semelhantes o que sugere que a observada diminuição da σ_{ac} , com o aumento da temperatura de tratamento térmico (tabela 5.2.1), se deve à diminuição do número de iões livres. Também se verifica que em cada amostra o valor da $E_{a(ac)}$ é menor que o valor da $E_{a(dc)}$, para a mesma amostra. Isto mostra que os electrões têm de superar diferentes barreiras de potencial quando relaxam (processo ac) ou quando participam em processos de longo alcance (processo dc) [molak05].

A diminuição da constante dieléctrica (ϵ'), com o aumento da temperatura de tratamento térmico, até aos 750°C (tabela 5.2.3), pode ser relacionada com a diminuição do número de dipolos existentes na zona interna da amostra. A semelhança entre os valores de ϵ' da amostra TT750 e 750B indica que a película superficial da amostra 750B (associada a cristais de NaNbO_3) não exerce grande influência nas propriedades dieléctricas, o que vem de encontro ao modelo de circuito eléctrico equivalente proposto (fig. 3.2.27). A constante dieléctrica da amostra TT800 é, à temperatura ambiente, a mais elevada de todas (tabela 5.2.3). Este resultado seria de esperar devido ao aumento da espessura da camada superficial de NaNbO_3 , com a conseqüente diminuição da espessura da zona interna e aumento da sua capacidade. Além disso, e de acordo com a análise das condutividades dc e ac, assume-se a existência no interior da amostra TT800 de um maior número de iões livres, relativamente à amostra TT750. Assim, a amostra TT800 possuirá um maior número de dipolos, associados a estes iões, resultando num aumento do valor de ϵ' . A remoção da película branca da amostra tratada a 800°C dá origem a uma diminuição de ϵ' justificada pela diminuição da espessura da amostra.

O espectro de Z'' em função de Z' , para todas as amostras, à temperatura ambiente (fig. 5.2.9), apresenta semi-arcos cujos centros se encontram sob o eixo do Z' indicando a existência de uma distribuição de tempos de relaxação [mac87; jon83; kre02; ngai86;

des99]. A existência de uma distribuição de tempos deve estar associada ao facto da resposta dieléctrica destas amostras possuir várias contribuições. De entre essas contribuições temos a da matriz vítrea, a da fase cristalina e a dos dipolos associados às unidades eléctricas (iões) livres na matriz [gra05b; gra05c; gra06]. Para frequências inferiores aos ~10Hz as amostras apresentam uma dispersão na impedância (figs. 5.2.10 a 5.2.17). Este fenómeno, atribuído à presença de dipolos interfaciais amostra/eléctrodo é conhecido por efeito de Maxwell/Wagner [mac87; jon83; kre02]. O ajuste teórico da dependência com a frequência da impedância complexa (Z^*), usando o algoritmo descrito na secção 2.3.2, revela que o circuito eléctrico constituído pelo paralelo entre uma resistência (R) e um elemento CPE (fig. 2.6) é um circuito equivalente que descreve razoavelmente os dados medidos. Contudo, a correlação entre os parâmetros característicos deste circuito (R, Y_0 e n - tabela 5.2.2) e as características estruturais das amostras não é totalmente evidente devido à presença do elemento CPE. Este elemento, que é um parâmetro dependente da frequência e associado a uma distribuição de tempos de relaxação está, normalmente, relacionado com a presença de heterogeneidades eléctricas na superfície da amostra [Li04]. Nestes vidros e vidros cerâmicos, essa heterogeneidade superficial pode estar relacionada com a presença simultânea de partículas e da matriz vítrea na superfície das amostras. Não obstante, o comportamento do parâmetro R, com o aumento da temperatura de tratamento térmico (fig. 5.2.27), é semelhante ao observado na condutividade eléctrica (tabela 5.2.1). Assim, o aumento de R com o aumento da temperatura de tratamento térmico, até aos 750°C, pode ser associado à diminuição do número de iões na matriz com o conseqüente aumento do número de cristalites superficiais (fig. 5.2.4). Isto conduz, de acordo com o modelo eléctrico assumido (fig. 3.2.27, secção 3.2.2.4), a um aumento da resistividade da zona interna da amostra devido, essencialmente, à diminuição do número de iões livres. De salientar que a representação logarítmica do parâmetro R, em função da temperatura de medição (fig. 5.2.25), é para todas as amostras praticamente linear.

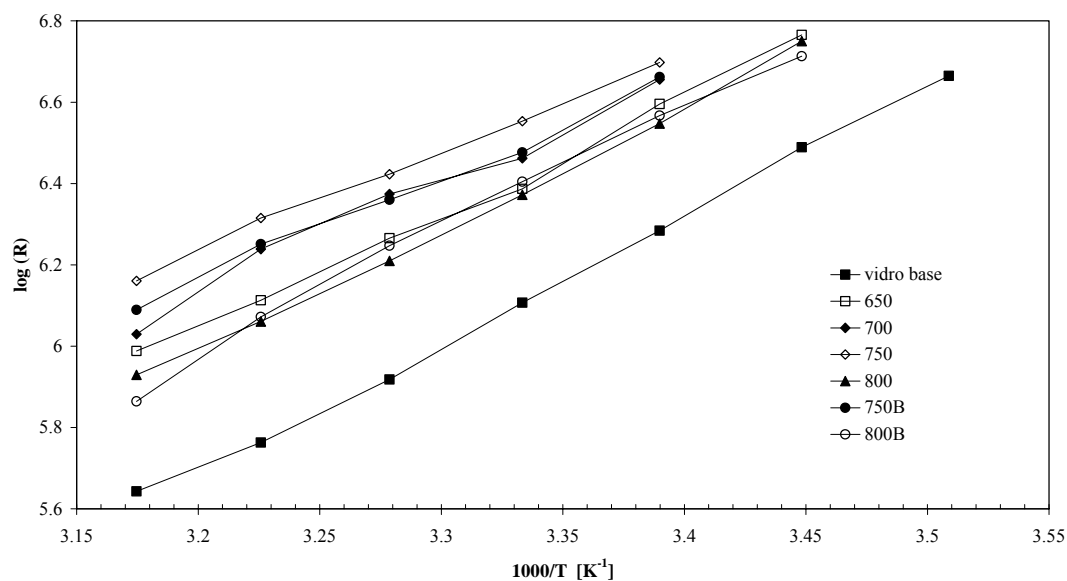


Figura 5.2.25 Dependência do parâmetro R (em escala logarítmica) com a temperatura para as várias amostras 60SiNa.

A dependência de Z'' com a frequência, para as várias temperaturas de medição, encontra-se apresentada nas figuras 5.2.11 a 5.2.17. A frequência à qual ocorre o pico de Z'' está associada com o parâmetro τ_z (tabela 5.2.2), do modo descrito na secção 2.3.2.1 (equação 27). Este parâmetro corresponde ao tempo de relaxação mais provável ou, por outras palavras, ao tempo médio da distribuição de tempos de relaxação. Verifica-se que o valor de τ_z das amostras 750B e 800B é mais elevado do que aquele das amostras TT750 e TT800. Isto indica que os dipolos, associados às cristalites de NaNbO_3 , apresentam um tempo de relaxação mais elevado do que os dipolos da zona interna das amostras. O τ_z é menor na amostra TT750 do que na amostra TT800, sugerindo a existência de um maior número de dipolos associados à fase cristalina de NaNbO_3 na amostra TT750. Esta suposição está de acordo com o observado nas micrografias de MEV (fig. 5.2.4), que mostram um maior número de partículas na amostra TT750. Não obstante, os valores de τ_z são elevados ($\sim 10^{-4}$ s – tabela 5.2.2) quando comparados com os tempos de relaxação de dipolos associados a iões livres numa matriz vítrea ($\sim 10^{-11}$ s [molak05]), o que indica a grande influência da matriz vítrea nas propriedades eléctricas.

Analisando a figura 5.2.25 verifica-se que, em todas as amostras, com o aumento da temperatura de medição o parâmetro R diminui (tabela 5.2.2). Este comportamento indica

que o aumento da temperatura a que se encontra a amostra conduz a um aumento na energia dos portadores de carga e consequente aumento da sua mobilidade. Esta hipótese é também suportada pela diminuição do τ_Z , com o aumento da temperatura de medição (fig. 5.2.26), indicando um aumento da capacidade das unidades dieléctricas em acompanharem o campo eléctrico ac.

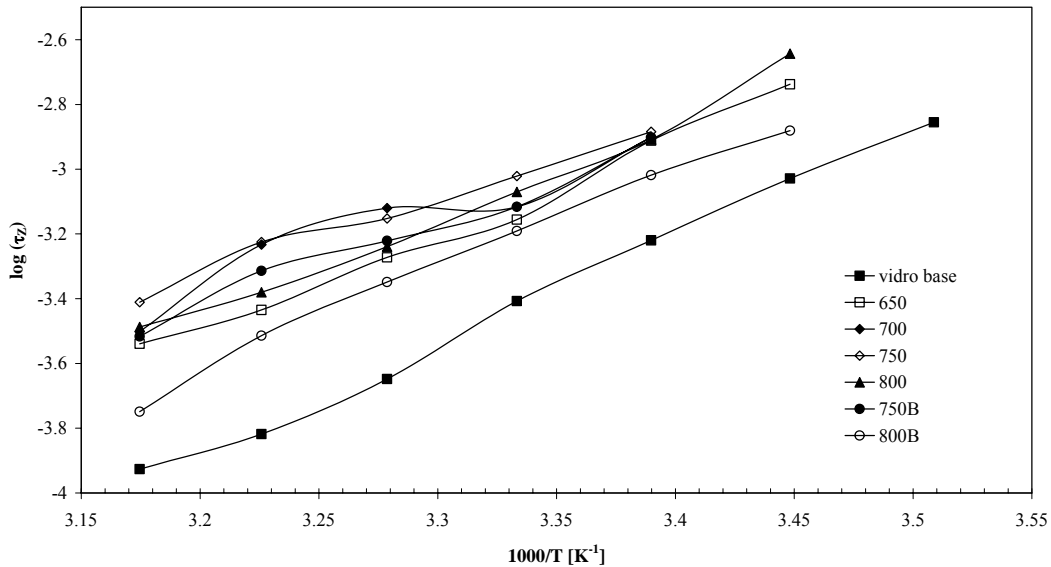


Figura 5.2.26 Dependência de τ_Z (em escala logarítmica) com $1/T$ para as várias amostras 60SiNa.

O parâmetro n , associado com o expoente de Kohlrausch (β) pela expressão $\beta=1-n$ [mac87], à temperatura ambiente (tabela 5.2.2), é, para todas as amostras, aproximadamente 0.80, mostrando uma reduzida dependência com a presença na superfície da fase cristalina de NaNbO_3 . De acordo com Guiyan e colaboradores [Li04] o parâmetro n , do elemento CPE, pode estar associado com a rugosidade dos eléctrodos ou com uma distribuição heterogénea da densidade de carga superficial o que indica que a presença, ou não, de partículas na superfície livre destas amostras 60SiNa não contribui de forma significativa para as propriedades dieléctricas das amostras, o que apoia o modelo proposto (fig. 3.2.27, secção 3.2.2.4) onde se sugere que são as características do interior das amostras que dominam o processo dieléctrico. O facto do valor do parâmetro n das amostras 750B e 800B (amostras polidas) ser semelhante ao das restantes amostras corrobora esta suposição. Ngai e colaboradores [ngai99], afirma que o parâmetro n deve

aumentar com o aumento das interações ião-ião. Consequentemente, nestas amostras as interações ião-ião são semelhantes. O parâmetro Y_0 possui unidades de $[\Omega^{-1}\text{m}^{-2}\text{s}^n]$, o que implica que o seu significado físico depende do valor do expoente n . Para $n \sim 0.80$, que é o caso destes vidros e vidros cerâmicos, o elemento CPE aproxima-se de um condensador, sendo por isso mais influenciado pelas características da matriz vítrea, ou seja da zona interna da amostra, do que pelas características dos cristais de NaNbO_3 . O condensador C_{CPE} (eq. 18, cap. 2), que de acordo com Hsu e Mansfeld [jov03] representa a melhor aproximação do elemento CPE a um condensador real, para o caso do circuito paralelo $R//\text{CPE}$. Verifica-se que, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, o valor de C_{CPE} apresenta um comportamento semelhante a ϵ' (tabela 5.2.2). Com o aumento da temperatura de medição o valor de C_{CPE} é praticamente constante.

Os resultados de TSDC (figs. 5.2.18 a 5.2.24) apresentam 2 picos de corrente nas amostras TT650, TT750 e 800B, nas restantes amostras apenas um pico é visível. Contudo, verifica-se nestas amostras que a taxa de diminuição de corrente após o pico de despolarização é baixa dando origem a um declive pouco acentuado. Este facto sugere a possível existência, de, pelo menos, um segundo pico de corrente camuflado pelo elevado valor do primeiro. A hipótese da presença de mecanismos de despolarização não observados é corroborada pelo facto do modelo teórico adoptado (cap.2) não se ajustar ao gráfico experimental. Este não ajustamento indica a presença de outros mecanismos de despolarização, o que também vem de encontro aos resultados obtidos em função da frequência onde se verificou a existência de uma distribuição de tempos de relaxação.

Os valores obtidos não permitem fazer corresponder um pico de relaxação a um determinado tipo de dipolo. Sabe-se que, nestes vidros e vidros cerâmicos, as “unidades” que podem dar origem a picos de despolarização termicamente estimulados são os iões livres, Na^+ e Nb^{5+} , as partículas e a própria rede. Assim, pensamos que a hipótese mais provável para justificar a origem dos picos observados serão os iões livres porque a matriz vítrea deverá apresentar relaxações termicamente estimuladas associadas a tempos muito elevados, não dando origem a picos de relaxação (como os detectados) mas sim a uma banda larga. As partículas, associadas a cristais de NaNbO_3 , não devem contribuir de um modo significativo para os picos de corrente visto que na amostra 800B, que não contém a película superficial, também foram detectados dois picos de corrente de despolarização semelhantes aos observados na amostra TT750.

O pico de corrente observado a mais baixa temperatura (tabela 5.2.4) apresenta uma corrente mínima para a amostra TT750. Verifica-se que esta amostra também apresenta, para este pico, a menor energia de activação, ou seja a menor energia necessária para a despolarização, o que indica que a redução de corrente deve ser atribuída à diminuição do número de iões livres na matriz.

5.3. Composição 60B₂O₃-30Na₂O-10Nb₂O₅ (%mole)

5.3.1. Preparação das amostras

A preparação do vidros desta composição seguiu o processo apresentado na secção anterior. De referir que a temperatura de fusão da mistura dos óxidos de partida (B₂O₃, Na₂O e Nb₂O₅) usada foi de 1200°C, durante 30 minutos. A figura 5.3.1 apresenta o resultado da ATD realizada ao vidro, com o objectivo de determinar as temperaturas adequadas ao processo de tratamento térmico (TT), realizado usando o processo descrito para a composição 60SiNa.

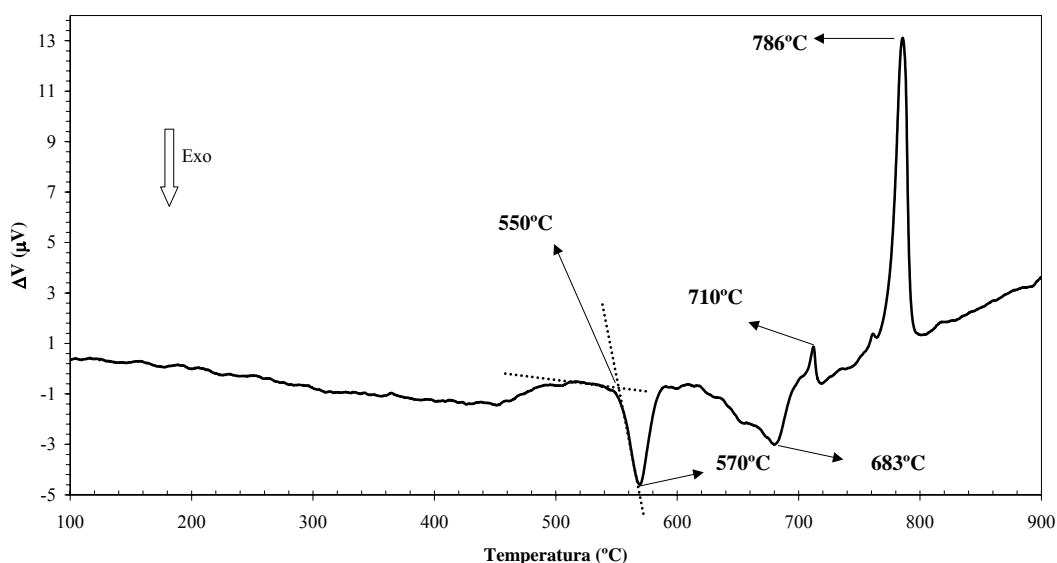


Figura 5.3.1. ATD da composição 60B₂O₃-30Na₂O-10Nb₂O₅ (%mol).

Na ATD observa-se a presença de dois efeitos exotérmicos aos 570°C e 683°C, a temperatura de transição vítrea (T_g) é aproximadamente 550°C e de dois efeitos endotérmicos a 710 e 786°C. Assim, realizaram-se TT ao vidro base a temperaturas inferiores e superiores, mas próximas dos observados fenómenos exotérmicos (tratou-se a 475, 500 e 550, 600 e 700°C).

5.3.2. Aspecto das amostras

A figura 5.3.2 mostra o aspecto das amostras tratadas a temperaturas inferiores a 600°C. As amostras tratadas a 600 e 700°C apresentam um aspecto macroscópico semelhante ao das amostras TT500 e TT550. Assim, observa-se que o vidro base,

totalmente transparente, se torna translúcido com o tratamento a 475°C e totalmente opaco quando tratado a temperaturas superiores (500, 550, 600 e 700°C). Esta opacificação não é, como no caso da composição 60SiNa (secção 5.3), apenas superficial.



Figura 5.3.2. Fotografias do vidro base, e das amostras tratadas a 475, 500 e 550°C (menor divisão da escala = 1mm) de composição 60BNa.

