

unesp



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**Caracterização da despolarização de vidros do sistema  $B_2O_3$  -  $BaO$  -  $Bi_2O_3$  -  $TiO_2$  pela técnica de correntes térmicas estimuladas.**

**Nilcyneia Domingos da Silva**

**Ilha Solteira - SP**

1210001633



unesp



12 13 14 15 16 17 18 19

cm 1 2 3 4 5 6 7 8

**UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA**  
**“Júlio de Mesquita Filho”**  
**Faculdade de Engenharia – Campus de Ilha Solteira**  
**Departamento de Física e Química**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Caracterização da despolarização de vidros do sistema**  
 **$B_2O_3 - BaO - Bi_2O_3 - TiO_2$**   
**pela técnica de correntes térmicas estimuladas.**

Nilcyneia Domingos da Silva.

Orientador: Victor Ciro Solano Reynoso.

**Dissertação apresentada como requisito  
para a obtenção do título de Mestre pelo  
programa de pós-graduação em Ciência  
dos Materiais, área de concentração em  
física da matéria condensada, pela  
Universidade Estadual Paulista.**

**Ilha Solteira - SP**  
**(2005)**

NEW 279

FICHA CATALOGRÁFICA

Elaborada pela Seção Técnica de Aquisição e Tratamento da Informação/Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da UNESP-Ilha Solteira

Silva, Nilcyneia Domingos da.

S586c

Caracterização da despolarização de vidros do sistema  $B_2O_3 - BaO - Bi_2O_3 - TiO_2$  pela técnica de correntes térmicas estimuladas / Nilcyneia Domingos da Silva. – Ilha Solteira : [s.n.], 2005  
157 p. : il. (algumas color.)

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de concentração : Física da matéria condensada, 2005

Orientador: Victor Ciro Solano Reynoso

Bibliografia: p.154-157

650 650 650  
1. Vidros. 2. Polarização (Eletricidade). 3. Condutividade elétrica.  
4. Despolarização.

690

1050 7159

**CERTIFICADO DE APROVAÇÃO**

**TÍTULO:** CARACTERIZAÇÃO DA DESPOLARIZAÇÃO DE VIDROS DO SISTEMA B2O3 - BaO - Bi2O3 - TiO2 PELA TÉCNICA DE CORRENTES TÉRMICAS ESTIMULADAS

**AUTORA:** NILCYNEIA DOMINGOS DA SILVA  
**ORIENTADOR:** Prof. Dr. VICTOR CIRO SOLANO REYNOSO

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de MESTRE em CIÊNCIA DOS MATERIAIS pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. VICTOR CIRO SOLANO REYNOSO  
 DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA - FE - UNESP - CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA/SP

Prof. Dr. CLAUDIO LUIZ CARVALHO  
 DEPARTAMENTO DE FÍSICA E QUÍMICA - FE - UNESP - CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA/SP

Prof. Dr. RAUL FERNANDO CUEVAS ROJAS  
 DEPARTAMENTO DE FÍSICA/CCE - UNIVERSIDADE ESTADUAL DE LONDRINA - UEL - LONDRINA/PR

Data da realização: 29 de julho de 2005.

  
 Presidente da Comissão Examinadora  
 Prof. Dr. VICTOR CIRO SOLANO REYNOSO

1210001633



*Proc. 055/05 - NRD 165*

UNESP - "CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA"	
SERVIÇO TÉCNICO DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO	
DATA DE CHEGADA	DATA DE TOMBO
<i>19.10.05</i>	<i>30.11.05</i>
REGISTRADO POR	TOMBO
<i>Ailza</i>	<i>Te. 1633</i>
CLASSIFICAÇÃO	CLASSIFICAÇÃO
<i>Ilha Solteira</i> <i>Química</i> <i>24.10.00</i>	<i>S586c</i>

*Co*  
*Sys 330171*  
*Sys 59079*



*A meus pais Elza Silva Gomes e José Vicente Ferreira de Araújo, minha irmã Julianne Domingos da Silva, meu irmão Rafael Gomes de Araújo e meu noivo Kennedy Régis de Queiroz. Que sempre incentivaram e com palavras confortáveis nas horas adequadas, revelaram que sem amor nada é possível. E a uma pessoa muito especial que não está presente entre nós, porém permanece viva em meu coração, minha avó Esther Silva Gomes, pela sua alegria enquanto viva. Acredito que a pessoa nunca morre, quando permanece viva no coração de alguém.*

## Agradecimentos

Ao professor Victor Ciro Solano Reynoso pela dedicação, atenção e orientação durante este período. Onde jamais deixou de transmitir seu conhecimento e seus ensinamentos para a conquista desta pesquisa.

Aos professores, Darcy Hiroe Fujii Kanda, Edinilton Moraes Cavalcante, Eudes Borges de Araújo, João Carlos Silos Moraes, Cláudio Luiz Carvalho, José Antônio Malmonge, Luiz Francisco Malmonge, Keizo Yukimitu, Carlos Alberto Picon, Haroldo Naoyuki Nagashima, Hermes Adolfo de Aquino, Jean Richard Dasnoy Marinho, Walter Katsumi Sakamoto, João Manoel Marques Cordeiro, Newton Luiz Dias Filho, Lizete Maria Orquiza de Carvalho, Maria Ângela de Moraes Cordeiro, Mário Susumo Haga, Washington Luiz Pacheco de Carvalho e Laércio Caetano, do Departamento de Física e Química desta unidade pela amizade.

A professora Eugênia B. Opazo Uribe do Departamento de Matemática da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul - UFMS, Campus de Três Lagoas – MS, que não mediu esforços no desenvolvimento da programação computacional, referente ao ajuste numérico utilizado em nossa pesquisa.

Ao Laboratório do Ciclo Integrado do Quartzo do Departamento de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP - Campinas-SP, pela colaboração na realização das medidas de difratometria de raios-X.

Ao Gilberto Antônio Brito, pela colaboração com o confeccionamento de instrumentos utilizados no trabalho experimental.

Aos servidores, Elza Coletti dos Santos, Nancy de Fátima Villela Torres, Rosimary Galana Gerlin, Adelaiede Amaral dos Santos Passipieri, Onilda Oliveira Akasaki, Maria de Fátima Sabino, João Josué Barbosa, Cleide Maria da Silva Ferreira, Terezinha Alves de Souza, Neide Aparecida Palombo da Silva e Erlon Batista Nogueira pelo atendimento quando se fez necessário.

Aos amigos e colegas de curso, William, Elio, Cleber, Renato, Cristiano, Antônio Rafael, Vabson, Idalci, Moisés, Fábio, Renata, Egiane, Patrini, Fernanda, Denise, Fabiane, Leandro, Geovana, Nair, Michela, Erick, Giovana, Reginaldo Naves, Alailson, Raphael, Patrícia, Reginaldo Mendonça, Sílvia, Salmo, Joelson, Luiz Henrique, Bacus, Roberto Fujino, Márcio, Rudi pela amizade e convivência saudável.

Aos meus pais, Elza Silva Gomes e José Vicente Ferreira de Araújo, pelo amor e por nunca deixarem de me apoiar no sentido da busca do conhecimento.

Ao meu irmão Rafael Gomes de Araújo e minha irmã Julianne Domingos da Silva pela amizade e o amor dedicado durante estes anos.

Ao meu noivo Kennedy Régis de Queiroz, que não mediu esforços para me apoiar durante este período, demonstrando ser companheiro para todos os momentos, acreditando em meu objetivo e no meu amor.

Aos meus avós, tios, tias, primos, primas e colegas que sempre torceram por mim.

Aos professores de graduação Célio Ignácio, Tércio, João Pires e Marcos pela amizade e incentivo.

A CAPES pelo apoio financeiro durante o curso.



## Resumo

Neste trabalho apresentamos os resultados da caracterização do sistema vítreo  $50(\text{B}_2\text{O}_3 - \text{BaO}) - (50-x)\text{Bi}_2\text{O}_3 - x\text{TiO}_2$  com  $x = 10, 15, 20, 25$  e  $30$  mol%. Os vidros foram sintetizados no Laboratório de Vidros e Cerâmicas do Departamento de Física e Química desta universidade. A caracterização foi realizada em amostras com e sem tratamento térmico, onde induzimos a nucleação e cristalização. A partir das medidas de espectroscopia no infravermelho, espectroscopia no uv-visível, difratometria de raios-X (XRD), calorimetria diferencial de varredura (DSC), condutividade dc e corrente de despolarização termicamente estimulada (TSDC), analisamos a natureza estrutural e elétrica do sistema estudado.

Nas medidas de difratometria de raios-X, verificamos que todos os vidros são amorfos em todas as composições. Através das medidas de DSC verificamos o comportamento da temperatura de transição vítrea dos vidros ( $T_g$ ), esta encontra-se variando entre  $464^\circ\text{C}$  para composição  $10 \text{TiO}_2$  até  $532^\circ\text{C}$  para  $30\text{TiO}_2$ .

As medidas no uv-visível permitiu avaliar os parâmetros relacionados à energia da banda proibida encontrando valores da ordem de  $2,49 \text{ eV}$  para a composição  $30 \text{TiO}_2$  a  $2,57 \text{ eV}$  para as composições  $15$  e  $25 \text{TiO}_2$ . Verificamos que os vidros são fortemente absorventes com leves bandas muito alargadas indicando a presença de defeitos estruturais com cargas efetivas. Esta observação está correlacionada com as medidas de caracterização elétrica.

A técnica de espectroscopia no infravermelho mostrou que a maioria das bandas apresenta-se alargadas e são atribuídas principalmente aos modos vibracionais dos grupos boro - oxigênio.

As medidas de condutividade dc em função da temperatura, revelou uma variação da condutividade entre  $1,63 \cdot 10^{10} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  para  $10\text{TiO}_2$  até  $4,2 \cdot 10^{12} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  para a composição  $20\text{TiO}_2$ , indicando apenas um único processo ativado a alta temperatura. Para todas as composições, avaliamos a energia de ativação, que foi obtida da ordem de  $1,55$  a  $2,18 \text{ eV}$ , aumentando com o aumento de  $\text{TiO}_2$  nos vidros.

Os experimentos de corrente de despolarização termicamente estimulada (TSDC) revelaram que os vidros para todas as composições polarizam-se com tensões de  $500\text{V}$ ,  $1000\text{V}$ ,  $1250\text{V}$  e  $1500\text{V}$  isso é confirmado pelas curvas características de despolarização observadas nas medidas. Para a caracterização dos possíveis processos de relaxação presentes nos vidros avaliamos os parâmetros que caracterizam as curvas de despolarização utilizando um método de ajuste numérico. Isto nos proporcionou realizar uma análise obtendo os parâmetros como a energia de ativação, tempo de relaxação, polarização de saturação, temperatura de pico, corrente de pico e frequência de escape.

Os dados obtidos através das diferentes técnicas de caracterização destes vidros são discutidos em função da composição e do tratamento térmico, dando destaque para as medidas da caracterização elétrica.



## Abstract

*In this work are present the results of the characterization the 50(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – BaO) – (50-x)Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – xTiO<sub>2</sub> glass system with x = 10, 15, 20, 25 and 30 mol%. The glasses were prepared in Glass Ceramic Laboratory of Physics and Chemistry department of this university. The characterizations were performed in samples with and without thermal treatment, where, we have induced nucleation and crystallization process. For characterization by infrared spectroscopy, Uv-Vis, spectroscopy, x-ray diffractometry (XRD), Differential Scanning Calorimeter (DSC), dc conductivity and Thermal Stimulate Depolarization Current (TSDC), we analyze structural, thermal and electric properties.*

*The x ray diffractometry measurements verify the samples shown amorphous (glasses) for all nominal composition. Through the DSC measures verify the glass transition temperature behavior (T<sub>g</sub>), it varies of 464°C for 10 TiO<sub>2</sub> composition at 532°C for 30TiO<sub>2</sub> composition.*

*The Uv-vis measures allowed to relationship between values to band gap energy, finding the 2,49 eV for the 30 mol%TiO<sub>2</sub> composition to 2,57 eV for the 15 and 25 mol% of TiO<sub>2</sub> compositions. We verify that the glasses are slightly absorbent with enlargement bands indicating the structural defects with effective electric charges. These observations are correlated with electric characterization.*

*The infrared spectroscopy techniques showed that most bands are enlarged and are assigned mostly to the vibration group's boron – oxygen.*

*The temperature dependence DC conductivity measurements revealed to conductivity varies of 1,63.10<sup>-10</sup> (Ω.cm)<sup>-1</sup> for 10TiO<sub>2</sub> at 4,2.10<sup>-12</sup> (Ω.cm)<sup>-1</sup> for 20TiO<sub>2</sub> mol% composition indicating the activated process in high temperature. For all compositions in these glasses, we evaluated the activation energy, which were in the order from 1,55 eV to 2,18 eV, with the increasing of the TiO<sub>2</sub> composition.*

*The Thermal stimulated depolarization current experiment (TSDC) revealed for all different compositions glasses, that polarize with dc voltages of 500V, 1000V, 1250V e 1500V confirmed by the characteristic depolarization curves observed in theses measures. For characterization the relaxation process in the glasses were evaluated the parameters of depolarization's curves using numeric fitting. This allowed to accomplish the analyzes and evaluation of the parameters as activation energy, relaxation time, saturation of the polarization, peak temperature, peak current and escape frequency.*

*The data for glass samples obtained through the different characterization techniques are discussed by the molar composition in thermal treatment function, with highlight for the electric characterization measures.*

## Lista de figuras

<b>Figura 1.4.1</b> – Índice de refração linear versus a razão molar de $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ .....	25
<b>Figura 1.4.2.1.1</b> – Representação esquemática da GSH.....	26
<b>Figura 1.4.2.1.2</b> – Diagrama de energia representando a GSH.....	26
<b>Figura 1.5.1</b> – Ilustração esquemática bidimensional dos arranjos atômicos de uma composição hipotética $A_2O_3$ ; (a) de um cristal e (b) de um vidro.....	30
<b>Figura 1.5.2</b> – Ilustração esquemática da ruptura da ponte Si-O-Si de um vidro de $\text{SiO}_2$ com a introdução de um óxido modificador de rede $\text{Na}_2\text{O}$ ; (a) rede intacta de $\text{SiO}_2$ , (b) formação de um par de oxigênios não ligados após a adição de $\text{Na}_2\text{O}$ , (c) representação esquemática bidimensional de uma rede desordenada após adicionar $\text{Na}_2\text{O}$ .....	31
<b>Figura 1.5.3</b> – (a) Ilustração esquemática de uma rede bidimensional de um vidro multicomponente, (b) alguns dos possíveis números de coordenação que podem ser observados em algumas estruturas vítreas de acordo com a relação entre o raio do cátion e ânion $r_c / r_a$ .....	32
<b>Figura. 1.6.1</b> Estruturas na forma de anéis broxol, que são possíveis nos vidros baseados em boratos. <sup>29</sup> .....	33
<b>Figura 1.6.2</b> - Estruturas básicas possíveis nos vidros baseados em boratos. <sup>29</sup> .....	34
<b>Figura 2.2.1.1</b> –(a) Ilustração esquemática de um átomo, na ausência de campo elétrico externo, ( $\vec{E} = 0$ ); (b) observa-se um dipolo induzido, pela presença de um campo elétrico externo.....	38
<b>Figura 2.2.1.2</b> – (a) Ilustração esquemática de dois íons, representando uma ligação do tipo iônica na ausência do campo elétrico externo ( $\vec{E} = 0$ ); (b) após a aplicação do campo $\vec{E}$ , ocorre um deslocamento $x$ , entre os íons.....	38
<b>Figura 2.2.1.3</b> –(a) Representação esquemática de dipolos distribuídos aleatoriamente na ausência do campo elétrico, ( $\vec{E} = 0$ ); (b) Representação esquemática dos dipolos orientados após a aplicação do campo elétrico externo.....	39
<b>Figura 2.2.3.1</b> – Figura ilustrativa que representa a permissividade dielétrica $\epsilon$ em função da frequência $\nu$ (Hz). <sup>9</sup> .....	41
<b>Figura 2.5.1</b> – Ilustra o comportamento simultâneo do campo elétrico, da temperatura e da corrente durante as etapas a, b e c, da técnica utilizada para medidas de TSPC, e a etapa d é referente a detalhes utilizados para técnica de TSDC.....	43

<i>Figura 2.6.1 – Ilustra o comportamento simultâneo do campo elétrico, da temperatura e a corrente durante as etapas a e b, da técnica utilizada para polarizar o material e na seqüência a etapa c que refere a técnica de despolarização (TSDC).....</i>	<i>45</i>
<i>Figura 2.8.1 – Ilustração de uma curva de corrente de despolarização termicamente estimulada (TSDC).....</i>	<i>49</i>
<i>Figura 2.9.1.1 – Figura esquemática do Fit linear para obter o parâmetro energia de ativação de uma curva de TSDC.....</i>	<i>51</i>
<i>Figura 2.9.1.2 – Figura ilustrativa indicando uma região destacada que corresponde a área utilizada para obter o valor de n.....</i>	<i>52</i>
<i>Figura 2.10.1.1 – Espectro experimental de TSDC do vidro 10TiO<sub>2</sub>, ilustrando o formato de uma curva quando apresenta dois processos de relaxação sobrepostos.....</i>	<i>58</i>
<i>Figura 2.10.1.2 – Curvas experimental e teórica ilustrando o ajuste parcial do pico de TSDC do vidro 10TiO<sub>2</sub>.....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 2.10.1.3 – Diferença entre a curva experimental e a curva do ajuste teórico, resultando na curva de relaxação em baixa temperatura.....</i>	<i>59</i>
<i>Figura 2.10.1.4 – Resultado final do ajuste numérico realizado na curva de TSDC.....</i>	<i>60</i>
<i>Figura 2.10.1.5 – Comportamento da curva de TSDC, com a variação da energia de ativação.....</i>	<i>61</i>
<i>Figura 2.10.1.6 – Espectro de TSDC do vidro 10TiO<sub>2</sub>, em uma decomposição de uma distribuição de relaxação, utilizando intervalos de 10 °C.....</i>	<i>62</i>
<i>Figura 2.10.1.7 – Variação do fator pré-exponencial versus a energia de ativação em cada um dos picos elementares obtidos pela decomposição numérica do vidro utilizado na pesquisa.....</i>	<i>63</i>
<i>Figura 3.2.1 – Diagrama esquemático do processo de preparação dos vidros e das medidas realizadas nas amostras em forma de pó e lâmina.....</i>	<i>67</i>
<i>Figura 3.3.4.1 – Figura ilustrativa das vibrações fundamentais das moléculas de água (H<sub>2</sub>O). (a) e (b) deformação axial assimétrica; (c) deformação angular simétrica no plano.....</i>	<i>70</i>
<i>Figura 3.3.4.2 – Figura ilustrativa das vibrações fundamentais para o grupo AX<sub>2</sub>. (a) deformação axial simétrica; (b) deformação axial assimétrica; (c) e (d) deformação angular simétrica no plano, onde + e – indicam que o movimento é perpendicular ao plano da página.....</i>	<i>70</i>
<i>Figura 3.4.1 – Representação esquemática das medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise térmica diferencial (DTA) para o caso de um vidro.....</i>	<i>71</i>

<b>Figura 3.4.2</b> – Ilustração esquemática dos intervalos de temperaturas para um vidro, obtidos em medidas de DSC ou DTA.....	73
<b>Figura 3.4.1.1</b> – Figura esquemática da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e temperaturas de tratamento térmico (T.T.T) para todas as composições.....	74
<b>Figura 3.5.1</b> – Figura dos equipamentos utilizados para realização das medidas de condutividade dc e corrente de despolarização termicamente estimulada (TSDC).....	75
<b>Figura 3.5.2</b> – Esquema do circuito utilizado nas medidas de corrente termicamente estimuladas.....	75
<b>Figura 3.5.1.1</b> – Figuras esquemáticas (a) amostra; (b) contato entre eletrodo e amostra, utilizados na realização das medidas de condutividade dc e TSDC.....	76
<b>Figura 3.5.3.1</b> – Figura esquemática do circuito utilizado para a realização da medida de condutividade dc.....	78
<b>Figura 4.1.1.1</b> – Curvas de DSC ilustrando o comportamento da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) para todas as composições do sistema vítreo estudado.....	81
<b>Figura 4.1.1.2</b> – Comportamento da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) versus a razão molar $TiO_2/Bi_2O_3$ .....	82
<b>Figura 4.1.2.1</b> – Espectro de difratometria de raios – X realizada em amostras sem tratamento térmico para todas as composições.....	83
<b>Figura 4.1.3.1</b> – Espectro da transmitância no uv-visível, realizada em amostras na forma de lâmina para todas as composições estudadas.....	84
<b>Figura 4.1.3.2</b> – Corte da região de forte absorção do uv-visível versus a razão molar de $TiO_2/Bi_2O_3$ .....	84
<b>Figura 4.1.4.1</b> – $(\alpha\hbar\omega)^{1/2}$ em função da energia do fóton ( $\hbar\omega$ ) para todas as composições, utilizada para o cálculo da energia da banda proibida.....	85
<b>Figura 4.1.4.2</b> – Variação da energia da banda proibida (band gap) versus a razão molar de $TiO_2/Bi_2O_3$ .....	86
<b>Figura 4.1.4.3</b> – Gráfico de $\ln\alpha$ versus energia para todas as composições, ajuste utilizado para obter a energia da cauda.....	87
<b>Figura 4.1.4.4</b> – Energia da cauda versus a razão molar de $TiO_2/Bi_2O_3$ .....	87
<b>Figura 4.1.5.1</b> – Espectroscopia no infravermelho na forma de lâmina para os vidros de todas as composições.....	88
<b>Figura 4.1.5.2</b> – Corte da transmitância no infravermelho versus a razão molar de $TiO_2/Bi_2O_3$ .....	88

<b>Figura 4.1.5.3 – Espectroscopia no infravermelho de amostra na forma de pó para os vidros de todas as composições.....</b>	<b>90</b>
<b>Figura 4.1.6.1 – Gráfico do logaritmo da condutividade versus o inverso da temperatura para todas as composições.....</b>	<b>92</b>
<b>Figura 4.1.6.2 – Comportamento da energia de ativação versus a razão molar de <math>TiO_2/Bi_2O_3</math>, para as medidas de condutividade dc.....</b>	<b>93</b>
<b>Figura 4.1.7.1 – Medida TSDC da composição <math>10TiO_2</math> variando a temperatura de polarização de acordo com a legenda.....</b>	<b>95</b>
<b>Figura 4.1.7.2 – Medida TSDC da composição <math>15TiO_2</math> variando a temperatura de polarização de acordo com a legenda.....</b>	<b>95</b>
<b>Figura 4.1.7.3 – Medida TSDC da composição <math>20TiO_2</math> variando a temperatura de polarização de acordo com a legenda.....</b>	<b>95</b>
<b>Figura 4.1.7.4 – Medida TSDC da composição <math>25TiO_2</math> variando a temperatura de polarização de acordo com a legenda.....</b>	<b>95</b>
<b>Figura 4.1.7.5 – Medida de TSDC da composição <math>30TiO_2</math> variando a temperatura de polarização de acordo com a legenda.....</b>	<b>96</b>
<b>Figura 4.1.7.6 – Medida de corrente de despolarização termicamente estimulada para todas as composições, fixando a temperatura de polarização em <math>155^\circ C</math>.....</b>	<b>99</b>
<b>Figura 4.1.7.7 – Gráfico da energia de ativação versus a razão molar <math>TiO_2/Bi_2O_3</math> para amostras polarizadas em <math>155^\circ C</math>.....</b>	<b>100</b>
<b>Figura 4.1.7.8 – Polarização de saturação (carga polarizada) versus a razão molar <math>TiO_2/Bi_2O_3</math> para amostras polarizadas em <math>155^\circ C</math>.....</b>	<b>101</b>
<b>Figura 4.1.7.9 – Fator pré-exponencial do tempo de relaxação versus a razão molar <math>TiO_2/Bi_2O_3</math> para amostras polarizadas em <math>155^\circ C</math>.....</b>	<b>101</b>
<b>Figura 4.1.7.10 – Densidade de corrente máxima do pico versus a razão molar <math>TiO_2/Bi_2O_3</math> da para amostras polarizadas em <math>155^\circ C</math>.....</b>	<b>102</b>
<b>Figura 4.1.7.11 – Temperatura de máxima do pico versus a razão molar <math>TiO_2/Bi_2O_3</math> para amostras polarizadas em <math>155^\circ C</math>.....</b>	<b>102</b>
<b>Figura 4.1.7.12 – Frequência de escape versus a razão molar <math>TiO_2/Bi_2O_3</math> para amostras polarizadas em <math>155^\circ C</math>.....</b>	<b>103</b>
<b>Figura 4.1.7.13 – Medida de TSDC para todas as composições e fixando a temperatura de polarização em <math>180^\circ C</math>.....</b>	<b>103</b>
<b>Figura 4.1.7.14 – Gráfico da energia de ativação versus a razão molar <math>TiO_2/Bi_2O_3</math> para amostras polarizadas em <math>180^\circ C</math>.....</b>	<b>104</b>

<b>Figura 4.1.7.15</b> – Gráfico da polarização de saturação versus a razão molar $TiO_2/Bi_2O_3$ para amostras polarizadas em $180^\circ C$ .....	105
<b>Figura 4.1.7.16</b> – Gráfico do fator pré-exponencial do tempo de relaxação versus a razão molar $TiO_2/Bi_2O_3$ para amostras polarizadas em $180^\circ C$ .....	105
<b>Figura 4.1.7.17</b> – Gráfico da densidade de corrente máxima do pico versus a razão molar $TiO_2/Bi_2O_3$ para amostras polarizadas em $180^\circ C$ .....	106
<b>Figura 4.1.7.18</b> – Temperatura máxima do pico versus a razão molar $TiO_2/Bi_2O_3$ para amostras polarizadas em $180^\circ C$ .....	106
<b>Figura 4.1.7.19</b> – Frequência de escape versus a razão molar $TiO_2/Bi_2O_3$ para amostras polarizadas em $180^\circ C$ .....	107
<b>Figura 4.1.7.20</b> – Medida de corrente de despolarização termicamente estimulada para todas as composições, fixando a temperatura de polarização em $215^\circ C$ .....	108
<b>Figura 4.1.7.21</b> – Gráfico da energia de ativação versus a razão molar $TiO_2/Bi_2O_3$ para amostras polarizadas em $215^\circ C$ .....	108
<b>Figura 4.1.7.22</b> – Polarização de saturação versus a razão molar $TiO_2/Bi_2O_3$ para amostras polarizadas em $215^\circ C$ .....	109
<b>Figura 4.1.7.23</b> – Fator pré-exponencial do tempo de relaxação versus a razão molar $TiO_2/Bi_2O_3$ para amostras polarizadas em $215^\circ C$ .....	109
<b>Figura 4.1.7.24</b> – Densidade de corrente máxima do pico versus a razão molar $TiO_2/Bi_2O_3$ para amostras polarizadas em $215^\circ C$ .....	110
<b>Figura 4.1.7.25</b> – Temperatura máxima do pico versus a razão molar $TiO_2/Bi_2O_3$ para amostras polarizadas em $215^\circ C$ .....	110
<b>Figura 4.1.7.26</b> – Frequência de escape versus razão molar $TiO_2/Bi_2O_3$ para amostras polarizadas em $215^\circ C$ .....	111
<b>Figura 4.2.2.1</b> – Espectro de transmitância no infravermelho para amostra da composição $10TiO_2$ submetida a diferentes tempos de tratamento térmico.....	113
<b>Figura 4.2.2.2</b> – Espectro de difratometria de raios-x para amostra da composição $10TiO_2$ submetida ao tratamento térmico durante 1 hora e da amostra natural.....	113
<b>Figura 4.2.3.1</b> – Espectro de difratometria de raios-x para amostra da composição $15TiO_2$ submetida ao tratamento térmico por um período de 1 hora à $550^\circ C$ .....	114
<b>Figura 4.2.4.1</b> – Transmitância no uv-visível para amostra da composição $20TiO_2$ submetida ao tratamento térmico em uma temperatura de $500^\circ C$ durante diferentes tempos.....	115
<b>Figura 4.2.4.2</b> – Transmitância no infravermelho para amostra da composição $20TiO_2$ submetida ao tratamento térmico em uma temperatura de $550^\circ C$ durante diferentes tempos.....	116

<i>Figura 4.2.4.3 – Difractometria de raios-x para a composição 20TiO<sub>2</sub> da amostra submetida ao tratamento térmico em uma temperatura de 550°C durante 120 minutos e da amostra sem tratamento térmico.....</i>	<i>116</i>
<i>Figura 4.2.5.1 – Difractometria de raios-x para a composição 25TiO<sub>2</sub> da amostra submetida ao tratamento térmico em uma temperatura de 560°C durante 120 minutos e da amostra submetida ao tratamento térmico por 16 horas a 520°C e aquela sem tratamento térmico.....</i>	<i>117</i>
<i>Figura 4.2.6.1 – Transmitância no infravermelho para amostra submetida ao tratamento térmico em uma temperatura de 580°C durante diferentes tempos de tratamento térmico como indicado na figura.....</i>	<i>118</i>
<i>Figura 4.2.6.2 – Difratograma de raios-x para amostras submetidas ao tratamento térmico em diferentes tempos a uma temperatura de 580°C para a composição 30TiO<sub>2</sub>.....</i>	<i>119</i>
<i>Figura 4.2.6.3 – Indexação dos picos de difratometria de raios-x para amostras submetidas ao tratamento térmico durante 60, 90 e 120 minutos a uma temperatura de 580°C para a composição 30TiO<sub>2</sub>.....</i>	<i>119</i>
<i>Figura 4.2.7.1 – Curvas de TSDC de vidros da composição 10TiO<sub>2</sub>, submetida a polarização durante 1 hora a temperatura de polarização de 108°C e em diferentes tensões e tratamento térmico, (a) ddp=500V, (b) ddp=1000V, (c) ddp=1250V e (d) ddp=1500V.....</i>	<i>123</i>
<i>Figura 4.2.7.2 – Curvas de TSDC de vidros da composição 10TiO<sub>2</sub>, submetida a polarização durante 1 hora a temperatura de polarização de 155°C e em diferentes tensões e tratamento térmico, (a) ddp=500V, (b) ddp=1000V, (c) ddp=1250V e (d) ddp=1500V.....</i>	<i>124</i>
<i>Figura 4.2.7.3 – Curvas de TSDC de vidros da composição 10TiO<sub>2</sub>, submetida a polarização durante 1 hora a temperatura de polarização de 180°C e em diferentes tensões e tratamento térmico, (a) ddp=500V, (b) ddp=1000V, (c) ddp=1250V e (d) ddp=1500V.....</i>	<i>125</i>
<i>Figura 4.2.7.4 – Curvas de TSDC de vidros da composição 10TiO<sub>2</sub>, submetida a polarização durante 1 hora a temperatura de polarização de 215°C e em diferentes tensões e tratamento térmico, (a) ddp=500V, (b) ddp=1000V, (c) ddp=1250V e (d) ddp=1500V.....</i>	<i>126</i>

<b>Figura 4.2.7.5</b> – Comportamento da energia de ativação versus a diferença de potencial (ddp) aplicada durante a polarização, a amostra foi polarizada a uma temperatura de 155°C, em (a) temos a ilustração para o pico 1 e (b) pico 2.....	133
<b>Figura 4.2.7.6</b> – Comportamento da energia de ativação versus a diferença de potencial (ddp) aplicada durante a polarização, a amostra foi polarizada a uma temperatura de 180°C, em (a) temos a ilustração para o pico 1 e (b) pico 2.....	134
<b>Figura 4.2.7.7</b> – Comportamento da energia de ativação versus a diferença de potencial (ddp) aplicada durante a polarização, a amostra foi polarizada a uma temperatura de 215°C, em (a) temos a ilustração para o pico 1 e (b) pico 2.....	134
<b>Figura 4.2.7.8</b> – Comportamento da polarização de saturação versus a diferença de potencial (ddp) aplicada durante a polarização, a amostra foi polarizada a uma temperatura de 155°C, em (a) a ilustração para o pico 1 e (b) pico 2.....	135
<b>Figura 4.2.7.9</b> – Comportamento da polarização de saturação versus a diferença de potencial (ddp) aplicada durante a polarização, a amostra foi polarizada a uma temperatura de 180°C, em (a) a ilustração para o pico 1 e (b) pico 2.....	136
<b>Figura 4.2.7.10</b> – Comportamento da polarização de saturação versus a diferença de potencial (ddp) aplicada durante a polarização, a amostra foi polarizada a uma temperatura de 215°C, em (a) a ilustração para o pico 1 e (b) pico 2.....	136
<b>Figura 4.2.7.11</b> – Comportamento do fator pré-exponencial do tempo de relaxação versus a diferença de potencial (ddp) aplicada durante a polarização, a amostra foi polarizada a uma temperatura de 155°C, em (a) a ilustração para o pico 1 e (b) pico 2.....	137
<b>Figura 4.2.7.12</b> – Comportamento do fator pré-exponencial do tempo de relaxação versus a diferença de potencial (ddp) aplicada durante a polarização, a amostra foi polarizada a uma temperatura de 180°C, em (a) a ilustração para o pico 1 e (b) pico 2.....	138
<b>Figura 4.2.7.13</b> – Comportamento do fator pré-exponencial do tempo de relaxação versus a diferença de potencial (ddp) aplicada durante a polarização, a amostra foi polarizada a uma temperatura de 215°C, em (a) a ilustração para o pico 1 e (b) pico 2.....	138
<b>Figura 4.2.7.14</b> – Comportamento da densidade máxima de corrente versus a diferença de potencial (ddp) aplicada durante a polarização, a amostra foi polarizada a uma temperatura de 155°C, em (a) a ilustração para o pico 1 e (b) pico 2.....	139

<i>Figura 4.2.7.15 – Comportamento da densidade máxima de corrente versus a diferença de potencial (ddp) aplicada durante a polarização, a amostra foi polarizada a uma temperatura de 180°C, em (a) a ilustração para o pico 1 e (b) pico 2.....</i>	<i>140</i>
<i>Figura 4.2.7.16 – Comportamento da densidade máxima de corrente versus a diferença de potencial (ddp) aplicada durante a polarização, a amostra foi polarizada a uma temperatura de 215°C, em (a) a ilustração para o pico 1 e (b) pico 2.....</i>	<i>140</i>
<i>Figura 4.2.7.17 – Comportamento temperatura máxima do pico versus a diferença de potencial (ddp) aplicada durante a polarização, a amostra foi polarizada a uma temperatura de 155°C, em (a) a ilustração para o pico 1 e (b) pico 2.....</i>	<i>141</i>
<i>Figura 4.2.7.18 – Comportamento temperatura máxima do pico versus a diferença de potencial (ddp) aplicada durante a polarização, a amostra foi polarizada a uma temperatura de 180°C, em (a) a ilustração para o pico 1 e (b) pico 2.....</i>	<i>142</i>
<i>Figura 4.2.7.19 – Comportamento temperatura máxima do pico versus a diferença de potencial (ddp) aplicada durante a polarização, a amostra foi polarizada a uma temperatura de 215°C, em (a) a ilustração para o pico 1 e (b) pico 2.....</i>	<i>142</i>
<i>Figura 4.2.8.1 – Transmitância no uv-visível para amostra 15TiO<sub>2</sub>, sem polarizar, polarizada e despolarizada.....</i>	<i>144</i>
<i>Figura 4.2.8.2 – Diferença da transmitância no uv-visível para amostra 15TiO<sub>2</sub>, sem polarizar, polarizada e despolarizada.....</i>	<i>145</i>
<i>Figura 4.2.8.3 – Refletância no uv-visível para amostra 15TiO<sub>2</sub>, sem polarizar, polarizada e despolarizada.....</i>	<i>145</i>
<i>Figura 4.2.8.4 – Transmitância no infravermelho para amostra 15TiO<sub>2</sub>, sem polarizar, polarizada e despolarizada.....</i>	<i>146</i>
<i>Figura 4.2.8.5 – Refletância no infravermelho para amostra 15TiO<sub>2</sub>, sem polarizar, polarizada.....</i>	<i>147</i>
<i>Figura 4.2.8.6 – Representação esquemática das transições eletrônicas em um material amorfo.....</i>	<i>148</i>

## Lista de tabelas

<i>Tabela 3.2.1 – Composição e códigos utilizados para amostras.....</i>	<i>65</i>
<i>Tabela 3.4.1.1. Temperaturas de tratamento térmico (T.T.T) em função do tempo de tratamento térmico para as diferentes composições.....</i>	<i>73</i>
<i>Tabela 4.1.6.1 – Valores da energia de ativação para cada composição.....</i>	<i>93</i>
<i>Tabela 4.1.7.1 – Relação da temperatura de polarização <math>T_p</math> para cada composição.....</i>	<i>94</i>
<i>Tabela 4.1.7.2 – Parâmetros obtidos para a composição <math>10\text{TiO}_2/40\text{Bi}_2\text{O}_3</math>.....</i>	<i>97</i>
<i>Tabela 4.1.7.3 – Parâmetros obtidos para a composição <math>15\text{TiO}_2/35\text{Bi}_2\text{O}_3</math>.....</i>	<i>97</i>
<i>Tabela 4.1.7.4 – Parâmetros obtidos para a composição <math>20\text{TiO}_2/30\text{Bi}_2\text{O}_3</math>.....</i>	<i>98</i>
<i>Tabela 4.1.7.5 – Parâmetros obtidos para a composição <math>25\text{TiO}_2/25\text{Bi}_2\text{O}_3</math>.....</i>	<i>98</i>
<i>Tabela 4.1.7.6 – Parâmetros obtidos para a composição <math>30\text{TiO}_2/20\text{Bi}_2\text{O}_3</math>.....</i>	<i>98</i>
<i>Tabela 4.2.1.1. Temperaturas de tratamento térmico (T.T.T) em função do tempo de tratamento térmico para as diferentes composições.....</i>	<i>112</i>
<i>Tabela 4.2.6.1 – Fases cristalinas produzidas com T.T para as diferentes composições em função do tempo de tratamento térmico.....</i>	<i>120</i>
<i>Tabela 4.2.7.1 – Dados referentes ao tratamento térmico, ddp e temperatura de polarização.....</i>	<i>122</i>
<i>Tabela 4.2.7.2 – Parâmetros obtidos para amostra sem tratamento térmico, polarizada com uma diferença de potencial equivalente a 500Volts.....</i>	<i>127</i>
<i>Tabela 4.2.7.3 – Parâmetros obtidos para amostra sem tratamento térmico, polarizada com uma diferença de potencial equivalente a 1000Volts.....</i>	<i>127</i>
<i>Tabela 4.2.7.4 – Parâmetros obtidos para amostra sem tratamento térmico, polarizada com uma diferença de potencial equivalente a 1250Volts.....</i>	<i>128</i>
<i>Tabela 4.2.7.5 – Parâmetros obtidos para amostra sem tratamento térmico, polarizada com uma diferença de potencial equivalente a 1500Volts.....</i>	<i>128</i>
<i>Tabela 4.2.7.6 – Parâmetros obtidos para amostra submetida ao tratamento térmico a 200°C durante 72 horas, polarizada com uma diferença de potencial equivalente a 500Volts.....</i>	<i>129</i>
<i>Tabela 4.2.7.7 – Parâmetros obtidos para amostra submetida ao tratamento térmico a 200°C durante 72 horas, polarizada com uma diferença de potencial equivalente a 1000Volts.....</i>	<i>129</i>



<b>Tabela 4.2.7.8</b> – Parâmetros obtidos para amostra submetida ao tratamento térmico a 200°C durante 72 horas, polarizada com uma diferença de potencial equivalente a 1250Volts.....	130
<b>Tabela 4.2.7.9</b> – Parâmetros obtidos para amostra submetida ao tratamento térmico a 200°C durante 72 horas, polarizada com uma diferença de potencial equivalente a 1500Volts.....	130
<b>Tabela 4.2.7.10</b> – Parâmetros obtidos para amostra submetida ao tratamento térmico a 465°C durante 25 horas, polarizada com uma diferença de potencial equivalente a 500Volts.....	131
<b>Tabela 4.2.7.11</b> – Parâmetros obtidos para amostra submetida ao tratamento térmico a 465°C durante 25 horas, polarizada com uma diferença de potencial equivalente a 1000Volts.....	131
<b>Tabela 4.2.7.12</b> – Parâmetros obtidos para amostra submetida ao tratamento térmico a 465°C durante 25 horas, polarizada com uma diferença de potencial equivalente a 1250Volts.....	132
<b>Tabela 4.2.7.13</b> – Parâmetros obtidos para amostra submetida ao tratamento térmico a 465°C durante 25 horas, polarizada com uma diferença de potencial equivalente a 1500Volts.....	132

## Sumário

1 – Capítulo I.....	21
1.1 – Introdução.....	21
1.2 – Vidros óxido e de sílica.....	22
1.3 – Vidros boratos e fosfatos.....	22
1.4 – A escolha do sistema vítreo em estudo.....	23
1.4.1 – O vidro como meio óptico ativo.....	25
1.4.2 – A polarização eletrotérmica e a geração do segundo harmônico.....	26
1.4.2.1 – A geração do segundo harmônico nos vidros (GSH).....	26
1.4.3 – A importância do estudo das propriedades elétricas.....	29
1.5 – Características estruturais dos vidros.....	30
1.6 – Vidros boratos.....	33
1.7 – Importância da cristalização dos vidros.....	34
2 – Capítulo II .....	36
<i>Polarização dos dielétricos e técnicas de caracterização elétrica.</i>	
2.1 – Introdução.....	36
2.2 – Mecanismo de polarização dos dielétricos.....	37
2.2.1 – Polarização devido à forma em que as cargas (os átomos, moléculas ou íons) se encontram no interior do material e outros. Polarização Elástica...37	
2.2.2 – Polarização devido a influência térmica.....	39
2.2.3 - A dependência da polarização com a frequência. Relação entre a permissividade dielétrica ( $\epsilon$ ) e a frequência ( $\nu$ ) com campos alternados.....	40
2.4 – Condutividade termicamente estimulada (TSC).....	42
2.5 – Corrente de polarização termicamente estimulada (TSPC).....	42
2.6 – Corrente de despolarização termicamente estimulada (TSDC).....	44
2.7 – Modelo de Debye.....	46
2.8 – Parâmetros a serem considerados nas curvas de TSDC.....	49
2.9 – Métodos para avaliar a energia de ativação ( $E_a$ ).....	51
2.9.1 – Método da inclinação inicial.....	51



2.9.2 – Método do ajuste numérico.....	53
2.10 – O fundamento do ajuste numérico utilizados nas medidas de TSDC....	55
2.10.1 – Descrição do método.....	58
3 – Capítulo III.....	64
3.1 – Escolha da matriz vítrea.....	64
3.2 – Preparação dos vidros.....	65
3.3 – Técnicas de caracterização utilizadas.....	67
3.3.1 – Calorimetria diferencial de varredura (DSC).....	67
3.3.2 – Difratomia de raios – X (DRX).....	68
3.3.3 – Espectroscopia no uv-visível.....	68
3.3.4 – Espectroscopia no infravermelho (FTIR).....	69
3.4 – Tratamento térmico nos vidros.....	71
3.4.1 – Intervalos de tratamento térmico.....	73
3.5 – Caracterização elétrica.....	74
3.5.1 – Preparação das amostras.....	76
3.5.2 – Realização da medida de TSDC.....	77
3.5.3 – A medida da condutividade dc com a variação da temperatura.....	77
4 – Capítulo IV – Resultados e discussões.....	80
4.1 – Variação das propriedades em função da composição.....	80
4.1.1 – Medidas de DSC.....	80
4.1.2 – Medidas de difratometria de raios-x.....	82
4.1.3 – Medidas de uv-visível.....	83
4.1.4 – Energia da banda proibida.....	85
4.1.5 – Medida de espectroscopia no infravermelho.....	88
4.1.6 – Condutividade dc.....	91
4.1.7 – Corrente de despolarização termicamente estimulada (TSDC).....	94
4.2 – Amostras com tratamento térmico.....	111
4.2.1 – Tratamento térmico em função da composição, temperatura e tempo.....	112
4.2.2 – Tratamento térmico para o vidro da composição $50\text{BaB}_4\text{O}_7\text{-}40\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}10\text{TiO}_2$ .....	112

4.2.3 - Tratamento térmico para o vidro da composição $50\text{BaB}_4\text{O}_7\text{-}35\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}15\text{TiO}_2$ .....	114
4.2.4 -Tratamento térmico para o vidro da composição $50\text{BaB}_4\text{O}_7\text{-}30\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}20\text{TiO}_2$ .....	114
4.2.5 -Tratamento térmico para o vidro da composição $50\text{BaB}_4\text{O}_7\text{-}25\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}25\text{TiO}_2$ .....	117
4.2.6 -Tratamento térmico para o vidro da composição $50\text{BaB}_4\text{O}_7\text{-}20\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-}30\text{TiO}_2$ .....	118
4.2.7 Medidas de corrente de despolarização termicamente estimulada (TSDC) para o vidro com 10 mol% de $\text{TiO}_2$ .....	121
4.2.8 Algumas medidas complementares.....	143
5 – Capítulo V – Conclusões.....	149
5.1 – Medidas de Raios – X.....	149
5.2 – Medidas Térmicas.....	149
5.3 – As medidas de absorção óptica.....	150
5.4 – Medidas de Infravermelho.....	150
5.5 – Medidas elétricas.....	151
5.6 - Sugestões para trabalhos futuros.....	152
Referências.....	154

## Capítulo I

---

Neste capítulo discutiremos sobre a importância da pesquisa relacionada com a aplicação potencial na óptica não linear. Abordaremos a necessidade de estabelecer os mecanismos de polarização através das medidas elétricas, estudar a aplicação para a geração do segundo harmônico nos vidros, comentando sobre a escolha do sistema vítreo em estudo para esta aplicação potencial.

### 1.1 – Introdução.

Os vidros estão no contexto da história humana há bastante tempo, datando de aproximadamente 7000 a.C., onde foi encontrado no Egito. Nem sempre esses materiais foram fabricados pelos homens, existem os chamados vidros naturais que podem ser formados quando alguns tipos de rochas são fundidas a elevadas temperaturas e, em seguida, solidificadas rapidamente, um exemplo, é o que pode ocorrer nas erupções vulcânicas. Os vidros naturais assim formados são denominados obsidianas, estes permitiram aos humanos na idade da pedra confeccionarem ferramentas de corte para uso doméstico e para sua própria defesa.<sup>1</sup>

Um desenvolvimento fundamental na arte de fazer objetos de vidro se deu por volta do ano 200 a.C., quando artesãos sírios da região da Babilônia e Sidon desenvolveram a técnica do sopro, esta técnica aumentou consideravelmente o uso de vidros em objetos práticos, como vasos e outros objetos decorativos.<sup>2</sup>

Com o passar do tempo às técnicas para a fusão de vidros foram aprimoradas e os cientistas buscaram o conhecimento com relação aos mecanismos químicos e físicos que envolvem esses materiais. Atualmente os vidros fazem parte do nosso cotidiano e do contexto tecnológico, pois são materiais importantes por apresentarem diversas aplicações.

## 1.2 – Vidros óxidos e de sílica.

Dentre os vidros óxidos, os de sílica são os mais importantes devido a suas inúmeras aplicações tecnológicas. Os vidros baseados em sílica apresentam várias propriedades, tais como: alto ponto de fusão, alta resistência à corrosão, baixa condutividade elétrica e baixo coeficiente de expansão térmica. Mantendo como principal constituinte o óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), podem ser preparadas diversas composições de vidros para aplicações particulares agregando compostos alcalinos, alumina, óxido de boro, óxido de chumbo, óxido de bismuto e outros.<sup>3</sup>

Quantidade pequena de íons alcalinos adicionados à sílica e ao óxido de boro dá origem a uma família de vidros, os quais são utilizados devido ao baixo coeficiente de expansão térmica e a alta resistência ao ataque químico, podendo ser utilizado como materiais de laboratório, utensílios domésticos e faróis de automóveis.

## 1.3 – Vidros boratos e fosfatos.

Existe uma outra família de vidros óxidos que podem ser denominados de especiais devido a sua pouca aplicação tecnológica, são aqueles baseados nos formadores  $\text{B}_2\text{O}_3$  e  $\text{P}_2\text{O}_5$  que são facilmente atacados pela água. Porém, agregando outros compostos óxidos aos mesmos, pode ser ajustada uma composição livre desse problema podendo limitar a sua utilização tecnológica.

Vidros com óxido de boro ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ), como formador de rede tem-se destacado amplamente no cenário científico pela facilidade de manuseio. Pelo fato de possuir uma temperatura de fusão inferior ao da sílica podendo ser aplicado principalmente na fabricação de componentes ópticos e oftalmológicos quando adicionados outros óxidos.<sup>3</sup>

Desta forma, tem se elaborados diversos vidros baseados em boratos e fosfatos na procura de aplicações, por exemplo, vidros boratos com alumina têm a propriedade de ser altamente resistente a corrosão química.

#### 1.4 – A escolha do sistema vítreo em estudo.

Antes de iniciar a pesquisa é necessário escolher a matriz vítrea a ser estudada, os óxidos formadores, modificadores e intermediários são essenciais para a obtenção do vidro e das propriedades que procuramos. A escolha de um sistema vítreo na procura de possíveis aplicações tem uma grande importância, muitas composições podem ser escolhidas. O intuito desta pesquisa foi utilizar como formador da rede o  $B_2O_3$  agregando o óxido de bário ( $BaO$ ), esta foi a composição básica. A razão disso é que o óxido de bário é amplamente utilizado em vidros ópticos, e em vidros boratos tem-se apresentado adequado para formar um sistema vítreo estável e não higroscópico.

Em geral, vidros boratos têm despertado bastante interesse pelo fato de sua temperatura de fusão ser menor que a dos vidros silicatos, a qual o torna mais acessível em diversas técnicas experimentais.<sup>6</sup>

A presença do óxido formador da rede vítrea, o clássico  $B_2O_3$ , que forma estruturas triangulares e tetraédricas<sup>21</sup> e aqueles não clássicos  $Bi_2O_3$  e  $TiO_2$ , que podem participar na formação dos vidros com mais de um estado de coordenação em unidades octaédricas e piramidais. Desta forma o sistema escolhido para esta pesquisa é apropriado e obtém-se um vidro multicomponente que irá possuir características próprias e preferencialmente voltadas para óptica não linear.

Vejamos algumas das características destes óxidos na formação dos sistemas vítreos.

O óxido de boro  $B_2O_3$ . Este composto depois de atingir o ponto de fusão acima de  $1000^\circ C$ , torna-se vidro a partir do resfriamento e é muito difícil obtê-lo na forma cristalina. A estrutura dos vidros boratos é baseada em unidades triangulares  $BO_3$  e também unidades  $BO_4$ . Pelo fato dele ser higroscópico não é muito utilizado sozinho e sim incorporado junto com outros óxidos em diversos vidros tanto voltados para aplicações industriais como especiais. O  $B_2O_3$ , incorporado nos vidros reduz o



coeficiente de expansão térmica, reduz a viscosidade em alta temperatura e aumenta a mesma em baixa temperatura.<sup>6</sup>

O óxido de bismuto  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , Os vidros contendo  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  têm recebido grande atenção devido ao fato de possuir várias aplicações. Investigaram que vidros óxidos de metal pesado contendo  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  são apropriados para possível uso na óptica não linear e guias de onda, devido alta polarizabilidade do bismuto.<sup>23</sup> Os vidros contendo metais pesados são adequados para aplicações pelo fato de ter a possibilidade de formar redes densas se colocando como formador e como modificador de rede, quebrando as ligações dos formadores. Estes dois fatos levam ao aumento do índice de refração do vidro. Estudos como de infravermelho de vidros convencionais de  $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{Bi}_2\text{O}_3$  revelaram que íons  $\text{Bi}^{3+}$  participam da estrutura da rede vítrea. Dumbaugh<sup>24</sup> pesquisou vidros não convencionais usando  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  como a base da rede do vidro de sistemas multicomponentes.

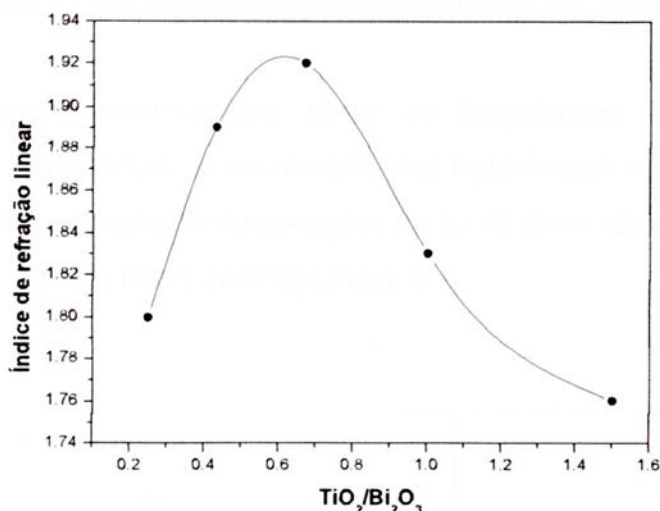
O óxido de bário  $\text{BaO}$ , Este composto nos vidros atua como modificador de rede dependendo da composição. Melhora a resistência química do vidro e geralmente reduz sua solubilidade, aumenta o índice de refração e é utilizado em vidros ópticos para ajudar a estabilizar a rede vítrea.<sup>6</sup>

O óxido de titânio  $\text{TiO}_2$ , Vidros contendo  $\text{TiO}_2$ , tem recebido grande atenção devido a sua alta qualidade óptica, aplicações potenciais para óptica não linear e como precursores para vidro-cerâmicos porosos. Nos vidros, o titânio pode apresentar número de coordenação quatro  $\text{TiO}_4$  ou seis  $\text{TiO}_6$ , estes números de coordenação e a polarizabilidade dos íons de titânio, é usado para explicar o aumento do índice de refração linear e as características não lineares<sup>25</sup>. A razão principal pela qual o  $\text{TiO}_2$  aumenta o índice de refração é que possui bandas d vazias motivo pelo qual os elétrons são altamente polarizáveis. Além de aumentar o índice de refração, realça a separação de fase (é bastante utilizado em materiais vidros-cerâmicos) e melhora a resistência a ácidos.<sup>6</sup>

Desta forma, escolhemos o sistema  $\text{B}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{TiO}_2$ . Para nossa pesquisa, as composições escolhidas para este estudo, efetivamente se apresentam com altos índices de refração. Esse fato levou a pensar que poderíamos pesquisar estes materiais para aplicações ópticas dentro do contexto da óptica não linear.

