Universidade de São Paulo
Instituto de Física de São Carlos
Instituto de Química de São Carlos
Escola de Engenharia de São Carlos

OK

**APLICAÇÕES DO MODELO DE DISTRIBUIÇÃO
ALEATÓRIA DE BARREIRAS DE ENERGIA LIVRE EM
MECANISMOS DE CONDUÇÃO IÔNICO OU ELETRÔNICO
EM SISTEMAS DESORDENADOS: POLIANILINAS,
ORMOLYTES E PEROVSKITAS TIPO $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_3$**

RODRIGO FERNANDO BIANCHI

Dissertação apresentada à área Interunidades em
Ciência e Engenharia de Materiais, do IFSC, IQSC e
EESC, para a obtenção do Título de Mestre em Ciência
e Engenharia de Materiais.

ORIENTADOR: PROF. DR. ROBERTO MENDONÇA FARIA

SÃO CARLOS

1997

IFSC-USP SERVIÇO DE BIBLIOTECA E
INFORMAÇÃO

Bianchi, Rodrigo Fernando
Aplicações do Modelo de Distribuição Aleatória de Barreiras
de Energia Livre em Mecanismos de Condução Iônica ou Eletrônica em
Sistemas Desordenados: Polianilinas, *Ormolytes* e Perovskitas tipo
 $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_3$ / Rodrigo Fernando Bianchi.— São Carlos, 1997.
100 p.

Dissertação (Mestrado)-Instituto de Física de São Carlos, 1997.

Orientador: Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria

1. Condutividade. 2. Sistemas Desordenados. 3. Dyre.
I. Título.

Área Interunidades

Ciência e Engenharia de Materiais

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Escola de Engenharia de São Carlos

Instituto de Física de São Carlos

Instituto de Química de São Carlos

CAIXA POSTAL - 369

CEP 13560-970 - São Carlos/SP - Brasil

Tel/Fax: (016) 274-9285

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **RODRIGO FERNANDO BIANCHI** APRESENTADA A ÁREA INTERUNIDADES EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA EESC-IFSC-IQSC, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 30/10/1997.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria (FCM/IFSC/USP)

Prof. Dr. Guilherme Fontes Leal Ferreira (FCM/IFSC/USP)

Prof. Dr. Bernardo Laks (DFA/IFGW/UNICAMP)

**Dedico essa Dissertação a Deus,
aos meus amados pais, Luiz e Marylanda,
à minha companheira Andréa, a todos da
minha família e à memória do meu Tio
Antônio Rodrigues, pela nossa inesque-
cível relação pai e filho.**

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Roberto Mendonça Faria, pela orientação, pelo incentivo e, principalmente, pela confiança e amizade fornecidas. A ele e à sua família, os meus sinceros agradecimentos.

Ao Prof. Guilherme F. L. Ferreira pela enorme contribuição a esse trabalho, na forma de sugestões, correções e incentivos. .

Ao Prof. Tito J. Bonagamba, do Grupo de Ressonância, pela amizade, discussões, apoio e pelo ótimo ambiente de trabalho proporcionado.

Aos Professores do Grupo de Polímeros que direta ou indiretamente me apoiaram nesse trabalho.

À Profa. Dra. Mariangela T. Figueiredo e ao doutorando Dante pela ajuda nos programas de computação.

À Dra. Débora Balogh pelas dicas, paciência, discussões e análises dos resultados obtidos.

À Profa. Yvonne P. Mascarenhas e à Dra. Silvia L. Cuffini, do Grupo de Cristalografia, pela ajuda e apoio oferecidos.

Aos amigos Ademir, Bertho, Níbio e à amiga Rosângela, pelo companheirismo e pela ajuda em todas as horas.

Aos amigos Haroldo, Sarita, Robertinho, Reinaldo, Aldo, Paulo Souza, Juan e César pelas inúmeras discussões que serviram para enriquecer esse trabalho.

Ao excelente ambiente de trabalho encontrado no grupo de Polímeros e a todos os amigos que lá se encontram. A todos vocês meus sinceros agradecimentos.

Ao apoio fornecido pelo meus pais, que me amam e por mim são amados, e me deram a possibilidade de estar escrevendo esse trabalho. Obrigado.

A minha namorada e companheira Andréa, pela harmonia, paciência e amor demonstrados principalmente nas horas mais difíceis.

Aos meus “irmãos”: Carla, Sandra, Flávia, Ana, Luiz, Guilherme, Eduardo, Bill e Sílvio, pelo incentivo e apoio ao meu trabalho, embora poucos o entendessem completamente.

Aos meus futuros “concorrentes”: Júlia, Janaína, Danilo, Felipe, Daniella, Guilherme e Giovana, meus queridos sobrinhos.

A recente e forte amizade com todos os amigos de Cuiabá.

A Deus, por me fornecer a vontade pelo trabalho e a força para fazer-me vencer essa etapa.

À FAPESP pelo apoio financeiro

ÍNDICE

RESUMO	VI
ABSTRACT	VII
LISTA DE FIGURAS	VIII
LISTA DE TABELAS.....	X
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	XI
LISTA DE SÍMBOLOS.....	XII
CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2: EQUIPAMENTOS E MÉTODOS UTILIZADOS	4
2.1 OS EQUIPAMENTOS EXPERIMENTAIS	4
2.1.1 O Impedanciômetro Solartron.....	5
2.1.2 O Criostato Janis	6
2.1.3 A Estufa de Aquecimento	9
2.2 O COMPORTAMENTO EXPERIMENTAL DA CONDUTIVIDADE AC.....	10
2.2.1 O Modelo de Dyre RFEB: “Random Free Energy Barrier Model”	12
CAPÍTULO 3: A POLIANILINA	15
3.1 ESTADOS DE OXIDAÇÃO.....	16
3.2 A SÍNTESE QUÍMICA	17
3.3 O MECANISMO DE DOPAGEM.....	17
3.4 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	19
3.4.1 A Síntese Química da Polianilina.....	19
3.4.1.1 Síntese Química da Pani BMM	20
3.4.1.2 Síntese Química da Pani AMM	22
3.4.2 A Preparação de Filmes pelo Método Casting	22
3.4.3 A Dopagem das Amostras	25
3.5 MODELO PARA A CONDUTIVIDADE	26
3.5.1 Aproximação A1	26

3.5.2 Aproximação A2	29
3.6 RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	30
3.6.1 Comportamento AC Experimental e os Ajustes da Pani BMM	31
3.6.2 Comportamento AC Experimental e os Ajustes da Pani AMM.....	36
3.7. DISCUSSÕES DOS RESULTADOS.....	43
CAPÍTULO 4: O COMPÓSITO HÍBRIDO ORGÂNICO-INORGÂNICO	45
4.1 PREPARAÇÃO E NOMENCLATURA DAS AMOSTRAS	46
4.2 MODELO PARA A CONDUTIVIDADE	48
4.2.1 Aproximação A3	48
4.3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	49
4.3.1 Medidas Experimentais de RMN (^7Li), DSC e Condutividade DC.....	51
4.3.2 Comportamento AC Experimental e os Ajustes dos Resultados.....	54
4.4 DISCUSSÕES DOS RESULTADOS.....	61
CAPÍTULO 5: A PEROVSKITA $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_3$	63
5.1 $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_3$	63
5.2 AS AMOSTRAS	64
5.3 MODELO PARA A CONDUTIVIDADE	65
5.3.1 Aproximação A4	65
5.4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS.....	66
5.4.1 Comportamento AC Experimental e os Ajustes das Perovskitas	66
5.5. DISCUSSÕES DOS RESULTADOS.....	72
CAPÍTULO 6: CONCLUSÕES	73
CAPÍTULO 7: BIBLIOGRAFIA	75
APÊNDICES	I
APÊNDICE I: A TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA.....	I
APÊNDICE II: CÁLCULO MÉDIO EFETIVO DA PERMISSIVIDADE COMPLEXA E DA CONDUTIVIDADE.....	IV
APÊNDICE III: EXPRESSÃO PARA A CONDUTIVIDADE DO MODELO RFEB.....	VII
APÊNDICE IV: PROGRAMA COMPUTACIONAL: APROXIMAÇÃO A3	X

RESUMO

Nesse trabalho apresentamos medidas de condutividade ac, real e imaginária, em: polianilinas, *Ormolytes* (mistura orgânica-inorgânica) e perovskitas do tipo $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_3$. As medidas foram realizadas em amostras com diferentes concentrações de impurezas e temperaturas e, apesar dos materiais possuírem características distintas, as medidas de condutividade ac obtidas mostraram-se típicas das observadas em sistemas sólidos desordenados, ou seja, apresentam um patamar na curva de condutividade real na região de baixas frequências e a partir de um frequência crítica, ω_c , iniciam um aumento com ω , obedecendo aproximadamente a relação $\sigma(\omega) \propto \omega^s$. Para interpretá-las, foi utilizado o modelo de distribuição aleatória de barreiras de energia livre (*RANDOM FREE ENERGY BARRIER MODEL-RFEB*) aplicado como ajuste teórico-experimental. Para os *Ormolytes*, em particular, também foram realizadas medidas de análise térmica (DSC) e ressonância magnética nuclear (^7Li) e os resultados obtidos, correlacionados às medidas de condutividade dc, mostraram uma forte evidencia de uma mudança estrutura do material próxima à temperatura de 280 K. Uma das principais ideias desse trabalho é mostrar que, independente das diferentes estruturas, os materiais desordenados apresentaram comportamentos elétricos similares que podem, com sucesso, ser explicados pelo modelo RFEB.

ABSTRACT

We report on ac conductivity measurements carried out on polyanilines, on *Ormolytes* (organic-inorganic blend), and on $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_3$ perovskites at different doping levels and at different temperatures. The ac conductivity are typical of that observed in disordered medium, showing a constant conductivity at low frequencies below a critical frequency called ω_c and start rising above ω_c as $\sigma(\omega) \propto \omega^s$. In order to explain these results we used the *RANDOM FREE ENERGY BARRIER MODEL-RFEB* approach as theoretical-experimental fitting. For *Ormolytes*, a correlation among dc electrical conductivity, thermal analysis (DSC) and nuclear magnetic resonance (^7Li) measurements gave strong evidence of a structural changing near 280 K. One of the main ideas of this work is to show that, irrespective the different structures, disordered materials present similar electrical behaviour and may, with success, be explained by the RFEB Model.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1: O criostato Janis SVT.....	7
FIGURA 2.2: (a) amostra metalizada, (b) porta amostras e (c) detalhes da haste	8
FIGURA 2.3: Estufa de aquecimento.	9
FIGURA 2.4: Esquema utilizado para a aquisição de dados.	10
FIGURA 2.5: Comportamento $\sigma'(\omega)$ vs. ω observado em materiais desordenados.	11
FIGURA 3.1: Fórmula estrutural geral da polianilina.	16
FIGURA 3.2: Esquema genérico de dopagem da polianilina em solução de HCl.	18
FIGURA 3.3: Esquema da síntese química	21
FIGURA 3.4: Chapa aquecedora e controlador de temperatura	23
FIGURA 3.5: Processo de secagem com folhas absorventes.	24
FIGURA 3.6: Esquema de preparação de filmes de pani pelo método “Casting”	25
FIGURA 3.7: Gráficos das componentes da condutividade AC experimentais obtidos das amostras de pani BMM, em 300K sob vácuo, e os ajustes com a aproximação A1.....	32
FIGURA 3.8: Gráficos das componentes da condutividade AC experimentais da amostra PBM ₄ , entre 84 e 300K sob vácuo, e os ajustes com a aproximação A1 ($\eta = 0,38$).	34
FIGURA 3.9: Curvas $\gamma'_{\min}$ vs. T^{-1} e σ_0 vs. T^{-1} graficadas a partir dos parâmetros obtidos pela aproximação A1 dos resultados experimentais AC da amostra PBM ₄	36
FIGURA 3.10: Gráficos das componentes da condutividade AC experimentais obtidos das amostras de pani AMM, em 300K sob vácuo, e os ajustes com a aproximação A2.	37
FIGURA 3.11: Gráficos das componentes da condutividade AC experimentais da amostra PAM ₂ , entre 125 e 300K sob vácuo, e os ajustes com a aproximação A2.....	40
FIGURA 3.12: Curvas $\gamma'_{\min 1}$ vs. T^{-1} e σ_{01} vs. T^{-1} graficadas a partir dos parâmetros obtidos pela aproximação A2 dos resultados experimentais AC da amostra PAM ₂ , sob vácuo.	42
FIGURA 3.13: Curvas $\gamma'_{\min 2}$ vs. T^{-1} e σ_{02} vs. T^{-1} graficadas a partir dos parâmetros obtidos pela aproximação A2 dos resultados experimentais AC da amostra PAM ₂ , sob vácuo.	43
FIGURA 4.1: Esquema simplificado utilizado para a obtenção dos <i>Ormolytes</i>	47
FIGURA 4.2 : Porta amostra e contatos elétricos utilizados para medidas elétricas em filmes de <i>ormolytes</i>	50
FIGURA 4.3: Gráficos com as medidas de σ_{DC} , RMN (^7Li) e DSC obtidas das amostras: ..	52
(a) PPG ₄₂₅ [8], (b) PPG ₄₀₀₀ [4] e (c) PPG ₄₀₀₀ [8].	52

FIGURA 4.4: Gráficos com os resultados obtidos das amostras PPG ₄₂₅ [8], PPG ₄₀₀₀ [4] e PPG ₄₀₀₀ [8] para as medidas de (a) σ_{DC} , (b) RMN (^7Li) e (c) DSC.....	53
FIGURA 4.5: Gráficos das componentes da condutividade AC experimentais experimentais da amostra PPG ₄₀₀₀ [8], a 348 K sob vácuo, e o ajuste por um único mecanismo RFEB.54	
FIGURA 4.6: Gráficos das componentes da condutividade AC experimentais obtidos das amostras (a) PPG ₄₀₀₀ [8] , (b) PPG ₄₀₀₀ [15] e (c) PPG ₄₀₀₀ [30], em 348 K sob vácuo, e os ajustes com a aproximação A3.....	55
FIGURA 4.7: Gráficos das componentes da condutividade AC experimentais da amostra PPG ₄₀₀₀ [8], entre 277 e 373 K sob vácuo, e os ajustes com a aproximação A3.	58
FIGURA 4.8: Curvas $\gamma'_{\min 1}$ vs. T^{-1} e σ_0 vs. T^{-1} graficadas a partir dos parâmetros obtidos pela aproximação A3 dos resultados obtidos da amostra PPG ₄₀₀₀ [8] sob vácuo.	59
FIGURA 4.9: Curvas $\gamma'_{\min 2}$ vs. T^{-1} e σ_0 vs. T^{-1} graficadas a partir dos parâmetros obtidos pela aproximação A3 dos resultados obtidos da amostra PPG ₄₀₀₀ [8], sob vácuo.	60
FIGURA 4.10: Gráfico das componentes $\sigma'(\omega)$ vs. frequência obtidos com a amostra PPG ₄₀₀₀ [8], sob vácuo, em diferentes temperaturas.	61
FIGURA 5.1: Gráfico σ_{DC} vs. x obtidos em pastilhas $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_3$, a 300 K sob vácuo e com x entre 0,05 e 0,80.	66
FIGURA 5.2: Gráficos das componentes da condutividade AC experimentais das pastilhas $\text{SrTi}_{0,95}\text{Ru}_{0,05}\text{O}_3$, $\text{SrTi}_{0,90}\text{Ru}_{0,10}\text{O}_3$ e $\text{SrTi}_{0,85}\text{Ru}_{0,15}\text{O}_3$, em 300 K e sob vácuo, e os ajustes com a aproximação A4.....	67
FIGURA 5.3: Gráfico de $\sigma'(\omega)$ vs. frequência obtidos com amostras $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_3$, em 300 K sob vácuo, com x entre 0,05 e 0,80.....	69
FIGURA 5.4: Gráficos das componentes da condutividade AC experimentais da pastilha $\text{SrTi}_{0,85}\text{Ru}_{0,15}\text{O}_3$, entre 300 e 100 K sob vácuo, e os ajustes com a aproximação A4.....	70
FIGURA 5.5: Curvas $\gamma'_{\min}$ vs. T^{-1} e σ_0 vs. T^{-1} graficadas a partir dos parâmetros obtidos pela aproximação A4 dos resultados experimentais AC da amostra $\text{SrTi}_{0,85}\text{Ru}_{0,15}\text{O}_3$ sob vácuo.	71
FIGURA 6.1: Gráfico $\sigma'(\omega)/\sigma_{DC}$ vs ω/ω_c para diversos materiais desordenados em diferentes temperaturas.	74

LISTA DE TABELAS

TABELA 2.1: Funções complexas obtidas a partir das componentes da impedância complexa.....	5
TABELA 3.1: Nomenclatura das amostras de pani BMM e AMM utilizadas.....	30
TABELA 3.2: Parâmetros obtidos através dos ajustes das curvas experimentais AC de amostras de pani BMM, a 300K sob vácuo, pela aproximação A1.	32
TABELA 3.3: Parâmetros obtidos através dos ajustes das curvas experimentais AC da amostra PBM ₄ , entre 84 e 300K sob vácuo, pela aproximação A1 ($\eta = 0,50$).....	35
TABELA 3.4: Parâmetros do mecanismo 1 obtidos através dos ajustes das curvas experimentais AC de amostras de pani AMM, a 300K sob vácuo, pela aproximação A2.....	38
TABELA 3.5: Condutividade DC e parâmetros do mecanismo 2 obtidos através dos ajustes das curvas experimentais AC de amostras de pani AMM, a 300K sob vácuo, pela aproximação A2.....	39
TABELA 3.6: Condutividade DC e os parâmetros do mecanismo 1 obtidos através dos ajustes das curvas experimentais AC da amostra PAM ₂ , entre 200 e 300K sob vácuo, pela aproximação A2.....	41
TABELA 3.7: Condutividade DC e parâmetros do mecanismo 2 obtidos através dos ajustes das curvas experimentais AC da amostra PAM ₂ , entre 125 e 300K sob vácuo, pela aproximação A2 ($\eta = 0,08$).	42
TABELA 4.1: Resultados obtidos para as temperaturas de transição vítrea (T_g) e fusão (T_m) a partir das medidas σ_{DC} , RMN (7Li) e DSC nas amostras PPG ₄₂₅ [8], PG ₄₀₀₀ [4] e PPG ₄₀₀₀ [8].....	54
TABELA 4.2: Parâmetros obtidos através dos ajustes das curvas experimentais AC das amostras de Ormolytes, a 348 K sob vácuo, pela aproximação A3.	56
TABELA 4.3: Parâmetros obtidos através dos ajustes das curvas experimentais AC da amostra PPG ₄₀₀₀ [8], entre 373 e 277 K sob vácuo, pela aproximação A3.....	59
TABELA 5.1: Condutividade DC e os parâmetros obtidos através dos ajustes das curvas experimentais AC das amostras de perovskitas, a 300 K sob vácuo, pela aproximação A4.....	68
TABELA 5.2: Condutividade DC e os parâmetros obtidos através dos ajustes das curvas experimentais AC das amostras de perovskitas, entre 100 e 300 sob vácuo, pela aproximação A4.....	71

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

- Aproximação A1** - Modelo matemático utilizado para os ajustes dos resultados de condutividade AC em filmes de polianilinas com baixa massa molar.
- Aproximação A2** - Modelo matemático utilizado para os ajustes dos resultados de condutividade AC em filmes de polianilinas com alta massa molar.
- Aproximação A3** - Modelo matemático utilizado para os ajustes dos resultados de condutividade AC em filmes de *ormolytes*.
- Aproximação A4** - Modelo matemático utilizado para os ajustes dos resultados de condutividade AC em pastilhas de perovskitas do tipo $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_3$.
- RFEB** - *Random Free Energy Barrier*.
- Modelo RFEB** - *Random Free Energy Barrier Model*.
- Ormolytes** - *Organically Modified Electrolytes*.
- PAM_n** - Nomenclatura utilizada para a identificação das amostras de polianilina com alta massa molar, onde n indica o grau de dopagem.
- Pani AMM** - Polianilina de alta massa molar ($2,2 \times 10^5$ g/mol).
- Pani BMM** - Polianilina de baixa massa molar ($5,3 \times 10^4$ g/mol).
- PBM_n** - Nomenclatura utilizada para a identificação dos filmes de polianilina com baixa massa molar, onde n indica o grau de dopagem.
- PPG_n[y]** - Nomenclatura utilizada para a identificação dos filmes de *ormolytes* preparadas com poli(propileno-glicol), sílica e sal de lítio, onde n indica a massa molar do material e y a razão entre o número de oxigênios da cadeia polimérica e o número de cátions Li^+ .
- $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_3$** - Nomenclatura utilizada para a identificação das pastilhas de perovskitas com x entre 0 e 1.