5.3.3. DRX, Raman e MEV

A figura 5.3.3 mostra o difractograma de DRX das amostras de composição 60BNa. Estes mostram que, com os TT às temperaturas de 500°C e 550°C, todos os picos de difracção característicos da fase de NaNbO_3 estão presentes. Em nenhuma destas amostras foi detectada uma segunda fase. No espectro da amostra TT475, que é semelhante ao da amostra do vidro base, não é visível a presença de quaisquer picos de difracção de raios-X. Para temperaturas de tratamento térmico superiores a 550°C verifica-se a formação das fases de Nb_2O_5 e $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

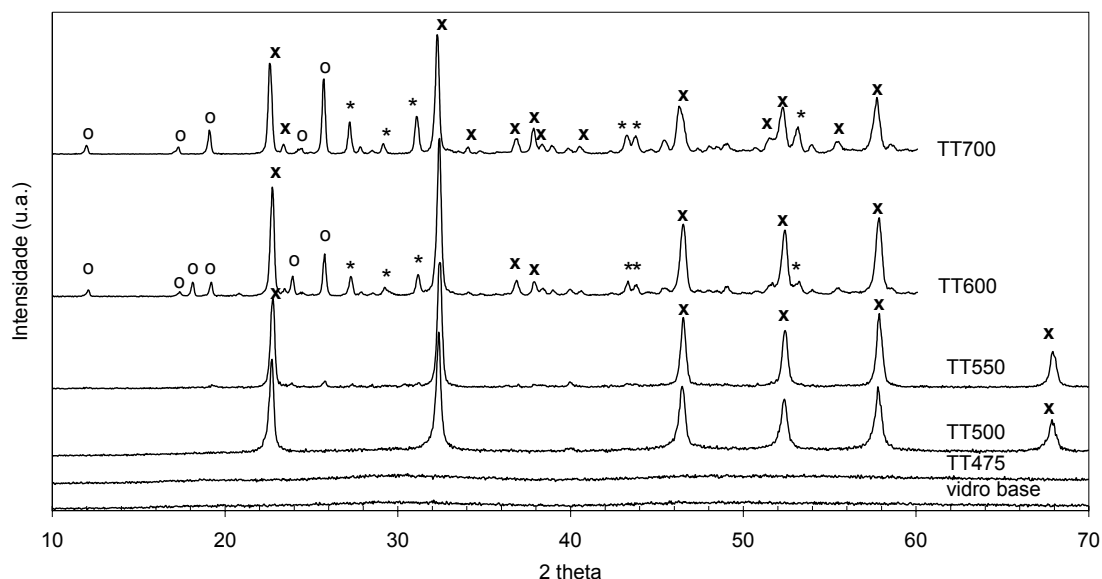


Figura 5.3.3. Difractogramas de DRX do vidro base 60BNa e das amostras tratadas a 475, 500, 550, 600 e 700°C (x NaNbO_3 ; o Nb_2O_5 ; * $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$).

Na figura 5.3.4 encontra-se o espectro de Raman de todas as amostras tratadas a temperaturas inferiores a 600°C. Observa-se a existência de uma banda entre 885-900 cm^{-1} , em todas as amostras. Na amostra TT500 aparecem as bandas a 885, 780, 620 e 250 cm^{-1} e com o tratamento a 550°C novas bandas são detectadas (450, 280, 210, 144 e 123 cm^{-1}).

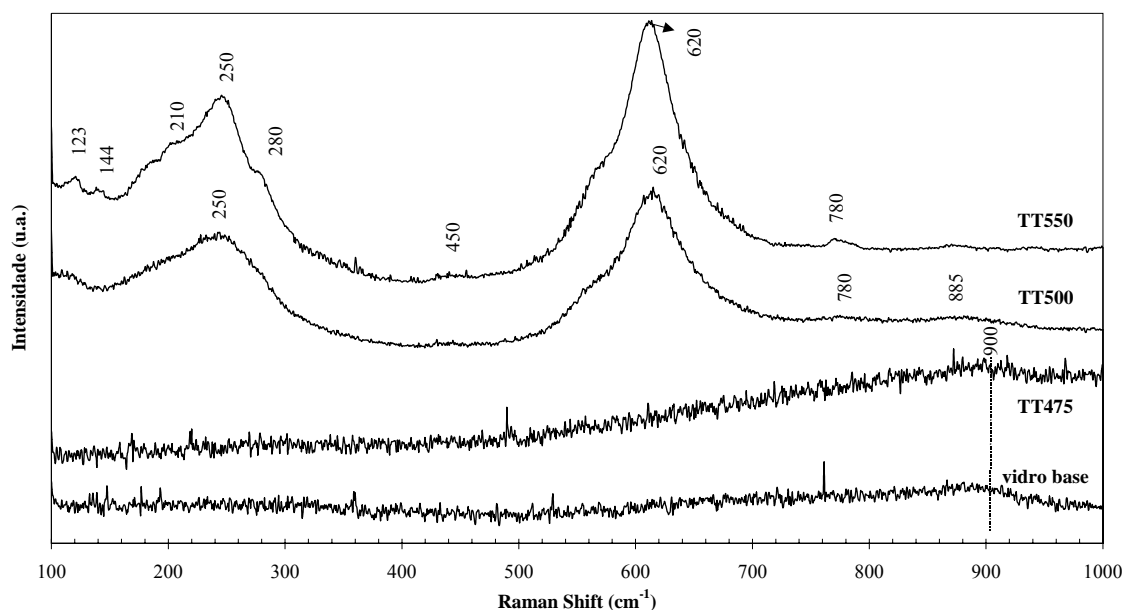


Figura 5.3.4. Espectro de Raman das amostras 60BNa: vidro base; TT475; TT500 e TT550.

As figuras seguintes (5.3.5) apresentam as micrografias de superfície e de fractura das amostras tratadas termicamente.

Das micrografias obtidas verificou-se que a amostra TT475 apresenta, quer na superfície livre quer na de fractura, partículas com um tamanho máximo de 600 nm. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico para 500°C, o número de partículas aumenta. Na amostra TT500 as partículas apresentam um tamanho de ~300nm. A superfície da amostra TT550 apresenta dois tipos de partículas que diferem, essencialmente, no tamanho e número. As partículas de ~3 μm apresentam um número inferior às de tamanho ~100nm. Estas últimas também foram observadas no interior da amostra. A análise de EDS a estas partículas, de diferente tamanho, não revelou diferenças significativas.

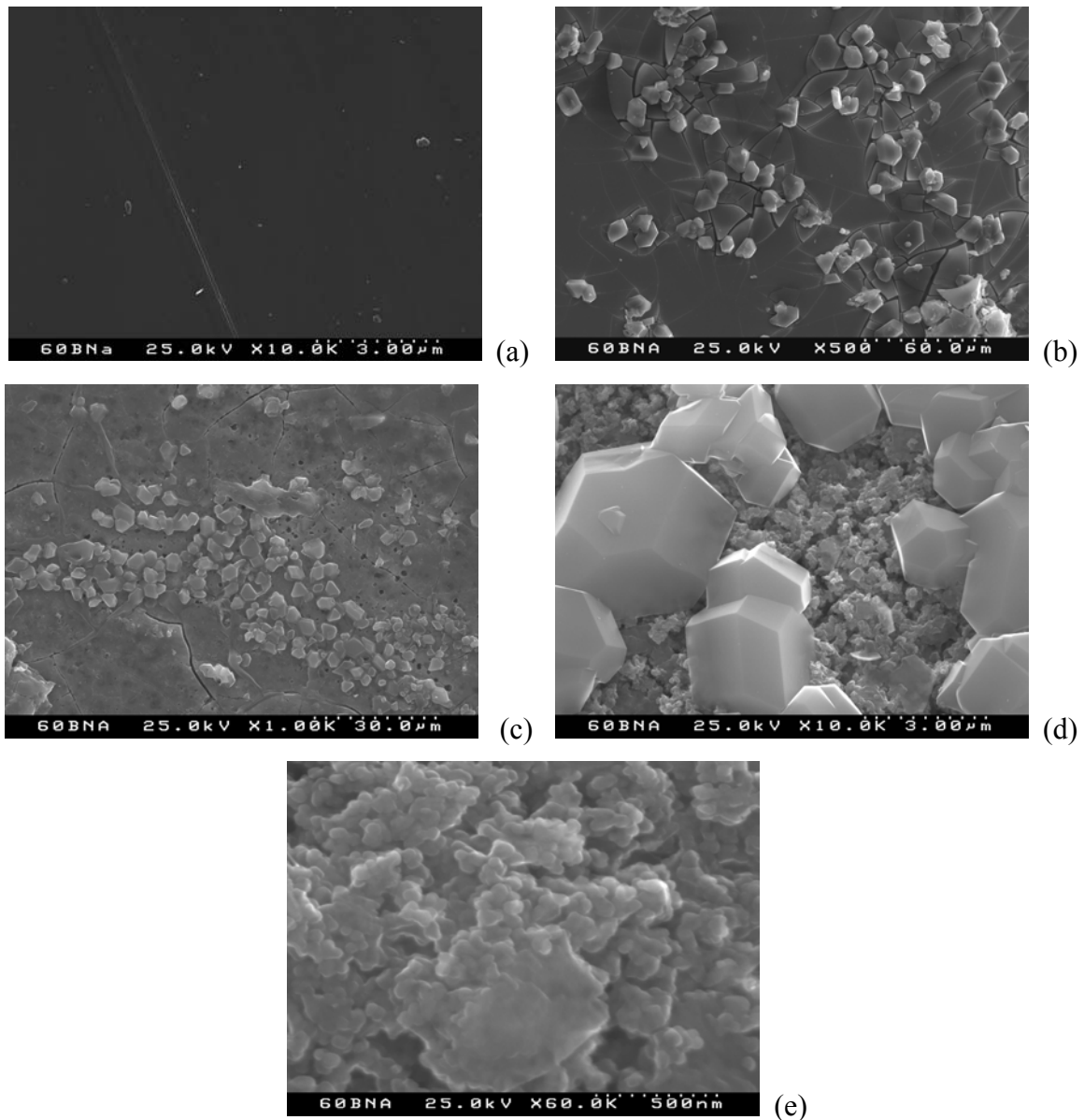


Figura 5.3.5. Micrográficas electrónicas de varrimento das amostras 60BNa: a- vidro base; b – TT475; c.- TT500; d – TT550; e – TT550 fractura.

5.3.4. Medidas eléctricas e dieléctricas

A dependência da condutividade dc (σ_{dc}) com a temperatura encontra-se na figura 5.3.6. Em todas as amostras verifica-se um aumento da σ_{dc} , com o aumento da temperatura de medição. A σ_{dc} , a 300K (tabela 5.3.1), do vidro base é semelhante à da amostra TT475. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico para 500°C a σ_{dc} diminui. A amostra TT550 apresenta uma σ_{dc} semelhante à da amostra TT500.

Da análise das figura 5.3.6 estimou-se o valor da energia de activação ($E_{a(dc)}$) e os resultados obtidos encontram-se na tabela 5.3.1. Verifica-se que a $E_{a(dc)}$ é máxima para o vidro base. Contudo, a amostra TT475 apresenta uma $E_{a(dc)}$ semelhante. As amostras TT500 e TT550 apresentam valores de $E_{a(dc)}$ próximos, mas inferiores, aos obtidos para as restantes amostras.

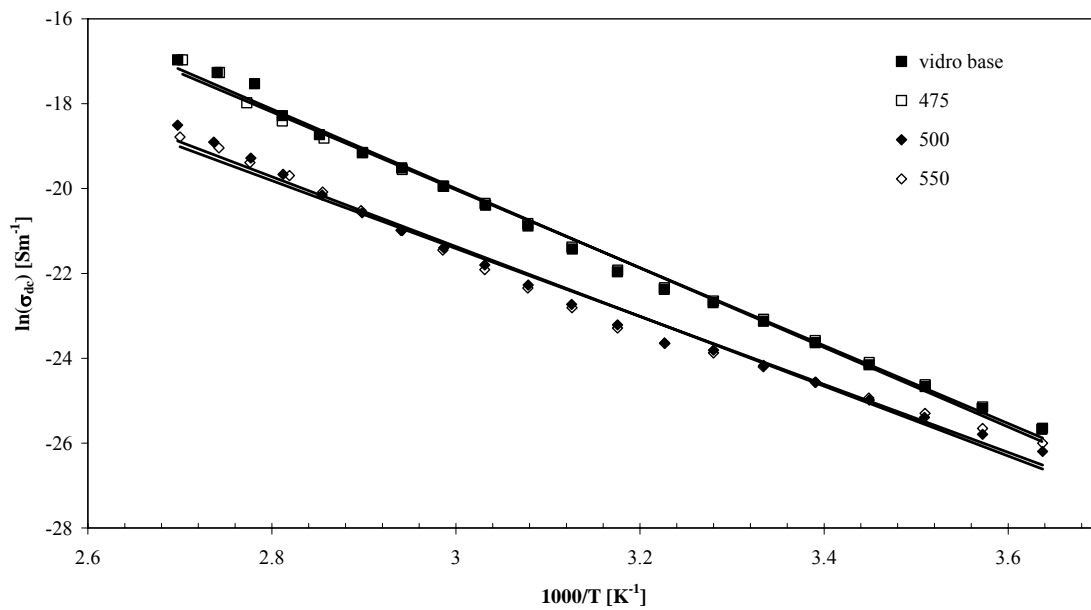


Figura 5.3.6 $\ln(\sigma_{dc})$ em função de $1/T$ das amostras 60BNa: vidro-base, TT475, TT500 e TT550.

A condutividade ac (σ_{ac}), a 300K e 1kHz, é semelhante nas amostras vidro base e TT475, aumentando com o aumento da temperatura de tratamento térmico (tabela 5.3.1). As energias de activação ac ($E_{a(ac)}$), calculadas com base na dependência da σ_{ac} com a temperatura (fig. 5.3.7), conforme descrito na secção 2.3.2, do vidro base e da amostra TT475 são semelhantes, diminuindo para a amostra TT500, que apresenta um valor próximo do obtido para a amostra TT550.

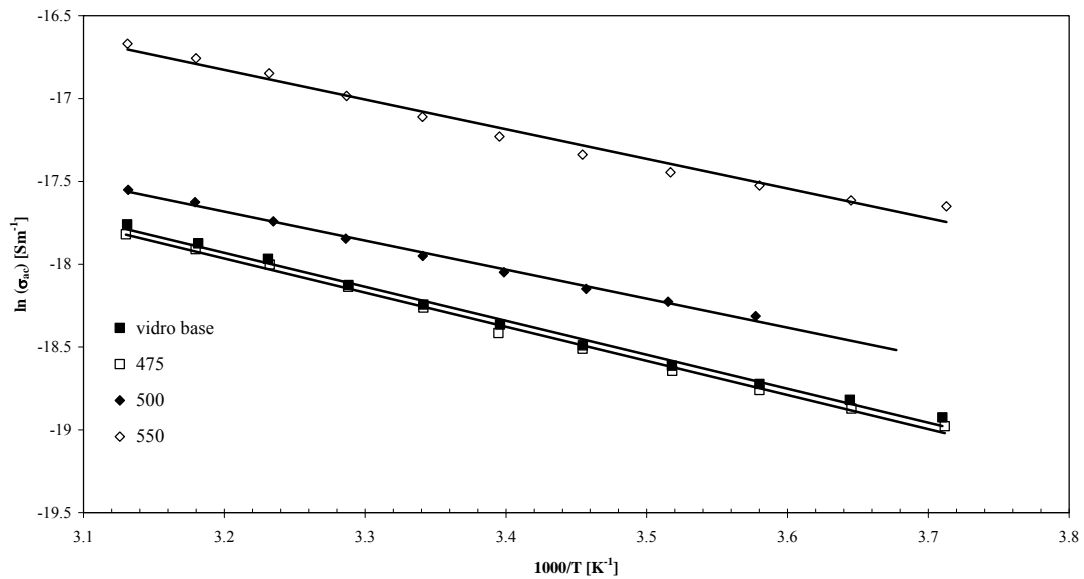


Figura 5.3.7 $\ln(\sigma_{ac})$ em função de $1/T$ para as amostras 60BNa: vidro-base, TT475, TT500 e TT550.

Tabela 5.3.1 Condutividade dc (σ_{dc}), a 300K, energia de activação dc ($E_{a(dc)}$), condutividade ac (σ_{ac}), a 300K e 1kHz, e energia de activação ac ($E_{a(ac)}$).

Amostra	σ_{dc} ($\times 10^{-11}$) [Sm^{-1}]	$E_{a(dc)}$ [kJ/mol]	σ_{ac} ($\times 10^{-8}$) [Sm^{-1}]	$E_{a(ac)}$ [kJ/mol]
Vidro-base	$9,03 \pm 0,15$	$77,90 \pm 1,33$	$1,19 \pm 0,05$	$17,06 \pm 0,44$
475	$9,44 \pm 0,17$	$76,27 \pm 1,17$	$1,17 \pm 0,07$	$17,12 \pm 0,37$
500	$3,20 \pm 0,06$	$68,42 \pm 1,69$	$1,60 \pm 0,07$	$14,56 \pm 0,37$
550	$3,08 \pm 0,05$	$66,53 \pm 1,91$	$3,71 \pm 0,12$	$14,91 \pm 0,68$

As figuras 5.3.8 a 5.3.11 mostram a dependência de Z'' com a frequência, em escala logarítmica, para todas as amostras e a várias temperaturas de medição. Observa-se que, em todas as amostras o valor de Z'' diminui com o aumento da frequência e, na gama de temperaturas de medição os espectros indicam uma independência de Z'' com a temperatura. Nenhum fenómeno de relaxação foi observado na gama de temperaturas e frequência usadas e para os formalismos Z^* , Y^* , ϵ^* e M^* [jon83; mac87].

A dependência de Z'' , em escala logarítmica, com a frequência, também em escala logarítmica, é linear. Este comportamento, ajustado pelo modelo Curie-Von Schweidler

($Z'' = k.f^{-n}$, secção 3.2.3.3 [jon83;cos95]) deu origem aos valores de k e n da tabela 5.3.2. Observa-se que, em todas as amostras, o valor de k diminui com o aumento da temperatura de medição, e que o valor do parâmetro n é, aproximadamente, 1 para todas as amostras e temperaturas. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico o valor de k diminui.

Para frequências de medição inferiores a 100 Hz observa-se uma dispersão nos valores de Z'' , o que pode ser associado à sensibilidade do aparelho de medição.

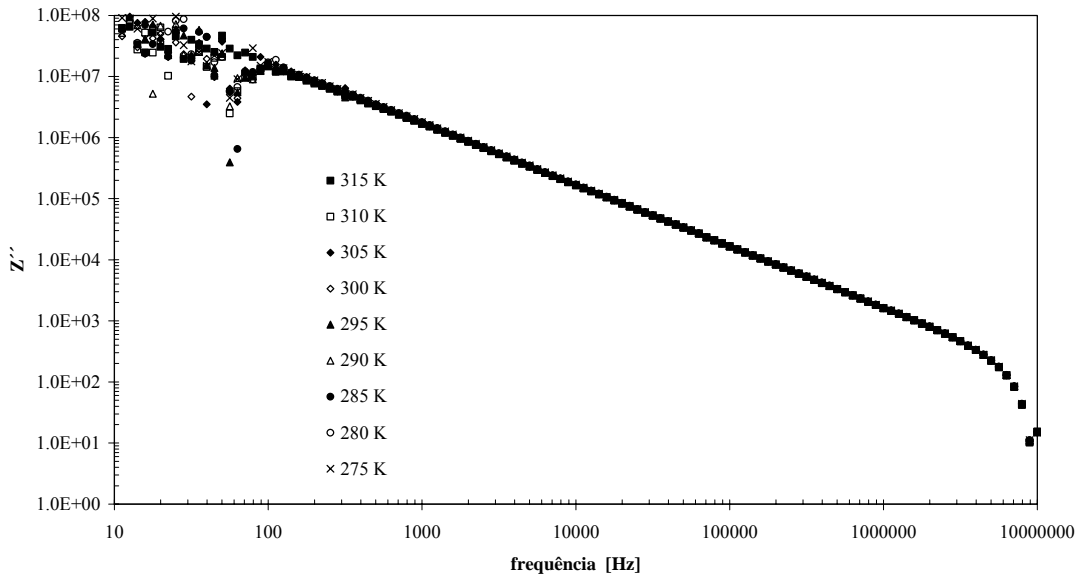


Figura 5.3.8 Z'' em função da frequência (escalas logarítmicas) para a amostra 60BNa - vidro base, a várias temperaturas.