Uma primeira constatação desta possibilidade, para as composições preparadas se apresentam nas medidas de índice de refração, pelo fato de

obtermos nestas medidas no comprimento de onda de 632nm atos valores para o índice de refração. A Figura 1.4.1 ilustra a variação do índice de refração linear versus a razão molar  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ . O índice de refração apresenta um máximo na razão molar 0,67; correspondente a composição  $20\text{TiO}_2/30\text{Bi}_2\text{O}_3$  sendo da ordem de 1.92. A conexão entre o alto índice de refração e a propriedade não linear será explicada ainda neste capítulo.



**Figura 1.4.1** – Índice de refração linear versus a razão molar de  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

#### 1.4.1 – O vidro como meio óptico ativo.

Os materiais ópticos que venham a atuar de forma ativa no guiamento da luz, induzem na passagem, algumas mudanças nas propriedades da luz. Uma forma ativa é, por exemplo, como amplificador ou modulador da luz.

Para que o vidro possa ser utilizado como meio óptico ativo suas propriedades podem ser aproveitadas mediante os processos ópticos não lineares. Nesse caminho, desde 1960 vidros dopados com terras raras tem sido usado como meio ativo e hospedeiro dos íons  $\text{Nd}^{3+}$  para geração do laser e do  $\text{Er}^{3+}$  no uso de amplificadores de fibra óptica, e outros.

O processo de modulação e da comutação da luz (chaveamento totalmente óptico) tem revelado ser possível, porém apresenta dificuldade na utilização de sistemas vítreos. As propriedades ópticas não lineares em vidros são de baixa ordem é isso que limita suas aplicações, assim, a pesquisa continua na busca de

maximizar algumas destas propriedades para serem aproveitadas em aplicações tecnológicas.<sup>4</sup>

## 1.4.2 – A polarização eletrotérmica e a geração do segundo harmônico.

### 1.4.2.1 – A geração do segundo harmônico nos vidros (GSH).

A geração do segundo harmônico pode ser compreendida, com o auxílio da Figura 1.4.2.1.1, como um processo de dois fótons, onde um feixe de um laser incide em um cristal que possui uma susceptibilidade não linear de segunda ordem não nula.

Ainda nesta Figura nota-se que tanto as frequências  $\omega$  e  $2\omega$  estão representadas, já que a eficiência de conversão das frequências nunca é de 100%. A Figura 1.4.2.1.2 ilustra o diagrama de energias da GSH. Dois fótons na frequência  $\omega$  podem se converter em um fóton de frequência  $2\omega$ .

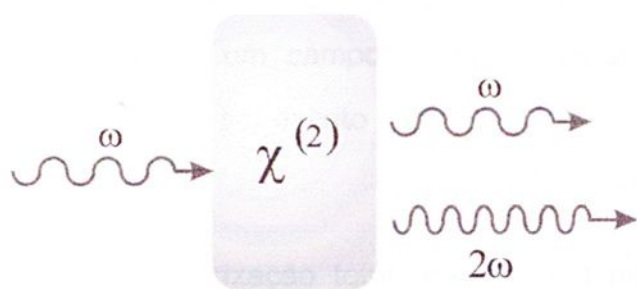


Figura 1.4.2.1.1 – Representação esquemática da GSH.

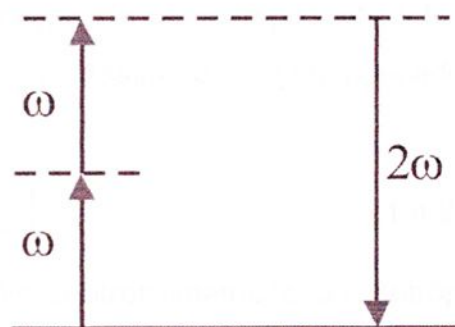


Figura 1.4.2.1.2 – Diagrama de energia representando a GSH.

O campo elétrico incidente sobre a amostra pode ser escrito como:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} (\vec{E}_\omega \cdot e^{-i\omega t} + \vec{E}_\omega^* \cdot e^{+i\omega t}) \quad (1.4.2.1.1)$$

onde  $\omega$  é a frequência do laser e  $\vec{E}_\omega$  é amplitude do campo óptico. A polarização de segunda ordem ( $\vec{P}^{(2)} = \epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E} \cdot \vec{E}$ ) pode ser escrita como:

$$\vec{P}^{(2)}(\vec{r}, t) = \frac{1}{2} \epsilon_0 \chi^{(2)} \vec{E}_\omega \cdot \vec{E}_\omega^* + \frac{1}{2} (\epsilon_0 \chi^{(2)} (\vec{E}_\omega)^2 \cdot e^{-2i\omega t} + \epsilon_0 \chi^{(2)} (\vec{E}_\omega^*)^2 \cdot e^{+2i\omega t}) \quad (1.4.2.1.2)$$

A polarização de segunda ordem contém uma contribuição de uma frequência nula (primeiro termo da equação (1.4.2.1.2)), que corresponde a retificação óptica, e uma contribuição com frequência  $2\omega$ , ou seja, a geração de segundo harmônico.

É bom assinalar que o efeito óptico não linear de segunda ordem tem sido freqüentemente e com facilidade observado em cristais que apresentam uma direção preferencial para a passagem da luz; exemplo destes, temos o Niobato de lítio utilizado para gerar segundo harmônico de lasers infravermelho.

No entanto, em materiais centrossimétricos, como os baseados em vidros de sílica, a susceptibilidade não linear de segunda ordem é nula, e desta forma a geração do segundo harmônico não pode ocorrer através do  $\chi^{(2)}$ <sup>32</sup>. Vidros, fibras ópticas e guias de onda planares baseados em sílica, como pertencem ao grupo de materiais centrossimétricos, não geram o segundo harmônico<sup>33</sup>. No entanto este efeito pode ser induzido através de um efeito de terceira ordem, intimamente relacionado com os altos índices de refração do material vítreo.

O modelo pode ser entendido pela aplicação de um campo óptico  $E_\omega$ , na presença de um campo elétrico constante ( $E_{dc}$ ). Assim, o campo aplicado no material pode ser escrito como:<sup>34</sup>

$$\bar{E}(\bar{r}, t) = \frac{1}{2} [\bar{E}_\omega e^{-i\omega t} + 2\bar{E}_{dc}] \quad (1.4.2.1.3)$$

A polarização total associada a materiais centrossimétricos ou isotrópicos como o vidro, por sua vez, pode ser representada por:

$$\frac{\bar{P}(\bar{r}, t)}{\epsilon_0} = \chi^{(1)} \bar{E}(\bar{r}, t) + \chi^{(3)} \bar{E}^3(\bar{r}, t) + \dots \quad (1.4.2.1.4)$$

o termo de segunda ordem não aparece aqui, já que o vidro tem um  $\chi^{(2)}$  nulo.

Mas, se o vidro, de alguma forma, tem um  $\chi_{efetivo}^{(2)}$ , pode-se dizer que a polarização de segunda ordem seja dada por:

$$\bar{P}^{(2)}(\bar{r}, t) = \frac{1}{2} [\bar{P}_{2\omega} e^{-2i\omega t} + \bar{P}_{2\omega}^* e^{+2i\omega t}] \quad (1.4.2.1.5)$$

esse  $\chi_{efetivo}^{(2)}$  deve vir do segundo termo da equação (1.4.2.1.4). Portanto, desenvolvendo o cubo do campo elétrico total da equação (1.4.2.1.3), e agrupando os termos temporais iguais, encontra-se a seguinte relação:

$$\frac{\bar{P}_{2\omega}}{2\varepsilon_0} \cdot e^{-2i\omega t} = \chi^{(3)} \cdot \frac{1}{8} \left\{ \left[ \bar{E}_\omega \cdot e^{-i\omega t} \right]^2 \cdot (2\bar{E}_{dc}) \right\} \quad (1.4.2.1.6)$$

Considerando apenas a direção do campo elétrico constante, tem-se que o valor da amplitude da polarização de segunda ordem é dado por:

$$\frac{P_{2\omega}}{\varepsilon_0} = \frac{3}{2} \chi^{(3)} E_{dc} E_\omega^2 \quad (1.4.2.1.7)$$

Logo, o  $\chi_{efetivo}^{(2)}$  é dado por:

$$\chi_{efetivo}^{(2)} = \frac{3}{2} \chi^{(3)} E_{dc} \quad (1.4.2.1.8)$$

Atribui-se a geração do segundo harmônico em vidros, fibras e guias de onda polarizadas a este  $\chi_{efetivo}^{(2)}$ , ou seja, a quebra da simetria é fortemente ligada à presença de um campo constante ( $E_{dc}$ ), seja ele gerado por uma polarização eletro térmica ou aplicado externamente<sup>35</sup> e pela propriedade óptica não linear de terceira ordem, sempre presente nos vidros. Vidros com altos índices de refração podem ajudar a maximizar este efeito.

Para quebrar a simetria de inversão do vidro geralmente se tenta introduzir uma certa variação na estrutura do mesmo levando a obter uma direção preferencial para passagem da luz. Existem vários métodos para alcançar este objetivo (ópticos e/ou elétricos). Por exemplo, a fotoindução com lasers de alta potência de pico (50 kW) durante várias horas de irradiação.

Um outro método é geralmente tentar gravar um campo elétrico via polarização das estruturas do vidro o qual deve introduzir uma distorção na rede fixando as cargas e assim dar alguma direção preferencial, levando neste caso a ter uma resposta  $\chi^{(2)} \neq 0$ .

Nos vidros é possível obter esta propriedade através do experimento chamado de polarização eletro térmica, que consiste em modificar a ordenação molecular do vidro criando um campo elétrico permanente "congelado".

A pesquisa para a utilização de vidros polarizados para a geração de segundo harmônico teve início em 1991, quando Myers, Mukherjee e Bruerk, submeteram um filme polimérico num substrato de sílica a um processo de polarização eletro térmica. Observaram que a amostra polarizada quando iluminada com um forte feixe de luz infravermelha apresentou a dobra da frequência da luz

incidente. Os estudos permitiram determinar que o responsável por este efeito foi o vidro de sílica polarizado. Esta descoberta levou a aprofundar os estudos neste caminho.<sup>5</sup>

Porém a polarização térmica de dielétricos tem uma antiguidade de 250 anos no campo da pesquisa científica e é a base dos eletretos.<sup>4</sup>

Atualmente os estudos estão direcionados na procura de novos sistemas vítreos incluindo a sílica para a geração do segundo harmônico. Uma das técnicas utilizadas para tal finalidade é a polarização eletro térmica.

Desde então, a polarização de vidros está no contexto da óptica não linear. Podemos encontrar trabalhos na procura de objetivar ou mostrar a geração de segundo harmônico em diferentes sistemas vítreos<sup>36,37</sup>.

No estudo da geração do segundo harmônico, o estabelecimento dos mecanismos físicos relacionados com a polarização de vidros é de grande importância. Neste contexto, para produzir o efeito óptico não linear de segunda ordem, nos vidros, vários problemas experimentais e teóricos de certa complexidade ainda precisam ser abordados.

#### **1.4.3 – A importância do estudo das propriedades elétricas.**

Nos vidros as propriedades macroscópicas, tais como a transmissão e absorção óptica, refração da luz, expansão térmica, condutividade elétrica e outras, são observadas igualmente em todas as direções. Desta forma podemos afirmar que o vidro é um material isotrópico, enquanto que os materiais cristalinos são em geral anisotrópicos.<sup>6</sup>

O sistema escolhido  $B_2O_3 - BaO - Bi_2O_3 - TiO_2$  possui possibilidades de pesquisar a diferença da condutividade com relação aqueles vidros contendo metais alcalinos que possuem condutividade iônica, pois a composição do sistema vítreo em estudo não prevê essa possibilidade. Como foi dito anteriormente ao polarizar o vidro mudamos a isotropia do mesmo estabelecendo uma direção preferencial na passagem da luz pelo material. O mecanismo da geração do segundo harmônico nos vidros, em geral, não foi ainda estabelecido, pois várias são as possibilidades de fazer as mudanças da isotropia em dependência das técnicas experimentais utilizadas e ao mesmo tempo a maximização destas propriedades em dependência da composição dos vidros.

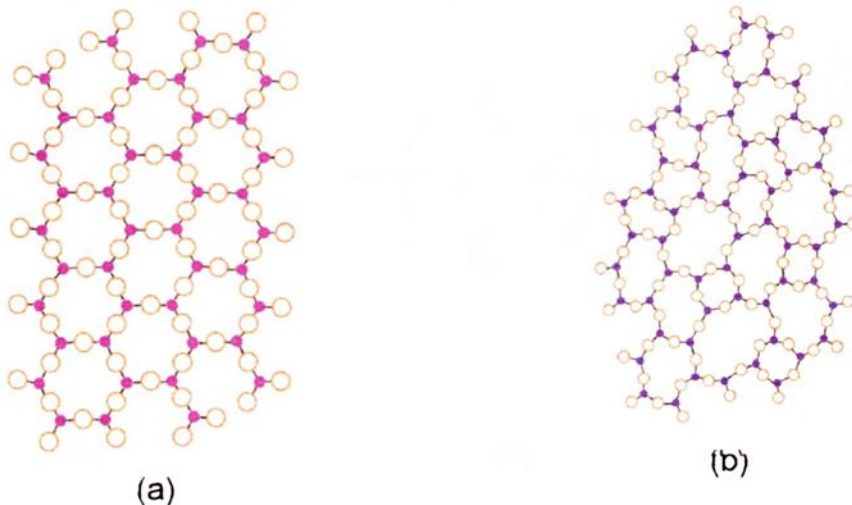


Nesse sentido, partindo das teorias de polarização dos dielétricos, tentaremos estabelecer o estudo dos mecanismos de polarização particularizando para o caso dos vidros. Os conhecimentos destes mecanismos podem ajudar a maximizar a mudança da isotropia do vidro e assim, escolher as melhores composições. Dentro deste contexto destacaremos a caracterização estrutural e as técnicas experimentais de despolarização além de abordar a sua correlação com as propriedades elétrica obtidas.

### 1.5 – Características estruturais dos vidros.

O arranjo atômico dos vidros é diferente dos materiais cristalinos, que possui uma periodicidade de longo alcance, como se visualiza na ilustração esquemática abaixo.

A Figura 1.5.1 (a), é uma representação esquemática bidimensional de um cristal de composição hipotética  $A_2O_3$ , como podemos verificar, para estes materiais observa-se uma periodicidade a longo alcance característica de materiais cristalinos. No caso da Figura 1.5.1 (b), tem-se a ilustração de uma rede bidimensional de um vidro para mesma composição, nesse caso não verificamos a periodicidade em longo alcance, está estrutura é típica da desordem observada na rede de um vidro.



**Figura 1.5.1** – Ilustração esquemática bidimensional dos arranjos atômicos de uma composição hipotética  $A_2O_3$ ; (a) de um cristal e (b) de um vidro.

Substâncias as quais podem formar sólidos não-cristalinos como o arranjo mostrado na Figura 1.5.1 (b), em um grande número são da fusão de óxidos, haletos e sistemas calcogenetos. A rede aleatória tridimensional de fortes ligações é constituída pelos chamados “formadores de rede”. Alguns componentes chamados modificadores de redes também participam na formação do vidro agindo de forma a modificar as propriedades destes materiais.

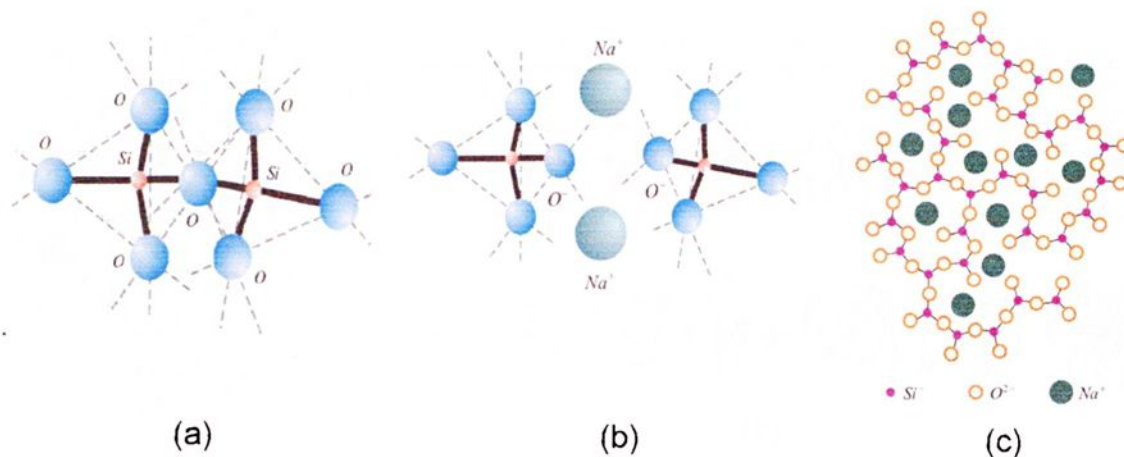
Zachariasen foi um grande pesquisador com relação à teoria estrutural e formação dos vidros, foi um dos primeiros a estabelecer os critérios para a formação dos mesmos.<sup>6</sup> O trabalho desse pesquisador foi decisivo no avanço da ciência dos vidros. De acordo com suas idéias postuladas, para a formação de um vidro oxido é necessário que:

1 – A amostra contenha uma porcentagem suficiente de cátions ligados aos anions (oxigênios) formando triângulos ou tetraedros de oxigênios.

2 – Os tetraedros ou triângulos devem ligar-se a outros somente pelos vértices em comum.

3 – Alguns átomos de oxigênios estão ligados somente a dois cátions e não formam novas ligações com outros cátions.

De acordo com a segunda regra relacionada acima, observa-se na Figura 1.5.2 (a) a ilustração esquemática de como estão ligadas as estruturas básicas tetraédricas em uma rede de um vidro  $\text{SiO}_2$ .



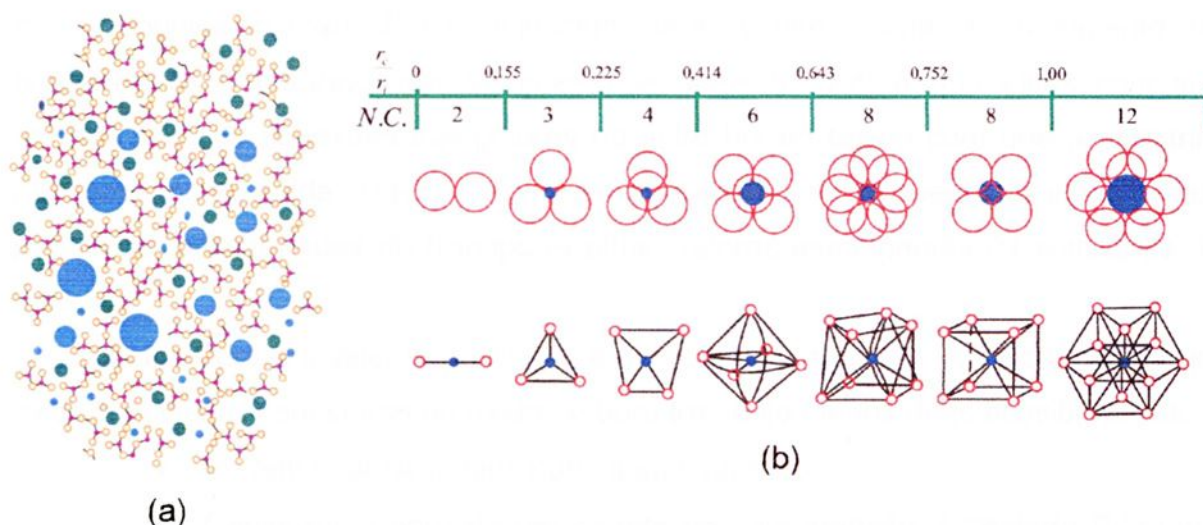
**Figura 1.5.2** – Ilustração esquemática da ruptura da ponte Si-O-Si de um vidro de  $\text{SiO}_2$  com a introdução de um óxido modificador de rede  $\text{Na}_2\text{O}$ ; (a) rede intacta de  $\text{SiO}_2$ , (b) formação de um par de oxigênios não ligados após a adição de  $\text{Na}_2\text{O}$ , (c) representação esquemática bidimensional de uma rede desordenada após adicionar  $\text{Na}_2\text{O}$ .

A ligação ocorre através dos vértices dos tetraedros formando uma ponte Si-O-Si. Com a adição de um modificador de rede, como exemplo  $\text{Na}_2\text{O}$ , observa-se a ruptura da ponte Si-O-Si, originando a formação de um par de oxigênios não ligados como se observa na Figura 1.5.2 (b).

Os modificadores de rede não formam a rede, porém ocupam locais termodinamicamente estáveis como ilustrado esquematicamente na Figura 1.5.2 (c).

Esses conceitos, inicialmente elaborados por Zachariasen, foram verificados em muitos vidros óxidos, principalmente naqueles baseados em sílica. Mas isto não ocorre em outros tipos de vidros como aqueles baseados em formadores como o óxido de boro ( $\text{B}_2\text{O}_3$ ), vidros de óxido de telúrio ( $\text{TeO}$ ), que tem características estruturais diferentes ao postulado por Zachariasen. Também temos que os óxidos de chumbo, bismuto, titânio, nióbio, e outros; em vidros podem atuar como formadores, apresentando estruturas octaédrais e tetraedrais.

A formação de vidros pode ocorrer em princípio, para um sistema de alguma composição, contanto que ele contenha quantidade suficiente de "formadores de rede"<sup>7</sup>. Assim, uma ampla variedade de vidros multicomponentes pode ser preparada a fim de atingir propriedades desejadas ao material através da composição química do mesmo. Na Figura 1.5.3 (a), observa-se a ilustração esquemática bidimensional da rede de um vidro multicomponente (dopado).

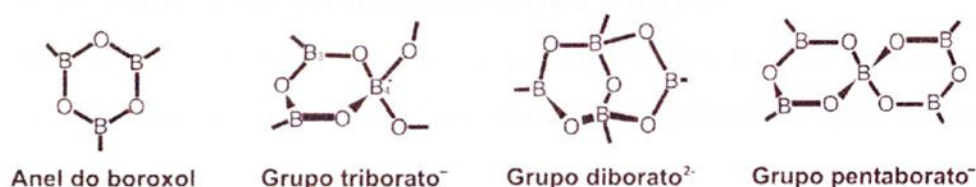


**Figura 1.5.3** – (a) Ilustração esquemática bidimensional da rede de um vidro multicomponente, (b) alguns dos possíveis números de coordenação que podem ser observados em algumas estruturas vítreas de acordo com a relação entre o raio do cátion e ânion  $r_c / r_a$ .

Nos vidros podemos obter diversos números de coordenação dependendo da composição e da razão entre o cátion e o ânion, os mais comuns estão ilustrados na Figura 1.5.3 (b).

## 1.6 – Vidros boratos.

No vidro de  $B_2O_3$  a coordenação do oxigênio em torno de cada boro é três, e a unidade estrutural básica é o triângulo  $BO_3$ . Acredita-se que o boro (B) esteja ligeiramente acima do plano dos três oxigênios. Muitos pesquisadores atribuem que a unidade estrutural é baseada em grupos boroxol. A Figura 1.6.1 ilustra a rede de vidros  $B_2O_3$  com as unidades básicas do grupo boroxol ( $BO_3$ ).<sup>29</sup>



**Figura 1.6.1** – Estruturas na forma de anéis boroxol, que são possíveis em vidros baseados em boratos.<sup>29</sup>

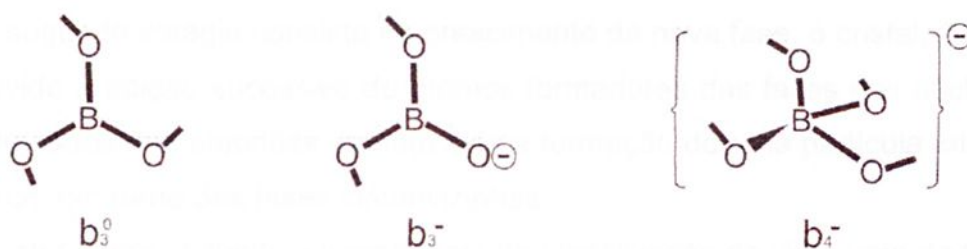
O argumento forte da formação dos vidros baseados em anéis boroxol tem sido derivado de medidas Raman do óxido  $B_2O_3$ . Tem se mostrado que o equilíbrio dos triângulos boroxol  $BO_{3/2}$  deslocam para a direita com o incremento da temperatura. A natureza das ligações dos anéis boroxol é que estes com sua configuração de conexões triangulares no vidro borato fazem com que a estrutura não seja muito rígida. Desta forma com o aumento da temperatura estes vidros podem ter propriedades de transporte altos, valores semelhantes às estruturas de líquidos.<sup>8</sup>

O íon boro é trivalente positivo e é um formador de vidro. A introdução de um óxido modificador em vidros de óxido de boro traz pelo menos duas possibilidades:

- Podem criar oxigênios não ligados na rede.
- Converter o boro de um estado de coordenação 3 (“estado  $B_3$ ”) para um estado de coordenação 4 (“estado  $B_4$ ”), dando origem a uma estrutura básica tetraédrica.<sup>3</sup>

No grupo  $BO_3$ , os oxigênios estão completamente ligados, portanto, uma carga negativa para cada oxigênio, satisfazendo as três cargas positivas do íon

boro. Após a conversão de  $B_3$  para  $B_4$ , gera uma carga negativa do grupo  $[BO_4]^-$ , estando este disponível para uma ligação com outros íons positivos.



**Figura 1.6.2** - Estruturas básicas possíveis nos vidros baseados em boratos.<sup>29</sup>

## 1.7 – Importância da cristalização dos Vidros.

Não abordaremos ao detalhe os processos das teorias de cristalização dos vidros, apenas assinalaremos alguns conceitos qualitativos que descrevem este processo.

A cristalização é observada em decorrência do tratamento térmico do vidro, que consiste em submeter o material a uma determinada temperatura acima da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do mesmo.

A ativação térmica que conduz a cristalização de uma fase homogênea não é uma transformação produzida em todo o volume. Ela se inicia e se estende progressivamente em centros discretos distribuídos na totalidade do material. Desta forma faz-se a distinção de dois estágios envolvendo a teoria relacionada à cristalização do vidro.

O primeiro estágio consiste na nucleação, nesta etapa, a rede vítrea desenvolve pontos iniciais para o desenvolvimento de regiões ordenadas, as quais são denominadas de embriões, os quais formam e desaparecem de acordo com as flutuações estruturais provocadas pela agitação térmica. Os embriões ao alcançar um certo tamanho crítico da origem ao início da formação de novas estruturas em certos pontos para o desenvolvimento de novas fases cristalinas, isto é, dá origem ao núcleo.

A nucleação pode ser de caráter homogêneo, que é caracterizado pelo fato de nuclear a totalidade do material, para que isso ocorra é necessário que todo o volume da fase inicial seja estrutural, química e energeticamente idêntico. Porém na prática é difícil obter um vidro que não tenha imperfeições e impurezas, neste caso, a energia necessária para a formação de um núcleo é menor para estes locais e a

nucleação não ocorrerá de forma homogênea, esse processo é denominado nucleação heterogênea. Na prática essa nucleação é difícil de ser evitada.

O segundo estágio consiste no crescimento da nova fase, o cristal, esta etapa se dá devido a adição sucessiva de átomos formadores das fases nos núcleos que foram originados dos embriões, conduzindo a formação de uma partícula cristalina a qual cresce em torno das fases circunvizinhas.

Dentro deste contexto a importância da cristalização do vidro vem do fato que, quando o processo é controlado pode ajudar a modificar as propriedades dos vidros na procura de uma aplicação. Dentro do contexto da óptica e óptica não linear a cristalização do vidro mantendo a sua transparência é fundamental.

No caso do sistema vítreo escolhido, os componentes podem dar origem a núcleos ou estruturas ferroelétricas que são facilmente polarizáveis. Isto pode ajudar na maximização da geração do segundo harmônico.

## Capítulo II

---

### 2 – Polarização dos dielétricos e técnicas de caracterização elétrica.

#### 2.1 – Introdução.

Grande parte da nossa pesquisa foi na caracterização elétrica dos vidros, o trabalho realizado consistiu na execução de medidas elétricas de acordo com algumas técnicas experimentais amplamente utilizadas. Para o entendimento do que acontece nos vidros, neste capítulo faremos uma abordagem qualitativa dos mecanismos de polarização dos materiais dielétricos e as técnicas de correntes termicamente estimuladas (TSC), corrente de polarização termicamente estimulada (TSPC) e corrente de despolarização termicamente estimulada (TSDC), faremos uma descrição da metodologia do ajuste numérico dos dados obtidos nas medidas de TSDC utilizando o modelo de Debye da despolarização, o qual nos possibilita obtermos parâmetros como a energia de ativação ( $E_a$ ), que é a energia necessária para que a carga adquira mobilidade e forneça a corrente observada durante a medida experimental; fator pré-exponencial do tempo de relaxação ( $\tau_0$ ), é o tempo em que a carga relaxa durante o processo de despolarização; polarização de

saturação ( $P_0$ ), representa a polarização máxima do material, de acordo com as condições que estão sendo polarizados; temperatura máxima do pico ( $T_m$ ) e corrente máxima do pico ( $I_m$ ). Estes parâmetros são fundamentais para analisarmos o mecanismo de condução presente no vidro.

## 2.2 – Mecanismo de polarização dos dielétricos.

Os estudos dos mecanismos de polarização térmica em materiais dielétricos remete a aproximadamente 250 anos. O dielétrico é a base de formação dos chamados eletretos (material dielétrico com polarização permanente). No caso dos vidros de sílica a polarização térmica, tem sido estudada desde décadas passadas de forma teórica e experimental, mas dentro de contextos fora da óptica não linear.

No estudo de vidros com propriedades ópticas não lineares, como a geração do segundo harmônico, é necessário polarizar o mesmo para quebrar a isotropia do material. Mas, o vidro é um material amorfo, não possui uma ordenação atômica de longo alcance, apresentando assim uma rede estrutural com defeitos, elétrons livres, íons de oxigênio não ligados e outros. Sua estrutura influencia diretamente com suas propriedades inclusive as elétricas. De acordo com isso podemos dizer que nos vidros podem ocorrer vários mecanismos de polarização.

Em geral, existem vários tipos de polarização, o comportamento depende do tipo de campo elétrico aplicado, contínuo (dc) ou alternado (ac); em seguida destacaremos qualitativamente os mais importantes.

### Descrição qualitativa dos mecanismos de polarização.

#### 2.2.1 – Polarização devido a forma em que as cargas (os átomos, moléculas ou íons) se encontram no interior do material. Polarização Elástica.

##### A polarização eletrônica elástica.<sup>9</sup>

É a mais geral, se estabelece pelo fato da nuvem eletrônica e o núcleo se deslocarem um com relação ao outro, quando submetidos a presença de um campo elétrico externo, gerando assim um dipolo elétrico. Como a massa do núcleo é muito maior que a dos elétrons, praticamente fala-se do deslocamento dos elétrons em relação ao núcleo. Esse mecanismo de polarização pode ser observado na Figura 2.2.1.1, em (a) temos a ilustração esquemática de um átomo na ausência do campo

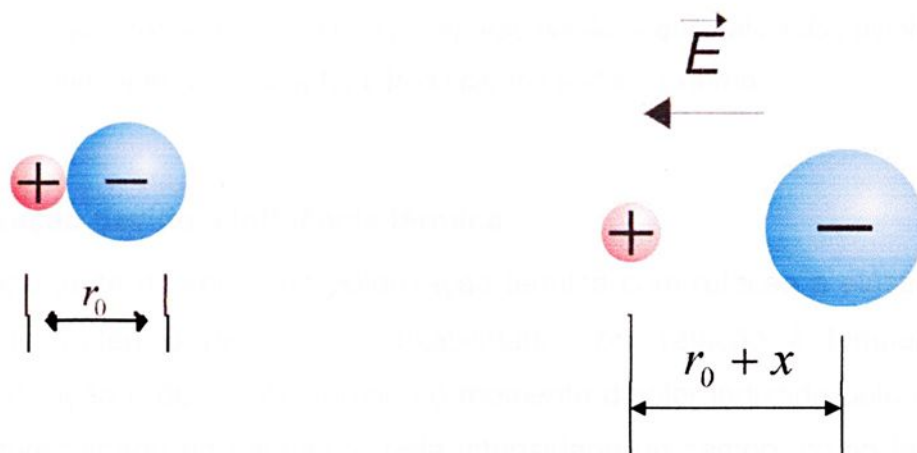
elétrico e na figura (b), observamos o deslocamento da nuvem eletrônica e do núcleo quando um campo elétrico externo é aplicado. É dessa forma que se produz um dipolo elétrico no átomo.



**Figura 2.2.1.1** –(a) Ilustração esquemática de um átomo, na ausência de campo elétrico externo, ( $\vec{E} = 0$ ); (b) observa-se um dipolo induzido, pela presença de um campo elétrico externo.

#### Polarização iônica elástica.<sup>9</sup>

Nos dielétricos com ligações químicas do tipo iônicas e também nos vidros que possuem íons do tipo alcalinos quando submetidos a um campo elétrico externo, induz o deslocamento dos íons alcalinos positivos com relação aos negativos formando um dipolo. Esse mecanismo de polarização está ilustrado na Figura 2.2.1.2.



**Figura 2.2.1.2** – (a) Ilustração esquemática de dois íons, representando uma ligação do tipo iônica na ausência do campo elétrico externo ( $\vec{E} = 0$ ); (b) após a aplicação do campo  $\vec{E}$ , ocorre um deslocamento  $x$ , entre os íons.

### Polarização dipolar elástica.<sup>9</sup>

Ocorre no caso dos dielétricos que possuem um momento dipolar elétrico intrínseco, quer dizer, são dipolos permanentes na ausência de um campo elétrico externo, estas moléculas recebem o nome de dipolar. Quando o campo elétrico é nulo os dipolos estão orientados aleatoriamente no material, devido a movimentos estimulados termicamente. Pela influência de um campo elétrico externo se estabelece certa orientação predominante dos dipolos no sentido do campo, produzindo um campo de polarização do conjunto de dipolos. A Figura 2.2.1.3 ilustra o mecanismo de polarização dipolar.



**Figura 2.2.1.3** –(a) Representação esquemática de dipolos distribuídos aleatoriamente na ausência do campo elétrico, ( $\vec{E} = 0$ ); (b) Representação esquemática dos dipolos orientados após a aplicação do campo elétrico externo.

### **2.2.2 – Polarização devido a influência térmica.**

Uma importante diferença da polarização térmica com relação à elástica é a considerável dependência de sua polarizabilidade com relação à temperatura. Quando a polarização é de caráter térmico o momento dipolar induzido pelo campo externo vem determinado não somente pela intensidade do campo, como também pela intensidade do movimento térmico das partículas (dipolos, íons e elétrons) que participam da polarização. Segue alguns tipos de polarização com influência térmica.

#### Polarização iônica térmica.<sup>9</sup>

Em muitos dielétricos existem íons fracamente ligados, podendo ser intersticiais ou localizados próximos de defeitos pontuais. Pelas flutuações térmicas

estes podem passar de uma posição de equilíbrio para outra saltando a barreira de potencial. Na ausência do campo externo, estas translações ocorrem probabilisticamente.

Quando submetido ao efeito do campo, originam-se certos movimentos prioritários dos íons nas regiões defeituosas no sentido do mesmo.

#### Polarização eletrônica térmica<sup>9</sup>.

Nos sólidos dielétricos que possuem um determinado tipo de defeito, pode ocorrer a polarização eletrônica condicionada pelo movimento térmico. Esta, na ausência do campo elétrico, produz translações de forma caótica no interior do material não ocorrendo assim a *polarização eletrônica térmica*. Mas, a aplicação do campo externo, faz com que os saltos sejam concordantes de forma considerável, surgindo uma direção predominante, portanto, ocasionando um momento dipolar.

#### Polarização dipolar térmica<sup>9</sup>

Se no dielétrico existem moléculas polares e a ligação entre elas não é forte, pela ação de um campo, estas podem girar (movimento de rotação) com relativa facilidade no sentido do mesmo. Exemplo, é o caso de alguns compostos poliméricos e materiais ferroelétricos.

### **2.2.3 – A dependência da polarização com a frequência. Relação entre a permissividade dielétrica ( $\epsilon$ ) e a frequência ( $\nu$ ) com campos alternados.**

#### Com um campo elétrico constante.<sup>9</sup>

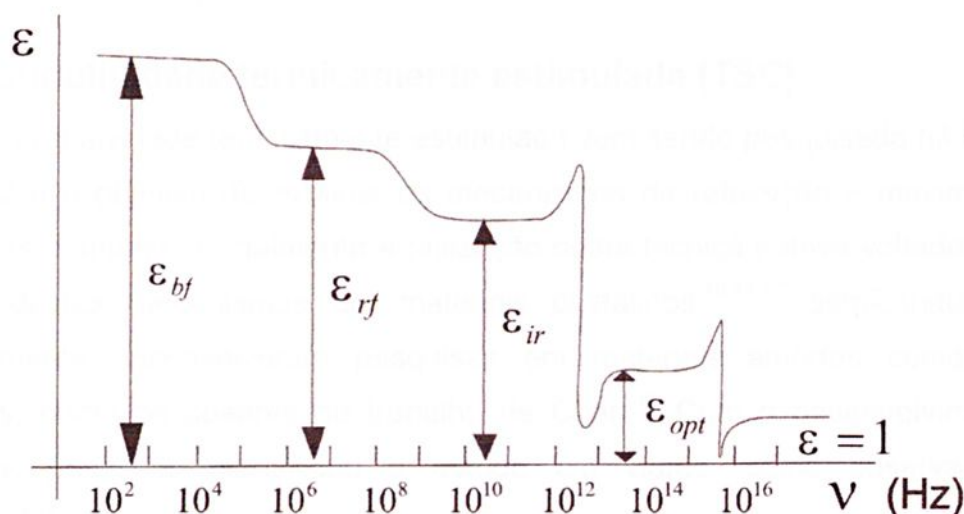
Quando um dielétrico é submetido a um campo constante (dc), todas as formas de polarização do material têm tempo de se estabelecer. De acordo com isso, a permissividade dielétrica  $\epsilon$ , inclui todos os tipos de polarização, sejam elas rápidas e lentas.

#### No caso do campo elétrico alternado.<sup>9</sup>

A medida que se aumenta a frequência, na polarização podem ficar atrasados os mecanismos mais lentos e logo os outros, isso produz uma dispersão no valor da permissividade  $\epsilon$ .

A Figura 2.2.3.1 relaciona a permissividade dielétrica  $\epsilon$  em função da frequência  $\nu$ . Observando o gráfico podemos dizer que na região de baixas

freqüências existe a contribuição da permissividade  $\epsilon_{bf}$ , ocorrendo neste caso todos os tipos de polarização.



**Figura 2.2.3.1** – Figura ilustrativa que representa a permissividade dielétrica  $\epsilon$  em função da freqüência  $\nu$  (Hz).<sup>9</sup>

Mas, quando a permissividade está na região de  $10^4$  Hz a  $10^5$  Hz começam a se desconectar distintas formas de polarização, como cargas espaciais, relacionadas com o movimento e acúmulo de partículas carregadas (íons) no limite de separação do material não homogêneo. No intervalo das freqüências da ordem de ( $10^4$  a  $10^{11}$ ) Hz, na região de radiofreqüências denominada pela permissividade  $\epsilon_{rf}$ , deixam de se apresentar os mecanismos térmicos de polarização (eletrônica, iônica e dipolar).

Com freqüências correspondentes a região infravermelha do espectro ( $10^{11}$  a  $10^{15}$ ) Hz, se produz o atraso da polarização iônica e dipolar elástica, nesta região a permissividade foi denominada de  $\epsilon_{ir}$ . Já na região de freqüências ópticas de ( $10^{15}$  a  $10^{17}$ ) Hz, a permissividade  $\epsilon_{opt}$  só está condicionada pela polarização eletrônica elástica, pois devido à alta freqüência nenhum outro tipo de polarização teria tempo de se estabelecer. Nas regiões com freqüências superiores a  $10^{17}$  ou  $10^{18}$  Hz a polarização não é observada e  $\epsilon = 1$ .

Relacionando a permissividade dielétrica com a freqüência, possibilita-nos identificar a natureza física do mecanismo de polarização, desta forma, facilitando a avaliação de dados e parâmetros que envolvem o processo.

Em resumo, podemos dizer que os diferentes tipos de polarização expostos acima podem estar presentes nos dielétricos em geral, para o caso dos vidros, estes mesmos mecanismos também podem existir.

## 2.4 – Condutividade termicamente estimulada (TSC).

A condutividade termicamente estimulada vem sendo pesquisada há bastante tempo, com o objetivo de explicar os mecanismos de relaxação e movimento de cargas nos materiais. Inicialmente a utilização desta técnica estava voltada para os estudos destes mecanismos em materiais cristalinos,<sup>10,11,12</sup> semicondutores, e posteriormente desenvolveram pesquisas em materiais amorfos como alguns polímeros, como se observa no trabalho de Chen.<sup>13</sup> Com o desenvolvimento da técnica a pesquisa intensificou o estudo em vidros, como observamos na literatura.<sup>14,15</sup>

A técnica experimental está baseada em que, durante as medidas, a amostra é colocada entre dois contatos elétricos e submetida a um aquecimento com uma taxa constante  $\beta$  no intervalo das temperaturas de  $T_0$ , que é denominada baixa temperatura até  $T$ , sendo  $T_0 < T$ . Este método é também denominado de método não isotérmico devido a que a temperatura muda continuamente no tempo. Nas medidas experimentais que podem ser para polarizar e/ou despolarizar o material dielétrico, os dados obtidos, em geral, são a corrente em função da temperatura. No gráfico destas grandezas, normalmente obtemos uma curva seja de polarização, chamada corrente de polarização termicamente estimulada (TSPC) ou de despolarização, chamada corrente de despolarização termicamente estimulada (TSDC).

## 2.5 – Corrente de polarização termicamente estimulada (TSPC).

Hong e Day,<sup>14</sup> descreveram uma técnica utilizada para identificar a orientação de dipolos durante a polarização em vidros.

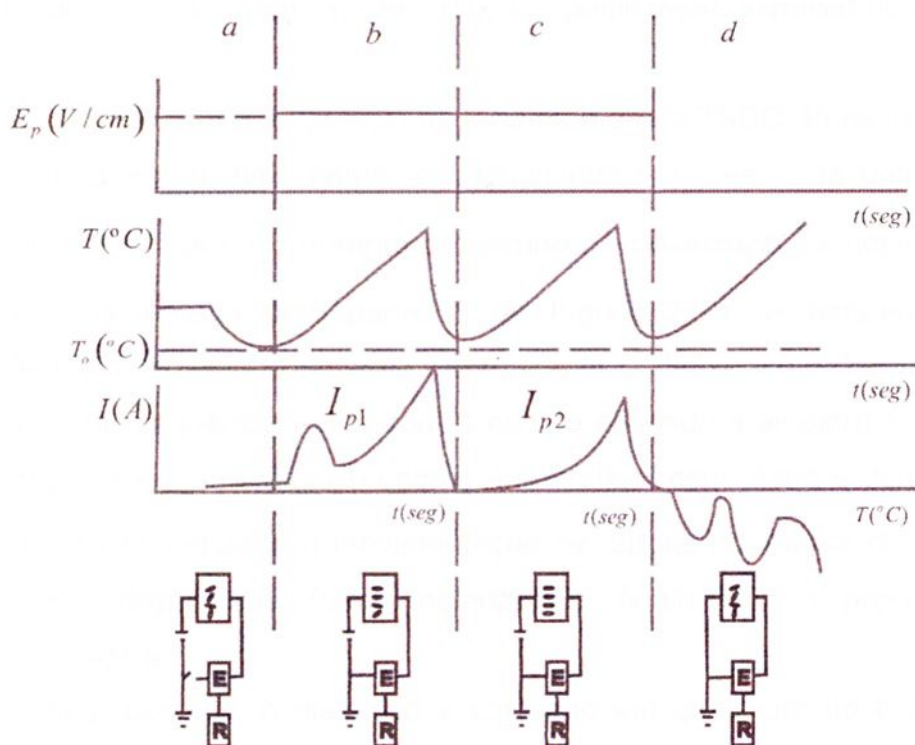
A Figura 2.5.1, ilustra o procedimento utilizado, que é composto de quatro etapas denominadas *a*, *b*, *c* e *d*, onde cada uma será detalhada abaixo.

A etapa *a* consiste primeiramente em resfriar a amostra até uma temperatura baixa, denominada  $T_0$ .

Na seqüência o material é submetido a um primeiro aquecimento com um taxa constante  $\beta$ , com um campo elétrico aplicado  $E_p$ . Na medida em que as cargas ou dipolos são orientados pelo campo elétrico a corrente aumenta até atingir um máximo, originando um pico de corrente  $I_{p1}$ , que implica numa temperatura  $T_{p1}$ , esta etapa é denominada *b*. A amostra é então resfriada até atingir a temperatura  $T_0$ , ainda permanecendo com o campo elétrico  $E_p$  aplicado.

Novamente o material é aquecido, com a taxa constante  $\beta$ . Durante este aquecimento obtém-se uma corrente denominada  $I_{p2}$ , nesta fase, denominada *c*, nenhum pico de corrente é observado para orientação dipolar, já que os dipolos orientaram-se durante o primeiro aquecimento, desta forma, essa etapa deve ser usada para calcular a condutividade dc da amostra. Na seqüência a amostra e novamente resfriada até a temperatura  $T_0$ , ainda com o campo elétrico aplicado, após atingir a temperatura o campo é removido e a amostra é colocada em curto circuito.

Daqui a diante inicia-se o processo de despolarização que será explicado no próximo tópico.



**Figura 2.5.1** – Ilustra o comportamento simultâneo do campo elétrico, da temperatura e da corrente durante as etapas *a*, *b* e *c*, da técnica utilizada para medidas de TSPC, e a etapa *d* é referente a detalhes utilizados para técnica de TSDC.

## 2.6 – Corrente de despolarização termicamente estimulada (TSDC).

A despolarização termicamente estimulada ocorre na etapa denominada *d* da Figura 2.5.1. A amostra já polarizada é aquecida a uma taxa constante  $\beta$ , e se registra uma curva de TSDC como uma função da corrente e temperatura. Em  $T_m$ , um pico idêntico ao obtido na etapa *b* deverá ser observado, pois com o aquecimento os dipolos formados adquirem movimentos, retornando a distribuição aleatória em que se encontravam inicialmente.

Como se verifica, a utilização deste método permite-nos avaliar a existência de dipolos e/ou a polarização de cargas em conjunto com as medidas de TSDC.

Então, o princípio básico desta técnica é o de estudar a movimentação de cargas nos sólidos dielétricos e é baseada na ativação térmica de cargas armadilhadas ou polarizáveis durante o mecanismo de polarização. É uma ferramenta básica para identificarmos e avaliarmos o processo de reorientação do dipolo, a procura de armadilhas e outros mecanismos de condução presentes no vidro.<sup>15</sup>

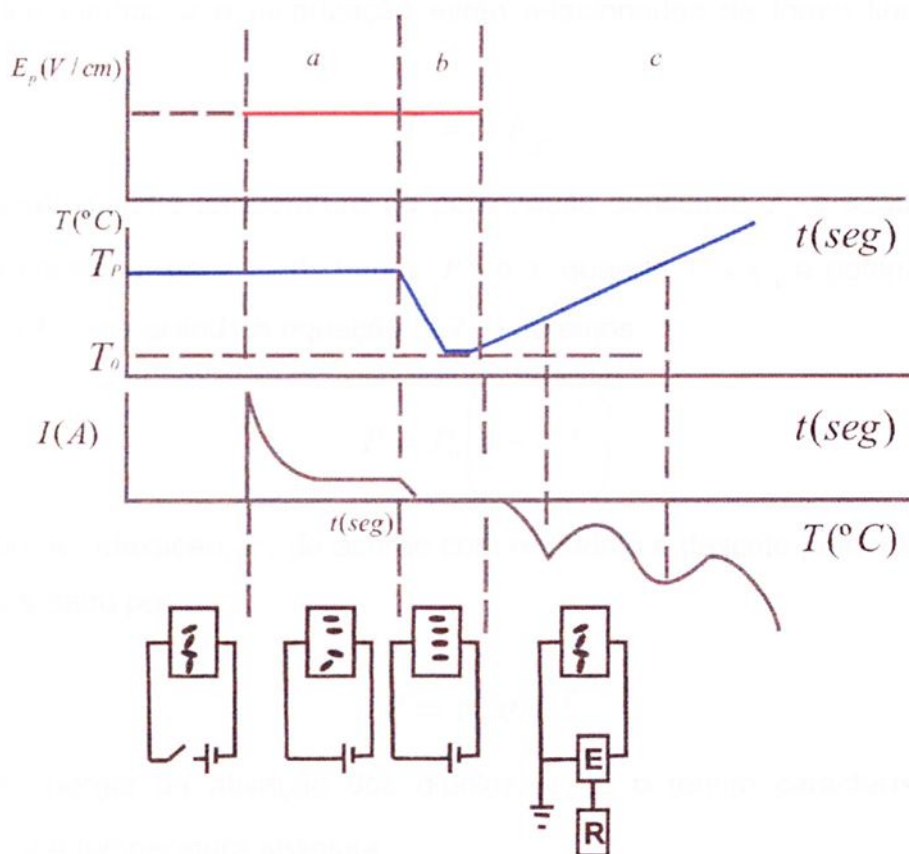
A fonte de corrente termicamente estimulada pode ser direcionada aos elétrons livres, armadilhas, buracos, íons, dipolos, polarização espacial de cargas e outros.

A Figura 2.6.1 ilustra a seqüência de uma medida de TSDC. Primeiramente a amostra é polarizada com um campo dc, denominado  $E_p$ , em uma determinada temperatura de polarização  $T_p$ , durante um tempo de polarização denominado  $t_p$ , esta etapa é representada pela parte *a* da Figura 2.6.1. A temperatura de polarização deve ser elevada o bastante para garantir o alinhamento das cargas ao aplicar o campo. Na seqüência ainda com o campo aplicado a amostra é resfriada até  $T_0$ , ao atingir essa temperatura o campo é removido, esta etapa é denominada *b*, e tem como objetivo impedir a movimentação de cargas no interior do material, “congelando” as cargas que foram polarizadas, finalizando o processo de polarização da amostra.

Depois de polarizado, o dielétrico é colocado em curto circuito e aquecido com uma taxa constante  $\beta$ , para temperaturas no intervalo de  $T_0$  até  $T$ . Durante o aquecimento, os dipolos e as cargas que foram polarizadas durante a polarização recuperam sua liberdade de movimento. Desta forma podemos registrar a corrente

de despolarização em função da temperatura, obtendo curvas características desta medida. A forma e as posições das curvas obtidas durante a despolarização são característicos do mecanismo de relaxação observados no material, é importante ressaltar que alguns materiais podem apresentar mais de um mecanismo.<sup>14</sup>

Através da curva de TSDC, avaliam-se parâmetros, tais como, a energia de ativação, tempo de relaxação, polarização de saturação, temperatura máxima do pico, corrente máxima e outros, auxiliando na identificação do mecanismo de condução predominante no dielétrico. Estes parâmetros podem ser obtidos através de diversos métodos, utilizando o modelo de Debye para um único tempo de relaxação.



**Figura 2.6.1** – Ilustra o comportamento simultâneo do campo elétrico, da temperatura e a corrente durante as etapas a e b, da técnica utilizada para polarizar o material e na seqüência a etapa c que é referenete a técnica de despolarização (TSDC).

## 2.7 – Modelo de Debye.<sup>39</sup>

### - Polarização.

De acordo com o modelo de Debye, assumindo um meio constituído de um único tipo de cargas polarizáveis, com um campo elétrico externo constante (voltagem dc), a polarização está relacionada com o tempo através da igualdade:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{\alpha \cdot E_p}{\tau} - \frac{P}{\tau} \quad (2.7.1)$$

onde  $\tau$  é o tempo de relaxação,  $\alpha$  é a polarizabilidade, que equivale a  $\varepsilon_0 \cdot \chi$ , com  $\varepsilon_0$  sendo a permissividade do vácuo e  $\chi$  a susceptibilidade elétrica.