LISTA DE SÍMBOLOS

σ^*	- Condutividade AC.
σ'	- Componente real da condutividade AC.
σ''	- Componente imaginária da condutividade AC.
σ_{DC}	- Condutividade DC.
σ_0	- Parâmetro associado ao mecanismo tipo RFEB.
σ_{0n}	- Parâmetro associado ao <i>n-ésimo</i> mecanismo tipo RFEB.
σ_1	- Condutividade de um material metálico.
$\tilde{\sigma}_2$	- Condutividade de um meio que obedece o mecanismo tipo RFEB.
$\tilde{\sigma}_{DIE}$	- Condutividade AC de um meio dielétrico.
$\tilde{\epsilon}$	- Permissividade dielétrica complexa.
ϵ'	- Componente real da permissividade dielétrica complexa.
κ	- Constante dielétrica relativa.
η	- Densidade volumétrica relativa.
ω	- Freqüência angular de um campo elétrico oscilante com o tempo (rad/s).
f	- Freqüência de um campo elétrico oscilante com o tempo (Hz).
γ_{min}	- Freqüência angular mínima associada a um mecanismo tipo RFEB (rad/s).
γ'_{min}	- Freqüência mínima associada a um mecanismo tipo RFEB (Hz).
γ_{max}	- Freqüência angular máxima associada a um mecanismo tipo RFEB.
γ'_{max}	- Freqüência máxima associada a um mecanismo tipo RFEB.
γ_{minn}	- Freqüência angular mínima associada a um <i>n-ésimo</i> mecanismo tipo RFEB.
γ'_{minn}	- Freqüência mínima associada a um <i>n-ésimo</i> mecanismo tipo RFEB.
γ_{maxn}	- Freqüência angular máxima associada a um <i>n-ésimo</i> mecanismo tipo RFEB.
γ'_{maxn}	- Freqüência máxima associada a um <i>n-ésimo</i> mecanismo tipo RFEB.
Tg	- Temperatura de transição vítrea.
Tm	- Temperatura de fusão.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

A técnica de medida de condutividade AC em sistemas sólidos desordenados tem se mostrado poderosa na análise de mecanismos de condução elétrica, iônica ou eletrônica, em diversos tipos de materiais: semicondutores, vítreos, cerâmicos e poliméricos. As medidas experimentais regularmente realizadas se encontram na faixa de frequência - f - que vai de aproximadamente 10^{-2} a 10^6 Hz. Desse modo, inúmeros trabalhos têm mostrado que, conforme a condutividade intrínseca de cada material, parâmetros como a concentração de impurezas ou de dopantes determinam não só os valores de condutividade como também os processos de transporte envolvidos [1-9]. Já na década de 60, M. Pollak e T.H. Geballe [1] realizaram amplos estudos experimentais de condutividade AC em semicondutores de silício dopados, obtendo a famosa relação $\sigma'(\omega) \propto \omega^s$, com $s = 0,8$, em um amplo espectro de frequência angular ω , onde $\sigma'(\omega)$ é a componente real da condutividade AC. Nesse trabalho, eles atribuíram aos elétrons um mecanismo de transporte *hopping* entre sítios localizados próximos a impurezas ionizadas. Em meados da década de 70, A. K. Jonscher [2] realizou vários estudos sobre medidas de condutividade AC em diferentes sólidos desordenados, procurando estabelecer um modelo universal para explicar o comportamento $\sigma'(\omega) \propto \omega^s$. Em 1989, G. A. Niklasson [3], através da comparação de resultados das funções dielétricas, relaciona as aproximações teóricas existentes ao comportamento da condutividade em função da frequência do campo elétrico em diversos materiais. Seguindo essa linha de pesquisa, em vários materiais, sobretudo em polímeros conjugados fracamente dopados, foi observado que na região de baixas frequências, a componente real da condutividade complexa, $\sigma'(\omega)$, é independente de

ω , e que acima de um determinado valor essa componente aumenta linearmente na escala $\log \sigma'(\omega) \times \log \omega$ [4-9].

Os modelos mais aceitos para explicar os processo de condução em sistemas desordenados se baseiam em mecanismos *hopping* para condução iônica e de *hopping* ou tunelamento assistido por fônons para a condução eletrônica. Baseado em trabalhos fenomenológicos e usando aproximações como o modelo teórico “Passeio ao Acaso Contínuo no Tempo - CWRT” e a teoria do campo médio, no final da década de 80, J. C. Dyre [7] desenvolve um modelo usando distribuição aleatória de barreiras de energia livre (*RANDOM FREE ENERGY BARRIER MODEL - RFEB*) que foi utilizado para os ajustes dos resultados experimentais realizados nessa dissertação. O modelo proposto por Dyre prevê que a componente real da condutividade AC em baixas frequências é independente de ω , até um valor $\gamma_{\min}$, e acima de um valor máximo, $\gamma_{\max}$, ela volta a ser independente da frequência e, entre esses dois valores ela sobe obedecendo a lei $\sigma'(\omega) \propto \omega^s$. Atualmente, em trabalho recente [8], demonstrou-se que o modelo de Dyre pode ser aplicado a materiais que apresentam duas fases distintas, uma condutora e uma isolante desordenada, e através do cálculo da permissividade elétrica efetiva média dessas duas regiões, é possível obter informações importantes sobre o comportamento dos portadores de carga associado à transição isolante-metal dessa classe de material, onde o mecanismo proposto por Dyre é atribuído à região isolante da amostra. Desse modo, embora o modelo de Dyre tenha sido desenvolvido há quase 10 anos, só agora ele está sendo utilizado como uma ferramenta útil e poderosa no estudo dos mecanismos de condução de materiais desordenados e contribuindo para o entendimento de alguns efeitos e comportamentos elétricos observados experimentalmente.

Este trabalho tem por objetivo estudar os mecanismos de condução de polímeros, cerâmicas e compósitos híbridos orgânicos-inorgânicos a partir dos ajustes das curvas experimentais AC por modelos de condução derivados do modelo proposto por Dyre. No CAPÍTULO 2, descrevemos as técnicas e equipamentos utilizados para a realização das medidas de condutividade AC nas amostras. No CAPÍTULO 3, descrevemos a síntese e a preparação de filmes da polianilina, que é um polímero condutor atualmente muito investigado e com grande potencial

tecnológico para a fabricação de dispositivos eletrônicos [10,11]. Apresentamos ainda nesse capítulo medidas e análises de condutividade AC como função da temperatura e da taxa de dopagem em solução 0,1 M de ácido clorídrico. No CAPÍTULO 4, apresentamos medidas térmicas, elétricas e magnéticas em uma classe de condutores iônicos híbridos orgânicos-inorgânicos, que estão atualmente sendo pesquisados para aplicações em janelas eletrocromicas e sensores [12], e são preparados através da mistura de poli(propileno-glicol), sílica e sal de lítio. A análise dos resultados experimentais é obtida como função da temperatura e concentração de sal de lítio. No CAPÍTULO 5 são apresentadas medidas elétricas em uma nova classe de cerâmicas perovskitas condutoras eletrônicas da forma $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_3$ [13], com x no intervalo entre 0 e 1, que apresenta um comportamento de isolante a metal a partir do aumento de x . A análise dos resultados é obtida como função da temperatura e da fração x . No CAPÍTULO 6, realizamos uma discussão dos resultados obtidos.

Portanto, os resultados de condutividade obtidos experimentalmente são ajustados a partir de modelos baseados no tratamento proposto por Dyre, fornecendo então parâmetros importantes relacionados aos portadores de carga nos três sistemas distintos. Apresentamos o modelo básico já no capítulo 2, denominado de modelo RFEB, pois foi através dele que ajustamos para cada um dos três materiais usados os resultados de condutividade AC obtidos.

CAPÍTULO 2

EQUIPAMENTOS E MÉTODOS UTILIZADOS

No estudo de condutividade elétrica, a temperatura é sempre um parâmetro muito importante na definição dos mecanismos de condução dos materiais. No caso de sólidos desordenados, a variação da condutividade com a temperatura a torna um fator decisivo à compreensão dos fenômenos envolvidos.

Neste capítulo, introduziremos o método e os equipamentos utilizados para as medidas de condutividade elétrica AC e apresentaremos o modelo proposto por Dyre para o estudo dos mecanismos de condução de diversos materiais desordenados.

2.1 Os Equipamentos Experimentais

O método experimental usualmente utilizado para as medidas das componentes real e imaginária, em diversos materiais, consiste na utilização de uma ponte de impedância e no preparo de uma amostra, de faces planas paralelas, com deposição de metal em ambas as faces. As medidas de capacitância (C^*), admitância (Y^*), impedância (Z^*) ou grandezas equivalentes são obtidas direta ou indiretamente da ponte em função da frequência (f) de um campo elétrico oscilante, na faixa de 10^{-2} a 10^6 Hz. Para o processamento do sinal, a amostra é representada por circuitos de combinações de resistores e capacitores. Cada uma das funções complexas C^* , Y^* e Z^* exerce um papel importante no estudo das propriedades dos materiais e pode facilitar a resolução de problemas físicos e, para que essas sejam independentes do

campo elétrico, o potencial aplicado (V) deve ter amplitude suficientemente pequena (0~1V) [14].

Na tabela 2.1 mostramos, a título de ilustração, algumas funções que podem ser obtidas a partir do conhecimento experimental das componentes real e imaginária de $Z^*(\omega)$ de uma amostra de faces planas paralelas com espessura ℓ e área de metalização A. ω é a frequência angular de um campo oscilante aplicado.

TABELA 2.1: Funções complexas obtidas a partir das componentes da impedância complexa.

Função Complexa	Símbolo	Componente Real	Componente Imaginária
Impedância	$Z^*(\omega)$	$Z'(\omega)$	$Z''(\omega)$
Admitância	$Y^*(\omega)$	$Y'(\omega) = \frac{Z'}{(Z')^2 + (Z'')^2}$	$Y''(\omega) = \frac{Z''}{(Z')^2 + (Z'')^2}$
Condutividade	$\sigma^*(\omega)$	$\sigma'(\omega) = \frac{\ell}{A} Y'(\omega)$	$\sigma''(\omega) = \frac{\ell}{A} Y''(\omega)$

2.1.1 O Impedanciômetro Solartron

Para as medidas de condutividade elétrica complexa nos filmes de polianilinas e compósitos híbridos e nas pastilhas de perovskitas, utilizamos um Impedanciômetro Solartron, Modelo 1260 *Impedance/Gain Phase Analyser*, ligado a um estabilizador de voltagem 1 KVA e a um filtro de linha. Este aparelho é controlado digitalmente por um microprocessador e funciona com técnicas analógicas que permitem a obtenção da impedância, capacitância e admitância de uma amostra em função da frequência de um potencial elétrico oscilante, onde as grandezas em fase e fora de fase com o campo são obtidas através da defasagem entre o potencial aplicado e a corrente que flui pelo material. As especificações do aparelho permitem amplitude máxima de potencial igual a 3 V e intervalo de frequência entre 10 μ Hz e 10 MHz. O

equipamento também é conectado a um microcomputador através de uma placa de comunicação, com protocolo IEE488, *GPIB*, facilitando a aquisição dos dados experimentais [15].

Nas medidas elétricas variamos a frequência da diferença de potencial aplicada, com amplitude 500 mV, e obtivemos os valores das componentes da impedâncias complexas das amostras. A partir destes dados, calculamos as componentes da condutividade através das expressões da tabela 2.1.

2.1.2 O Criostato Janis

A partir da década de 60 cresceu o interesse em sistemas físicos e nas explorações comerciais que envolviam baixas temperaturas. Em 1971, foi estabelecido o seguinte padrão: 'Criogênia', e seu correspondente prefixo 'crio', refere-se a todos os fenômenos, processos, técnicas ou aparatos que ocorrem, ou são utilizados, em temperaturas abaixo de 120 K ou nas proximidades do ponto de ebulição normal de um gás natural, como o oxigênio, o nitrogênio, o hidrogênio e o hélio. A estes líquidos dá-se o nome de líquidos criogênicos e aos aparelhos que os contém, o nome de Criostato [16].

Para realizarmos as medidas de condutividade elétrica em uma amostra em temperaturas entre 300 e 80K, utilizamos o criostato de Fluxo de Calor **Janis, Modelo SVT** com reservatório central preenchido com nitrogênio líquido, conforme esquematizado na figura 2.1. Este equipamento possui reservatórios para hélio e nitrogênio líquidos e regiões evacuadas (jaquetas) entre esses reservatórios e o meio externo. Para o acesso elétrico, um plug com 8 pinos está conectado na região superior do equipamento e, através de cabos coaxiais, alcançamos os contatos na base da amostra, onde também se encontra um aquecedor e um sensor de temperatura, ligados a um **Controlador de Temperatura Programável, Modelo 330, da LakeShore**. Para a diminuição e aumento da temperatura na região da amostra há,

respectivamente, um vaporizador para a inserção de hélio líquido e um aquecedor, acoplados a base junto a amostra. Se, ao invés de utilizarmos como líquido criogênico o nitrogênio, no reservatório central, utilizarmos hélio, o equipamento permite a variação de temperatura de 4 a 300 K [17].

FIGURA 2.1: O criostato Janis SVT.

É importante observar que o reservatório intermediário sempre é preenchido com nitrogênio líquido e que a temperatura máxima alcançada pelo equipamento, na

região da amostra, deve ser de 300 K. Para temperaturas superiores a 300 K, as soldas de índio encontradas nas junções do aparelho poderão ser danificadas inviabilizando a utilização do equipamento [17]. O criostato também possui válvulas de segurança, conectadas as várias regiões evacuadas do aparelho, utilizadas para a prevenção de possíveis implosões ou explosões nas camadas internas do equipamento, originadas pela diminuição ou aumento da pressão provenientes de vazamentos de nitrogênio ou hélio líquidos.

Para as medidas elétricas de uma amostra em forma de filme ou pastilha no interior do criostato, fabricamos o bastidor representado na figura 2.2-(b). Inicialmente, ouro é evaporado em ambas as faces da amostra a fim de se obter os eletrodos de contato, figura 2.2-(a). Em seguida, a amostra é colocada entre uma base e um pino fabricados de latão, onde os contatos elétricos são efetuados através das conexões C1 e C2, figura 2.2-(b). O pino de contato é fabricado com uma mola interna e fixado a uma base de Teflon guiada por três parafusos, igualmente separados, o que proporciona uma pressão contínua e uniforme nos eletrodos da amostra. Por último, a haste, figura 2.2-(c), é colocada no interior do criostato deixando a amostra próxima do vaporizador de hélio, de modo que esta região é facilmente resfriada sendo a temperatura monitorada pelo termopar localizado próximo à base.

FIGURA 2.2: (a) amostra metalizada (b) porta amostras e (c) detalhes da haste.

2.1.3 A Estufa de Aquecimento

As medidas elétricas realizadas nos *ormolytes* em temperaturas acima de 300 K não foram realizadas com o auxílio do criostato Janis devido as limitações já citadas do nosso equipamento. Sendo assim, uma estufa foi preparada para que as condições nos contatos elétricos nas amostras pudessem ser equivalentes às condições encontradas no criostato, figura 2.3. O intervalo de temperatura de operação desse equipamento ficou entre temperatura ambiente e 450 K.

Para essa estufa fabricamos um segundo porta amostra, com as mesmas características encontradas no porta amostra do criostato. Uma amostra não metalizada é colocada entre os eletrodos EI, inferior, e ES, superior, podendo ser mantida sob constante evacuação através de uma cavidade em sua base, conectada a uma bomba mecânica. As medidas elétricas foram realizadas com cabos coaxiais que ligam os eletrodos aos plugs BNC e, posteriormente, ao impedanciômetro. O sistema também é composto de um termopar, que indica a temperatura na região onde se encontra a amostra, e a resistências elétricas conectadas a um controlador que permitem o aumento da temperatura na região da amostra.

FIGURA 2.3: Estufa de aquecimento.

Na figura 2.4 é representado o esquema de aquisição de dados, e os respectivos instrumentos, utilizados para as medidas de impedâncias complexas como função da temperatura de uma amostra inserida no criostato ou na estufa.

FIGURA 2.4: Esquema utilizado para a aquisição de dados.

Nesse esquema, o impedanciômetro é conectado a um micro PC, a um filtro de linha, a um estabilizador de tensão. Cabos coaxiais fazem o contato desse equipamento com a amostra no interior do criostato ou da estufa. O controlador de temperatura também é conectado ao micro e ao criostato, o que possibilita uma leitura simultânea da temperatura e das medidas elétricas.

2.2 O Comportamento Experimental da Condutividade AC

A exploração do comportamento da condutividade elétrica em função da frequência ω do campo aplicado se estabeleceu como uma linha de interesse na área da matéria condensada após o trabalho de Geballe e Pollak em 1961 [1], onde, em

medidas realizadas com silício cristalino dopado em temperatura de hélio líquido, verificou-se que a componente real da condutividade obedecia a lei $\sigma'(\omega) \propto \omega^s$, onde s ficava próximo a 0,8. A partir de então, inúmeros trabalhos mostraram que sistemas desordenados apresentavam semelhante comportamento em faixas definidas de frequências, e tendendo a um patamar superior para valores muito altos de ω [1-9,18]. Denominando $\sigma'_{\min}$ e $\sigma'_{\max}$, respectivamente os valores dos patamares de condutividade de baixa e de alta frequências, a diferença $\Delta\sigma' = \sigma'_{\max} - \sigma'_{\min}$, tende a diminuir quanto mais condutivo for o material, tendendo a um comportamento de Drude (σ' independente de ω) para materiais muito condutivos. Também a extensão do patamar de baixa frequência, definido por $\omega_{\min}$ - valor da intersecção entre os comportamentos independente da frequência e ω^s - tende a ser menor quanto mais resistivo for o material. Isto é, $\omega_{\min}$ é menor quanto menor $\sigma'_{\min}$. Esse comportamento característico, ilustrado pela figura 2.5, foi observado em inúmeros materiais desordenados, orgânicos e inorgânicos. O patamar de $\sigma'_{\max}$ (ou valor de $\omega_{\max}$), entretanto, não é observado na maioria dos casos, pois o limite de medida em equipamentos usuais, pontes de capacitância e impedanciômetros não ultrapassam a faixa de MHz e $\omega_{\max}$ quase sempre se situa acima desses valores.

FIGURA 2.5: Comportamento $\sigma'(\omega)$ vs. ω observado em materiais desordenados.

Inúmeros modelos teóricos têm sido desenvolvidos procurando explicar esses resultados, considerados por alguns autores como um comportamento universal dos materiais desordenados [1-3] mas não alcançam pleno sucesso devido a complexidade estrutural de qualquer material desordenado. Além disso, a diversidade de estrutura entre os materiais que apresentam esse “comportamento universal” é um fator complicador adicional, pois obriga alterações particulares. Pode-se, por exemplo, imaginar o quão diferente é uma estrutura amorfa de um vidro de composição simples com a de um termopolímero de estrutura semilíquida.

Portanto, ao estudarmos o comportamento experimental da condutividade AC em materiais desordenados, observamos que a componente real da condutividade $\sigma'(\omega)$ pode fornecer características importantes da estrutura e dos mecanismos de condução do material. O modelo de Dyre a ser apresentado foi utilizado como base do nosso trabalho científico [7].

2.2.1 O Modelo de Dyre RFEB: “*Random Free Energy Barrier Model*”

Na final da década de 80, para estudar o comportamento da curva universal $\ln[\sigma'(\omega)]$ vs. $\ln[(\omega)]$, J. C. Dyre investigou as características da condução eletrônica e iônica observadas em diversos materiais desordenados, como semicondutores amorfos, vidros e polímeros condutores, como função da frequência e da temperatura [7]. Conseqüentemente, os resultados obtidos seguem a discussão sobre um modelo de distribuições aleatórias de barreiras de energia livre (*Random Free Energy Barrier Model*), o qual denominaremos de **modelo RFEB** ou **mecanismo tipo RFEB**.

O modelo RFEB oferece um tratamento realista para a condução tanto eletrônica quanto iônica para os sistemas desordenados. Ele se baseia em mecanismos de saltos (*hopping*) ou tunelamento assistido por fônons e é resolvido a partir dos tratamentos de Passeio ao Acaso Contínuo no Tempo (*Continuous Time Random Walk* - CTRW) e aproximação do Campo Médio (*Effective-Medium Approximation* -

EMA). No modelo CTRW a “equação de movimento” de uma partícula (ou quasi-partícula) segue a equação mestra (2.1).

$$\frac{\partial P(s,t)}{\partial t} = -\gamma_s P(s,t) + \sum_{s'} \Gamma(s' \rightarrow s) P(s',t) \quad (2.1)$$

onde $P(s,t)$ é a probabilidade de encontrar uma partícula no sítio s no tempo t ; $\Gamma(s' \rightarrow s)$ é a “frequência de salto” (probabilidade) que tem uma partícula para transicionar do sítio s' para o s e γ_s é definido por

$$\gamma_s = \sum_{s'} \Gamma(s \rightarrow s') \quad (2.2)$$

sendo $\Gamma(s \rightarrow s')$ a “frequência de salto” de s para s' .

Para representar um sólido desordenado, considera-se que as frequências Γ_s variam aleatoriamente obedecendo uma distribuição de probabilidades $P(\Gamma)$. O problema, a partir de então, é extrair a função $\sigma(\omega)$ a partir de $P(\Gamma)$, trabalho nada trivial. Uma das fortes suposições no modelo proposto por Dyre é que para um quadro microscópico do mecanismo de transporte em sistemas desordenados, a condução se faz por *hopping* com uma distribuição de barreira de energia. Mais amplamente se pode pensar em energia livre das barreiras com

$$\Gamma = \Gamma_0 \exp\left(-\frac{\Delta F}{KT}\right) \quad (2.3)$$

onde Γ_0 é a frequência de escape e a energia livre é $\Delta F = \Delta E - T\Delta S$, onde ΔE é a energia da barreira e ΔS é a entropia da barreira.

Com o tratamento combinado de CTRW e EMA, Dyre chegou a seguinte expressão para $\sigma(\omega)$:

$$\tilde{\sigma}_D(\omega) = \frac{\frac{\omega}{\gamma_{\min}} \sigma_0 i}{\ln \left(\frac{1 + \frac{\omega i}{\gamma_{\min}}}{1 + \frac{\omega i}{\gamma_{\max}}} \right)} - \frac{\omega \sigma_0 i}{\gamma_{\min} \ln \left(\frac{\gamma_{\max}}{\gamma_{\min}} \right)} \quad (2.4)$$

onde

$$\sigma_0 = A \cdot \gamma_{\min} \cdot \ln \left(\frac{\gamma_{\max}}{\gamma_{\min}} \right) \quad (2.5)$$

Nessas expressões, A é uma constante e o parâmetro σ_0 está relacionado com o número de portadores (n) e com a sua distância média de salto (a), $\sigma_0 = na$, e pode ser obtida a partir de gráficos experimentais tomando-se o valor da condutividade quando ω tende a zero, ou seja, condutividade DC. Além disso, $\gamma_{\min}$ está vinculado ao início da região onde a relação $\sigma'(\omega) \propto \omega^s$ torna-se válida e $\gamma_{\max}$ o valor da frequência para o segundo patamar de condutividade.