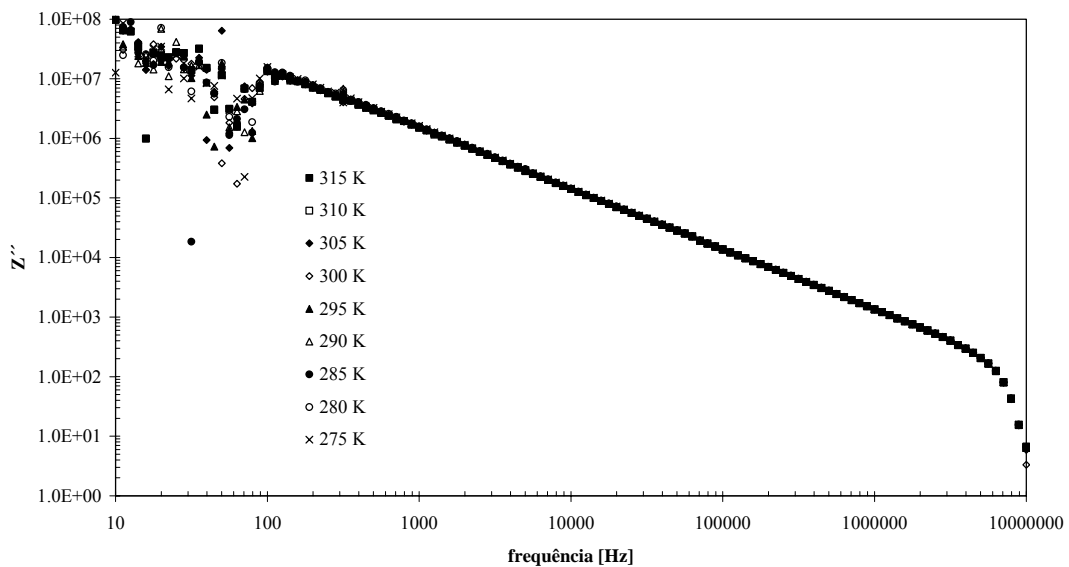


Figura 5.3.9 Z'' em função da frequência (escalas logarítmicas) para a amostra 60BNa, tratada a 475°C, a várias temperaturas.

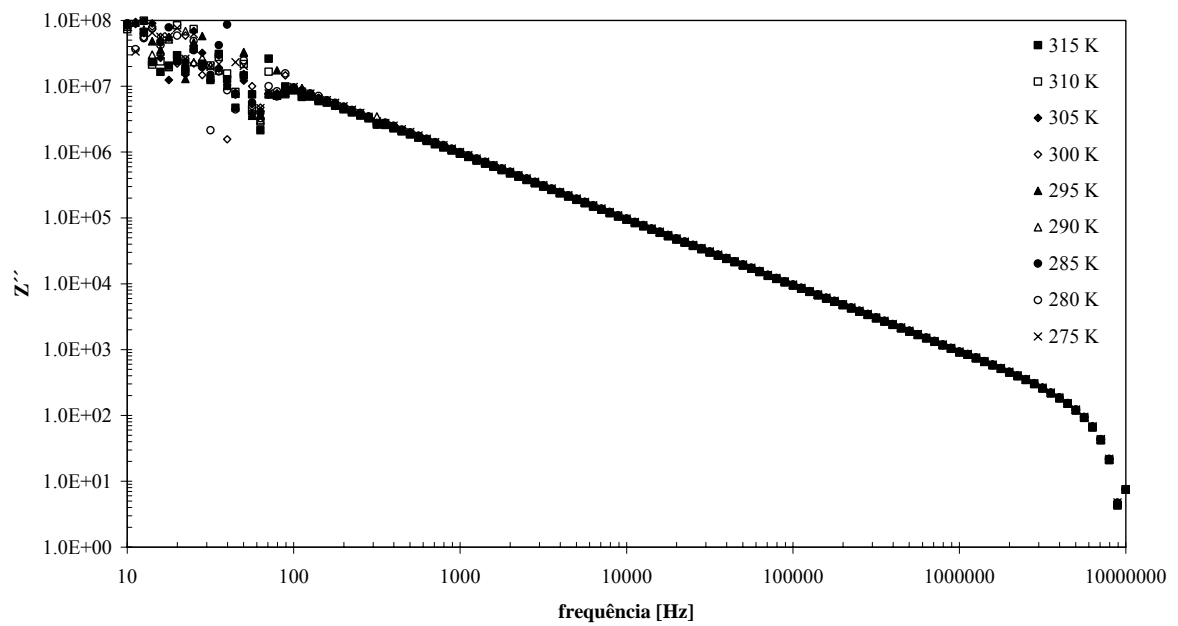


Figura 5.3.10 Z'' em função da frequência (escalas logarítmicas) para a amostra 60BNa, tratada a 500°C, a várias temperaturas.

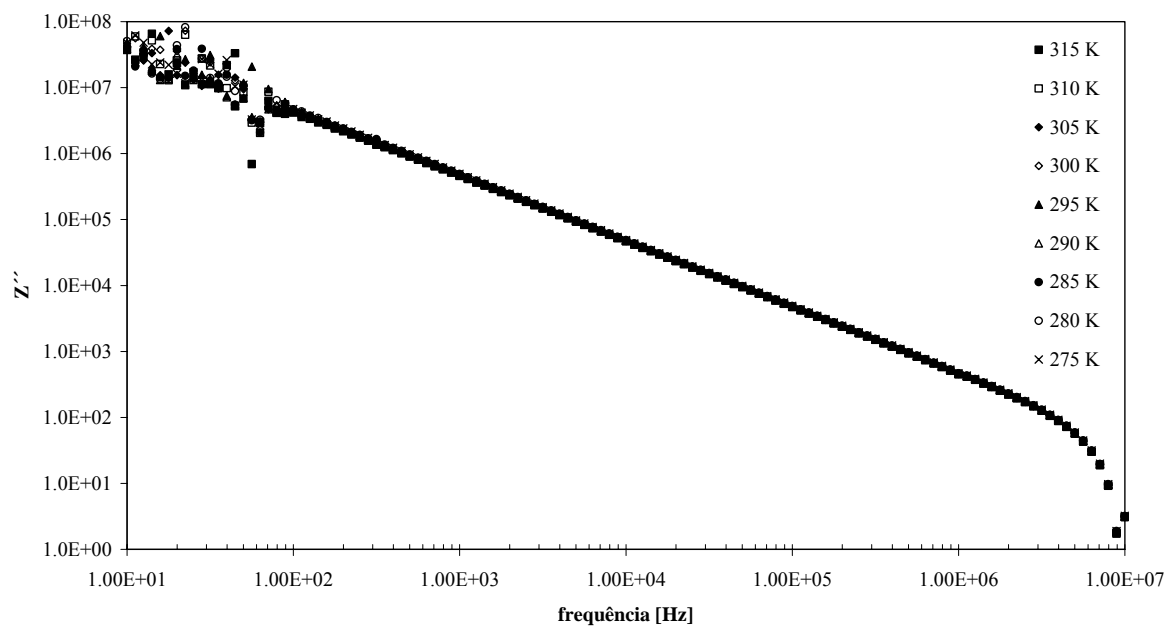


Figura 5.3.11 Z'' em função da frequência (escalas logarítmicas) para a amostra 60BNa, tratada a 550, a várias temperaturas

Tabela 5.3.2 Parâmetro do modelo Curie-Von Schweidler (k; n) para as amostras do vidro base e tratadas a 475, 500 e 550°C a várias temperaturas de medição.

Temper. [K]	Vidro base		TT475		TT500		TT550	
	k (x10 ⁹)	n	k (x10 ⁹)	n	k (x10 ⁹)	n	k (x10 ⁸)	n
315	1,735	1,005	1,653	1,015	0,952	1,001	4,579	0,998
310	1,761	1,006	1,653	1,015	0,970	1,002	4,653	0,999
305	1,786	1,007	1,678	1,016	0,983	1,003	4,730	1,000
300	1,802	1,008	1,674	1,016	0,998	1,004	4,775	1,000
295	1,837	1,008	1,718	1,018	1,012	1,005	4,834	1,001
290	1,853	1,009	1,714	1,018	1,021	1,005	4,880	1,001
285	1,874	1,010	1,765	1,020	1,032	1,006	4,928	1,002
280	1,896	1,010	1,737	1,019	1,042	1,006	4,959	1,002
275	1,906	1,000	1,777	1,020	1,049	1,006	4,993	1,002

Na figura 5.3.12 apresenta-se a dependência, com a temperatura de medição, da constante dielétrica (ϵ') medida a 1kHz. Em todas as amostras o valor de ϵ' não aumenta significativamente com o aumento da temperatura de medição. Contudo, com o aumento da temperatura de tratamento térmico o valor de ϵ' aumenta significativamente. De salientar que a amostra TT550 apresenta um ϵ' , praticamente, duas vezes superior ao da amostra TT500. O factor perda dielétrica, $\tan \delta$, para as várias temperaturas de medição mostra flutuações, variando entre 0,002 e 0,05, com a temperatura de medição.

A tabela 5.3.2 contém os valores da permitividade dielétrica e das perdas dielétricas, com as respectivas incertezas, à temperatura ambiente (300K) e a 1kHz.

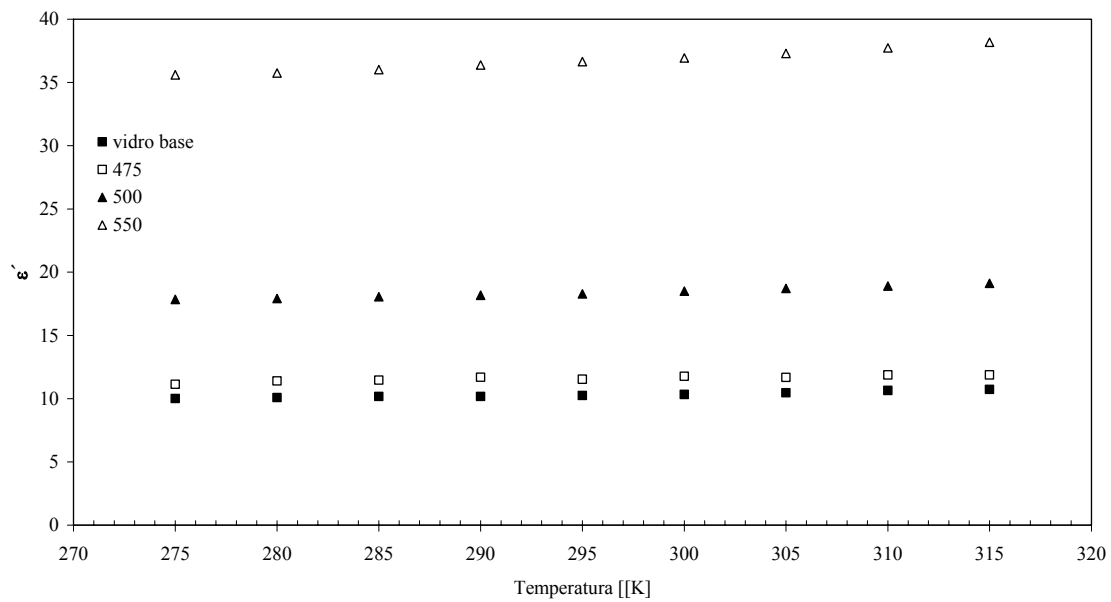


Figura 5.3.12 ϵ' em função da temperatura de medição para todas as amostras 60BNa.

Tabela 5.3.2 Parte real (ϵ') e imaginária (ϵ'') da permitividade dielétrica (ϵ^*) e as perdas dielétricas ($\tan\delta$), medidas a 1kHz e a 300K com a respectiva incerteza.

Amostra	ϵ'	ϵ''	$\tan\delta$ (x 10^{-3})
<i>Vidro-base</i>	10.34 ± 0.43	0.15 ± 0.01	14.21 ± 0.84
<i>475</i>	11.77 ± 0.66	0.052 ± 0.003	4.46 ± 0.35
<i>500</i>	18.49 ± 0.77	0.13 ± 0.01	7.11 ± 0.41
<i>550</i>	36.94 ± 1.53	0.78 ± 0.03	21.06 ± 1.23

Nas figuras 5.3.13 a 5.3.16 encontram-se os espectros de TSDC das amostras vidro base, TT475, TT500 e TT550, respectivamente. Todas as amostras foram polarizadas à temperatura de 350K, durante 10 minutos, com um campo eléctrico de amplitude igual a 100 kV/m. Em todos os espectros apresenta-se um ajuste teórico, com base no modelo descrito na secção 2.3.3.

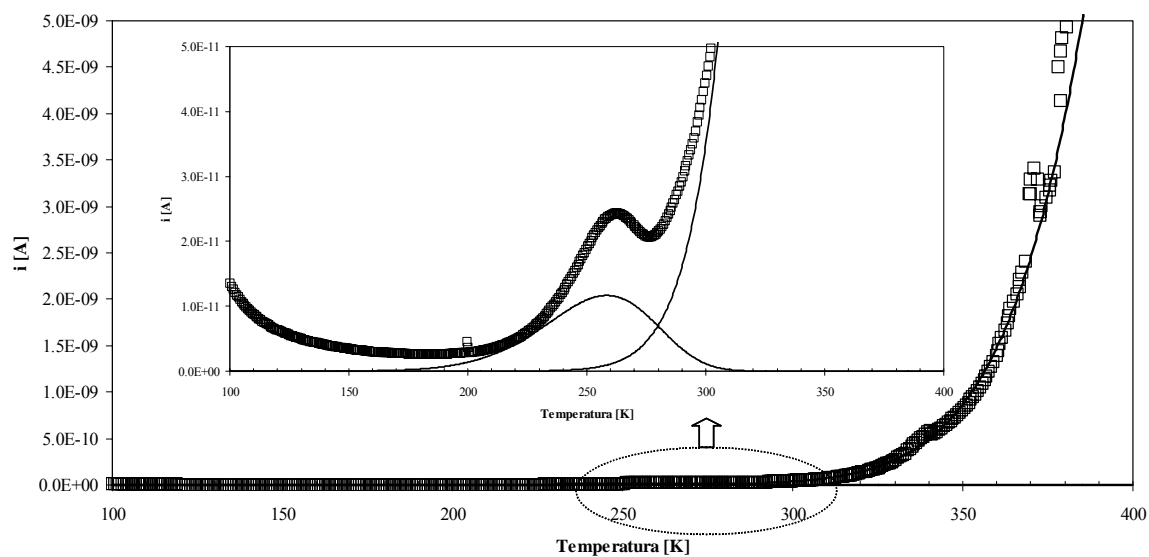


Figura 5.3.13 Espectro de TSDC da amostra 60BNa - vidro base.

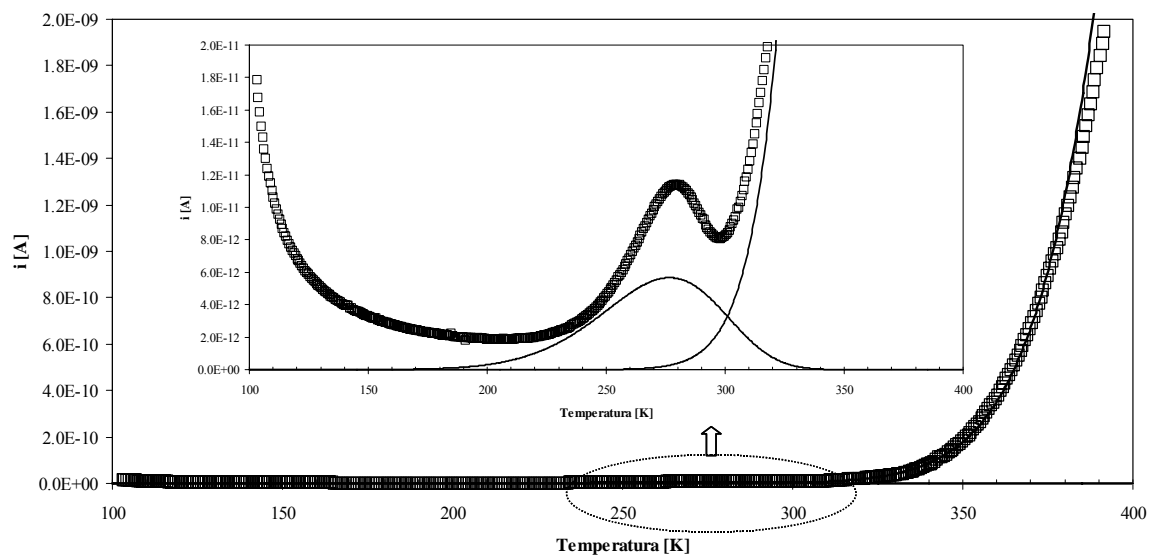


Figura 5.3.14 Espectro de TSDC da amostra 60BNa, tratada a 475°C.

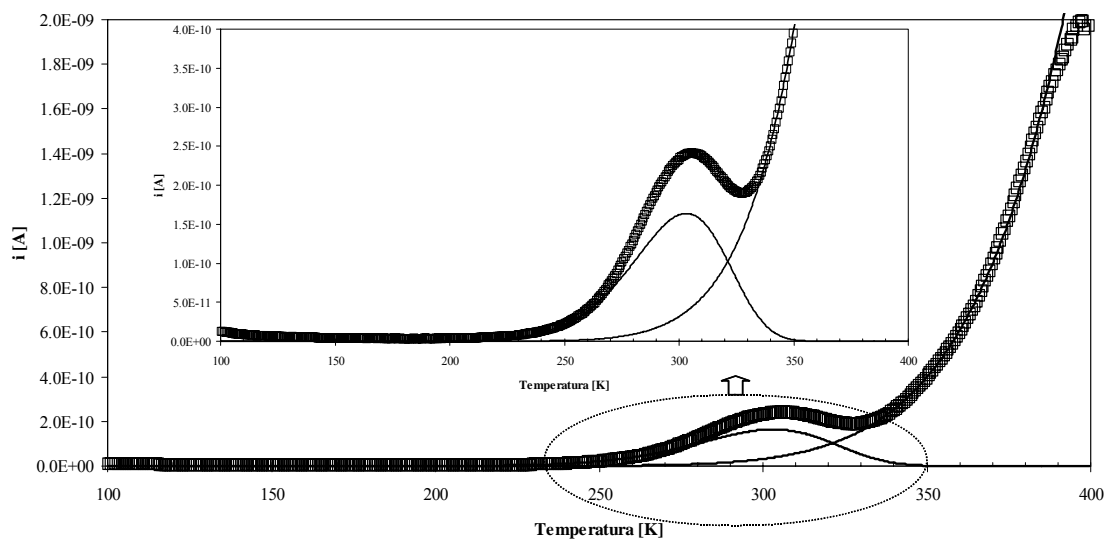


Figura 5.3.15 Espectro de TSDC da amostra 60BNa, tratada a 500°C.

