

Universidade Federal de Itajubá
Instituto de Ciências
Departamento de Pós-Graduação
Dissertação de Mestrado

Comportamento Elétrico da Blenda Polialcoolvinílico/Polianilina

Paulo Henrique Oliveira de Souza

Orientador: Prof. Dr. Demétrio Artur Werner Soares – UNIFEI

Co-orientador: Prof. Dr. Álvaro Antônio Alencar de Queiroz – UNIFEI

Dezembro de 2004.

Paulo Henrique Oliveira de Souza

Comportamento Elétrico da Blenda Polialcoolvinílico/Polianilina

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado da Universidade Federal de Itajubá, como requisito parcial à obtenção do título de mestre em Ciências em Materiais para Engenharia.

Área de concentração: Semicondutores e Isolantes.

Orientador: Prof. Dr. Demétrio Artur Werner Soares – UNIFEI

Co-orientador: Prof. Dr. Álvaro A. A. de Queiroz – UNIFEI

Itajubá

Universidade Federal de Itajubá

2004



Ministério da Educação
UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
 Criada pela Lei nº 10.435, de 24 de abril de 2002

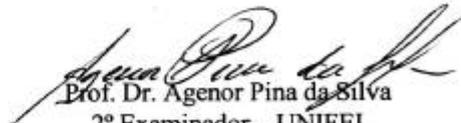
ANEXO I

PRONUNCIAMENTO DA BANCA EXAMINADORA

A Banca Examinadora, abaixo assinada, nomeada pela Portaria nº 583, de 17 de Dezembro de 2004, considerando o resultado do Julgamento da Prova de Defesa Pública da Dissertação de Mestrado intitulada: "**Comportamento Elétrico da Blenda Polialcoovinílico/Polianilina**" apresenta pronunciamento no sentido de que o Coordenador dos Cursos de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia da Universidade Federal de Itajubá solicite ao DRA (Departamento de Registro Acadêmico) a expedição do título de **Mestre em Ciências em Materiais para Engenharia, na Área de Concentração Semicondutores e Isolantes**, satisfeitas as demais exigências regimentais, a **Paulo Henrique Oliveira de Souza**.

Itajubá, 21 de Dezembro de 2004.


 Prof. Dr. Célia Marina de Alvarenga Freire
 1ª Examinadora – UNICAMP


 Prof. Dr. Agenor Pina da Silva
 2º Examinador – UNIFEI


 Prof. Dr. Álvaro Antônio Alencar Queiroz
 3º Examinador (Co-Orientador) - UNIFEI


 Prof. Dr. Demétrio Artur Werner Soares
 4º Examinador - UNIFEI

À minha amada esposa e a Deus

Agradecimentos

- Ao professor Demétrio Artur Werner Soares, por sua orientação, acompanhamento e atenção permanentes, pelos constantes debates e participação na elaboração de artigos científicos e, pelo seu comprometimento no meu processo de formação científica.
- Ao professor Álvaro Antônio Alencar de Queiroz, por sua constante colaboração, participação e amizade que tiveram um papel importante no desenvolvimento de meu trabalho.
- Ao professor Rero Marques Rubinger por sua especial contribuição nas discussões e elaborações de idéias e conceitos que muito me ajudaram na minha formação científica.
- À equipe do Laboratório de Caracterização Eletro-óptica de Materiais, representada pelo professor Demétrio Artur Werner Soares, Karina Arruda Almeida, Daniela Rego de Oliveira e Rodrigo Zenun Franco pela ajuda nos procedimentos experimentais.
- À equipe do Laboratório de Ressonância Magnética do departamento de Física da UFMG, representada pelo professor Geraldo Mathias Ribeiro, pela disponibilidade de infra-estrutura necessárias para medidas ac.
- Ao colega Leandro Rodrigues de Souza, que dedicou parte de seu tempo na elaboração de alguns circuitos impressos para a minimização de efeitos externos ao processo de medidas.
- Aos colegas de curso, que contribuíram com a amizade e discussões enriquecedoras.
- Aos funcionários do Departamento de Física e Química – Instituto de Ciências – da UNIFEI, pela colaboração na disponibilidade da infra-estrutura necessária ao desenvolvimento deste trabalho.
- À Suelaina, por seu apoio e compreensão incondicional e por seu afeto que tem me estimulado nos momentos mais difíceis.
- Aos meus pais e irmãos por sua solidariedade, compreensão e apoio ao meu desenvolvimento.
- À Simonie Maria Borges de Oliveira, Cíntia Teixeira Borges, Douglas da Costa Santos, Douglas da Costa Palmeira, Ari e Geraldo da Luz e outros agregados da Tecnotrans e Julio Simões (Arcos-MG), pelo grande auxílio a que me foi dado.
- À CAPES, que proporcionou minha disponibilidade integral à implementação deste projeto.