O campo elétrico e a polarização estão relacionados de forma linear pela igualdade:

$$P = \alpha \cdot E_p \quad (2.7.2)$$

Considerando uma temperatura de polarização constante  $T_p$  e seguindo as condições de contorno, para  $t=0$ , temos  $P=0$  e quando  $t \rightarrow \infty$ , a polarização é dado por  $P = \alpha \cdot E_p$ , integrando a equação (2.7.1) obtemos:

$$P = P_0 \left( 1 - e^{-\frac{t}{\tau}} \right) \quad (2.7.3)$$

O tempo de relaxação,  $\tau$ , de acordo com o modelo é descrito pela relação de Arrhenius que é dado por:

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{E_a}{k \cdot T}} \quad (2.7.4)$$

onde  $E_a$  é a energia de ativação dos dipolos;  $\tau_0$  é o tempo característico de relaxação e  $T$  é a temperatura absoluta.

Utilizando a equação (2.7.3), encontra-se a densidade de corrente de polarização  $J_p$ , representada por:

$$J_p = \frac{dP}{dt} \quad (2.7.5)$$

assim obtemos:

$$J_p = \frac{P_0}{\tau} \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.7.6)$$

Considerando a existência de uma corrente de condução  $J_C$ , desta forma, a densidade de corrente total  $J$  é:

$$J = J_p + J_C \quad (2.7.7)$$

Quando o material alcança a polarização de equilíbrio  $P_0$ , significa que a intensidade  $J_p$  adquiriu corrente isotérmica  $J_C$ . Se  $t_p$  for suficientemente grande para completar o equilíbrio do dielétrico, teremos a imagem da densidade de corrente  $J_d(t, \infty)$ , durante a carga.

$$-J_p(t) = J_d(t, \infty) \quad (2.7.8)$$

$J_p$  é o resultado do movimento de orientação de dipolos dentro do material devido sua interação com o campo elétrico. De forma semelhante a equação (2.7.6) relaciona a despolarização isotérmica  $J_d$  como:

$$J_d = -\frac{P_0}{\tau} \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.7.9)$$

### - Despolarização.

Após o dielétrico ser polarizado em uma temperatura de polarização  $T_p$ , durante um tempo  $t_p$  e ser resfriado até uma temperatura  $T_0$ , o campo elétrico é removido.

Para a despolarização, a amostra é colocarmos em curto circuito e em seguida é aquecida a uma taxa de aquecimento constante  $\beta$ , no intervalo de temperatura  $T_0$  até  $T$ , de forma que:

$$T = T_0 + \beta \cdot t \quad (2.7.10)$$

A despolarização é representada pela parte homogênea da equação (2.7.1).

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

Substituindo a equação (2.7.4) na igualdade acima, encontra-se:

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{P}{\tau_0} \cdot e^{-\frac{E_a}{k \cdot T}} \quad (2.7.11)$$

Derivando a equação (2.7.10) em relação ao tempo  $t$ , obtemos  $dt = \frac{dT}{\beta}$ , na seqüência substituindo em (2.7.11), tem-se:

$$\frac{dP}{P} = -\frac{e^{-\frac{E_a}{kT}}}{\tau_0 \cdot \beta} \cdot dT, \quad (2.7.12)$$

Integrando a equação (2.7.12), seguindo as condições em que para  $T_0$  temos a polarização  $P_0$ ; para  $T$  a polarização  $P$ , encontra-se:

$$\int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = -\frac{1}{\tau_0 \cdot \beta} \cdot \int_{T_0}^T e^{-\frac{E_a}{kT}} dT$$

portanto

$$P = P_0 \cdot e^{-\frac{1}{\tau_0 \cdot \beta} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E_a}{kT}} dT} \quad (2.7.13)$$

Para obter a equação que representa o comportamento da densidade de corrente de despolarização termicamente estimulada  $J_d$ , faz-se:

$$J_d = -\frac{dP}{dt}, \quad \text{como} \quad dt = \frac{dT}{\beta}, \quad \text{tem-se:}$$

$$J_d = -\beta \cdot \frac{dP}{dT} \quad (2.7.14)$$

Utilizando a equação (2.7.13), através de (2.7.14) obtemos:

$$J_d = -\frac{P_0}{\tau_0} \cdot \exp \left[ -\left( \frac{E_a}{kT} \right) - \frac{1}{\tau_0 \cdot \beta} \int_{T_0}^T \exp \left( -\frac{E_a}{kT} \right) dT \right] \quad (2.7.15)$$

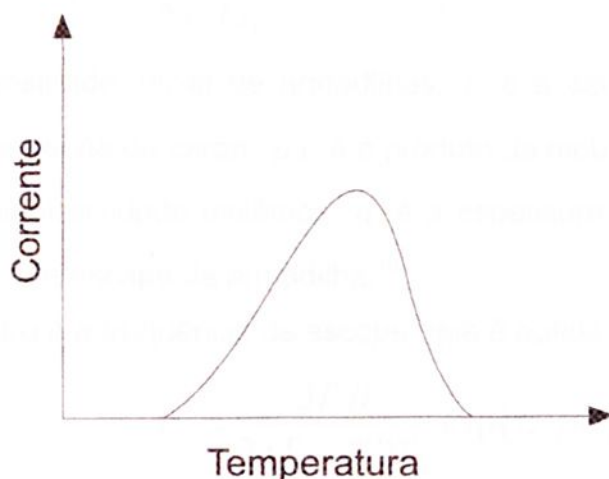
A equação (2.7.15) representa uma curva de densidade de corrente de despolarização em função da temperatura.

## 2.8 – Parâmetros a serem considerados nas curvas de TSDC.

Considerando-se a equação (2.7.15), ela ilustra uma curva de corrente de despolarização termicamente estimulada semelhante à observada na Figura 2.8.1, está curva descreve a característica dos processos termicamente estimulados o qual matematicamente, no caso, representa a variação da corrente com relação à variação da temperatura.

$$I(T) = A \cdot \exp \left[ - \left( \frac{E}{kT} \right) - B \int_{T_0}^T \exp \left( - \frac{E}{kT} \right) dT \right] \quad (2.8.1)$$

os parâmetros A e B na equação (2.8.1), são tomados em conta a dependência do tipo de mecanismo de polarização<sup>15</sup>.



**Figura 2.8.1** – Ilustração de uma curva de corrente de despolarização termicamente estimulada (TSDC).

Perlman<sup>16</sup>, mostrou que os tipos de mecanismos de polarização, como a orientação de dipolo, a procura de cargas, armadilhas devem ser usados ao descrever a técnica de TSDC de um dielétrico. Para isso os valores de A, B e de  $E_a$  tem significado diferente.

### Para o caso da orientação de dipolos.

Se a curva de TSDC for explicada em termos da orientação de dipolo,  $E_a$  é chamada energia de ativação e os valores de A e B são:

$$A = \frac{N \cdot \mu^2 \cdot E_p}{3 \cdot k \cdot T_p \cdot \tau_0} \quad ; \quad B = \frac{1}{\beta \cdot \tau_0} \quad (2.8.2)$$

onde  $N$  é a concentração dipolar,  $\mu$  é o momento de dipolo,  $T_p$  é a temperatura de polarização,  $\tau_0$  é o fator pré-exponencial da constante do tempo (tempo característico de relaxação),  $\beta$  é a taxa de aquecimento constante e  $E_p$  é o campo de polarização.

Para o caso de cargas e armadilhas.

Quando a curva é suposta a ser devido a correntes das armadilhas,  $E_a$  é chamada de profundidade da armadilha e os valores de  $A$  e  $B$  são dados por:

$$A = \frac{(n_{i0} \cdot e \cdot \delta)^2 \cdot \mu \cdot \tau}{2 \cdot \varepsilon \cdot d \cdot \tau_0} \quad ; \quad B = \frac{1}{\beta \cdot \tau_0} \quad (2.8.3)$$

onde  $n_{i0}$  é uma densidade inicial de armadilhas,  $e$  é a carga eletrônica,  $\delta$  é a profundidade da penetração da carga,  $\mu \cdot \tau$  é o produto da mobilidade livre e da "vida da carga",  $\varepsilon$  é a permissividade dielétrica,  $d$  é a espessura da amostra e  $\tau_0$  é o inverso da freqüência de escape da armadilha.<sup>16</sup>

Outro parâmetro é a freqüência de escape, que é obtida através da relação:

$$\nu_D = \frac{3T' \beta}{2 \cdot (T_m - T') T_m} \exp(E_a / kT_m) \quad (2.8.4)$$

onde  $\nu_D$  é a freqüência de escape,  $\beta$  é a taxa de aquecimento,  $T'$  é temperatura da meia largura,  $E_a$  é a energia de ativação,  $T_m$  temperatura máxima do pico e  $k$  é a constante de Boltzman.

Esta freqüência refere-se classicamente a freqüência de vibração dos elétrons (ou buracos) nas armadilhas. A seção de captura das armadilhas  $\sigma_D$  é igual a:

$$\sigma_D = \frac{\nu_D}{2,1 \cdot 10^{24} T_m^2} \quad (2.8.5)$$

sua unidade é em  $m^2$  e depende da freqüência de escape e da temperatura.<sup>15</sup>

## 2.9 – Métodos para avaliar a energia de ativação ( $E_a$ ).

Entende-se que a energia de ativação ou profundidade de armadilhas está relacionada com a energia necessária para estimular o movimento dos portadores de cargas no interior do material.

Geralmente a análise destes parâmetros é efetuada através de gráficos que relaciona a corrente de despolarização versus a temperatura.

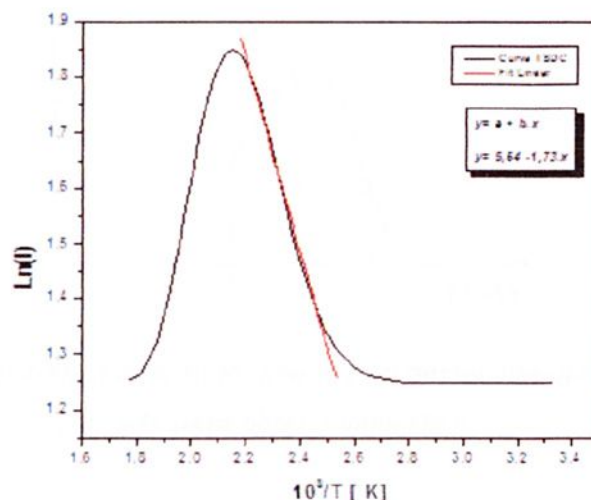
No trabalho de Chen<sup>17</sup> vários métodos foram mencionados para o cálculo da energia de ativação. Estes são classificados como:

- (1) Métodos baseados sobre o máximo da temperatura;
- (2) O método da inclinação inicial; (initial rise);
- (3) Métodos empregados para ajustar os parâmetros do pico;
- (4) Ajuste numérico da curva;
- (5) Diferentes taxas de aquecimento;

A seguir abordaremos a utilização de alguns destes métodos.

### 2.9.1 – Método da Inclinação Inicial.

- Garlick e Gibson<sup>18</sup> sugeriram o método usualmente considerado para ser o mais geral, conhecido como método da inclinação (subida) inicial (initial rise). A Figura 2.9.1.1 é uma ilustração esquemática da forma em que se realiza o ajuste.



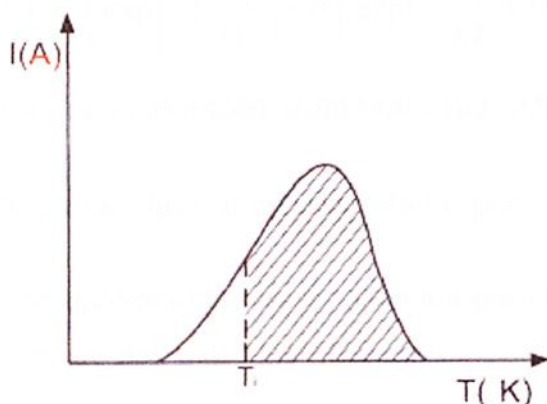
**Figura 2.9.1.1** – Figura esquemática do Fit linear para obter o parâmetro energia de ativação de uma curva de TSDC.

Analisando a equação 2.8.1 que descreve a curva de TSDC, verificamos que  $I \propto \exp\left(-\frac{E_a}{k.T}\right)$ . Fazendo o gráfico de  $\ln(I)$  versus  $\frac{1}{T}$ , obtemos um ajuste linear na região de inclinação inicial, a qual corresponde a  $-\frac{E_a}{k}$ .

Chen<sup>17</sup>, estabeleceu que a ordem de simetria de uma curva pode ser de segunda ordem, que é caracterizada por um pico de simetria parcial; enquanto que nos de primeira ordem são assimétricos e para os casos intermediários é conhecido como cinética de ordem geral, na equação abaixo o expoente  $b$  representa a ordem cinética.

$$I = s' . n^b . \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)$$

- Halperin<sup>17</sup>, sugeriu que fazendo  $\ln\left(\frac{I}{n^b}\right)$  versus  $\frac{1}{T}$  onde a ordem cinética  $b$  é conhecida, obtém uma larga extensão na qual a curva é ajustada linearmente. Quando a ordem cinética não é conhecida, várias curvas são descritas com diversos valores de  $b$  (variando entre 1 e 2), em seguida escolhe o melhor ajuste linear obtido.



**Figura 2.9.1.2** – Figura ilustrativa indicando uma região destacada que corresponde a área utilizada para obter o valor de  $n$ .

Desta forma o melhor valor de  $E_a$  é encontrado com um cálculo da ordem cinética  $b$ . O valor de  $n$  é estimado pela área da curva de um dado ponto  $T_i$  na região de elevação inicial da curva, como mostra a Figura 2.9.1.2.

$$I = -\frac{dn}{dt} \quad (2.9.1.1)$$

e

$$n = \int_{t_i}^{t_f} I dt = \left(\frac{1}{\beta}\right) \int_{T_i}^{T_f} I dT \quad (2.9.1.2)$$

onde  $T_f$  é a temperatura final do pico (teoricamente  $T_f = \infty$ ).

### 2.9.2 – Método do ajuste numérico. <sup>17</sup>

Outra classe de método é o ajuste numérico da curva, o qual é considerado o mais preciso. Pode – se utilizar o ajuste da curva pela região da inclinação inicial e talvez a curva inteira. Casos de cinética de primeira, segunda e ordem geral foram estudados por Chen. No último a energia de ativação, fator pré-exponencial e a ordem cinética foram calculados. O uso destes métodos tem que ser implementados através de programas computacionais.

Como a forma da curva experimental para um pico de despolarização é representada pela equação:

$$I(T) = A \cdot \exp \left[ -\left(\frac{E_a}{kT}\right) - B \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) dT \right] \quad (2.9.2.1)$$

o maior problema para a implementação computacional está no cálculo da integral

que aparece na exponencial, que é representada por:  $J = \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) dT$ . Na

literatura existem métodos aproximados desenvolvidos para o cálculo desta integral. Na seqüência observamos um dos métodos utilizados.

#### Cálculo com taxa de aquecimento linear.

A taxa de aquecimento freqüentemente utilizada é a linear, escrita como:

$$T = T_0 + \beta t \quad (2.9.2.2)$$

desta forma,  $J$  é escrito como:

$$J = \left(\frac{1}{\beta}\right) \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{k.T'}\right) dT' \quad (2.9.2.3)$$

A equação (2.9.2.3), torna-se:

$$\int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{k.T'}\right) dT' = F(T, E_a) - F(T_0, E_a) \quad (2.9.2.4)$$

onde  $F(T, E_a)$  é definida como

$$F(T, E_a) = \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{k.T'}\right) dT' \quad (2.9.2.5)$$

Desde que  $F(T, E_a)$  seja muito maior do que  $F(T_0, E_a)$ , devido a  $T$ , é convencional desprezar  $F(T_0, E_a)$ , em comparação a  $F(T, E_a)$ . Na teoria de processos termicamente estimulados,  $\left(\frac{E_a}{k.T}\right)$  é da ordem de 10 ou mais; para esta ordem de valores, o método mais utilizado para calcular  $F(T, E_a)$  é trocando a integral pela série assintótica obtida por integração sucessiva por partes como representada abaixo:

$$F(T, E_a) = T \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k.T}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{k.T}{E_a}\right)^n \cdot (-1)^{n-1} \cdot n! \quad (2.9.2.6)$$

A equação acima dá uma boa aproximação para os valores da integral. Se usarmos  $N$  termos desta série, ou seja, fazendo um truncamento, escrevemos:

$$S_N = \sum_{n=1}^N \left(\frac{k.T}{E_a}\right)^n \cdot (-1)^{n-1} \cdot n! \quad (2.9.2.7)$$

o valor absoluto do erro máximo  $|R_N|$ , não deverá exceder o valor do termo de ordem  $(N+1)$ ,  $a_{N+1}$ , assim temos:

$$|R_N| = |a_{N+1}| = \left(\frac{k.T}{E_a}\right)^{N+1} \cdot (N+1)! \quad (2.9.2.8)$$

Chen<sup>17</sup>, mostrou que um ótimo valor de  $F(T, E_a)$  é conhecido quando o uso de termos na série, no qual  $\left[\left(\frac{k.T}{E_a}\right) \cdot N \approx 1\right]$  é adicionado uma metade dos termos seguintes. Segundo Dingle<sup>17</sup>, adicionando uma metade do próximo termo, reduz a possibilidade do erro  $(1/100)|a_{N+1}|$ , escrevendo:

$$\left(\frac{1}{100}\right) \cdot \left(\frac{k.T}{E_a}\right)^{N+1} \cdot (N+1)! \quad (2.9.2.9)$$

Ele, também verificou que uma expressão conveniente para possíveis erros relativos é dada por:

$$\left|\frac{R_N}{F(T, E)}\right| \approx \left(\frac{1}{100}\right) \cdot \sqrt{\left[2 \cdot \pi \cdot \left(\frac{E}{k.T}\right)^3\right]} \cdot \exp\left(-\frac{E}{k.T}\right) \quad (2.9.2.10)$$

Para  $\frac{E_a}{k.T} = 10$ , executando o cálculo de  $F(T, E)$ , obtemos um erro relativo de  $\sim 3 \cdot 10^{-5}$ ; para  $\left(\frac{E_a}{k.T}\right) = 15$  o próximo erro relativo será de  $4 \cdot 10^{-7}$ . Como podemos

observar, para a equação (2.9.2.10), quanto maior a razão  $\left(\frac{E_a}{k.T}\right)$ , menor será o erro relativo. O método exposto acima serve para o ajuste teórico de um pico de despolarização, conseqüentemente os outros picos devem ser ajustados.

No caso de envolver vários mecanismos de condução obteremos uma curva com possível mistura de vários picos, então será preciso separá-los; neste caso, o ajuste da despolarização experimental poderá ser feito adicionando as contribuições de cada pico, essa é a forma mais correta de encontrar os parâmetros. Este ajuste será abordado no próximo item, ajuste este utilizado em nossa pesquisa.

## 2.10 – O Fundamento do ajuste numérico utilizado nas medidas de TSDC.

O trabalho de Faubert e Sanchez<sup>19</sup>, apresentou o método de ajuste numérico que consiste em uma decomposição de uma curva de corrente termicamente estimulada (TSDC) em uma soma de espectros elementares obedecendo ao modelo de Debye para único tempo de relaxação.

Em nossa pesquisa, utilizamos um método semelhante ao utilizado por Faubert e Sanchez, porém o aplicamos para o caso dos espectros de TSDC das medidas realizadas no sistema vítreo estudado.

Este método permite avaliar os parâmetros da energia de ativação ( $E_a$ ), tempo de relaxação ( $\tau$ ), polarização de saturação ( $P_0$ ), temperatura máxima do pico

( $T_m$ ) e corrente máxima do pico ( $I_m$ ), estes parâmetros estão presentes nas equações que regem o modelo de Debye.

O modelo fornece uma solução para o caso de obtermos dois processos de relaxação sobrepostos bem como o caso de uma distribuição de relaxação. O ajuste numérico é interessante pelo fato de trabalharmos com dados realísticos, ou seja, dados obtidos da própria curva experimental.

Quando obtemos uma curva experimental de TSDC que apresenta características da presença de picos sobrepostos ou podendo ocorrer DE um pico individual possuir vários processos de relaxação, uma das formas de avaliar esses processos seria realizar uma seqüência de experimentos em diferentes temperaturas de polarização, a fim de obter uma distribuição de tempos de relaxação. Este procedimento tem sido adotado pelos diferentes pesquisadores da área e requer bastante tempo na realização das medidas, mas, utilizando a metodologia do ajuste numérico podemos agilizar este processo. Em princípio para realização do ajuste é necessário fazer uma programação computacional, contendo as equações do modelo de Debye.

Assumindo um meio constituído de um único tipo de dipolo ou carga,<sup>19</sup> o único tempo de relaxação é definido por:

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k.T}\right) \quad (2.10.1)$$

onde  $\tau_0$  é um fator pré-exponencial do tempo de relaxação,  $E_a$  a energia de ativação,  $k$  constante de Boltzman e  $T$  a temperatura absoluta.

A polarização obedece a seguinte igualdade:

$$P(T) = P_0 \exp\left[-\frac{1}{\tau_0 \beta} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{k.T'}\right) dT'\right] \quad (2.10.2)$$

onde  $P_0$  é a polarização de saturação,  $\beta$  é a taxa de aquecimento e  $T_0$  é a baixa temperatura.

A corrente de despolarização é a derivada da polarização com relação à temperatura como segue a relação:

$$I(T) = -\beta \frac{dP(T)}{dT} \quad (2.10.3)$$

desta forma temos:

$$I(T) = \frac{P_0}{\tau_0} \exp\left(-\frac{E_a}{k.T}\right) \exp\left[-\frac{1}{\beta\tau_0} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{E_a}{k.T'}\right) dT'\right] \quad (2.10.4)$$

As coordenadas do ponto máximo da curva são obtidas pela derivada de  $I(T)$  com relação a temperatura e igualando a zero, isto é, pela resolução de:

$$\frac{dI(T)}{dT} = I'(T_m) = I(T_m) \left[ \frac{E_a}{k.T_m^2} - \frac{1}{\beta\tau_0} \exp\left(-\frac{E_a}{k.T_m}\right) \right] = 0 \quad (2.10.5)$$

com  $I_m = I(T_m)$ .

Se  $b$ ,  $E_a$ ,  $T_m$  e  $I_m$  são conhecidos, então o fator pré-exponencial  $\tau_0$  é calculado de acordo com a equação abaixo:

$$\tau_0 = \frac{k.T_m^2}{E_a \cdot \beta} \exp\left(-\frac{E_a}{k.T_m}\right) \quad (2.10.6)$$

A polarização de saturação  $P_0$  é obtida pela introdução de  $T_m$  e  $I_m$  na equação (2.10.4), desta forma temos:

$$P_0 = I_m \cdot \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{E_a}{k.T_m}\right) \exp\left[\frac{1}{\beta\tau_0} \int_{T_0}^{T_m} \exp\left(-\frac{E_a}{k.T'}\right) dT'\right] \quad (2.10.7)$$

Chen<sup>17</sup> sugeriu uma solução para a integral que aparece na exponencial da equação que descreve um pico de TSDC, definindo a função:

$$F(T, E) = \int_0^T \exp\left(-\frac{E_a}{k.T'}\right) dT' \quad (2.10.8)$$

o método utilizado para calcular a integral é através de uma série assintótica por integração sucessivas por partes, desta forma, a solução da integral é:

$$F(T, E) = T \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k.T}\right) \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{k.T}{E_a}\right)^n \cdot (-1)^{n-1} \cdot n! \quad (2.10.9)$$

Observando as equações, fica evidente que a partir de alguns parâmetros que obtemos na curva experimental como a temperatura de pico ( $T_m$ ) e a corrente de pico ( $I_m$ ), que são dados reais, juntamente com a energia de ativação ( $E_a$ ) que será atribuída a um intervalo de valores, obtém-se parâmetros para analisarmos os

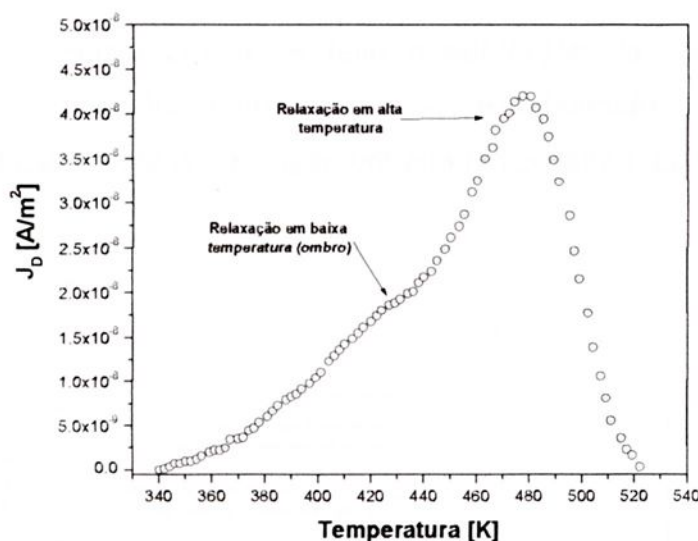
mecanismos de condução dos vidros, como polarização de saturação ( $P_0$ ), fator pré – exponencial do tempo de relaxação ( $\tau_0$ ).

### 2.10.1 – Descrição do método.

O método é baseado na hipótese de analisar um espectro de corrente de despolarização termicamente estimulada (TSDC) em curvas de um único tempo de relaxação, cujas somas de todos espectros teóricos obtidos, resultará na curva experimental de TSDC, com o menor erro possível.

#### Analisando o caso de dois mecanismos de relaxação sobrepostos.

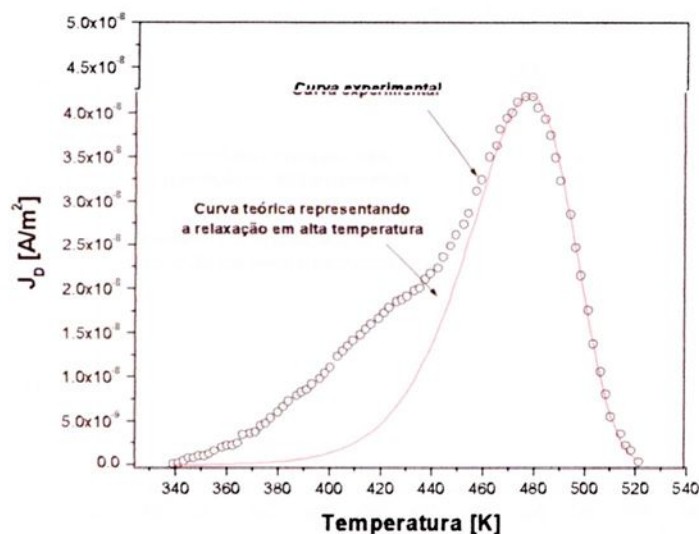
Para esse caso, geralmente a curva experimental de TSDC, possui dois mecanismos de relaxação sobrepostos, um em alta e outra em baixa temperatura. Geralmente a relaxação em baixa temperatura aparece como um ombro da relaxação em alta temperatura, como pode visualizar na Figura 2.10.1.1, que é um espectro experimental de TSDC de um vidro da composição  $10\text{TiO}_2$  estudado em nossa pesquisa.



**Figura 2.10.1.1** – Espectro experimental de TSDC do vidro  $10\text{TiO}_2$ , ilustrando o formato de uma curva quando apresenta dois processos de relaxação sobrepostos.

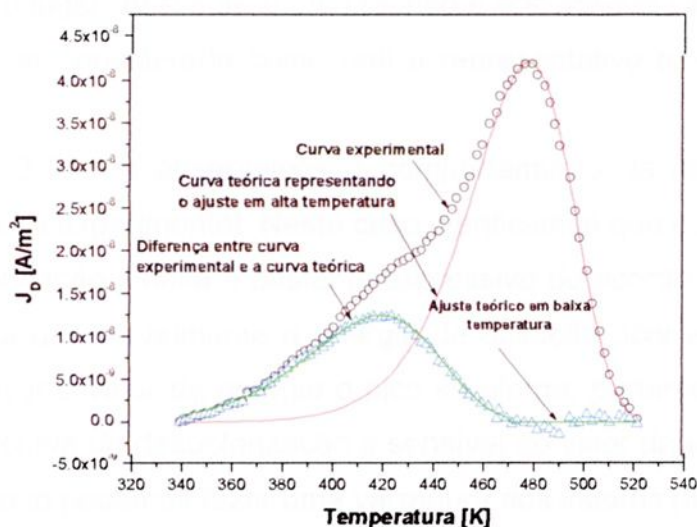
Inicialmente deve-se ajustar o pico referente à relaxação em alta temperatura, ou seja, o lado direito da curva de TSDC deve ser totalmente ajustado, como podemos visualizar na Figura 2.10.1.2. A curva teórica é obtida através dos parâmetros  $T_m$  e  $I_m$ , que de fato são fixados no programa como os valores dos

parâmetros experimentais, e atribuímos valores para  $E_a$ , que varia da ordem de 0,3 até 4,0 eV, para o caso destes vidros. No final escolhemos a curva teórica que mais próximo se ajustou do lado direito do espectro experimental.



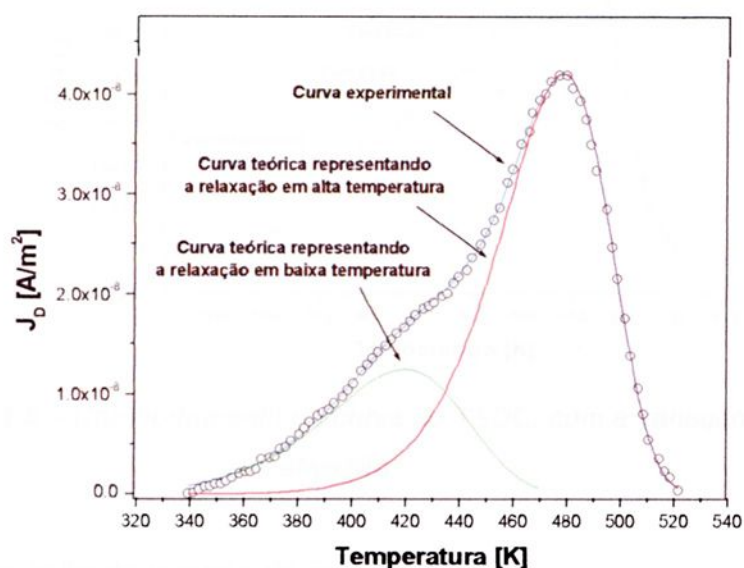
**Figura 2.10.1.2** – Curvas experimental e teórica ilustrando o ajuste parcial do pico de TSDC do vidro  $10TiO_2$ .

Após obter o ajuste preciso é feita a subtração da curva experimental, obtendo-se um novo espectro. Este por sua vez é submetido ao ajuste de forma semelhante ao realizado para a relaxação em alta temperatura, como se observar na Figura 2.10.1.3.



**Figura 2.10.1.3** – Diferença entre a curva experimental e a curva do ajuste teórico, resultando na curva de relaxação em baixa temperatura.

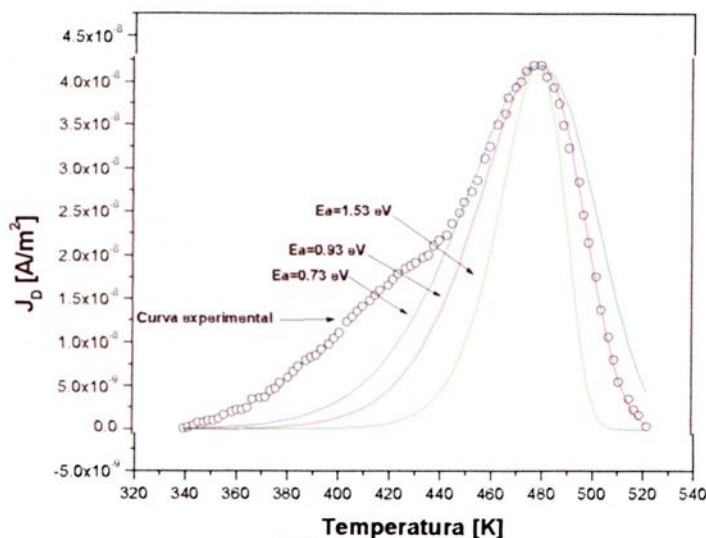
Para finalizar o ajuste, somam-se as curvas teóricas, obtendo uma curva semelhante a experimental, como se observa na Figura 2.10.1.4.



**Figura 2.10.1.4** – Resultado final do ajuste numérico realizado na curva de TSDC.

F. Faubert e M. Sanchez, dizem que um fato importante é que o tratamento numérico tenha sempre origem com a subtração de uma parte, ou o todo da relaxação em alta temperatura sobre o decaimento da curva do lado direito, isto é, devido a que a probabilidade de uma relaxação sobreposta com outra ser menor que em qualquer outro lugar. Assim se o pico teórico é encontrado para ajustar parte da curva, ele pode ser considerado como real e representativo para o início de uma decomposição.

Na Figura 2.10.1.5, observamos o comportamento da energia de ativação para a mesma curva experimental. Neste caso, verificamos que o comportamento da curva de despolarização teórica é bastante expressivo de acordo com a variação da energia, a medida que se aumenta a energia de ativação ocorre um estreitamento do pico, e ao elevar o valor da energia o pico se alarga, portanto, pode-se concluir que a largura da curva de despolarização é sensível ao valor da energia do ativação e no ajuste numérico podemos fazer uma varredura dos valores num certo intervalo .



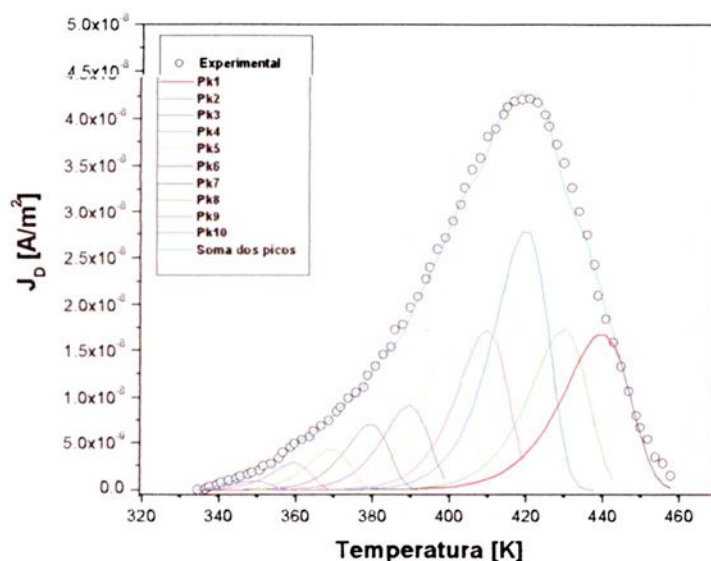
**Figura 2.10.1.5** – Comportamento da curva de TSDC, com a variação da energia de ativação.

#### Caso de uma distribuição de tempos de relaxação.

As curvas de TSDC podem conter vários mecanismos de relaxação sobrepostos, motivo pelo qual, pode existir uma distribuição de tempos de relaxação.

Faubert e Sanchez<sup>19</sup> utilizaram o ajuste numérico para uma distribuição de relaxação, comparando os resultados obtidos com experimentos de polarização fracionada.

O ajuste consiste, primeiramente, em dividir o eixo da temperatura em intervalos. Em nosso caso escolhemos intervalos de  $10\text{ }^\circ\text{C}$ , como podemos verificar na Figura 2.10.1.6. O ajuste inicia-se pelos últimos pontos obtidos na curva experimental, tenta-se ajustar uma curva com temperatura de pico inferior à temperatura do pico experimental, como observamos no pico um (Pk1) do espectro. Após o procedimento anterior, faz-se a subtração da curva experimental com relação à teórica e obtém-se um novo espectro o qual deve-se ajustar de forma semelhante ao primeiro, com o decréscimo da temperatura, repetindo-se o procedimento até concluir toda a curva experimental. Para finalizar, somam-se as curvas teóricas obtidas, a fim de reproduzir a curva experimental. Assim uma decomposição de toda a relaxação é obtida, distribuídas em 10 curvas de um único tempo de relaxação cada.



**Figura 2.10.1.6** – Espectro de TSDC do vidro  $10\text{TiO}_2$ , em uma decomposição de uma distribuição de relaxação, utilizando intervalos de  $10^\circ\text{C}$ .

A variação do logaritmo do fator pré-exponencial do tempo de relaxação é representada como uma função da energia de ativação como podemos ver na Figura 2.10.1.7.

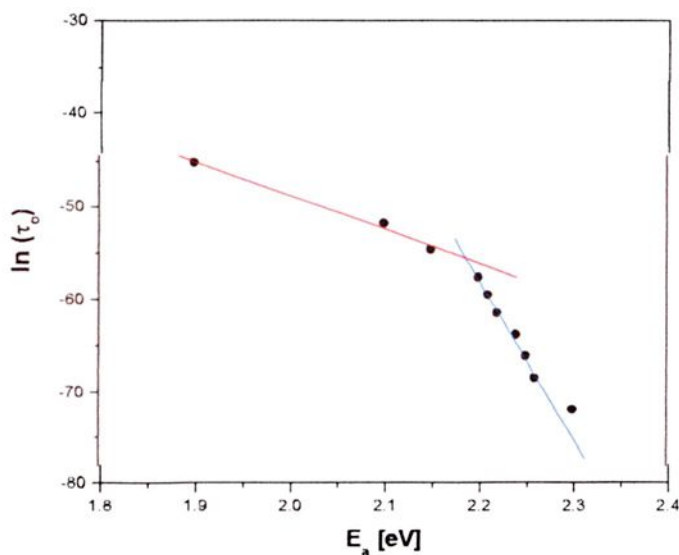
Usualmente a evolução da temperatura e do tempo de relaxação deve ser bem aproximada pela lei de Arrhenius, onde temos:

$$\tau(T) = \tau_0 \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k.T}\right) \quad (2.10.1.1)$$

Verificamos que  $\ln(\tau_0)$  varia linearmente com a  $E_a$ , assim que observamos uma lei de compensação.<sup>20</sup>

$$\tau_0 = \tau_c \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{k.T_c}\right) \quad (2.10.11)$$

onde  $\tau_c$  e  $T_c$  são parâmetros fenomenológicos, conhecidos como tempo e temperatura de compensação respectivamente.



**Figura 2.10.1.7** – Variação do fator pré-exponencial versus a energia de ativação em cada um dos picos elementares obtidos pela decomposição numérica do vidro utilizado na pesquisa.

A interpretação deste gráfico consiste em avaliar se o logaritmo dos tempos de relaxação escala linearmente com as energias de ativação, verificado este fato podemos estabelecer que as curvas de despolarização obtidas correspondem a um mesmo processo de relaxação. No caso de não escalar vale a interpretação que estas correspondem a vários processos de relaxação conforme os parâmetros obtidos.

Para o caso do vidro que tomamos como exemplo, aparentemente temos duas regiões que escalam linearmente, indicando que neste caso existem dois mecanismos de polarização.

## Capítulo III

---

Neste capítulo será abordada a metodologia da preparação dos vidros, tanto para a fusão dos componentes precursores como para a preparação das amostras para os processos de medidas e caracterização. Faremos uma descrição sucinta das técnicas de caracterização utilizadas, onde podemos destacar, a calorimetria diferencial de varredura (DSC), difratometria de raios – X, espectroscopia no UV-visível, espectroscopia de transformada de Fourier no infravermelho (FTIR).

Comentaremos também sobre o processo de nucleação e cristalização realizado nos vidros e finalmente a descrição da técnica experimental para realização das medidas elétricas.

### 3.1 – Escolha da matriz vítrea.

Tem-se elaborado vidros da composição  $B_2O_3 - BaO - Bi_2O_3 - TiO_2$  sendo muito estáveis e apresentando algumas propriedades ópticas interessantes. A inclusão de um óxido pesado como o ( $Bi_2O_3$ ) pode ajudar a aumentar a densidade do vidro e ao mesmo tempo abaixar a temperatura de fusão. Estes fatos levam a que os vidros assim conformados possuam propriedades ópticas melhoradas, por exemplo, altos índices de refração. A inclusão do óxido de titânio ( $TiO_2$ ) que pode

ainda entrar como formador de rede em dependência da composição atua no aprimoramento das propriedades mecânicas do vidro, além de elevar o ponto de fusão do mesmo. A introdução de metais de transição como o  $TiO_2$  na rede dos vidros elevam os índices de refração destes materiais.

Os vidros atribuídos a esta pesquisa foram preparados a partir de ácido bórico ( $H_3BO_3$ ) para formar o  $B_2O_3$ ; carbonato de bário ( $BaCO_3$ ) para obter  $BaO$ ; o óxido de bismuto ( $Bi_2O_3$ ) e óxido de titânio ( $TiO_2$ ), todos de pureza P.A.

### 3.2 – Preparação dos vidros.

Os vidros foram sintetizados no Laboratório de Vidros e Cerâmicas do Departamento de Física e Química da UNESP, Campus de Ilha Solteira. Preparamos vidros nas composições  $50(B_2O_3-BaO) - (50-x)Bi_2O_3 - xTiO_2$ , com  $x$  variando em 10, 15, 20, 25 e 30 mol%.

Para facilitar a nomenclatura, iremos definir as diferentes composições dos vidros com os códigos destacados na Tabela 3.2.1. Onde 0,25; 0,43; 0,67; 1,00 e 1,50 são as razões molares de  $TiO_2/Bi_2O_3$ .

**Tabela 3.2.1** – Composição e códigos utilizados para amostras.

Composição	Código da amostra
$50(B_2O_3-BaO) - 40Bi_2O_3 - 10TiO_2$	0,25BBBiT
$50(B_2O_3-BaO) - 35Bi_2O_3 - 15TiO_2$	0,43BBBiT
$50(B_2O_3-BaO) - 30Bi_2O_3 - 20TiO_2$	0,67BBBiT
$50(B_2O_3-BaO) - 25Bi_2O_3 - 25TiO_2$	1,00BBBiT
$50(B_2O_3-BaO) - 20Bi_2O_3 - 30TiO_2$	1,50BBBiT

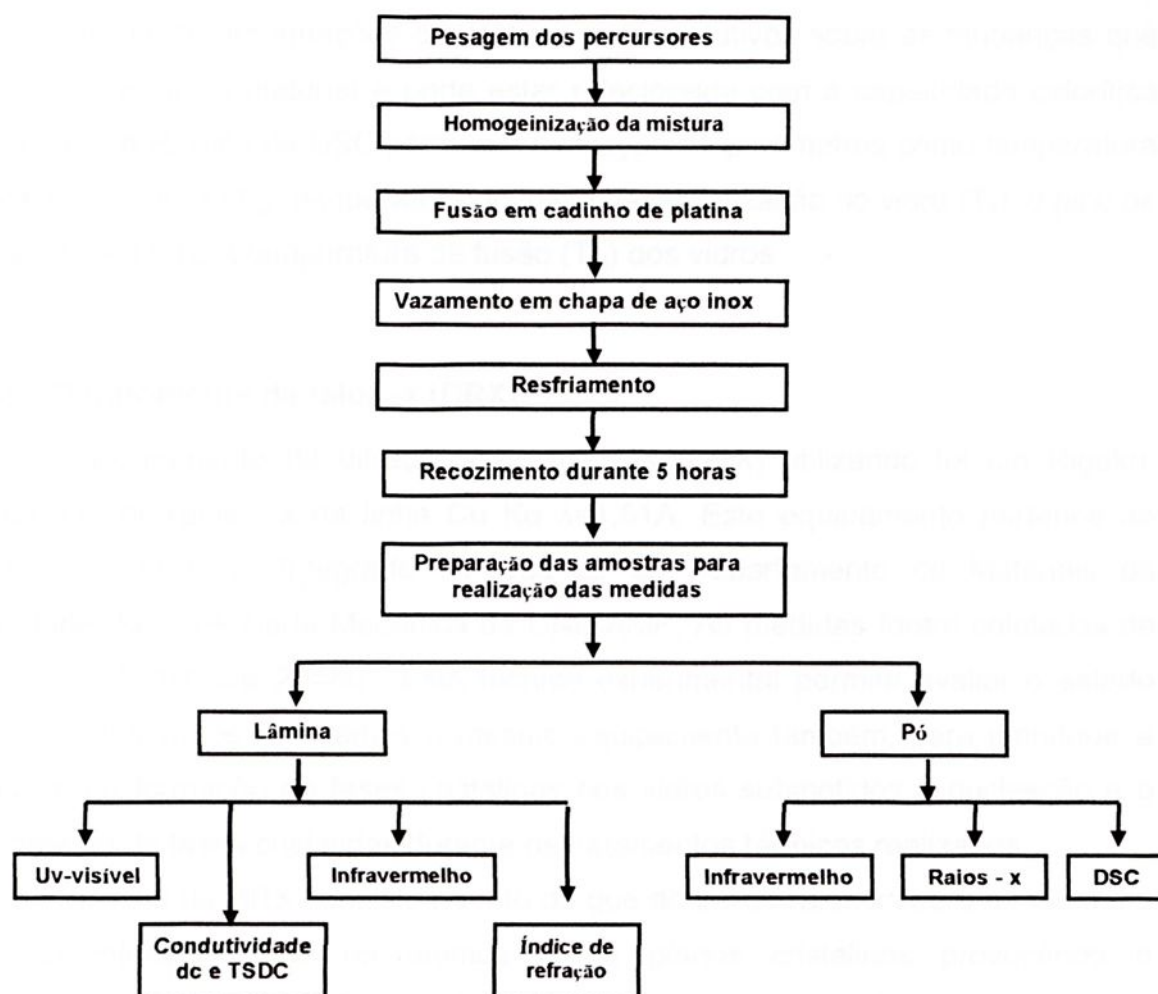
Os compostos precursores como ácido bórico ( $H_3BO_3$ ), carbonato de bário ( $BaCO_3$ ), óxido de bismuto ( $Bi_2O_3$ ) e óxido de titânio ( $TiO_2$ ), foram balanceados de acordo com a estequiometria molar. Foram feitos os cálculos para ter as porcentagens em peso de cada composto. As diferentes quantidades de cada composto segundo a estequiometria foram pesadas para obter um total de 20 gramas de vidro.

Após este procedimento os compostos foram misturados e macerados por aproximadamente 30 minutos, buscando uma homogeneidade da mistura, sendo colocada em seguida em um cadinho de platina.

Na preparação do vidro foi utilizado o método convencional de fusão. O procedimento consiste em que, o cadinho de platina foi levado ao forno de resistência elétrica Nabertherm, modelo HT07/17, para o processo de fusão. Partindo de uma temperatura inicial de aproximadamente 75°C eleva-se a temperatura até 600°C com uma taxa equivalente a 10°C/min., nesta temperatura o material permaneceu por um período de 1 hora para ajudar a evaporar a umidade da mistura. Na seqüência com uma taxa de 10°C/min. elevamos a temperatura do forno até 1250°C onde se observa a fusão dos componentes. A massa fundida permaneceu nesta temperatura durante aproximadamente 3 horas. Na seqüência, o líquido obtido foi vazado (vertido) em uma chapa de aço inox para ser moldado, em seguida foi submetido ao recozimento na temperatura de 350°C por um período de 5 horas, esse procedimento foi adotado com o objetivo de aliviar as tensões internas geradas durante o resfriamento do vidro.

O mesmo procedimento foi utilizado para preparar todas as composições. Após o processo de fusão observa-se, para todas as composições, que os vidros obtidos apresentaram-se com tonalidade cinza escuro, possivelmente devido a redução dos componentes como o bismuto ou titânio quando submetido à fusão em cadinho de platina.

Foram preparadas amostras em forma de pó e lâminas para realização das medidas experimentais que auxiliaram na caracterização estrutural, térmica e elétrica dos vidros. Na Figura 3.2.1 temos o diagrama esquemático do processo de preparação dos vidros, das medidas realizadas nos mesmos após o processo de fusão.



*Figura 3.2.1 – Diagrama esquemático do processo de preparação dos vidros e das medidas realizadas nas amostras em forma de pó e lâmina.*

### 3.3 – Técnicas de caracterização utilizadas.

#### 3.3.1 – Calorimetria diferencial de varredura (DSC).

Para esta técnica utilizou-se um equipamento de DSC-2920 da TA Instruments que mede até no máximo 600 °C e com precisão de  $\pm 1$  °C, pertencente ao Departamento de Física e Química desta universidade.

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) é uma técnica de análise térmica muito utilizada para medir os parâmetros térmicos dos vidros. A técnica permite medir as variações do fluxo de calor em função da temperatura. As variações do fluxo de calor que envolve processos endotérmicos ou exotérmicos são associados com as transições físicas e/ou químicas que pode ocorrer nos materiais. Tais

medidas fornecem informações qualitativas e quantitativas sobre as mudanças que estão ocorrendo no material e pode estar relacionada com a capacidade calorífica do mesmo. A técnica de DSC permite a avaliação de parâmetros como temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), temperatura do início da cristalização do vidro ( $T_x$ ), o pico de cristalização ( $T_c$ ) e a temperatura de fusão ( $T_m$ ) dos vidros.

### 3.3.2 – Difratomia de raios-x (DRX).

O equipamento de difração de raios - X (DRX) utilizado foi um Rigaku, produzindo os raios - x na linha  $Cu K\alpha$   $\lambda=1,51\text{\AA}$ . Este equipamento pertence ao Laboratório do Ciclo Integrado do Quartzão do Departamento de Materiais da Faculdade de Engenharia Mecânica da UNICAMP. As medidas foram coletadas na região de  $2\theta=10^\circ$  até  $2\theta=80^\circ$ . Esta técnica experimental permite avaliar o estado estrutural dos vidros. Utilizamos o mesmo equipamento também, para monitorar a evolução de formação de fases cristalinas nos vidros submetidos à nucleação e o crescimento de fases cristalinas durante os tratamentos térmicos realizados.

A técnica do DRX consiste no fato de que ao incidir raios-x sobre o material a radiação interage com os átomos e ou planos cristalinos provocando o espalhamento da mesma. Quando há uma interferência construtiva proveniente do espalhamento da radiação de vários átomos observa-se a difração.

### 3.3.3 – Espectroscopia no UV – visível.

As medidas de Uv-visível foram efetuadas utilizando um espectrofotômetro Cary Varian 50 conc, na faixa de 200 nm até 1100 nm, pertencente ao Departamento de Física e Química desta universidade.

Normalmente as transições eletrônicas estão situadas na região do ultravioleta ao visível e parte da região do infravermelho próximo. Esta técnica permite analisar a transmissão, absorção ou reflexão da luz em função do comprimento de onda, e posteriormente avaliar alguns parâmetros ópticos dos vidros como os índices de refração, a largura da banda proibida do vidro e possíveis bandas de absorção devido a geração de centros de cor, e outros.

### 3.3.4 – Espectroscopia no infravermelho (FTIR).

A radiação infravermelha corresponde a parte do espectro eletromagnético localizado entre as regiões do visível e das microondas.

Para realização das medidas utilizamos um espectrômetro FT-IR Nexus 670 da Nicolet com transformada de Fourier, que mede na região do infravermelho próximo e médio ( $4000\text{ cm}^{-1}$  até  $400\text{ cm}^{-1}$ ). Este equipamento pertence ao Departamento de Física e Química desta universidade.

A absorção da luz modifica as vibrações produzindo um momento dipolar elétrico na molécula levando a ter um espectro característico. Esta absorção, em geral, corresponde ao intervalo de  $10000 - 100\text{ cm}^{-1}$ , que é a região da espectroscopia de infravermelho (IR). Desta forma o estudo da espectroscopia de IR fornece certas informações sobre a estrutura do material. Tais como as bandas de absorção que ocorrem relacionados à estrutura do vidro, grupos moleculares ou da rede vítrea possuem certo número característico de modos vibracionais, determinados pela massa dos átomos constituintes, ligados por forças interatômicas e em determinados arranjos geométricos, isto é, a sua estrutura.<sup>6</sup>

É importante ressaltar que a banda de absorção que apresenta o espectro de IR não pode ser atribuída a um modo vibracional particular, geralmente ela descreve uma soma de diferentes modos vibracionais. E a identificação das bandas permite-nos avaliar a estrutura responsável pela absorção na determinada região espectral.

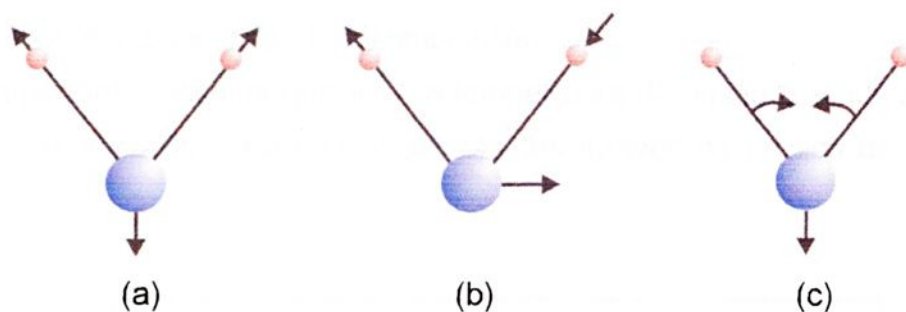
A forma das vibrações que ocorrem fornece informações sobre o número de coordenação dos cátions (metais) com os ânions (oxigênio) dos vidros, os quais são ligados com os vizinhos mais próximos principalmente através de ligações covalentes (como é o caso dos elementos “formador de vidros”). Em sentido contrário, ele não fornece informação sobre a coordenação de cátions ligados de forma iônica (“modificador”) o qual requer o uso de outros métodos alternativos para obter tais informações.<sup>6</sup>

As intensidades das bandas são expressas como transmitância ( $T$ ) ou absorbância ( $A$ ). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. A absorbância é o logaritmo, na base 10, do recíproco da transmitância, isto é,  $A = \log\left(\frac{1}{T}\right)$ .