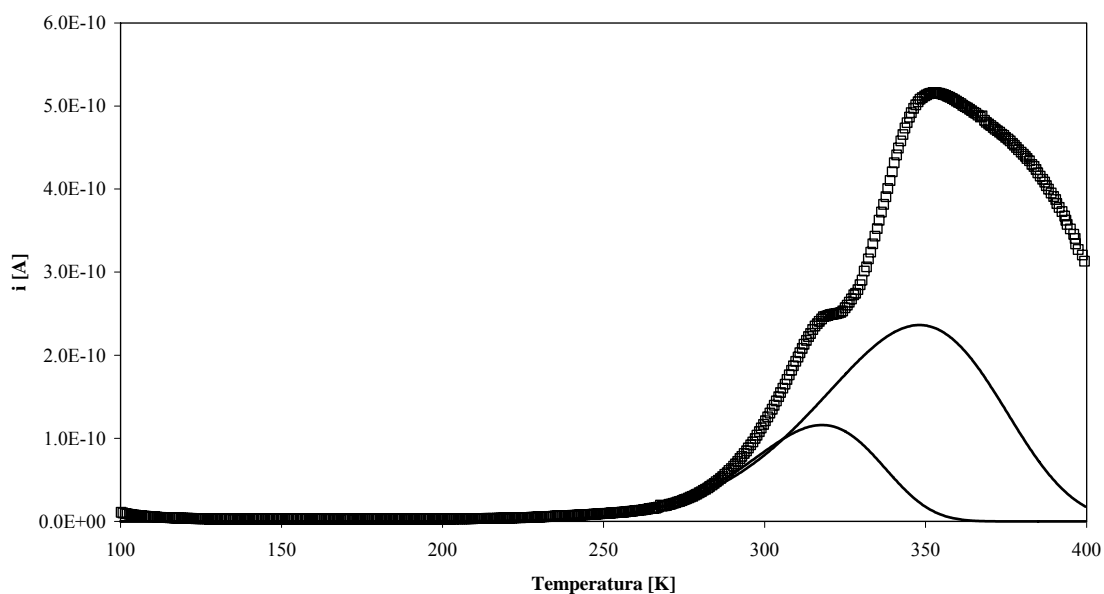


Figura 5.3.16 Espectro de TSDC da amostra 60BNa, tratada a 550°C.

Em todas as amostras foi observado a presença de um pico de corrente de despolarização termicamente estimulada, com exceção da amostra TT550 onde se observam dois picos. As características dos picos de despolarização encontram-se nas tabelas 5.3.3 e 5.3.4.

Em todas as amostras, a temperatura do pico de despolarização (T_{P1}) aumenta com o aumento da temperatura de tratamento térmico (tabela 5.3.3). Verifica-se que a energia de activação associada a este processo também aumenta com o aumento da temperatura de tratamento térmico.

Na amostra TT550 a energia de activação, associada ao segundo pico de corrente (P_2), é menor que a associada ao pico de menor temperatura (tabela 5.3.4).

Verifica-se que o tempo de relaxação (τ – secção 2.3.3) associado ao pico de corrente de baixa temperatura aumenta do vidro base para a amostra TT475. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico o valor de τ diminui (tabela 5.3.3).

Com o aumento da temperatura de medição, e após os picos de corrente de despolarização, observa-se em todas as amostras, com a excepção da amostra TT550, um aumento da corrente e cujo comportamento pode ser ajustado usando uma equação de Arrhenius (eq. 37, cap. 2). Deste ajuste resulta uma energia de activação (tabela 5.3.5) que se apresenta superior à energia de activação característica dos picos de corrente de despolarização.

Tabela 5.3.3 Temperatura de pico (T_p), corrente de pico ($i_{(T_p)}$), energia de activação (E_a), parâmetro pré exponencial (τ_0) e o respectivo tempo de relaxação (τ), calculado na temperatura do pico de baixas temperaturas (P_1).

Amostra	T_{P1} [K]	$i(T_{P1}) \times 10^{-11}$ [A]	E_a [kJ/mol]	$\tau_0 (P1) (x10^2)$ [s]	$\tau (P1) (x10^3)$ [s]
<i>as-prep</i>	262,3	2,43	$21,68 \pm 0,14$	$14,65 \pm 0,16$	3,96
<i>475</i>	281,0	1,14	$22,46 \pm 0,09$	$16,77 \pm 0,18$	4,39
<i>500</i>	305,8	24,11	$34,17 \pm 0,19$	$8,91 \pm 0,09$	3,41
<i>550</i>	320,3	24,87	$38,86 \pm 0,47$	$7,65 \pm 0,08$	3,29

Tabela 5.3.4 Temperatura de pico (T_p), corrente de pico ($i_{(T_p)}$), energia de activação (E_a), parâmetro pré exponencial (τ_0) e o respectivo tempo de relaxação (τ), calculado na temperatura onde ocorre o pico de altas temperaturas (P_2).

Amostra	T_{P2} [K]	$i(T_{P2}) \times 10^{-10}$ [A]	E_a [kJ/mol]	$\tau_0 (P2) (x10^3)$ [s]	$\tau (P2) (x10^3)$ [s]
<i>Vidro base</i>	--	--	--	--	--
475	--	--	--	--	--
500	--	--	--	--	--
550	352,3	5,16	$33,12 \pm 0,59$	$1,51 \pm 0,01$	4,67

Tabela 5.3.5 Parâmetros da equação de Arrhenius de ajuste à zona de medição de altas temperaturas. $\ln(A)$ representa o logaritmo do factor pré exponencial e E_a a energia de activação.

Amostra	$\ln(A)$ [A]	E_a [kJ/mol]
<i>Vidro base</i>	$-1,26 \pm 0,20$	$56,02 \pm 0,57$
475	$2,04 \pm 0,12$	$71,28 \pm 0,36$
500	$-6,44 \pm 0,05$	$44,24 \pm 0,16$
550	--	--

5.3.5. Discussão dos resultados

O vidro de composição molar $60B_2O_3-30Na_2O-10Nb_2O_5$ tratado a temperaturas superiores a $500^\circ C$ dá origem a um vidro-cerâmico, de cor branca (fig. 5.3.2), com a fase cristalina de $NaNbO_3$ (fig. 5.3.3). Para tratamentos superiores a $600^\circ C$ ocorre, também, a formação das fases de Nb_2O_5 e de $Na_2B_4O_7$. Ao contrário do que ocorre na composição $60SiNa$, o uso de borato favorece a cristalização em volume. Pensamos que a razão para que este fenómeno é a diferente estrutura das duas matrizes. Nos vidros de borato puro os iões boro apresentam-se com coordenação triangular e, ao contrário do que ocorre nos vidros de SiO_2 , a adição de modificadores de rede (R_2O) traduz-se, numa fase inicial, a um fortalecimento reticular, isto é a um aumento do número de ligações cruzadas, até um valor máximo que ocorre para uma concentração de $R_2O \sim 30\%$ mole. A esta concentração de

R₂O o vidro borato apresenta o valor máximo de iões boro coordenados tetraedricamente. Com o progressivo aumento de R₂O a quantidade destas unidades diminui e para concentrações superiores a 70% mole apenas existem iões boro coordenados triangularmente [nav91; brow04].

Analisando os resultados da espectroscopia de Raman das amostras do vidro base e tratada a 475°C (fig. 5.3.4) observa-se a presença de um larga banda aos 900cm⁻¹, que se desloca para menores números de onda, com o aumento da temperatura de tratamento para 500°C (885cm⁻¹), diminuindo também de intensidade. Esta banda, que segundo Cardinal [car97] é devida a vibrações de octaedros de NbO₆ isolados na rede vítrea, não é, claramente, detectada na amostra tratada a 550°C. A diminuição da intensidade desta banda com o aumento da temperatura de tratamento térmico pode ser relacionada com a diminuição do número de octaedros de NbO₆ livres, devido à formação das partículas de NaNbO₃. A detecção na amostra tratada a 550°C, da banda aos 620 cm⁻¹, atribuída a vibrações de octaedros de NbO₆ ligados entre si através de pontes de oxigénio (Nb-O-Nb) [Lip03] reflecte a presença da fase de NaNbO₃. As bandas a 450, 280, 250 e 210 cm⁻¹ devem-se às vibrações de octaedros de NbO₆, associados à fase cristalina de NaNbO₃. As vibrações a 194 e 123cm⁻¹ são atribuídas a vibrações de NbO₆, na fase ortorrômbica [jua99]. De salientar que nas amostras cuja matriz vítrea é SiO₂ (secção 3.5.2.2) também foram detectadas estas bandas (fig. 5.2.4). Nas amostras tratadas termicamente a 500 e 550°C, a presença da banda centrada aos 780 cm⁻¹, revela a existência, na rede vítrea, de unidades tetraborato [man03]. Assim a presença na rede vítrea da composição 60BNa de iões boro coordenados de forma triangulares e tetraédricas deve favorecer a cristalização em volume.

A σ_{dc} aumenta com o aumento da temperatura de medição (fig. 5.3.6), sugerindo que, o aumento da temperatura induz um aumento na mobilidade dos portadores de carga. A diminuição da σ_{dc} , com o aumento da temperatura de tratamento térmico (tabela 5.3.1), deve ser relacionada com a diminuição do número de portadores de carga visto que a $E_{a(dc)}$ (Tabela 5.3.1), associada com a altura das barreiras de potencial que os portadores de carga tem de superar, diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Nestes vidros, os portadores de carga são os iões livres na rede (Na⁺ e Nb⁵⁺) que, ao participarem na formação da fase cristalina de NaNbO₃, deixam de estar disponíveis para contribuir para o aumento da condutividade. Por outro lado, o aumento da razão volúmica entre a fase

cristalina de NaNbO_3 (NaNbO_3 apresenta, segundo Molak [molak05], uma condutividade eléctrica de $\sim 10^{-7}$ S/m, aos 300K) e a matriz vítrea deduzido da análise dos resultados de DRX e MEV, indica que o número de iões livres é o factor preponderante na condutividade eléctrica destes vidros cerâmicos. Verifica-se, para uma mesma amostra, que o valor da $E_{a(ac)}$ é menor que o valor de $E_{a(dc)}$ (Tabela 5.3.1), o que mostra que os iões têm de superar diferentes barreiras de potencial quando relaxam (processo ac) ou quando participam em processos de longo alcance (processo dc) [molak05]. Os valores de σ_{ac} registados à temperatura ambiente (Tabela 5.3.1), são semelhantes aos obtidos por Singh e colaboradores [sin88] em pastilhas cerâmicas de NaNbO_3 sinterizadas ($< 10^{-8}$ S/m), indicando que o aumento da condutividade ac se deve ao aumento da razão volúmica dos cristais de NaNbO_3 inseridos na matriz vítrea. Por outro lado, a diminuição da $E_{a(ac)}$ (tabela 5.3.1), com o aumento da temperatura de tratamento térmico, mostra uma diminuição na altura das barreiras de potencial e conseqüentemente um aumento na mobilidade das unidades eléctricas. A atribuição do aumento de σ_{ac} (fig. 5.3.7) ao aumento do número de cristais de NaNbO_3 inseridos na matriz vítrea está de acordo com os resultados obtidos para o sistema 60SiNa. Na composição 60SiNa, pelo facto da cristalização ser apenas superficial, o aumento da temperatura de tratamento induz uma diminuição da σ_{ac} (fig. 5.2.9) devido à inexistência de partículas de NaNbO_3 na zona interna e à diminuição do número de portadores de carga também nessa zona que, de acordo com o modelo proposto (secção 5.5.1), é a que define as características eléctricas.

Singh [sin88] apresenta, no caso das pastilhas cerâmicas de NaNbO_3 sinterizadas, valores de constante dieléctrica (ϵ') de ~ 20 , a 1kHz e 35°C, valor muito inferior ao de 600, medido em monocristais de NaNbO_3 [mat51; cut98]. A razão para esta diferença de valores poderá ser a existência, quer nos vidros quer nos cerâmicos, de cristais com diferentes orientações dipolares, o que diminui a polarização. Nos vidros desta composição (60BNa), o aumento da temperatura de tratamento térmico induz um aumento de ϵ' (Tabela 5.3.2) que deve estar apenas relacionado com o aumento da quantidade volúmica de cristais de NaNbO_3 , presentes na matriz vítrea. Os valores obtidos (entre 10 e 36, Tabela 5.3.2) também não são comparáveis com o dos monocristais (~ 600), indicando um crescimento aleatório dos cristais na matriz vítrea. Verifica-se que a dependência de ϵ' com a temperatura de medição é, em todas as amostras, praticamente constante (fig. 5.3.12). Este facto mostra que, na gama de temperaturas usada, não existem alterações estruturais do

NaNbO₃, o qual permanece antiferroelétrico. De salientar as perdas dielétricas ($\tan \delta$) inferiores a 0.05 (fig. 5.3.13), valor próximo do apresentado por Singh (~0.01), para o NaNbO₃ cerâmico.

Os resultados dielétricos apresentados nas figuras 5.3.8 a 5.3.11 não revelam a presença de mecanismos de relaxação dielétrica, na gama de frequências e temperaturas usadas e usando vários modelos de representação (ϵ^* , Y^* ou M^* [jon83; mac87]). O ajuste dos dados experimentais ao modelo Curie-Von Schweidler [jon83; cos95] corrobora a inexistência de relaxações dielétricas nesta gama de frequência. Dos resultados do ajuste (tabela 5.3.2) salienta-se o facto de o parâmetro n ser próximo de 1, para todas as amostras, e de se manter praticamente constante com a variação da temperatura de medição o que, segundo Jonsher [jon83], indica que as unidades eléctricas responsáveis por este comportamento são as mesmas em todas as amostras. O facto dos resultados das medidas de TSDC revelarem a presença de mecanismos de despolarização indicam a probabilidade da existência de mecanismos de relaxação dielétrica a baixas frequências. Neste caso particular os 100 Hz representam, para este vidros, a frequência máxima a partir da qual, devido à polarização interfacial amostra-eléctrodo e à diminuição da sensibilidade do aparelho de medição, se começa a observar uma dispersão nos valores medidos. As figuras 5.3.7 a 5.3.10 apresentam, na região de alta frequência (> 1 MHz), uma diminuição de Z'' , o que sugere a possibilidade da presença de fenómenos de relaxação na região de elevadas frequências. De salientar que os 30 MHz são o limite máximo do aparelho de medição usado.

Os resultados de TSDC revelaram a presença, na amostra TT550, de 2 picos de corrente de despolarização (P_1 e P_2) e nas restantes amostras apenas o pico a baixa temperatura (<320K) (Tabela 5.3.14). O primeiro pico de TSDC (P_1) é atribuído a movimentos localizados dos iões livres, dentro do vazios estruturais em que se encontram, cuja carga é compensada pelos iões oxigénios não-ponte (NBO) [aga81]. Com o aumento da temperatura de tratamento térmico verifica-se um aumento da temperatura do pico de corrente de despolarização (T_{P1} - Tabela 5.3.3), o que indica um aumento na dificuldade da relaxação das unidades dipolares, associadas a este processo de polarização.

A presença de um segundo pico de corrente de despolarização termicamente estimulada (P_2), na amostra tratada a 550°C, pode ser atribuído à despolarização dipolar

proveniente das partículas dispersas pela matriz vítrea. A não detecção deste pico de corrente nas amostras TT475 e TT500, onde também se verificou a presença de partículas (fig. 5.3.5), pode estar relacionada com o facto da temperatura de despolarização ocorrer, provavelmente, a temperaturas superiores a 400 K.

5.4 Conclusões

- 1- A preparação de vidros cerâmicos contendo cristais de NaNbO_3 é possível através de tratamentos térmicos aos vidros de composição $60\text{M}-30\text{Na}_2\text{O}-10\text{Nb}_2\text{O}_5$ (% mole), com $\text{M} = \text{SiO}_2, \text{B}_2\text{O}_3$.
- 2- A fase cristalina de NaNbO_3 foi detectada na composição 60SiNa para temperaturas de tratamento superiores a 750°C e na composição 60BNa para temperaturas superiores a 500°C .
- 3- Na composição 60SiNa não se detectou a presença de outras fases cristalinas com o aumento da temperatura de tratamento térmico, até aos 800°C .
- 4- Na composição 60BNa, o tratamento para temperaturas superiores a 600°C favorece a formação também das fases de Nb_2O_5 e de $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.
- 5- A cristalização na composição 60SiNa é superficial, podendo ser removida através de polimento. Na matriz de boro, a cristalização ocorre em volume e o aumento da temperatura de tratamento térmico conduz a um aumento na quantidade volúmica de partículas dispersas na matriz vítrea. Este aumento tem por consequência a diminuição do número de iões livres na matriz vítrea o que provoca a observada diminuição da condutividade eléctrica.
- 6- Nos vidros e vidros cerâmicos da composição 60SiNa o comportamento dieléctrico é justificado pelas características do interior da amostra. Os valores de ϵ' dependem do número de dipolos existentes no interior das amostras, isto é, do número de iões livres. Na composição 60BNa, o comportamento de ϵ' depende da quantidade de partículas de NaNbO_3 .
- 7- O comportamento dieléctrico nas amostras da composição 60SiNa mostra a presença de semi-arcos, na representação Z'' versus Z' , com centro abaixo do eixo do Z' indicando a existência de uma distribuição de tempos de relaxação.
- 8- Os resultados das medidas dieléctricas das amostras da composição 60BNa não revelam a presença de mecanismos de relaxação dieléctrica, na gama de frequências e temperaturas usadas.

- 9- O facto do resultado das medidas de TSDC revelar a presença de mecanismos de despolarização indica a probabilidade da existência de mecanismos de relaxação dielétrica a baixas frequências.
- 10- A dependência de ϵ' com a temperatura de medição é, em todas as amostras 60BNa, praticamente constante mostrando que, na gama de temperatura usada, não existem alterações estruturais, essencialmente associadas ao NaNbO_3 , o qual permanece antiferroelétrico.

CAPÍTULO 6 ANÁLISE GLOBAL

6.1. Análise Global

6.1.1. Amostras submetidas a tratamentos térmicos

O principal objectivo deste trabalho foi correlacionar as propriedades eléctricas e dieléctricas de vidros e vidros cerâmicos, contendo cristais de LiNbO_3 , com a sua microestrutura, verificando o efeito da composição, da matriz vítrea e do método de preparação. Analisando o efeito da matriz vítrea, prepararam-se vidros das seguintes composições molares: $60\text{M}-30\text{Li}_2\text{O}-10\text{Nb}_2\text{O}_5$ (% mole), com $\text{M} = \text{SiO}_2$ (60Si); B_2O_3 (60B); P_2O_5 (60P); TeO_2 (60Te).

Das amostras preparadas (60Si, 60B, 60P e 60Te) a composição 60Si foi aquela que necessitou de uma maior temperatura para fundir a mistura dos óxidos (1450°C), e a composição 60Te a que necessitou da temperatura mais baixa (900°C). Os espectros de DRX das amostras sem tratamento térmico (vidros base), das quatro composições, mostraram a inexistência de fases cristalinas. Da análise térmica diferencial (ATD), realizada aos vidros base destas 4 composições, verificou-se que a temperatura de transição vítrea (T_g) diminui de 665°C (60Si), para 524°C (60B) e para 430°C (60P). O resultado da ATD da composição 60Te não permitiu determinar, com precisão, o valor de T_g . Contudo, de acordo com os resultados de DRX, Raman e MEV verificou-se que ela se encontra no intervalo de 300 a 400°C , representando assim a composição com menor T_g . Estes resultados indicam que o vidro base de composição 60Si, cuja unidade estrutural são os tetraedros de $[\text{SiO}_4]$, é aquele que apresenta a estrutura mais fechada, i.e., menos frágil, necessitando por isso de uma maior energia térmica para a passagem do estado vítreo para um estado “maleável”. O vidro 60B apresenta, de acordo com os resultados de Raman, uma estrutura à base de unidades metaborato o que indica a presença de unidades $[\text{BO}_4]$ e $[\text{BO}_3]$. As unidades $[\text{BO}_3]$, por serem mais débeis, justificam o valor de T_g ser inferior ao da composição 60Si [nav91]. O valor de T_g obtida para o vidro de composição 60P já era esperado ser inferior ao da composição 60Si devido à diferença estrutural existente entre estes sistemas. É sabido que ambos são constituídos por unidades tetraédrica mas, nos vidros de fósforo devido à pentavalência dos iões fósforo, os grupos tetraédricos estão ligados por apenas 3 vértices dando origem a uma estrutura mais aberta que a de silicato. Em relação à composição 60Te, o valor de T_g inferior a 400°C está de acordo com os resultados de Zhu e colaboradores [Zhu03] em vidros binários de TeO_2 .