Para $\gamma_{\max} \rightarrow \infty$ e para $\omega \ll \gamma_{\max}$, temos

$$\tilde{\sigma}_D(\omega) = \frac{\frac{\omega i}{\gamma_{\min}} \sigma_0}{\ln \left(1 + \frac{\omega i}{\gamma_{\min}} \right)} \quad (2.6)$$

que é a expressão da condutividade de um material que apresenta um segundo patamar de condutividade para frequências muito acima dos valores medidos experimentalmente.

CAPÍTULO 3

A POLIANILINA

A polianilina (pani), e seus derivados, fazem parte de uma importante classe de materiais denominada de polímeros condutores [19,20]. Embora não seja relativamente nova (há evidências da sua utilização para tingimento do algodão já em 1834 [20]), o controle da sua condutividade através da protonação molecular com ácidos de Brönsted e a sua transição metal-isolante [21,22] tornam o estudo dos seus mecanismos de transporte muito atraentes e colocam esses materiais como candidatos de potencial tecnológico para aplicações em dispositivos eletrônicos [10,11].

No entanto, os processos de condução em polímeros condutivos não são simplesmente relacionados a uma única molécula, mas envolvem também a interação entre as suas cadeias. Em particular, filmes de polianilinas apresentam uma microestrutura dopada ainda mais complicada, pois durante o processo de dopagem, algumas regiões são mais protonadas do que outras e, conseqüentemente, mais condutoras. Essas regiões são denominadas de ilhas metálicas e o volume de polímero que as contém, de matriz isolante. Essa formação de ilhas condutivas é evidenciada por medidas de susceptibilidade magnética em pani sintetizada quimicamente e através das verificações diretas de condutividade elétrica e análise de Microscopia de Tunelamento de Varredura (STM) [21,23,24]. Por outro lado, o comportamento da condutividade AC em filmes de pani dopados fraca e moderadamente mostram grande similaridade com resultados obtidos por inúmeros materiais inorgânicos, os quais obedecem a relação $\sigma'(\omega) \propto \omega^s$ [1-9,18,25]. Todos esses materiais, incluindo a pani, têm em comum uma estrutura desordenada, o que explica tal comportamento.

Nesse sentido, o estudo do comportamento da condutividade AC em filmes de pani, como função da temperatura e da taxa de dopagem, podem contribuir para o entendimento dos mecanismos de transporte eletrônico associados a esse material.

3.1 Estados de Oxidação

As polianilinas podem ser encontradas em diferentes bases de acordo com a sua fração de unidades oxidadas. A figura 3.1 representa a fórmula geral da polianilina, a qual consiste de unidades reduzidas (contendo nitrogênios amina: y) e oxidadas (contendo nitrogênios imina: $1-y$) repetitivas.

FIGURA 3.1: Fórmula estrutural geral da polianilina.

Desse modo, seu estado pode variar de completamente oxidado (quando $y = 0$) a completamente reduzido ($y = 1$). Logo, quando $y = 1$, o polímero é denominado de base **leucoesmeraldina** e quando $y = 0$, de base **pernigranilina**. Os estados intermediários denotam-se por base **esmeraldina** ($y = 0,5$), base **protoesmeraldina** ($y = 0,25$), e base **nigranilina** ($y = 0,75$). É importante observar que a forma estável do polímero obtida experimentalmente é a forma de sal de esmeraldina; portanto, a síntese mais empregada é aquela que produz a pani neste estado de oxidação [26-28].

3.2 A Síntese Química

As altas estabilidades química (em presença de oxigênio e água) e térmica representam uma grande vantagem da pani sobre os demais polímeros condutivos. As sínteses química e eletroquímica são de fácil realização e o material é relativamente barato. Na síntese química há a produção de um polímero na forma de um pó verde escuro, o qual pode ser obtido em quantidade razoável em laboratório, e na eletroquímica, o material é obtido na forma de filmes finos que apresentam reações redox reversíveis. A obtenção deste material em forma de filme é realizada dissolvendo a pani em solventes polares, como o n-metil-pirrolidona (NMP) ou o dimetilsulfóxido (DMSO).

A síntese química da polianilina pode ser realizada utilizando-se uma variedade de agentes oxidantes, $\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$, MnO_2 , Cr_2O_4 , H_2O_4 , em meios ácidos diferentes, HCl , H_2SO_4 , HClO_4 , HPF_6 , sendo o mais comum o peroxidissulfato de amônio ($\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$) em soluções aquosas de HCl com pH entre 0 e 2 e com concentração de monômero entre 0,01 e 2 M.

Sendo assim, realizando este processo de síntese, MacDiarmid *et al* [28] obtiveram uma polianilina analiticamente pura (>99%) utilizando-se uma razão molar de agente oxidante por monômero igual 1:4. Essa rota de síntese química produz um precipitado na forma de pó verde escuro chamado de sal de esmeraldina, onde cerca de 42% de todos os átomos de nitrogênio do polímero se encontram protonados. Esse polímero pode ser desprotonado em solução aquosa de hidróxido de amônio (0,1 a 0,5 M), resultando a pani na forma de base esmeraldina, que caracteriza-se por ser um pó azul escuro com brilho metálico.

3.3 O Mecanismo de Dopagem

O conceito de dopagem é um tema único que distingue os polímeros condutores dos convencionais. Durante esse processo, um polímero que apresenta um

baixo valor de condutividade, tipicamente de materiais isolantes (de 10^{-10} a $10^{-5} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$), é convertido a um material que possui condutividade próxima a de um metal (1 a $10^4 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$). O processo de dopagem é reversível e o retorno ao polímero original, processo de desdopagem, acarreta pouca ou nenhuma degradação da cadeia principal do material. Ambos os processos são realizados química ou eletroquimicamente e, desse modo, podemos obter polianilinas com diversas condutividades, o que otimiza suas utilizações tecnológicas. Nas polianilinas, a dopagem ocorre por meio de protonação e está relacionada com as suas propriedades ácido-base. No seu estado não dopado, os pares de elétrons anti-ligantes, associados à hibridação sp^3 dos seus nitrogênios amina e imina, classificam-na como base de Brønsted (espécie aceitadora de prótons), sendo então denominada de base esmeraldina (BE) quando $y = 0,5$. Desse modo, quando a pani BE está na presença de um ácido de Brønsted (espécie doadora de prótons), ela passa a ser encontrada na forma de um sal denominado de sal de esmeraldina (SE) possuindo condutividade várias ordens de grandeza maior do que a encontrada na forma de BE. O ácido comumente utilizado é o ácido clorídrico (HCl), por possuir um alto grau de dissociação em meio aquoso sendo um ácido forte. Na figura 3.2 é demonstrado o esquema genérico do mecanismo de dopagem com HCl.

FIGURA 3.2: Esquema genérico de dopagem da polianilina em solução de HCl.

De acordo com o esquema da figura 3.2, quando a pani BE (cor azul escura) está na presença de uma solução de HCl, os cátions H^+ , provenientes deste ácido, ligam-se aos pares anti-ligantes dos nitrogênios, provocando a quebra da ligação π do nitrogênio imina, gerando um radical cátion. Como resultado, o anel quinóide será restabelecido em benzenóide e, conseqüentemente, o radical cátion será neutralizado, eletrostaticamente, pelo contra-íon Cl^- , resultando a pani na forma SE (cor verde escura), dopada e condutora.

Recentemente [29], verificou-se que a polianilina BE também pode ser protonada pela adição de sais iônicos, como o $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiPF_6$ e $Zn(ClO_4)_2$ durante a sua obtenção na forma de filmes. Nesse caso, a dopagem ocorre por uma pseudo-protonação do nitrogênio imina através do cátion metálico Li^+ , e não através do cátion H^+ , como acontece com a protonação dessa base em solução aquosa de ácido clorídrico.

3.4 Preparação das Amostras

Neste item é apresentado a rota de síntese química convencional utilizada para a obtenção da pani com baixa e alta massas molares, nas formas de bases esmeraldinas, denominadas por pani BMM e AMM. Essas diferentes massas molares nos auxiliarão no entendimento do mecanismo de condução associado a esse polímero. Também são apresentados os métodos de preparação de filmes e dopagem das amostras.

3.4.1 A Síntese Química da Polianilina

Para as sínteses químicas da pani BMM e AMM utilizamos a técnica que emprega um excesso de monômero em meio fortemente ácido em baixa temperatura, por ser de fácil realização e acompanhamento experimental [26,27]. O monômero

utilizado foi a anilina da marca MERCK, a qual foi destilada pelo método de destilação fracionada com o objetivo de eliminar todas as substâncias oxidadas pela presença de luz. Após a polimerização, para não obtermos um polímero protonado (em meio ácido HCl), nós o lavamos com uma solução básica NH_4OH 0,1 M. Já para eliminarmos os oligômeros residuais da síntese e as impurezas orgânicas da solução, lavamos o pó obtido com acetona.

Os produtos utilizados foram: soluções 1 M de ácido clorídrico-HCl e 0,1 M de hidróxido de amônia- NH_4OH , peroxidissulfato de amônio $\text{NH}_4\text{S}_2\text{O}_8$ e o monômero destilado anilina, na razão agente oxidante/monômero 1:4. Nos próximos itens são descritas as rotas de síntese para a obtenção da pani BMM e AMM.

3.4.1.1 Síntese Química da Pani BMM

Nessa síntese o objetivo é obter um polímero com massa molar média aproximadamente igual a $5,3 \times 10^4$ g/mol, conforme sugerido pela literatura [26].

A primeira etapa da síntese é chamada de polimerização. Para isso, diluímos 11,52 g de peroxidissulfato de amônio em uma solução de 200 ml de HCl em um béquer e 20 ml de anilina em outro béquer com 300 ml de HCl. Em seguida, os frascos vão para um banho de gelo e são mantidos até a estabilização das temperaturas, quando os conteúdos são lentamente misturados e deixados sob agitação a temperatura constante. Após duas horas, a solução tem uma coloração verde escura, característica de seu estado condutor. Esta solução é então filtrada em um funil de Büchner, com papel Wathman número 4, e posteriormente lavada com acetona até a solução obtida tornar-se praticamente incolor.

A terceira etapa do processo é a desdopagem do polímero. Para isto, o pó resultante no processo anterior é colocado, sob agitação, em uma solução de 1000 ml de NH_4OH 1 M durante 16 horas, onde o valor do pH da solução deve estar em torno do valor 10.

A última etapa é a chamada de processo de secagem do polímero, onde o material é filtrado, após a desdopagem, e espalhado sobre uma placa de Petry, sendo deixado sob vácuo de aproximadamente 10^{-2} Torr por 24 horas ou mais.

A figura 3.3 mostra o esquema utilizado para a obtenção da pani BMM.

FIGURA 3.3: Esquema da síntese química

3.4.1.2 A Síntese da Pani AMM

Através de trabalhos anteriores [26-28], verificou-se que a adição de determinados sais, durante o processo de polimerização, ocasiona um aumento da massa molar da polianilina. Desse modo, utilizando uma rota de síntese conhecida, adicionamos cloreto de lítio-LiCl durante o processo de polimerização da pani BMM, além das soluções 1 M de HCl e NH₄OH, dos 20 ml de anilina e das 11,52 g de peroxidissulfato de amônio utilizados, e obtemos a pani AMM com massa molecular média aproximadamente igual a $2,2 \times 10^5$ g/mol. Assim, o procedimento para obtenção da pani AMM é similar ao da pani BMM, com apenas algumas modificações. Inicialmente o cloreto de lítio é diluído, sob agitação, em 500 ml de solução HCl, formando uma solução de concentração 6 M. Em seguida, a solução preparada é dividida em dois recipientes com 200 e 300 ml cada um. No frasco com 200 ml, o peroxidissulfato de amônio é diluído e os dois recipientes são, em seguida, levados ao banho de gelo onde são deixados até que a temperatura se estabilize. Após isso, a anilina destilada é diluída no recipiente com 300 ml e os dois frascos são misturados lentamente sob constante agitação. Diferentemente do processo anterior, a solução resultante deve ser mantida sob agitação por 20 horas.

Após o processo de polimerização, as etapas seguintes são idênticas às descritas na síntese da pani BMM.

3.4.2 A Preparação de Filmes pelo Método *Casting*

A preparação dos filmes de pani foi realizada dissolvendo-se o polímero em NMP de duas maneiras distintas. A primeira delas seguiu a forma convencional proposta pela literatura [26]: o pó é dissolvido em solvente com concentrações que podiam variar de 2 a 3%. Pelo método *casting*, a solução resultante é espalhada sob a

superfície de lâminas de vidros, com dimensões 3 cm x 7 cm, e colocadas no interior de uma estufa. Após o total preenchimento das lâminas, a estufa é fechada e aquecida, a uma taxa de 0,5 °C/min, até que a temperatura alcance 55 °C. No entanto, este método não apresentou bons resultados. Os filmes obtidos eram heterogêneos, enrugados e com uma das suas faces opaca, o que não caracterizava as propriedades sugeridas pela literatura [30]. Já a segunda forma foi aperfeiçoada por nós e o resultado final apresentou filmes brilhantes, em ambas as faces, lisos e com flexibilidade e homogeneidade melhores que os obtidos anteriormente. Essas propriedades foram resultados de vários ensaios de preparação onde a concentração do material em solvente, a taxa de evaporação do NMP, o modo de retirar o filme da placa de vidro, o tempo total de secagem entre folhas de papel e o seu armazenamento foram estudados, analisados e realizados.

No segundo método realizado, o pó de pani, resultante da síntese química, é peneirado em uma malha de 100 furos/mm² e depois colocado em um béquer. Em seguida, com concentrações 1 a 3 %, o solvente NMP é adicionado ao pó, por etapas, em quantias 20, 30 e 50 % do seu volume inicial em intervalos de aproximadamente 5 minutos, sob constante agitação com uma espátula de metal. Para que haja total dissolução do material, a solução é deixada por mais 24 horas, sob agitação contínua (agitador magnético) a temperatura ambiente. Após esse tempo, a solução final é filtrada em papel filtro (Whatman 4), em um sistema funil/Kitassato, para eliminar os possíveis aglomerados que podem ter se formado durante o processo de síntese e de dissolução.

FIGURA 3.4: Chapa aquecedora e controlador de temperatura

Para a preparação de filmes, aproximadamente 3 ml da solução é depositada em lâminas de vidro, com dimensões 3 cm x 7 cm, sob uma chapa aquecedora e, após todas as lâminas serem preenchidas, a chapa é aquecida até a temperatura de 50 °C, a uma taxa aproximada de 0,5 °C/min. As lâminas, então, permanecem a essa temperatura por 15 ou 16 horas. A figura 3.4 apresenta o esquema usado nesse processo. Em seguida, as lâminas com os filmes são retirados da superfície aquecida e são, posteriormente, colocados sobre uma mesa à temperatura ambiente e são, posteriormente, colocados em uma placa de Petry com água destilada, para a retirada dos filmes com a ajuda de uma espátula.

Para a retirada de um filme, uma folha de papel é dobrada e uma de suas partes é levada ao interior do líquido para servir de suporte ao filme. A seguir, a outra parte é dobrada sobre a primeira e o papel é retirado da água com o filme em seu interior. A figura 3.5 representa o filme sendo colocado no interior da folha (processo de secagem). Posteriormente, o conjunto filme/papel é colocado entre folhas absorventes secas e inserido em um saco plástico, para manter uma superfície de contato lisa e contínua. Além disso esse conjunto é colocado entre placas planas de vidro para manter a planaridade do filme e, para que fique bem seco, as folhas de papel são trocadas frequentemente. Após 48 horas, apenas os filmes são levados a uma dessecadora com sílica gel e mantida sob vácuo, até serem retirados para as medidas de condutividade.

FIGURA 3.5: Processo de secagem com folhas absorventes.

A figura 3.6 esquematiza o processo de preparação dos filmes utilizado.

FIGURA 3.6: Esquema de preparação de filmes de pani pelo método *casting*.

3.4.3 A Dopagem das Amostras

Após as amostras estarem secas e planas, recortamo-as na forma quadrática, de área aproximada de 1 cm^2 . Logo em seguida, a dopagem é realizada em solução aquosa $0,1 \text{ M}$ de HCl através da imersão do filme na solução. A utilização da concentração $0,1 \text{ M}$ mostrou-se importante para o estudo da transição isolante-metal do polímero pois, o tempo para que o material atingisse a dopagem máxima foi de 25 minutos para a pani BMM, e 1 minuto para a AMM, de espessuras médias iguais a

15 μm e 2,5 μm , respectivamente. Desse modo, poderíamos obter várias amostras de pouco a fortemente dopadas e, com isso, estudar o comportamento da condutividade como função da taxa de dopagem e da temperatura. Após as amostras serem dopadas, realizamos metalizações com ouro, de forma circular e com área aproximada de 0,2 cm^2 , em metalizadora a vácuo.

3.5 Modelo para a Condutividade

Durante a imersão em HCl, conforme descrito na introdução deste capítulo, os filmes de pani e derivados em geral apresentam uma dopagem não continuamente uniforme nos seus volumes. Nesse sentido, elaborando um modelo de condução que leva em conta pequenas regiões esféricas condutivas (meio 1), geradas pelo processo de dopagem, inseridas em uma matriz desordenada e isolante (meio 2), Lepienski *et al.* [8] estudaram o comportamento de condutividade AC em filmes de poli(*o*-metoxianilina), um derivado da polianilina, como função da taxa de dopagem em solução de ácido clorídrico. Eles, então, associaram o mecanismo de condução tipo RFEB ao meio 2 e um mecanismo de condução metálica ao meio 1 e, desse modo, os ajustes das curvas experimentais pelo modelo desenvolvido evidenciaram que a dopagem induz um aumento das mobilidades dos portadores no material, ao invés de um aumento do próprio número de portadores.

3.5.1 Aproximação A1

A elaboração do modelo de condução proposto por Lepienski *et al.* [8] atribuía valores médios efetivos às permissividades complexas dos meios 1 e 2. O cálculo da condutividade média efetiva é então realizado utilizando-se a equação de

Clausius-Mossotti [31], relacionando-se uma condutividade média efetiva a esses dois meios.

As considerações utilizadas pela aproximação A1 sugerem que o meio 1 é puramente condutivo e desse modo, sua permissividade complexa $\tilde{\epsilon}_1(\omega)$ depende apenas de componente real da condutividade AC, equação 3.1. Entretanto, para o meio 2 a permissividade complexa é obtida assumindo um meio dielétrico desordenado, equação 3.2, de permissividade $\tilde{\epsilon}_2(\omega)$.

$$\tilde{\epsilon}_1(\omega) = \frac{i\sigma_1}{\omega} \quad (3.1)$$

$$\tilde{\epsilon}_2(\omega) = \epsilon'_2 - \frac{i\sigma_2^*(\omega)}{\omega} \quad (3.2)$$

Na equação (3.1) σ_1 é a condutividade do meio 1 e na equação (3.2) $\sigma_2^*(\omega)$ é a condutividade apresentada na equação (2.4). Além disso, $\epsilon'_2 = K\epsilon_0$ é a componente real da permissividade complexa, sendo K e ϵ_0 , respectivamente, a constante dielétrica relativa do sistema e a permissividade do vácuo. Desse modo, a partir da equação (2.6) do modelo RFEB, obtemos a condutividade da matriz isolante para o caso onde $\gamma_{\max} \gg \gamma_{\min}$, equação (3.3).

$$\tilde{\sigma}_2(\omega) = \frac{\frac{\omega i}{\gamma_{\min}} \sigma_0}{\ln \left(1 + \frac{\omega i}{\gamma_{\min}} \right)} \quad (3.3)$$

Assim, utilizando a equação de Clausius-Mossotti, encontramos a permissividade média efetiva entre os meios 1 e 2, equação (3.4), onde η é a razão entre os volumes de ilhas metálicas pelo volume total da amostra.

$$\frac{\tilde{\epsilon} - \tilde{\epsilon}_2}{\tilde{\epsilon} + 2\tilde{\epsilon}_2} = \eta \frac{\tilde{\epsilon}_1 - \tilde{\epsilon}_2}{\tilde{\epsilon}_1 + 2\tilde{\epsilon}_2} \quad (3.4)$$

Portanto, definindo a condutividade macroscópica efetiva da amostra como $\tilde{\sigma}(\omega) = i\omega\tilde{\epsilon}$, obtemos da equação (3.4) a condutividade do material, equação (3.5) (Apêndice II).

$$\tilde{\sigma}(\omega) = i\omega\tilde{\epsilon} = i\omega\tilde{\epsilon}_2 \frac{2\tilde{\epsilon}_2(1-\eta) + \tilde{\epsilon}_1(1+2\eta)}{\tilde{\epsilon}_2(2+\eta) + \tilde{\epsilon}_1(1-\eta)} \quad (3.5)$$

Logo, supondo $\sigma'_2(\omega) \ll \sigma_1$ e introduzindo as equações (3.1) e (3.2) na (3.5), obtemos a equação (3.6).

$$\tilde{\sigma}(\omega) = i\omega \left[\epsilon'_2 - \frac{i\sigma_2^*(\omega)}{\omega} \right] \cdot \frac{2(1-\eta) \left[\epsilon'_2 - \frac{i\sigma_2^*(\omega)}{\omega} \right] + (1+2\eta) \frac{i\sigma_1(\omega)}{\omega}}{(2+\eta) \left[\epsilon'_2 - \frac{i\sigma_2^*(\omega)}{\omega} \right] + (1-\eta) \frac{i\sigma_1(\omega)}{\omega}} \quad (3.6)$$

A equação (3.6) representa a condutividade média efetiva $\tilde{\sigma}(\omega)$ do material e depende de ϵ'_2 , η , ω , $\gamma_{\min}$ e σ_0 , onde os dois últimos parâmetros estão contidos em $\sigma_2^*(\omega)$, equação (3.3), e podem ser obtidos diretamente das curvas das componentes da condutividade complexa experimentais.