Em geral existem dois tipos de vibrações moleculares: as deformações axiais e as deformações angulares. Uma vibração de deformação axial é um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação, de forma que a distância interatômica aumenta e diminui alternadamente. As vibrações de deformação angular correspondem a variações de ângulos de ligação, seja internamente em um grupo de átomos, seja deste grupo de átomos em relação à molécula como um todo.

Somente as vibrações que resultam em uma alteração rítmica do momento dipolar da molécula são observadas no infravermelho convencional. O campo elétrico alternado da luz que produz a mudança da distribuição de carga que acompanha a vibração, acopla a vibração molecular com o campo elétrico oscilante da radiação eletromagnética e o resultado do processo é a absorção de energia radiante.

Como exemplo, citaremos as três vibrações fundamentais de uma molécula de água, que é não linear e triatômica.



**Figura 3.3.4.1** – Figura ilustrativa das vibrações fundamentais das moléculas de água ( $H_2O$ ). (a) e (b) deformação axial assimétrica; (c) deformação angular simétrica no plano.

Para uma dada molécula linear  $AX_2$ , contendo três grupos de átomos, pode existir quatro vibrações fundamentais:



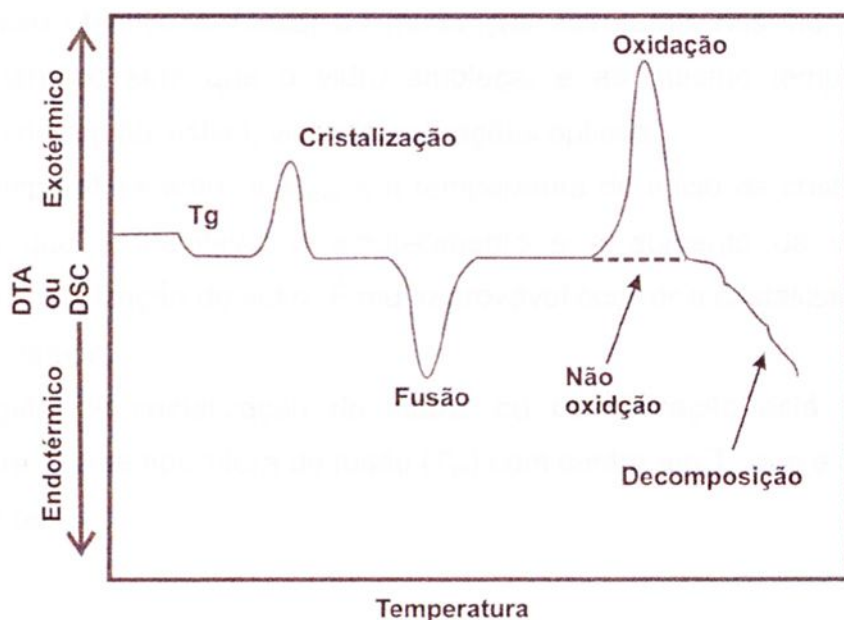
**Figura 3.3.4.2** – Figura ilustrativa das vibrações fundamentais para o grupo  $AX_2$ . (a) deformação axial simétrica; (b) deformação axial assimétrica; (c) e (d) deformação angular simétrica no plano, onde + e - indicam que o movimento é perpendicular ao plano da página.

A deformação axial simétrica (a) não é ativa no infravermelho, pois não produz alteração no momento dipolar da molécula. As deformações angulares simétricas no plano (c) e (d) são equivalentes e, são as componentes cartesianas dos movimentos de deformação angular simétrica em qualquer plano que contém o eixo internuclear. Estas deformações têm a mesma frequência e são ditas duplamente degeneradas.

### 3.4 – Tratamento térmico nos vidros.

Antes de submeter os vidros ao processo de tratamento térmico foi necessário realizar medidas de caracterização térmica nos mesmos, a fim de verificar o comportamento térmico do material. Para entender a importância disso vejamos a figura 3.4.1, que ilustra uma curva esquemática típica para o caso do vidro das medidas de DSC e DTA de uma forma geral. Podemos observar a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), em seguida um pico exotérmico de cristalização, assumindo temperaturas superiores encontra-se um pico endotérmico de fusão e por final a oxidação e decomposição.

É importante ressaltar que a  $T_g$ , a temperatura de amolecimento, assim como a expansão térmica do vidro podem ser obtidas através da técnica de dilatometria (TMA).



**Figura 3.4.1** – Representação esquemática das medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise térmica diferencial (DTA) para o caso de um vidro.

Para definir a temperatura a qual o vidro vai ser submetido ao tratamento térmico utiliza-se a  $T_g$  como referência. Esta temperatura é definida como a região que delimita o comportamento estável da movimentação molecular do vidro. Para temperaturas inferiores aos da transição vítrea temos uma estabilidade térmica do vidro. Não ocorrem as mudanças estruturais, apenas efeitos de relaxação da rede vítrea, entendida no sentido de aliviar as tensões internas criadas após a fusão durante o resfriamento do mesmo. Acima da temperatura de transição vítrea  $T_g$  ocorre a movimentação molecular, portanto, é possível com estas temperaturas modificar a estrutura do vidro realizando um tratamento térmico para produzir a nucleação e/ou cristalização do mesmo.

A Figura 3.4.2 contém os intervalos esquemáticos para as temperaturas obtidas em uma medida de DSC ou DTA para o caso de um vidro genérico. Observa-se que para temperaturas inferiores a  $T_g$  o vidro apresenta uma estabilidade térmica, nesta fase não deve ocorrer alteração significativa da estrutura do vidro. A partir da temperatura de transição vítrea  $T_g$  ocorrem as mudanças. No intervalo entre a temperatura de transição vítrea  $T_g$  e temperatura de amolecimento  $T_{amol}$ , entendida como o início do amolecimento do vidro, onde inicia a nucleação podendo chegar à cristalização em dependência da composição e do tempo de tratamento térmico. Esta região é importante, pois permite submeter o vidro ao tratamento térmico sem que ocorra a deformação do mesmo.

O nosso objetivo é induzir as mudanças estruturais nos vidros através do tratamento térmico sem que o vidro amoleça, e ao mesmo tempo permaneça transparente na região visível, visando aplicações ópticas.

Na temperatura entre a  $T_{amol}$  e a temperatura de início de cristalização  $T_x$ , é uma região que é inevitável o amolecimento e o aumento da velocidade de nucleação e cristalização do vidro. É muito provável ocorrer a cristalização em curtos intervalos de tempo.

A região de cristalização da matriz ou devitrificação está localizada no intervalo entre  $T_x$  e temperatura de fusão ( $T_m$ ) com centro em  $T_c$  que é a temperatura de cristalização.



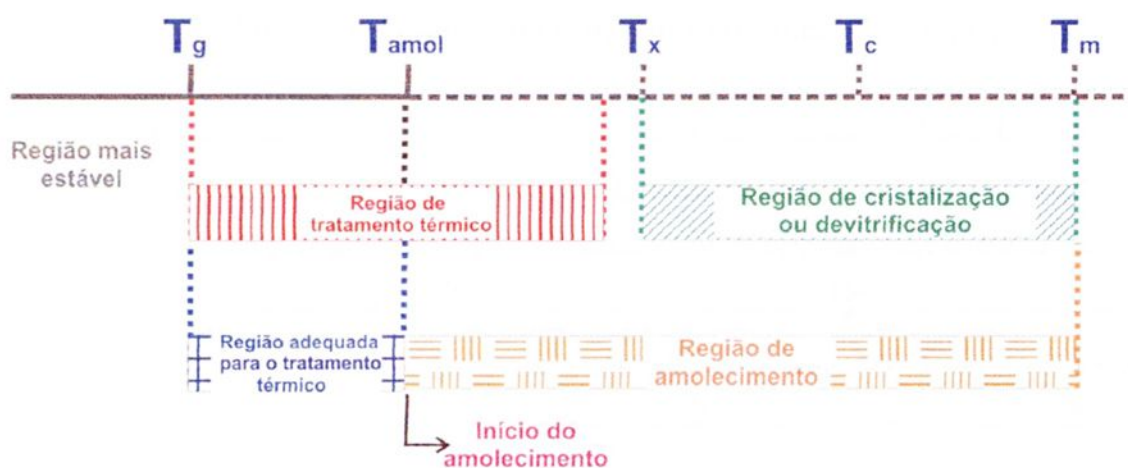


Figura 3.4.2 – Ilustração esquemática dos intervalos de temperaturas para um vidro, obtidos em medidas de DSC ou DTA.

### 3.4.1 – Intervalos de tratamento térmico.

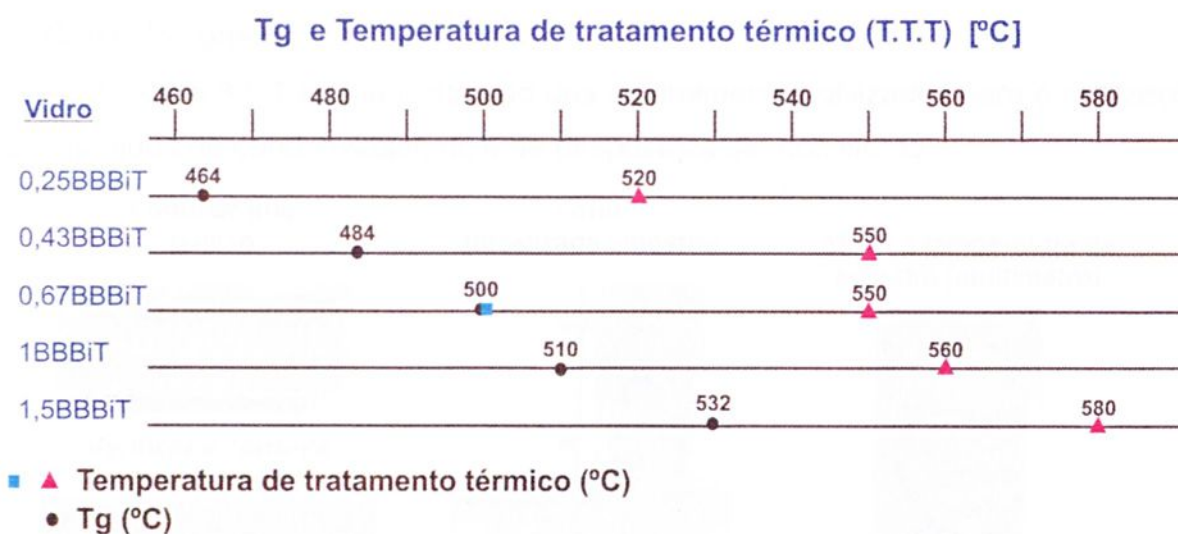
De acordo com o exposto acima realizamos as medidas de DSC, em princípio, foi medido apenas o evento térmico correspondente à temperatura de transição vítrea para os vidros em todas as composições, devido a limitação experimental do equipamento que possibilitou unicamente as medidas até 600°C.

Na Tabela 3.4.1.1 temos os tempos e as temperaturas utilizados nos tratamentos térmicos dos vidros.

Tabela 3.4.1.1. Temperaturas de tratamento térmico (T.T.T) em função do tempo de tratamento térmico para as diferentes composições.

Vidro	T. T. Vítrea (T <sub>g</sub> ) (°C)	T.T. T. de nucleação (°C)	Tempo de tratamento Térmico (minutos)
0,25BBBiT	464	520	15, 30, 60, 90, 120
0,43BBBiT	484	550	15, 30, 60, 90, 120
0,67BBBiT	499	500	720, 1400, 2120, 2840
		550	15, 30, 60, 90, 120
1,00BBBiT	510	560	15, 30, 60, 90, 120
1,50BBBiT	532	580	15, 30, 60, 90, 120

A Figura 3.4.1.1 ilustra o intervalo das temperaturas de transição vítrea (T<sub>g</sub>) e da temperatura de tratamento térmico (T.T.T), realizados nos vidros versus a composição.



**Figura 3.4.1.1** – Figura esquemática da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e temperaturas de tratamento térmico (T.T.T) para todas as composições.

### 3.5 – Caracterização elétrica.

Faremos um breve comentário relacionado aos equipamentos e técnica utilizada para a realização das medidas de caracterização elétrica.

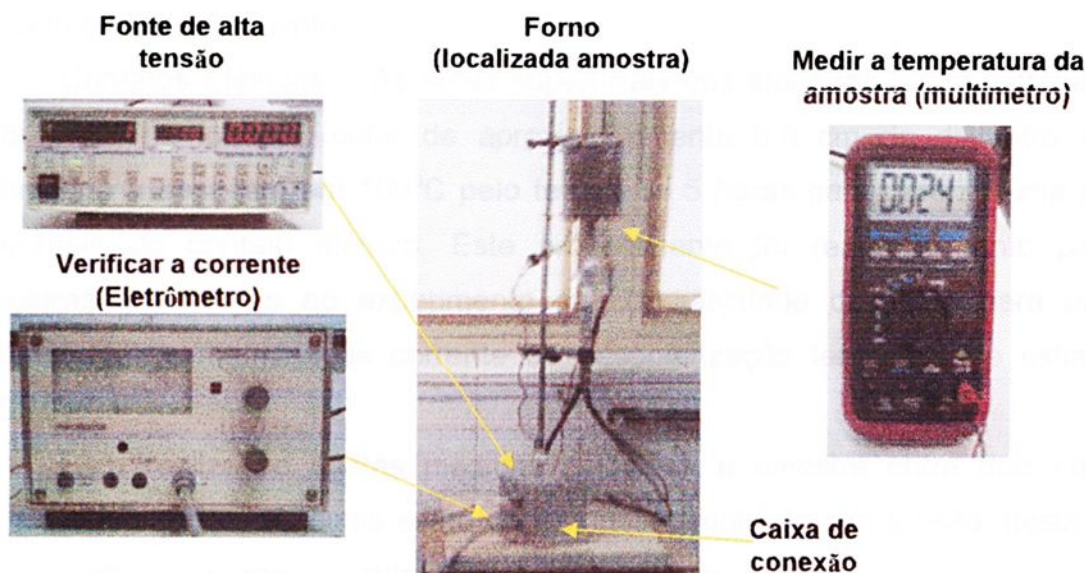
Para realização das medidas de condutividade dc e de corrente de despolarização termicamente estimulada (TSDC), utilizamos equipamentos existentes no laboratório e alguns confeccionados no próprio laboratório para tal finalidade.

Estes foram:

- Eletrômetro analógico Pracitronic MV40 que foi utilizado para avaliar a corrente.
- Fonte digital de alta tensão, modelo PS350 da Stanford Research Systems, utilizada para dar origem ao campo elétrico dc. Possui um limite de tensão mínimo de 50 Volts e máximo de 5000 Volts.
- Termopar tipo K com um multímetro digital Minipa ET-2507 Brymen para a leitura da temperatura da amostra.
- Forno elétrico construído no departamento, exclusivamente para esse tipo de medidas. Possui um controlador de temperatura Therma modelo TH2131P com unidade de potência. Este tipo de controlador possui rampas de temperatura e controle tipo PID para maior precisão.
- Sistema de suporte e blindagem das amostras confeccionadas na oficina mecânica do departamento de física e química.

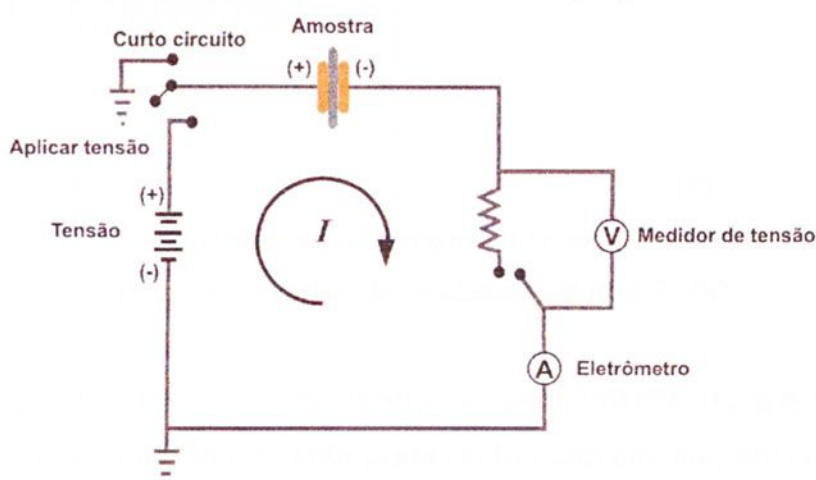
- Caixa de conexões.

A figura 3.5.1 é uma ilustração dos equipamentos utilizados para a realização das medidas de condutividade dc e de despolarização dos vidros.



**Figura 3.5.1** – Figura dos equipamentos utilizados para realização das medidas de condutividade dc e corrente de despolarização termicamente estimulada (TSDC).

Para que as medidas sejam realizadas é necessário interligar os equipamentos utilizados. A Figura 3.5.2 ilustra o circuito utilizado com o objetivo de efetuar as medidas elétricas. A amostra encontra-se conectada a dois eletrodos formando um capacitor, em série encontra-se uma resistência de  $10\text{M}\Omega$ , existe a opção de coletar os dados da corrente ou da tensão que passa no circuito.



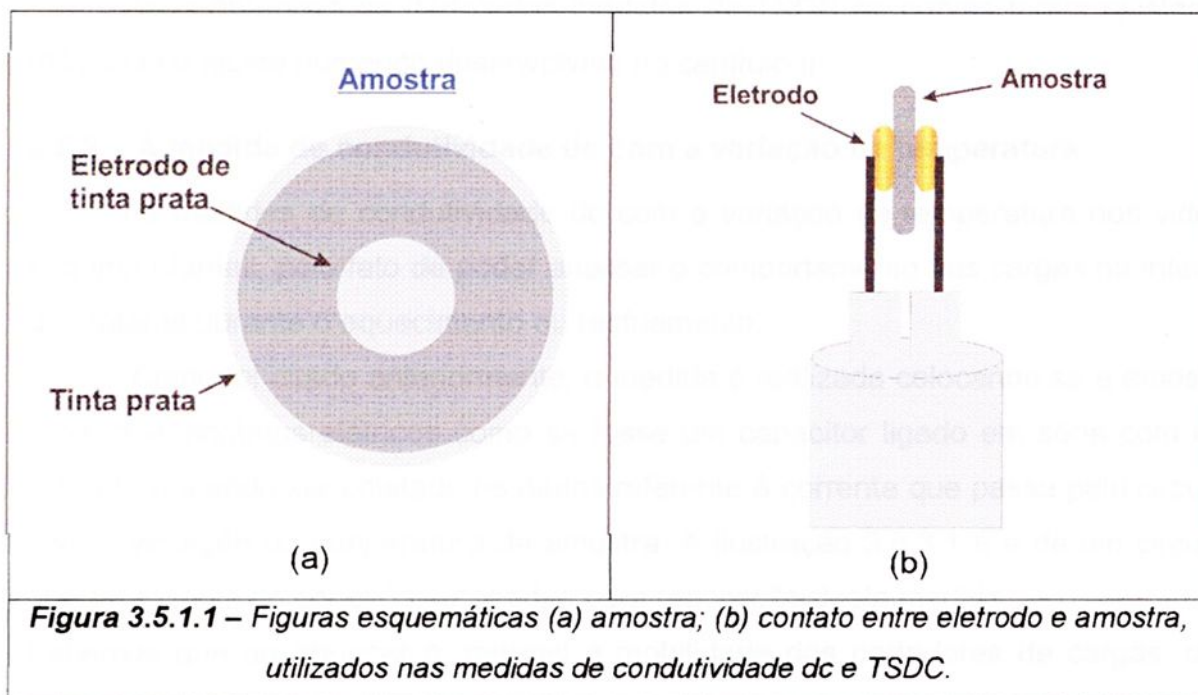
**Figura 3.5.2** – Esquema do circuito utilizado nas medidas de corrente termicamente estimuladas.

### 3.5.1 – Preparação das amostras.

Corte e Polimento. Antes de realizar as medidas, as amostras foram fatiadas em lâminas de aproximadamente 0,9 mm de espessura que em seguida receberam um alto grau de polimento.

Contatos Elétricos. As faces superficiais das amostras foram pintadas com tinta prata na forma circular de aproximadamente 0,5 cm de diâmetro e logo submetido a secagem em 100°C pelo tempo de 5 horas para garantir uma melhor aderência do contato elétrico. Este procedimento foi realizado tanto para as amostras submetidas ao experimento de condutividade dc como para aquelas submetidas às medidas de corrente de despolarização termicamente estimulada (TSDC).

Para realização destas medidas coloca-se a amostra entre dois contatos elétricos (eletrodos) os quais estão conectados a fonte de alta tensão, desta forma pode-se obter um campo elétrico dc entre os eletrodos.



A Figura 3.5.1.1 (a), é uma ilustração esquemática da amostra, onde se encontra no centro o eletrodo de tinta prata de formato circular, observa-se também a presença da tinta prata na borda do vidro, que tem como objetivo garantir que o contato elétrico ocorra realmente no vidro. A Figura 3.5.1.1 (b) representa ilustrativamente o contato entre as superfícies da amostra e os eletrodos.

A seguir faremos a abordagem de como foram realizados os experimentos de TSDC e condutividade dc nos vidros.

### 3.5.2 – Realização da medida de TSDC.

Para as medidas de corrente de despolarização termicamente estimulada TSDC, utilizamos a mesma configuração experimental já explicada no item 3.5. Primeiramente é necessário submeter à amostra a polarização para posteriormente despolarizar. Essa medida foi realizada para todas as composições.

As amostras de todas as composições foram polarizadas em quatro temperaturas diferentes como citado nos resultados, durante o período de uma hora e a diferença de potencial (ddp) aplicada foi equivalente a 500 Volts.

No caso do vidro  $10\text{TiO}_2$ , as amostras foram submetidas ao tratamento térmico isotérmico em  $200^\circ\text{C}$  durante 72 horas e  $465^\circ\text{C}$  por um período de 25 horas. Após o tratamento térmico foram realizadas medidas de TSDC variando a temperatura e o campo elétrico como será citado no capítulo IV.

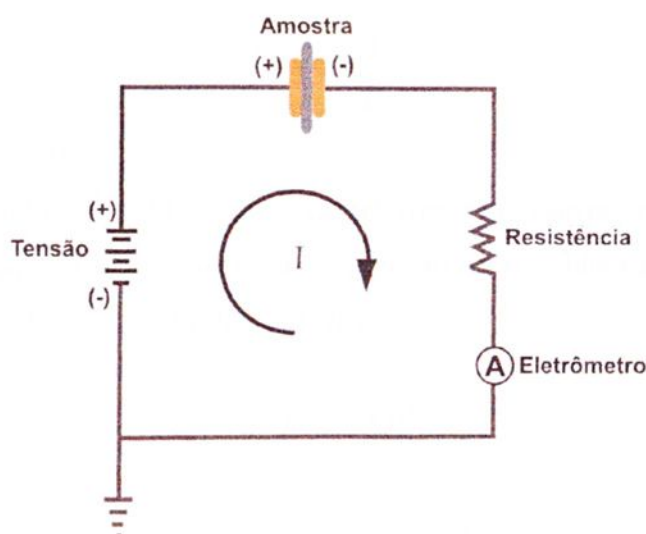
Após obtermos os dados das medidas de TSDC as curvas foram ajustadas utilizando o ajuste numérico desenvolvido no capítulo II.

### 3.5.3 – A medida de condutividade dc com a variação da temperatura.

As medidas de condutividade dc com a variação da temperatura nos vidros são importantes, pelo fato de poder analisar o comportamento das cargas no interior do material durante o aquecimento ou resfriamento.

Como foi citado anteriormente, a medida é realizada colocando-se a amostra entre dois contatos elétricos como se fosse um capacitor ligado em série com um resistor, podendo ser coletado os dados referente à corrente que passa pelo circuito com a variação da temperatura da amostra. A ilustração 3.5.3.1 é a de um circuito que representa as conexões utilizadas para realização desta medida.

Sabemos que ao aquecer o material a mobilidade dos portadores de cargas, dos defeitos no interior do vidro aumentam, fazendo com que a condutividade aumente com o aumento da temperatura.



**Figura 3.5.3.1** – Figura esquemática do circuito utilizado para a realização da medição de condutividade dc.

O dielétrico colocado entre os eletrodos possui uma determinada resistência e condutividade, para obtermos estas informações é necessário utilizar os modelos que explicam o comportamento destas grandezas físicas.

De acordo com a lei de Ohm, a resistência é:<sup>31</sup>

$$R = \frac{V}{I} \quad (3.5.3.1)$$

onde  $R$  é a resistência da amostra,  $V$  é a tensão e  $I$  é a corrente. Desta forma considerando que no circuito encontram-se duas resistências em série e que a resistência da amostra é maior que a resistência do outro resistor, podemos considerar a igualdade acima.

A resistividade depende da resistência da amostra e da geometria da mesma, desta forma a resistividade é:

$$\rho = \frac{A}{d} R = \frac{A}{d} \left( \frac{V}{I} \right) \quad (3.5.3.2)$$

onde  $A$  é a área e  $d$  a espessura. Na igualdade acima conhecemos a área, a espessura e a tensão que é aplicada na amostra, os dados da corrente são obtidos durante a medição experimental. Assim utilizando estes parâmetros encontramos a resistividade da amostra com a variação da temperatura.

A condutividade e a resistividade estão relacionadas através da igualdade:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (3.5.3.3)$$

onde  $\sigma$  é a condutividade.

Quando existe um tipo de portadores de carga a condutividade ou resistividade segue uma lei empírica amplamente utilizada e verificada em semicondutores e materiais isolantes<sup>38</sup>. Esta é:

$$\rho = \rho_0 e^{\frac{E_a}{kT}} \quad (3.5.3.4)$$

onde  $E_a$  é a energia de ativação,  $k$  constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura em Kelvin. De acordo com a lei acima podemos avaliar pelo gráfico de Arrhenius a região linear numa faixa de temperaturas e esta relacionar com um processo de condução fornecendo a energia de ativação.

Desta forma analisando as medidas de condutividade dc e utilizando as igualdades acima avaliamos o comportamento da energia de ativação em função da composição dos vidros.

## Capítulo IV

---

### 4 – Resultados e discussões.

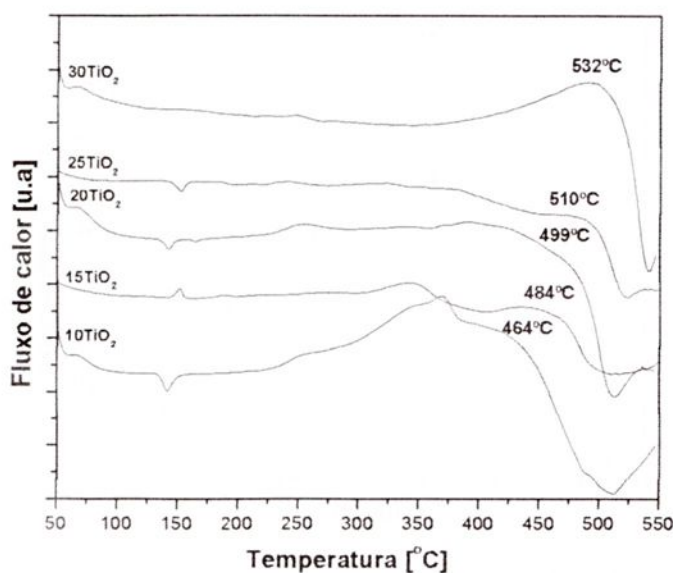
Neste capítulo será apresentado os resultados das medidas térmicas, difração de raios – X (XRD), espectroscopia no infravermelho (FTIR), espectroscopia no UV-visível e medidas elétricas realizadas do sistema em estudo.

Inicialmente, apresentaremos a variação das propriedades em função da composição e em seguida o mesmo para os diferentes vidros submetidos ao tratamento térmico e finalmente a discussão dos resultados.

#### 4.1 – Variação das propriedades em função da composição.

##### 4.1.1 – Medidas de DSC.

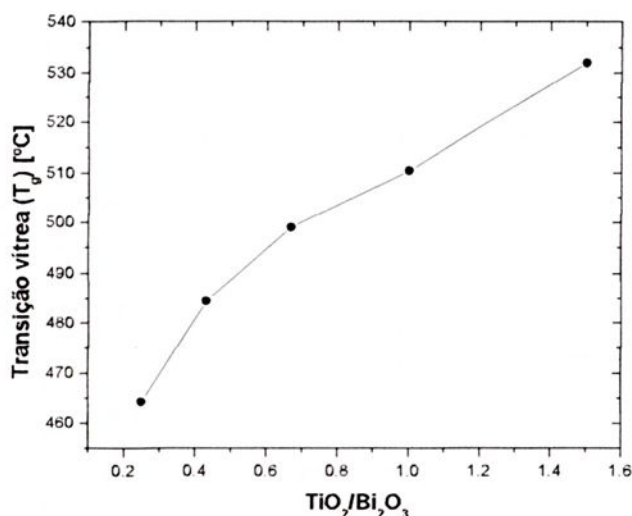
Esta técnica de análise térmica permitiu-nos avaliar o comportamento da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) para todas as composições estudadas. A Figura 4.1.1.1 ilustra as curvas de DSC para todas as composições e suas respectivas temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), observam-se que para a razão molar  $30\text{TiO}_2/20\text{Bi}_2\text{O}_3$  a temperatura de transição corresponde a  $T_g = 532^\circ\text{C}$ , ocorrendo um decréscimo da temperatura para as demais composições até atingir  $464^\circ\text{C}$  para a razão  $10\text{TiO}_2/40\text{Bi}_2\text{O}_3$ .



**Figura 4.1.1.1** – Curvas de DSC ilustrando o comportamento da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) para todas as composições do sistema vítreo estudado.

Nos termogramas observamos que existem processos endotérmicos e exotérmicos leves principalmente para as composições 10, 15, 20 e 25 mol % de  $TiO_2$ . A ocorrência destes processos antes de alcançar a temperatura de transição vítrea, mais claramente definida, indica que esses vidros, devido a maior quantidade de  $Bi_2O_3$ , não são totalmente homogêneos. Podem conter estruturas semelhantes, próximas, ou com separação de fases. O processo é mais evidente com menor quantidade de titânio. No caso de existência de separação de fases vítreas, o termograma indicaria duas possíveis transições vítreas, ou seja, um para cada fase com sua respectiva região de cristalização. Mas, segundo observamos nestes termogramas fica difícil avaliar esta possibilidade.

Outra possibilidade de interpretar estes termogramas é chamando a atenção pelo fato que o óxido de bismuto possui temperatura de fusão muito baixa, também abaixa a temperatura de transição vítrea dos vidros, além de abaixar a temperatura de amolecimento do mesmo. Porém, as estruturas formadas podem não ser totalmente homogêneas, apenas com pequenas diferenças, com estruturas muito próximas. Estas possibilidades de ocorrência na sua microestrutura podem levar os vidros daquelas composições a mostrarem uma única temperatura de transição vítrea.



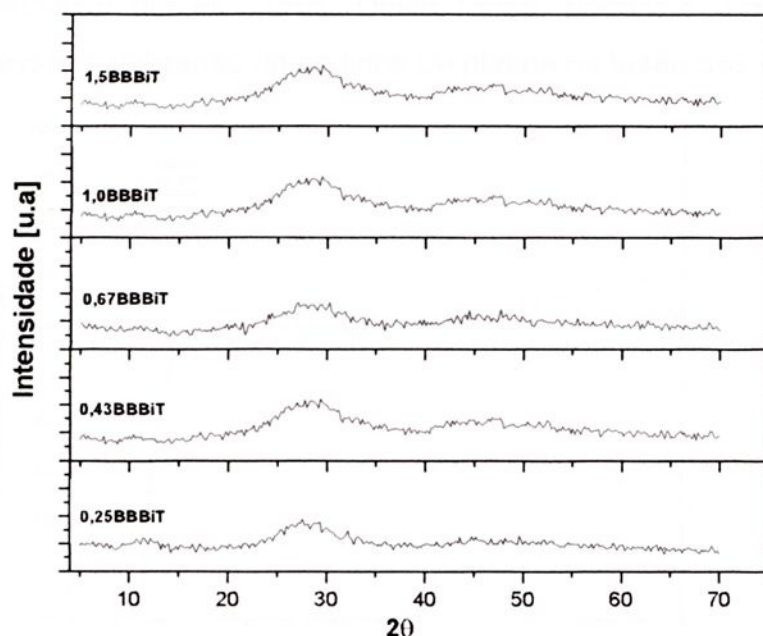
**Figura 4.1.1.2** – Comportamento da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) versus a razão molar  $TiO_2/Bi_2O_3$ .

Na Figura 4.1.1.2 temos o comportamento da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) de acordo com a razão molar de  $TiO_2/Bi_2O_3$ , neste caso fica evidente que a  $T_g$  aumenta conforme aumenta a razão molar  $TiO_2/Bi_2O_3$ . Observamos também que a pequena variação da linearidade da  $T_g$  com a variação da composição, leva a interpretar uma mudança estrutural no vidro. É observada uma diferença no comportamento da curva acima e abaixo da razão  $20TiO_2/30Bi_2O_3$  correspondente a 0,67. Neste caso para as razões molares  $TiO_2/Bi_2O_3$  correspondentes a 0,25; 0,43 e 0,67 respectivamente podem apresentar estruturas preferencialmente de um tipo e para as demais composições estruturas de outro tipo.

#### 4.1.2 – Medidas de difratometria de raios - X.

As medidas de difratometria de raios - X para todas as composições foram coletadas na faixa de  $2\theta=10^\circ$  até  $2\theta=80^\circ$ , utilizando amostras na forma de pó com partículas menores que  $38 \mu m$ .

Na Figura 4.1.2.1 observamos que os vidros em todas as composições são totalmente amorfos com halos leves em torno de  $2\theta=12^\circ$  e  $2\theta=45,5^\circ$  e o mais intenso em  $2\theta=28^\circ$ . A não existência de picos de cristalização nos difratogramas, confirmam a natureza amorfa dos vidros. A existência de vários halos, nos vidros sugere a formação de ligações preferencialmente covalentes.



**Figura 4.1.2.1** – Espectro de difratometria de raios – X realizada em amostras sem tratamento térmico para todas as composições.

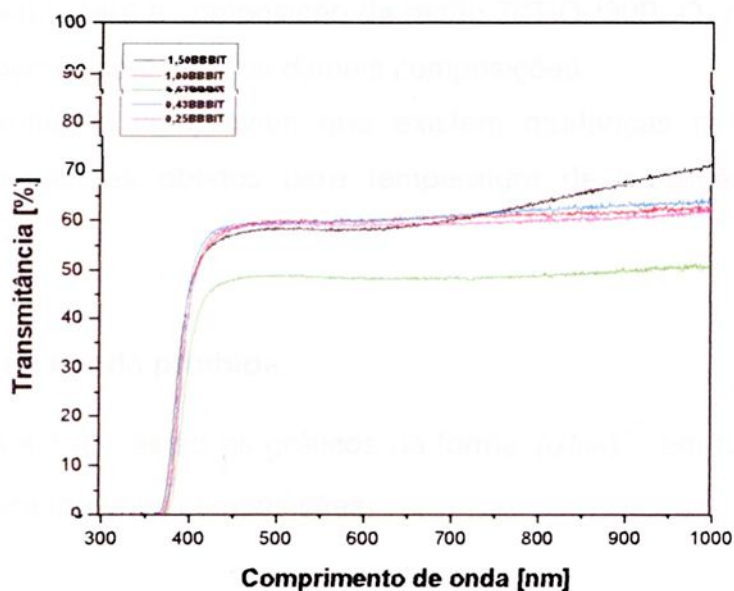
#### 4.1.3 – Medidas UV – visível.

As medidas de transmitância estão ilustradas na Figura 4.1.3.1, para todas as composições, estes vidros se mostram transparentes na região visível, com apenas 60% de transmitância. As medidas foram realizadas com amostras de aproximadamente da mesma espessura, podemos observar que o vidro com a razão molar  $20\text{TiO}_2/30\text{Bi}_2\text{O}_3$  igual a 0,67 é menos transparente, da ordem de 45%. Indicando a influência do bismuto na transparência do vidro.

Este fato se deve a que a cor dos vidros em todas as composições se apresentam com uma tonalidade cinzenta, devido possivelmente à redução de componentes dos vidros. Isto é mais evidente para aqueles vidros com a razão  $30\text{TiO}_2/20\text{Bi}_2\text{O}_3$  igual a 1,5 que forma uma leve banda alargada por vários comprimentos de onda e com a razão  $20\text{TiO}_2/30\text{Bi}_2\text{O}_3$  igual a 0,67 que é mais absorvente.

A redução de componentes dos vidros, indicam que formaram estruturas com cargas livres e/ou estruturas com centros de cor formando estados de armadilhas. É importante ressaltar que sintetizamos os vidros de mesma composição em cadinho de alumina e os mesmos apresentaram-se com tonalidade marrom clara, porém, não

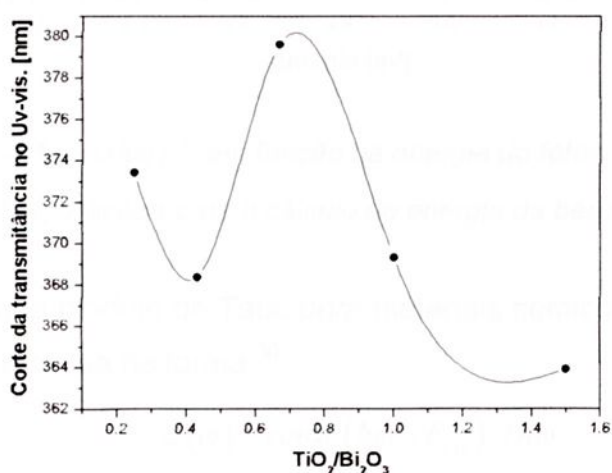
fizemos a caracterização destes vidros. Desta forma, podemos dizer que a cor escura pode ser devido a utilização do cadinho de platina na fusão dos vidros.



**Figura 4.1.3.1** – Espectro da transmitância no uv-visível, realizada em amostras na forma de lâmina para todas as composições estudadas.

Para cada composição é possível quantificar onde se realiza o corte da absorção (cut off), extrapolando a região onde ocorre o aumento da absorção que é aproximadamente linear. Esta extrapolação fornece os valores do comprimento de onda de corte para cada composição.

Assim, a Figura 4.1.3.2 ilustra os valores obtidos do corte da absorção que ocorre entre 350 e 380 nm para todos os vidros.



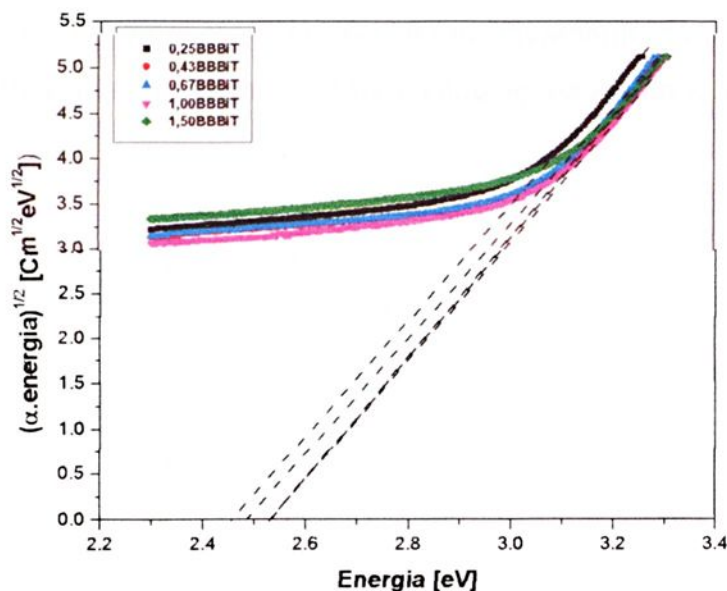
**Figura 4.1.3.2** – Corte da região de forte absorção do uv-visível versus a razão molar de  $TiO_2/Bi_2O_3$ .

Observamos em função da razão molar de  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ , que ocorre um decréscimo para a razão  $15\text{TiO}_2/35\text{Bi}_2\text{O}_3$ , correspondente a 0,43, em seguida aparece um máximo para a composição da razão  $20\text{TiO}_2/30\text{Bi}_2\text{O}_3$  referente a 0,67 e novamente um decréscimo para as demais composições.

Estes resultados comprovam que existem mudanças de estrutura, como interpretado nos valores obtidos para temperatura de transição vítrea  $T_g$ , nas medidas de DSC.

#### 4.1.4 – Energia da banda proibida.

Na Figura 4.1.4.1 estão os gráficos na forma  $(\alpha h\omega)^{1/2}$  em função da energia do fóton ( $h\omega$ ) para todas as composições.



**Figura 4.1.4.1** –  $(\alpha h\omega)^{1/2}$  em função da energia do fóton ( $h\omega$ ) para todas as composições, utilizada para o cálculo da energia da banda proibida.

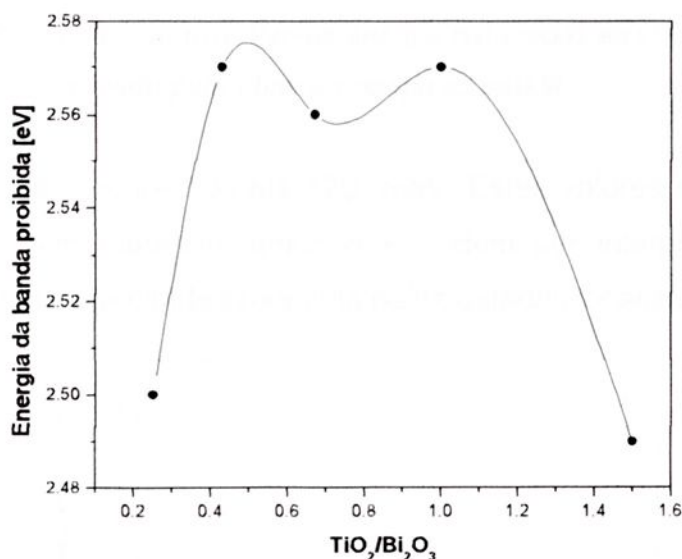
De acordo com o modelo de Tauc para materiais semicondutores e amorfos a absorção pode ser expressa na forma:<sup>30</sup>

$$\alpha(\omega) = \text{const.} \cdot (h\omega - E_{opt})^2 / h\omega$$

onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção;  $E_{opt}$  é a energia da banda proibida e  $h\omega$  é a energia do fóton incidente. Fazendo um gráfico na forma da Figura 4.1.4.1 temos

que a região de forte absorção escala aproximadamente linear. A partir do ajuste linear extrapolando a linha reta ao eixo das energias é obtido os valores da energia da banda proibida ( $E_{opt}$ ).

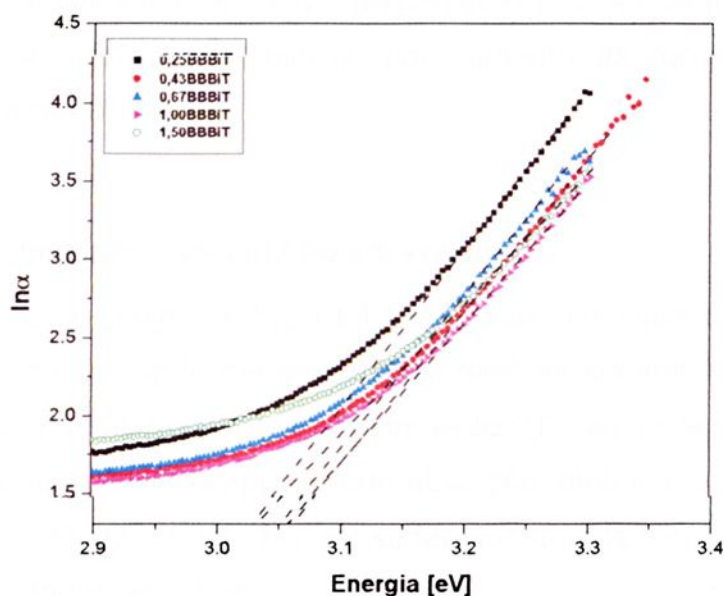
Os valores calculados são muito próximos variando entre 2,50 até 2,57 eV. Estes valores são da ordem de materiais semicondutores, levando a interpretar que a influência do  $TiO_2$  e do  $Bi_2O_3$  são decisivos para a redução do valor da energia da banda proibida dos vidros. Na Figura 4.1.4.2 estão o comportamento dos valores da energia da banda proibida calculados em função da variação da razão molar  $TiO_2/Bi_2O_3$ . Do ponto de vista dos valores obtidos ao serem muito próximos das larguras da banda proibida de todas as composições, praticamente são da mesma ordem de grandeza. Abrindo a escala na segunda casa decimal as variações são da ordem de meV e observamos valores aproximados para as razões molares  $TiO_2/Bi_2O_3$  0,43; 0,67 e 1 das composições 15, 20 e 25 mol% de  $TiO_2$  e 35, 30 e 25 mol% de  $Bi_2O_3$  respectivamente. Este resultado novamente comprova a ocorrência de mudança estrutural nos vidros, para as composições acima e abaixo de 20 mol% de  $TiO_2$ .



**Figura 4.1.4.2** – Variação da energia da banda proibida (band gap) versus a razão molar de  $TiO_2/Bi_2O_3$ .

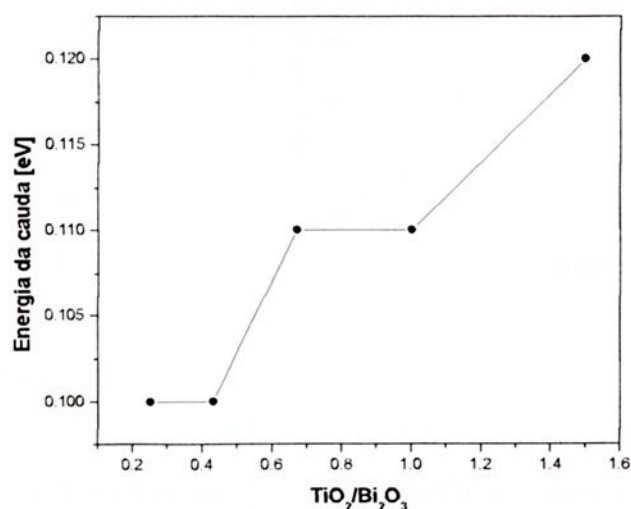
A próxima relação obtida das medidas de Uv-visível é para a avaliação da largura da cauda da banda proibida proposto por Urbach.<sup>30</sup>

Esses valores são obtidos fazendo o gráfico  $\ln \alpha$ , sendo  $\alpha$  o coeficiente de absorção em função da energia do fóton ( $h\omega$ ) conforme observado na Figura 4.1.4.3. Os valores de  $\Delta E$  da cauda de Urbach são obtidos para todas as composições tomando o recíproco das inclinações da porção linear na região de baixa absorção.



**Figura 4.1.4.3** – Gráfico de  $\ln \alpha$  versus energia para todas as composições, ajuste utilizado para obter a energia da cauda.

A energia  $\Delta E$  varia entre 100 até 120 meV. Estes valores são consistentes com aqueles obtidos em materiais amorfos e podem ser interpretados como a largura da cauda da banda proibida produzida pelos estados localizados.

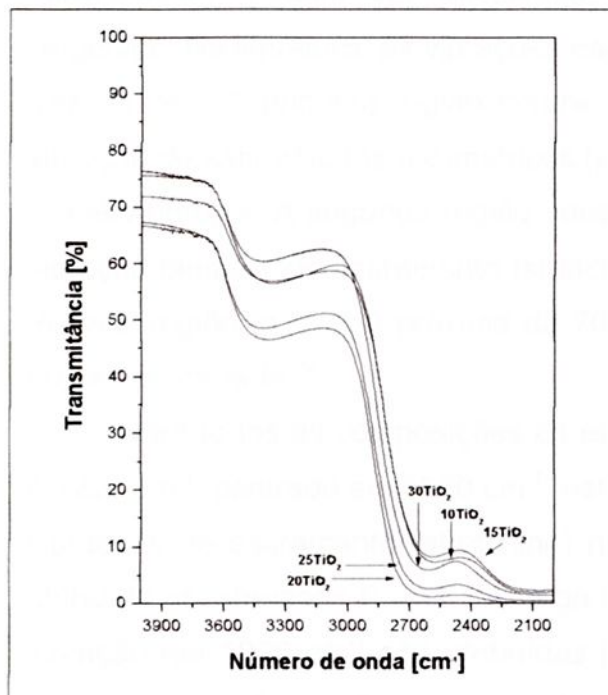


**Figura 4.1.4.4** – Energia da cauda versus a razão molar de  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

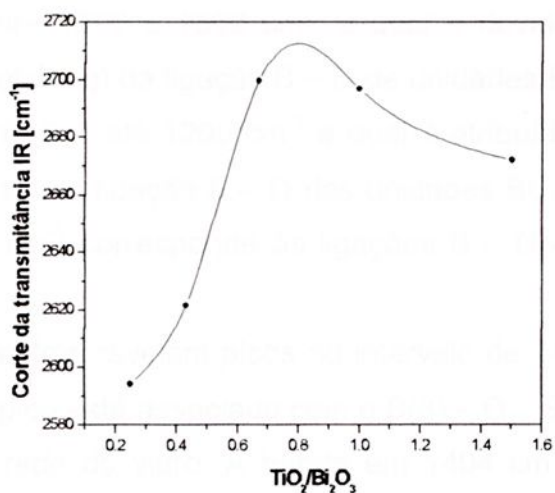
Na Figura 4.1.4.4 temos a variação da energia da cauda versus a razão molar de  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ . O comportamento da curva indica que a introdução de maior quantidade molar de  $\text{TiO}_2$  e menor de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  leva ao aumento da largura da cauda dos estados localizados nos vidros, relacionado com o aumento da desordem no mesmo. Estes resultados indicam que o responsável pelo aumento da desordem do vidro é o  $\text{TiO}_2$  e, portanto se espera um aumento da formação de estados localizados e/ou armadilhas.

#### 4.1.5 – Medidas de espectroscopia no infravermelho.

Amostras em forma de lâmina - A Figura 4.1.5.1 ilustra a medida da transmitância no infravermelho de vidros, em forma de lâminas, também submetidas a um alto grau de polimento e com amostras de aproximadamente 0,6 mm de espessura. Observa-se a formação de duas bandas após a forte absorção, atribuída as ligações do boro em  $2600\text{ cm}^{-1}$  e  $2200\text{ cm}^{-1}$ , e bandas atribuídas aos grupos hidroxilas OH em torno de  $3400\text{ cm}^{-1}$  para todos os vidros.



**Figura 4.1.5.1** – Espectroscopia no infravermelho na forma de lâmina para os vidros de todas as composições.



**Figura 4.1.5.2** – Corte da transmitância no infravermelho versus a razão molar de  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Vidros boratos são susceptíveis a absorção de água em dependência da composição. O resultado da observação do comportamento no ambiente das amostras para todas as composições sugere que estes vidros não são higroscópicos. Portanto, as bandas OH são formadas na atmosfera de fusão durante a reação dos componentes precursores do vidro. As técnicas de eliminação de água nos vidros boratos durante a fusão não foram aplicadas neste caso.

No infravermelho pode ser obtido o corte da absorção de forma semelhante ao corte da absorção no uv-visível. A Figura 4.1.5.2 ilustra o deslocamento do corte da absorção em função da razão molar de  $\text{TiO}_2$ .

Neste caso observa-se um aumento do corte da absorção para as composições 10, 15 e 20 mol% de  $\text{TiO}_2$  e 40, 35 e 30 mol% de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  respectivamente, referente as razões molares 0,25; 0,43 e 0,67, seguida por um leve decréscimo para as demais composições. Este resultado indica que com o aumento da quantidade molar de  $\text{TiO}_2$  tem uma mudança da estrutura do vidro, possivelmente a formação de maior quantidade de unidades  $\text{TiO}_6$ .