A análise de DRX das amostras tratadas termicamente revelou que a formação de um vidro cerâmico, contendo unicamente a fase cristalina de LiNbO_3 , é apenas favorável para as composições 60Si e 60B e, por esse motivo, foram estudadas com maior pormenor. Na composição 60P, o processo de tratamento térmico favorece a formação de fases de fosfato de lítio e a fase de LiNbO_3 é apenas observada como uma de várias fases secundárias. O processo de tratamento térmico aplicado ao vidro base de composição 60Te não favorece a formação da fase de LiNbO_3 .

Nas composições 60Si e 60B, o aumento da temperatura de tratamento térmico favorece a formação, numa primeira etapa, da fase cristalina de LiNbO_3 , e para temperaturas de tratamento mais elevadas o desenvolvimento de fases secundárias como por exemplo a fase cristalina de $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (60Si) e as fases $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ e LiNb_3O_8 (60B). Verifica-se, nestas composições, que o aumento da temperatura de tratamento térmico, conduz a uma diminuição na σ_{dc} e σ_{ac} . Este comportamento é justificado pela formação das fases cristalinas que levam à diminuição no número de iões Li^+ e Nb^{5+} , existentes nos vazios estruturais da rede vítrea, principais responsáveis pela condutividade eléctrica neste vidros.

Na composição 60B verifica-se que o tratamento térmico do vidro base, a temperaturas superiores a 550°C (amostra TT600), favorece a formação das fases de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$, o LiNb_3O_8 e outra(s) não identificada(s) e o desaparecimento da fase de LiNbO_3 . Este facto, associado ao fenómeno exotérmico detectado por ATD aos 565°C (fig. 3.5.1), indica que para temperaturas superiores a 550°C as partículas de LiNbO_3 tendem a dissolver-se. Na amostra TT500, a presença de partículas cristalinas de LiNbO_3 , associadas à diminuição do número de iões livres na matriz vítrea, justifica a grande diminuição da σ_{dc} (tabela 3.3.1).

Analisando, de uma forma comparativa, as características dieléctricas, nomeadamente o valor da constante dieléctrica (ϵ') e da perda dieléctrica ($\tan \delta$) das amostras de composições 60Si e 60B verifica-se que a composição 60Si apresenta valores de ϵ' superiores. O comportamento inverso é observado para o parâmetro $\tan \delta$. Contudo, salienta-se o aumento do valor da ϵ' , com o aumento da temperatura de tratamento térmico, na composição 60Si e o comportamento oposto, isto é, a diminuição de ϵ' na composição do sistema borato (60B). Estas observações podem ser explicadas assumindo que os

dipolos associados aos iões livres (Li^+ e Nb^{5+}) e os dipolos associados aos cristais de LiNbO_3 representam as principais contribuições para o momento dipolar e para a condutividade ac. Assim, sabendo que os vidros base 60Si e 60B apresentam uma composição molar semelhante e que, em ambas composições, existe a probabilidade de alguns iões nióbio estarem como formadores de rede vítrea, o valor mais elevado de ϵ' , observado na amostra base de composição 60Si sugere a existência, nesta amostra, de um maior número de dipolos, associados aos iões livres (Li^+ e Nb^{5+}), quando comparada com a amostra base 60B. Esta hipótese é corroborada pelo valor de T_g destes vidros, que revela que a composição 60Si apresenta uma rede mais fechada o que implica, a nível dieléctrico, uma maior dificuldade no movimento dos dipolos associados aos iões modificadores de rede. Este resultado sugere ainda que a quantidade de iões nióbio, inseridos estruturalmente como formadores de rede, é maior na composição 60B do que na 60Si.

Com base nos resultados da análise estrutural, onde se verificou que o aumento da temperatura de tratamento térmico induz um aumento na razão volúmica entre as partículas e a matriz vítrea, o menor valor de ϵ' registado nas amostras da composição 60B, comparativamente à composição 60Si, deve ser justificado pelo maior número e tamanho de partículas de LiNbO_3 observadas nas amostras da composição 60B indicando que estas não possuem uma direcção de crescimento preferencial, justificando os baixos valores de ϵ' quando comparados com o valor característico do monocristal puro de LiNbO_3 ($\epsilon' > 1000$ [tod97]). Assumindo a hipótese do crescimento aleatório, a composição 60Si, comparativamente à 60B, apresenta-se como a mais conveniente para a formação de vidros cerâmicos com cristais de LiNbO_3 . Por este motivo foram preparadas as composições 44Si e 34Si.

Nas amostras do sistema silicato verifica-se com a diminuição da quantidade molar de SiO_2 e com o conseqüente aumento de Nb_2O_5 (considerando que a quantidade de Li_2O permanece, praticamente, constante), uma diminuição da temperatura necessária para a cristalização da fase de LiNbO_3 . Também se observa que a temperatura à qual se formam outras fases aumenta, o que significa que a diminuição da concentração de SiO_2 favorece o processo de cristalização apenas da fase de LiNbO_3 . A justificação para este fenómeno está relacionada com o conseqüente aumento da razão $[\text{Nb}]/[\text{Li}]$, que favorece a formação de partículas de LiNbO_3 . Por outro lado, sabendo que nestas amostras do sistema silicato a segunda fase cristalina que se forma é a de $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, a diminuição da temperatura de

tratamento com o aumento da razão $[\text{Nb}]/[\text{Li}]$ (diminuição de SiO_2) deve-se à diminuição da quantidade de iões Li^+ livres que podem ser usados para a sua formação.

Nestas composições de silicato, a detecção de bandas de Raman associadas à fase cristalina de LiNbO_3 coincide com a detecção, por DRX, dessa fase. Salienta-se o facto de se ter observado, nas amostras destas composições e por microscopia de Raman, uma banda na região $820\text{-}870\text{cm}^{-1}$ que é devida a vibrações de tetraedros de NbO_4 , indicando a incorporação de alguns iões nióbio na rede vítrea com a função de formadores de rede.

Em todas as composições do sistema silicato verifica-se que o aumento da temperatura de tratamento térmico induz um aumento na razão volúmica entre os cristais de LiNbO_3 e a matriz vítrea. Este factor é a principal contribuição para o comportamento eléctrico e dieléctrico.

A análise dieléctrica revelou que o valor da constante dieléctrica (ϵ') dos vidros base é máximo nas amostras 44Si e 34Si, que apresentam valores semelhantes (~ 69), diminuindo, para um valor de 30, na amostra base da composição 60Si. A justificação para este comportamento, deverá estar associada ao facto da quantidade molar de SiO_2 ser muito menor nas composições 44Si e 34Si, quando comparadas com a composição 60Si e o aumento na quantidade de Nb_2O_5 induz também um aumento do número total de dipolos relacionados com os iões livres. Este número de dipolos deve ser associado à condutividade ac que é máxima, à temperatura ambiente, nas amostras da composição 44Si que apresentam também a menor $E_{a(ac)}$, indicando que o compromisso entre a mobilidade e o número de dipolos é maximizado para a amostra base da composição 44Si.

Nas composições 34Si e 44Si, o aumento da temperatura de tratamento térmico leva a uma diminuição de ϵ' , atribuída à diminuição do número de dipolos associados a iões livres e à provável aleatoriedade na orientação cristalina das partículas de LiNbO_3 . Nas amostras da composição 60Si o ϵ' aumenta, com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Sabendo que a MEV revelou, nas amostras destas composições tratadas termicamente, uma cristalização em volume sugere-se que quanto menor for o tamanho e maior for o número de partículas maior será o valor do momento dipolar.

A resposta dieléctrica de todas as composições do sistema silicato, na gama de frequência entre 1 mHz-10 MHz, revela a existência de uma distribuição de tempos de relaxação. Os espectros de Z^* , foram ajustados ao modelo físico teórico baseado no

circuito eléctrico equivalente representado na figura 2.6. Contudo, devido à presença nesse circuito equivalente do elemento CPE, a relação entre as propriedades estruturais das amostras e o valor dos parâmetros obtidos pelo ajuste é de difícil correlação.

De salientar que nas composições 44Si e 34Si, foi observado que as amostras que apresentam maiores valores de resistividade, a resposta dieléctrica não dá origem a semi-círculos em qualquer dos formalismos, normalmente usados na análise dieléctrica deste tipo de materiais (Z^* , Y^* , ϵ^* e M^*). Assim, porque a resposta dieléctrica, em função da frequência, em escalas logarítmicas, é aproximadamente linear, foi ajustada com base no modelo Curie-Von Schweidler, que embora seja um modelo empírico é universal e pretende descrever a parte inicial do decaimento da corrente de despolarização [cos95; jon83].

Os vidros de silicato preparados pelo processo de sol-gel (92Si e 88Si) revelaram que este método permite obter vidros cerâmicos com cristais de LiNbO_3 . As amostras obtidas por este processo permitiram verificar a possibilidade de, usando uma quantidade molar de lítio e nióbio muito inferior à usada nas composições preparadas pelo método de fusão, preparar vidros transparentes com cristais de LiNbO_3 . As composições preparadas são, devido à sua baixa concentração em iões modificadores de rede, muito difíceis de preparar pelo método de fusão. De salientar que este processo de preparação permite, além de controlar a espessura e a forma geométrica das amostras, evitar o processo de polimento das superfícies normalmente necessário nas amostras preparadas pelo método de fusão.

6.1.2. Amostras submetidas a tratamentos termoelectricos

Os tratamentos termoelectricos (TTE) foram aplicados a amostras das composições 60Si, 44Si, 34Si, 92Si e 60B. Em todas as composições verifica-se que a presença de um campo eléctrico externo favorece a formação da fase de LiNbO_3 , a temperaturas de tratamento mais baixas quando comparada com o tratamento térmico sem campo eléctrico externo aplicado.

O aumento da amplitude do campo eléctrico aplicado induz a formação de outras fases além do LiNbO_3 nas amostras do sistema silicato preparadas por fusão e por sol-gel, nomeadamente, a de $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Nas composições, preparadas por fusão (60Si, 44Si, 34Si e 60B) verifica-se que existe um valor de campo eléctrico máximo que pode ser aplicado e

que não “danifique” a amostra. Neste contexto a palavra “danifique” define-se pelo aparecimento nas amostras de zonas de coloração escura, irreversíveis. O aparecimento destas zonas deve-se, de acordo com os estudos de Kusz [kus03] e de Zeng [zen97], a uma reacção de oxidação-redução activada pelo campo eléctrico. De salientar que a tonalidade das zonas escuras, observadas nas amostras da composição 34Si com os tratamentos com um campo de amplitude 500 kV/m, não é tão acentuada quanto a verificada nas amostras das composições 60Si, 44Si e 60B. Uma possível justificação para esta observação relaciona-se com o facto de nesta composição a razão $[\text{Nb}]/[\text{Li}]=1$, o que por um lado maximiza as probabilidades do crescimento de um maior número de cristais de LiNbO_3 e por outro lado minimiza a quantidade de iões livres na rede diminuindo a quantidade de entidades que se possam reduzir [zen97]. Com base na composição molar do vidro 34Si ($[\text{Nb}]/[\text{Li}]=1$), é razoável assumir que, comparativamente às restantes composições preparadas por fusão, a quantidade de iões Li^+ livres deve ser mínima para esta composição. Este facto deve ser também a justificação para, ao contrário das restantes composições do sistema silicato, não se ter detectado por DRX a presença da fase cristalina de $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$.

A formação de zonas com uma coloração escura não foi detectada em nenhuma amostra preparada por sol-gel. Este facto justifica-se pela reduzida concentração de iões nióbio e lítio, comparativamente com as composições preparadas por fusão.

Em todas as composições onde se efectuaram TTE verifica-se que a σ_{dc} dessas amostras, comparativamente com a das amostras tratadas à mesma temperatura mas sem campo externo aplicado, é sempre menor. Isto indica que a presença de um campo eléctrico, durante o tratamento térmico, conduz a uma diminuição do número de portadores de carga visto que, de uma forma geral, a $E_{\text{a}(\text{dc})}$ das amostras TTE e das tratadas à mesma temperatura mas sem campo é semelhante.

6.1.3. Amostras do sistema niobato de sódio

Um dos objectivos deste estudo foi verificar a viabilidade da preparação de vidros e vidros cerâmicos com cristais de NaNbO_3 , que se caracterizam electricamente e à temperatura ambiente de antiferroeléctricos, contrariamente ao caso do LiNbO_3 e da

maioria das perovskitas (ferroelétrico). Assim foram preparados os vidros de composição molar: 60M-30Na₂O-10Nb₂O₅ (% mole), com M = SiO₂; B₂O₃.

Os vidros base, transparentes, foram tratados termicamente verificando-se que a amostra de composição 60BNa se torna opaca com o tratamento a temperaturas superiores a 500°C e na composição 60SiNa para temperaturas superiores a 700°C. A opacidade é uma característica macroscópica que pode indicar a presença de partículas, hipótese que foi, nestas amostras, comprovada pelos resultados de DRX e MEV, onde se detectou a presença de partículas de NaNbO₃.

A MEV revelou uma das principais diferenças estruturais entre as amostras destes dois sistemas vítreos. No sistema silicato a cristalização é uma cristalização superficial enquanto que na composição 60BNa foram observadas partículas quer no interior quer na superfície das amostras. Um interessante fenómeno foi a detecção de partículas, por MEV, em ambas as composições e para amostras onde os resultados de DRX não indicaram a presença de fases cristalinas. Como estas partículas apresentarem tamanhos superiores a 200nm, a não detecção por DRX de fases cristalinas indica um carácter amorfo destas partículas ou uma cristalinidade ainda incipiente. A MEV também revelou que o tamanho de partícula é superior nas amostras da composição 60BNa.

Como os valores de energia de activação do processo de condução dc, obtidos para as amostras da composição 60BNa, são próximos dos registados para as amostras da composição 60SiNa e como a σ_{dc} das amostras do sistema silicato ($\sigma_{dc} \sim 10^{-6}$ S/m) é muito superior à condutividade das amostras do sistema 60BNa ($\sigma_{dc} \sim 10^{-11}$ S/m), sugere que o facto da matriz de boro apresentar uma estrutura com unidades tetraedricas e triangulares ([BO₄] e [BO₃]) não favorece a mobilidade de longo alcance das unidades transportadoras de cargas visto que a quantidade relativa destas unidades, entre os dois sistemas, é à partida, semelhante.

O facto da cristalização do NaNbO₃ nos dois sistemas ser diferente, isto é, no 60SiNa a cristalização ser apenas superficial e no 60BNa ocorrer em toda a amostra levamos a adoptar diferentes modelos para interpretar o comportamento eléctrico e dieléctrico. Na composição 60SiNa, e pelo facto das zonas superficiais apresentarem uma morfologia diferente da zona interna adoptou-se o modelo de circuito eléctrico equivalente apresentado na figura 3.2.84. Na análise dieléctrica assume-se que a resposta dieléctrica é

controlada, essencialmente, pelas características da zona interna das amostras o circuito eléctrico equivalente simplifica-se para o paralelo entre um elemento resistivo e um capacitivo. Deste modo, nas amostras desta composição o valor da constante dieléctrica (ϵ') é basicamente definido pelo número de iões livres presentes na zona interna das amostras. O comportamento oposto ocorre na composição 60BNa. O aumento de ϵ' com o aumento da temperatura de tratamento térmico é associado ao observado aumento do número de partículas de NaNbO_3 dispersas na matriz.

O espectro de Z'' em função de Z' indica, para todas as amostras da composição 60SiNa, à temperatura ambiente, a existência de uma distribuição de tempos de relaxação. As amostras da composição 60BNa não apresentam, na mesma gama de frequência e temperatura, características de uma relaxação dieléctrica devido, provavelmente, à elevada resistividade eléctrica que estas amostras apresentam.

Nas amostras do sistema 60SiNa, com a diminuição da temperatura de medição, verifica-se que a frequência à qual ocorre o máximo de Z'' (proporcional a $1/\tau_Z$), se desloca para frequências inferiores até deixar de ser detectável. Simultaneamente, verifica-se um aumento do valor do parâmetro R, do circuito eléctrico equivalente usado no ajuste teórico dos dados experimentais (fig. 2.7), indicando um aumento na resistividade da amostra. Sugere-se que o aumento do valor do parâmetro R está directamente relacionado com o facto de se deixar de observar comportamentos característicos de relaxação dieléctrica. Esta hipótese é corroborada com os resultados de Z^* obtidos nas amostras da composição 60BNa, as quais também apresentam valores de condutividade, relativamente, baixos ($\sigma_{dc} \sim 10^{-11}$ S/m; $\sigma_{ac} \sim 10^{-8}$ S/m).

6.2. Perspectivas da Investigação Futura

Este trabalho permitiu equacionar várias questões, cuja resolução passa por um aprofundamento do estudo destes sistemas vítreos. Deste modo sugerimos a preparação de vidros cerâmicos onde a fase ferroeléctrica não seja precipitada mas incorporada. Parece-nos de elevado interesse científico e tecnológico a preparação de vidros cerâmicos contendo mais do que uma fase ferroeléctrica, como por exemplo LiNbO_3 e KNbO_3 (etc).

Deste trabalho verificou-se a importância, para as propriedades eléctricas, da presença de cristais em todo o volume da amostra e da sua orientação cristalográfica. Além dos tratamentos termoeléctricos sugere-se a possibilidade de orientar os cristais dispersos na matriz vítrea através de tratamentos termo-ópticos, isto é, usando radiação laser de elevada potência.

A nível da análise do comportamento de TSDC será fundamental encontrar um modelo teórico que ajuste os dados obtidos para assim poder comparar com os resultados dieléctricos. A nível experimental, pelo facto das análises de TSDC efectuadas terem sido basicamente a medição da corrente de despolarização global, permitindo assim identificar os intervalos de temperatura onde ocorrem processos dieléctricos, torna-se necessário realizar a medição das correntes de despolarização parciais, isto é, efectuar várias medições de TSDC usando diferentes temperaturas de polarização de modo a polarizar apenas um tipo de dipolo. Este processo permitirá separar dois, ou mais, processos que se encontrem sobrepostos.

Devido às inúmeras aplicações em optoelectrónica que o cristal LiNbO_3 apresenta será de interesse, num futuro próximo, estudar as características optoelectrónicas destes vidros e vidros cerâmicos.

Nos últimos anos, tem-se verificado um elevado aumento na procura de materiais que permitam aumentar a miniaturização dos componentes electrónicos e optoelectrónicos. A preparação de filmes finos com a fase cristalina dos monocristais, que actualmente são usados nessas aplicações (por exemplo o LiNbO_3), tem revelado ser uma via para atingir esse fim. Assim, sugerimos a preparação de filmes finos com nanocristais de LiNbO_3 usando por exemplo o método de sol-gel.