A esse modelo denominaremos de **Aproximação A1** e será utilizado para o ajuste das curvas experimentais obtidas em filmes de pani BMM.

3.5.2 Aproximação A2

Os resultados experimentais de condutividade AC obtidos em filmes de PANI AMM sugeriram a utilização de modelo para a condutividade do material no qual se superpõe dois mecanismos de condução distintos em um meio com permissividade média efetiva $\tilde{\epsilon}$. A esses dois mecanismos denominamos, respectivamente, 1 e 2, sendo o primeiro fornecido pela expressão (2.4) do modelo RFEB e o segundo pela equação (3.6) da aproximação A1, no qual está implícita a permissividade do meio. A expressão para a condutividade macroscópica do material é mostrada a seguir, expressão (3.7), onde os índices 1 e 2 estão relacionados aos mecanismos 1 e 2, respectivamente. É também importante observar que os parâmetros σ_{01} e σ_{02} não são necessariamente iguais, o que pode evidenciar portadores diferentes em cada um dos mecanismo envolvidos. A esse modelo denominamos de **Aproximação A2**.

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \left\{ \frac{\frac{\omega i}{\gamma_{\min 1}} \sigma_{01}}{\ln \left(\frac{1 + \frac{\omega i}{\gamma_{\min 1}}}{1 + \frac{\omega i}{\gamma_{\max 1}}} \right)} - \frac{\sigma_{01} \omega i}{\ln \left(\frac{\gamma_{\max 1}}{\gamma_{\min 1}} \right) \gamma_{\min 1}} \right\}_{\text{Mecanismo 1}} +$$

$$\left\{ i\omega \left[\epsilon_2 - \frac{i\sigma_2^*(\omega)}{\omega} \right] \cdot \frac{2(1-\eta) \left[\epsilon_2 - \frac{i\sigma_2^*(\omega)}{\omega} \right] + (1+2\eta) \frac{i\sigma_1(\omega)}{\omega}}{(2+\eta) \left[\epsilon_2 - \frac{i\sigma_2^*(\omega)}{\omega} \right] + (1-\eta) \frac{i\sigma_1(\omega)}{\omega}} \right\}_{\text{Mecanismo 2}} \quad (3.7)$$

3.6 Resultados Experimentais

Nas medidas de condutividade AC as amostras foram colocadas no interior do Criostato Janis sob vácuo, com um bom controle de temperatura. A amplitude do potencial aplicado foi de 500 mV, no intervalo de frequência 1 até 1×10^5 Hz, para temperaturas entre 300 a 84K. Para facilitar as identificações das amostras, utilizamos as seguintes nomenclaturas: **PBM_n** para a pani BMM e **PAM_n** para a AMM, onde o valor de **n** é proporcional a condutividade DC. Dessa forma, amostras mais condutivas são representadas por n mais altos. A tabela 3.1 mostra os tempos de imersão em uma solução 0,1 M, os valores das condutividades DC e as nomenclaturas das amostras de pani BMM e AMM.

TABELA 3.1: Nomenclatura das amostras de pani BMM e AMM utilizadas.

Tempo de Imersão em HCl 0,1M (min)	σ_{DC} (Ωm)⁻¹	Pani BMM	Pani AMM
0	$4,6 \times 10^{-8}$	PBM₁	
1	$6,5 \times 10^{-7}$	PBM₂	
5	$6,5 \times 10^{-6}$	PBM₃	
20	$3,1 \times 10^{-5}$	PBM₄	
25	$1,7 \times 10^{-4}$	PBM₅	
0	$1,4 \times 10^{-7}$		PAM₁
0,5	$7,7 \times 10^{-7}$		PAM₂
1	$1,8 \times 10^{-5}$		PAM₃

Os resultados experimentais que são apresentados a seguir já estão ajustados através das aproximações A1 (pani BMM) e A2 (pani AMM),

3.6.1 Comportamento AC Experimental e os Ajustes da Pani BMM

Os gráficos da figura 3.7 representam os resultados experimentais da condutividade AC obtidos com filmes de pani BMM como função do tempo de dopagem na solução ácida e os seus ajustes através da aproximação A1.

(a): Amostra PBM₁

(b): Amostra PBM₂

(c): Amostra PBM₃

(d): Amostra PBM₄

(e): Amostra PBM₅

FIGURA 3.7: Gráficos das componentes da condutividade AC experimentais obtidos das amostras de pani BMM, em 300K sob vácuo, e os ajustes com a aproximação A1.

Nesses gráficos, observamos que a componente real da condutividade permanece constante em uma ampla faixa de frequência até atingir um valor crítico de f , onde essa componente começa a subir suavemente com a frequência. Esse valores são iguais a 7×10^1 Hz para amostra PBM₁, 5×10^2 Hz para a PBM₂, 5×10^3 Hz para a PBM₃, 1×10^4 Hz para a PBM₄ e 6×10^4 Hz para a PBM₅. A componente imaginária para todas as amostras apresenta um comportamento linear, em escala log-log, com a frequência.

A tabela 3.2 mostra os parâmetros obtidos com os ajustes da curvas experimentais dos gráficos da figura 3.7 utilizando a aproximação A1, onde $\gamma'_{\min} = \gamma_{\min} / 2\pi$. Observe que a condutividade σ_{DC} , da amostra PBM₁ é praticamente igual ao parâmetro σ_0 e, no entanto, essa diferença cresce com o tempo de dopagem alcançando uma diferença de aproximadamente duas ordens de grandeza para a amostra PBM₅. Além disso, $\gamma'_{\min}$ e η aumentam com a taxa de dopagem, a constante dielétrica relativa K diminui e a razão $\sigma_0/\gamma_{\min}$ permanece praticamente constante

TABELA 3.2: Parâmetros obtidos através dos ajustes das curvas experimentais AC de amostras de pani BMM, a 300K sob vácuo, pela aproximação A1.

Amostras	σ_{DC} $(\Omega m)^{-1}$	σ_0 $(\Omega m)^{-1}$	γ'_{min} (Hz)	η	κ	σ_0/γ'_{min} $(\Omega.m.Hz)^{-1}$
PBM₁	$4,6 \times 10^{-8}$	$4,5 \times 10^{-8}$	50	≈ 0	120	$9,0 \times 10^{-10}$
PBM₂	$6,5 \times 10^{-7}$	$4,8 \times 10^{-7}$	515,5	0,10	110	$9,3 \times 10^{-10}$
PBM₃	$6,5 \times 10^{-6}$	$4,2 \times 10^{-6}$	4250	0,15	100	$9,9 \times 10^{-10}$
PBM₄	$3,1 \times 10^{-5}$	$9,9 \times 10^{-6}$	10250	0,38	80	$9,6 \times 10^{-10}$
PBM₅	$1,7 \times 10^{-4}$	$4,4 \times 10^{-5}$	45000	0,50	70	$9,7 \times 10^{-10}$

Os gráficos da figura 3.8 mostram as curvas e os ajustes experimentais obtidos com a amostra PBM₄ para temperaturas variando de 300 a 84 K.

(a): 300 K

(b): 275 K

(c): 250 K

(d): 225 K

(e): 200K

(f): 175K

(g): 150K

(h): 125K

(i): 100K

(j): 84K

FIGURA 3.8: Gráficos das componentes da condutividade AC experimentais da amostra PBM₄, entre 84 e 300K sob vácuo, e os ajustes com a aproximação A1 ($\eta = 0,38$).

Nos gráficos da figura 3.8, observamos que para todas as temperaturas, os comportamentos das componentes reais e imaginárias obtidos com a amostra PBM₄ são similares aos descritos para as amostras com diferentes taxas de dopagens. Desse modo, os valores das frequências críticas, onde as componentes reais passam a ser dependentes de f , são iguais a: 1×10^4 Hz a 300 K, 6×10^3 Hz a 275 K, 4×10^3 Hz a 250 K, 3×10^3 Hz a 225 K, 2×10^3 Hz a 200 K, 6×10^2 Hz a 175 K, 4×10^2 Hz a 150 K, 1×10^2 Hz a 125 K, 10 Hz a 100 K e 1 Hz a 84 K. As componentes imaginárias para as medidas de condutividade em todas as temperaturas também continuam apresentando um comportamento linear com a frequência.

Os valores da condutividade DC e os parâmetros dos ajustes com a aproximação A1 das curvas experimentais dos gráficos da figura 3.8 são apresentados na tabela 3.3, onde $\gamma'_{\min} = \gamma_{\min} / 2\pi$. Observamos que $\gamma'_{\min}$, κ , σ_0 e a razão $\sigma_0/\gamma'_{\min}$ aumentam com a temperatura.

TABELA 3.3: Parâmetros obtidos através dos ajustes das curvas experimentais AC da amostra PBM₄, entre 84 e 300K sob vácuo, pela aproximação A1 ($\eta = 0,50$).

Temperaturas (K)	σ_{DC} ($\Omega.m$) ⁻¹	σ_0 ($\Omega.m$) ⁻¹	$\gamma'_{\min}$ (Hz)	κ	$\sigma_0/\gamma'_{\min}$ ($\Omega.m.Hz$) ⁻¹
300	$3,0 \times 10^{-5}$	$9,9 \times 10^{-6}$	$10,2 \times 10^3$	80	$9,6 \times 10^{-10}$
275	$1,6 \times 10^{-5}$	$5,9 \times 10^{-6}$	$62,5 \times 10^2$	75	$9,4 \times 10^{-10}$
250	$1,1 \times 10^{-5}$	$3,7 \times 10^{-6}$	$41,0 \times 10^2$	70	$9,1 \times 10^{-10}$
225	$5,7 \times 10^{-6}$	$1,9 \times 10^{-6}$	$22,0 \times 10^2$	65	$8,8 \times 10^{-10}$
200	$2,8 \times 10^{-6}$	$9,9 \times 10^{-7}$	$12,3 \times 10^2$	60	$8,0 \times 10^{-10}$
175	$1,2 \times 10^{-6}$	$3,9 \times 10^{-7}$	$5,0 \times 10^2$	55	$7,8 \times 10^{-10}$
150	$3,8 \times 10^{-7}$	$1,3 \times 10^{-7}$	$1,8 \times 10^2$	50	$7,0 \times 10^{-10}$
125	$1,1 \times 10^{-7}$	$4,0 \times 10^{-8}$	$5,8 \times 10^1$	45	$6,8 \times 10^{-10}$
100	$1,2 \times 10^{-8}$	$4,0 \times 10^{-9}$	6,0	40	$6,6 \times 10^{-10}$
84	$1,6 \times 10^{-9}$	$5,9 \times 10^{-10}$	1,0	35	$5,9 \times 10^{-10}$

Os parâmetros σ_0 e $\gamma'_{\min}$, obtidos pelo ajuste dos gráficos da figura 3.8 e apresentados na tabela 3.3, são graficados em função do inverso da temperatura, em escala mono-log, e são apresentados na figura 3.9.

FIGURA 3.9: Curvas $\gamma'_{\min}$ vs. T^{-1} e σ_0 vs. T^{-1} graficadas a partir dos parâmetros obtidos pela aproximação A1 dos resultados experimentais AC da amostra PBM₄.

As retas vermelha e azul mostradas na figura 3.9 são obtidas através do ajuste, pelo método dos mínimos quadrados, dos parâmetros $\gamma'_{\min}$ e σ_0 em função do inverso da temperatura, respectivamente. Elas indicam que existe uma energia de ativação associada tanto às frequências $\gamma'_{\min}$ quanto para os valores de condutividade σ_0 . Calculando-se essas energias a partir da distribuição de Arrhenius obtemos os seguintes valores: 0,096 eV para a curva $\ln(\gamma'_{\min})$ vs. T^{-1} e 0,092 eV para a curva $\ln(\sigma_0)$ vs. T^{-1} . Logo, observamos que essas energias são bem próximas.

3.6.2 Comportamento AC Experimental e os Ajustes da Pani AMM

Os gráficos da figura 3.10 apresentam os resultados experimentais, e seus respectivos ajustes com a aproximação A2, obtidos com as amostras PAM₁, PAM₂ e PAM₃ dopadas em uma solução HCl 0,1 M.

FIGURA 3.10: Gráficos das componentes da condutividade AC experimentais obtidos das amostras de pani AMM, em 300K sob vácuo, e os ajustes com a aproximação A2.

O gráfico 3.10-(a) apresenta os resultados obtidos na amostra PAM₁. O comportamento da componente real da condutividade tende a um valor constante para valores inferiores a 1 Hz. Entretanto, a partir desse valor, a componente real apresenta uma subida suave até atingir 100 Hz, que é o início de um intervalo de frequência com menor dependência de $\sigma'(\omega)$ com f . Esse intervalo varia até 10⁴ Hz, valor esse que a componente real passa a ter novamente uma dependência linear tipo ω^8 com a frequência. Já a componente imaginária sobe linearmente com a frequência até ≈ 40 Hz, e passa, a partir de então, a ser quase independente de f até 1×10^3 Hz. Em seguida, seu comportamento passa a ser novamente linear com a frequência.

Resultados similares das componentes imaginárias das condutividades são obtidos dos gráficos das PAM₂ e PAM₃. Nesses gráficos, $\sigma''(\omega)$ para a amostra PAM₂ sobe praticamente linearmente com a frequência entre 1 e 10^2 Hz, passa por um intervalo de frequências onde fica praticamente constante e novamente começa a subir para f maiores que 3×10^2 Hz. Para a amostra PAM₃, os intervalos de subida linear de $\sigma''(\omega)$ vs. f vão de 1 a 3×10^2 Hz e de 10^3 a 1×10^5 Hz. Entre 3×10^2 e 10^3 Hz, ela praticamente permanece constante. No entanto, os resultados das componentes reais para essa amostra mostram uma fraca dependência com f em todo espectro de frequência medido.

As tabelas 3.4 e 3.5 mostram os parâmetros obtidos a partir da aproximação A2, onde $\gamma'_{\min 1} = \gamma_{\min 1} / 2\pi$ e $\gamma'_{\min 2} = \gamma_{\min 2} / 2\pi$. Na tabela 3.4 observamos que os parâmetros σ_{01} e $\gamma'_{\min 1}$ crescem com a taxa de dopagem do material, enquanto que a razão $\sigma_{01}/\gamma'_{\min 1}$ aumenta para a amostra PAM₁. Já para a amostra PAM₂ essa razão é menor do que a obtida para amostra PAM₃. Além disso, os parâmetros σ_{01} diferem de σ_{DC} em até mais que uma ordem de grandeza.

TABELA 3.4: Parâmetros do mecanismo 1 obtidos através dos ajustes das curvas experimentais AC de amostras de pani AMM, a 300K sob vácuo, pela aproximação A2.

Amostras Dopadas	σ_{DC} ($\Omega.m$)⁻¹	σ_{01} ($\Omega.m$)⁻¹	$\gamma'_{\min 1}$ (Hz)	$\sigma_{01}/\gamma'_{\min 1}$ ($\Omega.m.Hz$)⁻¹
PAM ₁	$1,4 \times 10^{-7}$	$1,9 \times 10^{-8}$	0,1	$1,9 \times 10^{-7}$
PAM ₂	$7,7 \times 10^{-7}$	$8,2 \times 10^{-8}$	1,6	$5,1 \times 10^{-8}$
PAM ₃	$1,8 \times 10^{-5}$	$4,0 \times 10^{-7}$	4,0	$10,0 \times 10^{-8}$

Já na tabela 3.5, é observado que os parâmetros σ_{02} e $\gamma'_{\min 2}$, aumentam com a taxa de dopagem e a razão $\sigma_{02}/\gamma'_{\min 2}$, no entanto, decresce fracamente com essa taxa. Além disso, o parâmetro η aumenta com a taxa de dopagem e o parâmetro k diminui também fracamente.

TABELA 3.5: Condutividade DC e parâmetros do mecanismo 2 obtidos através dos ajustes das curvas experimentais AC de amostras de pani AMM, a 300K sob vácuo, pela aproximação A2.

Amostras Dopadas	σ_{DC} ($\Omega.m$) ⁻¹	σ_{02} ($\Omega.m$) ⁻¹	γ'_{min2} (Hz)	$\sigma_{02}/\gamma'_{min2}$ ($\Omega.m.Hz$) ⁻¹	η	κ
PAM ₁	$1,4 \times 10^{-7}$	$1,0 \times 10^{-7}$	125	$8,0 \times 10^{-10}$	≈ 0	42
PAM ₂	$7,7 \times 10^{-7}$	$4,9 \times 10^{-7}$	780	$6,3 \times 10^{-10}$	0,08	41
PAM ₃	$1,8 \times 10^{-5}$	$8,0 \times 10^{-6}$	25000	$3,2 \times 10^{-10}$	0,20	40

Os gráficos da figura 3.10 apresentam os resultados e os ajustes obtidos com a aproximação A2 na amostra PAM₂ para diversas temperaturas.

(a): 300K

(b): 275K

(c): 250K

(d): 225K

FIGURA 3.11: Gráficos das componentes da condutividade AC experimentais da amostra PAM₂, entre 125 e 300K sob vácuo, e os ajustes com a aproximação A2.

Nesses gráficos, as componentes imaginárias $\sigma''(\omega)$ nas temperaturas de 300, 275 e 250 K apresentam a tendência de atingir patamares, ou regiões de frequência onde os valores de $\sigma''(\omega)$ são pouco dependentes de f . A mudança de suave para quase-independente f é também pronunciada nas medidas realizadas a 300, 275 e 250 K e os limites, entre esses dois comportamentos, ocorrem em 100 Hz à 300 K, em 10 Hz à 275 K e em 2 Hz à 250 K. No entanto, para valores mais altos de frequência, o comportamento de $\sigma''(\omega)$ passa a ser novamente linear com f . Desse modo, as frequências onde inicia-se, novamente, um comportamento linear de $\sigma''(\omega)$ com f situam-se em 300 Hz à 300K, 30 Hz a 275 K e 4 Hz a 250K. No entanto, para as medidas elétricas realizadas entre as temperaturas 225 e 125K, $\sigma''(\omega)$ sobe

linearmente com f , em escala log-log, em todo espectro de frequências. Já as componentes reais das condutividades experimentais, obtidas para essa amostra, apresentam o mesmo comportamento independente da temperatura: apresentam uma fraca dependência com a frequência para baixos valores de f e começam a subir da forma ω^s a partir de um valor crítico de frequência. Esses valores críticos, e as respectivas temperaturas das amostras são: 100 Hz à 300 K, 30 Hz à 275 K, 20 Hz à 250 K, 10 Hz à 225 K, 8 Hz à 200 K, 4 Hz à 175 K, 2 Hz à 50 K) e a 1 Hz (125 K).

As tabelas 3.6 e 3.7 mostram os parâmetros obtidos com o ajustes dos gráficos da figura 3.10. Novamente, $\gamma'_{\min 1} = \gamma_{\min 1} / 2\pi$ e $\gamma'_{\min 2} = \gamma_{\min 2} / 2\pi$.

TABELA 3.6: Condutividade DC e os parâmetros do mecanismo 1 obtidos através dos ajustes das curvas experimentais AC da amostra PAM₂, entre 200 e 300K sob vácuo, pela aproximação A2.

Temperaturas (K)	σ_{DC} ($\Omega.m$) ⁻¹	σ_{01} ($\Omega.m$) ⁻¹	$\gamma'_{\min 1}$ (Hz)	$\sigma_{01}/\gamma'_{\min 1}$ ($\Omega.m.Hz$) ⁻¹
300	$7,7 \times 10^{-7}$	$8,2 \times 10^{-8}$	1,6	$5,1 \times 10^{-8}$
275	$2,7 \times 10^{-7}$	$1,2 \times 10^{-8}$	0,35	$3,4 \times 10^{-8}$
250	$8,2 \times 10^{-8}$	$7,5 \times 10^{-9}$	0,30	$2,5 \times 10^{-8}$
225	$2,7 \times 10^{-8}$	$2,0 \times 10^{-9}$	0,20	$1,0 \times 10^{-8}$
200	$7,7 \times 10^{-9}$	$1,0 \times 10^{-9}$	0,10	$1,0 \times 10^{-8}$

Na tabela 3.6, os parâmetros σ_{01} , $\gamma'_{\min 1}$ e as razões $\sigma_{01}/\gamma'_{\min 1}$ crescem com a temperatura e os valores σ_{DC} permanecem aproximadamente uma ordem de grandeza maiores que σ_{01} . No entanto, a tabela 3.7 mostra que os parâmetros σ_{02} , $\gamma'_{\min 2}$, k e as razões e $\sigma_{02}/\gamma'_{\min 2}$ crescem com a da temperatura sendo σ_{02} próximos, mas um pouco inferiores, a σ_{DC} .

TABELA 3.7: Condutividade DC e parâmetros do mecanismo 2 obtidos através dos ajustes das curvas experimentais AC da amostra PAM₂, entre 125 e 300K sob vácuo, pela aproximação A2 ($\eta = 0,08$).