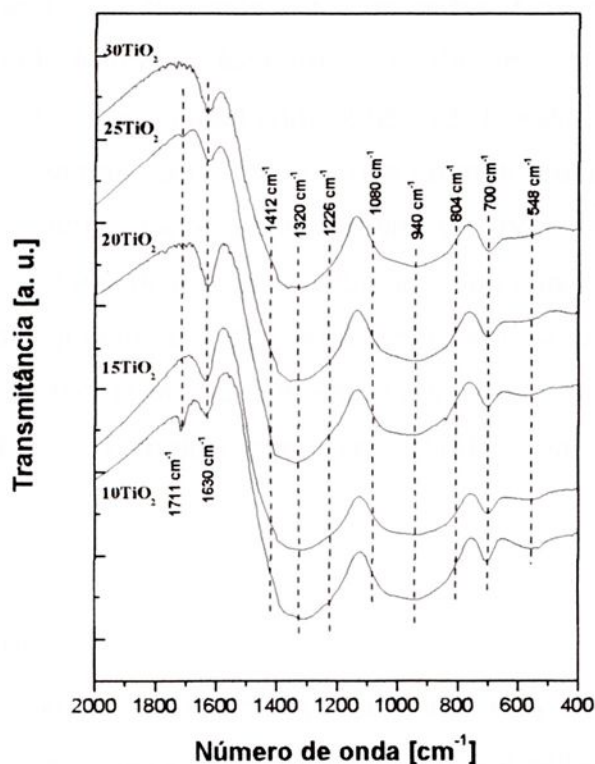
Amostras na forma de pó – Devido a que o boro é um elemento leve, quando formam compostos, como neste caso, a grande maioria de bandas que aparecem no infravermelho podem ser associadas aos modos vibracionais deste com os oxigênios. Na literatura, as vibrações espectrais dos vidros boratos são divididas em três regiões. A primeira região ocorre entre  $1200$  e  $1600\text{ cm}^{-1}$  a qual é devido a vibração de estiramentos assimétricos (stretching) da ligação B – O de unidades  $\text{BO}_3$  e anéis boroxol. A segunda região varia de  $800$  até  $1200\text{ cm}^{-1}$  a qual é atribuída a vibração também de estiramento (stretching) da ligação B – O das unidades  $\text{BO}_4$ . A terceira região, a qual é próxima de  $700\text{ cm}^{-1}$  corresponde às ligações B – O – B presentes na rede.<sup>26</sup>

Para todas as composições os espectros revelam picos no intervalo de  $1412$  a  $1226\text{ cm}^{-1}$ , centrado em  $1320\text{ cm}^{-1}$ , este pico está associado com o B(3) – O – B(4) vibrações de estiramento (stretching) na rede do vidro. A banda em  $1404\text{ cm}^{-1}$  é atribuída as vibrações B – O. A larga banda localizada entre  $1080$  e  $804\text{ cm}^{-1}$  e a vibração em  $1000\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas para a vibração de alguns átomos de boro unidos aos oxigênios não ligados na forma de unidades  $\text{BO}_4$ . O pico em  $1022\text{ cm}^{-1}$  é devido à vibração de estiramento (stretching) de grupos tetraédricos  $\text{BO}_4$  presentes no sistema vítreo.

Vidros contendo  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  possuem quatro vibrações fundamentais nas regiões espectrais do infravermelho, em  $\sim 830$ ,  $\sim 620$ ,  $\sim 450$  e  $\sim 350 \text{ cm}^{-1}$ .<sup>27</sup> Uma discreta banda em  $548 \text{ cm}^{-1}$  que torna mais evidente com o aumento de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  é designada para dupla vibração de estiramento (stretching) degenerada de grupos  $\text{BiO}_3$  nos vidros.<sup>27, 28</sup>

Bandas na região de  $550 - 650 \text{ cm}^{-1}$  e de  $700 - 750 \text{ cm}^{-1}$  em muitos vidros são observadas devido à formação de unidades  $\text{TiO}_4$  e  $\text{TiO}_6$ . É claro que os íons  $\text{Ti}^{4+}$  do titânio podem estar presentes nos vidros ligados com coordenação tetraédrica e octaédrica com os íons  $\text{O}^{2-}$  respectivamente. Na região de  $890 - 900 \text{ cm}^{-1}$  são observados ligações do íon titânio com oxigênios não ligados do tipo  $\text{Ti-O}_{\text{nb}}$ .

A Figura 4.1.5.3 ilustra o comportamento para as medidas realizada em todas as composições na forma de pó em função da composição de  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 4.1.5.3** – Espectroscopia no infravermelho de amostra na forma de pó para os vidros de todas as composições.

Observamos poucas diferenças nas posições das bandas de absorção com a variação da composição. Aparentemente com estas medidas não foi possível observar as mudanças estruturais conforme varia a razão molar  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Observa-se apenas a definição de uma banda em  $1710\text{ cm}^{-1}$  para 10 mol% de  $\text{TiO}_2$ . Um ligeiro aumento da banda em  $1630\text{ cm}^{-1}$  para 25 mol% de  $\text{TiO}_2$ . A ocorrência de bandas com picos em  $1627\text{ cm}^{-1}$ ,  $1394\text{ cm}^{-1}$ ,  $1307\text{ cm}^{-1}$ ,  $1052\text{ cm}^{-1}$ ,  $888\text{ cm}^{-1}$ ,  $701\text{ cm}^{-1}$  e  $561\text{ cm}^{-1}$ .

Para a composição de 10 mol% de  $\text{TiO}_2$  a banda na posição  $561\text{ cm}^{-1}$  é levemente modificada, formando apenas um ombro com a introdução de maiores quantidades de  $\text{TiO}_2$ . Uma profunda banda alargada entre  $1600\text{ cm}^{-1}$  e  $1150\text{ cm}^{-1}$  com mínimo em  $1347\text{ cm}^{-1}$ , estes em muitos vidros boratos são atribuídos à formação de ligações do tipo estiramento stretching B – O, por sua vez, na região entre  $1100\text{ cm}^{-1}$  a  $800\text{ cm}^{-1}$  formam ligações tipo bending O-B-O. Também é possível a formação de grupos ortoboratos em  $940\text{ cm}^{-1}$  e em  $950\text{ cm}^{-1}$  até  $850\text{ cm}^{-1}$ , na possibilidade de formar ligações Ti-O nesta região, que correspondem a estruturas do tipo  $\text{TiO}_4$ . A interpretação que fazemos é que estas bandas estão misturadas com as ligações bending B-O. A banda formada em  $704\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à formação de unidades  $\text{TiO}_5$  relacionadas com vibrações de estiramento Ti – O.

Desta forma, observamos que a maioria das bandas presentes nos espectros dos vidros é atribuída aos modos vibracionais do boro que aparecem em coordenação 3 e 4, e também devido aos oxigênios não ligados na rede do vidro. As bandas dos outros constituintes do vidro com boa possibilidade aparecem misturadas nas regiões descritas acima. Um estudo completo dos mesmos teria que ser realizados fazendo a decomposição das bandas em todas as regiões assinaladas acima.

#### 4.1.6 – Condutividade dc.

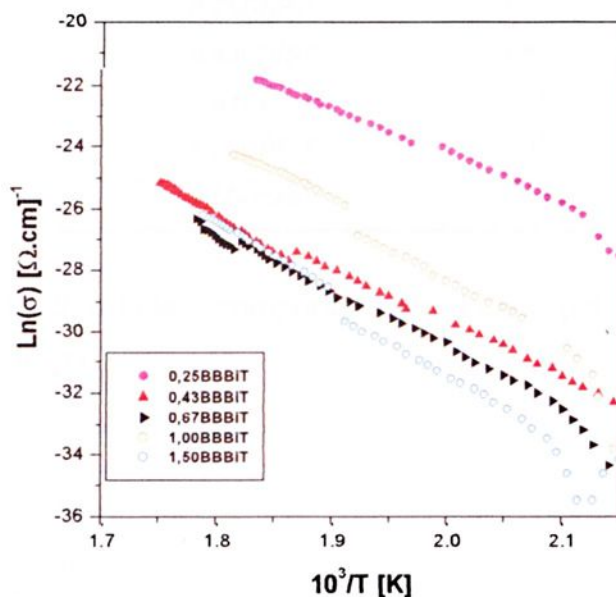
A medida de condutividade dc foi realizada nos vidros de todas as composições, o objetivo foi avaliar o comportamento da corrente em função da temperatura. O procedimento experimental consiste primeiramente em colocar a amostra entre os contatos elétricos e aquecer a mesma com uma taxa linear e simultaneamente aplicar o campo dc, durante o experimento registra-se a temperatura, a corrente e o tempo.

Para cada composição a amostra foi aquecida com uma taxa de aquecimento constante desde a temperatura ambiente até  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , aplicando simultaneamente

uma diferença de potencial constante de 50Volts. Este valor da tensão foi escolhido devido ao fato que nesta técnica é preciso medir a resistência da amostra.

Utilizando um circuito simples mantendo a tensão constante, monitoramos a variação da corrente com o aumento da temperatura. Desta forma o movimento das cargas é relacionado com a variação da resistência da amostra.

A Figura 4.1.6.1 ilustra o comportamento da condutividade em função do inverso da temperatura variando a composição.



**Figura 4.1.6.1** – Gráfico do logaritmo da condutividade versus o inverso da temperatura para todas as composições.

Na Figura 4.1.6.1, observamos a existência de uma região linear para cada composição, produzida em alta temperatura. A energia de ativação para cada curva acima foi calculada através da relação, conforme o item 3.5.3, no capítulo III.

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \exp(-E_{ac}/kT)$$

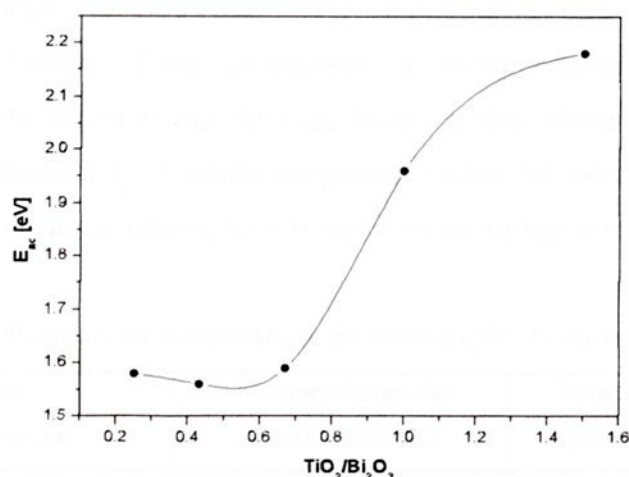
Desta forma, aplicando o logaritmo nos dois membros da equação obtém-se uma relação entre  $\ln(\sigma)$  versus  $1/T$ . Fazendo o gráfico dos dados assim calculados, é analisado a porção linear que corresponde a uma faixa de temperaturas. Para o caso das medidas efetuadas a porção linear esta entre 410 K ( $2,4/1000 \text{ K}^{-1}$ ) e 588 K ( $1,7/1000 \text{ K}^{-1}$ ). Este intervalo é interpretado como a existência de um processo de condução nos vidros.

O ajuste linear leva à determinação da energia de ativação do processo de condução relacionado com a mobilidade de todas as cargas ativadas durante o aquecimento do vidro. Na Tabela 4.1.6.1 temos os valores das energias de ativação determinadas para cada composição.

**Tabela 4.1.6.1** – Valores da energia de ativação para cada composição.

Vidro	$E_a$ (eV)
0,25BBBiT	1,58
0,43BBBiT	1,55
0,67BBBiT	1,58
1,00BBBiT	1,95
1,50BBBiT	2,18

Na Figura 4.1.6.2, temos o comportamento da energia de ativação em função da razão molar  $TiO_2/Bi_2O_3$ .



**Figura 4.1.6.2** – Comportamento da energia de ativação versus a razão molar de  $TiO_2/Bi_2O_3$ , para as medidas de condutividade dc.

Observa-se que a energia de ativação apresentou uma pequena queda para as composições 10, 15 e 20  $TiO_2$  e 40, 35 e 30  $Bi_2O_3$ , referente respectivamente as razões molares 0,25; 0,43 e 0,67. Para logo aumentar com o aumento da razão molar  $TiO_2/Bi_2O_3$ . Nestes casos observamos que a energia apresentou em torno de 1,6 eV, para as demais razões molares ocorre um aumento considerável da energia para próximo de 2,0 e 2,2 eV.

Estes resultados podem ser interpretados no sentido de que a corrente criada nos vidros é apreciável unicamente em altas temperaturas. As energias de ativação de condução calculadas para estes vidros em comparação aos valores da energia da banda proibida dos mesmos são da ordem inferior ao da banda proibida, que variam de 2,50 eV a 2,57 eV. Este resultado estaria indicando que a condução pelo efeito da temperatura é devido ao movimento das cargas (elétrons ou buracos) das bandas de valência ou condução para as regiões dos estados localizados e/ou armadilhas nos vidros, que estão no interior da banda proibida dos mesmos.

#### 4.1.7 – Corrente de despolarização termicamente estimulada (TSDC).

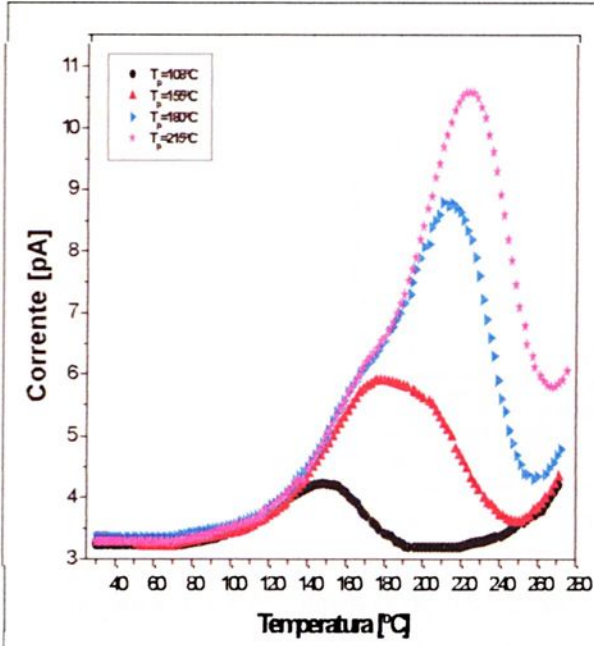
Esta medida foi realizada para todas as composições do sistema vítreo  $50(\text{B}_2\text{O}_3\text{-BaO}) - (50-x)\text{Bi}_2\text{O}_3 - x\text{TiO}_2$ , com  $x$  variando em 10, 15, 20, 25 e 30 mol%.

No experimento que se refere, polarizamos todas as composições dos vidros em quatro diferentes temperaturas, durante um período de uma hora, aplicando uma diferença de potencial de 500Volts. As espessuras das amostras foram de aproximadamente 0,6mm. Para pesquisar o comportamento dos vidros, na polarização e em diferentes temperaturas, foram feitas várias medidas encima do mesmo vidro. Na Tabela 4.1.7.1 estão esquematizados os valores das temperaturas de polarização para cada composição referente as medidas efetuadas.

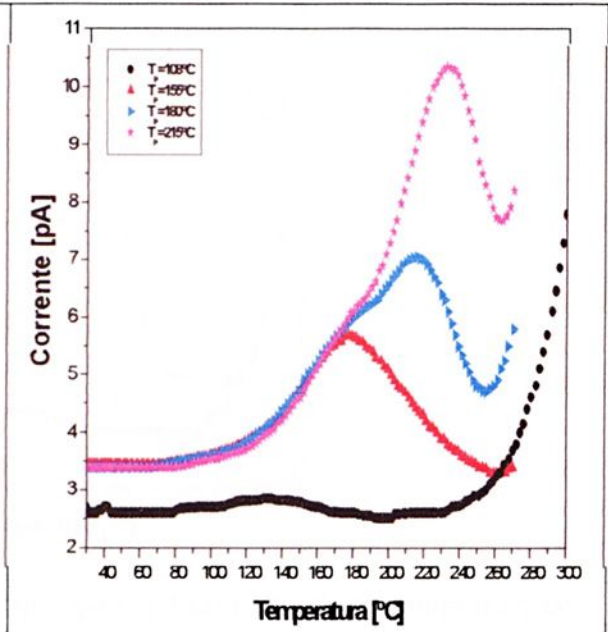
**Tabela 4.1.7.1 – Relação da temperatura de polarização  $T_p$  para cada composição.**

Vidro composição	Temperaturas de polarização (°C)	Temperaturas de polarização (K)
0,25BBBiT	108, 155, 180 e 215	381, 428, 453 e 488
0,43BBBiT	108, 155, 180 e 215	381, 428, 453 e 488
0,67BBBiT	108, 155, 180 e 215	381, 428, 453 e 488
1,00BBBiT	108, 155, 180 e 215	381, 428, 453 e 488
1,50BBBiT	108, 155, 180 e 215	381, 428, 453 e 488

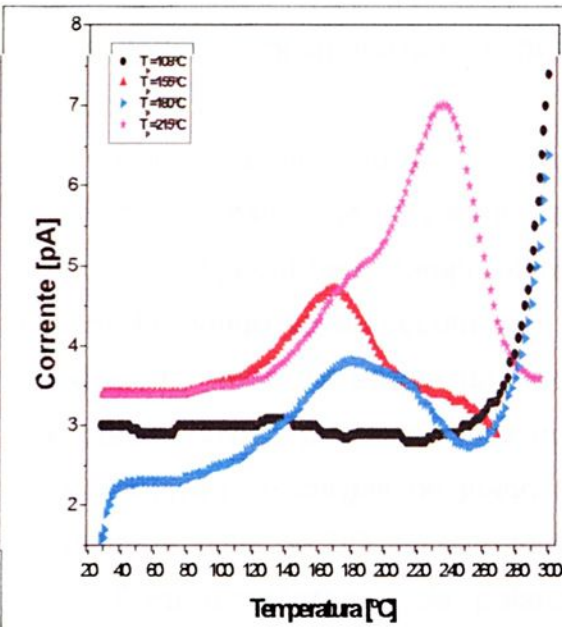
O comportamento dos dados das curvas de corrente de despolarização termicamente estimulada para as diferentes composições foram esboçadas nas Figuras 4.1.7.1; 4.1.7.2; 4.1.7.3, 4.1.7.4 e 4.1.7.5 para 10, 15, 20, 25 e 30 mol% de  $\text{TiO}_2$  respectivamente.



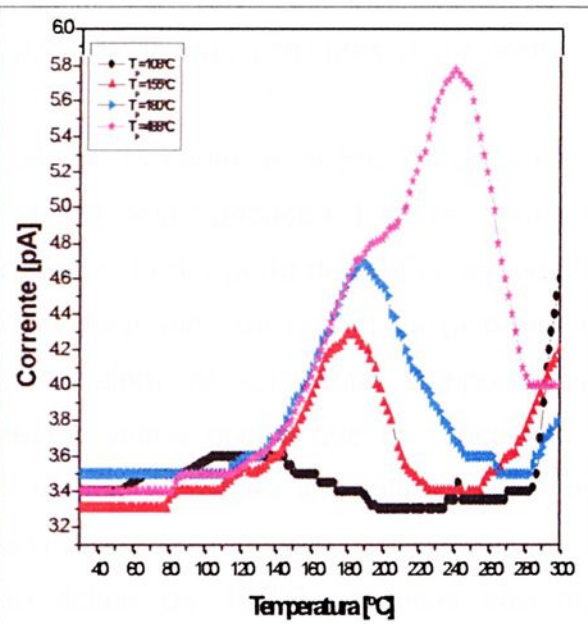
**Figura 4.1.7.1** – Medida TSDC da composição  $10\text{TiO}_2$  variando a temperatura de polarização de acordo com a legenda.



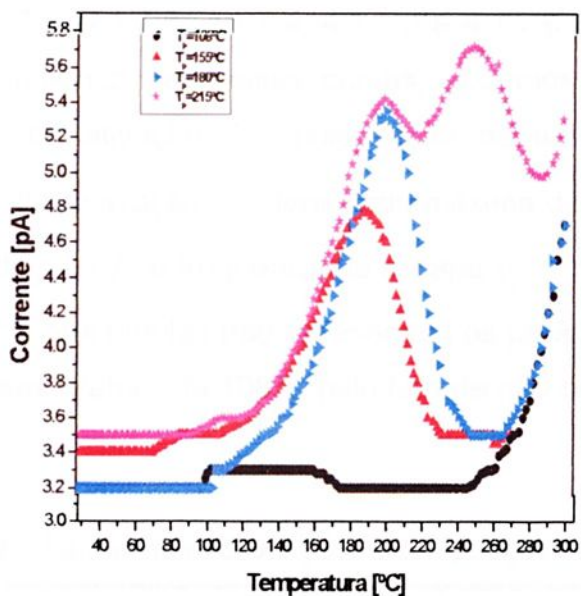
**Figura 4.1.7.2** – Medida TSDC da composição  $15\text{TiO}_2$  variando a temperatura de polarização de acordo com a legenda.



**Figura 4.1.7.3** – Medida TSDC da composição  $20\text{TiO}_2$  variando a temperatura de polarização de acordo com a legenda.



**Figura 4.1.7.4** – Medida TSDC da composição  $25\text{TiO}_2$  variando a temperatura de polarização de acordo com a legenda.



*Figura 4.1.7.5 – Medida de TSDC da composição  $30\text{TiO}_2$  variando a temperatura de polarização de acordo com a legenda.*

Obtém-se desta forma curvas de distribuição que refletem a despolarização das cargas que foram polarizadas. Todas as curvas apresentam ser semelhante na forma como se despolarizam. A faixa de medidas das correntes é da ordem de picoamperes.

Para a temperatura de polarização equivalente a  $108^\circ\text{C}$  dificilmente se observa a formação de curvas que descreve a despolarização. Este fato pode ser devido a que já em baixa temperatura, do ambiente até perto de  $200^\circ\text{C}$ , as medidas de condutividade se apresenta com valores pequenos da ordem de picoamperes próximo do limite da escala do eletrômetro, além de apresentar comportamento constante. Devido a isto dizemos que nestes vidros ocorre que os processos de movimentação de cargas de polarização e despolarização são influenciados pela quantidade molar de  $\text{TiO}_2$  na estrutura dos vidros.

Para temperaturas de polarização acima de  $108^\circ\text{C}$  os picos são mais definidos (observam-se nas figuras, que a próxima temperatura de polarização foi em  $155^\circ\text{C}$ ) devido ao aumento da corrente de despolarização como verificado nas medidas. Além do aumento da corrente, verifica-se que a formação dos picos vem acompanhada com o deslocamento da posição de acordo com a variação da temperatura de polarização. Este comportamento é típico das medidas de TSDC.

As Tabelas 4.1.7.2, 4.1.7.3, 4.1.7.4, 4.1.7.5 e 4.1.7.6 contêm os parâmetros obtidos pelo ajuste numérico para estas curvas, podemos visualizar os valores obtidos para energia de ativação  $E_a$ , polarização de saturação  $P_0$ , fator pré-exponencial do tempo de relaxação  $\tau_0$ , densidade máxima de corrente do pico  $J_{Dm}$ , temperatura máxima do pico  $T_m$  e frequência de escape  $\nu_D$ .

Como se verifica, nas tabelas não apresentam os parâmetros para a amostra polarizada com uma temperatura de 108°C pelo fato de não se observar o pico para esta temperatura.

**Tabela 4.1.7.2 – Parâmetros obtidos para a composição 10TiO<sub>2</sub>/40Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

Temperatura de polarização	Pico	Parâmetros						
		$E_a$ (eV)	$P_0$ (C/m <sup>2</sup> )	$\tau_0$ (seg.)	$J_{Dm}$ (A/m <sup>2</sup> )	$T_m$ (K)	$\sigma_D$ (m <sup>2</sup> )	$\nu_D$ (seg <sup>-1</sup> )
155 °C (428 K)	1	0,82	$2,27 \cdot 10^{-5}$	$5,61 \cdot 10^{-7}$	$2,32 \cdot 10^{-8}$	467,04	$2,35 \cdot 10^{-22}$	$1,07 \cdot 10^8$
	2	1,10	$6,75 \cdot 10^{-6}$	$6,66 \cdot 10^{-11}$	$1,02 \cdot 10^{-8}$	440,12	$2,8 \cdot 10^{-15}$	$1,14 \cdot 10^{12}$
180 °C (453 K)	1	1,00	$4,88 \cdot 10^{-5}$	$1,56 \cdot 10^{-8}$	$5,53 \cdot 10^{-8}$	486,78	$5,88 \cdot 10^{-21}$	$2,93 \cdot 10^9$
	2	1,10	$6,57 \cdot 10^{-6}$	$7,24 \cdot 10^{-11}$	$9,84 \cdot 10^{-9}$	441,31	$3,3 \cdot 10^{-15}$	$1,35 \cdot 10^{12}$
215 °C (488 K)	1	1,00	$5,73 \cdot 10^{-5}$	$2,44 \cdot 10^{-8}$	$6,28 \cdot 10^{-8}$	495,31	$3,65 \cdot 10^{-21}$	$1,89 \cdot 10^9$
	2	1,65	$2,59 \cdot 10^{-6}$	$2,71 \cdot 10^{-17}$	$5,68 \cdot 10^{-9}$	441,94	$7,69 \cdot 10^{-12}$	$3,15 \cdot 10^{18}$

**Tabela 4.1.7.3 – Parâmetros obtidos para a composição 15TiO<sub>2</sub>/35Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

Temperatura de polarização	Pico	Parâmetros						
		$E_a$ (eV)	$P_0$ (C/m <sup>2</sup> )	$\tau_0$ (seg.)	$J_{Dm}$ (A/m <sup>2</sup> )	$T_m$ (K)	$\sigma_D$ (m <sup>2</sup> )	$\nu_D$ (seg <sup>-1</sup> )
155 °C (428 K)	1	0,90	$1,39 \cdot 10^{-5}$	$9,01 \cdot 10^{-8}$	$1,51 \cdot 10^{-8}$	471,93	$8,36 \cdot 10^{-22}$	$3,91 \cdot 10^8$
	2	0,85	$1,46 \cdot 10^{-5}$	$7,21 \cdot 10^{-8}$	$1,71 \cdot 10^{-8}$	442,66	$1,68 \cdot 10^{-21}$	$6,9 \cdot 10^5$
180 °C (453 K)	1	1,06	$2,32 \cdot 10^{-5}$	$3,79 \cdot 10^{-9}$	$2,76 \cdot 10^{-8}$	488,04	$2,71 \cdot 10^{-20}$	$1,35 \cdot 10^{10}$
	2	1,30	$3,61 \cdot 10^{-6}$	$6,49 \cdot 10^{-13}$	$6,09 \cdot 10^{-8}$	450,15	$3,52 \cdot 10^{-16}$	$1,49 \cdot 10^{14}$
215 °C (488 K)	1	1,24	$3,31 \cdot 10^{-5}$	$1,17 \cdot 10^{-10}$	$4,30 \cdot 10^{-8}$	503,38	$6,47 \cdot 10^{-19}$	$3,44 \cdot 10^{11}$
	2	2,30	$7,44 \cdot 10^{-7}$	$1,95 \cdot 10^{-24}$	$2,18 \cdot 10^{-9}$	448,77	$1,18 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{25}$

Tabela 4.1.7.4 – Parâmetros obtidos para a composição 20TiO<sub>2</sub>/30Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Temperatura de polarização	Pico	Parâmetros						
		E <sub>a</sub> (eV)	P <sub>o</sub> (C/m <sup>2</sup> )	τ <sub>o</sub> (seg.)	J <sub>Dm<sup>2</sup></sub> (A/m <sup>2</sup> )	T <sub>m</sub> (K)	σ <sub>D</sub> (m <sup>2</sup> )	ν <sub>D</sub> (seg <sup>-1</sup> )
155 °C (428 K)	1	1,00	8,64.10 <sup>-6</sup>	1,55.10 <sup>-9</sup>	1,16.10 <sup>-8</sup>	446,65	1.10 <sup>-19</sup>	4,21.10 <sup>10</sup>
	2	1,20	1,37.10 <sup>-6</sup>	2,01.10 <sup>-12</sup>	2,35.10 <sup>-9</sup>	430,15	1,11.10 <sup>-16</sup>	4,31.10 <sup>13</sup>
180 °C (453 K)	1	0,76	1,35.10 <sup>-5</sup>	4,08.10 <sup>-6</sup>	1,24.10 <sup>-8</sup>	476,57	2,27.10 <sup>-23</sup>	1,08.10 <sup>7</sup>
	2	0,70	8,56.10 <sup>-6</sup>	3,86.10 <sup>-6</sup>	8,48.10 <sup>-9</sup>	439,51	1,15.10 <sup>-22</sup>	4,46.10 <sup>7</sup>
215 °C (488 K)	1	1,00	3,69.10 <sup>-5</sup>	4,68.10 <sup>-8</sup>	3,84.10 <sup>-8</sup>	508,31	1,58.10 <sup>-21</sup>	8,58.10 <sup>8</sup>
	2	1,20	4,19.10 <sup>-6</sup>	1,05.10 <sup>-7</sup>	6,51.10 <sup>-9</sup>	451,95	1,67.10 <sup>-17</sup>	7,17.10 <sup>12</sup>

Tabela 4.1.7.5 – Parâmetros obtidos para a composição 25TiO<sub>2</sub>/25Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Temperatura de polarização	Pico	Parâmetros						
		E <sub>a</sub> (eV)	P <sub>o</sub> (C/m <sup>2</sup> )	τ <sub>o</sub> (seg.)	J <sub>Dm<sup>2</sup></sub> (A/m <sup>2</sup> )	T <sub>m</sub> (K)	σ <sub>D</sub> (m <sup>2</sup> )	ν <sub>D</sub> (seg <sup>-1</sup> )
155 °C (428 K)	1	1,35	5,07.10 <sup>-6</sup>	4,23.10 <sup>-13</sup>	8,46.10 <sup>-9</sup>	461,4	2,73.10 <sup>-16</sup>	1,22.10 <sup>14</sup>
	2	1,70	1,44.10 <sup>-6</sup>	8,03.10 <sup>-18</sup>	3,24.10 <sup>-9</sup>	443,15	2,15.10 <sup>-11</sup>	8,86.10 <sup>18</sup>
180 °C (453 K)	1	1,05	5,01.10 <sup>-6</sup>	4,44.10 <sup>-9</sup>	5,95.10 <sup>-9</sup>	486,43	1,78.10 <sup>-20</sup>	8,83.10 <sup>9</sup>
	2	0,95	8,80.10 <sup>-6</sup>	1,16.10 <sup>-8</sup>	1,07.10 <sup>-8</sup>	458,07	1,47.10 <sup>-20</sup>	6,47.10 <sup>9</sup>
215 °C (488 K)	1	0,96	2,39.10 <sup>-5</sup>	1,55.10 <sup>-7</sup>	2,34.10 <sup>-8</sup>	513,60	3,62.10 <sup>-22</sup>	2.10 <sup>8</sup>
	2	0,97	6,60.10 <sup>-6</sup>	7,00.10 <sup>-9</sup>	8,16.10 <sup>-9</sup>	458,44	1,56.10 <sup>-20</sup>	6,9.10 <sup>9</sup>

Tabela 4.1.7.6 – Parâmetros obtidos para a composição 30TiO<sub>2</sub>/20Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

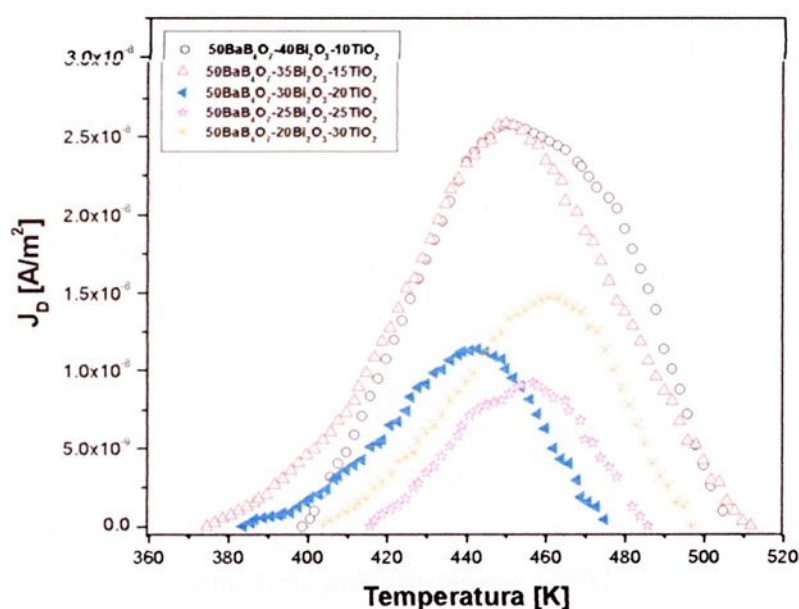
Temperatura de polarização	Pico	Parâmetros						
		E <sub>a</sub> (eV)	P <sub>o</sub> (C/m <sup>2</sup> )	τ <sub>o</sub> (seg.)	J <sub>Dm<sup>2</sup></sub> (A/m <sup>2</sup> )	T <sub>m</sub> (K)	σ <sub>D</sub> (m <sup>2</sup> )	ν <sub>D</sub> (seg <sup>-1</sup> )
155 °C ou 428 K	1	1,26	8,52.10 <sup>-6</sup>	7,09.10 <sup>-12</sup>	1,29.10 <sup>-8</sup>	468,17	1,19.10 <sup>-17</sup>	5,47.10 <sup>12</sup>
	2	1,10	3,93.10 <sup>-6</sup>	9,99.10 <sup>-11</sup>	5,76.10 <sup>-9</sup>	445,96	1,73.10 <sup>-18</sup>	7,23.10 <sup>11</sup>
180 °C ou 453 K	1	3,15	1,73.10 <sup>-6</sup>	6,51.10 <sup>-31</sup>	5,76.10 <sup>-9</sup>	492,23	52,27	2,66.10 <sup>31</sup>
	2	1,32	1,15.10 <sup>-5</sup>	2,03.10 <sup>-12</sup>	1,80.10 <sup>-8</sup>	472,02	6,44.10 <sup>-17</sup>	3,01.10 <sup>13</sup>
215 °C ou 488 K	1	1,03	1,23.10 <sup>-5</sup>	3,69.10 <sup>-8</sup>	1,27.10 <sup>-8</sup>	517,96	1,62.10 <sup>-21</sup>	9,13.10 <sup>8</sup>
	2	1,05	9,09.10 <sup>-6</sup>	1,35.10 <sup>-9</sup>	1,17.10 <sup>-8</sup>	465,88	9,36.10 <sup>-20</sup>	4,26.10 <sup>10</sup>

Os resultados obtidos para cada vidro são comparados fixando-se a temperatura de polarização e variando-se a composição, com isso podemos observar o comportamento das medidas de corrente termicamente estimuladas de acordo com esta variação.

A primeira constatação é que, embora foi polarizada numa única temperatura, as curvas de despolarização não estão totalmente centradas num único valor. Este fato pode ser interpretado no sentido que não ocorre necessariamente um único processo de condução em todos os vidros, mas a movimentação de cargas com energias de ativação próximas.

#### Polarização em $T=155^{\circ}\text{C}$ com 500V.

A Figura 4.1.7.6 ilustra o comportamento das curvas TSDC para a temperatura de polarização equivalente a  $155^{\circ}\text{C}$ . Observamos que para as composições de 10 e 15% de  $\text{TiO}_2$ , ou seja, com maior quantidade de bismuto, a intensidade e a largura das curvas são maiores em comparação com as demais, assim, fica claro que existe uma quantidade de cargas maiores sendo polarizadas para estas composições.

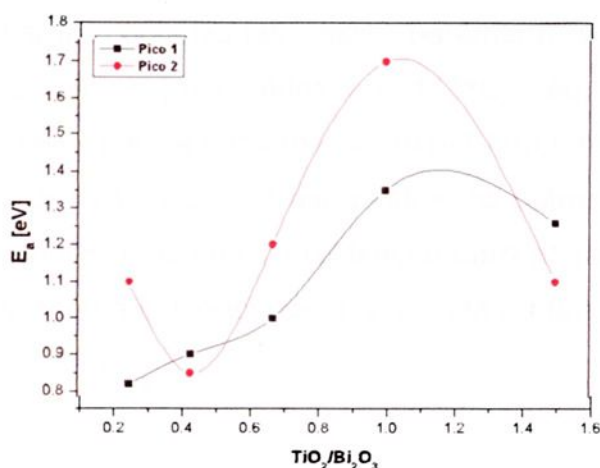


**Figura 4.1.7.6** – Medida de corrente de despolarização termicamente estimulada para todas as composições, fixando a temperatura de polarização em  $155^{\circ}\text{C}$ .

Como todas as curvas acima foram ajustadas com dois picos, na Figura 4.1.7.7 temos o comportamento do parâmetro energia de ativação versus a razão

molar de  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ , neste caso observamos que para a curva 1 a energia de ativação apresenta um aumento discreto para as composições 10, 15 e 20  $\text{TiO}_2$  e 40, 35 e 30  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , que representa respectivamente as razões molares 0,25; 0,43 e 0,67, apresentando em seguida um máximo em 25 $\text{TiO}_2$  e 25 $\text{Bi}_2\text{O}_3$  referente a razão molar 1 e na seqüência uma pequena queda no valor para a composição 30 $\text{TiO}_2$  e 20 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , que implica na razão 1,5, mesmo assim para este pico a energia variou entre 0,8 e 1,2 eV.

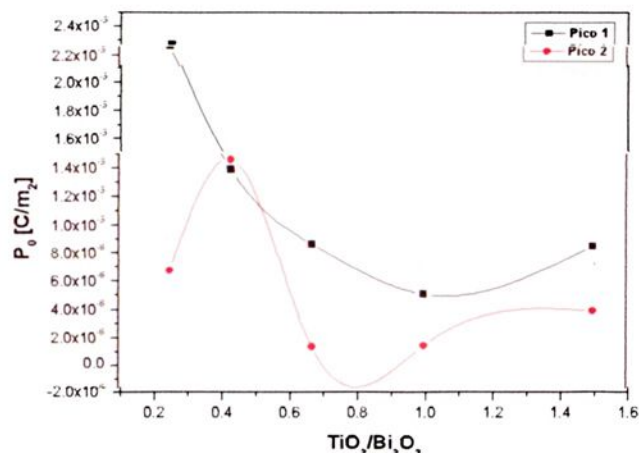
No caso do pico 2 a energia de ativação apresentou-se em aproximadamente 1,1 eV para a composição 10 $\text{TiO}_2/40\text{Bi}_2\text{O}_3$ , referente a razão 0,25 seguida de um decréscimo para a composição 15 $\text{TiO}_2/35\text{Bi}_2\text{O}_3$  que implica na razão molar 0,43 atingindo um mínimo em 0,8 eV, para as composições 20 e 25% de  $\text{TiO}_2$  e 30 e 25  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , referente a razão 0,67 e 1,00 respectivamente observa-se uma elevação da energia onde apresentou um máximo em aproximadamente 1,7 eV, na seqüência para a composição 30 $\text{TiO}_2/20\text{Bi}_2\text{O}_3$ , de razão molar 1,5 a energia apresentou novamente uma queda atingindo um valor próximo de 1,0 eV. Este resultado indica que com a mesma quantidade molar  $\text{TiO}_2$  e de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  a energia de ativação da despolarização é máxima para logo decrescer quando aumenta o  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 4.1.7.7** – Gráfico da energia de ativação versus a razão molar  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$  para amostras polarizadas em 155°C.

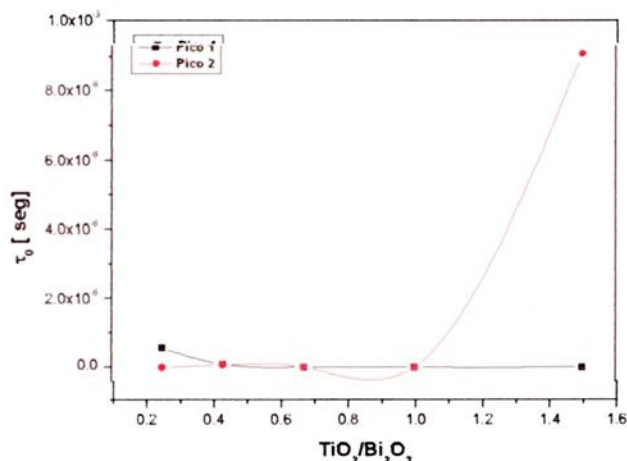
A polarização de saturação,  $P_0$ , versus razão molar de  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$  para amostras polarizadas em 155 °C. Este parâmetro é proporcional à carga total movimentada da curva de despolarização na faixa de temperaturas medidas. Na Figura 4.1.7.8 verifica-se que para esta polarização as cargas movimentadas são em

maior quantidade para a composição molar  $15\text{TiO}_2/35\text{Bi}_2\text{O}_3$  que implica na razão molar de 0,43 e menor para as razões  $20\text{TiO}_2/30\text{Bi}_2\text{O}_3$  e  $25\text{TiO}_2/25\text{Bi}_2\text{O}_3$ , referente as razões 0,67 e 1,00 respectivamente. Ficando evidente novamente que o aumento de  $\text{TiO}_2$  faz diminuir a quantidade de cargas polarizadas. Este resultado está indicando que as estruturas formadas estão mais fortemente ligadas.



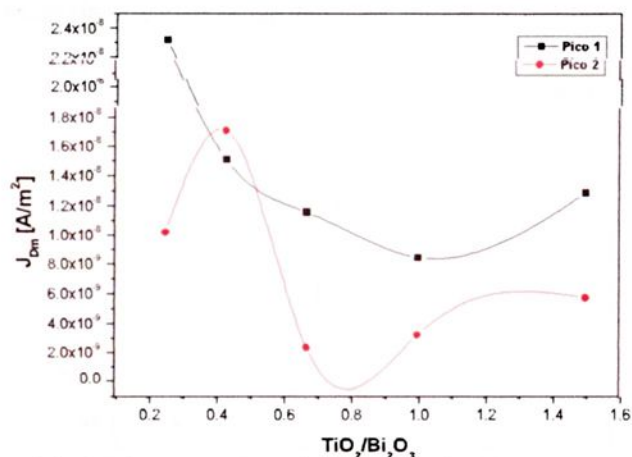
**Figura 4.1.7.8** – Polarização de saturação (carga polarizada) versus a razão molar  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$  para amostras polarizadas em  $155^\circ\text{C}$ .

O fator pré-exponencial do tempo de relaxação está relacionado com o tempo de relaxação das cargas polarizadas, esse parâmetro versus a razão molar  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$  para as amostras polarizadas em  $155^\circ\text{C}$ , são mostradas na Figura 4.1.7.9. Este valor é maior para a composição  $30\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$  referente a razão molar 1,50 do pico 1 sendo da ordem de microsegundos, os outros valores são menores da ordem de picosegundos. O tempo de relaxação para as razões inferiores a 1,50 são mais rápidos, indicando a influência do  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  nesta propriedade.



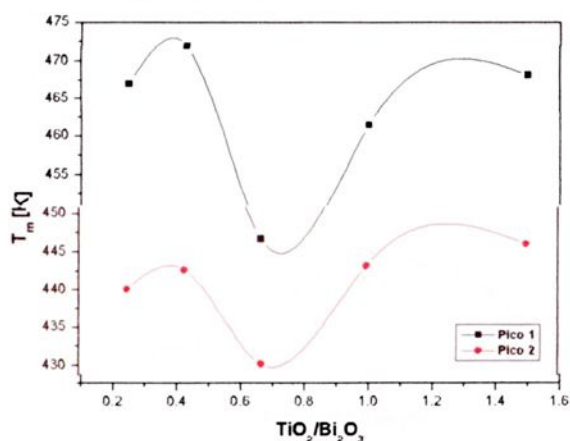
**Figura 4.1.7.9** – Fator pré-exponencial do tempo de relaxação versus a razão molar  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$  para amostras polarizadas em  $155^\circ\text{C}$ .

Na Figura 4.1.7.10, temos a densidade de corrente máxima do pico versus razão molar de  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$  para amostras polarizadas em  $155^\circ\text{C}$ . A densidade de corrente máxima diminui com o aumento da razão molar de  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$  ou com o aumento da variação molar de  $\text{TiO}_2$  para o pico 1. O comportamento para o pico 2 é variado conforme ilustra a Figura 4.1.7.10.



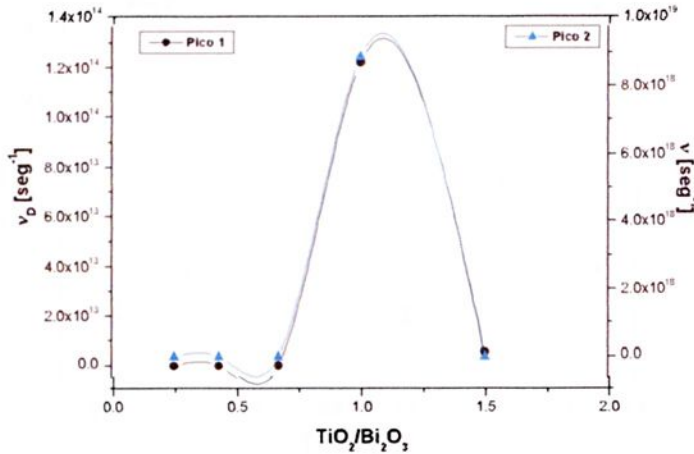
**Figura 4.1.7.10** – Densidade de corrente máxima do pico versus a razão molar  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$  da para amostras polarizadas em  $155^\circ\text{C}$ .

A temperatura máxima do pico versus razão molar de  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$  para amostras polarizadas em  $155^\circ\text{C}$  segue um comportamento não linear e estão ilustradas na Figura 4.1.7.11, observa-se que o comportamento dos valores obtidos para o pico 1 e 2 seguem uma tendência semelhante, ocorrendo um aumento em  $15\text{TiO}_2/35\text{Bi}_2\text{O}_3$ , referente a razão molar 0,43, seguida de uma queda para  $20\text{TiO}_2/30\text{Bi}_2\text{O}_3$ , que implica na razão molar 0,67 e voltando a elevar novamente para as demais razões molares.



**Figura 4.1.7.11** – Temperatura de máxima do pico versus a razão molar  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$  para amostras polarizadas em  $155^\circ\text{C}$ .

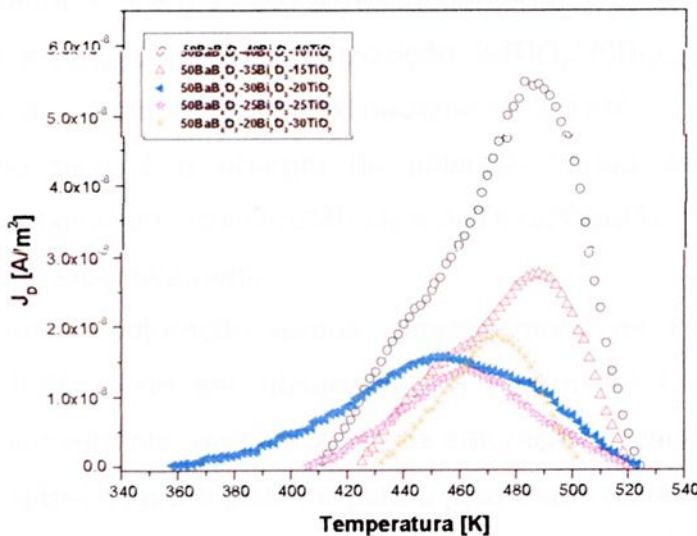
A frequência de escape está relacionada com a facilidade ou não das cargas relaxar ou escapar da posição após a polarização, este parâmetro versus a razão molar de  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ , para amostras polarizadas em  $155^\circ\text{C}$  estão representados na Figura 4.1.7.12, neste caso observamos que a frequência tem um considerável aumento para a composição  $25\text{TiO}_2/25\text{Bi}_2\text{O}_3$  referente a razão molar 1,00, sendo menores acima e abaixo desta composição.



**Figura 4.1.7.12** – Frequência de escape versus a razão molar  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$  para amostras polarizadas em  $155^\circ\text{C}$ .

#### Polarização em $T=180^\circ\text{C}$ com 500V

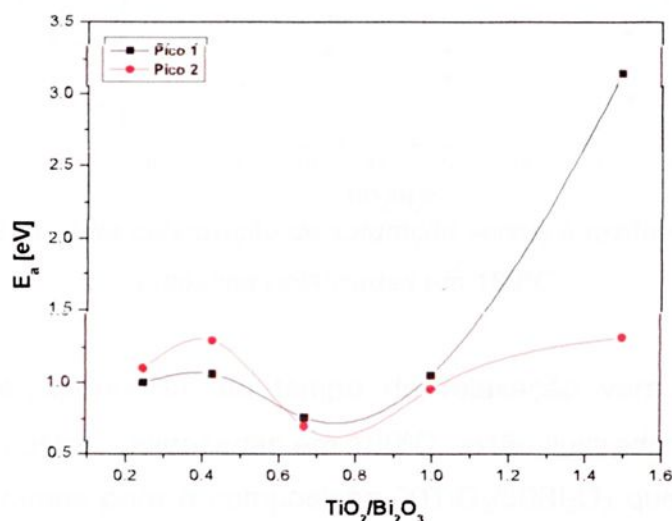
A Figura 4.1.7.13 representa as curvas de corrente de despolarização termicamente estimulada para todas as composições polarizadas em  $180^\circ\text{C}$ .



**Figura 4.1.7.13** – Medida de TSDC para todas as composições e fixando a temperatura de polarização em  $180^\circ\text{C}$ .

Observamos que o comportamento das curvas é semelhante ao descrito anteriormente para as amostras polarizadas em 155°C.

Na Figura 4.1.7.14 verificamos o comportamento da energia de ativação versus a razão molar de  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$  para os dois picos, pois as curvas anteriores também foram ajustadas com dois picos.

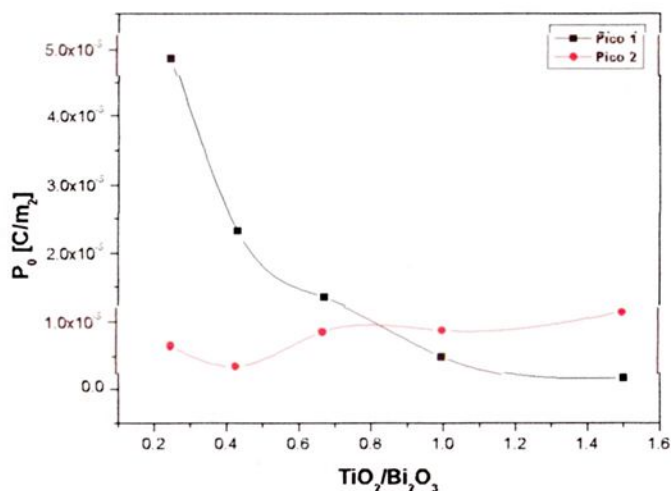


**Figura 4.1.7.14** – Gráfico da energia de ativação versus a razão molar  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$  para amostras polarizadas em 180°C.

Para o pico 1 a energia de ativação aumenta e diminui discretamente para as composições 10, 15, 20 e 25 mol% de  $\text{TiO}_2$  e 40, 35, 30 e 25 mol% de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , referente as razões molares 0,25; 0,43; 0,67 e 1,00 respectivamente, para estes casos a energia variou entre 0,95 até aproximadamente 1,1 eV, porém ocorrendo uma considerável elevação para a composição  $30\text{TiO}_2/20\text{Bi}_2\text{O}_3$  que possui uma razão de 1,5, onde a energia atingiu aproximadamente 3,0 eV.

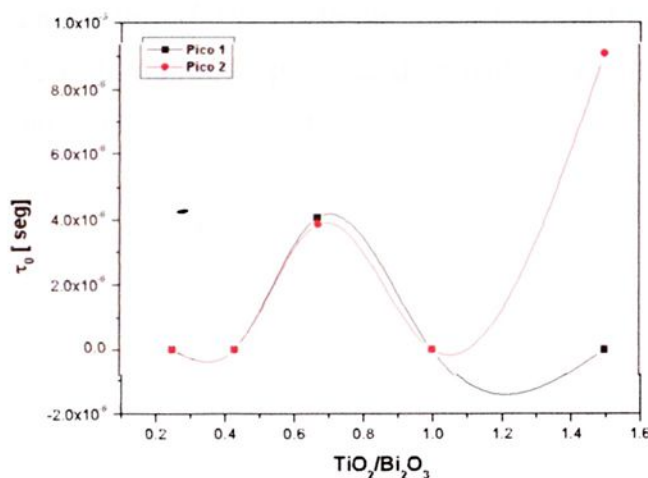
No caso do pico 2 a energia de ativação variou entre 1 e 1,2 eV, apresentando um máximo em  $15\text{TiO}_2/35\text{Bi}_2\text{O}_3$  e  $30\text{TiO}_2/20\text{Bi}_2\text{O}_3$ , referente as razões molares 0,43 e 1,50 respectivamente.

A polarização de saturação versus variação molar de  $\text{TiO}_2$  para amostras polarizadas em 180°C pode ser observada na Figura 4.1.7.15. Neste caso o comportamento é semelhante, a polarização de saturação decai com o aumento da razão molar de  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$  para o pico 1 e para o pico 2 que corresponde a relaxação em baixa temperatura ocorre um discreto aumento com o aumento da razão.



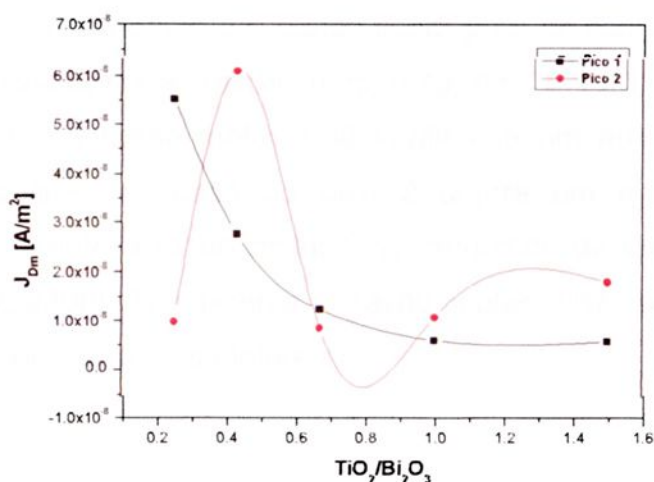
**Figura 4.1.7.15** – Gráfico da polarização de saturação versus a razão molar  $TiO_2/Bi_2O_3$  para amostras polarizadas em  $180^\circ C$ .