As propriedades e aplicações do cristal de LiNbO_3 têm sido melhoradas e aumentadas com a incorporação de dopantes, como por exemplo Fe, Ti, Mg, Mn, Zn, Sc, Er, Yb, Nd, etc. A incorporação de iões de Fe permite o uso deste cristal como sistema de armazenamento holográfico. O efeito fotorefractivo e a fotocondutividade são também atribuídos à presença de iões Fe. A difusão de Ti tem por objectivo melhorar a eficiência em guias de ondas ópticas no LiNbO_3 . O Mg é usado com o objectivo de reduzir a susceptibilidade do cristal à danificação óptica. O Mn, o Zn e o Sc são usados para melhorar as características ópticas, nomeadamente no uso do LiNbO_3 como sistema de armazenamento holográfico [Pra80; Pai91; Bar91; Pai95; Sor95; Ger86; Ram89; Noz96;

Fen90; Reb92; Fen93; Zar95; Mar96; Dia97; Bur97; Mun98; zhen04]. A dopagem com Er^{3+} relaciona-se com a preparação de guias de onda planares activos na região de $1,5 \mu\text{m}$, coincidindo com a região, onde as fibras ópticas usadas nos sistemas convencionais de telecomunicações, apresentam um mínimo de perdas. Já a dopagem com Nd^{3+} e Yb^{3+} dá origem a materiais laser, emitindo nas regiões de $1,04$ e $1,0 \mu\text{m}$, respectivamente. As propriedades ópticas não-lineares do cristal fazem com que também seja possível obter, directamente, o segundo harmónico da emissão, promovido por estes iões [dierolf03, souza02, amin96]. Assim, a dopagem destes vidros e filmes finos, especialmente com iões opticamente activos (Er^{3+} , Yb^{3+} , Eu^{3+} , Nd^{3+} , etc), apresenta-se como um desafio científico e tecnológico.

REFERÊNCIAS

- abo89 - M.M. Aboulleil, F.J. Leonberger, J. Am. Ceram. Society, 72 (1989) 1311-1320.
- aeaser - Alfa Aesar database (www.alfa.com)
- aga81 - A.K. Agarwal, D.E. Day, J. Am. Ceram. Soc. 65 (2), 111-117 (1981).
- aga81b - A.K. Agarwal, D.E. Day, J. Am. Ceram. Soc. 65 (5), 231-237 (1981).
- Aldrich - Aldrich database (www.aldrich.com).
- amin96 - J. Amin, B. Dussardierb, T. Schweizer, M. Hempstead, Journal of Luminescence 69 (1996) 17-26.
- and00 - J.S. Andrade, A.G. Pinheiro, I.F. Vasconcelos, M.A B. De Araújo, M.A Valente, A.S.B. Sombra, J. Phys. Chem. Solids, 61, 899-906 (2000).
- and99 - J.S. Andrade, A.G. Pinheiro, I.F. Vasconcelos, J.M. Sasaki, J.A.C. Paiva, M.A. Valente, A.S.B. Sombra, J. Phys. Cond. Matter, 11 (1999) 4451-4460.
- ara96 - E.B. de Araujo, J.A.C. de Paiva, M.A.B. de Araujo e A. Sergio Bezerra Sombra, Physica Scripta. Vol. 53, 104-107 (1996).
- ara97 - E.B. de Araujo, J.A.M. de Abreu, R.S. de Oliveira, J.A.C. de Paiva, A.S.B. Sombra, Canadian Journal of Physics, 75 (1997) 747-758.
- ara98 - A.C:V de Araujo, I.T. Weber, W.D: Frago, C.M. Donegá, J. of Alloys and Compounds 275-277 (1998) 738-741
- aro05 - A. Aronne, V.N. Sigaev, B. Champagnon, E. Fanelli, V. Califano, L.Z. Usmanova, P. Pernice, J. Non-Cryst. Solids 351 (2005) 3610-3618
- bahri03 - F.Bahri,H.Khemakhem,M.Gargouri,A.Simon,R.V.Mühl,J.Ravez, Solid State Sci. 5 (2003) 1229-1234.
- bar91 - P.C. Barbosa, J.A.C. Paiva, J.M. Filho, A.C. Hernandez, J.P. Andreetta e A.S.B. Sombra, Phys. Stat. Sol., 125, 723 (1991).
- bev69 - P.R. Bevington, "Data reduction and error analysis for the physical sciences", McGraw-Hill, USA, 1969
- bou86a - B.A Boukamp, Solid State Ionics, 18-19, 136-140 (1986).
- bou86b - B.A Boukamp, Solid State Ionics, 20, 31-34 (1986).
- bou93 - B.A Boukamp, Solid State Ionics, 62, 131-141 (1993).
- bra79 - P. Braunlich, "Thermally stimulated relaxation in solids", Springer, Berlin, 1979.
- brow04 - R.K. Brow, "Introduction to Glass Science" Cer103 (2004), University of Missouri-Rolla, EUA (www.umr.edu/~brow/index.html).

- bur97 - R. Burlot, R. Mancongé, G. Bovion, *Journal of luminescence*, 72-74, 135-138 (1997).
- car97 - T. Cardinal, E. Fargin, G. Le Flem, S. Leboiteux, *J. Non-Cryst. Solids* 222 (1997) 228-234.
- carr82 - S.H. Carr, "Electrical Properties of Polimers", Academic Press, 1982, N.Y.
- cas88 - N.P. Castaings, F. Duboudin, J. Ravez, *J. Mater. Res.*, 3 (3), 557-560 (1988).
- cav01 - F. Cavalier, *Le contrôle global de VIRGO*, Mémoire d'habilitation soutenu le 14/09/2001, Le Laboratoire de l'Accélérateur Linéaire - Université Paris-Sud, <http://www.lal.in2p3.fr/presentation/bibliotheque/publications/2001/web/habilitation.html>
- chen76 - R. Chen, *J. Mater. Sci.*, 11, 1521-1541 (1976).
- cho89 - K. Chou, *J. Non-Cryst. Solids*, 110 (1989) 122-124.
- chow89 - B.V.R. Chowdari, K. Radhakrishnan, *J. Non-Cryst. Solids*, 110 (1989) 101-110.
- col41 - K.S. Cole, R.H. Cole, *J. Of Chemical Physics*, 9 (1941) 341-351
- cos95 - L.M. Cadillon M. Costa, "Propriedades eléctricas de vidros com alguns iões de terras raras", Tese de Doutoramento, Universidade de Aveiro, Aveiro (1995).
- cut98 - M. Cutroni, A. Mandanici, *Solid State Ionics*, 105 (1998) 149-157.
- dar99 - C.N.W. Darlington, K.S. Knight, *Physica B* 266 (1999) 368-372.
- des05 - M.M. Desoky, S.M. Abo-Naf, *J. Mat. Sci.: Materials in electronics* 15 (2004) 425-433.
- des99 - M.M. El-Desoky, S.M. Salem, I. Kashif, *J. Mat. Sci.*, 10 (1999) 279-283.
- dia97 - J. Diaz-Caro, J. Garcia-Solé, H. Murrieta, F. Jaque, *Journal of luminescence*, 72-74, 177-178 (1997).
- dierolf03 - V. Dierolf, C. Sandmann, S. Kim and V. Gopalan, K. Polgar, *J. of App. Phys.*, 93 (4), (2003) 2295-2297.
- ding94 - Y. Ding, A. Osaka, Y. Miura, *J. Non-Cryst. Solids* 178, 103-108 (1994).
- ding99 - Y. Ding, Y. Miura, S. Nakaoka, T. Nanba, *J. Non-Cryst. Solids*, 259, 132-138 (1999).
- doi98 - A Doi, *Solid State Ionics*, 107, 81-88 (1998)
- efi99 - AM. Efimov, *J. Non-Cryst. Solids*, 253 (1999) 95-118.
- EISnet - www.gamry.com
- far74 - V.C. Farmer, "The infrared spectra of minerals", Mineralogical Society, London, 1974.

- fen90 - Feng Huixian, H. Jinke, W. Huafu, H. Shiyng, X. Yunxia, *Phys. Chem. of Solids*, 51 (5), 397-400 (1990).
- fen93 - X. Feng and T.B. Tang, *J. Phys. Cond. Matter*, 5, 2423-2430 (1993).
- fuk88 - K. Fukumi, S. Sakka, *J. Mater. Sci.*, 23 (1988) 2819-2823.
- fuss03 - T. Fuss, C.S. Ray, N. Kitamura, M. Makihara, D.E. Day, *J. Non-Cryst. Solids* 318 (2003) 157–167.
- gal79 - K.J.Rao, K.C. Sobha, S. Kumar, *Proc. Indian. Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, 113 (5-6) (2001) 497-514
- ger86 - R. Gerson and J.F. Kirchoff, *J. Appl. Phys.*, 60, 3553 (1986).
- ger99 - K.Gerth, C.Rüsell, R.Kending, P.Schleevoigt, H.Dunken, *Phys.Chem. Glasses*, 40(3) (1999) 135-9.
- gra01 - M.P.F. Graça, "Preparação e estudo das propriedades de vidros e vidros cerâmicos contendo cristais de LiNbO₃", Dissertação de Mestrado, Universidade de Aveiro, Portugal (2001).
- gra01a - "Electrical properties of lithium niobosilicate gel derive glass and glass-ceramics" M.P. Graça, M.G. Ferreira da Silva, M.A.Valente, *Advanced Materials Forum I*, 161-164 (2002)
- gra03 - M.P.F.Graça, M.A.Valente, M.G.F.Silva, *J. Non-Cryst. Solids*, 325 (2003) 267-274.
- gra05 - "Dielectric and structural studies of a SiO₂-Li₂O-Nb₂O₅ glass and glass-ceramics prepared by the sol-gel method" M.P.F. Graça, M.G.F. Silva, M.A. Valente – *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351 (33-36) (2005) 2951-2957
- gra05b - "The electric behaviour of a P₂O₅ glass with LiNbO₃ ferroelectric nanocrystals" M.P.F. Graça, M.A. Valente, M.G. Ferreira da Silva – *Journal of Materials Science*, 41 (2006) 1137-1141
- gra05c - "Effect of NaNbO₃ crystalline aggregates on the electrical properties of SiO₂-Na₂O-Nb₂O₅ glass-ceramics" M.P.F. Graça, M.G. Ferreira da Silva, M.A. Valente, *Advanced Materials Forum III*, 2005, pp274
- gra06 - "Electric and dielectric behaviour of a SiO₂-Na₂O-Nb₂O₅ glass and glass-ceramic subject to a controlled heat-treatment process", M.P.F. Graça, M.G. Ferreira da Silva, A.S.B. Sombra and M.A. Valente – submetido a publicação 2006;

- hae99 - G.H. Haertling, *J. Am. Ceram. Soc.*, 82 (4), 797-818 (1999).
- halliyal83 - A. Halliyal, A.S. Bhalla, R.E. Newnham, *Materials Research Bulletin*, 18, 1007-1019 (1983).
- hak71 - R.M. Hakim, D.R. Uhlmanh, *Phys. Chem. of Glasses*, 12 (5), 132-138 (1971).
- hecht91 - E. Hecht, "Óptica", Fundação Calouste Gulbenkian, 1991.
- her90 - A. Herczog, *J. Am. Ceram. Soc.* 73(9) (1990) 2743-2746.
- hir93 - S. Hirano, T. Yogo, K. Kikuta, Y. Isobe, *J. Mater. Sci.*, 28 (1993) 4188-4192.
- hong79 - C. Hong, D.E. Day, *J. Mater. Sci.*, 14, 2493-2499 (1979).
- hong81 - C. Hong, D.E. Day, *J. Am. Ceram. Soc.*, 64:2, 61-67 (1981).
- hop00 - U. Hoppe, G. Walter, R. Kranold, D. Stachel, *J. Non-Cryst. Solids* 263&264 (2000) 29-47.
- hua89 - P. Huang, X. Huang, *Solid State Ionics* 36 (1989) 59-63.
- hua99 - B.X. Huang, K. Wang, J.S. Church, Y. Li, *Electrochimica acta* 44 (1999) 2571-2577.
- hud98 - J.J. Hudgens, R.K. Brow, D.R. Tallart, S.W. Martin, *J. Non-Cryst. Solids*, 223 (1998) 21-31.
- hungria05 - T. Hungria, L. Pardo, A. Moure, A. Castro, *J. of Alloys and Compounds* 395 (2005) 166-173.
- james95 - P.F. James, *J. Non-Cryst. Solids*, 181 (1995) 1-15.
- jan80 - H.D. Jannek, D.E. Day, *J. Am. Ceram. Soc.*, 24 (4), 227-233 (1980).
- jay86 - A. Jayaraman, A. A. Ballman, *J. Appl. Phys.*, 60 (3) (1986) 1208-1210.
- jen96 - R. Jenkins, R.L. Snyder, "Introduction to X-ray powder diffractometry", John Wiley, N.Y. 1996.
- jon83 - A.K. Jonscher, "Dielectric relaxation in solids", Chelsea Dielectrics Press, London, 1983.
- jov03 - V.D. Jovic, B.M. Jovic, *J. Electroanalytical Chemistry* 541 (2003) 13-/21; V. D. Jovic, "Determination of the correct value of Cdl from the impedance results fitted by the commercially available software", *Research Solutions and Resources* (<http://www.consultrsr.com>).
- jua99 - Y.D. Juang, S.B. Dai, Y.C. Wang, W.Y. Chou, J.S. Hwang, M.L. Hu, w.S. Tse, *Solid State Communications* 111 (1999) 723-728

- kar01 - G.O. Karapetyan, V.V. Loboda, D.K. Tagantsev, *J. Non-Cryst. Solids*, 283, 114-118 (2001).
- kim03 - C. Kim, Y. Hwang, H.K. Kim, J.N. Kim, *Phys.Chem. Glasses*, 44(2) (2003), 166-9.
- kim93 - H.G. Kim, T. Komatsu, R. Sato and K. Matusita, *J. Non-Cryst. Solids*, 162, 201-204 (1993).
- kim93b - Y.S. Kim, R.E. Tressler, *J. Mat. Sci.*, 29, 2531-2535 (1994).
- kim96 - H.G. Kim, T. Komatsu, R. Sato, K. Matusita, *J. Mat. Sci.* 31 (1996) 2159-2164.
- kincs96 - J. Kincs, S. W. Martin, *Physical Review letters*, 76 (1) (1996) 70-73.
- klein91 - L.C. Klein, S. Ho, "Glasses for electronic applications", (1991) 221-233
- kom91 - T. Komatsu, H. Tawarayama, H. Mohri and K. Matusita, *J. Non-Cryst. Solids*, 135, 105-113 (1991).
- kom96 - T. Komatsu, H. G. Kim, H. Mohri, *J. Mater. Sci. Letters*, 15 (1996) 2026.
- kone97 - A.Koné, B.Barrau, J.L.Souquet, M.Ribes, *Mat. Res. Bull.*, 14 (1979) 393-399.
- kre02 - F.Kremer, A.Schönhals, "Broadband Dielectric Spectroscopy", Springer, Germany, 2002.
- kus03 - B. Kusz, K. Trzebiatowski, R.J. Barczynski, *Solid State Ionics*, 159 (2003) 293-299.
- lak98 - C.D.E. Lakeman, Y. Xia, J. Kim, X. Wu, H.G. Eckert, F.F. Lange, *J. Mater. Res.* 13(6) (1998) 1596-1606.
- lan03 - S.Lanfredi, L.Dessemond, A.C.M.Rodrigues, *J. Am. Ceram. Soc.*, 86(2) (2003) 291-98
- law02 - processo de preparação por sol-gel (cap2)
- li04 - G. Li, H. Ma, Y. Jiao, S. Chen, *J. Serb. Chem. Soc.* 69 (10) (2004) 791-805.
- lima02 - R.J.C. Lima, P.T.C. Freire, J.M. Sasaki, A.P. Ayala, F.E.A. Melo, J.M. Filho, K. C. Serra, S. Lanfredi, M.H. Lente, J.A. Eiras, *J. Raman Spect.* 33 (2002) 669-674.
- lin97 - S. Lin, Y. Tanaka, M. Aono, T. Suzuki, *J. Appl. Phys.*, 36, 3510-3514 (1997)..
- lip01 - A A Lipovskii, V.D. Petrikov, V.G. Melehin, D.K. Tagantsev, B.V. Tatarintsev, *Solid State Communications*, 117, 733-737 (2001).
- lip03 - A.A. Lipovskii, D.K. Tagantsev, A.A. Vetrov, O.V. Yanush, *Optical Materials* 21 (2003) 749-757

- liu99 - W. Liu, K.M. Liang, X.M. Gu, Y.K. Zheng, S.R. Gu, *J. Mat. Sci.*, 34 (1999) 3455-3459.
- loc92 - SR850, DSP Lock-In Amplifier Operating Manual and Programming Reference, Stanford Research Systems, California, U.S.A., 1992
- mac72 - P.B. Macedo, C.T. Moynihan and R. Bose, *Phys. Chem. Glasses*, 13:6 (1972) 171-179.
- mac87 - J.R. Macdonald, "Impedance spectroscopy", John Wiley & Sons, New York, 1987.
- man03 - D. Maniu, T. Iliescu, I. Ardelean, S. Cinta-Pinzaru, N. Tarcea, W. Kiefer, *J. of Molecular Structure* 651–653 (2003) 485–488
- mar86 - S.W. Martin, C.A. Angell, *J. Non-Cryst. Solids*, 83 (1986) 185-207
- mar96 - J.J.C. Marques, "Interações hiperfinas em nanocristais de cobalto e Niobato de Lítio usando ¹¹¹Ed, ¹⁸¹Ta, ¹⁹⁷Hg e ¹⁹⁹Hg", Tese de Doutorado, Lisboa, 1996.
- marc00 - M.L.F. Nascimento "Condutividade elétrica de vidros boratos, silicatos e sílico-sulfatos de íons alcalinos", Tese de Mestrado (2000), Univ. de São-Paulo, Brasil (<http://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/43/43133/tde-09122002-161054/publico/dissertacao.pdf>)
- mat51 - B.T. Matthias, J.P. Remeika, *Physical Review*, 82 (5), 1951, 727-731
- mau02 - Mauritz, www.psrc.usm.edu/~mauritz/sol-gel.html (2002).
- meh72 - F. Mehran, B.A. Scott, *Solid State Communications*, 11, 15-19 (1972).
- merck - Merck Chemical database (www.chemdat.de);
- mil93 - A.M. Milankovic and D.E. Day, *J. Non-Cryst. Solids*, 162 (1993) 275-286.
- molak01 - A. Molak, J. Kubacki, *Cryst. Res. Technol.*, 36 (8-10) (2001) 893-902.
- molak05 - A Molak, M Paluch, S Pawlus, J Klimontko, Z Ujma, I Gruszka, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38 (2005) 1450–1460.
- mot03 - H.I. Motulsky and A. Christopoulos, Fitting models to biological data using linear and nonlinear regression. A practical guide to curve fitting, GraphPad Software Inc., San Diego CA, <http://www.graphpad.com>, (2003).
- mot99 - H. Motulsky, "Analysing data with graphpad Prism", Graph Pad software, Inc, EUA, 1999.
- mun98 - J.A. Muñoz, R.E. Di Paolo, R. Duchowicz, J.O. Tocho, F. Cussó, *Solid State Communications*, 107 (9), 487-490 (1998).