Temperaturas (K)	σ_{DC} ($\Omega.m$) ⁻¹	σ_{02} ($\Omega.m$) ⁻¹	γ'_{min2} (Hz)	$\sigma_{02}/\gamma'_{min2}$ ($\Omega.m.Hz$) ⁻¹	κ
300	$7,7 \times 10^{-7}$	$4,9 \times 10^{-7}$	780	$6,3 \times 10^{-10}$	41
275	$2,7 \times 10^{-7}$	$1,8 \times 10^{-7}$	350	$5,1 \times 10^{-10}$	40
250	$8,2 \times 10^{-8}$	$5,0 \times 10^{-8}$	115	$4,3 \times 10^{-10}$	39
225	$2,7 \times 10^{-8}$	$1,8 \times 10^{-8}$	50	$3,6 \times 10^{-10}$	38
200	$7,7 \times 10^{-9}$	$4,8 \times 10^{-9}$	12	$4,0 \times 10^{-10}$	37
175	$2,4 \times 10^{-9}$	$2,0 \times 10^{-9}$	10	$2,0 \times 10^{-10}$	36
150	$7,5 \times 10^{-10}$	$6,0 \times 10^{-10}$	4	$1,5 \times 10^{-10}$	35
125	$2,5 \times 10^{-10}$	$2,0 \times 10^{-10}$	2	$1,0 \times 10^{-10}$	34

Os valores obtidos para os parâmetros σ_{01} , γ'_{min1} , σ_{02} e γ'_{min2} são graficados, em escala mono-log, com o inverso da temperatura. Esses gráficos são apresentados nas figuras 3.12 e 3.13.

FIGURA 3.12: Curvas $\ln(\gamma'_{min1})$ vs. T^{-1} e $\ln(\sigma_{01})$ vs. T^{-1} graficadas a partir dos parâmetros obtidos pela aproximação A2 dos resultados experimentais AC da amostra PAM₂, sob vácuo.

FIGURA 3.13: Curvas $\ln(\gamma'_{\min 2})$ vs. T^{-1} e $\ln(\sigma_{02})$ vs. T^{-1} graficadas a partir dos parâmetros obtidos pela aproximação A2 dos resultados experimentais AC da amostra PAM₂, sob vácuo.

Novamente, supondo uma distribuição de Arrhenius, as retas vermelhas e azuis são as melhores retas obtidas pelo ajuste linear dos parâmetros através do método dos mínimos quadrados e delas podemos obter as energias de ativação associadas aos processos termicamente ativados. Essas retas mostram que há duas regiões de temperatura às quais podemos associar diferentes energias de ativação. No gráfico da figura 3.12, para temperaturas entre 275 e 300 K, as energias encontradas são 0,43 eV para a curva de $\ln(\gamma'_{\min 1})$ vs. T^{-1} e 0,56 eV para a curva de $\ln(\sigma_{01})$ vs. T^{-1} . No entanto, entre 275 e 200 K, as energias encontradas são 0,08 e 0,16 eV para as retas obtidas através de $\ln(\gamma'_{\min 1})$ vs. T^{-1} e de $\ln(\sigma_{01})$ vs. T^{-1} , respectivamente. Já para os gráficos da figura 3.13, os valores de energias encontrados entre 200 e 300 K são iguais a 0,21 e 0,26 eV, para as retas obtidas de $\ln(\gamma'_{\min 2})$ vs. T^{-1} e $\ln(\sigma_{02})$ vs. T^{-1} , respectivamente, e 0,05 e 0,09 eV para temperaturas entre 200 e 125 K. Observe que os valores de energia de ativação encontrados para ambos os mecanismos entre 125 e 200 K estão entre 0,05 e 0,09 eV.

3.7. Discussões dos Resultados

Nesse capítulo apresentamos os resultados experimentais, e os ajustes com os modelos apresentados no item 3.5, obtidos com polianilinas com baixa e alta massas

molares. As amostras de pani BMM, quando fracamente dopadas, mostraram um comportamento típico de um dielétrico desordenado, se aproximando de um comportamento semelhante ao dos materiais condutivos para dopagens mais elevadas. É bom observar que não realizamos medidas com amostras fortemente dopadas, mas em estudos anteriores foram obtidos valores de $\sigma'(\omega)$ próximos a $1 (\Omega\text{m})^{-1}$ para todo intervalo de frequência medido. Para amostras moderadamente dopadas, o comportamento se assemelhou ao dos dielétricos em baixas temperaturas (≈ 100 K), tendendo a um comportamento mais condutor à temperatura ambiente. As razões $\sigma_0/\gamma'_{\min}$, obtidas dos ajustes teórico experimentais, mostraram-se independentes do grau de dopagem, indicando que a variação da condutividade é devida a variação da mobilidade e não da concentração de portadores, concordando com conclusões de outros autores [8,22,32]. Foram traçadas curvas de $\ln(\sigma_0)$ e $\ln(\gamma'_{\min})$ contra T^{-1} . Elas são paralelas e têm aproximadamente o mesmo valor de energia de ativação ($\approx 0,09$ eV), o que está de acordo com a conclusão anterior. Já o aumento de k com a temperatura está de acordo como o esperado experimentalmente, o mesmo não acontecendo com a sua diminuição conforme aumentamos a taxa de dopagem do material.

Para amostras de polianilina com alta massa molar, os resultados de $\sigma'(\omega)$ e $\sigma''(\omega)$ foram um pouco diferentes, pois além de se mostrarem ligeiramente mais condutoras a baixas dopagens, ficaram definidos os patamares de baixas e altas frequências. Essa diferença pode ser explicada se supormos um mecanismo adicional de condução, oriundo da concentração de íon Li no volume do material, pois durante a síntese desse material é utilizado cloreto de lítio, LiCl, como elemento que induz um aumento da massa molecular do polímero. Abaixo de 200 K, as curvas coincidem com as curvas obtidas para filmes de pani de baixa massa molar. Foi observado que a condução de íon lítio, oriunda da mistura de pani com perclorato de lítio, desaparece em temperaturas inferiores a 175 K [33]. Curvas de $\ln(\sigma_0)$ e $\ln(\gamma'_{\min})$ vs. T^{-1} , para os dois mecanismo de condução, mostraram claramente os mecanismos de ativação existentes. Novamente, os valores de k diminuem quando aumentamos a taxa de dopagem e quando diminuimos a temperatura.

CAPÍTULO 4

O COMPÓSITO HÍBRIDO ORGÂNICO-INORGÂNICO

A possibilidade de fabricação de um compósito híbrido, combinando propriedades de materiais orgânicos e inorgânicos, abre perspectivas para novas aplicações tecnológicas e é uma nova linha de pesquisa que vem crescendo rapidamente [34,35]. Alguns destes compostos mais antigos e famosos, denominados de eletrólitos poliméricos, são os pigmentos inorgânicos (TiO_2 , etc...) encontrados em suspensão em misturas orgânicas (solventes, surfactantes, etc...) utilizados principalmente nas indústrias de tinta [36]. Nos últimos anos, a utilização de polímeros e a mistura de sal de lítio ou sódio tem melhorado as características físico-químicas do compósito, tornando o estudo das suas propriedades finais muito atraentes [12,37]. Nesse novo tipo de mistura, com partículas sub-micrométricas, originou-se a preparação de nanocompósitos híbridos, que são condutores iônicos, cujas propriedades finais não são iguais à soma das propriedades individuais de cada um dos seus elementos. Os resultados dessas novas propriedades têm proporcionado aplicações tecnológicas nos campos da ótica, eletrônica, biologia e mecânica. Essa classe de compósitos é denominada de *Ormolyte* (*Organically Modified Eletrolytes*) [12, 36,37] e através do processo denominado sol-gel, permite a obtenção do material na forma de filmes, com espessuras entre 10 e 300 μm .

Atualmente, os compósitos preparados com PEG- poli(etileno-glicol) e PPG- poli(propileno-glicol) estão entre os *Ormolytes* mais estudados na literatura. Até o momento, apesar de alguns estudos das propriedades elétricas desses materiais terem sido realizados, não existe ainda uma explicação mais contundente relativa aos mecanismos de condução de volume, exceto que a sua condutividade aumenta

consideravelmente com a concentração de sal de lítio ou sódio [12]. Portanto, em cooperação com o Grupo de Ressonância Magnética Nuclear do IFSC¹ realizamos estudos sobre mecanismos de condutividades AC e DC, correlacionando-os a medidas de Ressonância Magnética Nuclear (⁷Li) e Análise Térmica (DSC). Para esse estudo escolhemos *Ormolytes* preparadas com poli(propileno-glicol) variando-se a quantidade de sal de lítio, o comprimento da cadeia polimérica e a temperatura das amostras.

4.1 Preparação e Nomenclatura das Amostras

De um modo geral, o processo de sol gel pode ser dividido em três etapas: (1) preparação da solução precursora, (2) gelificação e (3) secagem. As amostras utilizadas foram preparadas por alunos do grupo de Ressonância do IFSC e a rota de preparação se dá pela mistura equimolar de 3-isocianatopropiltietoxisilano (IsoTrEOS) e 0,0'-bis-(2-aminopropil)-poli(propileno-glicol), em solução de tetrahidrofurano (THF), para a obtenção do precursor (etapa 1). A seguir, o precursor é diluído em uma solução de HCl em etanol 0,1 M e dissolvido o sal de lítio (LiClO₄). A solução então é diluída em água e, após 4 horas, o produto final é obtido na forma de gel (etapa 2), que apresenta ligações covalentes entre as fases orgânicas e inorgânicas [12]. Para eliminar água e solvente residuais, o produto é colocado em uma estufa evacuada a 90°C por 24 horas (etapa 3), conforme esquematizado na figura 4.1.

Para a obtenção das *Ormolytes* finais, utilizamos razões [O]/[Li] e comprimentos da cadeia polimérica do PPG diferentes, de modo que essas razões e esses comprimentos pudessem ser estudados como variáveis do sistema. Logo, as amostras fornecidas foram preparadas com razões [O]/[Li] iguais a 4, 8 e 15, com massas molares iguais a 4000 g/mol, e razão 8 para a massa molar igual a 425 g/mol.

¹ Em especial ao aluno de doutoramento Paulo H. de Souza e ao Prof. Dr. Tito J. Bonagamba

Para facilitarmos a nomenclatura das amostras, seguimos o padrão proposto por artigos recentes [12,36,37] onde, **PPG** $[x]_n[y]$ representa uma *Ormolyte* preparada com polipropileno-glicol, com razão molar entre [PPG]/[IsoTrEOS] igual a x , massa molar igual a n e taxa entre o número de oxigênios (ânions) presentes em uma cadeia polimérica e o número de lítios (cátions) $[O]/[Li]$ igual a y . Desse modo, como as razões [PPG]/[IsoTrEOS] utilizadas foram iguais a 1, simplificamos a notação proposta por **PPG** $_n[y]$ e, portanto, as amostras receberam os seguintes nomes: PPG₄₂₅[8], PPG₄₀₀₀ [4], PPG₄₀₀₀[8], PPG₄₀₀₀[15] e PPG₄₀₀₀[30].

FIGURA 4.1: Esquema simplificado utilizado para a obtenção dos *Ormolytes*.

4.2 Modelo Para a Condutividade

Motivados pelos resultados experimentais, que serão mostrados ainda nesse capítulo, elaboramos um terceiro modelo de condução com dois mecanismos de condução tipo RFEB, o qual denominamos de Aproximação A3.

4.2.1 Aproximação A3

A elaboração de um modelo duplo tipo RFEB, ou seja, a aplicação de funções tipo Dyre $\tilde{\sigma}_D(\omega)$ em duas regiões distintas de frequências, denominadas de mecanismos 1 e 2 foi realizada a fim de se estudar o mecanismos de condução das *Ormolytes*. Na faixa de frequências menores, o termo de condutividade é exatamente o da equação (2.4), enquanto que para frequências mais elevadas, o termo da condutividade é igual ao da equação (2.6). Assim, obtemos:

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \left[\frac{\frac{\omega i}{\gamma_{\min 1}} \sigma_0}{\ln \left(\frac{1 + \frac{\omega i}{\gamma_{\min 1}}}{1 + \frac{\omega i}{\gamma_{\max 1}}} \right)} - \frac{i\omega \cdot \sigma_0}{\ln \left(\frac{\gamma_{\max 1}}{\gamma_{\min 1}} \right) \cdot \gamma_{\min 1}} \right]_{\text{Mecanismo 1}} + \left[\frac{\frac{\omega i}{\gamma_{\min 2}} \cdot \sigma_0}{\ln \left(1 + \frac{\omega i}{\gamma_{\min 2}} \right)} \right]_{\text{Mecanismo 2}} \quad (4.1)$$

Da expressão 4.1, $\gamma_{\min 1}$, $\gamma_{\max 1}$ são, respectivamente, as frequências mínima e máxima para o primeiro mecanismo de condução e $\gamma_{\min 2}$ a frequência mínima para o segundo mecanismo. Observe que nesse caso σ_0 é o mesmo para os dois mecanismos, o que sugere que um único tipo de portador é responsável pela condução no sistema.

4.3 Técnicas Experimentais

Nos próximos itens apresentaremos resultados experimentais obtidos a partir das técnicas de Differential Scanning Calorimetry (DSC), Condutividade DC e de Ressonância Magnética Nuclear (^7Li) em PPG₄₂₅[8], PPG₄₀₀₀ [4] e PPG₄₀₀₀[8] e resultados de condutividade AC em amostras PPG₄₀₀₀[8], PPG₄₀₀₀[15] e PPG₄₀₀₀[30]. Para diminuir a quantidade de solvente e água residuais do processo sol-gel nos filmes, antes de realizarmos quaisquer das medidas, todas as amostras foram colocadas em uma dessecadora, sob vácuo e com sílica gel, na temperatura de 300K.

A seguir faremos uma breve descrição das técnicas utilizadas.

- Análise Térmica (DSC): As medidas foram realizadas em amostras com aproximadamente 10 mg em um calorímetro, modelo DSC 2910 Differential Scanning Calorimeter, da TA Instruments. Inicialmente, o material foi aquecido até 373K em atmosfera de gás de nitrogênio, onde permaneceu por, aproximadamente, 15 minutos. Em seguida, a amostra foi resfriada até 173 K e, posteriormente, reaquecida até 373 K. As taxas de resfriamento e aquecimento utilizadas foram iguais a 10 K/min. Nessa técnica, compara-se a variação do calor absorvido entre a amostra e uma amostra padrão, a qual não apresenta nenhuma mudança estrutural nem variação abrupta de calor específico nessa faixa de temperatura. Se a amostra sofre uma dessas variações, na curva registrada no equipamento aparece uma descontinuidade (variação do calor específico) ou um pico (mudança estrutural). Portanto, temos a análise térmica DSC uma técnica muito útil para o estudo de transições vítrea e estruturais nos materiais estudados.

- Condutividade DC e AC: Tanto para as medidas de condutividade elétrica DC quanto para as medidas AC, as amostras utilizadas possuíam a forma de filmes circulares e planos, com espessuras variando de 110 a 250 μm e diâmetros superiores a 10 mm. Os equipamentos utilizados foram: fonte de tensão constante Keithley 237 (para as medidas DC) e o impedanciômetro Solartron SI 1260 (para as medidas AC). Algumas amostras foram metalizadas com cobre, ouro ou alumínio, entretanto, nenhum desses metais aderiu satisfatoriamente a superfície do filme e, como resultado, optamos por realizar os contatos elétricos através de pressão com a amostra situada entre dois discos de latão: o eletrodo inferior (EI) e o superior (ES) (figura 4.2). O disco do EI utilizado tinha espessura de 2 mm e área circular de 12,5 mm². Nas medidas DC aplicamos uma diferença de potencial constante, sob vácuo, e a corrente que flui pela amostra foi medida como função da temperatura. A partir dos valores da tensão e da corrente obtemos o valor da condutividade. Já para as medidas AC, os resultados foram estudados pela Técnica de Espectroscopia de Impedância. As espessuras das amostras utilizadas por essas técnicas foram: 120 μm (PPG₄₂₅[8]), 110 μm (PPG₄₀₀₀ [4]), 250 μm (PPG₄₀₀₀[8]), 120 μm (PPG₄₀₀₀[15]) e 250 μm (PPG₄₀₀₀[30]).

FIGURA 4.2 : Porta amostra e contatos elétricos utilizados para medidas elétricas em filmes de *Ormolytes*.

- Ressonância Magnética Nuclear (RMN): As medidas de RMN foram realizadas em um espectrômetro de alta resolução do DFI. Esse equipamento dispõe de um magneto supercondutor de 2 T e permite a realização de experimentos entre as temperaturas de 150 a 400 K, em amostras colocadas em uma ampola de vidro apropriada para a medida. Todos os resultados de RMN foram obtidos pelo aluno de doutoramento Paulo H. de Souza e pelo prof. Tito J. Bonagamba. Para o estudo da mobilidade iônica nas amostras PPG₄₀₀₀[4], PPG₄₀₀₀[8] e PPG₄₂₅[8] foram realizadas medidas de largura de linha do ^7Li de 175 a 375 K. No caso do núcleo ^7Li a largura de linha está associada predominantemente à sua interação dipolar magnética com o núcleos atômicos de ^1H presentes na cadeia polimérica. Como a intensidade do campo dipolar magnético produzido pelos ^1H sobre os núcleos de ^7Li depende da intensidade e da orientação do vetor internuclear relativamente ao campo externo aplicado, a largura de linha dependerá fortemente do estado vibracional da cadeia polimérica. Desta forma, efeitos de estreitamento de linha são abruptamente pronunciados nas medidas do ^7Li quando a amostra passa por uma transição como a vítrea e a fusão do material polimérico utilizado.

4.3.1 Medidas Experimentais de RMN (^7Li), DSC e Condutividade DC

As figuras a seguir apresentam num só gráfico as medidas de DSC, RMN e Condutividade DC e têm por objetivo mostrar que as transições observadas por DSC também são registradas por RMN e que, no intervalo de temperatura onde ocorre essas transições, há uma grande variação da condutividade dos materiais.

FIGURA 4.3: Gráficos com as medidas de σ_{DC} , RMN (^7Li) e DSC obtidas das amostras:

(a) PPG₄₂₅[8], (b) PPG₄₀₀₀[4] e (c) PPG₄₀₀₀[8].

Na figura 4.3-(a) são apresentados os resultados experimentais obtidos pelas medidas RMN, DSC e Condutividade DC com o filme de PPG₄₂₅[8]. Observe que a curva de DSC mostra uma região de transição vítrea (T_g) próximo a temperatura de 225K e uma mudança estrutural (T_m) próximo a 285K. A curva de RMN mostra uma T_g na região de 230 K e uma T_m em 260 K, correspondente ao ponto de inflexão dessa curva. Para o mesmo gráfico, a curva de condutividade mostra uma variação de $2,0 \times 10^{-9}$ a $8 \times 10^{-7} (\Omega\text{m})^{-1}$ entre as temperaturas de 250 a 300 K, com uma descontinuidade próximo a 275 K relacionada a T_m do polímero. Analogamente para o gráfico 4.3-(b), obtido com a amostra de PPG₄₀₀₀[4], a curva de DSC mostra uma T_g e uma T_m próximas as regiões de 253 e 285 K, respectivamente. A curva de RMN mostra a T_g em 245 K e a T_m em 292 K e a curva de condutividade mostra uma variação de $2,5 \times 10^{-9} (\Omega\text{m})^{-1}$ em 263 K a $8,8 \times 10^{-7} (\Omega\text{m})^{-1}$ em 300 K, com a descontinuidade em 290 K. Para a amostra PPG₄₀₀₀[8], os resultados obtidos são mostrados no gráfico, 4.3-(c). Para a técnica de DSC, os resultados de T_g e T_m

obtidos são, respectivamente, 242 e 283 K e, para a medida de RMN, 215 e 253 K. As medidas de condutividade encontradas variam de $4,0 \times 10^{-8} (\Omega m)^{-1}$ em 250 K à $1,2 \times 10^{-5} (\Omega m)^{-1}$ em 300 K, com a descontinuidade em 278 K.

As figuras 4.4 (a), (b) e (c) mostram os mesmos resultados - DSC, RMN e Condutividade - para as três amostras medidas. Deles, pode-se observar que os efeitos de transição já observados, parecem depender mais da razão [O]/[Li] do que do comprimento da cadeia. Há uma translação das transições de condutividade e largura de linha de ressonância para temperaturas maiores nas amostras com maiores concentrações de sal de lítio. A transição vítrea do material segue a mesma tendência, mas a fusão ocorre em torno da mesma temperatura para as diferentes amostras, parecendo não depender do tamanho da cadeia e da concentração de lítio.

FIGURA 4.4.: Gráficos com os resultados obtidos das amostras PPG₄₂₅[8], PPG₄₀₀₀[4] e PPG₄₀₀₀[8] para as medidas de (a) σ_{DC} , (b) RMN (7Li) e (c) DSC.

A tabela 4.1 a seguir mostra os valores obtidos experimentais dos gráficos da figura 4.4.

TABELA 4.1: Resultados obtidos para as temperaturas de transição vítrea (T_g) e fusão (T_m) a partir das medidas σ_{DC} , RMN (^7Li) e DSC nas amostras PPG₄₂₅[8], PG₄₀₀₀[4] e PPG₄₀₀₀[8].

TÉCNICAS	σ_{DC}	RMN (^7Li)		DSC	
Amostras	T_m (K)	T_g (K)	T_m (K)	T_g (K)	T_m (K)
PPG ₄₂₅ [8]	275	230	260	225	285
PPG ₄₀₀₀ [4]	290	245	292	253	285
PPG ₄₀₀₀ [8]	278	215	253	242	283

4.3.2 Comportamento AC Experimental e os Ajustes dos Resultados

A seguir são apresentados os resultados experimentais de condutividade AC obtidos com as amostras PPG₄₀₀₀[8], PPG₄₀₀₀[15] e PPG₄₀₀₀[30], à temperatura de 348 K. Como já foi discutido, os ajustes das curvas experimentais são realizados por meio de dois mecanismos de condução tipo RFEB (Aproximação A3).

FIGURA 4.5: Gráficos das componentes da condutividade AC experimentais da amostra PPG₄₀₀₀[8], a 348 K sob vácuo, e o ajuste por um único mecanismo RFEB.