O fator pré-exponencial do tempo de relaxação versus razão molar de  $TiO_2/Bi_2O_3$  para amostras polarizadas em  $180^\circ C$ , estão ilustrados na figura 4.1.7.16, neste caso observamos para a composição  $20TiO_2/30Bi_2O_3$  que possui uma razão molar 0,67 o fator pré-exponencial do tempo de relaxação apresenta um máximo com relação as demais razões.



**Figura 4.1.7.16** – Gráfico do fator pré-exponencial do tempo de relaxação versus a razão molar  $TiO_2/Bi_2O_3$  para amostras polarizadas em  $180^\circ C$ .

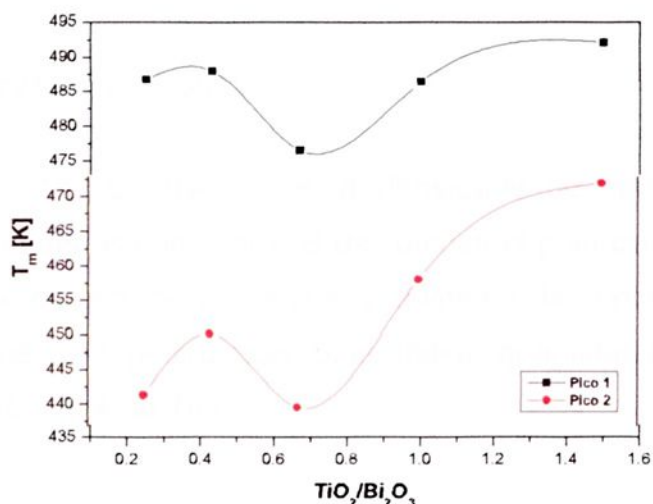
A densidade de corrente máxima do pico versus razão molar de  $TiO_2/Bi_2O_3$  para amostras polarizadas em  $180^\circ C$  podem ser observadas na Figura 4.1.7.17.



**Figura 4.1.7.17** – Gráfico da densidade de corrente máxima do pico versus a razão molar  $TiO_2/Bi_2O_3$  para amostras polarizadas em  $180^\circ C$ .

Neste caso observamos que para o pico 1 a densidade de corrente decai de acordo com o aumento da razão molar  $TiO_2/Bi_2O_3$ . Para o pico 2 observa-se um máximo para a composição  $15TiO_2/35Bi_2O_3$ , referente a razão 0,43 seguida de um decaimento para  $20TiO_2/30Bi_2O_3$ , voltando a elevar para as demais razões molares.

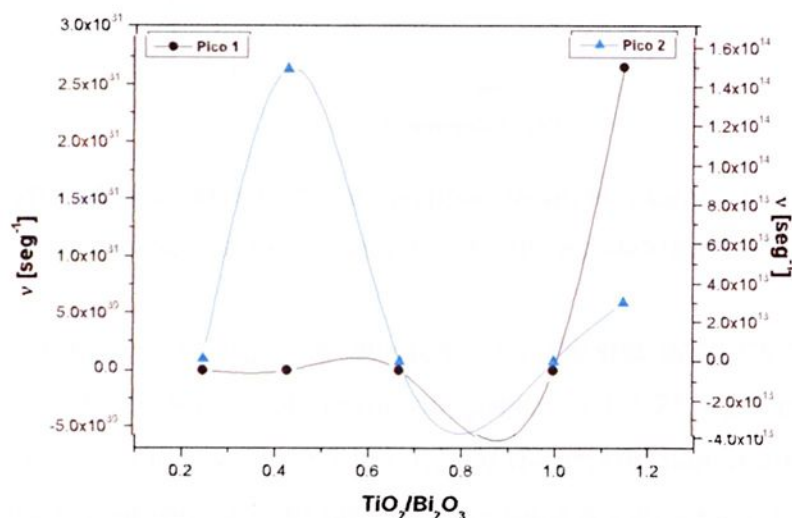
A temperatura máxima do pico versus variação da razão molar  $TiO_2/Bi_2O_3$  para amostras polarizadas em  $180^\circ C$  pode ser verificada na Figura 4.1.7.18. Neste caso o comportamento é semelhante para os dois picos, ocorrendo um mínimo em  $20TiO_2/30Bi_2O_3$ , correspondente a razão 0,67.



**Figura 4.1.7.18** – Temperatura máxima do pico versus a razão molar  $TiO_2/Bi_2O_3$  para amostras polarizadas em  $180^\circ C$ .

A frequência de escape versus razão molar de  $TiO_2/Bi_2O_3$  para amostras polarizadas em  $180^\circ C$ , pode ser observada na Figura 4.1.7.19. Para o pico 1,

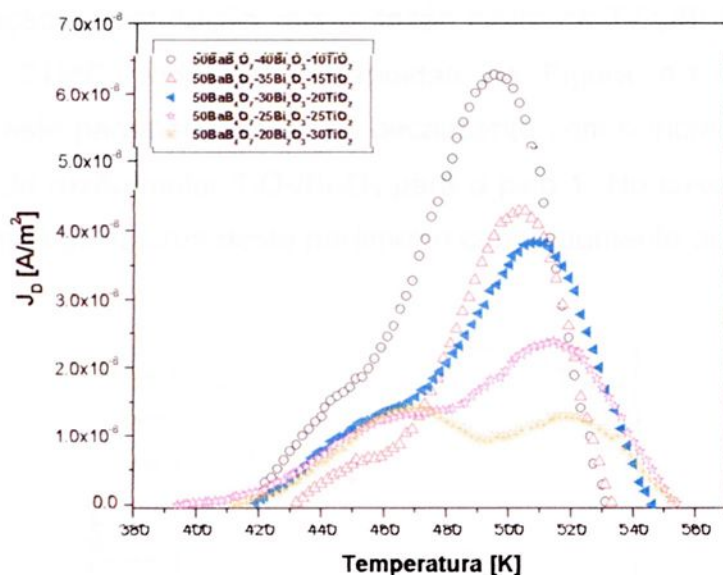
verificamos que o comportamento é quase linear para as composições 10, 15, 20 e 25 mol% de  $\text{TiO}_2$  referentes as razões 0,25; 0,43; 0,67 e 1,00, e para a composição  $30\text{TiO}_2$  que implica na razão molar 1,50 verifica-se um aumento significativo da frequência de escape. No caso do pico 2 ocorre um máximo para a razão  $15\text{TiO}_2/35\text{Bi}_2\text{O}_3$  referente a razão molar 0,43, seguindo de um decaimento para a composição  $20\text{TiO}_2/30\text{Bi}_2\text{O}_3$  referente a razão molar 0,67, seguindo de um leve aumento para as demais razões molares.



**Figura 4.1.7.19** – Frequência de escape versus a razão molar para amostras polarizadas em  $180^\circ\text{C}$ .

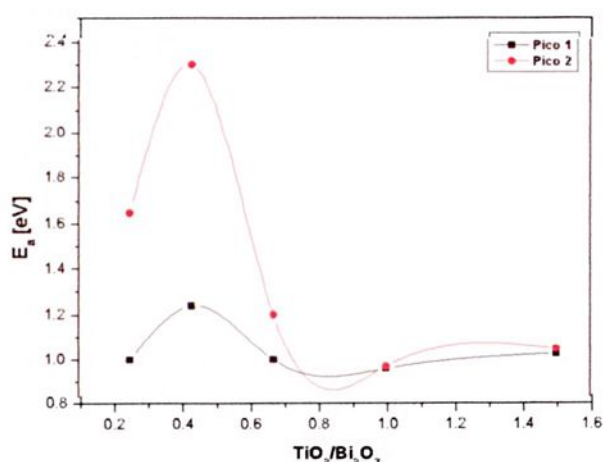
#### Polarização em $T=215^\circ\text{C}$ com 500V.

Na Figura 4.1.7.20 observamos a densidade de corrente em função da temperatura para todas as composições das amostras polarizadas em  $215^\circ\text{C}$ , neste caso a intensidade do pico aumenta com o aumento da concentração de bismuto, podendo dizer que são polarizadas uma maior quantidade de cargas para a concentração de 10 mol% de  $\text{TiO}_2$ .



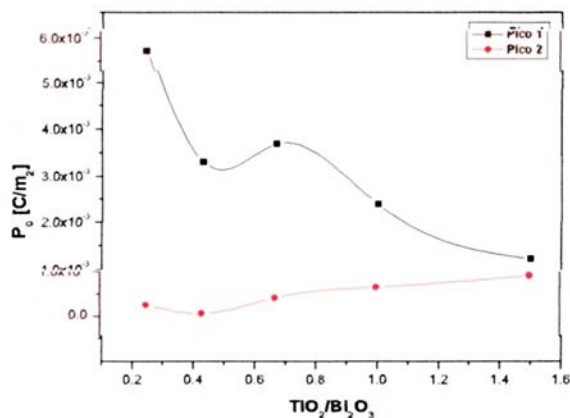
**Figura 4.1.7.20** – Medida de corrente de despolarização termicamente estimulada para todas as composições, fixando a temperatura de polarização em 215°C.

Para o parâmetro energia de ativação encontrada para os picos 1 e 2 de acordo com o ajuste podemos observar no gráfico 4.1.7.21, que para o pico 1 a energia é distribuída no intervalo de 1 até 1,2 eV de acordo com a variação da razão molar de  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ , apresentando um máximo para a composição  $15\text{TiO}_2/35\text{Bi}_2\text{O}_3$  referente a razão molar 0,43. Para o pico 2 a energia varia entre 1 e 2,2 eV, podemos observar um máximo na mesma razão molar, e para as concentrações de  $25\text{TiO}_2/25\text{Bi}_2\text{O}_3$  e  $30\text{TiO}_2/20\text{Bi}_2\text{O}_3$  correspondente as razões molares 1 e 1,50, permanecem aproximadas ao pico 1 com valores próximos de 1 eV.



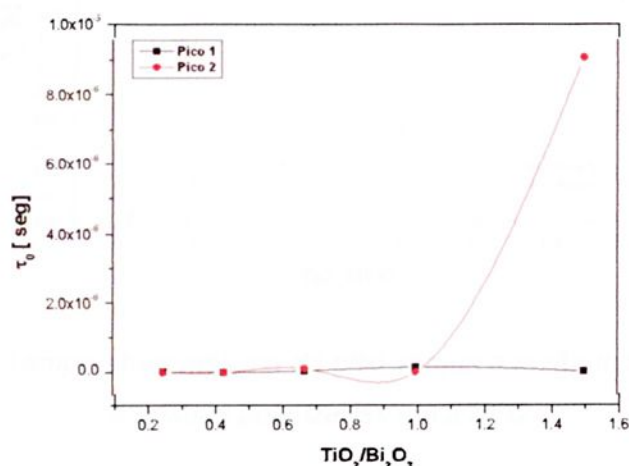
**Figura 4.1.7.21** – Gráfico da energia de ativação versus a razão molar  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$  para amostras polarizadas em 215°C.

A polarização de saturação versus razão molar de  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$  para amostras polarizadas em  $215^\circ\text{C}$  pode ser observadas na Figura 4.1.7.22, neste caso verificamos que este parâmetro tende ao decaimento com o incremento de  $\text{TiO}_2$  ou com o aumento da razão molar  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$  para o pico 1. No caso do pico 2 ocorre um leve acréscimo nos valores deste parâmetro com o aumento da concentração de  $\text{TiO}_2$ .



**Figura 4.1.7.22** – Polarização de saturação versus a razão molar  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$  para amostras polarizadas em  $215^\circ\text{C}$ .

O fator pré-exponencial do tempo de relaxação versus razão molar de  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$  para amostras polarizadas com  $215^\circ\text{C}$  podem ser observados na Figura 4.1.7.23. As curvas revelam que para o pico 1 ocorre um máximo para a composição  $25\text{TiO}_2/25\text{Bi}_2\text{O}_3$  referente a razão molar 1, no caso do pico 2 o máximo é para composição  $20\text{TiO}_2/30\text{Bi}_2\text{O}_3$  que implica na razão molar 0,67.



**Figura 4.1.7.23** – Fator pré-exponencial do tempo de relaxação versus a razão molar  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$  para amostras polarizadas em  $215^\circ\text{C}$ .

A densidade de corrente máxima versus razão molar de  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$  para amostras polarizadas em  $215^\circ\text{C}$  está ilustrada na Figura 4.1.7.24, para este parâmetro observa-se o decaimento com o aumento da variação molar de  $\text{TiO}_2$  ou da razão molar  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$  para o pico 1, no caso o pico 2, verifica-se um leve aumento da densidade com o aumento da concentração de  $\text{TiO}_2$ .

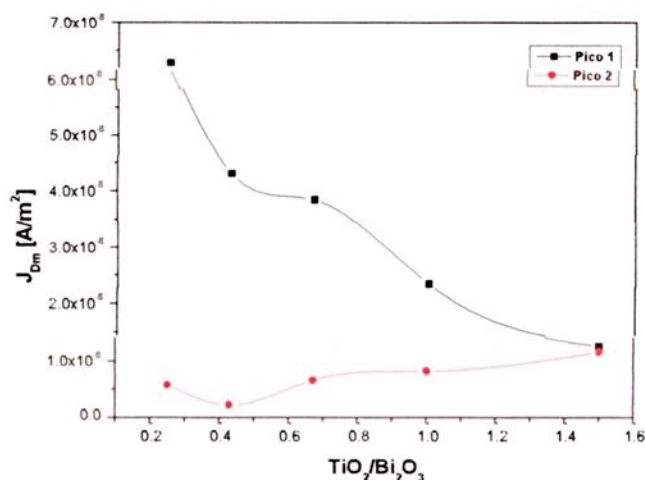


Figura 4.1.7.24 – Densidade de corrente máxima do pico versus a razão molar  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$  para amostras polarizadas em  $215^\circ\text{C}$ .

A temperatura máxima de pico versus variação da razão molar  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$  para amostras polarizadas em  $215^\circ\text{C}$  está representada na Figura 4.1.7.25.

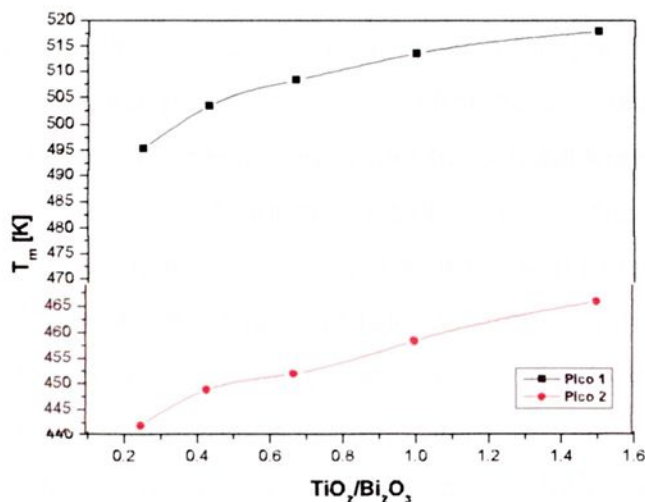


Figura 4.1.7.25 – Temperatura máxima do pico versus a razão molar  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$  para amostras polarizadas em  $215^\circ\text{C}$ .

Neste caso observamos que tanto para o pico 1 como para o pico 2, ocorre um aumento quase que linear com o aumento da razão molar  $\text{TiO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ .

Na Figura 4.1.7.26, temos o comportamento da frequência de escape versus razão molar de  $TiO_2/Bi_2O_3$  para amostras polarizadas com  $215^\circ C$ . para este parâmetro verifica-se um máximo na frequência para a composição  $15TiO_2/35Bi_2O_3$ , referente a razão 0,43 tanto para o pico 1 quanto para o pico 2.

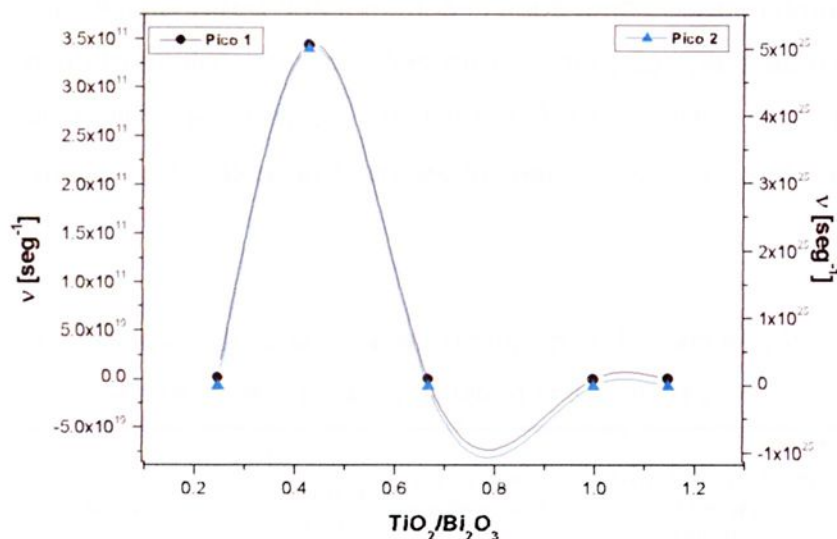


Figura 4.1.7.26 – Frequência de escape versus razão molar  $TiO_2/Bi_2O_3$  para amostras polarizadas em  $215^\circ C$ .

## 4.2 – Amostras com tratamento térmico.

Nesta seção discutiremos as medidas realizadas para os diferentes vidros tratados termicamente para processos de nucleação e cristalização. Devemos ressaltar que durante o procedimento experimental constatamos grandes diferenças no comportamento dos vidros. A idéia do trabalho no início era submeter aos tratamentos térmicos para nuclear e cristalizar mantendo a transparência dos vidros. Porém não foi possível realizar devido ao fato de que os vidros das composições estudadas apresentaram-se com temperaturas de amolecimento próximos da transição vítrea, conforme discutiremos posteriormente.

Após o tratamento térmico os vidros foram submetidos a medidas de difratometria de raios-x, Uv-visível e infravermelho com o objetivo de identificar as mudanças estruturais ou fases cristalinas ocorridas a partir do tratamento térmico.

#### 4.2.1 – Tratamento térmico em função da composição, temperatura e tempo.

A nucleação para a cristalização dos vidros pode ocorrer em temperaturas próximas ou acima da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ). A escolha da temperatura de tratamento térmico para todos os vidros foi de aproximadamente  $50^\circ\text{C}$  acima da transição vítrea dos mesmos. Todos amoleceram levando a deformar as amostras, ficando muitas composições não apropriadas para as medidas de Uv-visível e infravermelho de lâminas. A Tabela 4.2.1.1 ilustra as temperaturas de tratamentos térmicos e tempos de tratamento realizados nas amostras de todas as composições.

**Tabela 4.2.1.1.** Temperaturas de tratamento térmico (T.T.T) em função do tempo de tratamento térmico para as diferentes composições.

Vidro	T. T. Vítrea ( $T_g$ ) ( $^\circ\text{C}$ )	T.T. T. de nucleação ( $^\circ\text{C}$ )	Tempo de tratamento Térmico (minutos)
0,25BBBiT	464	520	15, 30, 60, 90, 120
0,43BBBiT	484	550	15, 30, 60, 90, 120
0,67BBBiT	499	500	720, 1400, 2120, 2840
		550	15, 30, 60, 90, 120
1,00BBBiT	510	560	15, 30, 60, 90, 120
1,50BBBiT	532	580	15, 30, 60, 90, 120

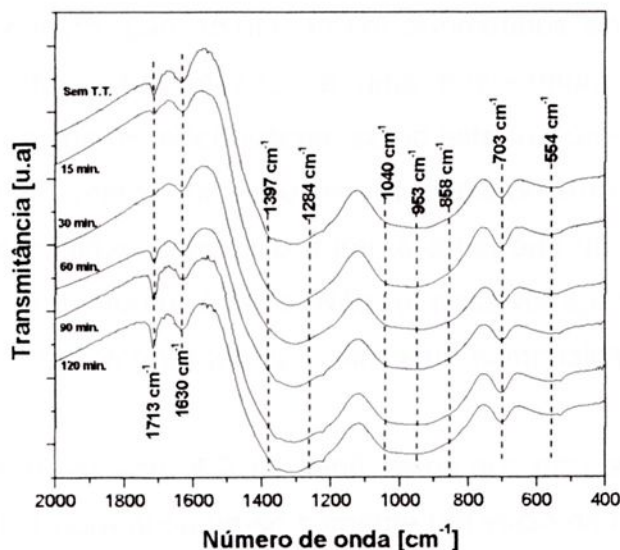
Com exceção do vidro com 0,67BBBiT que foi tratado no valor de  $T_g \approx 500^\circ\text{C}$ . Na seqüência apresentaremos as medidas realizadas nas amostras submetidas à nucleação e cristalização.

#### 4.2.2 - Tratamento térmico para o vidro da composição 50( $\text{B}_2\text{O}_3$ -BaO)- 40 $\text{Bi}_2\text{O}_3$ - 10 $\text{TiO}_2$ .

Este vidro foi submetido ao tratamento térmico a uma temperatura de  $520^\circ\text{C}$  durante 15, 30, 60, 90 e 120 minutos, para todos os tempos de tratamento térmico os vidros apresentaram-se amolecidos. Preparamos amostras em forma de partículas para a realização das medidas de espectroscopia no infravermelho e raios - x.

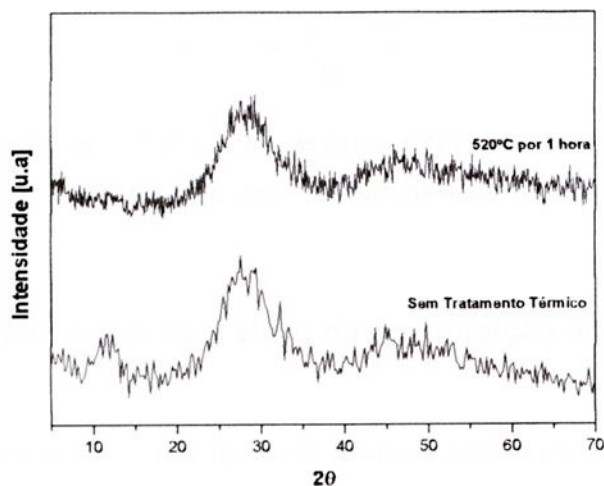
Na Figura 4.2.2.1 estão os espectros de transmitância no infravermelho para as amostras tratadas e aquela natural. Quando comparadas às amostras tratadas com aquelas sem tratar observamos poucas modificações das bandas de absorção

das medidas do infravermelho. O fato é que as bandas principais dos vidros são muito alargadas, portanto, as possíveis mudanças não são visualizadas.



**Figura 4.2.2.1** – Espectro de transmitância no infravermelho para amostra da composição  $10\text{TiO}_2$  submetida a diferentes tempos de tratamento térmico.

Para esta composição foi possível realizar as medidas de difração de raios-x para a amostra submetida ao processo de tratamento térmico por um período de 1 hora a uma temperatura de  $520^\circ\text{C}$ . O espectro 4.2.2.2 ilustra o comportamento da amostra sem tratamento térmico e aquela submetida ao tratamento térmico, neste caso observa-se que não houve a formação de fases cristalinas durante este período de tratamento térmico, o vidro se manteve amorfo.



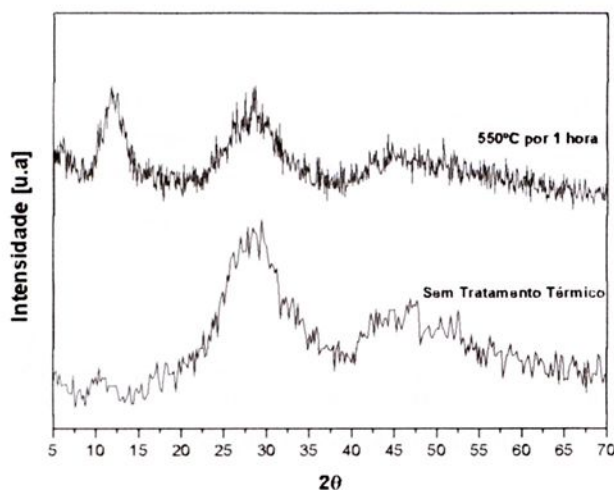
**Figura 4.2.2.2** – Espectro de difratometria de raios-x para amostra da composição  $10\text{TiO}_2$  submetida ao tratamento térmico durante 1 hora e da amostra natural.

#### 4.2.3 – Tratamento térmico para o vidro da composição $50(\text{B}_2\text{O}_3\text{-BaO}) - 35\text{Bi}_2\text{O}_3 - 15\text{TiO}_2$ .

Os vidros da composição  $15\text{TiO}_2$  foram submetidos ao tratamento térmico durante 15, 30, 60, 90 e 120 minutos a uma temperatura de  $550^\circ\text{C}$ , após o tratamento térmico as amostras encontraram-se no estado vidro-cerâmico.

Na Figura 4.2.3.1 temos os espectros de difratometria de raios-x para os vidros submetidos ao tratamento térmico durante o período de 1 hora e o espectro de uma amostra sem tratamento térmico. Não foi possível apresentar os espectros dos demais tempos de tratamento térmico para esta composição porque não foram realizadas as medidas.

De acordo com o espectro 4.2.3.1 verificamos que para a amostra submetida ao tratamento durante 1 hora observa-se somente um início da cristalização do vidro verificando a formação de alguns picos distribuídos nos halos. Desta forma podemos dizer que o tratamento térmico induziu a nucleação de fases cristalinas.



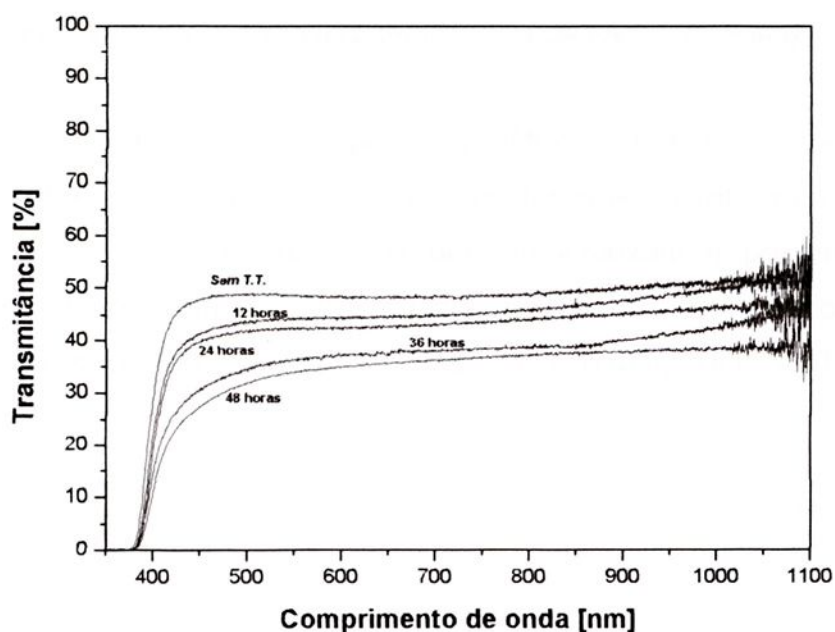
**Figura 4.2.3.1** – Espectro de difratometria de raios-x para amostra da composição  $15\text{TiO}_2$  submetida ao tratamento térmico por um período de 1 hora à  $550^\circ\text{C}$ .

#### 4.2.4 – Tratamento térmico para o vidro da composição $50(\text{B}_2\text{O}_3\text{-BaO}) - 30\text{Bi}_2\text{O}_3 - 20\text{TiO}_2$ .

Para esta composição, submetemos a amostra a dois tratamentos térmicos: A amostra foi tratada termicamente na temperatura de transição vítrea, ou seja, a uma temperatura de  $500^\circ\text{C}$  durante os períodos de 720, 1400, 2120 e 2840 minutos, após

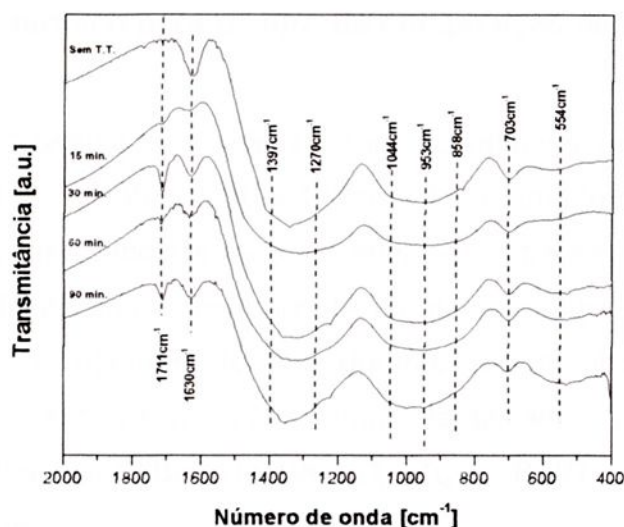
o tratamento as amostras na forma de lâmina apresentaram uma alteração em sua cor.

Na Figura 4.2.4.1 observamos o comportamento da transmitância do uv-visível para estas amostras, através destas medidas verificamos que os vidros sofreram apenas ligeiras modificações na borda de absorção, mas é observada a diminuição da transparência destes vidros conforme o aumento do tempo de tratamento térmico. A mudança de cor nos vidros indica a formação de estruturas com cargas livres e ou devido à separação de fases iniciada, ou seja, ocorreu uma variação estrutural no vidro. Isto indica que ocorreu uma lenta nucleação de fases para este tipo de tratamento térmico.



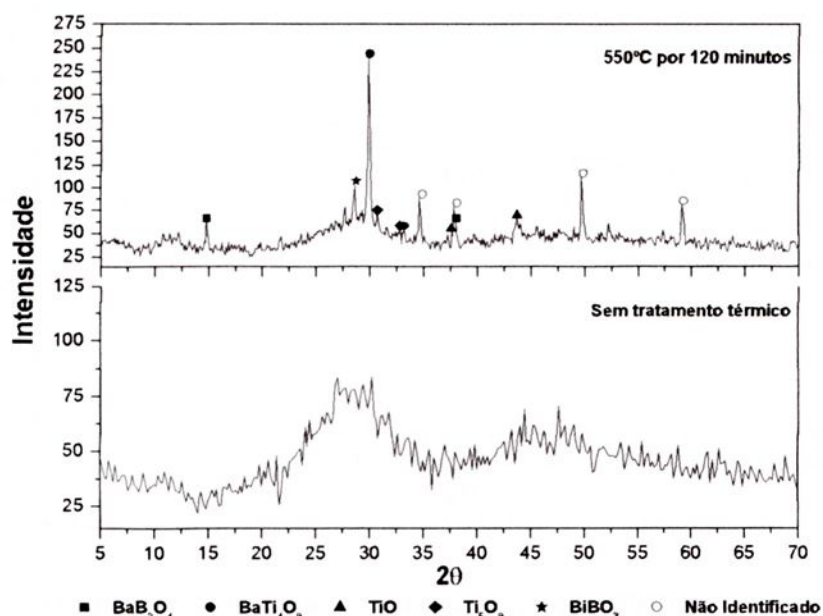
**Figura 4.2.4.1** – Transmitância no uv-visível para amostra da composição  $20\text{TiO}_2$  submetida ao tratamento térmico em uma temperatura de  $500^\circ\text{C}$  durante diferentes tempos.

Por sua vez os vidros tratados em  $550^\circ\text{C}$ , apresentaram no espectro de transmitância no infravermelho apenas o estreitamento das bandas entre  $1600\text{ cm}^{-1}$  e  $1100\text{ cm}^{-1}$ , indicando o aumento da cristalização do vidro com 90 minutos de tratamento térmico. Também é observada uma melhor definição da banda em  $548\text{ cm}^{-1}$  a partir dos 30 minutos de tratamento térmico como se analisa na Figura 4.2.4.2.



**Figura 4.2.4.2** – Transmitância no infravermelho para amostra da composição  $20\text{TiO}_2$  submetida ao tratamento térmico em uma temperatura de  $550^\circ\text{C}$  durante diferentes tempos.

Na Figura 4.2.4.3 temos o espectro de difratometria de raios-x de amostras submetidas ao tratamento térmico por 120 minutos à temperatura de  $550^\circ\text{C}$ , neste caso observa-se a presença de picos que caracterizam a presença de fases cristalinas no material. Pela análise dos picos de difração identificamos a formação de algumas fases cristalinas, como:  $\text{BaB}_2\text{O}_4$ ,  $\text{BaTi}_4\text{O}_8$ ,  $\text{TiO}$ ,  $\text{Ti}_6\text{O}_8$ ,  $\text{BiBO}_3$ , ver Tabela 4.2.6.1.

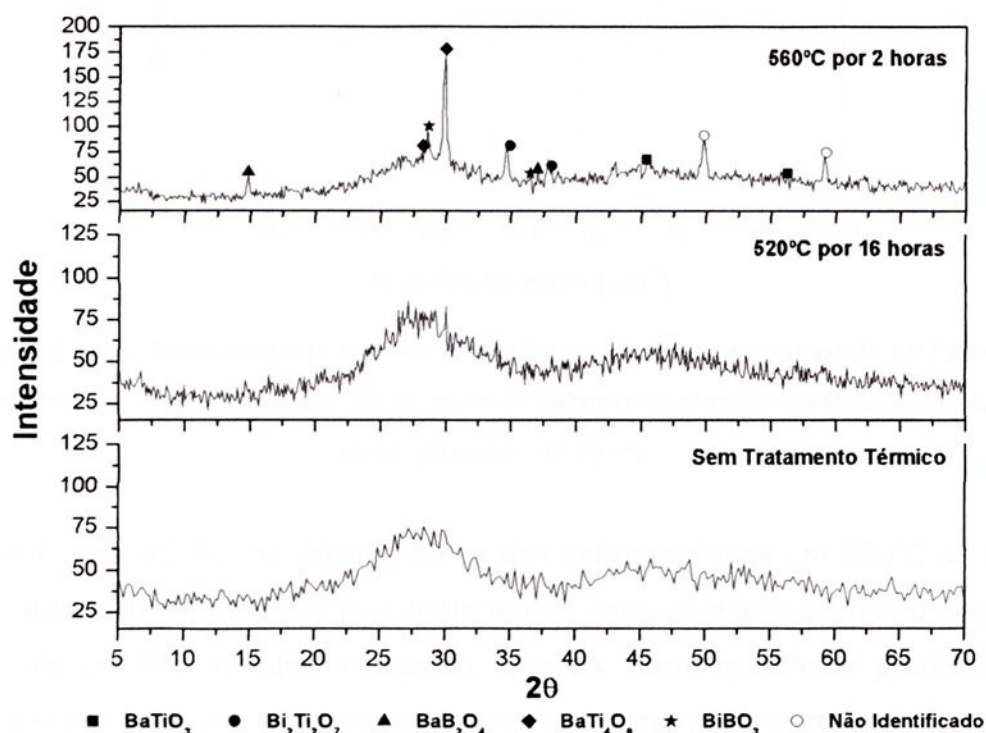


**Figura 4.2.4.3** – Difratometria de raios-x para a composição  $20\text{TiO}_2$  da amostra submetida ao tratamento térmico em uma temperatura de  $550^\circ\text{C}$  durante 120 minutos e da amostra sem tratamento térmico.

#### 4.2.5 – Tratamento térmico para o vidro da composição $50(\text{B}_2\text{O}_3\text{-BaO}) - 25\text{Bi}_2\text{O}_3 - 25\text{TiO}_2$ .

Para esta composição os vidros foram submetidos ao tratamento térmico durante os períodos de 15, 30, 60, 90 e 120 minutos a uma temperatura equivalente a  $560^\circ\text{C}$ , e também uma amostra foi submetida a um tratamento térmico a  $520^\circ\text{C}$  durante 16 horas. Realizamos medidas de difratometria de raios-x, onde para a amostra submetida ao tratamento térmico durante 120 minutos a  $560^\circ\text{C}$  ocorreu a formação de fases cristalinas as quais foram identificadas, neste caso podemos destacar as seguintes fases:  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{BaTi}_4\text{O}_8$ ,  $\text{Ti}_6\text{O}_8$ ,  $\text{BiBO}_3$  e algumas fases que não foram identificadas.

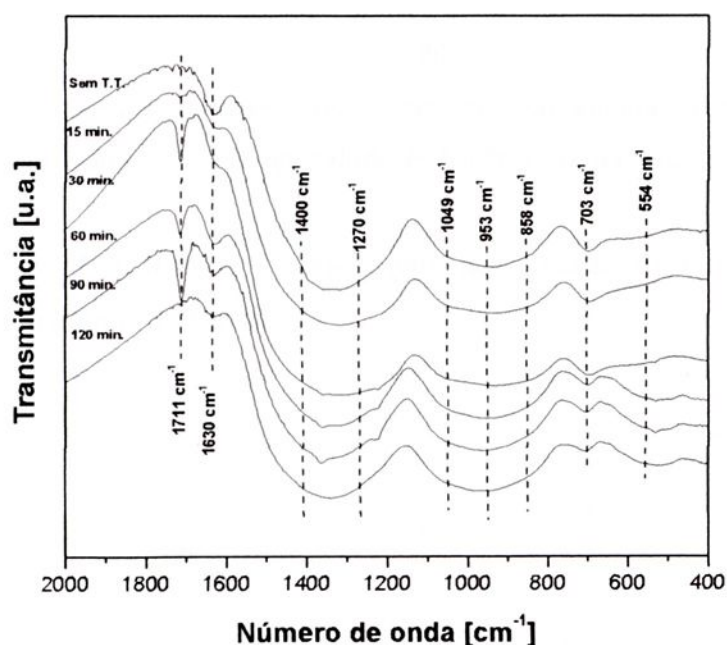
Observa-se também na Figura 4.2.5.1 que para a amostra submetida ao tratamento térmico por 16 horas não ocorreu a formação de fases cristalinas, pois não ocorreu alteração no espectro quando relacionado com o espectro da amostra sem tratamento térmico. Desta forma verificamos que o vidro nesta temperatura nucleia muito lentamente, precisando de um tempo maior para a cristalização.



**Figura 4.2.5.1** – Difratometria de raios-x para a composição  $25\text{TiO}_2$  da amostra submetida ao tratamento térmico em uma temperatura de  $560^\circ\text{C}$  durante 120 minutos e da amostra submetida ao tratamento térmico por 16 horas a  $520^\circ\text{C}$  e aquela sem tratamento térmico.

#### 4.2.6 – Tratamento térmico para o vidro da composição $50(\text{B}_2\text{O}_3\text{-BaO}) - 20\text{Bi}_2\text{O}_3 - 30\text{TiO}_2$ .

Neste caso o vidro foi submetido ao tratamento térmico a uma temperatura equivalente a  $580^\circ\text{C}$  durante 15, 30, 60, 90 e 120 minutos. Para esta composição a interpretação das bandas de infravermelho é semelhante as das outras composições. A diferença é o estreitamento das bandas na região entre  $1150\text{ cm}^{-1}$  e  $800\text{ cm}^{-1}$  com a variação do tempo de tratamento térmico. Também existe uma melhor definição das bandas em  $538\text{ cm}^{-1}$  a partir de 90 minutos de tratamento térmico, isso pode ser observado na Figura 4.2.6.1.



**Figura 4.2.6.1** – Transmitância no infravermelho para amostra submetida ao tratamento térmico em uma temperatura de  $580^\circ\text{C}$  durante diferentes tempos de tratamento térmico, como indicado na figura.

Na Figura 4.2.6.2 os difratogramas dos vidros tratados em  $580^\circ\text{C}$  se mantém amorfos até os 30 minutos e acima deste tempo começa o aparecimento de picos de difração até os 120 minutos indicando, que as fases cristalinas produzidas são observáveis por raios-x a partir deste tempo de tratamento térmico.

Na Figura 4.2.6.3 temos destacado os espectros de difração de raios-x das amostras submetidas ao tratamento térmico durante 60 minutos à temperatura de  $580^\circ\text{C}$ , nesse caso, podemos observar a presença de cinco fases como:  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{BiBO}_3$ ,  $\text{BaTi}_4\text{O}_9$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Ti}_8\text{O}_{15}$ .

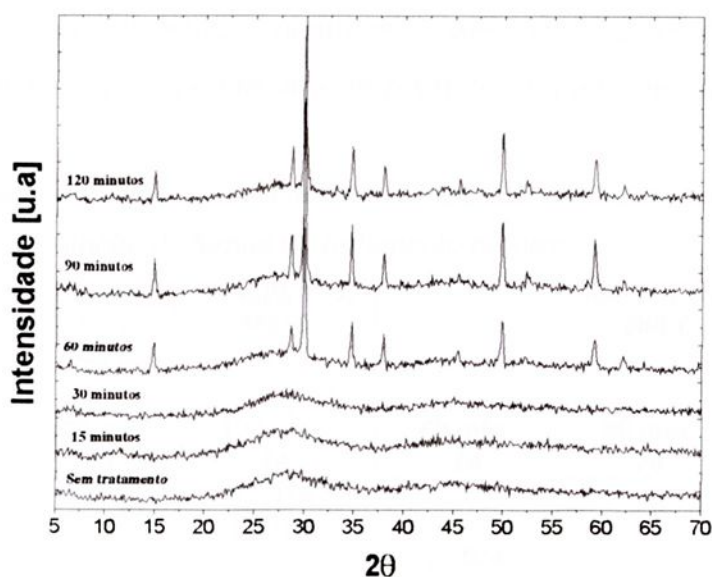


Figura 4.2.6.2 – Difratoograma de raios-x para amostras submetidas ao tratamento térmico em diferentes tempos a uma temperatura de 580°C para a composição  $30\text{TiO}_2$ .

Na Figura 4.2.6.3 temos a indexação dos picos de difração de raios-x observados com o tratamento térmico.

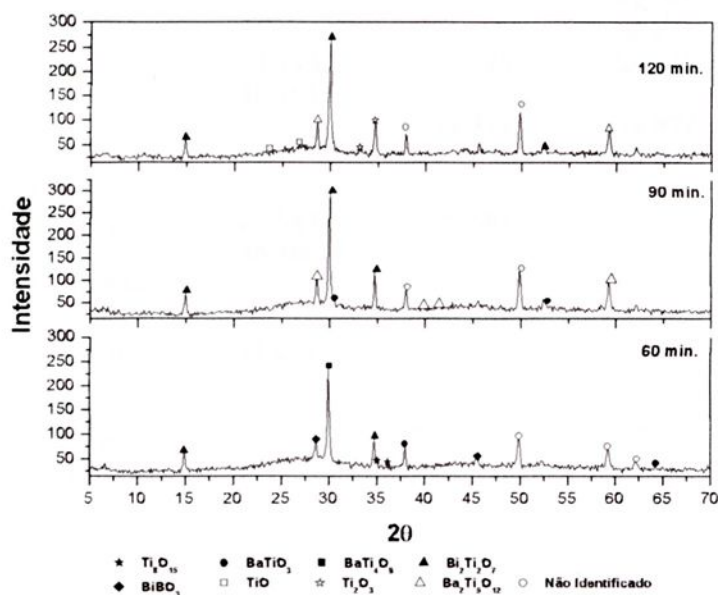


Figura 4.2.6.3 – Indexação dos picos de difratometria de raios-x para amostras submetidas ao tratamento térmico durante 60, 90 e 120 minutos a uma temperatura de 580°C para a composição  $30\text{TiO}_2$ .

Para o tratamento térmico, durante 90 minutos à 580°C, encontramos as fases  $\text{Ba}_2\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ . Na análise da indexação dos picos de difração, mostrado para o tempo de 120 minutos é observado a formação de vários tipos de

cristais entre os quais podemos destacar fases de compostos baseados principalmente em titanatos como: titanato de bismuto, titanato de bário e óxido de titânio.

**Tabela 4.2.6.1 – Fases cristalinas produzidas com T.T para as diferentes composições em função do tempo de tratamento térmico.**

FASE	JC-PDF	20mol% TiO <sub>2</sub> 550°C	25mol% TiO <sub>2</sub> 560°C	30mol% TiO <sub>2</sub> 580°C		
		120 min. 20	120 min. 20	60 min. 20	90 min. 20	120 min. 20
BaTiO <sub>3</sub>	5-626		45,378 56,300			
	24-126			37,934 64,179		30,485 52,553
BaTi <sub>4</sub> O <sub>9</sub>	34-70	29,874 33,155	28,341 29,874	29,874 49,590		
Ba <sub>2</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	17-661				28,681 39,655 42,845 59,221	28,681 59,221
Bi <sub>2</sub> Ti <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	32-118		34,743 38,101	34,743 14,877	34,743 14,877 29,961	14,877 29,961 52,455
BiBO <sub>3</sub>	27-320	28,587 43,694	28,587 36,496	28,587 45,547		
BaB <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	15-862	14,802 38,017	14,802 37,042			
TiO	9-240	37,604 43,716				23,707 26,832
Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	43-1033					33,065 34,757
Ti <sub>5</sub> O <sub>9</sub>	11-193	30,699 32,840				
Ti <sub>8</sub> O <sub>15</sub>	18-1404			34,995 36,086		

A Tabela 4.2.6.1 ilustra todas as fases cristalinas obtidas para as composições tratadas que apresentaram picos de cristalização.

#### 4.2.7 – Medidas de corrente de despolarização termicamente estimulada (TSDC) para o vidro com 10 mol% de $\text{TiO}_2$ .

Partindo do fato experimental que, as propriedades elétricas do material estão na categoria de propriedades físicas muito sensíveis as mudanças da estrutura, decidimos monitorar com a técnica de despolarização as possíveis mudanças nos vidros tratados termicamente.

Devido ao fato de que os vidros submetidos à cristalização ficaram amolecidos com as temperaturas de tratamento térmico propostas, decidimos realizar o tratamento térmico nas temperaturas em/ou muito próximas do valor da temperatura de transição vítrea. Desta forma garantimos que os vidros permaneceriam sem deformar e ao mesmo tempo mantendo a sua transparência. O problema apresentado foi realizar uma serie de testes para verificar quais seriam os melhores tempos de tratamento térmico que nos possibilitem mostrar as diferenças nas medidas. Devido às limitações de tempo e experimentais (falta de equipamentos para fazer rapidamente as medidas). Realizamos estas medidas unicamente para a composição  $50(\text{B}_2\text{O}_3\text{-BaO}) - 40\text{Bi}_2\text{O}_3 - 10\text{TiO}_2$ , onde as amostras foram submetidas ao tratamento térmico em  $200^\circ\text{C}$  abaixo de  $T_g$  durante um período de 72 horas e outro na temperatura próxima a  $T_g$ , em  $465^\circ\text{C}$  durante 25 horas.

De acordo com a medida de DSC, observamos para este vidro que o termograma diferencial se apresenta com eventos saindo da linha de base que atribuímos a mudanças estruturais antes de atingir a temperatura de transição vítrea que foi avaliada em  $T_g = 464^\circ\text{C}$ .

O tratamento térmico em  $200^\circ\text{C}$  foi escolhido devido ao fato de que a curva de DSC apresenta não muito claramente uma possível separação de fase com uma suposta  $T_g$  em  $137^\circ\text{C}$ . O tratamento térmico realizado em  $200^\circ\text{C}$  certamente pode induzir a modificação estrutural no caso de termos separação de fases. Ressaltamos que com estas temperaturas de tratamento térmico garantimos que os vidros se apresentem sem amolecer e mantendo a sua transparência.

Além do tratamento térmico os vidros desta composição foram submetidos à polarização com diferentes campos elétricos durante o período de uma hora, variando também a temperatura de polarização. Na Tabela 4.2.7.1 estão resumidos

os dados referentes ao tratamento térmico, a temperatura de polarização e as diferenças de potencial aplicada para os vidros desta composição.

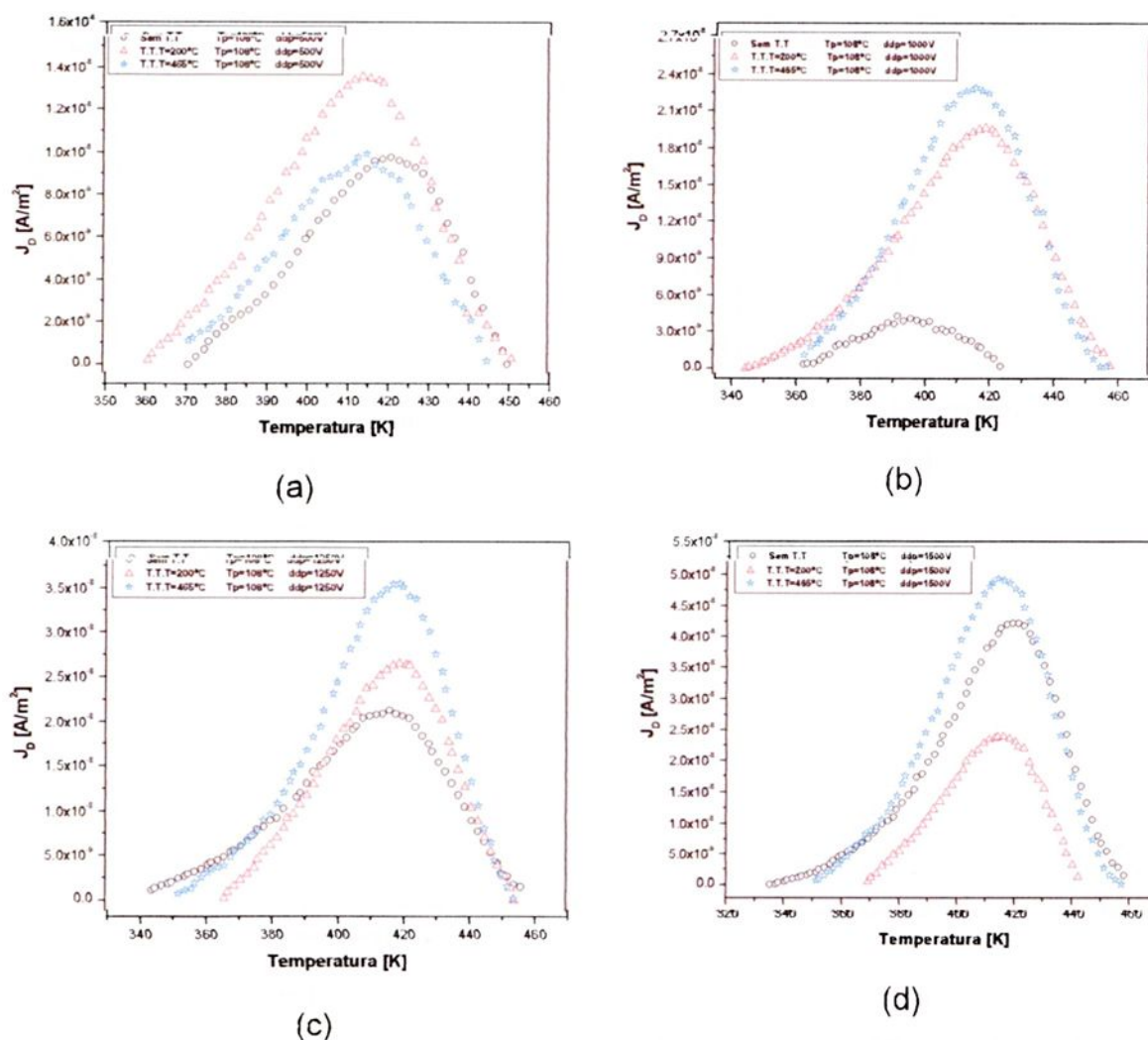
**Tabela 4.2.7.1** – Dados referentes ao tratamento térmico, ddp e temperatura de polarização.

Amostra 50BaB <sub>4</sub> O <sub>7</sub> -40Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -10TiO <sub>2</sub>	Tensão aplicada (Volts)	Temperatura de polarização T <sub>p</sub> (°C)
Sem tratamento térmico.	500	108; 155; 180 e 215.
	1000	108; 155; 180 e 215.
	1250	108; 155; 180 e 215.
	1500	108; 155; 180 e 215.
Submetida ao tratamento térmico durante 72 horas a temperatura de 200°C.	500	108; 155; 180 e 215.
	1000	108; 155; 180 e 215.
	1250	108; 155; 180 e 215.
	1500	108; 155; 180 e 215.
Submetida ao tratamento térmico durante 25 horas a temperatura de 465°C.	500	108; 155; 180 e 215.
	1000	108; 155; 180 e 215.
	1250	108; 155; 180 e 215.
	1500	108; 155; 180 e 215.

Assim a Figura 4.2.7.1 ilustra o comportamento das curvas de TSDC para as amostras polarizadas durante uma hora com uma temperatura de polarização equivalente a 108°C, na Figura 4.2.7.1 (a), temos o gráfico das medidas referente as amostras polarizadas com uma diferença de potencial de 500V, na (b) 1000V, em (c) 1250V e em (d) 1500V.