- nas78 - K. Nassau, C.A. Wang, M. Grasso, *J. Am. Ceram. Society*, 62 (1978) 503-510.
- nav91 - J.M.F. Navarro, "El Vidrio" (CSIC-Fundación Centro Nacional del Vidrio, Madrid 1991).
- neagu00 - E.R. Neagu, R.M. Neagu, C. Botez, P. Pissis, *Fizica Starii Condensate*, 1999-2000, p. 249-259.
- neg79 - T.J. Negran, A.M. Glass, *Phys. Chem. of Glasses*, 20, 140-141 (1979)..
- ngai86 - Kia L. Ngai and Ronald W. Rendell in "Handbook of conducting polymers", vol II, Marcel Dekker, N.Y., 1986.
- ngai89 - K.L. Ngai, S.W. Martin, *Physical Review B*, 40(15) (1989) 10550-56.
- noz96 - T. Nozawa, S. Miyazawa, *J. Appl. Phys.s*, 35, 107-113 (1996).
- ota90 - R. Ota, N. Asagi, J. Fukunaga, N. Yoshida, T. Fujii, *J. Mat. Sci.*, 25, 4259-4265 (1990).
- pai91 - J.A.C. Paiva, P.C. Barbosa, J.M. Filho, A.C. Hernandez, J.P. Andreesta e A.S.B. Sombra, *Optical materials* (1991).
- pai95 - J.A.C. Paiva, E.B. Araujo, A.C. Hernandez, J.P. Andreeta e A.S.B. Sombra, *Phys. Stat. Sol.*, 147, 585 (1995).
- pal91 - J. Palma, J.R Jurado, P. Duran, C. Pascual, *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidrio*, 30 (6), 472-475 (1991).
- paul82 - A. Paul, "Chemistry of Glasses", Chapman & Hall, London, 1982.
- pra02 - M. Prassas, "Silica Glass from Aerogels", in <http://www.solgel.com/articles/april01/aerog2.htm>
- pra05 - N. Syam Prasad, K.B.R. Varma, *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 1455–1465.
- pra80 - E. Prasad, M. Sayer, H.M. Vyas, *J. Non-Cryst. Solids*, 40, 119-134 (1980).
- ram89 - U. Ramabadran, G.N. de Bradander, J.T. Boyd, H.E. Jackson, S. Sriram, *Materials Research Society Symp. Proc.*, 152, 277-281 (1989).
- rao01 - K.J.Rao, K.C. Sobha, S. Kumar, *Proc. Indian. Acad. Sci. (Chem. Sci.)*, 113 (5-6) (2001) 497-514
- reb92 - L. Rebouta, J.C. Soares, M.F. Da Silva, J.A. Sanz-Garcia, E. Dieguez, F. Agullo-Lopez, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 244 (1992) 311-316; Luis M.F. Rebouta, "Localização de dopantes e caracterização microscópica de dopantes em Niobato de Lítio", Tese de Doutorado, Lisboa (1992)

- ridah97 - A. Ridah, P. Bourson, M.D. Fontana, G. Malovichko, *J. Phys. Condens. Matter* 9 (1997) 9687-9693.
- rüssel97 - R. Keding, C. Rüssel, *J. Non-Cryst. Solids*, 219 (1997) 136-141
- rys99 - E. Rysiakiewicz-Pasek, 10th International Symposium on Electrets, 1999 IEEE
- sakka82 - S. Sakka, "Treatise on materials science and technology", vol 22, Academic Press, 1982.
- sanchez03 - C. Sanchez, G.A.A. Soler-Illia, F. Ribot, D. Grosso, *C.R. Chimie* 6 (2003), 1131-1151.
- sca87 - M. Scagliotti, M. Villa, G. Chiodelli, *J. Non-Cryst. Solids*, 93 (1987) 350-360.
- scot03 - J.G. Scott, S. Mailis, C.L. Sones, R.W. Eason, *Appl. Phys. A*, 2003.
- sha99 - M.V. Shankar, K.B.R. Varma, *J. Non-Cryst. Solids*, 243 (1999) 192-203.
- shen98 - Z.X. Shen, X.B. Wang, M.H. Kuok, S.H. Tang, *J. Raman spectroscopy*, 29 (1998) 379-384.
- shen00 - Z.X. Shen, X.B. Wang, S.H. Tang, M.H. Kuok, R. Malekfar, *J. Raman Spect.* 31 (2000) 439-443.
- shi54 - G. Shirane, R. Newnham, R. Pepinsky, *Phys. Rev.* 96(1) (1954) 581-588
- shi81 - N. Shibata, M. Horiguchi, T. Edahino, *J. Non-Cryst. Solids*, 45 (1981) 115-126.
- sil90 - Maria Gracinda Ferreira da Silva, "Incorporação Estrutural de Iões de Transição em Vidros Preparados pelo Método Sol-Gel", Tese de Doutorado, Universidade de Aveiro, Portugal (1990).
- sim93 - C.J. Simmons, O.H. El-Bayoumi, "Experimental Techniques of Glass Science", The American Ceramic Society, Ohio, 1993.
- sin88 - K. Singh, P.R. Gandhi, B.M. Chaudhari, *Solid State Ionics*, 28-30 (1988) 752-755.
- smo66 - W.J. Smothers, Y. Chiang, "Handbook of Differential Thermal Analysis", chemical Publishing Company, Inc., New York (1966).
- sor95 - M. Sorescu, E.T. Knobbe, J.J. Martin, J.D. Barrie, D. Barb, *J. Mater. Soc.*, 30, 5944-5952 (1995).
- souza02 - R.C. Sousa, J.A.C. Paiva, J.M. Filho, A.S.B. Sombra, *Solid State Communications*, 87(10) (1993) 959-962 .
- szu91 - S.P. Szu, M. Greenblatt, L.C. Klein, *Solid State Ionics*, 46, 291-297 (1991); S.P. Szu, L.C. Klein, M. Greenblatt, *J. Non-Cryst. Solids*, 143, 21-30 (1992).

- tan80 - J. Tanaka, M. Tsukioka, Y. Miyazawa, Y. Mori, S. Shimazu, *Solid State Comm.* 34 (1980) 221-224
- tat87 - M. Tatsumisago, Y. Kowada, T. Minami, *Phys. Chem. of Glasses*, 29 (2), 63-66 (1987).
- tat88 - M. Tatsumisago, Y. Kowada, T. Minami, *Phys. Chem. of Glasses*, 29(2) (1988) 63-66.
- tat94 - M. Tatsumisago, T. Minami, Y. Kowada, H. Adachi, *Phys. Chem. Glasses*, 35 (2) (1994) 89-97.
- the77 - J.P. Fillard, J. Van Turnhout, "Thermally stimulated processes in solids: new prospects", Elsevier Scientific, 1977; P. Braunlich, "Thermally stimulated relaxation in solids", Springer, Berlin, 1979.
- tod97 - M. Todorovic, L. Radonjic, *Ceramics International*, 23 (1997) 55-60.
- ude05 - S. Uda, X. Huang, S. Wang, *J. of Crystal Growth* 275 (2005) e1513–e1519.
- ume88 - N. Umesaki, N. Iwamoto, M. Tatsumisago, T. Minami, *J. Non-Cryst. Solids*, 106 (1988) 77-80.
- ven99 - Almaz Optics, Inc. (www
- venk05 - B.H. Venkataraman, N.S. Prasad, K.B.R. Varma, V. Rodriguez, M. Maglione, R. Vondermuhll, J. Etourneau, *App. Phys. Lett.* 87 (2005) 091113
- venk91 - N. Venkatasubramanian, B. Wade, P. Desai, A S. Abhiraman, L.T. Gelbaum, 130, 144-156 (1991).
- vog89 - E.M. Vogel, *J. Am. Ceram. Society*, 72 (1989) 719-724
- vog94 - W. Vogel, *Glass Chemistry*, Springer, 2nd edition, 1994
- wang96 - X.B. Wang, Z.X. Chen, Z.P. Hu., L. Qin, S.H. Tang, M.H. Kvok, *J. Molecular Structure* 385 (1996) 1-6.
- wiley - A. J. Moulson, J. M. Herbert, "Electroceramics, Materials _ Properties _ Applications", 2nd Edition, Wiley (2003), England.
- xue03 - D. Xue, K. Kitamura, *Ferroelectrics*, 296 (2003) 1-9.
- yag03 - T. Yagi, M. Susa, K. Nagata, *J. Non-Cryst. Solids* 315 (2003) 54–62.
- yuz05 - Y.I Yuzyuk, P Simon, E Gagarina, L Hennem, D Thiaudière, V I Torgashev, S I Raevskaya, I P Raevskii, L A Reznichenko, J L Sauvajol, *J. Phys.: Condens. Matter* 17 (2005) 4977–4990.

- zar82 - J. Zarzycki, "Glasses and the vitreous state, Cambridge Solid State Series", University Press, 1982.
- zar95 - I.M. Zaritskii and L.G. Rakitina, *J. Phys. Cond. Matter*, 37, 1073-1078 (1995).
- zen97 - HC Zeng, K Tanaka, K Hiaro, N Soga, *J. of Non-Cryst. Solids*, 209 (1997) 112-121.
- zha94 - P.X. Zhang, I.V. Mitchell, B.Y. Tong, P.J. Schultz, *Phys. Rev. B*, 50 (23) (1994) 17080.
- zhen04 - X. Zhen, Q. Li, H. Li, Z. Liu, Y. Xu, L. Zhao, *J. of Luminescence* 114 (2005) 288–292.
- wei85 - G.H. Weiss, J.T. Bendler, M. Dishon, *J. Chem. Phys.* 83-3, 1424-1427 (1985); R.S. Weis, T.K. Gaylord, *Applied Physics A*, 37 (1985) 191-203.
- zhi01 - N D Zhigadlo, M Zhang, E K H Salje, *J. Phys.: Condens. Matter* 13 (2001) 6551–6561.
- Zhu03 – D. Zhu, C.S. Ray, W. Zhou, D.E. Day, *J. Non-Cryst. Solids*, 319 (2003) 247–256

ANEXO

Neste anexo apresenta-se o algoritmo do programa, elaborado em linguagem Matlab, para ajuste dos dados de espectroscopia de impedância a um modelo de circuito eléctrico equivalente. O uso da linguagem Matlab deveu-se à facilidade que apresenta para a manipulação de vectores e matrizes assim como o elevado poder gráfico que contém.

O algoritmo desenvolvido pode ser dividido em quatro partes: i) estimação dos valores iniciais; ii) cálculo iterativo usando o método CNLLS; iii) cálculo da incerteza associada aos parâmetros que melhor ajustam a curva; iv) apresentação dos resultados.

O programa principal deste algoritmo (ajustefinal.m) é a base de todo o processo. Nele são usadas várias funções auxiliares (lerficheiro.m; paraini.m; limitarfreqdig.m; funcdeltas.m; incerteza.m) que foram escritas em ficheiros separados com o objecto de tornar o programa, em termos de cálculo e utilização de processador, menos pesado, mais funcional e rápido. Assim, e de uma forma sucinta a função lerficheiro.m tem por objectivo único a leitura de um ficheiro de dados contendo os valores de frequência, parte real da impedância (Z') e parte imaginária da impedância (Z'').

A função paraini.m tem como finalidade estimar o valor iniciais dos parâmetros de ajuste, necessários para o início do cálculo iterativo. Este processo é realizado graficamente através da aproximação dos valores experimentais a uma circunferência. Esta circunferência é obtida através da escolha de 3 pontos experimentais e a equação da circunferência definida por esses pontos permite (ver cap.2) permite obter os parâmetros iniciais. Contudo, devido à elevada importância da escolha dos parâmetros iniciais para o processo iterativo, esta função permite ao utilizador repetir o processo com 3 novos pontos caso a circunferência obtida não seja, a nível visual a melhor aproximação aos valores experimentais.

A função limitarfreqdig.m permite ao utilizador escolher um subconjunto dos pontos experimentais. Este subconjunto será o usado para o ajuste iterativo.

A função funcdeltas.m calcula os parâmetros Δa_i (eq. 28; cap.2).

A função incerteza.m calcula as incertezas associadas aos parâmetros obtidos pelo processo iterativo.

ajustefinal.m

%novo programa - ajuste de dados exp. a circuito R+R//CPE
%17 de julho de 2003

```
while 1
    clear all; clc; close all;
    format short e;
    warning off;

    zexptotal=lerficheiro;    %leitura dos dados experimentais (tabela com freq Z' Z'' existente em ficheiro.txt);

    %leitura dos variaveis/parametros iniciais-----
    lambda=0.001; % factor de marquardt
    [R1,R,Y0,n]=paraini(zexptotal);    %chama a função paraini.m que calcula os parametros iniciais

    resp=input('\n\n Deseja alterar o valor destes parametros iniciais ? (s/n)?','s');
    if resp=='s'
        R1=input('Variavel R1\n');
        R=input('Variavel R\n');
        Y0=input('Variavel Y0\n');
        n=input('Variavel n\n');
    end;

    % ----- definir o intervalo em frequência dos valores de zexp a serem ajustados -----
    resp=input('\n Deseja limitar o intervalo de ajuste (s/n) ?','s');
    if resp=='s'
        zexp=limitarfrequdig(zexptotal);
    else
        zexp=zexptotal;
    end

    while 1    %para poder voltar a repetir o processo iterativo com outros valores iniciais-----

        w=zexp(:,1); %leitura das frequencias experimentais do ficheiro de dados;

        %definição da função do circuito -(R1+(R//CPE)) --- zeq=R1+circuito(w,R,Y0,n)-----
        zr=R;
        zr1=R1;
        zcpe=(cos(n*pi/2)-i*sin(n*pi/2))./(Y0.*(w.^n));
        z=(zr.*zcpe)./(zr+zcpe);

        zeq=zr1+z;

        zteorico=[w(:) real(zeq(:)) -imag(zeq(:))]; %cria a matriz de valores do zteorico[frequência Z' Z'']

        wi=1./(zexp(:,2).^2+zexp(:,3).^2); % matrix coluna com os pesos associados a cada par (w,Z'), a partir dos valores
        experimentais

        s1=sum((((zexp(:,2))-zteorico(:,2)).^2)+((zexp(:,3))-zteorico(:,3)).^2).*wi); %cálculo do qsi2 inicial - valores de
        primeira aproximação;

        %----- inicio da rotina de ajuste (iterativa)-----
        iteracao=0;

        resp=input('\n Deseja colocar alguma variável constante ? (s/n)?','s');
        if resp=='s'
            respr1=input('\n R1 constante ? (s/n)?','s');
            respr=input('\n R constante ? (s/n)?','s');
            respy0=input('\n Y0 constante ? (s/n)?','s');
            respn=input('\n n constante ? (s/n)?','s');
        else
            respr1='n';respr='n';respy0='n';respn='n';
        end

        while 1

            iteracao=iteracao+1;

            delta= funcdeltas(zexp,zteorico,w,wi,zr,zcpe,zr1,Y0,n,respr1,respr,respy0,respn,lambda);
            R=R+delta(1);
            Y0=Y0+delta(2);
            n=n+delta(3);
        end
    end
end
```



```

R1=R1+delta(4);
zr=R;
zr1=R1;
zcpe=(cos(n*pi/2)-i*sin(n*pi/2))/(Y0.*(w.^n));
z=(zr.*zcpe)/(zr+zcpe);
zeq=zr1+z;

zteorico=[w(:) real(zeq(:)) -imag(zeq(:))];
s2=sum((((zexp(:,2))-zteorico(:,2)).^2)+((zexp(:,3))-zteorico(:,3)).^2)).*wi);

diferenca = abs(s1-s2);
if s1 < s2
    lambda=lambda*10;
    R=R-delta(1);
    Y0=Y0-delta(2);
    n=n-delta(3);
    R1=R1-delta(4);
else
    lambda=lambda/10;
    s1=s2;
    s2=0;
end

if iteracao>=1000
    break
end
if s1<=1e-5
    break
end
if diferenca==0
    break
end
end

%----- cálculo das incertezas associadas aos parâmetros ajustados -----

incerteza(iteracao,s1,zexp,zteorico,w,wi,zr,zcpe,zr1,Y0,n,respr1,respr,resp0,respn);

%----- apresentação gráfica dos resultados finais -----
% ---- calculo do zteorico para todos os valores de frequência;
w=zexptotal(:,1); % --- leitura das frequencias experimentais do ficheiro de dados;
zr=R; %---- definição da função do circuito -(R1+(R//CPE))--- zeq=R1+circuito(w,R,Y0,n)--
zcpe=(cos(n*pi/2)-i*sin(n*pi/2))/(Y0.*(w.^n));
z=(zr.*zcpe)/(zr+zcpe);
zeq=R1+z;
zteorico=[w(:) real(zeq(:)) -imag(zeq(:))]; %----cria a matriz de valores do zteorico final

figure, plot(zexptotal(:,2),zexptotal(:,3),'ok')
hold on
plot(zteorico(:,2),zteorico(:,3),'-k')
xlabel('Z');
ylabel('Z');
hold off;

resp=input('\n\n Deseja voltar a iterar?', 's');
if resp == 'n'
    break;
else
    close all; clc;
    fprintf('\n R1= %.4E', R1);
    fprintf(' R= %.4E', R);
    fprintf(' Y0= %.4E', Y0);
    fprintf(' n= %.4E', n);
    fprintf('\n');

    resp=input('\n Deseja alterar o valor destes parametros iniciais ? (s/n)?', 's');
    if resp == 's'
        R1=input('Variavel R1\n');
        R=input('Variavel R\n');
        Y0=input('Variavel Y0\n');
        n=input('Variavel n\n');
    end
end
end

```

```

end
% ----- guardar os valores teóricos num ficheiro .txt
resp=input('\n\n Deseja guardar os valores teóricos num ficheiro (s/n)?','s');
if resp == 's'
    fname=input('\n Introduza o nome do ficheiro a gravar (sem extensão) -> ','s');
    fich=[fname,'.txt'];
    fich2=['teo',fich]; % --- fich já contém a extensão .txt
    fich3=[fich2,' zteorico -ascii'];
    eval(['save ',fich3])
    fprintf('\n ATENÇÃO: Os valores teóricos foram guardados em %s',fich2);
end;

% ----- apresentação gráfica dos dados exp e teo
figure
subplot(3,1,1)
plot(zexptotal(:,1),zexptotal(:,2),'*b')
hold on
plot(zteorico(:,1),zteorico(:,2),'or')
title('resultado do ajuste teórico');
    xlabel('frequência');
    ylabel('Z');
hold off;

subplot(3,1,2)
plot(zexptotal(:,1),zexptotal(:,3),'*b')
hold on
plot(zteorico(:,1),zteorico(:,3),'or')
    xlabel('frequência');
    ylabel('Z');
hold off;

subplot(3,1,3)
plot(zexptotal(:,2),zexptotal(:,3),'*m')
hold on
plot(zteorico(:,2),zteorico(:,3),'og')
    xlabel('Z');
    ylabel('-Z');
hold off;

resp=input('\n\n Novo ficheiro de dados (s/n)?','s');
if resp ~= 's'
    break
end
end
close all;
fprintf('\n ');
warning on;