A figura 4.5 mostra os resultados experimentais AC obtidos na amostra PPG₄₀₀₀[8] na temperatura de 348 K e sob vácuo ajustados por um único mecanismo

tipo RFEB. Observamos que a componente imaginária da condutividade teórica diverge consideravelmente da experimental para frequências superiores a 10^3 Hz, embora a componente real seja ajustada em toda a faixa de frequência. Desse modo, um único mecanismo tipo RFEB não pode representar o mecanismo de condução do material.

Por outro lado, o modelo com duas regiões de barreiras de energias livres e aleatórias, ou dois mecanismos RFEB, resulta em um bom ajuste tanto para a componente real quanto para a imaginária em toda faixa de frequência medida. Os ajustes dos resultados experimentais através da aproximação A3 são mostrados na figura 4.6.

(a) PPG₄₀₀₀[8]: 348 K

(b) PPG₄₀₀₀[15]: 348 K

(c) PPG₄₀₀₀[30]: 348 K

FIGURA 4.6: Gráficos das componentes da condutividade AC experimentais obtidos das amostras (a) PPG₄₀₀₀[8], (b) PPG₄₀₀₀[15] e (c) PPG₄₀₀₀[30], em 348 K sob vácuo, e os ajustes com a aproximação A3.

Os gráficos da figura 4.6 mostram os resultados obtidos em amostras de *ormolytes* preparadas com três concentrações distintas de sal de lítio. Do gráfico 4.6-(a), amostra PPG₄₀₀₀[8], verifica-se que a componente real da condutividade tende a um patamar abaixo de 5 Hz, independente da frequência, e aumenta suavemente a partir de 5 até 2×10^3 Hz, permanecendo, então, constante até próximo de 1×10^6 Hz, quando passa a aumentar com f novamente. Entretanto, a componente imaginária passa por um ponto de máximo em 600 Hz e por um ponto de mínimo em 1×10^5 Hz, começando, então, a subir monotonicamente com f . Similarmente, para a amostra PPG₄₀₀₀[15], figura 4.6-(b), os pontos de máximo e mínimo observados através da curva da componente imaginária da condutividade são iguais a 200 e 4×10^4 Hz, respectivamente, e o patamar encontrado na curva da componente real inicia-se em 400 e finaliza-se em 8×10^5 Hz. Já na figura 4.6-(c), amostra PPG₄₀₀₀[30], os picos de máximo e mínimo observados na curva da componente imaginária estão em 30 e 4×10^3 Hz, respectivamente, e o patamar observado para a componente real está entre os valores de frequências 80 e 10^5 Hz. Observe que nesses resultados, os valores de máximo e mínimo da componente imaginária em relação a frequência aumentam com o aumento da concentração de sal de lítio, assim como os inícios dos patamares observados para as componentes reais deslocam-se para valores mais baixos de frequências.

A tabela 4.2 mostra os parâmetros utilizados para os ajustes teórico-experimentais através da aproximação A3. Os valores de γ 's são muito próximos às frequências associadas às inflexões das curvas e, portanto, são considerados parâmetros obtidos dos resultados experimentais, onde $\gamma'_{\min 1} = \gamma_{\min 1} / 2\pi$ e $\gamma'_{\min 2} = \gamma_{\min 2} / 2\pi$.

TABELA 4.2: Parâmetros obtidos através dos ajustes das curvas experimentais AC das amostras de Ormolytes, a 348 K sob vácuo, pela aproximação A3,

Amostras	σ_0 ($\Omega \cdot m$) ⁻¹	$\gamma'_{\min 1}$ (Hz)	$\gamma'_{\max 1}$ (Hz)	$\gamma'_{\min 2}$ (Hz)	$\sigma_0 / \gamma'_{\min 1}$ ($\Omega \cdot m \cdot Hz$) ⁻¹	$\sigma_0 / \gamma'_{\min 2}$ ($\Omega \cdot m \cdot Hz$) ⁻¹
PPG ₄₀₀₀ [8]	$2,8 \times 10^{-4}$	3,0	$6,6 \times 10^2$	$1,7 \times 10^5$	$9,3 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^{-9}$
PPG ₄₀₀₀ [15]	$1,3 \times 10^{-4}$	1,3	$3,3 \times 10^2$	$1,4 \times 10^5$	$10,0 \times 10^{-5}$	$0,9 \times 10^{-9}$
PPG ₄₀₀₀ [30]	$2,9 \times 10^{-5}$	0,3	$8,5 \times 10^1$	$1,0 \times 10^4$	$9,60 \times 10^{-5}$	$2,9 \times 10^{-9}$

Os gráficos a seguir mostram os resultados experimentais e os ajustes das curvas através da aproximação A3 na amostra PPG₄₀₀₀[8] para as temperaturas: 373, 348, 323, 300 e 277 K sob vácuo.

(a): 373 K

(b): 348 K

(c): 323 K

(d): 300 K

(f): 277 K

FIGURA 4.7: Gráficos das componentes da condutividade AC experimentais da amostra PPG₄₀₀₀[8], entre 277 e 373 K sob vácuo, e os ajustes com a aproximação A3.

Os resultados apresentados nos gráficos da figura 4.7 mostram os pontos de máximo e mínimo observados nas curvas das componentes imaginárias e a região onde a componente real é independente da frequência, similarmente à análise realizada para os gráficos da figura 4.6. Desse modo, os pontos de máximo identificados para as curvas das componentes imaginárias das condutividades são iguais a 600, 200 e 90 Hz para as temperaturas de 373, 348 e 323 K, respectivamente e, entretanto, eles não são identificados experimentalmente às temperaturas de 300 e 277 K. Os pontos de mínimo para as mesmas curvas são iguais a: 1×10^5 , 5×10^4 , 1×10^4 , 2×10^2 e 3×10^1 Hz para as temperaturas 373, 348, 323, 300 e 277 K, respectivamente. Para as curvas das componentes reais, a região independente da frequência fica em torno de: 2×10^3 até 1×10^6 Hz para 373 K, de 9×10^2 até 8×10^5 Hz para 348 K, de 5×10^2 até 3×10^5 Hz para 323 K, 3×10^1 até 4×10^4 Hz para 300 K e de 5 até 3×10^3 Hz para 277 K. Observe que nas temperaturas de 300 e 277 K as componentes imaginárias da condutividade não são bem ajustadas devido ao fato da amostra encontrar-se em uma região de transição, conforme observado nos gráficos das figuras 4.3 e 4.4.

Na tabela 4.3 mostramos os resultados obtidos a partir dos ajustes das curvas experimentais, através da aproximação A3, na amostra de PPG₄₀₀₀[8] como função da temperatura.

TABELA 4.3: Parâmetros obtidos através dos ajustes das curvas experimentais AC da amostra PPG₄₀₀₀[8], entre 373 e 277 K sob vácuo, pela aproximação A3.

Temperatura (K)	σ_0 $(\Omega.m)^{-1}$	$\gamma'_{\min 1}$ (Hz)	$\gamma'_{\max 1}$ (Hz)	$\gamma'_{\min 2}$ (Hz)	$\sigma_0/\gamma'_{\min 1}$ $(\Omega.m.Hz)^{-1}$	$\sigma_0/\gamma'_{\min 2}$ $(\Omega.m.Hz)^{-1}$
373 K	$4,7 \times 10^{-4}$	4,4	1800	$2,7 \times 10^5$	$10,7 \times 10^{-5}$	$1,7 \times 10^{-9}$
348 K	$2,8 \times 10^{-4}$	3,0	660	$1,7 \times 10^5$	$9,3 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^{-9}$
323	$2,9 \times 10^{-5}$	0,7	310	$1,7 \times 10^4$	$4,1 \times 10^{-5}$	$9,3 \times 10^{-10}$
300	$1,2 \times 10^{-5}$	0,4	30	$6,3 \times 10^3$	$3,0 \times 10^{-5}$	$4,0 \times 10^{-10}$
277	$3,5 \times 10^{-6}$	0,2	5	$7,5 \times 10^2$	$1,7 \times 10^{-5}$	$4,7 \times 10^{-9}$

Os parâmetros obtidos pelo ajuste das curvas experimentais AC da amostra PPG₄₀₀₀[8], são graficados como $\ln(\gamma'_{\min 1})$ vs. T^{-1} , $\ln(\sigma_0)$ vs. T^{-1} , $\ln(\gamma'_{\min 2})$ vs. T^{-1} e mostradas nas próximas figuras.

FIGURA 4.8: Curvas $\ln(\gamma'_{\min 1})$ vs. T^{-1} e $\ln(\sigma_0)$ vs. T^{-1} graficadas a partir dos parâmetros obtidos pela aproximação A3 dos resultados obtidos da amostra PPG₄₀₀₀[8] sob vácuo.

FIGURA 4.9: Curvas $\ln(\gamma'_{\min 2})$ vs. T^{-1} e $\ln(\sigma_0)$ vs. T^{-1} graficadas a partir dos parâmetros obtidos pela aproximação A3 dos resultados obtidos da amostra PPG₄₀₀₀[8], sob vácuo.

Supondo a distribuição de Arrhenius, equação (2.1), as energias de ativação associada aos mecanismos de condução são iguais a 0,30 eV, 0,48 e 0,56 eV para as retas obtidas por $\ln(\gamma'_{\min 1})$ vs. T^{-1} , $\ln(\sigma_0)$ vs. T^{-1} e $\ln(\gamma'_{\min 2})$ vs. T^{-1} .

Uma comparação entre as curvas das componentes reais das condutividades é mostrado na figura 4.10 para diferentes temperaturas, incluindo uma medida realizada em 250 K. Essa figura mostra claramente a transição na condutividade (entre 250 e 277 K), não só devido à variação abrupta no valor da condutividade em baixas frequências, mas também na sua evolução com f , indicando uma mudança no mecanismo de condução.

FIGURA 4.10: Gráfico das componentes $\sigma'(\omega)$ vs. frequência obtidos com a amostra PPG₄₀₀₀[8], sob vácuo, em diferentes temperaturas.

Não foi possível um estudo mais detalhado da condutividade AC para temperaturas inferiores a 250 K devido a grande quantidade de ruído nas medidas realizadas, como já pode ser observado na curva realizada a 250 K.

4.4 Discussões dos Resultados

Nos *ormolytes* foi possível correlacionar, através de medidas de largura de linha do sinal de RMN, de medidas de calorimetria diferencial (DSC) e de condutividade, a variação da condução iônica - íons de Li - com a alteração na estrutura do material. Observa-se, claramente, transições vítreas e de fusão nas amostras em curvas de DSC, e de RMN e variação de até 3 ordens de grandeza na condutividade elétrica em temperatura próximas a essas transições. Abaixo da T_g , as moléculas estão congeladas e oscilações do campo magnético levam a uma larga linha no espectro de absorção. Acima das T_g e T_m , o estreitamento está associado a um

maior mobilidade das cadeias. Essa mobilidade implica em uma maior variação das energias de barreira que “aprisionam” o íon Li, tornando o seu valor efetivo menor. Diminuindo-se o valor médio das barreiras de potencial, aumenta-se a mobilidade elétrica dos portadores, e como consequência, sua condutividade.

As medidas de condutividade em função da frequência foram realizadas em temperaturas acima da T_m , há apenas uma medida um tanto ruidosa, abaixo dessa temperatura. Esses resultados evidenciaram o salto abrupto do valor da condutividade DC do material. Para explicar as curvas de $\sigma'(\omega)$ e $\sigma''(\omega)$, tanto para diferentes concentrações de Li, como para diferentes temperaturas, foi necessário supor dois mecanismos tipo RFEB.

Sob dopagem, observamos que a razão $\sigma_0/\gamma'_{\min}$ pouco variou com a concentração de íon Li, mostrando que a variação da condutividade se dá, principalmente, devido a variação de mobilidade do portador. No entanto é bom ressaltar que as energias de ativação associadas a σ_0 e a $\gamma'_{\min}$ não foram iguais, o que nos leva a concluir que a densidade de portadores n também varia com a temperatura, isto é, a variação de σ_0 com a temperatura é o resultado da variação da mobilidade e da densidade de portadores no material.

CAPÍTULO 5

A PEROVSKITA $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_3$

O Titanato de Estrôncio SrTiO_3 , ou STO, é uma cerâmica perovskita que possui condutividade elétrica típica de materiais isolantes. O Rutenato de Estrôncio (SrRuO_3), ou SRO, tem também estrutura perovskita e apesar da sua semelhança estrutural com o STO, é bastante condutora sendo a sua condução do tipo eletrônica [13,39]. Portanto, do ponto de vista científico, é atraente o estudo da evolução da condutividade em sistemas do tipo $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_3$, para x variando de 0 a 1.

5.1 $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_3$

As propriedades químicas e físicas das perovskitas do tipo ABO_3 podem ser manipuladas com a substituição dos seus respectivos cátions A e B. Entretanto, para que a preparação de uma perovskita do tipo $\text{A}_{(1-x)}\text{B}_x\text{O}_3$, com x entre 0 e 1, possa ser realizada, a semelhança entre as formas, estruturas cristalinas, valências dos cátions, raios atômicos e eletronegatividade devem ser respeitadas. Logo, como as características das perovskitas STO e SRO são semelhantes, a preparação de um material da forma $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_3$ se torna factível e já aparecem na literatura propriedades que trazem aplicações tecnológicas interessantes [13,39-41]. No entanto, sobre a condutividade elétrica desses novos materiais, a única informação conhecida é que ela aumenta consideravelmente com o aumento de x, não havendo

até o momento, um estudo mais pormenorizado dos mecanismos de condução envolvidos.

Em colaboração com o Grupo de Cristalografia do IFSC² realizamos o estudo da condutividade AC em perovskitas do tipo $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_3$ variando-se a quantidade x e a temperatura das amostras. Para baixos valores de x verificamos que, apesar da sua estrutura cristalina, o material apresenta um comportamento semelhante a de sistemas desordenados, $\sigma'(\omega) \propto \omega^s$ [1-9].

5.2 As Amostras

As amostras de perovskitas $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_3$ utilizadas foram preparadas, pelo grupo de Cristalografia, a partir de soluções sólidas de titânio e rutênio com diferentes quantidades x . Inicialmente, a mistura de estrôncio e titânio na razão 1:(1- x) é preparada e misturada a TiCl_4 com $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ em quantidades estequiométricas em solução aquosa. Em seguida, uma solução contendo NH_4OH e $(\text{NH}_4)\text{CO}_3$ é adicionada até que a precipitação do sólido seja completada. O produto sólido então é filtrado, lavado com água, seco a 390K e aquecido por 3 horas a 1250 K. Então, uma quantidade apropriada x de RuO_2 é adicionada ao material e essa nova mistura é novamente aquecida em ar a 1250 K por 3 horas. As amostras são preparadas na forma de pastilhas com espessuras entre 0,5 e 2,0 mm para a realização das medidas elétricas. Desse modo, eletrodos são feitos de ouro evaporado em ambas as superfícies do material e, em seguida, as amostras são colocadas em uma dessecadora com sílica gel sob vácuo. Os contatos elétricos realizados seguiram o mesmo arranjo utilizado para as medidas AC em filmes de polianilinas apresentados no capítulo 2.

² Em especial ao aluno de doutoramento Juan A. Guevara, à Dra. Silvia L. Cuffini e à Profa. Dra. Yvonne P. Mascarenhas

5.3 Modelo Para a Condutividade

A partir dos resultados experimentais em pastilhas de perovskitas, fomos motivados a elaborar um modelo que envolvia um mecanismo de condução tipo RFEB associado a uma função dielétrica [2]. Isto porque regiões com Ru substituídos devem seguir um comportamento RFEB, enquanto que regiões com Ti dominante tem uma resposta dielétrica conhecida característica.

5.3.1 Aproximação A4

O resultado da associação de uma função resposta dielétrica, equação 5.1, e de um mecanismo tipo RFEB para o caso onde $\gamma_{\max} \gg \gamma_{\min}$, equação 2.6, é apresentado na equação 5.2 como a condutividade elétrica do material $\tilde{\sigma}(\omega)$.

$$\tilde{\sigma}_{\text{Die}}(\omega) = i\omega\epsilon' \quad (5.1)$$

$$\tilde{\sigma}(\omega) = \frac{\frac{\omega i}{\gamma_{\min}} \sigma_0}{\ln\left(1 + \frac{\omega i}{\gamma_{\min}}\right)} + i\omega\epsilon' \quad (5.2)$$

Na equação 5.1, $\epsilon' = k\epsilon_0$ é a componente real da permissividade complexa e $\tilde{\sigma}_{\text{Die}}(\omega)$ a condutividade associada a resposta dielétrica do material.

A esse mecanismo de condução eletrônico denominaremos de Aproximação A4, em analogia aos modelos anteriores.

5.4 Resultados Experimentais

A figura 5.1 apresenta os resultados de medidas de condutividade DC obtidos em pastilhas de $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{RuO}_3$, à temperatura ambiente sob vácuo, como função da quantidade x .

FIGURA 5.1: Gráfico σ_{DC} vs. x obtidos em pastilhas $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{RuO}_3$, a 300 K sob vácuo e com x entre 0,05 e 0,80.

Observa-se no gráfico da figura 5.1 que para valores de x entre 0,05 e 0,33 a condutividade varia linearmente, em escala mono-log, de aproximadamente 7 ordens de grandeza com seu valor mínimo em $6,2 \times 10^{-6}$ e máximo em $40 (\Omega\text{m})^{-1}$. A partir de $x \geq 0,33$, no entanto, ocorre uma saturação da condutividade sendo o valor aproximadamente igual a $40 (\Omega\text{m})^{-1}$.

5.4.1 Comportamento AC Experimental e os Ajustes das Perovskitas

A seguir são apresentados os resultados experimentais de condutividade AC obtidos com pastilhas de perovskitas $\text{SrTi}_{0,95}\text{Ru}_{0,05}\text{O}_3$, $\text{SrTi}_{0,90}\text{Ru}_{0,10}\text{O}_3$ e

$\text{SrTi}_{0,85}\text{Ru}_{0,15}\text{O}_3$, à temperatura de 300 K sob vácuo, e os seus respectivos ajustes através da aproximação A4.

(a) $\text{SrTi}_{0,95}\text{Ru}_{0,05}\text{O}_3$

(b) $\text{SrTi}_{0,90}\text{Ru}_{0,10}\text{O}_3$

(c) $\text{SrTi}_{0,85}\text{Ru}_{0,15}\text{O}_3$

FIGURA 5.2: Gráficos das componentes da condutividade AC experimentais das pastilhas $\text{SrTi}_{0,95}\text{Ru}_{0,05}\text{O}_3$, $\text{SrTi}_{0,90}\text{Ru}_{0,10}\text{O}_3$ e $\text{SrTi}_{0,85}\text{Ru}_{0,15}\text{O}_3$, em 300 K e sob vácuo, e os ajustes com a aproximação A4.

Os gráficos mostrados na figura 5.2 apresentam os resultados experimentais obtidos para três pastilhas de perovskitas do tipo $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_3$, com x igual a 0,05,

0,10 e 0,15. No gráfico 5.2-(a), observamos que a componente real da condutividade da amostra $\text{SrTi}_{0,95}\text{Ru}_{0,05}\text{O}_3$ é praticamente independente da frequência até $1,5 \times 10^3$ Hz. Em seguida, nota-se uma subida monotônica dessa componente até o valor 10^6 Hz. Já a componente imaginária varia quase linearmente com a frequência em todo espectro medido. Para as amostras $\text{SrTi}_{0,90}\text{Ru}_{0,10}\text{O}_3$ e $\text{SrTi}_{0,85}\text{Ru}_{0,15}\text{O}_3$ - gráficos 5.2-(b) e 5.2-(c) - observamos comportamentos, entretanto, os patamares das componentes reais alcançam valores de frequência maiores. Esses patamares, portanto, atingem 5×10^3 Hz para a amostra $\text{SrTi}_{0,90}\text{Ru}_{0,10}\text{O}_3$ e 3×10^5 Hz para a amostra $\text{SrTi}_{0,85}\text{Ru}_{0,15}\text{O}_3$.

A tabela 5.1 mostra os resultados de condutividade DC, para essas amostras de perovskitas, e os parâmetros obtidos pelos ajustes das curvas experimentais, com a utilização da aproximação A4 nas três amostras, onde $\gamma'_{\min} = \gamma'_{\min}/2\pi$. Observa-se que os valores σ_0 são praticamente iguais aos valores das condutividades DC e os valores $\gamma'_{\min}$'s são próximos as frequências onde a componente da condutividade real deixa de ser independente de ω . A constante dielétrica k sobe ligeiramente com x , assim como a razão $\sigma_0/\gamma'_{\min}$.

TABELA 5.1: Condutividade DC e os parâmetros obtidos através dos ajustes das curvas experimentais AC das amostras de perovskitas, a 300 K sob vácuo, pela aproximação A4.

Amostras	σ_{DC} ($\Omega \cdot \text{m}$) ⁻¹	σ_0 ($\Omega \cdot \text{m}$) ⁻¹	$\gamma'_{\min}$ (Hz)	κ	$\sigma_0/\gamma'_{\min}$ ($\Omega \cdot \text{m} \cdot \text{Hz}$) ⁻¹
$\text{SrTi}_{0,95}\text{Ru}_{0,05}\text{O}_3$	$6,2 \times 10^{-6}$	$5,7 \times 10^{-6}$	$1,1 \times 10^3$	50	$5,3 \times 10^{-9}$
$\text{SrTi}_{0,90}\text{Ru}_{0,10}\text{O}_3$	$4,9 \times 10^{-5}$	$4,8 \times 10^{-5}$	$3,5 \times 10^3$	65	$1,4 \times 10^{-8}$
$\text{SrTi}_{0,85}\text{Ru}_{0,15}\text{O}_3$	$2,3 \times 10^{-3}$	$1,9 \times 10^{-3}$	$1,9 \times 10^5$	75	$1,0 \times 10^{-8}$

As curvas das componentes reais obtidas com amostras $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_3$, com x variando de 0,05 a 0,80, são mostradas no gráfico da figura 5.3. Para as amostras $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_3$, com $x \geq 0,33$, é observado que os valores dessas componentes são

praticamente constantes e cerca de 7 ordens de grandeza maiores que o valor encontrado para a amostra $\text{SrTi}_{0,95}\text{Ru}_{0,05}\text{O}_3$, ou seja, uma variação de $6,2 \times 10^{-6}$ para aproximadamente $40 (\Omega\text{m})^{-1}$. Além disso, essa componente é independente de f para $x \geq 0,33$

FIGURA 5.3: Gráfico de $\sigma'(\omega)$ vs. frequência obtidos com amostras $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_3$, em 300 K sob vácuo, com x entre 0,05 e 0,80.