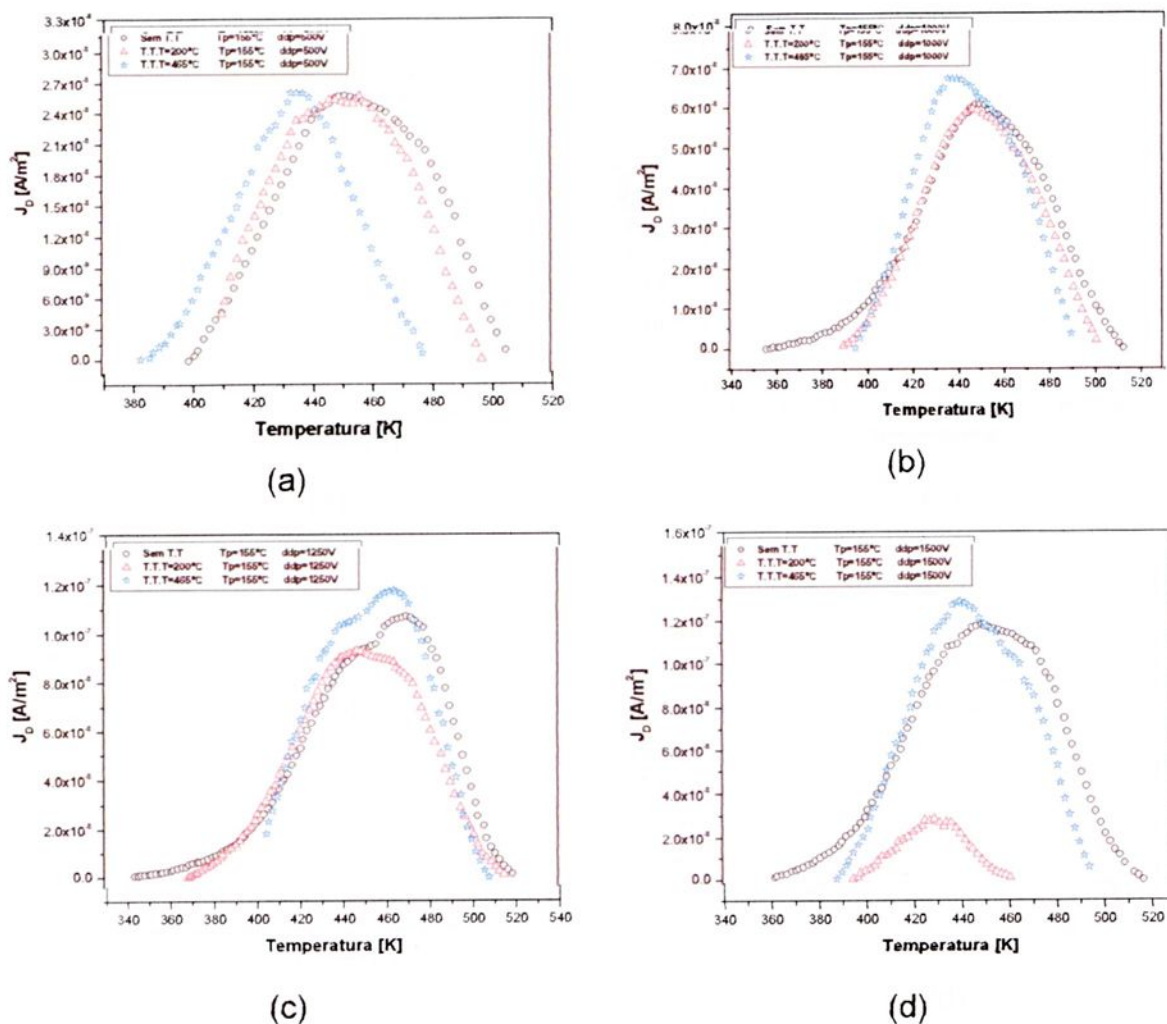
Para amostra polarizada em 500 V e que foi tratada termicamente a 200°C a intensidade máxima do pico é maior do que às amostras sem tratamento térmico e aquela submetida ao tratamento em uma temperatura de 465°C.

Observa-se que a intensidade do pico varia com a mudança do tratamento térmico e do campo aplicado. A curva que representa a intensidade da amostra submetida ao tratamento térmico em 200°C é mais intensa do que aquela que foi submetida ao tratamento térmico em 465°C, como mostrado da figura (a). No caso das figuras (b), (c) e (d) para a amostra submetida ao tratamento térmico em 465°C a intensidade e a largura das curvas são superiores, indicando que para esta amostra ocorreu a polarização de uma maior quantidade de cargas.



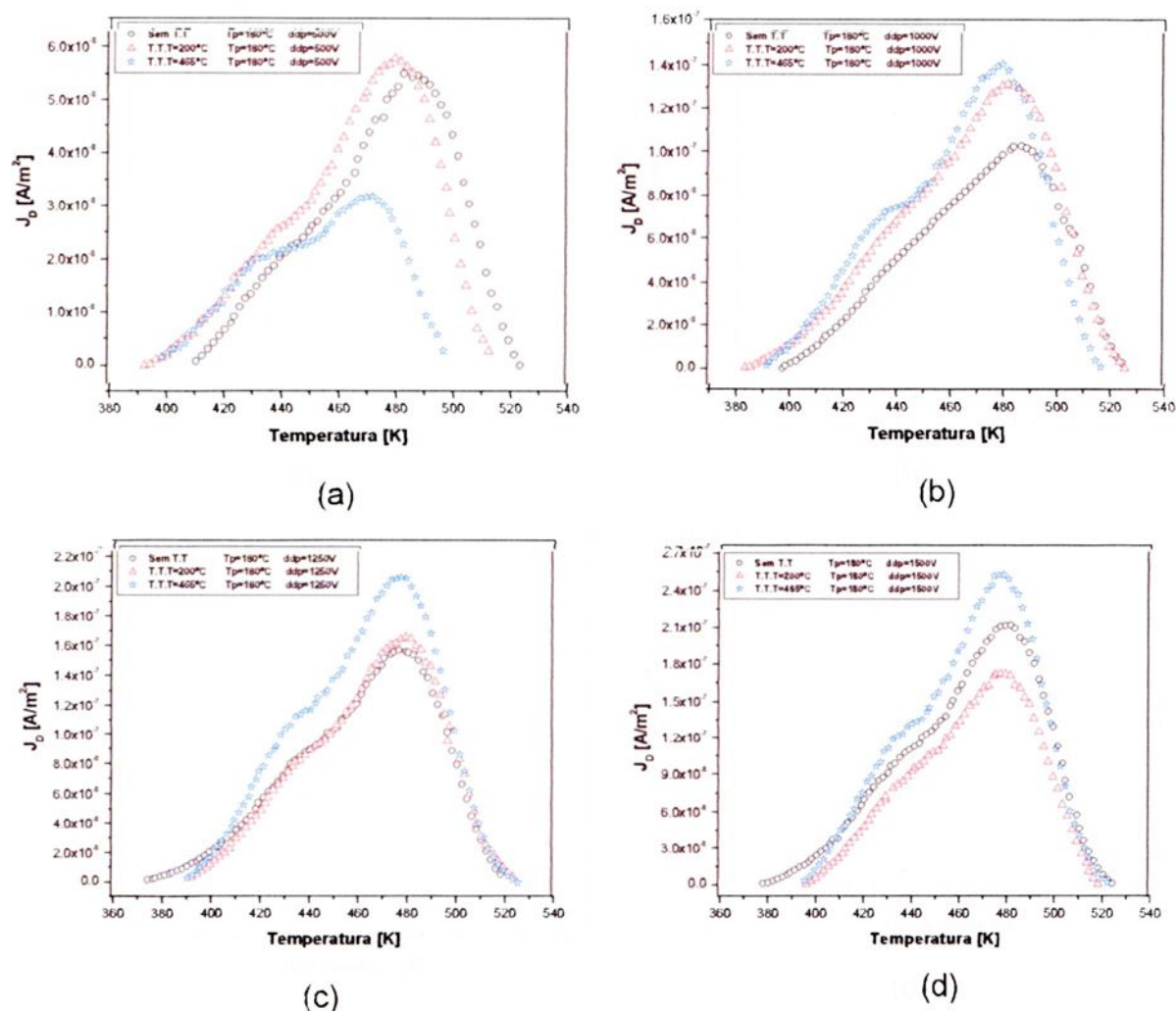
**Figura 4.2.7.1** – Curvas de TSDC de vidros da composição  $10\text{TiO}_2$ , submetida a polarização durante 1 hora a temperatura de polarização de  $108^\circ\text{C}$  e em diferentes tensões e tratamento térmico, (a)  $ddp=500\text{V}$ , (b)  $ddp=1000\text{V}$ , (c)  $ddp=1250\text{V}$  e (d)  $ddp=1500\text{V}$ .

Na Figura 4.2.7.2 observamos o comportamento da densidade de corrente termicamente estimulada versus à temperatura, para amostras polarizadas a  $155^\circ\text{C}$  durante uma hora. Na figura 4.2.7.2 (a), estão as curvas para amostras polarizadas com  $500\text{V}$ , em 4.2.7.2 (b) polarizadas com  $1000\text{V}$ , em (c) com  $1250\text{V}$  e (d) com  $1500\text{V}$ . Neste caso verificamos que para as amostras polarizadas com  $500$ ,  $1000$  e  $1500\text{V}$  ocorre uma pequena variação das curvas de despolarização. Porém, observa-se que para a amostra submetida ao tratamento térmico em  $465^\circ\text{C}$  a intensidade das curvas permanece superior do que as demais, onde provavelmente pode ter ocorrido uma maior polarização de cargas.



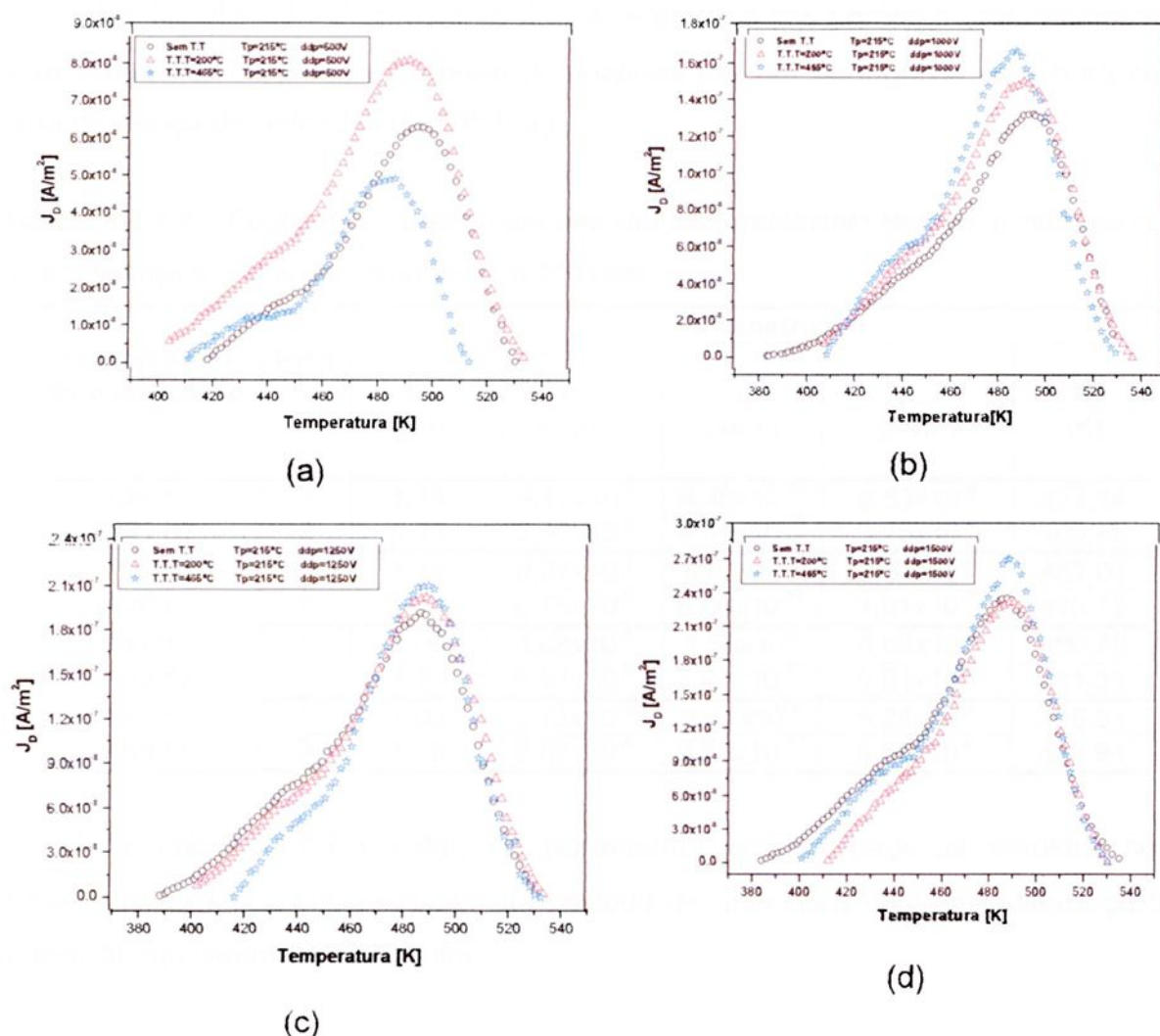
**Figura 4.2.7.2** – Curvas de TSDC de vidros da composição  $10\text{TiO}_2$ , submetida a polarização durante 1 hora a temperatura de polarização de  $155^\circ\text{C}$  e em diferentes tensões e tratamento térmico, (a)  $ddp=500\text{V}$ , (b)  $ddp=1000\text{V}$ , (c)  $ddp=1250\text{V}$  e (d)  $ddp=1500\text{V}$ .

Nas Figuras 4.2.7.3 (a), (b), (c) e (d), estão as curvas das medidas de TSDC realizadas nas amostras sujeitas à polarização em uma temperatura de  $180^\circ\text{C}$  com as diferenças de potencial de 500, 1000, 1250 e 1500V, respectivamente. Para as amostras polarizadas com 1000, 1250 e 1500V, observamos que nas amostras submetidas ao tratamento térmico em  $465^\circ\text{C}$ , provavelmente ocorreu um acúmulo de cargas superiores que nas demais amostras, com exceção daquela polarizada com 500V.



**Figura 4.2.7.3** – Curvas de TSDC de vidros da composição  $10\text{TiO}_2$ , submetida a polarização durante 1 hora a temperatura de polarização de  $180^\circ\text{C}$  e em diferentes tensões e tratamento térmico, (a)  $ddp=500\text{V}$ , (b)  $ddp=1000\text{V}$ , (c)  $ddp=1250\text{V}$  e (d)  $ddp=1500\text{V}$ .

Para as amostras submetidas à polarização em uma temperatura equivalente a  $215^\circ\text{C}$  as medidas estão representadas nas Figuras 4.2.7.4 (a) para amostra polarizada com  $500\text{V}$ , (b) com  $1000\text{V}$ , (c) com  $1250\text{V}$  e (d) com  $1500\text{V}$ . O comportamento das curvas para esta temperatura de polarização se assemelha àquela relatada anteriormente para  $180^\circ\text{C}$  no que diz respeito à amostra submetida ao tratamento térmico em  $465^\circ\text{C}$ .



**Figura 4.2.7.4** – Curvas de TSDC de vidros da composição  $10\text{TiO}_2$ , submetida a polarização durante 1 hora a temperatura de polarização de  $215^\circ\text{C}$  e em diferentes tensões e tratamento térmico, (a)  $ddp=500\text{V}$ , (b)  $ddp=1000\text{V}$ , (c)  $ddp=1250\text{V}$  e (d)  $ddp=1500\text{V}$ .

Todas as curvas acima foram submetidas ao ajuste numérico. Pela característica das mesmas, observamos que aparentemente elas apresentam picos sobrepostos, desta forma, possivelmente as curvas apresentam no mínimo dois processos de relaxação. Nesse caso ajustamos todas com dois picos.

Com o ajuste obtemos alguns parâmetros como a energia de ativação, polarização de saturação, fator pré-exponencial do tempo de relaxação, densidade de corrente máxima do pico e temperatura máxima do pico, estes parâmetros estão relatados nas tabelas abaixo.

Na Tabela 4.2.7.2 contém os dados referentes aos parâmetros das amostras sem tratamento térmico, que foram polarizadas por um período de uma hora com uma diferença de potencial de 500 Volts.

**Tabela 4.2.7.2 – Parâmetros obtidos para amostra sem tratamento térmico, polarizada com uma diferença de potencial equivalente a 500Volts.**

Temperatura de polarização	Pico	Parâmetros				
		$E_a$ (eV)	$P_o$ (C/m <sup>2</sup> )	$\tau_o$ (seg.)	$J_{Dm}$ (A/m <sup>2</sup> )	$T_m$ (K)
108 °C (381 K)	1	1,14	$5,17 \times 10^{-6}$	$8,46 \times 10^{-12}$	$8,53 \times 10^{-9}$	427,14
	2	0,95	$2,46 \times 10^{-6}$	$4,44 \times 10^{-10}$	$3,75 \times 10^{-9}$	406,88
155 °C (428 K)	1	1,14	$2,27 \times 10^{-5}$	$5,60 \times 10^{-7}$	$2,32 \times 10^{-8}$	467,04
	2	1,10	$6,75 \times 10^{-6}$	$6,66 \times 10^{-11}$	$1,01 \times 10^{-8}$	440,12
180 °C (453 K)	1	1,00	$4,88 \times 10^{-5}$	$1,56 \times 10^{-8}$	$5,53 \times 10^{-8}$	486,78
	2	1,10	$6,57 \times 10^{-6}$	$7,24 \times 10^{-11}$	$9,84 \times 10^{-9}$	441,31
215 °C (488 K)	1	1,00	$5,73 \times 10^{-5}$	$2,44 \times 10^{-8}$	$6,28 \times 10^{-8}$	495,31
	2	1,65	$2,59 \times 10^{-6}$	$2,71 \times 10^{-17}$	$5,68 \times 10^{-9}$	441,94

Na Tabela 4.2.7.3 estão os parâmetros obtidos para as amostra sem tratamento térmico polarizada por um período de uma hora com uma diferença de potencial equivalente a 1000 volts.

**Tabela 4.2.7.3 – Parâmetros obtidos para amostra sem tratamento térmico, polarizada com uma diferença de potencial equivalente a 1000Volts.**

Temperatura de polarização	Pico	Parâmetros				
		$E_a$ (eV)	$P_o$ (C/m <sup>2</sup> )	$\tau_o$ (seg.)	$J_{Dm}$ (A/m <sup>2</sup> )	$T_m$ (K)
108 °C (381 K)	1	0,87	$1,34 \times 10^{-5}$	$1,24 \times 10^{-8}$	$1,76 \times 10^{-8}$	422,04
	2	0,85	$2,83 \times 10^{-6}$	$4,72 \times 10^{-9}$	$4,06 \times 10^{-9}$	397,81
155 °C (428 K)	1	0,65	$6,27 \times 10^{-5}$	$3,87 \times 10^{-5}$	$5,29 \times 10^{-8}$	461,46
	2	1,02	$1,08 \times 10^{-5}$	$5,65 \times 10^{-10}$	$1,51 \times 10^{-8}$	439,42
180 °C (453 K)	1	0,90	$9,98 \times 10^{-5}$	$1,86 \times 10^{-7}$	$1,03 \times 10^{-7}$	486,58
	2	1,20	$1,31 \times 10^{-5}$	$1,01 \times 10^{-11}$	$2,05 \times 10^{-8}$	451,34
	3	1,30	$7,03 \times 10^{-6}$	$1,47 \times 10^{-13}$	$1,28 \times 10^{-8}$	432,08
215 °C (488 K)	1	0,95	$1,26 \times 10^{-4}$	$8,25 \times 10^{-8}$	$1,31 \times 10^{-7}$	495,22
	2	0,89	$1,63 \times 10^{-5}$	$3,67 \times 10^{-8}$	$1,93 \times 10^{-8}$	450,12
	3	1,30	$5,30 \times 10^{-6}$	$1,58 \times 10^{-13}$	$9,66 \times 10^{-9}$	432,89

Na Tabela 4.2.7.4 encontram-se os parâmetros para amostra sem tratamento térmico polarizada por um período de uma hora com uma diferença de potencial de 1250 Volts.

**Tabela 4.2.7.4** – Parâmetros obtidos para amostra sem tratamento térmico, polarizada com uma diferença de potencial equivalente a 1250Volts.

Temperatura de polarização	Pico	Parâmetros				
		$E_a$ (eV)	$P_o$ (C/m <sup>2</sup> )	$\tau_o$ (seg.)	$J_{Dm}$ (A/m <sup>2</sup> )	$T_m$ (K)
108 °C (381 K)	1	0,63	$2,12 \times 10^{-5}$	$9,04 \times 10^{-6}$	$2,13 \times 10^{-8}$	414,91
155 °C (428 K)	1	0,72	$1,2 \times 10^{-4}$	$8,34 \times 10^{-6}$	$1,07 \times 10^{-7}$	469,06
	2	0,90	$1,96 \times 10^{-5}$	$8,77 \times 10^{-9}$	$2,55 \times 10^{-8}$	430,23
180 °C (453 K)	1	0,85	$1,55 \times 10^{-4}$	$4,34 \times 10^{-7}$	$1,57 \times 10^{-7}$	477,88
	2	0,90	$2,80 \times 10^{-5}$	$8,70 \times 10^{-9}$	$3,66 \times 10^{-8}$	430,09
215 °C (488 K)	1	0,87	$1,93 \times 10^{-4}$	$4,00 \times 10^{-7}$	$1,92 \times 10^{-7}$	486,89
	2	1,00	$2,31 \times 10^{-5}$	$6,19 \times 10^{-10}$	$3,28 \times 10^{-8}$	432,47

Na Tabela 4.2.7.5 estão os parâmetros obtidos no ajuste das medidas referente à amostra sem tratamento térmico polarizada com uma diferença de potencial de 1500Volts, por um período de uma hora.

**Tabela 4.2.7.5** – Parâmetros obtidos para amostra sem tratamento térmico, polarizada com uma diferença de potencial equivalente a 1500Volts.

Temperatura de polarização	Pico	Parâmetros				
		$E_a$ (eV)	$P_o$ (C/m <sup>2</sup> )	$\tau_o$ (seg.)	$J_{Dm}$ (A/m <sup>2</sup> )	$T_m$ (K)
108 °C (381 K)	1	0,72	$3,81 \times 10^{-5}$	$8,20 \times 10^{-7}$	$4,23 \times 10^{-8}$	419,64
155 °C (428 K)	1	0,70	$1,24 \times 10^{-4}$	$1,10 \times 10^{-5}$	$1,11 \times 10^{-7}$	463,26
	2	0,90	$3,14 \times 10^{-5}$	$9,28 \times 10^{-9}$	$4,07 \times 10^{-8}$	431,16
180 °C (453 K)	1	0,89	$2,04 \times 10^{-4}$	$1,81 \times 10^{-7}$	$2,12 \times 10^{-7}$	480,81
	2	0,90	$4,02 \times 10^{-5}$	$1,03 \times 10^{-8}$	$5,18 \times 10^{-8}$	432,80
215 °C (488 K)	1	0,90	$2,29 \times 10^{-4}$	$1,87 \times 10^{-7}$	$2,35 \times 10^{-7}$	486,59
	2	0,90	$3,47 \times 10^{-5}$	$8,91 \times 10^{-9}$	$4,51 \times 10^{-8}$	430,47

Na Tabela 4.2.7.6 contém os parâmetros obtidos para amostra submetida ao tratamento térmico a uma temperatura de 200°C durante o período de 72 horas,

estes dados são referentes às amostras polarizadas por uma hora com uma diferença de potencial equivalente a 500 Volts.

**Tabela 4.2.7.6** – Parâmetros obtidos para amostra submetida ao tratamento térmico a 200°C durante 72 horas, polarizada com uma diferença de potencial equivalente a 500Volts.

Temperatura de polarização	Pico	Parâmetros				
		$E_a$ (eV)	$P_o$ (C/m <sup>2</sup> )	$\tau_o$ (seg.)	$J_{Dm}$ (A/m <sup>2</sup> )	$T_m$ (K)
108 °C (381 K)	1	0,80	$1,08 \times 10^{-5}$	$6,04 \times 10^{-8}$	$1,35 \times 10^{-8}$	414,64
155 °C (428 K)	1	0,85	$2,18 \times 10^{-5}$	$1,87 \times 10^{-7}$	$2,36 \times 10^{-8}$	460,77
	2	1,05	$6,67 \times 10^{-6}$	$1,62 \times 10^{-10}$	$9,91 \times 10^{-9}$	433,17
180 °C (453 K)	1	1,00	$4,99 \times 10^{-5}$	$1,10 \times 10^{-8}$	$5,80 \times 10^{-8}$	480,25
	2	1,00	$8,47 \times 10^{-6}$	$6,99 \times 10^{-10}$	$1,20 \times 10^{-8}$	434,30
215 °C (488 K)	1	0,90	$8,03 \times 10^{-5}$	$2,37 \times 10^{-7}$	$8,09 \times 10^{-8}$	491,64
	2	0,95	$9,18 \times 10^{-6}$	$3,14 \times 10^{-9}$	$1,22 \times 10^{-8}$	436,17

Na Tabela 4.2.7.7 observamos os parâmetros obtidos para o vidro submetido ao tratamento térmico a 200°C e polarizado durante 1 hora com uma diferença de potencial equivalente a 1000 Volts.

**Tabela 4.2.7.7** – Parâmetros obtidos para amostra submetida ao tratamento térmico a 200°C durante 72 horas, polarizada com uma diferença de potencial equivalente a 1000Volts.

Temperatura de polarização	Pico	Parâmetros				
		$E_a$ (eV)	$P_o$ (C/m <sup>2</sup> )	$\tau_o$ (seg.)	$J_{Dm}$ (A/m <sup>2</sup> )	$T_m$ (K)
108 °C (381 K)	1	0,70	$1,78 \times 10^{-5}$	$1,36 \times 10^{-6}$	$1,94 \times 10^{-8}$	418,17
155 °C (428 K)	1	0,80	$4,95 \times 10^{-5}$	$7,28 \times 10^{-7}$	$5,05 \times 10^{-8}$	461,55
	2	1,05	$1,59 \times 10^{-5}$	$2,20 \times 10^{-10}$	$2,32 \times 10^{-8}$	437,62
180 °C (453 K)	1	0,87	$1,30 \times 10^{-4}$	$3,26 \times 10^{-7}$	$1,32 \times 10^{-7}$	482,50
	2	0,92	$2,28 \times 10^{-5}$	$7,21 \times 10^{-9}$	$2,96 \times 10^{-8}$	436,16
215 °C (488 K)	1	0,88	$1,52 \times 10^{-4}$	$3,81 \times 10^{-7}$	$1,50 \times 10^{-7}$	491,19
	2	1,10	$1,44 \times 10^{-5}$	$5,87 \times 10^{-11}$	$2,18 \times 10^{-8}$	438,35

Na Tabela 4.2.7.8 estão os dados obtidos para amostra sujeita ao tratamento térmico a temperatura de 200°C, polarizada por um período de uma hora com uma diferença de potencial equivalente a 1250Volts.

**Tabela 4.2.7.8 – Parâmetros obtidos para amostra submetida ao tratamento térmico a 200°C durante 72 horas, polarizada com uma diferença de potencial equivalente a 1250Volts.**

Temperatura de polarização		Parâmetros				
		$E_a$ (eV)	$P_o$ (C/m <sup>2</sup> )	$\tau_o$ (seg.)	$J_{Dm}$ (A/m <sup>2</sup> )	$T_m$ (K)
108 °C (381 K)	1	0,80	$2,15 \times 10^{-5}$	$7,93 \times 10^{-8}$	$2,64 \times 10^{-8}$	419,31
155 °C (428 K)	1	0,70	$9,58 \times 10^{-5}$	$1,06 \times 10^{-5}$	$8,62 \times 10^{-8}$	462,32
	2	0,90	$2,50 \times 10^{-5}$	$9,73 \times 10^{-9}$	$3,24 \times 10^{-8}$	431,92
180 °C (453 K)	1	0,90	$1,57 \times 10^{-4}$	$1,34 \times 10^{-7}$	$1,66 \times 10^{-7}$	479,89
	2	1,00	$2,79 \times 10^{-5}$	$6,86 \times 10^{-10}$	$3,95 \times 10^{-8}$	434,02
215 °C (488 K)	1	0,88	$2,03 \times 10^{-4}$	$3,42 \times 10^{-7}$	$2,02 \times 10^{-7}$	488,84
	2	1,15	$1,68 \times 10^{-5}$	$1,00 \times 10^{-11}$	$2,72 \times 10^{-8}$	433,01

Os parâmetros representados na Tabela 4.2.7.9 são referentes ao ajuste das medidas de corrente de despolarização termicamente estimuladas realizadas na amostra submetida ao tratamento térmico em 200°C, a mesma foi polarizado com uma diferença de potencial de 1500 Volts.

**Tabela 4.2.7.9 – Parâmetros obtidos para amostra submetida ao tratamento térmico a 200°C durante 72 horas, polarizada com uma diferença de potencial equivalente a 1500Volts.**

Temperatura de polarização	Pico	Parâmetros				
		$E_a$ (eV)	$P_o$ (C/m <sup>2</sup> )	$\tau_o$ (seg.)	$J_{Dm}$ (A/m <sup>2</sup> )	$T_m$ (K)
108 °C (381 K)	1	0,86	$1,80 \times 10^{-5}$	$1,08 \times 10^{-8}$	$2,41 \times 10^{-8}$	415,05
155 °C (428 K)	1	0,70	$1,13 \times 10^{-4}$	$1,04 \times 10^{-5}$	$1,02 \times 10^{-7}$	461,82
	2	1,09	$1,85 \times 10^{-5}$	$4,60 \times 10^{-11}$	$2,87 \times 10^{-8}$	431,11
180 °C (453 K)	1	0,90	$1,63 \times 10^{-4}$	$1,26 \times 10^{-7}$	$1,73 \times 10^{-7}$	478,57
	2	1,05	$2,62 \times 10^{-5}$	$1,85 \times 10^{-10}$	$3,85 \times 10^{-8}$	435,09
215 °C (488 K)	1	0,92	$2,24 \times 10^{-4}$	$1,23 \times 10^{-7}$	$2,33 \times 10^{-7}$	488,31
	2	1,35	$1,16 \times 10^{-5}$	$5,32 \times 10^{-14}$	$2,16 \times 10^{-8}$	436,21

Na Tabela 4.2.7.10, estão os valores dos parâmetros obtidos no ajuste, referente à amostra submetida ao tratamento térmico por um período de 25 horas com uma temperatura de 465°C, a mesma foi polarizada por uma hora com uma diferença de potencial equivalente a 500 Volts.

**Tabela 4.2.7.10** – Parâmetros obtidos para amostra submetida ao tratamento térmico a 465°C durante 25 horas, polarizada com uma diferença de potencial equivalente a 500Volts.

Temperatura de polarização	Pico	Parâmetros				
		$E_a$ (eV)	$P_o$ (C/m <sup>2</sup> )	$\tau_o$ (seg.)	$J_{Dm}$ (A/m <sup>2</sup> )	$T_m$ (K)
108 °C (381 K)	1	0,80	$7,68 \times 10^{-6}$	$5,94 \times 10^{-8}$	$9,64 \times 10^{-9}$	414,36
155 °C (428 K)	1	1,40	$6,50 \times 10^{-5}$	$7,35 \times 10^{-14}$	$1,15 \times 10^{-7}$	455,81
	2	1,00	$1,54 \times 10^{-5}$	$6,32 \times 10^{-10}$	$2,19 \times 10^{-8}$	432,79
180 °C (453 K)	1	1,20	$2,24 \times 10^{-5}$	$4,05 \times 10^{-11}$	$3,21 \times 10^{-8}$	471,24
	2	1,10	$9,27 \times 10^{-6}$	$4,40 \times 10^{-11}$	$1,43 \times 10^{-8}$	434,32
215 °C (488 K)	1	1,15	$3,79 \times 10^{-5}$	$3,27 \times 10^{-10}$	$4,94 \times 10^{-8}$	484,26
	2	1,68	$3,02 \times 10^{-5}$	$4,29 \times 10^{-18}$	$7,04 \times 10^{-9}$	432,21

Na Tabela 4.2.7.11 encontram-se os parâmetros para os ajustes obtidos das curvas referentes às medidas realizadas na amostra sujeita ao tratamento térmico a uma temperatura de 465°C, e polarizada durante uma hora com uma tensão equivalente a 1000 Volts.

**Tabela 4.2.7.11** – Parâmetros obtidos para amostra submetida ao tratamento térmico a 465°C durante 25 horas, polarizada com uma diferença de potencial equivalente a 1000Volts.

Temperatura de polarização	Pico	Parâmetros				
		$E_a$ (eV)	$P_o$ (C/m <sup>2</sup> )	$\tau_o$ (seg.)	$J_{Dm}$ (A/m <sup>2</sup> )	$T_m$ (K)
108 °C ou 381 K	1	0,74	$2,00 \times 10^{-5}$	$3,90 \times 10^{-7}$	$2,31 \times 10^{-8}$	416,64
155 °C ou 428 K	1	0,85	$5,27 \times 10^{-5}$	$1,45 \times 10^{-7}$	$5,83 \times 10^{-8}$	455,81
	2	1,20	$1,73 \times 10^{-5}$	$2,24 \times 10^{-12}$	$2,94 \times 10^{-8}$	431,53
180 °C ou 453 K	1	1,00	$1,20 \times 10^{-4}$	$1,04 \times 10^{-8}$	$1,40 \times 10^{-7}$	479,27
	2	1,00	$3,04 \times 10^{-5}$	$6,38 \times 10^{-10}$	$4,32 \times 10^{-8}$	432,92
215 °C ou 488 K	1	0,95	$1,54 \times 10^{-4}$	$5,39 \times 10^{-8}$	$1,67 \times 10^{-7}$	486,66
	2	1,40	$1,36 \times 10^{-5}$	$1,12 \times 10^{-14}$	$2,64 \times 10^{-8}$	434,12

A Tabela 4.2.7.12 contém os parâmetros obtidos dos ajustes realizados na amostra submetida ao tratamento térmico a uma temperatura de 465°C, a mesma foi polarizada durante uma hora com uma diferença de potencial equivalente a 1250 Volts.

**Tabela 4.2.7.12** – Parâmetros obtidos para amostra submetida ao tratamento térmico a 465°C durante 25 horas, polarizada com uma diferença de potencial equivalente a 1250Volts.

Temperatura de polarização	Pico	Parâmetros				
		$E_a$ (eV)	$P_o$ (C/m <sup>2</sup> )	$\tau_o$ (seg.)	$J_{Dm}$ (A/m <sup>2</sup> )	$T_m$ (K)
108 °C (381 K)	1	0,75	$3,06 \times 10^{-5}$	$3,16 \times 10^{-7}$	$3,55 \times 10^{-8}$	418,11
155 °C (428 K)	1	0,80	$1,17 \times 10^{-4}$	$8,10 \times 10^{-7}$	$1,18 \times 10^{-7}$	463,77
	2	1,20	$2,24 \times 10^{-5}$	$2,22 \times 10^{-12}$	$3,81 \times 10^{-8}$	431,43
180 °C (453 K)	1	0,87	$2,01 \times 10^{-4}$	$2,56 \times 10^{-7}$	$2,07 \times 10^{-7}$	477,48
	2	1,00	$3,75 \times 10^{-5}$	$5,64 \times 10^{-10}$	$5,37 \times 10^{-8}$	431,08
215 °C (488 K)	1	1,00	$1,88 \times 10^{-4}$	$1,79 \times 10^{-8}$	$2,11 \times 10^{-7}$	489,37
	2	1,70	$6,29 \times 10^{-6}$	$4,52 \times 10^{-18}$	$1,45 \times 10^{-8}$	437,73

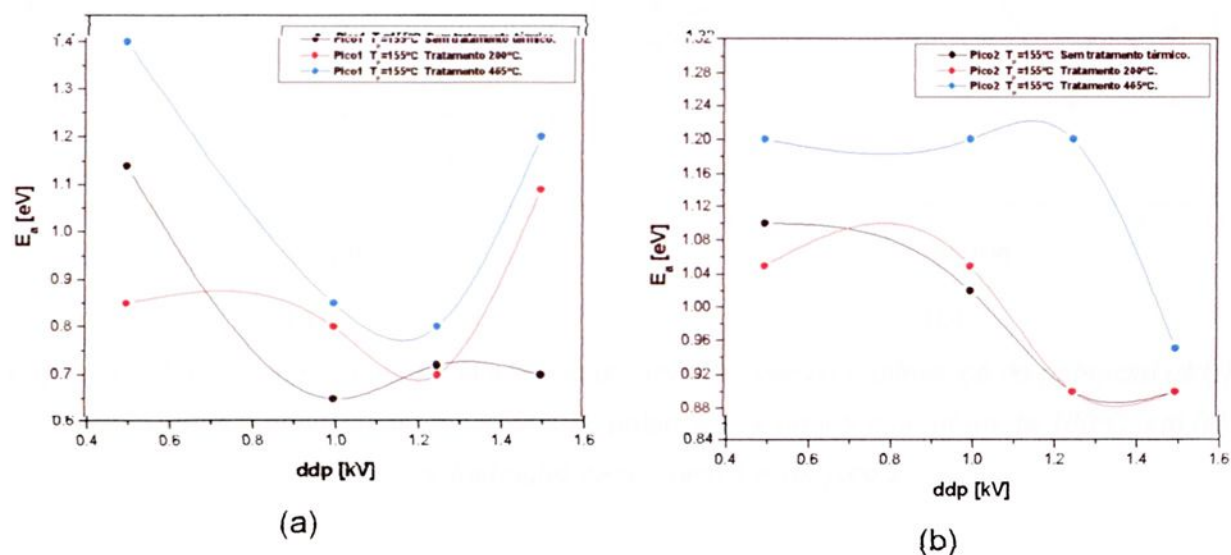
Na Tabela 4.2.7.13 encontram-se os parâmetros obtidos para amostra submetida ao tratamento térmico a 465°C e polarizada durante uma hora com uma diferença de potencial equivalente a 1500 Volts.

**Tabela 4.2.7.13** – Parâmetros obtidos para amostra submetida ao tratamento térmico a 465°C durante 25 horas, polarizada com uma diferença de potencial equivalente a 1500Volts.

Temperatura de polarização	Pico	Parâmetros				
		$E_a$ (eV)	$P_o$ (C/m <sup>2</sup> )	$\tau_o$ (seg.)	$J_{Dm}$ (A/m <sup>2</sup> )	$T_m$ (K)
108 °C (381 K)	1	0,75	$4,18 \times 10^{-5}$	$2,74 \times 10^{-7}$	$4,94 \times 10^{-8}$	415,51
155 °C (428 K)	1	1,20	$6,31 \times 10^{-5}$	$2,94 \times 10^{-11}$	$9,21 \times 10^{-8}$	466,51
	2	0,95	$7,44 \times 10^{-5}$	$2,97 \times 10^{-9}$	$9,96 \times 10^{-8}$	435,27
180 °C (453 K)	1	0,89	$2,40 \times 10^{-4}$	$1,57 \times 10^{-7}$	$2,53 \times 10^{-7}$	477,87
	2	1,20	$3,33 \times 10^{-5}$	$2,12 \times 10^{-12}$	$5,67 \times 10^{-8}$	430,84
215 °C (488 K)	1	1,00	$2,40 \times 10^{-4}$	$1,68 \times 10^{-8}$	$2,70 \times 10^{-7}$	488,14
	2	1,10	$3,01 \times 10^{-5}$	$4,01 \times 10^{-11}$	$4,68 \times 10^{-8}$	433,04

Para melhor estudas a variação das propriedades fizemos os gráficos da energia de ativação, desta forma nas Figuras 4.2.7.5, 4.2.7.6 e 4.2.7.7, temos o comportamento da energia de ativação versus a diferença de potencial aplicada durante a polarização.

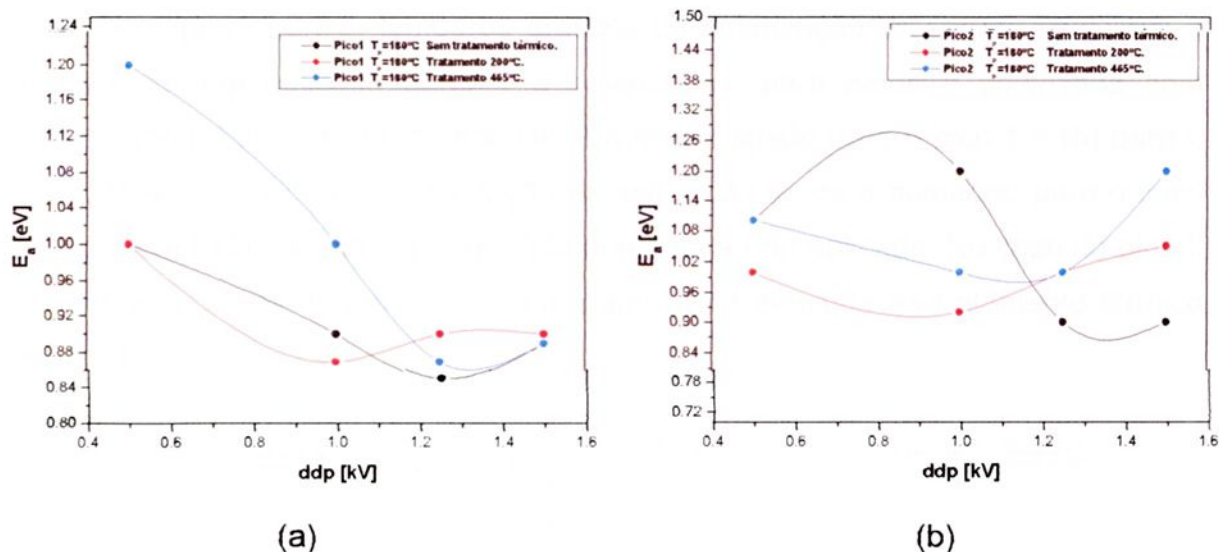
Na Figura 4.2.7.5 observamos a variação da energia de ativação versus a diferença de potencial (ddp) para as amostras polarizadas em 155°C, os valores para o pico 1 estão na figura (a) e para o pico 2 na ilustração (b).



**Figura 4.2.7.5** – Comportamento da energia de ativação versus a diferença de potencial (ddp) aplicada durante a polarização, a amostra foi polarizada a uma temperatura de 155°C, em (a) temos a ilustração para o pico 1 e (b) pico 2.

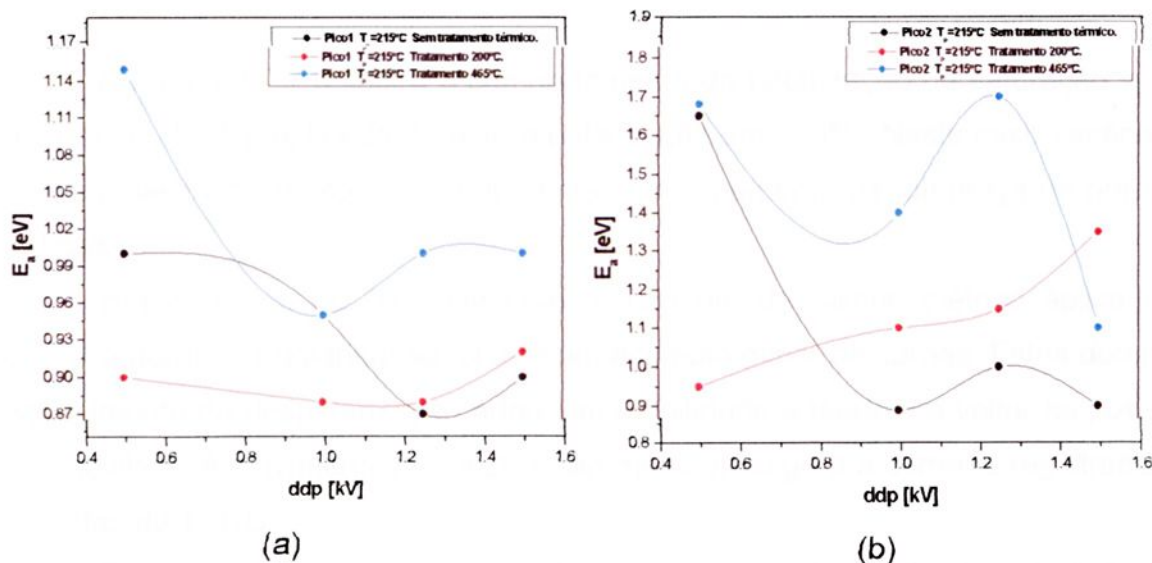
Quando aplicamos uma diferença de potencial diferente, o comportamento da energia de ativação é diferenciada atingindo o menor valor em 1000V e 1250V para os picos 1 e para os picos 2, neste caso o mínimo acontece com 1500V.

A ilustração 4.2.7.6 representa o comportamento da energia de ativação versus a diferença de potencial para a amostra polarizada a 180°C, na figura (a) observa-se o comportamento para o pico 1, em (b) o comportamento da energia para o pico 2. Observamos as mesmas tendências anterior, obtendo valores mínimos com 1250V para os dois picos.



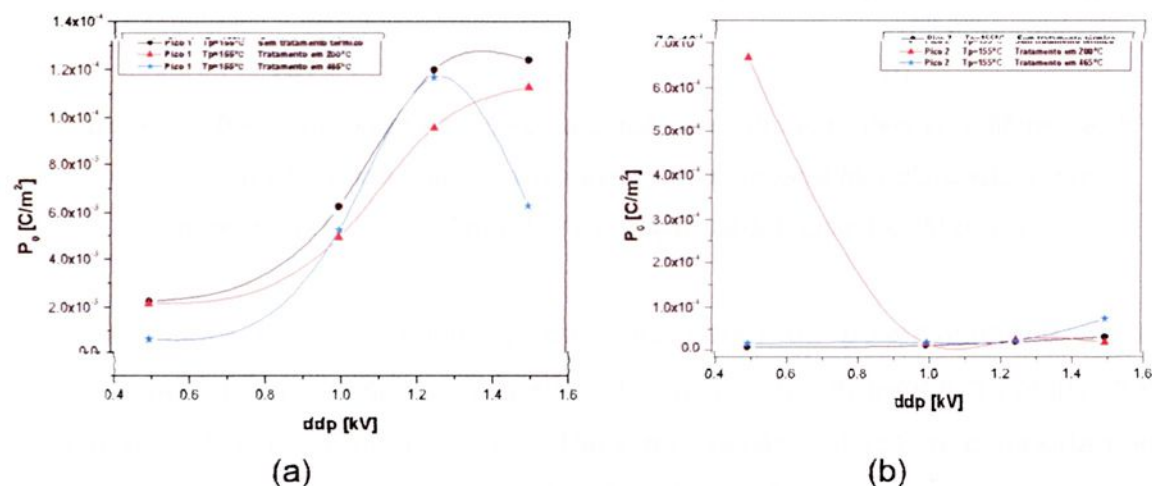
**Figura 4.2.7.6** – Comportamento da energia de ativação versus a diferença de potencial (ddp) aplicada durante a polarização, a amostra foi polarizada a uma temperatura de 180°C, em (a) temos a ilustração para o pico 1 e (b) pico 2.

A Figura 4.2.7.7 ilustra a variação da energia de ativação com relação à diferença de potencial para amostras submetidas ao tratamento térmico e aquela sem tratamento térmico, quando polarizadas a 215°C. O comportamento para o pico 1 está representado na figura (a) e para o pico 2 em (b), os menores valores da energia de ativação ocorrem com 1250 e 1000V.



**Figura 4.2.7.7** – Comportamento da energia de ativação versus a diferença de potencial (ddp) aplicada durante a polarização, a amostra foi polarizada a uma temperatura de 215°C, em (a) temos a ilustração para o pico 1 e (b) pico 2.

Na Figura 4.2.7.8, temos os gráficos da polarização de saturação versus a variação da ddp aplicada durante a polarização, para amostra polarizada com 155°C, onde (a) são as curvas obtidas através do ajuste para o pico 1 e (b) para o pico 2. Observamos que a polarização de saturação tende a aumentar para o caso do pico 1 em todas as amostras quando aumenta a ddp aplicada. No caso do pico 2 observa uma queda da polarização para amostra submetida ao tratamento térmico em 200°C.

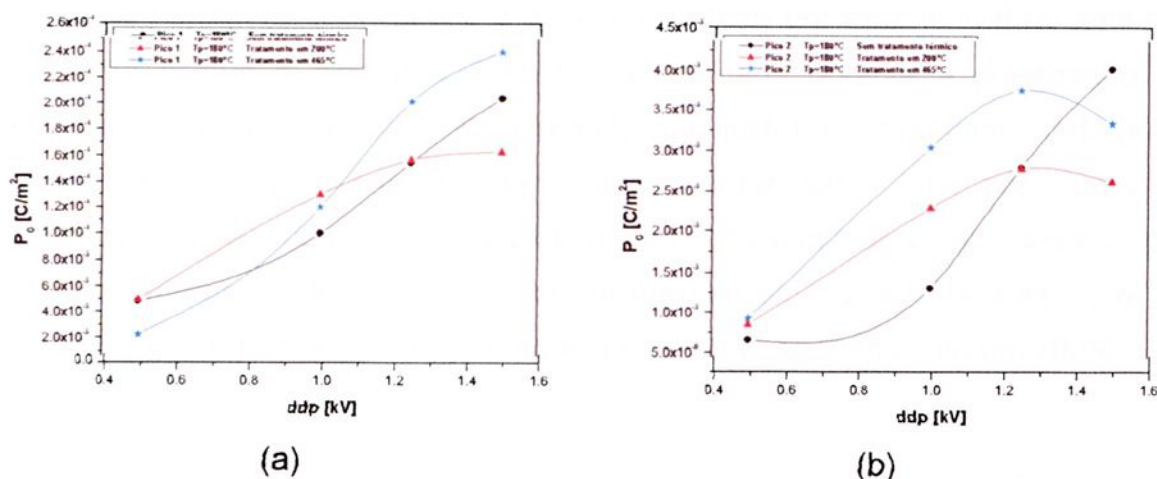


**Figura 4.2.7.8** – Comportamento da polarização de saturação versus a diferença de potencial (ddp) aplicada durante a polarização, a amostra foi polarizada a uma temperatura de 155°C, em (a) a ilustração para o pico 1 e (b) pico 2.

A Figura 4.2.7.9 ilustra o comportamento da polarização de saturação versus a variação da ddp aplicada durante a polarização em 180°C. Neste caso verificamos que a polarização de saturação aumenta com o aumento da diferença de potencial aplicada.

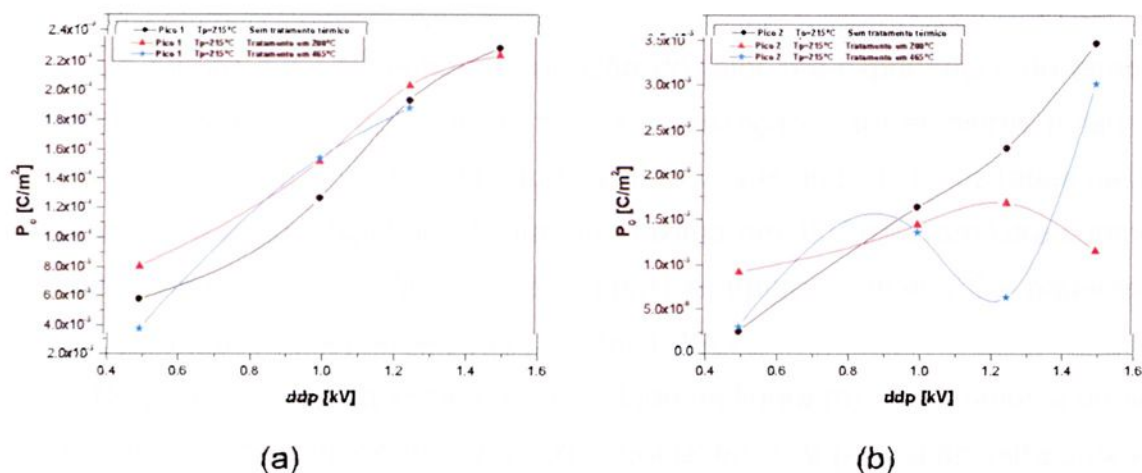
Isto é devido ao fato que com o aumento do campo elétrico aplicado na amostra durante a polarização, ocorre um acúmulo maior de cargas. Estas durante o aquecimento na despolarização adquirem mobilidade e tendem a voltar às posições de equilíbrio. A movimentação destas cargas no vidro gera a corrente registrada nas medidas de TSDC.

Por este motivo que a maioria dos parâmetros polarização de saturação ( $P_0$ ), neste caso, tendem a aumentar com o aumento da ddp aplicada durante a polarização.



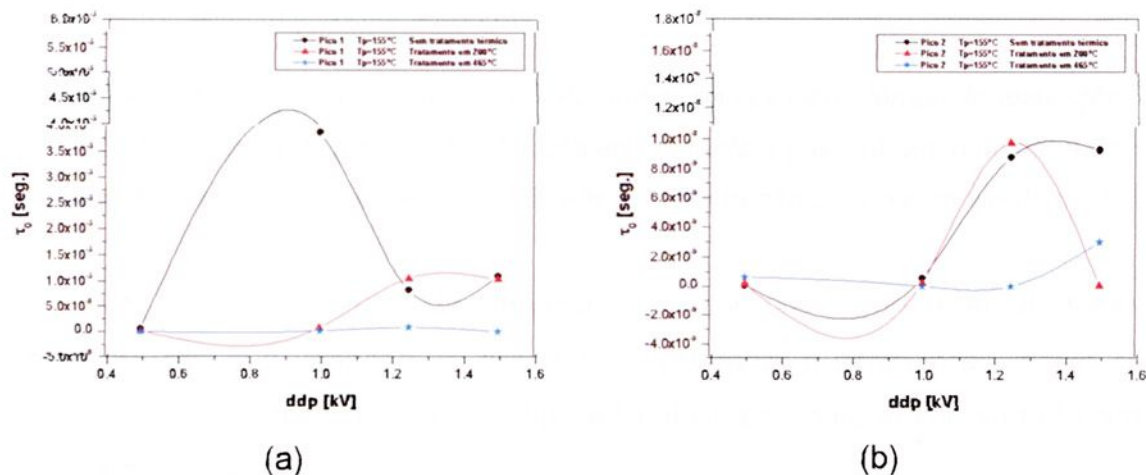
**Figura 4.2.7.9** – Comportamento da polarização de saturação versus a diferença de potencial ( $ddp$ ) aplicada durante a polarização, a amostra foi polarizada a uma temperatura de  $180^\circ\text{C}$ , em (a) a ilustração para o pico 1 e (b) pico 2.