```

lerficheiro.m

```
function [zexptotal] = lerficheiro % ---- zexptotal matriz com 3 colunas contendo freq Z' Z''

while 1
    fname=input('\n Introduza o nome do ficheiro -> ','s');
    fich=[fname,'.txt'];

    fprintf('\n\n Ficheiro a abrir -> %s',fich);
    resp=input('\n O nome está correcto ? ','s');
    if resp == 's'
        eval(['load ',fich]);
        comando=['zexptotal=',fname];
        eval([comando,';']); % é necessário colocar o ; para não aparecer no ecrã todos os valores
        clc;
        break;
    end;
end
```

paraini.m

% função que achar os parametros iniciais (circulo -> R + CPE)

function [rr1,rr,yy0,nn] = paraini (valexp) %valexp=zexp (matriz com freq Z' Z''

```
while 1 %enquanto verdade
    fprintf('\n Escolha, com o rato, 3 pontos do gráfico para construir a circunferência !! \n');
    figure, plot(valexp(:,2),valexp(:,3),'*b')
    hold on
        title('Pontos experimentais');
        xlabel('Z''');
        ylabel('-Z''');
    k=1;
    while k <= 3
        [xlido,ylido]=ginput(1);
        tabela(:,1)=abs(valexp(:,2)-xlido); % --- atribui o valor do ginput ao experimental mais próximo
        [zlinhas,indice]=min(tabela(:,1));
        xlido=valexp(indice,2);
        ylido=valexp(indice,3);
        plot(xlido,ylido,'Or');
            ponto(k,1)=xlido;
            ponto(k,2)=ylido;
        k=k+1;
    end;

    a=ponto(1,1);
    b=ponto(1,2);
    c=ponto(2,1);
    d=ponto(2,2);
    e=ponto(3,1);
    f=ponto(3,2);

    ycentro=((e^2+f^2-a^2-b^2)*(-2*a+2*c)-(c^2+d^2-a^2-b^2)*(-2*a+2*e))/(-(-2*b+2*d)*(-2*a+2*e)+(-2*b+2*f)*(-
2*a+2*c));
    xcentro=((c^2+d^2-a^2-b^2)-ycentro*(-2*b+2*d))/(-2*a+2*c);
    raio=sqrt((a-xcentro)^2+(b-ycentro)^2);
    rr1=xcentro-raio;
    rr =xcentro+raio;
    alpha=atan(-ycentro/raio)/(pi/2);
    nn=1-alpha;

    % ----- desenhar circunferência
    espacamento=(rr-rr1)/100;
    x=rr1;
    for k=1:99
        x=x+espacamento;
        y=sqrt(raio^2-(x-xcentro)^2)+ycentro;
        circulo(k,1)=x;
        circulo(k,2)=y;
    end;
    plot(circulo(:,1),circulo(:,2),'-m');

    resp=input('\n O ajuste gráfico é razoável (s/n)?','s');
    if resp == 's'
        break;
    end;
end

z2linhasmax=(rr+rr1)/2; %--- z'' max encontra-se a meio do semi-arco -> isto dá o valor de z' correspondente
tabela2(:,1)=abs(valexp(:,2)-z2linhasmax); %cria uma tabela com a diferença entre o Z'' do gráfico e o exper.
[z2linhas,indice]=min(tabela2(:,1)); %procura o z'' exper. mais próximo do máximo do semi-arco
freqmax=valexp(indice,1);
yy0=((1/freqmax)^nn)/rr;
text(valexp(indice,2),valexp(indice,3),'\bullet\leftarrow wz''=max','fontSize',16);

hold off;
fprintf('\n\n Parâmetros iniciais:');
fprintf('\n Valor de R1 = %.4E', rr1);
fprintf('\n Valor de R = %.4E', rr);
fprintf('\n Valor de Y0 = %.4E', yy0);
fprintf('\n Valor de n = %.4E', nn);
```

limitarfreqdig.m

```
%função que limita os valores a serem ajustados

function [zexp] = limitarfreqdig (valexp) % valexp = zexp (matriz com freq Z' Z''

while 1

    liminf=input('\n Introduza o limite inferior (Hz)');
    tabela1(:,1)=abs(valexp(:,1)-liminf);
    [freq,indice1]=min(tabela1(:,1));
    liminf=valexp(indice1,1);
    limsup=input('\n Introduza o limite superior (Hz)');
    tabela2(:,1)=abs(valexp(:,1)-limsup);
    [freq,indice2]=min(tabela2(:,1));
    limsup=valexp(indice2,1);

    for k= indice1:indice2
        linha=k-indice1+1;
        zexp(linha,1)=valexp(k,1);
        zexp(linha,2)=valexp(k,2);
        zexp(linha,3)=valexp(k,3);
    end

    figure, plot(valexp(:,2),valexp(:,3),'*b')
    hold on
    plot(zexp(:,2),zexp(:,3),'*r')

    resp=input('\n Os limites estão correctos - veja o gráfico (s/n)?','s');
    if resp == 's'
        break;
    end;

end
```

funcdeltas.m

% função que calcula os deltas - ajustes aos valores iniciais

```
function [delta2] = funcdeltas (zexp,zteorico,w,wi,zr,zcpe,zr1,Y0,n,respr1,respr,respy0,respn,lambda)

    %definição das derivadas parciais de Zr, Zcpe e Zr1 -----
    dzdr=1;
    dzrdY0=0;
    dzrdn=0;
    dzcpedr=0;
    dzcpedY0=-zcpe./Y0;
    dzcpedn=(-pi/2*sin(n*pi/2)-cos(n*pi/2).*log(w))-i*(pi/2*cos(n*pi/2)-sin(n*pi/2).*log(w))./(Y0.*(w.^n));
    dzdr1=1;

    %definição das derivadas parciais associadas à função Z-----
    dzdr=((zcpe.*(zr+zcpe)-(zr.*zcpe))./((zr+zcpe).^2);
    dzdY0=((zr^2).*(-zcpe))./(Y0.*((zr+zcpe).^2));
    dzdn=((zr^2).*dzcpedn)./((zr+zcpe).^2);

if respr1 == 's'
    dzdr1=0;
end
if respr == 's'
    dzdr=0;
end
if respy0 == 's'
    dzdY0=0;
end
if respn == 's'
    dzdn=0;
end

    %para o cálculo das aproximações é necessário definir as matrizes A e B (A.x=B)
    %definição da matriz A -----
    f11=sum((real(dzdr(:))+imag(dzdr(:))).*(real(dzdr(:))+imag(dzdr(:))).*wi*(1+lambda);
    f12=sum((real(dzdr(:))+imag(dzdr(:))).*(real(dzdY0(:))+imag(dzdY0(:))).*wi);
    f13=sum((real(dzdr(:))+imag(dzdr(:))).*(real(dzdn(:))+imag(dzdn(:))).*wi);
    f14=sum((real(dzdr(:))+imag(dzdr(:))).*(real(dzdr1(:))+imag(dzdr1(:))).*wi);

    f21=sum((real(dzdY0(:))+imag(dzdY0(:))).*(real(dzdr(:))+imag(dzdr(:))).*wi);
    f22=sum((real(dzdY0(:))+imag(dzdY0(:))).*(real(dzdY0(:))+imag(dzdY0(:))).*wi*(1+lambda);
    f23=sum((real(dzdY0(:))+imag(dzdY0(:))).*(real(dzdn(:))+imag(dzdn(:))).*wi);
    f24=sum((real(dzdY0(:))+imag(dzdY0(:))).*(real(dzdr1(:))+imag(dzdr1(:))).*wi);

    f31=sum((real(dzdn(:))+imag(dzdn(:))).*(real(dzdr(:))+imag(dzdr(:))).*wi);
    f32=sum((real(dzdn(:))+imag(dzdn(:))).*(real(dzdY0(:))+imag(dzdY0(:))).*wi);
    f33=sum((real(dzdn(:))+imag(dzdn(:))).*(real(dzdn(:))+imag(dzdn(:))).*wi*(1+lambda);
    f34=sum((real(dzdn(:))+imag(dzdn(:))).*(real(dzdr1(:))+imag(dzdr1(:))).*wi);

    f41=sum((real(dzdr1(:))+imag(dzdr1(:))).*(real(dzdr(:))+imag(dzdr(:))).*wi);
    f42=sum((real(dzdr1(:))+imag(dzdr1(:))).*(real(dzdY0(:))+imag(dzdY0(:))).*wi);
    f43=sum((real(dzdr1(:))+imag(dzdr1(:))).*(real(dzdn(:))+imag(dzdn(:))).*wi);
    f44=sum((real(dzdr1(:))+imag(dzdr1(:))).*(real(dzdr1(:))+imag(dzdr1(:))).*wi*(1+lambda);

    A=[f11 f12 f13 f14;f21 f22 f23 f24;f31 f32 f33 f34;f41 f42 f43 f44];

    %definição da matriz B-----
    b1=sum(wi.*((zexp(:,2)-zteorico(:,2)).*(real(dzdr(:))+imag(dzdr(:)))));
    b2=sum(wi.*((zexp(:,2)-zteorico(:,2)).*(real(dzdY0(:))+imag(dzdY0(:)))));
    b3=sum(wi.*((zexp(:,2)-zteorico(:,2)).*(real(dzdn(:))+imag(dzdn(:)))));
    b4=sum(wi.*((zexp(:,2)-zteorico(:,2)).*(real(dzdr1(:))+imag(dzdr1(:)))));

    B=[b1;b2;b3;b4];

    delta2=A\B;

if respr=='s' & respy0~='s' & respn~='s' & respr1~='s' %R const
    A=[f22 f23 f24;f32 f32 f34;f42 f43 f44];
    B=[b2;b3;b4];
    div=A\B;
    delta2(1)=0;
end
```

```

delta2(2)=div(1);
delta2(3)=div(2);
delta2(4)=div(3);
end

if respr~='s' & respy0=='s' & respn~='s' & respr1~='s' %Y0 const
A=[f11 f13 f14;f31 f33 f34;f41 f43 f44];
B=[b1;b3;b4];
div=A\B;
delta2(1)=div(1);
delta2(2)=0;
delta2(3)=div(2);
delta2(4)=div(3);
end

if respr~='s' & respy0~='s' & respn=='s' & respr1~='s' %n const
A=[f11 f12 f14;f21 f22 f24;f41 f42 f44];
B=[b1;b2;b3];
div=A\B;
delta2(1)=div(1);
delta2(2)=div(2);
delta2(3)=0;
delta2(4)=div(3);
end

if respr~='s' & respy0~='s' & respn~='s' & respr1=='s' %R1 const
A=[f11 f12 f13;f21 f22 f23;f31 f32 f33];
B=[b1;b2;b3];
div=A\B;
delta2(1)=div(1);
delta2(2)=div(2);
delta2(3)=div(3);
delta2(4)=0;
end

if respr=='s' & respy0~='s' & respn~='s' & respr1=='s' %R1 e R const
A=[f22 f23;f32 f33];
B=[b2;b3];
div=A\B;
delta2(1)=0;
delta2(2)=div(1);
delta2(3)=div(2);
delta2(4)=0;
end

if respr~='s' & respy0=='s' & respn~='s' & respr1=='s' %R1 e Y0 const
A=[f11 f13;f31 f33];
B=[b1;b3];
div=A\B;
delta2(1)=div(1);
delta2(2)=0;
delta2(3)=div(2);
delta2(4)=0;
end

if respr~='s' & respy0~='s' & respn=='s' & respr1=='s' %R1 e n const
A=[f11 f12;f21 f22];
B=[b1;b2];
div=A\B;
delta2(1)=div(1);
delta2(2)=div(2);
delta2(3)=0;
delta2(4)=0;
end

```

incerteza.m

% função que calcula os deltas - ajustes aos valores iniciais

```
function incerteza(iteracao,s1,zexp,zteorico,w,wi,zr,zcpe,zr1,Y0,n,respr1,respr,respy0,respn)
    %definição das derivadas parciais de Zr, Zcpe e Zr1 -----

    dzrdr=1;
    dzrdY0=0;
    dzrdn=0;
    dzcpedr=0;
    dzcpedY0=-zcpe./Y0;
    dzcpedn=(-pi/2*sin(n*pi/2)-cos(n*pi/2).*log(w))-i*(pi/2*cos(n*pi/2)-sin(n*pi/2).*log(w))./(Y0.*(w.^n));
    dzdr1=1;

    %definição das derivadas parciais associadas à função Z-----
    dzdr=((zcpe).*(zr+zcpe)-(zr.*zcpe))./((zr+zcpe).^2);
    dzdY0=((zr^2).*(-zcpe))./(Y0.*(zr+zcpe).^2);
    dzdn=((zr^2).*dzcpedn)./((zr+zcpe).^2);

    if respr1=='s'
        dzdr1=0;
    end
    if respr=='s'
        dzdr=0;
    end
    if respy0=='s'
        dzdY0=0;
    end
    if respn=='s'
        dzdn=0;
    end

    %para o cálculo das aproximações é necessário definir as matrizes A
    %definição da matriz A -----
    f11=sum((real(dzdr(:))+imag(dzdr(:))).*(real(dzdr(:))+imag(dzdr(:))).*wi);
    f12=sum((real(dzdr(:))+imag(dzdr(:))).*(real(dzdY0(:))+imag(dzdY0(:))).*wi);
    f13=sum((real(dzdr(:))+imag(dzdr(:))).*(real(dzdn(:))+imag(dzdn(:))).*wi);
    f14=sum((real(dzdr(:))+imag(dzdr(:))).*(real(dzdr1(:))+imag(dzdr1(:))).*wi);

    f21=sum((real(dzdY0(:))+imag(dzdY0(:))).*(real(dzdr(:))+imag(dzdr(:))).*wi);
    f22=sum((real(dzdY0(:))+imag(dzdY0(:))).*(real(dzdY0(:))+imag(dzdY0(:))).*wi);
    f23=sum((real(dzdY0(:))+imag(dzdY0(:))).*(real(dzdn(:))+imag(dzdn(:))).*wi);
    f24=sum((real(dzdY0(:))+imag(dzdY0(:))).*(real(dzdr1(:))+imag(dzdr1(:))).*wi);

    f31=sum((real(dzdn(:))+imag(dzdn(:))).*(real(dzdr(:))+imag(dzdr(:))).*wi);
    f32=sum((real(dzdn(:))+imag(dzdn(:))).*(real(dzdY0(:))+imag(dzdY0(:))).*wi);
    f33=sum((real(dzdn(:))+imag(dzdn(:))).*(real(dzdn(:))+imag(dzdn(:))).*wi);
    f34=sum((real(dzdn(:))+imag(dzdn(:))).*(real(dzdr1(:))+imag(dzdr1(:))).*wi);

    f41=sum((real(dzdr1(:))+imag(dzdr1(:))).*(real(dzdr(:))+imag(dzdr(:))).*wi);
    f42=sum((real(dzdr1(:))+imag(dzdr1(:))).*(real(dzdY0(:))+imag(dzdY0(:))).*wi);
    f43=sum((real(dzdr1(:))+imag(dzdr1(:))).*(real(dzdn(:))+imag(dzdn(:))).*wi);
    f44=sum((real(dzdr1(:))+imag(dzdr1(:))).*(real(dzdr1(:))+imag(dzdr1(:))).*wi);

    tamanho=size(zexp);
    nlinhas=tamanho(1);

    if respr~='s' & respy0~='s' & respn~='s' & respr1~='s' %tudo a variar
        A=[f11 f12 f13 f14;f21 f22 f23 f24;f31 f32 f33 f34;f41 f42 f43 f44];
        aux=inv(A);
        cov=aux;
        sigma=nlinhas-4-1;
    end

    if respr=='s' & respy0~='s' & respn~='s' & respr1~='s' %R const
        A=[f22 f23 f24;f32 f33 f34;f42 f43 f44];
        aux=inv(A);
        cov(1,1)=0;
    end
end
```



```

cov(2,2)=aux(1,1);
cov(3,3)=aux(2,2);
cov(4,4)=aux(3,3);
sigma=nlinhas-3-1;
end

if respr~='s' & respy0=='s' & respn~='s' & respr1~='s' %Y0 const
A=[f11 f13 f14;f31 f33 f34;f41 f43 f44];
aux=inv(A);
cov(1,1)=aux(1,1);
cov(2,2)=0;
cov(3,3)=aux(2,2);
cov(4,4)=aux(3,3);
sigma=nlinhas-3-1;
end

if respr~='s' & respy0~='s' & respn=='s' & respr1~='s' %n const
A=[f11 f12 f14;f21 f22 f24;f41 f42 f44];
aux=inv(A);
cov(1,1)=aux(1,1);
cov(2,2)=aux(2,2);
cov(3,3)=0;
cov(4,4)=aux(3,3);
sigma=nlinhas-3-1;
end

if respr~='s' & respy0~='s' & respn~='s' & respr1=='s' %R1 const
A=[f11 f12 f13;f21 f22 f23;f31 f32 f33];
aux=inv(A);
cov(1,1)=aux(1,1);
cov(2,2)=aux(2,2);
cov(3,3)=aux(3,3);
cov(4,4)=0;
sigma=nlinhas-3-1;
end

if respr=='s' & respy0~='s' & respn~='s' & respr1=='s' %R1 e R const
A=[f22 f23;f32 f33];
aux=inv(A);
cov(1,1)=0;
cov(2,2)=aux(1,1);
cov(3,3)=aux(2,2);
cov(4,4)=0;
sigma=nlinhas-2-1;
end

if respr~='s' & respy0=='s' & respn~='s' & respr1=='s' %R1 e Y0 const
A=[f11 f13;f31 f33];
aux=inv(A);
cov(1,1)=aux(1,1);
cov(2,2)=0;
cov(3,3)=aux(2,2);
cov(4,4)=0;
sigma=nlinhas-2-1;
end

if respr~='s' & respy0~='s' & respn=='s' & respr1=='s' %R1 e n const
A=[f11 f12;f21 f22];
aux=inv(A);
cov(1,1)=aux(1,1);
cov(2,2)=aux(2,2);
cov(3,3)=0;
cov(4,4)=0;
sigma=nlinhas-2-1;
end

g=sum((((zexp(:,2)-z teorico(:,2)).^2)+((zexp(:,3)-z teorico(:,3)).^2)).*wi)/sigma;

incertezar=(g*sqrt(cov(1,1)))/zr*100;
incertezaY0=(g*sqrt(cov(2,2)))/Y0*100;
incertezan=(g*sqrt(cov(3,3)))/n*100;
incertezarl=(g*sqrt(cov(4,4)))/zr1*100;

```

```

fprintf('\n\n');
fprintf('\n RELATÓRIO FINAL\n\n');
fprintf('\n numero de iterações realizadas = %d\n', iteracao);
fprintf('\n Valor de  $qui^2 = %.4E$ \n', s1);
fprintf('\n');
fprintf('\n Valor de  $R1 = %.4E$ ', zr1); fprintf(' -----> incerteza associada a  $R1 = %.3f$ \n', incertezar1);
fprintf('\n Valor de  $R = %.4E$ ', zr); fprintf(' -----> incerteza associada a  $R = %.3f$ \n', incertezar);
fprintf('\n Valor de  $Y0 = %.4E$ ', Y0); fprintf(' -----> incerteza associada a  $Y0 = %.3f$ \n', incertezay0);
fprintf('\n Valor de  $n = %.4E$ ', n); fprintf(' -----> incerteza associada a  $n = %.3f$ \n', incertezan);
fprintf('\n');
fprintf('\n');

```

```

%figure
% subplot(2,1,1)
% plot(zexp(:,1),deltareal,'*b')
% title('FQ - plot ');
% xlabel('frequência');
% ylabel('delta real');
% subplot(2,1,2)
% plot(zexp(:,1),deltaimag,'*g')
% xlabel('frequência');
% ylabel('delta imaginário');

```