Os gráficos a seguir mostram as curvas de condutividade AC e os ajustes experimentais obtidos em uma pastilha de perovskita $\text{SrTi}_{0,85}\text{Ru}_{0,15}\text{O}_3$ em diferentes temperaturas.

(a) 300 K

(b) 250 K

FIGURA 5.4: Gráficos das componentes da condutividade AC experimentais da pastilha $\text{SrTi}_{0.85}\text{Ru}_{0.15}\text{O}_3$, entre 300 e 100 K sob vácuo, e os ajustes com a aproximação A4.

Nesses gráficos, observamos que os patamares onde as componentes reais são independentes da frequência aumentam com a temperatura. Eles atingem 3×10^5 Hz a 300 K, 1×10^5 Hz a 250 K, 2×10^4 Hz a 200 K, 5×10^3 Hz a 150 K e 3×10^2 Hz a 100 K. Já as componentes imaginárias da condutividade continuam apresentando uma dependência linear com a frequência, escala log-log.

Os parâmetros dos ajustes das curvas experimentais com a utilização da aproximação A4 são mostrados na tabela 5.2. Novamente, σ_0 é praticamente igual ao valor da condutividade DC e os $\gamma_{\min}$'s são bem próximos às frequências onde as

componentes imaginárias aumentam com f . Já o valor de k e da razão $\sigma_0/\gamma'_{\min}$ aumentam com a temperatura.

TABELA 5.2: Condutividade DC e os parâmetros obtidos através dos ajustes das curvas experimentais AC das amostras de perovskitas, entre 100 e 300 sob vácuo, pela aproximação A4.

Temperatura (K)	σ_{DC} $(\Omega.m)^{-1}$	σ_0 $(\Omega.m)^{-1}$	$\gamma'_{\min}$ (Hz)	κ	$\sigma_0/\gamma'_{\min}$ $(\Omega.m.Hz)^{-1}$
300	$2,3\times10^{-3}$	$1,9\times10^{-3}$	$1,9\times10^5$	75	$1,0\times10^{-8}$
250	$6,6\times10^{-4}$	$5,5\times10^{-4}$	$7,0\times10^4$	72	$7,9\times10^{-9}$
200	$1,6\times10^{-4}$	$1,6\times10^{-4}$	$2,1\times10^4$	71	$7,4\times10^{-9}$
150	$3,4\times10^{-5}$	$3,2\times10^{-5}$	$4,5\times10^3$	70	$7,1\times10^{-9}$
100	$2,3\times10^{-6}$	$2,1\times10^{-6}$	$3,5\times10^2$	62	$6,0\times10^{-9}$

FIGURA 5.5: Curvas $\ln(\gamma'_{\min})$ vs. T^{-1} e $\ln(\sigma_0)$ vs. T^{-1} graficadas a partir dos parâmetros obtidos pela aproximação A4 dos resultados experimentais AC da amostra $SrTi_{0,85}Ru_{0,15}O_3$ sob vácuo.

Os valores das energias de ativação encontrados para as duas curvas da figura 5.5. são aproximadamente iguais a 0,085 eV.

5.5. Discussões dos Resultados

Nesse capítulo, observamos que os valores de σ_{DC} em amostras de perovskitas do tipo $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_3$ varia linearmente, em escala mono-log, com baixos valores de cátion Ru, ou x , e atinge uma saturação em $40 (\Omega\text{m})^{-1}$ para valores de $x \geq 0,33$. Desse modo, a perovskita torna-se um sistema interessante, pois é isolante para $x = 0$ e condutor para $x \geq 0,33$. Para x intermediário a esses dois extremos, podemos supor uma combinação de um sistema condutivo com um sistema dielétrico e, ao modelo RFEB é adicionado um termo puramente dielétrico, para melhor explicar os resultados de condutividade AC obtidos experimentalmente. Como nos casos anteriores, foram realizadas medidas à temperatura ambiente para diferentes concentrações x , e medidas para diferentes temperaturas para $x = 0,15$. Os ajustes teórico-experimentais foram muito bons, mas não se pôde concluir devido a escassez de medidas, uma influência da concentração x na mobilidade dos portadores. No entanto, observou-se que a constante dielétrica aumentava quanto mais condutor fosse o material. A razão $\sigma_0/\gamma'_{\min}$ diminui ligeiramente com a temperatura, mostrando que os processos são ativados termicamente. As energias de ativação de σ_0 e de $\gamma'_{\min}$ encontradas, apresentaram o mesmo valor. Sendo, portanto, forte a evidência da variação da mobilidade nesse processo e não da densidade de portadores.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

Apresentamos nesse trabalho medidas de condutividade AC, real e imaginária, em três sistemas desordenados distintos: a polianilina, o *ormolyte* (mistura orgânica-inorgânica) e a perovskita do tipo $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_3$. Apesar das marcantes diferenças estruturais, químicas e de morfologia, ópticas, mecânicas e térmicas, o comportamento relativo a condução elétrica nesses materiais, surpreendentemente, são muito semelhantes. Eles, em geral, mostram um patamar na curva de condutividade real na região de baixas frequências, cujo valor é denominado condutividade DC, σ_{DC} , e a partir de uma frequência crítica, ω_c , iniciam um aumento com a frequência, obedecendo aproximadamente uma relação $\sigma(\omega) \propto \omega^s$. A curva da figura 6.1 mostra esse comportamento quasi-universal obtido para amostras com *pani*, *ormolytes* e perovskitas $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_3$, com concentrações de impurezas e em diferentes temperaturas, onde os resultados de $\sigma'(\omega)$ e ω foram normalizados por σ_{DC} e ω_c , respectivamente. Eventualmente, para algumas amostras, em regiões de altas frequências a condutividade tende a um segundo patamar.

A condutividade σ_{DC} aumenta com a temperatura, e também com a concentração de impurezas dopantes. No caso da polianilina essas impurezas são ácidos que protonam a cadeia polimérica aumentando a sua condutividade pela deslocalização eletrônica. As *ormolytes*, por outro lado, são matrizes para condução iônica, sendo as impurezas sais de lítio. Há uma dissociação no interior do material e o íon Li passa a ser o portador de carga com razoável mobilidade. As perovskitas tipo $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_3$ são sistemas de condução eletrônica e o cátion Ru^+ é o elemento responsável pela “doação” de portadores móveis, e a sua condução é do tipo

eletrônica. Portanto, três sistemas muito diferentes e com distintos mecanismos de condução têm semelhante resposta de condutividade AC.

A componente imaginária da condutividade, em alguns sistemas, aumenta monotonicamente com a frequência, no intervalo de frequência medido, mas em outros apresenta um pico na curva, mostrando o envolvimento de mecanismos de relaxação dielétrica.

FIGURA 6.1: Gráfico $\sigma'(\omega)/\sigma_{DC}$ vs ω/ω_c para diversos materiais desordenados em diferentes temperaturas.

Esse trabalho não entra no estudo específico de cada mecanismo de condução, que acreditamos ser muito complexo, mas tem o mérito de através da aplicação do modelo de distribuição aleatória de barreiras de energia livre (*RANDOM FREE ENERGY BARRIER MODEL - RFEB*) mostrar identidades nos comportamentos elétricos desses sistemas, e também de obter importantes parâmetros elétricos dos materiais e a sua evolução com a concentração das impurezas e com a temperatura.

CAPÍTULO 7

BIBLIOGRAFIA

- [1] POLLAK, M. & GEBALLE, T.H. *Low-Frequency Conductivity Due to Hopping Process in Silicon*, Phys. Rev., Vol 122, 6, pp 1742-1753, Junho, 1961.
- [2] JONSCHER, A.K. *The Universal Dielectric Response*, Nature, vol 267, 23, pp 673-678, 1977.
- [3] NICKLASSON, G. A. *Comparison of Dielectric Response Functions for Conducting Materials*, J. Appl. Phys., Vol. 66, No. 1, pp 4350 - 4359, 1989.
- [4] EPSTEIN, A.J.; ROMMELMAN, H.; ABKOWITZ, M. & GIBSON, H.W. *Frequency Dependent Conductivity of Polyacetylene*, Mol. Cryst. Liq. Cryst., vol 77, pp 81-96, 1981.
- [5] MATSUURA, Y.; YOSHIKI, O.; KAZUYOSHI, T. & TOKIO Y. *AC Conductivity For C₆₀-Doped Poly(o-ethylaniline)*, Synt. Met., vol 79, pp 7-10, 1996.
- [6] SINGH, R.; NARULA, A.K. & TANDON, R.P. *AC Conductivity of Poly(N-methylpyrrole)*, Synth. Met., vol 82, pp 63-70, 1996.
- [7] DYRE, J.C. *The Randon Free-Energy Barrier Model for AC Conduction in Disordered Solids*, J. Appl. Phys., Vol 64, 5, 2456-2468, 1988.
- [8] LEPIENSKI, C.M.; FARIA, R.M. & LEAL FERREIRA G.F. *AC Conductivity in Doped and Undoped Poly(o-methoxyaniline)*; Appl. Phys. Let., Vol 70, 14, pp 1-3, 1997.

-
- [9] CHIANG, C.K.; FINCHER, C.R.; PARK, Y.W.; HEEGER, A.J.; SHIRAKAWA, W.; LOUIS, E.J.; GRAU, S.C. & MACDIARMID A.G. *Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene*, Phys. Rev. Let, Vol 39, pp 1098, 1977.
- [10] KUO, C.T.; ZHENG, S. & HUANG R. *Field-Effect Transistor with polyaniline and poly(2-alkylaniline) Thin film as Semiconductor*, Synt. Met., Vol 88, pp 101-107, 1997.
- [11] KUO, C.T. & CHIOU W.H. *Field-Effect Transistor with Polyaniline Thin film as Semiconductor*, Synt. Met., Vol 88, pp 23-30, 1997.
- [12] JUDEINSTEIN, P.; TITMAN, J.; STAMM, M. & SCHMID, T H. *Investigation of Ion-Conducting Ormolytes: Structure-Property Relationships*, Chem. Mater., Vol 6, pp 127-134, 1994.
- [13] CUFFINI, S.L.; MACAGNO, V.A.; CARBONIO, R.E.; MELO, A.; TROLLUND, E. & GAUTIER J.L. *Crystallographic, Magnetic, and Electrical Properties of $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_3$ Perovskite Solid solutions*, J. Sol. State Chem., Vol 105, pp 161-170, 1993.
- [14] NGAI, K.L. & RENDELL R.W. *Handbook of Conducting Polymers*, Dekker-Bessel, NY, 1986.
- [15] OPERATING MANUAL, 1260 IMPEDANCE/GAIN-PHASE ANALYSER, Solartron Instruments, 1993.
- [16] HANDS, B.A. *Cryogenic Engineering*, Academic Press, 1986.
- [17] JIRMANUS, M.N. *Introduction to Laboratory Cryogenics*, Janis Research Company, 1990.
- [18] NOGUEIRA, J.S.; MATTOSO, L.H.C. & FARIA, R.M. *Nomadic Polarization in Doped Poly(o-methoxyaniline) Films*, Synt. Met., Vol 85, pp 813-814, 1997.

-
- [19] MELO, C.P. *Polímeros Condutores*, Ciência Hoje, Vol. 6, 36, pp 40-47.
- [20] BLOOR, D. *Conducting Polymers: Next Generation of Plastics?* Spectrum, vol 188, pp 8, 1984.
- [21] GENIES, E.M.; BOYLE, A.; LAPKOWSKI, M. & TSINITAVIS, C. *Polyaniline: A Historical Survey*, Synt. Met., 36, pp139-182, 1990.
- [22] GINDER J.M.; RICHTER A.F.; MacDIARMID A.G. & EPSTEIN, A.J. *Insulator To-Metal Transition in Polyaniline*, Solid State Comm., Vol 63, pp.97-101, 1987.
- [23] HUANG, W. S.; HUMPHREY, B.D. & MACDIARMID A.G. *Polyaniline, A Novel Conducting Polymer*, J. Chem. Soc. - Farady Trans, Vol 82, 1, pp 2385-2400, 1986.
- [24] JEON, D.; KIM, J.; GALLAGHER, M.C. & WILLIS, R.F. *Scanning Tunneling Spectroscopic Evidence for Granular Metallic Conductivity in Conducting Polymeric Polyaniline*, Science, Vol 256, No. 19, 1992.
- [25] ZUO, F; ANGELOPOULOS, M.; MACDIARMID, A.G. & EPSTEIN, A.J. *Transport Studies of Protonated Emeraldine Polymer: A Granular Polymeric Metal System*, Phys. Rev. B, Vol 36, 6, pp 3475-3478, 1987.
- [26] MATTOSO, L.H.C. *Síntese, Caracterização e Processamento de Polianilinas e seus Derivados*, Tese de Doutorado, UFSCar, DEMA, 1993.
- [27] MELLO, S.V. *Síntese e Caracterização da Poli(o-etoxianilina) e seu Processamento pela Técnica Langmuir-Blodgett*, Dissertação de Mestrado, USP, IQSC, 1994.
- [28] MACDIARMID, A.G.& EPSTEIN, A.J. *Science and Technology of Conducting Polymers*, Proc. First Conf. On Frontiers of Polymer Reserch, India, 1991.
- [29] CHEN, S.A. & LIN, L.C. *Polyaniline Doped by the New Class of Dopant, Ionic Salt: Structure and Properties*; Macrom., Vol 28, pp 1239-1245, 1995.

-
- [30] ANGELOPOULOS, M.; ASTURIAS, G.E.; ERMER, S.P.; RAY, A.; SCHERR, E.M.; MACDIARMID, A.G.; AKHTAR, M.; KISS, Z. & EPSTEIN, A.J. *Polyaniline: Solution, Films and Oxidation State*, Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol 160, pp 151-163, 1988.
- [31] BÖTTCHER, C.J.F. *Theory of Electrical Polarization*, Vol 1 e 2, Elsevier, Amsterdam, 1973.
- [32] JAVADI, H.H.S.; ZUO, F.; ANGELOPOULOS, M.; MACDIARMID, A.J. & EPSTEIN, A.J. *Frequency Dependent Conductivity of Emeraldine: Absence of Protonic Conductivity*, Mol. Cryst. Liq. Cryst., Vol 160, pp 225-233, 1988.
- [33] GIOTTO M.V., BONAGAMBA T.J., PANEPUCCI H., MATTTOSO L.H.C., VALENCIANO G.R., *RMN e Análise de Complexos de Polianilina com LiClO₄*, Apresentado ao: 4º Congresso Brasileiro de Polímeros, Salvador, 1997.
- [34] PETHRICK, R.A. *Ionic Conducting Polymeric Electrolytes*, Polymer Yearbook 5, Harward Academic Publichers, pp 125-150, 1989.
- [35] BERTHIER, C.; GORECKI, W. & MINIER, M. *Microscopic Investigation of Ionic Conductivity in Alkali Salts Salts-Poly(Ethylene Oxide) Adducts*; Solid State Ionics, Vol 11, No 1, pp 91-95, setembro 1983.
- [36] JUDEINSTEIN, P. & SANCHEZ, C. *Hybrid Organic-Inorganic Materials: A Land of Multidisciplinarity*, J. Mater. Chem., vol 6, no 4, pp 511-525, 1996.
- [37] JUDEINSTEIN, P.; BRIK, M.E.; BAYLE, J.P.; COUETIEU, J. & RAULT, J. *Mobility Range in Hybrid Materials*, Materials Research Society, Spring Symposium, San Francisco, abril 1994.
- [38] PAULMER, R.D.A. & KULKARNI, A.R. *Synthesis and Conductivity Behaviour of Ternary PEO-PPG-NaClO₄ Amorphous Blends*, Sol. State Ionics, Vol 68, pp 243-247, 1994.

-
- [39] GUPTA, A.; HUSSEY, B.W & SHAW, T.M. *Epitaxial Growth of Thin Films of $SrTi_{(1-x)}Ru_xO_{3-\delta}$ by Pulsed Laser Deposition*, Mat. Res. Bul., Vol 31, 12, pp 1463-1470, 1996.
- [40] HIRATANI, M.; OKAZAKI, C.; IMAGAWA, K. & TAKAGI, K. *$SrRuO_3$ thin Films Grown under Reduced Oxygen Pressure*, Jpn. J. Appl. Phys., vol 35, pp 6212-6216, 1996.
- [41] WOODWARD, P. *Octahedral Tilting in Perovskites. II: Structure Stabilizing Forces*, Acta. Cryst., vol B53, pp 44-66, 1997.

APÊNDICES

APÊNDICE I:

A Técnica de Espectroscopia de Impedância

Nessa técnica, medidas de relaxação dielétrica e condutividade em uma faixa de frequência de 10^{-2} a 10^6 - 10^7 Hz tem colaborado com informações adicionais sobre os mecanismos de condução que apenas as medidas de condutividade DC não seriam capazes de nos fornecer. Por essa razão, ela tem sido utilizada em várias áreas de pesquisas de física da matéria condensada e ciência dos materiais, sendo uma ferramenta importante no estudo do mecanismo de condução iônica ou eletrônica de vidros, cerâmicas, eletrólitos sólidos, compósitos e materiais poliméricos. No campo da física, há uma grande tradição em utilizar as medidas de condutividade AC para o entendimento da condução eletrônica “hopping” em semicondutores fracamente dopados e apenas recentemente ela vem sendo utilizada na análise de materiais poliméricos ³.

A técnica baseia-se na aplicação de um campo elétrico, ou potencial, oscilante com o tempo $E(t)$, entre duas faces planas paralelas de uma amostra, e no estudo dos mecanismos de polarização associados ao material; nesse caso, os tempos característicos dos movimentos das partículas microscópicas (moléculas, íons, átomos, elétrons) que o constitui serão obtidos experimentalmente através de medidas de propriedades complexas (impedância, condutividade, etc...), como função da frequência (ω) de um potencial elétrico ou campo elétrico aplicado. Sendo assim, quando o período do campo oscilante for maior do que o tempo característico (τ), o movimento da partícula será suficientemente rápido para acompanhá-lo e, portanto, a

³ NGAI, K.L. & RENDELL R.W. *Handbook of Conducting Polymers*, Dekker-Bessel, NY, 1986.

polarização elétrica $P(t)$ estará em fase com esse campo. Este é o chamado caso quasi-estático. Porém, se esse período for menor que o tempo característico, a polarização não será suficientemente rápida e, como resultado, uma defasagem será observada entre ela e o campo elétrico, originando uma dependência $P(\omega, t)$ ⁴. Desse modo, os resultados podem ser descritos através das seguintes equações:

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t) \quad (\text{I.1})$$

que representa o campo oscilante,

$$P(t) = \chi E(t) \quad (\text{I.2})$$

a polarização elétrica e

$$D(t) = D_0 \cos(\omega t) \quad (\text{I.3})$$

o vetor deslocamento elétrico em uma amostra para o caso quasi-estático, onde χ é a susceptibilidade e depende da temperatura, pressão e composição do material, mas não do tempo; ω é a frequência angular, D_0 a amplitude do vetor deslocamento dielétrico e E_0 a amplitude do campo. Quando a frequência do campo é tão alta a ponto das partículas não conseguirem acompanhá-lo, o vetor deslocamento elétrico pode ser descrito como uma função da frequência, defasado de um ângulo δ com o campo elétrico aplicado (caso não-estático):

$$D(t) = D_0 \cos(\omega t - \delta) \quad (\text{I.4})$$

Quando a frequência do campo externo é alterada, δ também mudará ($\delta = \delta(\omega)$). Desse modo, a equação (I.4) pode ser expressa por

⁴ BÖTTCHER, C.J.F. *Theory of Electrical Polarization*, Vol 1 e 2, Elsevier, Amsterdam, 1973.

$$D(t) = D_0 \cos(\omega t - \delta) = D_0 (\cos \omega t \cos \delta + \sin \omega t \sin \delta) \quad (I.5)$$

e, escrevendo a equação (I.5) em termos do campo elétrico aplicado e da permissividade ϵ , teremos:

$$D(t) = [\epsilon'(\omega) + i\epsilon''(\omega)]E(t) \quad (I.6)$$

Desse modo, rescrevemos a equação (I.5) com a introdução da equação (I.6), teremos:

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

$$D(t) = D_0(t) \cos \omega t \cos \delta + D_0(t) \sin \omega t \sin \delta = \epsilon'(\omega) E_0 \cos(\omega t) + \epsilon''(\omega) \sin(\omega t)$$

onde:

$$D_0(t) \cos \delta = \epsilon'(\omega) E_0$$

$$D_0(t) \sin \delta = \epsilon''(\omega) E_0 .$$

Então, uma relação entre $D(t)$ e $E(t)$ é descrita com a ajuda das componentes real e imaginária da permissividade complexa, da amplitude D_0 e da fase δ . Portanto, gráficos das componentes reais e imaginárias das permissividades elétricas, em função da frequência de um campo aplicado, podem fornecer características importantes sobre os comportamentos elétricos dos materiais estudados.

APÊNDICE II:

Cálculo Médio Efetivo da Permissividade Complexa e da Condutividade

Para o cálculo da condutividade de um sistema composto de uma matriz isolante (índice 2) inserida de ilhas metálicas (índice 1), utilizaremos a equação de Claussius-Mossotti supondo estes meios com permissividades iguais a $\tilde{\epsilon}_1$ e $\tilde{\epsilon}_2$, respectivamente e, para o vácuo, constante dielétrica igual a $\tilde{\epsilon}_0$.