A Figura 4.2.7.10, ilustra o comportamento da polarização de saturação versus a  $ddp$ , para amostra polarizada em  $215^\circ\text{C}$ , em (a) temos o comportamento para o pico 1 e (b) para o pico 2. Para as curvas em (a), o comportamento é semelhante ao relatado anteriormente. A polarização de saturação para amostra submetida ao tratamento em  $465^\circ\text{C}$ , na figura (b) apresenta um mínimo em  $1,25$   $\text{kV}$  da polarização e atinge um máximo para  $1,5$   $\text{kV}$ .



**Figura 4.2.7.10** – Comportamento da polarização de saturação versus a diferença de potencial ( $ddp$ ) aplicada durante a polarização, a amostra foi polarizada a uma temperatura de  $215^\circ\text{C}$ , em (a) a ilustração para o pico 1 e (b) pico 2.

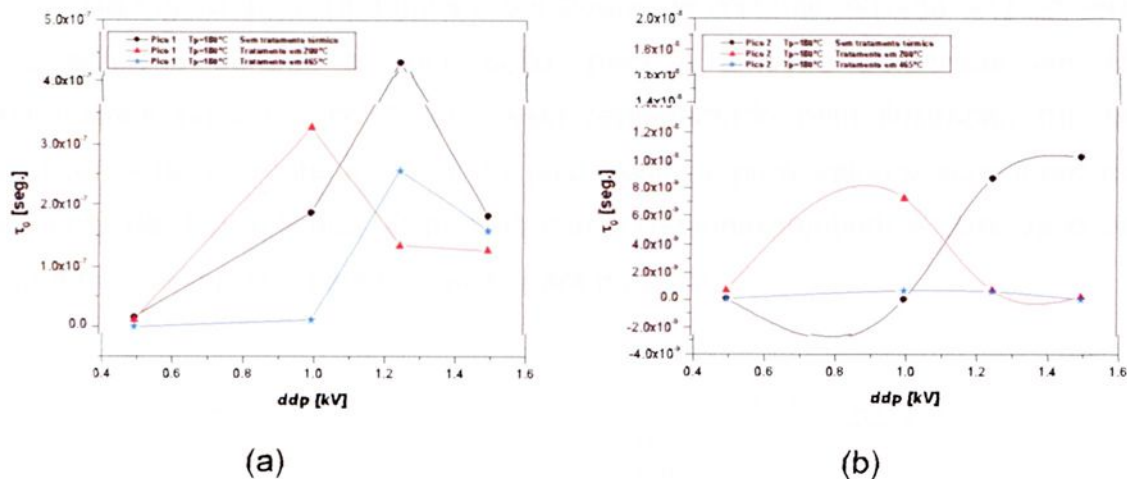
Na Figura 4.2.7.11, temos a variação do fator pré-exponencial do tempo de relaxação versus a diferença de potencial aplicada durante a polarização, em amostras polarizadas a 155°C. Na figura (a), que ilustra o comportamento do pico 1, observamos que para amostra sem tratamento térmico o fator pré-exponencial apresenta um máximo para 1kV seguido de um decaimento. Podemos destacar para o pico 2, representado pela figura (b) um máximo em 1,25kV, para as curva das amostras sem tratamento térmico e aquela submetida ao tratamento em 200°C.



**Figura 4.2.7.11** – Comportamento do fator pré-exponencial do tempo de relaxação versus a diferença de potencial (ddp) aplicada durante a polarização, a amostra foi polarizada a uma temperatura de 155°C, em (a) a ilustração para o pico 1 e (b) pico 2.

Na Figura 4.2.7.12 temos a variação do fator pré-exponencial do tempo de relaxação versus a ddp aplicada durante a polarização, para amostras polarizadas em 180°C. Neste caso, verificamos que para as curvas do pico 1, ilustradas na figura (a), o fator pré-exponencial apresenta um máximo em 1kV para amostra submetida ao tratamento térmico em 200°C. E para amostras tratadas em 465°C e aquelas sem tratamento térmico observa-se o máximo em 1,25kV.

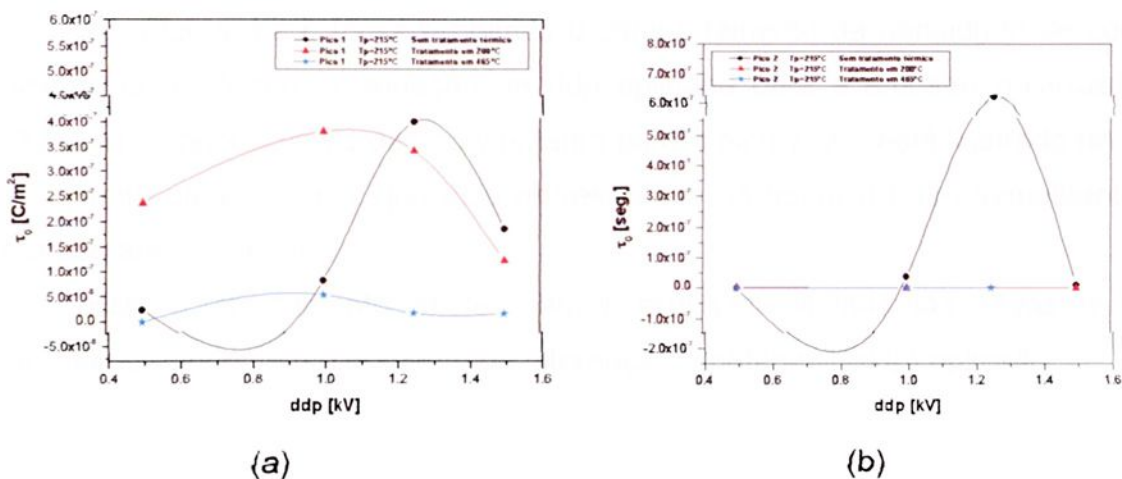
No caso do pico 2 que está representado na figura (b), verificamos a presença de um máximo na curva do fator pré-exponencial em 1kV para a amostra submetida ao tratamento térmico em 200°C e um mínimo em 1kV para a amostra sem tratamento térmico.



**Figura 4.2.7.12** – Comportamento do fator pré-exponencial do tempo de relaxação versus a diferença de potencial (ddp) aplicada durante a polarização, a amostra foi polarizada a uma temperatura de 180°C, em (a) a ilustração para o pico 1 e (b) pico 2.

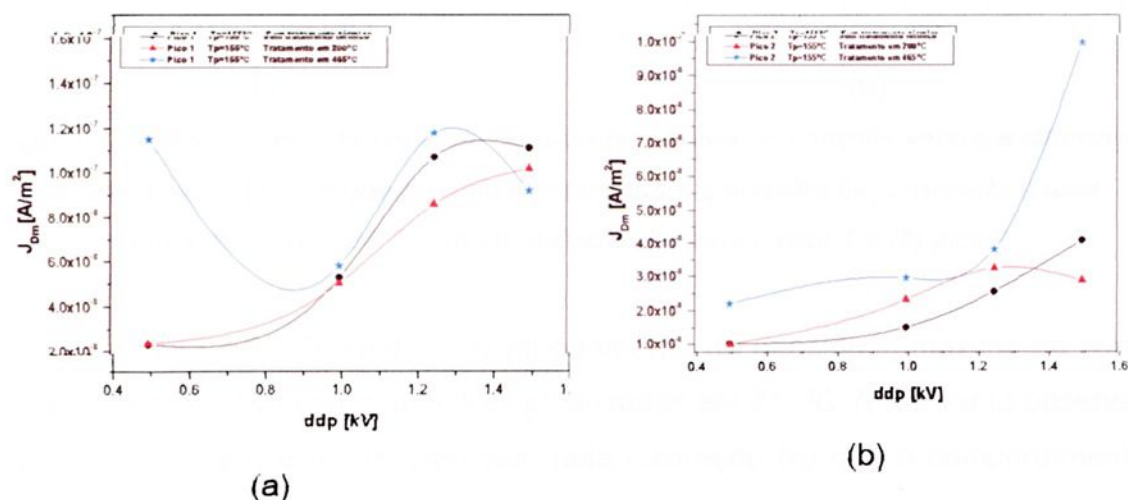
Na Figura 4.2.7.13 esta variação do fator pré-exponencial do tempo de relaxação versus a variação da ddp aplicada durante a polarização, neste caso a amostra foi polarizada em 215°C. A figura (a) ilustra o comportamento para o pico 1 e (b) para o pico 2.

No pico 1, verifica-se um máximo para o fator pré-exponencial para a ddp equivalente a 1,25kV para amostra sem tratamento térmico. O mesmo comportamento para esta amostra é observado no pico 2.



**Figura 4.2.7.13** – Comportamento do fator pré-exponencial do tempo de relaxação versus a diferença de potencial (ddp) aplicada durante a polarização, a amostra foi polarizada a uma temperatura de 215°C, em (a) a ilustração para o pico 1 e (b) pico 2.

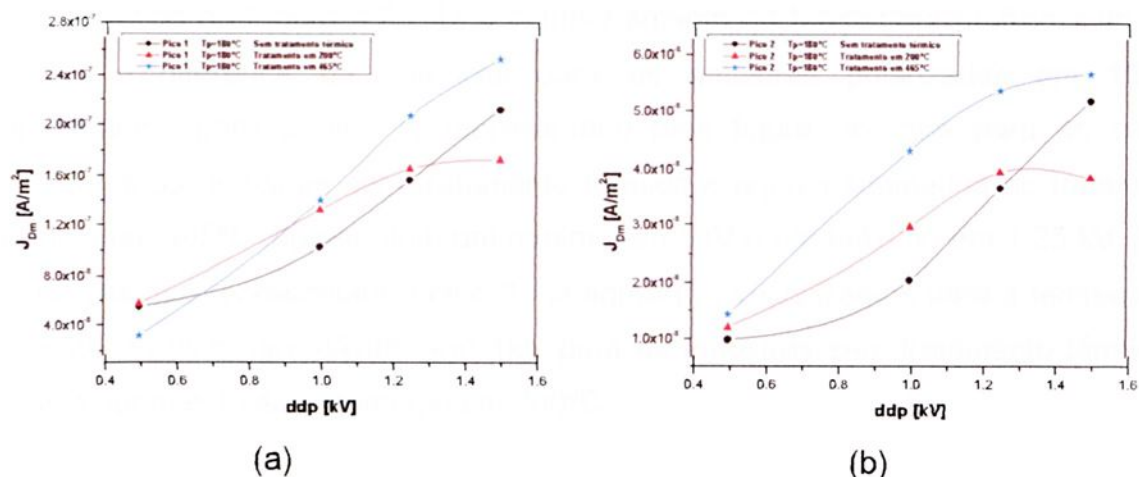
Na Figura 4.2.7.14, temos a densidade de corrente máxima do pico versus a ddp aplicada durante a polarização, para a amostra polarizada em 155°C. Verificamos para o pico 1, que está representado pela ilustração (b), que a densidade de corrente máxima do pico desloca para valores superiores com o aumento da ddp aplicada. O mesmo comportamento também é observado para a figura (a) que representa a ilustração para o pico 2.



**Figura 4.2.7.14** – Comportamento da densidade máxima de corrente versus a diferença de potencial (ddp) aplicada durante a polarização, a amostra foi polarizada a uma temperatura de 155°C, em (a) a ilustração para o pico 1 e (b) pico 2.

Na Figura 4.2.7.15, observamos o comportamento da densidade de corrente máxima do pico com a variação da ddp aplicada para a amostra polarizada em 180°C. O comportamento das curvas tanto para o pico 1 que está ilustrado na figura (a), quanto para o pico 2 que está representado na figura (b) são semelhantes ao relatado anteriormente.

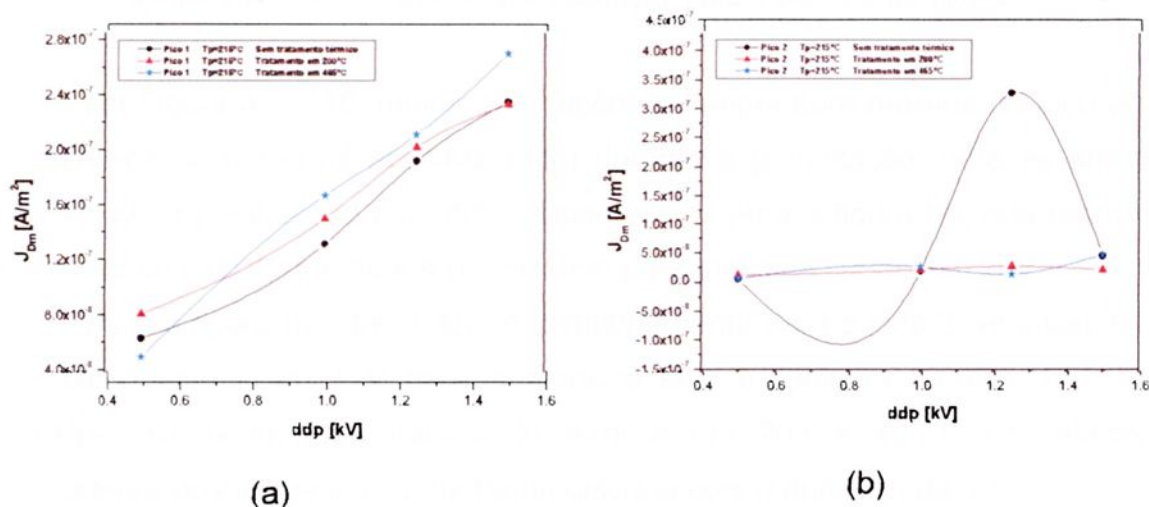
Esse comportamento reflete o fato de que a intensidade das curvas de TSDC está aumentando com o aumento da diferença de potencial (ddp) aplicada.



**Figura 4.2.7.15** – Comportamento da densidade máxima de corrente versus a diferença de potencial ( $ddp$ ) aplicada durante a polarização, a amostra foi polarizada a uma temperatura de 180°C, em (a) a ilustração para o pico 1 e (b) pico 2.

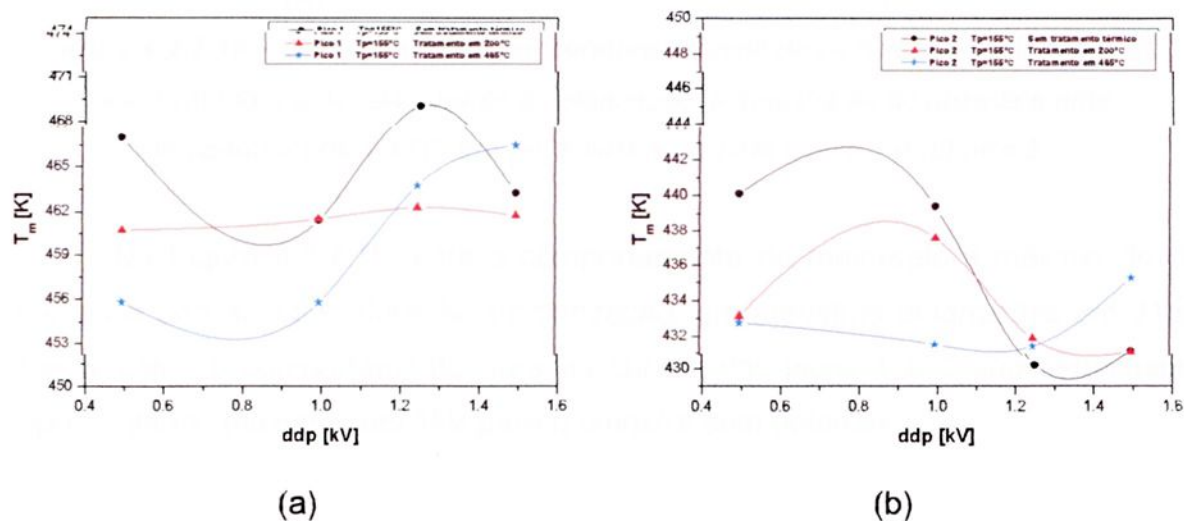
A Figura 4.2.7.16 ilustra o comportamento da densidade máxima de corrente versus a  $ddp$  aplicada para amostras polarizadas em 215°C. Neste caso observamos para o pico 1, que está representado pela ilustração (a) que o comportamento da densidade máxima de corrente é semelhante ao descrito anteriormente.

Porém as curvas da figura (b) que ilustram o comportamento para o pico 2, revela um mínimo em 1kV para a amostra sem tratamento térmico e um máximo em 1,25 kV para a mesma amostra.



**Figura 4.2.7.16** – Comportamento da densidade máxima de corrente versus a diferença de potencial ( $ddp$ ) aplicada durante a polarização, a amostra foi polarizada a uma temperatura de 215°C, em (a) a ilustração para o pico 1 e (b) pico 2.

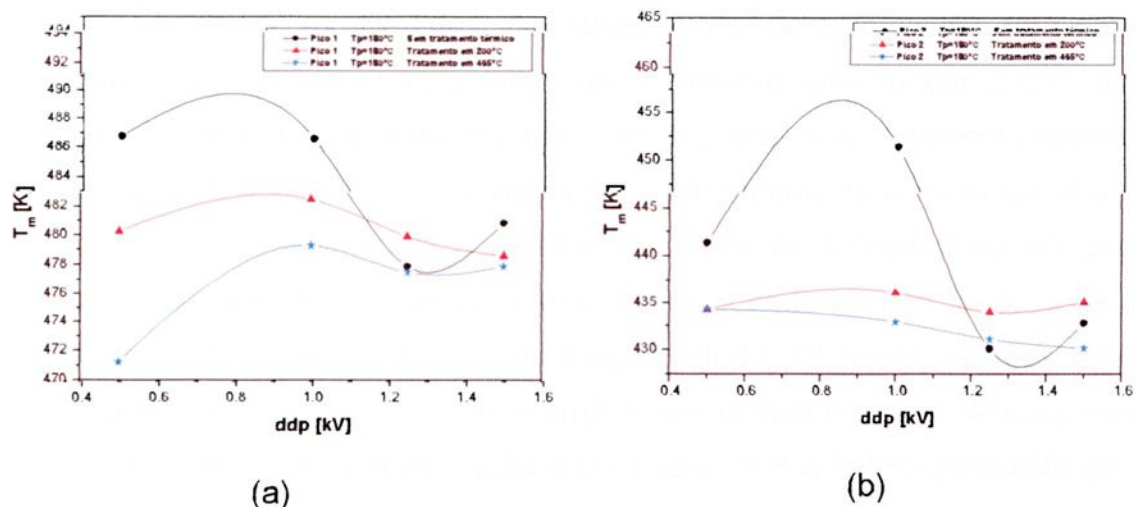
Temos na Figura 4.2.7.17 o comportamento da temperatura máxima de pico versus a diferença de potencial para as amostras polarizadas em 155°C. Observamos para o pico 1, representado pela figura (a), que para as curvas referentes as amostras sem tratamento térmico e aquela submetida ao tratamento térmico em 465°C, apresentam um mínimo em 1kV e um máximo em 1,25 kV. Para as curvas que representam o pico 2, na figura (b), visualizamos para a temperatura máxima do pico, um máximo em 1kV para as amostras sem tratamento térmico e aquela submetida ao tratamento em 200°C.



**Figura 4.2.7.17** – Comportamento temperatura máxima do pico versus a diferença de potencial (ddp) aplicada durante a polarização, a amostra foi polarizada a uma temperatura de 155°C, em (a) a ilustração para o pico 1 e (b) pico 2.

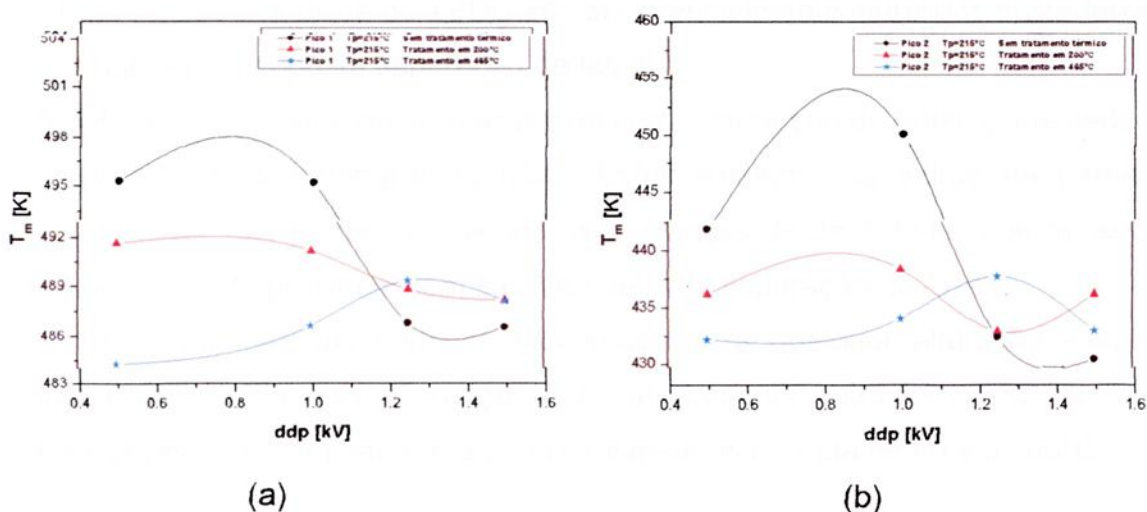
Na Figura 4.2.7.18, temos a variação da temperatura máxima do pico versus a diferença de potencial aplicada (ddp) durante a polarização, para as amostras submetidas a polarização em 180°C. Observamos para a figura (a), que representa as curvas do pico 1, que ocorre um máximo para todas as curvas em 1kV.

Para a figura (b), que ilustra o comportamento para o pico 2, verificamos que o máximo ocorre em 1kV para a amostra sem tratamento térmico. E para as amostras submetidas ao tratamento térmico em 200 e 465°C os valores da temperatura de pico deslocam de forma discreta com o aumento da ddp.



**Figura 4.2.7.18** – Comportamento temperatura máxima do pico versus a diferença de potencial (*ddp*) aplicada durante a polarização, a amostra foi polarizada a uma temperatura de 180°C, em (a) a ilustração para o pico 1 e (b) pico 2.

Na Figura 4.2.7.19, está o comportamento da temperatura máxima do pico versus a *ddp* aplicada durante a polarização, em amostras polarizadas em 215°C. Neste caso, o comportamento para as curvas dos picos 1 e 2 são semelhantes, apresentando máximos em 1kV para a amostra sem polarizar.



**Figura 4.2.7.19** – Comportamento temperatura máxima do pico versus a diferença de potencial (*ddp*) aplicada durante a polarização, a amostra foi polarizada a uma temperatura de 215°C, em (a) a ilustração para o pico 1 e (b) pico 2.

Em princípio as medidas de corrente de despolarização termicamente estimulada para as amostras sujeitas ao tratamento térmico em 200°C deveria apresentar comportamento semelhante ao das amostras sem tratamento térmico.

Pois após a fusão todos os vidros sofreram tratamento térmico em 350°C por 5 horas de recozimento, com o objetivo de aliviar as tensões internas geradas durante o resfriamento do mesmo. Desta forma quando o vidro foi exposto a um tratamento térmico em 200°C por um longo período, 72 horas, tensões residuais podem ainda ser aliviada, podendo ocorrer algumas mudanças na heterogeneidade do vidro. Confirmamos com as medidas de TSDC, que a heterogeneidade do vidro possivelmente foram alteradas durante o tratamento térmico, levando ao desenvolvimento de novos arranjos ou mudanças estruturais na rede vítrea após o tratamento em 200°C. Como verificamos, as curvas para amostras sem tratar e aquelas submetidas ao tratamento térmico apresentaram diferenças.

Podemos fazer algumas justificativas para a alteração visualizada nas medidas de TSDC do vidro que foi submetido ao tratamento térmico em 200°C:

(1) A primeira hipótese, é que pela medida de DSC do vidro estudado, pode apresentar uma possível  $T_g$  em 137°C, que determina uma separação de fase, e que após o tratamento térmico em 200°C a configuração estrutural destas foi alterada, então, as cargas dos picos de TSDC são preferencialmente induzidas nesta faixa de temperaturas pela suposta separação de fases.

(2) A outra hipótese pode estar relacionada com a formação de heterogeneidade nos vidros vistos pelos termogramas DSC. Estas existem nos vidros na forma de microestruturas, que podem ser devido as mudanças de densidade localizadas com as estruturas muito próximas sem ser uma definida separação de fases.

Como as medidas elétricas são sensíveis a qualquer alteração estrutural sempre é observada uma diferença no comportamento entre as curvas de TSDC para amostras sem tratamento e aquelas submetidas ao tratamento em 200°C.

#### 4.2.8 – Algumas medidas complementares.

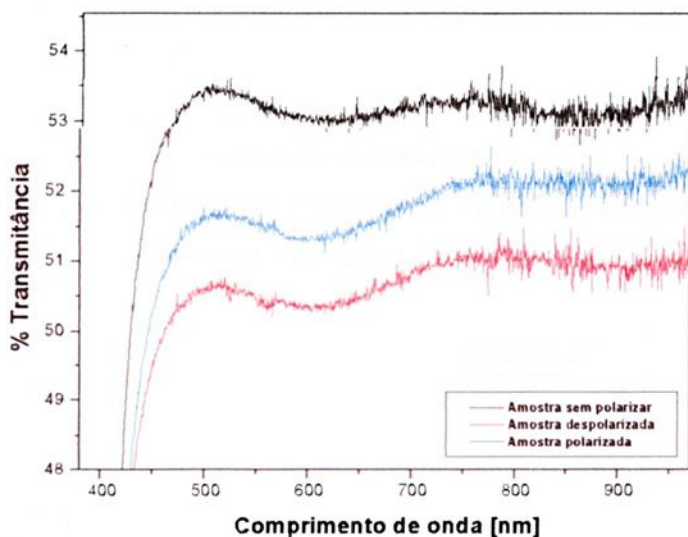
Constatamos e calculamos os parâmetros dos processos de condução termicamente estimulados que estão ocorrendo nos vidros. Para determinar ou ter uma idéia do tipo de cargas que estão se polarizando, realizamos medidas de Uv-



visível e espectroscopia no infravermelho em amostras na forma de lâmina com o objetivo de observar o comportamento destas medidas. Amostra na forma de lâmina sem polarizar, após o processo de polarização e após ser submetida a despolarização foram avaliadas. Para observar as diferenças utilizamos uma única amostra.

A escolha foi um vidro da composição  $50(\text{B}_2\text{O}_3\text{-BaO}) - 35\text{Bi}_2\text{O}_3 - 15\text{TiO}_2$ . A polarização foi realizada a uma temperatura de  $215^\circ\text{C}$  durante uma hora aplicando uma diferença de potencial de 1500 Volts, é importante ressaltar que não houve ruptura dielétrica.

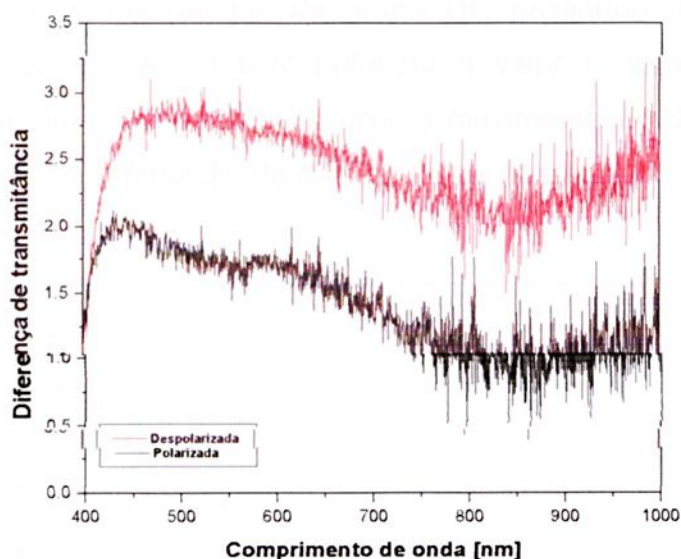
Na Figura 4.2.8.1 observamos o comportamento da medida de transmitância no Uv-visível para esta amostra. Visualizamos que a transmitância é diferente com a existência de duas bandas leves e alargadas centradas próximo de 600nm e a outra próxima a 800nm nos três casos. A diferença está no valor da transmitância que foi diminuindo, ao passo que para amostra sem polarizar apresentou uma transmitância na ordem de 53%, após polarizar ela diminui para 51% e ao despolarizar apresentou o valor de 50%.



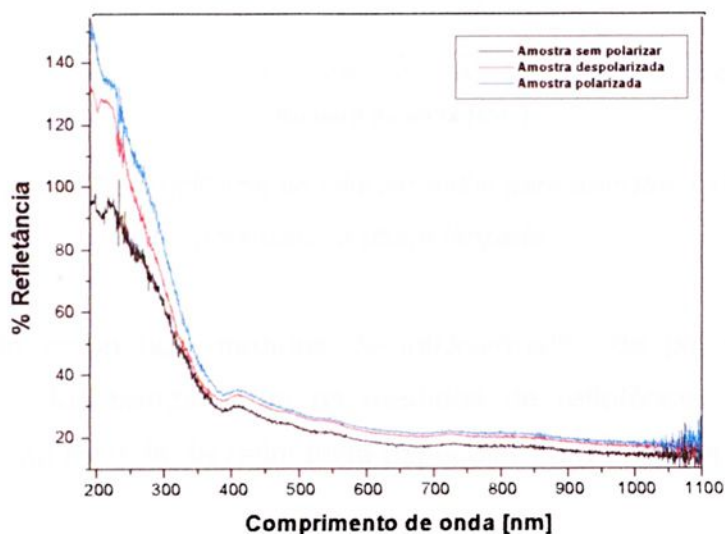
**Figura 4.2.8.1** – Transmitância no uv-visível para amostra  $15\text{TiO}_2$ , sem polarizar, polarizada e despolarizada.

Fizemos uma diferença da medida realizada na amostra sem polarizar com relação as medidas das amostra polarizada e despolarizada. O resultado é observado na Figura 4.2.8.2. Na amostra polarizada a diferença da transmitância revela a existência de uma banda larga entre 650 nm e 1000 nm. Nesta região as

bandas são devido a possíveis estruturas com cargas não ligadas existentes nos vidros. Estas podem ser relacionadas com a formação de possíveis centros de cor. Uma leve banda entre 450 nm e 600 nm revela a possível formação de estruturas com íons  $Ti^{3+}$  que em muitos vidros, na região de 500 nm, já foi observado. O fato interessante é que a medida da amostra despolarizada mantém a formação das bandas na região de 650nm até 1000nm, levando a interpretar que a polarização com esta temperatura e com esta tensão induz uma possível mudança estrutural no vidro. Esta interpretação pode ser devido ao fato que nem todas as cargas polarizadas foram despolarizadas, ou sofreram modificações durante a polarização.



**Figura 4.2.8.2** – Diferença da transmitância no uv-visível para amostra 15TiO<sub>2</sub>, polarizada e despolarizada.

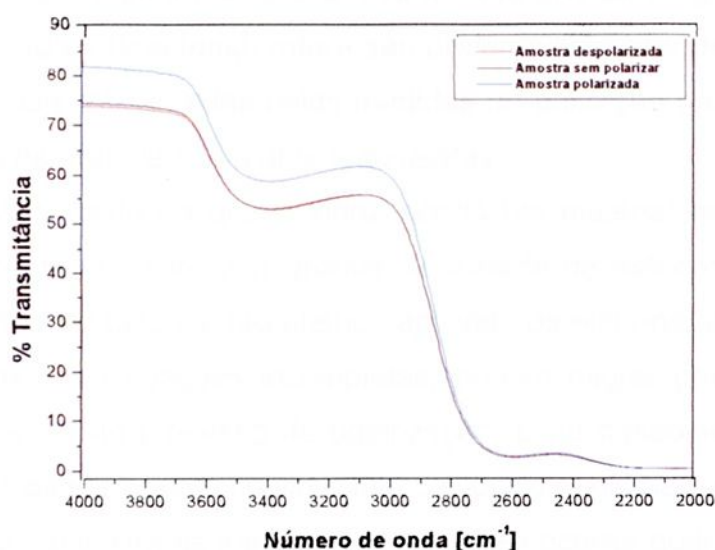


**Figura 4.2.8.3** – Refletância no uv-visível para amostra 15TiO<sub>2</sub>, sem polarizar, polarizada e despolarizada.

A Figura 4.2.8.3 revela o comportamento da medida de refletância no UV-visível para este vidro. Neste caso também se observa alguma variação devido à influência da polarização, e depois da despolarização. Isso indica que ocorreu alguma variação na superfície do vidro para amostra polarizada e despolarizada.

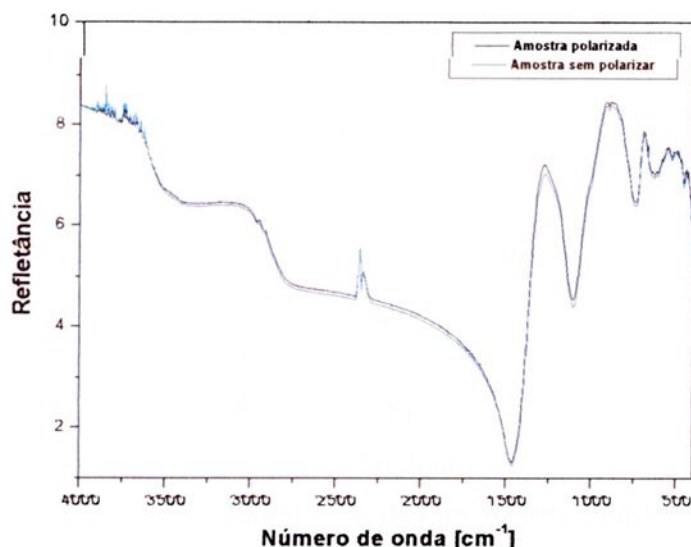
Na Figura 4.2.8.4 temos a ilustração da medida de transmitância no infravermelho, neste caso observamos que não ocorreu alteração nas curvas que representam a amostra sem polarizar e aquela despolarizada, porém para a amostra submetida à polarização apresentou uma diminuição da absorção devido às vibrações das hidroxilas OH presentes nos vidros.

A transmitância das bandas do grupo OH passando de 74% referente à amostra despolarizada, para a sem polarizar o valor é aproximadamente 81%, indicando que durante a polarização ocorreu a movimentação das cargas referente as hidroxilas levando a diminuição da sua banda de absorção.



**Figura 4.2.8.4** – Transmitância no infravermelho para amostra  $15\text{TiO}_2$ , sem polarizar, polarizada e despolarizada.

Novamente como nas medidas de infravermelho de pó, é difícil observar alguma mudança das bandas com as medidas de refletância. A Figura 4.2.8.5 mostra este fato, na medida de refletância especular para amostra polarizada e sem polarizar.



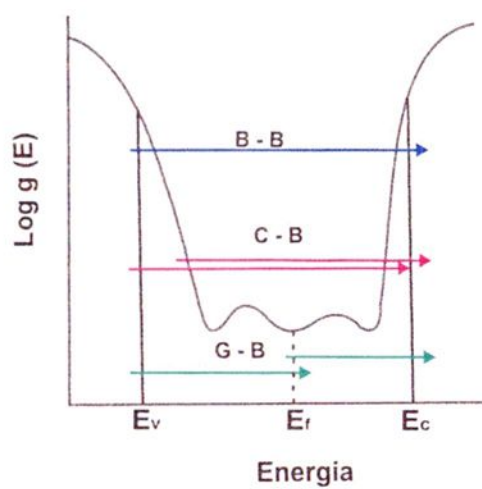
**Figura 4.2.8.5** – Refletância no infravermelho para amostra  $15\text{TiO}_2$ , sem polarizar, polarizada.

A interpretação destes resultados leva ao fato que as cargas de polarização induzidas pelo campo e pela temperatura são preferencialmente devido a estruturas com cargas residuais, observadas pelas medidas de absorção na região uv-visível, onde apresentam bandas devido à absorção destas.

Neste sentido devido a que o vidro, sendo um material amorfo, contém na região da sua banda proibida uma grande densidade de estados localizados, por efeito da temperatura e pelo campo elétrico aplicado os elétrons ou buracos ligados a estas estruturas, com ligações incompletas, podem migrar para estes estados, ficando presos depois do processo de polarização. E na despolarização estas são liberadas. O caso das hidroxilas no vidro tem comportamento semelhante.

A figura 4.2.8.6 ilustra as transições que podem ocorrer quando as cargas são ativadas pelo efeito do campo elétrico e da temperatura.

Observamos que devido ao fato dos valores obtidos das energias de ativação nas medidas de TSDC e condutividade dc serem menores que o valor da energia da banda proibida dos vidros, desta forma, transições banda – banda não poderia ocorrer, mas, podem ocorrer transições cauda – banda e transições na região dos estados localizados.



*Figura 4.2.8.6 – Representação esquemática das transições eletrônicas em um material amorfo.*

## Capítulo V

---

### 5 – Conclusões.

Sintetizamos vidros do sistema  $B_2O_3 - BaO - Bi_2O_3 - TiO_2$  num forno de resistência convencional utilizando cadinho de platina, para as composições escolhidas. Estes vidros apresentaram-se com uma cor cinzenta, indicativa de possível redução de alguns componentes do vidro.

#### 5.1 – Medidas de difratometria raios-X.

Nos vidros preparados, realizamos medidas de difratometria de raios - x, confirmando que para todas as composições são totalmente amorfos.

Quando as amostras foram submetidas ao tratamento térmico monitoramos as possíveis mudanças estruturais pelas medidas de difratometria. Verificamos que estes vidros, ainda mantendo-se amolecidos, não cristalizam facilmente, precisando de longos tempos para conseguir obter a cristalização. Com estágios de tratamento térmico longo com  $50^\circ C$  acima da  $T_g$  do vidro, verificamos o aparecimento dos picos de difração, identificando o crescimento de várias fases cristalinas.

#### 5.2 – Medidas térmicas.

Através das medidas de calorimetria diferencial de varredura (DSC), foi possível verificar unicamente o comportamento da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), esta temperatura revelou aumentar de acordo com a variação molar de  $TiO_2$ ,

apresentando valores da ordem de 464°C para 10TiO<sub>2</sub>/40Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 532°C para a composição com 30TiO<sub>2</sub>/20Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dessa forma, verificamos que o TiO<sub>2</sub> influencia diretamente na estrutura dos vidros e na elevação da temperatura de transição vítrea. Por sua vez encontramos que os vidros com maior quantidade do Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentaram-se nas medidas com variações na linha de base indicando a falta de homogeneidade destes vidros.

### 5.3 – As medidas de absorção óptica.

As medidas de absorção óptica mostraram que estes vidros, pelo fato de serem escuros, absorvem nesta região. Eles transmitem aproximadamente 60% na região do uv-visível, confirmando a presença de bandas alargadas. A natureza deste tipo de bandas é variada, mas confirma a existência de defeitos estruturais com cargas efetivas, motivo pelo qual absorvem a luz nesta região espectral. Destaca-se a presença de uma banda alargada em uma ampla faixa espectral para a composição 30TiO<sub>2</sub>, que revela novamente a influência do TiO<sub>2</sub> na estrutura do vidro.

Os cálculos efetuados para a energia da banda proibida dos vidros são da ordem de semicondutores, variando de 2,49 eV para a composição 30TiO<sub>2</sub>/20Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 2,57 eV para as composições 15TiO<sub>2</sub>/35Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 25TiO<sub>2</sub>/25Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. As medidas da cauda de Urbach indicam a existência, na região da banda proibida de uma grande quantidade de estados localizados que aumenta com o incremento molar do TiO<sub>2</sub> na composição dos vidros.

### 5.4 – Medidas de infravermelho.

A técnica de espectroscopia no infravermelho revelou os possíveis modos vibracionais relacionados à estrutura dos vidros, a existência de anéis boroxol dando lugar à formação de possíveis estruturas complexas nos vidros. Observamos principalmente as bandas de ligações de B-O nas diferentes configurações, grupos referentes ao BO<sub>3</sub> e BO<sub>4</sub>. A vibração relacionada com o bismuto destaca o grupo BiO<sub>3</sub> e o titânio TiO<sub>4</sub> e TiO<sub>6</sub>, as medidas revelaram também a presença de grupos hidroxilas OH na rede vítrea.

## 5.5 – Medidas elétricas.

### Condutividade dc.

Com a medida de condutividade dc observamos que a porção linear da condutividade nestes vidros iniciou-se na temperatura de 410K até 588K, e os extremos para a condutividade é de  $1,63 \cdot 10^{-10} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  para  $10\text{TiO}_2/40\text{Bi}_2\text{O}_3$  até  $4,2 \cdot 10^{-12} (\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$  para a composição  $20\text{TiO}_2/30\text{Bi}_2\text{O}_3$ , a energia de ativação, que é a energia necessária para ativar a movimentação de cargas no interior do vidro, está no intervalo de 1,55 a 2,18 eV, que foi aumentando com o aumento de  $\text{TiO}_2$ . Desta forma podemos observar que as cargas que estão sendo ativadas nestes materiais são de possíveis estruturas com defeitos de ligação ou com cargas efetivas, criando estados de armadilhas presentes nos estados localizados do vidro. Esta interpretação é reforçada pelo fato da energia de ativação destes estar abaixo da faixa da energia da banda proibida.

### Medidas de despolarização (TSDC).

A utilização desta técnica experimental permitiu verificar que todas as amostras foram polarizadas em todas as composições submetidas a polarização em diferentes temperaturas e com uma diferença de potencial de 500Volts.

As curvas experimentais obtidas são variadas e identificamos em cada processo, dois possíveis mecanismos de relaxação quando despolarizadas. As evidências das curvas são maiores para amostras polarizadas em 155, 180 e 215°C.

Os resultados obtidos foram analisados utilizando o ajuste numérico, que permitiu avaliar vários parâmetros que caracterizam o processo de relaxação. Parâmetros como a energia de ativação encontrados da ordem de 0,7 até 1.7eV, o fator pré-exponencial do tempo de relaxação que oscilou de  $6,51 \cdot 10^{-31}$  até  $1,05 \cdot 10^{-7}$  segundos, a polarização de saturação que variou de  $1,39 \cdot 10^{-5}$  até  $7,44 \cdot 10^{-7} (\text{C}/\text{m}^2)$ , densidade de corrente máxima que foi obtida no intervalo de  $9,84 \cdot 10^{-9}$  até  $1,02 \cdot 10^{-8} (\text{A}/\text{m}^2)$  e a temperatura máxima dos picos foram obtidos através do ajuste. Com o parâmetro polarização de saturação, observamos que os vidros que contém maior concentração de  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  são susceptíveis a polarização, ou seja, polarizam com mais facilidade. Verifica-se através do parâmetro temperatura máxima do pico que as curvas de TSDC deslocam com a variação na concentração de  $\text{TiO}_2$ .

Observamos que para os vidros com maior quantidade de  $\text{TiO}_2$  a polarização dos mesmos é menor, obtendo energia de ativação maior em alguns casos. Este resultado indica que os vidros com estas composições são mais resistivos e possuem estruturas mais rígidas.

Verificamos que a energia de ativação para os possíveis mecanismos de polarização observados é da ordem de 0,7 até 1,7 eV. Esta energia é inferior aos valores obtidos para energia da banda proibida destes vidros. Desta forma um dos mecanismos de polarização está relacionado com armadilhas nos estados localizados da banda proibida dos vidros.

Com a realização da medida de espectroscopia no infravermelho para a composição  $15\text{TiO}_2/35\text{Bi}_2\text{O}_3$  na forma de lâmina, a qual foi realizada a medida em amostra sem polarizar, polarizada e despolarizada, observamos que a polarização modifica a estrutura relacionada ao grupo OH presente na rede dos vidros, desta forma, concluímos que possivelmente uma das cargas que está sendo responsável pelo aparecimento das curvas de distribuição das medidas de TSDC são as hidroxilas. Nestes mesmos vidros foram realizadas medidas de espectroscopia no uv-visível que revelou para amostras polarizadas bandas de absorção nesta região, confirmando a ocorrência da migração de elétrons ou buracos devido ao efeito da temperatura e do campo elétrico aplicado.

## 5. 6 – Sugestões para trabalhos futuros.

O desenvolvimento deste trabalho permitiu abrir várias linhas de pesquisa, relacionados com a preparação dos vidros para aplicações no estudo da condução elétrica e na óptica não linear.

- Modificar a composição e os métodos de fusão para melhorar a qualidade óptica destes vidros.
- O sistema estudado não foi totalmente caracterizado no que se refere à influência do tratamento térmico nas propriedades da polarização do vidro.
- O próximo passo é estudar a polarização destes vidros com campos elétricos maiores e pesquisar uma possível geração do segundo harmônico devido à polarização.
- Aprofundar as medidas térmicas com estes vidros e estudar com maior detalhe a cinética de cristalização.



## Referências

---

1. ALVES, O. L.; GIMENEZ, I. F.; MAZALL, I. O. Vidros. **Química nova na escola**, Edição especial, p. 09-20, 2001.
2. BUNDE, A.; FUNKE, K.; INGRAM, M. D. Ionic glasses: History and challenges. **Solid State Ionics**. 105, p. 1-13, 1998.
3. VARSHNEYA, A. K. **Fundamentals of Inorganic Glasses**. ed. Academic press, inc, 1993.
4. MARGULIS, W.; GARCIA, F. C.; HENRING, E. N.; VALENTE, L. C. G.; LESCHE, B.; LAURELL, F.; CARVALHO, I. C. S. Poled Glasses. **MRS Bulletin**. v 23, n. 11, p. 31-35, 1998.
5. MYERS, R. A.; MUKHERJEE, N.; BRUECK, S. R. J. Large 2ND-order nonlinearity in poled fused – silica. **Optics Letters**. v. 16, n. 22, p. 1732-1734, 1991.
6. ZARZYCKI, J. **Glasses and the vitreous state**. Cambridge University Press, 1991.
7. YAMANE, M.; ASAHARA, Y. **Glasses for Photonics**. ed. Cambridge University Press. 2000.
8. SHKROB, I. A.; TADJIKOV, B. M.; TRIFUNAC, A.D. Magnetic resonance studies on radiatio-induced point defects in mixed oxide glasses. I. Spin center in B2O3 and alkali borate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**. 262, p. 6-34, 2000.
9. PAVLOV, P. V.; JOJLOV, A. F. **Propiedades Físicas de los Dieléctricos . Física del estado sólido**, cap. 8 1987.
10. BUCCI, C.; FIESCHI, R. Ionic Thermocurrents in Dielectrics. **Physical Review Letters**. v. 148. n. 2. p. 816-823 1966.
11. BUCCI, C.; FIESCHI, R. Ionic Thermoconductivity, method for the investigation of polarization in insulators. **Physical Review Letters**. v. 12, n. 1, p. 16-19, 1964.

12. SIMMONS, J. G.; NADKARNI, G. S. Stimulated-Dielectric-Relaxation Current in Thin Film Al-CeF<sub>3</sub>-Al Samples. **Physical Review B**. v. 6, n. 12, p. 4815-4827, 1972.
13. CHEN, R.; KIRSH, Y. **Analysis of thermally stimulated processes**. ed. Pergamon Press. 1990?
14. HONG, C. M.; DAY, D. E. Thermally stimulated polarization and depolarization current (TSPC/TSDC) techniques for studying ion motion in glass. **Journal of Materials**. v 14, p. 2493-2499, 1979.
15. SAWARKAR, S. B.; DEOFAONKAR, V. S.; PAKADE, S. V.; YAWALE, S. P. Depolarisation study of semiconducting glasses using thermally stimulated discharge. **Indian Journal of Pure & Applied Physics**. v. 35, p. 281-289, 1997.
16. PERLMAN, M. M.; CRESWELL, R. A. Thermal current study of effect of humidity on charge storage in mylar. **Journal of applied physics**. v. 42, p. 531, 1971.
17. CHEN, R. Review – Methods for kinetic analysis of thermally stimulated processes. **Journal of Materials Science**. v. 11, p. 1521–1541. 1976.
18. GARLICK, G. F. J.; GIBSON, A. F. The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors. **Proceedings of the Physical Society of London**, v. 60, n. 342 p. 574-590, 1948.
19. FAUBERT, F.; SANCHEZ, M. Numerical decomposition of a complex thermostimulated depolarization current spectrum in single time relaxation peaks. **Journal of Applied Physics**. v. 84 ,n. 3, p.1541-1545, 1998.
20. HOFFMANN, J. D.; WILLIAMS, G.; PASSAGLIA, E. J. Analysis of alpha beta and gamma relaxations in polychlorotrifluoroethylene and polyethylene – dielectric and mechanical and mechanical properties. **Journal of polymer science part C – Polymer symposium**. v. 14, p. 173-176, 1966.
21. MEERA, B.N.; RAMAKRISHNA, J. Raman spectral studies of borate glasses. **Journal Of Non-Crystalline Solids**, v. 159, n. 1-2, p. 1-21, 1993.
22. BAIA, L.; STEFAN, R.; KIEFER, W.; POPP J.; SIMON S. Structural investigations of copper doped B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> glasses with high bismuth oxide content. **Journal Of Non-Crystalline Solids**. V. 303, n. 3, p. 379-386, 2002.

23. STEHLE, C.; VIRA, C.; HOGAN, D.; FELLER S.; AFFATIGATO M. Optical and physical properties of bismuth borate glasses related to structure. **Physics and chemistry of glasses**. v. 39, n. 2, p. 83 – 86, 1998.
24. DUMBAUGH, W. H. Heavy-metal oxide glasses containing  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . **Physics and chemistry of glasses**. v. 27, n. 3, p. 119-123, 1986.
25. WATANABE, N.; RAMOS, A. Y.; ALVES M. C. M.; TOLENTINO, H.; ALVES O. L.; BARBOSA L. C. Titanium environment in  $\text{TiO}_2\text{-BaO-ZnO-B}_2\text{O}_3$  glass by x-ray absorption spectroscopy. **Journal Matererials Research Society**. v.15, n. 3, p. 793-797, 2000.
26. MOTKE, S. G.; YAWALE, S. P.; YAWALE, S. S. **Bulletin Materials Science**. V. 25, p. 75, 2005.
27. KARTHIKEYAN, B.; MOHAN, S. Structural, optical and glass transition studies on  $\text{Nd}^{3+}$  doped lead bismuth borate glasses. **Physica B**. v. 334 p. 298 – 302, 2003.
28. KARTHIKEYAN, B.; MOHAN, S. Spectroscopic and glass transition investigations on  $\text{Nd}^{3+}$  doped  $\text{NaF-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ . **Materials Research Bulletin**. v. 39, p.1507-1515, 2004.
29. SHKROB, I. A.; TADJIKOV, B. M.; TRIFUNAC, A. D. Magnetic resonance studies on radiation – induced point defects in mixed oxide glasses. I Spin centers in  $\text{B}_2\text{O}_3$  and alkali borate glasses. **Journal of Non-Crystalline solids**. v. 262, p. 6 – 34. 2000.
30. SALAGRAM, M.; PRASAD, V. K.; SUBRAHMANYAM; K. Optical band gap studies on  $x\text{Pb}_3\text{O}_4 - (1 - x)\text{P}_2\text{O}_5$  lead[(II,IV)] phosphate glasses. **Optical Materials**. v.18, p. 367 – 372, 2002.
31. YOUNG, H. D.; FREEDMAN, R. A. **Física III Eletromagnetismo**. ed. 10, Pearson Addison Wesley, São Paulo, 2004.
32. BOYD R. W. **Nonlinear Optics**. ed. Academic Press, San Diego, 1992.
33. DIANOV E.M.; STARODUBOV D.S. Photoinduced Second-Harmonic Geration in Glasses and Glass Optical Fibers. **Optical Fiber Technology**. v. 1, p. 3 – 16, 1994).
34. KASHYAPP R. Phase-matched Periodic Electric-field-induced Second-harmonic Generation in Optical Fibers. **Journal of Optical Society of América B** 6. v. 3, p. 313 – 328, 1989.

35. KASHYAP R.; VELDHUIS G. J.; ROGERS D. C.; MCKEE P. F. Phase-matched Second-harmonic Generation by Periodic Poling Gused Sílica. **Applied Physics Letters**. v. 64, n.11, p 1332-1334, 1994.
36. TAMAGAWA, N.; BENINO, Y.; FUJIWARA, T.; KOMATSU, T. Thermal poling of transparent TeO<sub>2</sub>-based nanocrystallized glasses and enhanced second harmonic generation. **Optics Communications**. v. 217, p 387–394, 2003.
37. ANTONYUK B. P. All optical poling of glasses. **Optics Communications**. v. 181, p 191 - 195, 2000.
38. SHALÍMOVA, K. V. **Física de los semiconductores**. ed. 1, Mir Moscú, 1975.
39. ANDRADE F. A. **Preparação e caracterização elétrica de filmes de poliuretano derivado do óleo de mamona**. Dissertação de mestrado. UNESP. p. 11-16. 2002.





unesp 

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

Campus de Ilha Solteira  
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais  
Av. Brasil Centro, 56 - Centro  
15.385-000 Ilha Solteira - SP  
[www.fqm.feis.unesp.br](http://www.fqm.feis.unesp.br)