A equação (II.1) representa a equação de Clausius-Mossotti de um sistema com constante dielétrica efetiva $\tilde{\epsilon}_1$ inserido no vácuo. Nesta equação, N é proporcional ao número de moléculas por unidade de volume dos sistema e α a polarizabilidade do meio.

$$\frac{\tilde{\epsilon}_1 - \tilde{\epsilon}_0}{\tilde{\epsilon}_1 + 2\tilde{\epsilon}_0} = \frac{4\pi}{3} N\alpha \quad (\text{II.1})$$

Supondo as ilhas metálicas de forma esférica, com raio igual a R , a equação (II.1) pode ser escrita com o auxílio da (II.2), resultando na (II.3)

$$N = \frac{1}{V} = \frac{1}{\frac{4\pi R^3}{3}} \quad (\text{II.2})$$

$$\frac{\tilde{\epsilon}_1 - \tilde{\epsilon}_0}{\tilde{\epsilon}_1 + 2\tilde{\epsilon}_0} = \frac{4\pi}{3 \frac{4\pi}{3} R^3} \alpha = \frac{1}{R^3} \alpha \quad (\text{II.3})$$

Sendo assim, a polarizabilidade do sistema pode ser escrita em função do raio das ilhas condutoras e das constantes dielétricas efetivas do vácuo e do meio.

$$\alpha = \frac{\tilde{\epsilon}_1 - \tilde{\epsilon}_0}{\tilde{\epsilon}_1 + 2\tilde{\epsilon}_0} \cdot R^3 \quad (\text{II.4})$$

Supondo η a razão entre o volume de esferas condutoras e o volume total do meio 1,

$$\eta = \frac{V_{\text{Condutor}}}{V_{\text{Total}}} = \frac{4\pi}{3} R^3 \quad (\text{II.5})$$

podemos escrever N como função de η e R ,

$$N = \frac{3\eta}{4\pi R^3} \quad (\text{II.6})$$

Logo, a constante dielétrica efetiva do nosso sistema pode ser escrita por

$$\frac{\tilde{\epsilon}_1 - \tilde{\epsilon}_0}{\tilde{\epsilon}_1 + 2\tilde{\epsilon}_0} = \frac{4\pi}{3} N \alpha \quad (\text{II.7})$$

Analogamente, podemos aplicar o resultado acima para o sistema composto de um matriz isolante (índice 2) inserida de ilhas condutoras (índice 1) e, como resultado, obtemos:

$$\frac{\tilde{\epsilon} - \tilde{\epsilon}_2}{\tilde{\epsilon} + 2\tilde{\epsilon}_2} = \eta \frac{\tilde{\epsilon}_1 - \tilde{\epsilon}_2}{\tilde{\epsilon}_1 + 2\tilde{\epsilon}_2} \quad (\text{II.8})$$

Simplificando a equação (II.8), obtemos,

$$(\tilde{\varepsilon} - \tilde{\varepsilon}_2)(\tilde{\varepsilon}_1 + 2\tilde{\varepsilon}_2) = \eta(\tilde{\varepsilon}_1 - \tilde{\varepsilon}_2)(\tilde{\varepsilon} + 2\tilde{\varepsilon}_2) \quad (\text{II.9})$$

$$\tilde{\varepsilon} \cdot \tilde{\varepsilon}_1 + 2 \cdot \tilde{\varepsilon} \cdot \tilde{\varepsilon}_2 - \tilde{\varepsilon}_1 \cdot \tilde{\varepsilon}_2 - 2 \cdot \tilde{\varepsilon}_2^2 = \eta \tilde{\varepsilon} \cdot \tilde{\varepsilon}_1 + 2 \cdot \eta \tilde{\varepsilon}_1 \cdot \tilde{\varepsilon}_2 - \eta \tilde{\varepsilon} \cdot \tilde{\varepsilon}_2 - 2 \eta \tilde{\varepsilon}_2^2 \quad (\text{II.10})$$

$$\tilde{\varepsilon}(\tilde{\varepsilon}_1 + 2 \cdot \tilde{\varepsilon}_2 - \eta \tilde{\varepsilon}_1 + \eta \tilde{\varepsilon}_2) = \tilde{\varepsilon}_1 \cdot \tilde{\varepsilon}_2 + 2 \cdot \tilde{\varepsilon}_2^2 =_1 + 2 \eta \tilde{\varepsilon}_1 \cdot \tilde{\varepsilon}_2 - 2 \eta \tilde{\varepsilon}_2^2 \quad (\text{II.11})$$

Portanto,

$$\tilde{\varepsilon} = \tilde{\varepsilon}_2 \cdot \frac{2 \cdot \tilde{\varepsilon}_2(1 - \eta) + \tilde{\varepsilon}_1(1 + 2\eta)}{\tilde{\varepsilon}_2(2 + \eta) + \tilde{\varepsilon}_1(1 - \eta)} \quad (\text{II.12})$$

Escrevendo a condutividade média do sistema como função de $\tilde{\varepsilon}$, obtemos a expressão complexa utilizada para o ajuste das curvas experimentais.

$$\tilde{\sigma}(\omega) = i\omega \tilde{\varepsilon} = i\omega \tilde{\varepsilon}_2 \cdot \frac{2 \cdot \tilde{\varepsilon}_2(1 - \eta) + \tilde{\varepsilon}_1(1 + 2\eta)}{\tilde{\varepsilon}_2(2 + \eta) + \tilde{\varepsilon}_1(1 - \eta)} \quad (\text{II.13})$$

APÊNDICE III:

Expressão para a Condutividade do Modelo RFEB

A expressão proposta por Dyre para o mecanismo de transporte via hopping assistido por fônons em um sistema de barreiras de energia aleatória é representada pela equação (III.1), onde $\tilde{\sigma}_D(\omega)$ representa a condutividade Dyre como função da frequência do campo aplicado e $\gamma_{\min}$ e $\gamma_{\max}$ as barreiras de potencial médias mínima e máxima do sistema, respectivamente.

$$\tilde{\sigma}_D(\omega) = \frac{\frac{\omega}{\gamma_{\min}} \sigma_0 i}{\ln \left(\frac{1 + \frac{\omega i}{\gamma_{\min}}}{1 + \frac{\omega i}{\gamma_{\max}}} \right)} - \frac{\omega \sigma_0 i}{\gamma_{\min} \ln \left(\frac{\gamma_{\max}}{\gamma_{\min}} \right)} \quad (III.1)$$

Utilizando a fórmula de Eüler para a resolução desta equação, obtemos:

$$Z = |Z| \exp(\theta i) = |Z| \exp \left\{ i \operatorname{tg}^{-1} \left[\operatorname{Im}(Z) / \operatorname{Re}(Z) \right] \right\} \quad (III.2)$$

desse modo,

$$Z_1 = 1 + \frac{\omega i}{\gamma_{\min}} = |Z_1| \exp(\theta_1 i) = \sqrt{1 + \frac{\omega^2}{\gamma_{\min}^2}} \cdot \exp \left\{ i \operatorname{tg}^{-1} \left[\frac{\omega}{\gamma_{\min}} \right] \right\} \quad (III.3)$$

e

$$Z_2 = 1 + \frac{\omega i}{\gamma_{\max}} = |Z_2| \exp(\theta_2 i) = \sqrt{1 + \frac{\omega^2}{\gamma_{\max}^2}} \cdot \exp\left\{i \operatorname{tg}^{-1} \left[\frac{\omega}{\gamma_{\max}} \right]\right\} \quad (\text{III.4})$$

Logo, calculando-se a razão entre Z_1 e Z_2 ,

$$\frac{Z_1}{Z_2} = \frac{\sqrt{1 + \frac{\omega^2}{\gamma_{\min}^2}} \exp\left\{i \operatorname{tg}^{-1} \left[\frac{\omega}{\gamma_{\min}} \right]\right\}}{\sqrt{1 + \frac{\omega^2}{\gamma_{\max}^2}} \exp\left\{i \operatorname{tg}^{-1} \left[\frac{\omega}{\gamma_{\max}} \right]\right\}} \quad (\text{III.5})$$

e, simplificando a equação (III.5),

$$\ln\left(\frac{Z_1}{Z_2}\right) = \ln\left(\frac{\sqrt{1 + \frac{\omega^2}{\gamma_{\min}^2}}}{\sqrt{1 + \frac{\omega^2}{\gamma_{\max}^2}}}\right) + i \left\{ \operatorname{tg}^{-1} \left[\frac{\omega}{\gamma_{\min}} \right] - \operatorname{tg}^{-1} \left[\frac{\omega}{\gamma_{\max}} \right] \right\} \quad (\text{III.6})$$

obtemos a expressão para a condutividade de um mecanismo Dyre como

$$\tilde{\sigma}_D(\omega) = \frac{\frac{\omega}{\gamma_{\min}} \sigma_o i}{\ln\left(\frac{\sqrt{1 + \frac{\omega^2}{\gamma_{\min}^2}}}{\sqrt{1 + \frac{\omega^2}{\gamma_{\max}^2}}}\right) + i \left\{ \operatorname{tg}^{-1} \left[\frac{\omega}{\gamma_{\min}} \right] - \operatorname{tg}^{-1} \left[\frac{\omega}{\gamma_{\max}} \right] \right\}} - \frac{\omega i \sigma_o}{\gamma_{\min} \ln\left(\frac{\gamma_{\max}}{\gamma_{\min}}\right)} \quad (\text{III.7})$$

Agora, calculando as componentes real $\tilde{\sigma}'_D$ e imaginária $\tilde{\sigma}''_D$ da condutividade Dyre, obtemos,

$$\text{Re}[\tilde{\sigma}_D(\omega)] = \frac{\frac{\omega}{\gamma_{\min}} \sigma_0}{\left[\ln \left(\sqrt{\frac{1 + \frac{\omega^2}{\gamma_{\min}^2}}{1 + \frac{\omega^2}{\gamma_{\max}^2}}} \right) + \left\{ \text{tg}^{-1} \left[\frac{\omega}{\gamma_{\min}} \right] - \text{tg}^{-1} \left[\frac{\omega}{\gamma_{\max}} \right] \right\} \right]^2} + \omega \varepsilon'' \quad (\text{III.8})$$

$$\text{Im}[\tilde{\sigma}_D(\omega)] = \frac{\frac{\omega}{\gamma_{\min}} \sigma_0}{\left[\ln \left(\sqrt{\frac{1 + \frac{\omega^2}{\gamma_{\min}^2}}{1 + \frac{\omega^2}{\gamma_{\max}^2}}} \right) + \frac{\left\{ \text{tg}^{-1} \left[\frac{\omega}{\gamma_{\min}} \right] - \text{tg}^{-1} \left[\frac{\omega}{\gamma_{\max}} \right] \right\}^2}{\ln \left(\sqrt{\frac{1 + \frac{\omega^2}{\gamma_{\min}^2}}{1 + \frac{\omega^2}{\gamma_{\max}^2}}} \right)} \right]} - \frac{\omega \sigma_0}{\gamma_{\min} \ln \left(\frac{\gamma_{\max}}{\gamma_{\min}} \right)} + \omega \varepsilon' \quad (\text{III.9})$$

As expressões (III.8) e (III.9) são utilizadas para o cálculo das componentes real e imaginária dos nossos material, quando utilizados a expressão de Dyre.

APÊNDICE IV.

Programa Computacional: Aproximação A3

Nesse apêndice apresentaremos um dos programas computacionais utilizados para os ajustes teóricos-experimentais, das curvas experimentais de condutividade real e imaginária, através das expressões da aproximação A3.

PROGRAMA: Aproximação A3 - Versão MATHCAD 6.0 PROFESSIONAL para os ajustes teórico-experimentais em filmes de *ormolyrtes*: Modelo: DOIS MECANISMOS DE CONDUÇÃO TIPO RFEB.

AUTORES: R.F. Bianchi & R.M. Faria (Orientador)

Data: Junho de 1997

Local: Universidade de São Paulo

Instituto de Física de São Carlos

Departamento de Física e Ciência dos Materiais

Grupo de Polímeros

Comentários: Programa Utilizado no Programa de Mestrado do aluno Rodrigo F. Bianchi para análise de transporte Hopping em filmes de poli(propileno-glicol) reticulado com sílica e dopados com Sal de Lítio. O Programa ajusta o mecanismo de transporte no material com dois mecanismos de condução hopping tipo o proposto por Dyre (Modelo RFEB).

Inicializando os ajustes

$ar := 12.56 \cdot 10^{-6}$ Área de Contato Entre o Eletrodo e a Amostra (m^2)

$esp := 2.50 \cdot 10^{-4}$ Espessura da Amostra Utilizada (m)

$\gamma_{min1} := 3.85$ Frequência Jumping Mínima: Primeiro Mecanismo (Hz)

$\gamma_{max1} := 1650$ Frequência Jumping Máxima: Primeiro Mecanismo (Hz)

$\gamma_{min2} := 2.5 \cdot 10^5$ Frequência Jumping Mínima: Segundo Mecanismo (Hz)

$\gamma_{\max 2} := 10^{10}$ Frequência Jumping Máxima: Segundo Mecanismo (Hz)

$i := \sqrt{-1}$ Criando numero Imaginário

$\sigma_0 := 4.5 \cdot 10^{-4}$ Condutividade do Meio Isolante a Baixas Frequências (Ωm)⁻¹)

Abrindo os dados Experimentais (Arquivo) de impedâncias obtidos com a Ponte Solartron (A).

ZR: Componente Real da Impedância

ZI: Componente Imaginária da Imaginária

ω : Frequência do potencial oscilante aplicado a amostra

A: Matriz que receberá os resultados experimentais

A := READPRN(p3738)

$\omega := A^{<0>} \quad ZR := A^{<1>} \quad ZI := A^{<2>} \quad j := 0.. \text{last}(\omega) \quad k := \text{last}(\omega)$

Calculando as Condutividades Experimentais a partir dos dados de impedâncias.

CRE: Componente Real da Condutividade Experimental e

CIE: Componente Imaginária da Condutividade Experimental

$$\begin{aligned}
 \text{CRE} &:= \left| \begin{array}{l} \text{for } j \in 0..k \\ T1_j \leftarrow \frac{\text{esp}}{\text{ar}} \cdot \frac{ZR_j}{(ZR_j)^2 + (ZI_j)^2} \\ T1 \end{array} \right. \\
 \text{CIE} &:= \left| \begin{array}{l} \text{for } j \in 0..k \\ T2_j \leftarrow \frac{\text{esp}}{\text{ar}} \cdot \frac{ZI_j}{(ZR_j)^2 + (ZI_j)^2} \cdot (-1) \\ T2 \end{array} \right.
 \end{aligned}$$

Ajuste das Componentes Real e Imaginária Experimental com as componentes obtidas com os dois mecanismos Dyre (componentes Teóricas).

CRT: Componente Real da Condutividade Teórica

CIT: Componente Imaginária da Condutividade Teórica

CRT := for $j \in 0..k$

$$\begin{aligned} \sigma_{D1} &\leftarrow \frac{\left(\omega_j \frac{\sigma_0}{\gamma_{\min 1}} \right) \cdot \left(\operatorname{atan} \left(\frac{\omega_j}{\gamma_{\min 1}} \right) - \operatorname{atan} \left(\frac{\omega_j}{\gamma_{\max 1}} \right) \right)}{\left[\ln \left[\frac{\left[1 + \left(\frac{\omega_j}{\gamma_{\min 1}} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}}{1 + \left(\frac{\omega_j}{\gamma_{\max 1}} \right)^2} \right] + \left(\operatorname{atan} \left(\frac{\omega_j}{\gamma_{\min 1}} \right) - \operatorname{atan} \left(\frac{\omega_j}{\gamma_{\max 1}} \right) \right)^2 \right]} \\ \sigma_D &\leftarrow \sigma_{D1} + \frac{\left(\omega_j \frac{\sigma_0}{\gamma_{\min 2}} \right) \cdot \left(\operatorname{atan} \left(\frac{\omega_j}{\gamma_{\min 2}} \right) - \operatorname{atan} \left(\frac{\omega_j}{\gamma_{\max 2}} \right) \right)}{\left[\ln \left[\frac{\left[1 + \left(\frac{\omega_j}{\gamma_{\min 2}} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}}{1 + \left(\frac{\omega_j}{\gamma_{\max 2}} \right)^2} \right] + \left(\operatorname{atan} \left(\frac{\omega_j}{\gamma_{\min 2}} \right) - \operatorname{atan} \left(\frac{\omega_j}{\gamma_{\max 2}} \right) \right)^2 \right]} \\ Y1_j &\leftarrow \sigma_D \end{aligned}$$

Y1

CIT := for $j \in 0..k$

$$\begin{aligned}
 & \sigma_{D1} = \frac{\omega_j \cdot \sigma_0}{\gamma_{\min 1}} \cdot \left[\ln \left[\frac{1 + \left(\frac{\omega_j}{\gamma_{\min 1}} \right)^2}{1 + \left(\frac{\omega_j}{\gamma_{\max 1}} \right)^2} \right]^{\frac{1}{2}} + \frac{\left(\operatorname{atan} \left(\frac{\omega_j}{\gamma_{\min 1}} \right) - \operatorname{atan} \left(\frac{\omega_j}{\gamma_{\max 1}} \right) \right)^2}{\ln \left[\frac{1 + \left(\frac{\omega_j}{\gamma_{\min 1}} \right)^2}{1 + \left(\frac{\omega_j}{\gamma_{\max 1}} \right)^2} \right]} \right] \cdot \gamma_{\min 1} \cdot \ln \left(\frac{\gamma_{\max 1}}{\gamma_{\min 1}} \right) \\
 & \sigma_D = \sigma_{D1} + \left[\frac{\omega_j \cdot \sigma_0}{\gamma_{\min 2}} \cdot \left[\ln \left[\frac{1 + \left(\frac{\omega_j}{\gamma_{\min 2}} \right)^2}{1 + \left(\frac{\omega_j}{\gamma_{\max 2}} \right)^2} \right]^{\frac{1}{2}} + \frac{\left(\operatorname{atan} \left(\frac{\omega_j}{\gamma_{\min 2}} \right) - \operatorname{atan} \left(\frac{\omega_j}{\gamma_{\max 2}} \right) \right)^2}{\ln \left[\frac{1 + \left(\frac{\omega_j}{\gamma_{\min 2}} \right)^2}{1 + \left(\frac{\omega_j}{\gamma_{\max 2}} \right)^2} \right]} \right] \cdot \gamma_{\min 2} \cdot \ln \left(\frac{\gamma_{\max 2}}{\gamma_{\min 2}} \right) \right] \\
 & Y_2 = Y_2 - \sigma_D
 \end{aligned}$$

Atribuindo os valores mínimos de energia associados as condutividades Dyre para os Dois processos:

$\operatorname{Re}\sigma_{D1}$: Valor da Componente Real da Condutividade para $\omega = \gamma_{\min 1}$

$\operatorname{Re}\sigma_{D2}$: Valor da Componente Real da Condutividade para $\omega = \gamma_{\min 2}$

$$\text{Res}_{D1} := \frac{\left(\sigma_0 \right) \cdot \left(\text{atan}(1) - \text{atan} \left(\frac{\gamma_{\text{min1}}}{\gamma_{\text{max1}}} \right) \right)}{\left[\ln \left[\frac{1 + 1}{1 + \left(\frac{\gamma_{\text{min1}}}{\gamma_{\text{max1}}} \right)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \right]^2 + \left(\text{atan}(1) - \text{atan} \left(\frac{\gamma_{\text{min1}}}{\gamma_{\text{max1}}} \right) \right)^2}$$

$$\text{Res}_{D2} := \frac{\left(\sigma_0 \right) \cdot \left(\text{atan}(1) - \text{atan} \left(\frac{\gamma_{\text{min2}}}{\gamma_{\text{max2}}} \right) \right)}{\left[\ln \left[\frac{1 + 1}{1 + \left(\frac{\gamma_{\text{min2}}}{\gamma_{\text{max2}}} \right)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \right]^2 + \left(\text{atan}(1) - \text{atan} \left(\frac{\gamma_{\text{min2}}}{\gamma_{\text{max2}}} \right) \right)^2}$$

Ajustes e Resultados Obtidos

$$\sigma_0 := 2.7 \cdot 10^{-5} (\Omega m)^{-1}$$

$$\gamma_{\min 1} = 3.85 \text{ Hz}$$

$$\gamma_{\max 1} = 1.65 \cdot 10^3 \text{ Hz}$$

$$\gamma_{\min 2} = 2.5 \cdot 10^5 \text{ Hz}$$

$$\gamma_{\max 2} = 1 \cdot 10^{10} \text{ Hz}$$

$$\text{Re}\sigma_{D1} = 4.805 \cdot 10^{-4} (\Omega m)^{-1}$$

$$\text{Re}\sigma_{D2} = 4.796 \cdot 10^{-4} (\Omega m)^{-1}$$

$$\frac{\text{Re}\sigma_{D1}}{\gamma_{\min 1}} = 1.248 \cdot 10^{-4} \text{ Ss/m}$$

$$\frac{\text{Re}\sigma_{D2}}{\gamma_{\min 2}} = 1.918 \cdot 10^{-9} \text{ Ss/m}$$

Gravando em Arquivo

$$M^{<0>} := \emptyset$$

$$M^{<1>} := ZR$$

$$M^{<2>} := ZI$$

$$M^{<3>} := CRE$$

$$M^{<4>} := CRT$$

$$M^{<5>} := CIE$$

$$M^{<6>} := CIT$$

$$\text{PRNPRECISION} = 8$$

$$\text{PRNCOLWIDTH} = 20$$

$$\text{WRITEPRN}(\text{teste}) := M \text{ Nome do Arquivo Gravando com Extensão PRN}$$