SUMÁRIO

Sumário	6
Lista de ilustrações	8
Resumo	10
Abstract	11
Capítulo 1 – Introdução	12
Capítulo 2 – Objetivos	13
Capítulo 3 – Revisão Bibliográfica	14
3.1 – Isolantes, condutores e semicondutores	15
3.2 – Mobilidade	16
3.3 – Bandas de energia	18
3.4 – Massa efetiva	20
3.5 – Resistência e resistividade	22
3.6 – Concentração de portadores de carga	23
3.7 – Densidades de estados [N(E)]	27
3.8 – Estados localizados	28
3.9 – Condutividade dc e dependência com a temperatura	28
<i>3.9.1 – Condução por saltos</i>	31
<i>3.9.2 – Modelo de Mott</i>	32
<i>3.9.3 – Modelo da energia de ativação</i>	33
3.10 – Estudo de dielétricos	34
<i>3.10.1 – Efeitos dielétricos em polímeros sólidos</i>	34
<i>3.10.2 – Espectroscopia de impedância</i>	35
Capítulo 4 – Materiais e métodos	42
4.1 – Fluxograma	42
4.2 – A polianilina	43
4.3 – Síntese e dopagem com Cr⁶⁺	46
4.4 – Caracterização físico-química	47

4.4.1 – <i>MEV</i>	47
4.4.2 – <i>Caracterização elétrica</i>	47
4.4.2.1 – <i>Medidas dc</i>	49
4.4.2.2 – <i>Montagem experimental das medidas dc</i>	49
4.4.2.3 – <i>Medidas ac</i>	49
4.4.2.4 – <i>Montagem experimental das medidas ac</i>	50
Capítulo 5 – Resultados e discussão	52
5.1 – Caracterização microestrutural do material obtido	52
5.2 – Medidas dc	54
5.2.1 – <i>Contatos elétricos</i>	54
5.2.2 – <i>Curvas J(E)</i>	56
5.2.3 – <i>Condutividade das amostras</i>	57
5.2.4 – <i>Curvas de condutividade</i>	58
5.3 – Medidas ac	64
Capítulo 6 – Conclusões	77
Trabalhos futuros	80
Referências bibliográficas	81

Lista de ilustrações

Figura 1 – Caminho de um elétron em um semicondutor. (a) Movimento térmico aleatório. (b) Movimento combinado devido ao movimento térmico aleatório e o campo elétrico aplicado.	17
Figura 2 – Representação de diagramas de bandas de energia de (a) um isolante, (b) um semicondutor e (c.1 – c.2) um condutor.	19
Figura 3 – Condução de corrente em uma barra semicondutora dopada uniformemente de comprimento L e área de seção transversal A .	22
Figura 4 – (a) Representação bidimensional de uma estrutura de silício. Cada íon (carga central = $+4e$) está ligado a cada um de seus quatro vizinhos mais próximos por uma ligação compartilhada de dois elétrons. (b) Um átomo de fósforo (valência = 5) está substituindo o átomo central de silício, gerando um local doador. (c) Um átomo de boro (valência = 3) está substituindo o átomo central de silício, gerando um local aceitador.	24
Figura 5 – Densidade de estados em materiais não cristalinos, E_F é a energia de Fermi à temperatura de zero absoluto; os estados localizados estão hachurados. (a) Metal líquido ou amorfo. (b) Semi-metal. (c) Semi-metal com pseudogap profundo. (d) Isolante ou semicondutor intrínseco. (e) Banda de impureza em semicondutor tipo n altamente compensado.	27
Figura 6 – Dependência da resistividade com a temperatura num semicondutor levemente dopado. (A) região de condução intrínseca; (B) Região de saturação da condução pelas impurezas; (C) Região de congelamento dos elétrons livres; (D) Região de condução por saltos.	30
Figura 7 – As Figuras 7(a) e 7(c) mostram dois circuitos RC comumente usados em espectroscopia de impedância. As partes 7(b) e 7(d) mostram os respectivos gráficos de impedância.	36
Figura 8 – Gráfico do plano de impedância de um arco circular com centro abaixo do eixo real mostrando as quantidades definidas em sua análise.	38
Figura 9 – Circuito elétrico equivalente para nossas amostras considerando somente o primeiro semi-círculo.	40
Figura 10 – Circuito elétrico equivalente para nossas amostras para $\Psi_{ZC} < 1$.	41
Quadro 1 – Grau de oxidação da polianilina.	43
Quadro 2 – Descrição, forma e contato das amostras utilizadas.	48
Figura 11 – Montagem experimental das medidas elétricas dc.	49
Figura 12 – Montagem experimental das medidas elétricas ac.	50
Figura 13 – Montagem experimental das medidas elétricas ac, na UFMG.	51
Figura 14 – MEV de uma fratura de PANI:Cr ⁶⁺ . (a) Antes do tratamento térmico; (b) Depois do tratamento térmico.	53
Figura 15 – Curvas $J(E)$ das amostras de PANI:Cr ⁶⁺ , à temperatura ambiente.	55
Figura 16 – Curvas $\sigma(T)$ das amostras de PANI:Cr ⁶⁺ /PVA com contatos de ouro e grafite.	55

Figura 17 – Curvas $J(E)$ da amostra PANI.	57
Tabela 1 – Condutividade das amostras à temperatura ambiente.	58
Figura 18 – Curvas $\sigma(T)$ das amostras de PANI e PANI:Cr ⁶⁺ .	59
Figura 19 – Curvas $\sigma(T)$ das amostras PANI:Cr ⁶⁺ /PVA e PANI/PVA.	60
Figura 20 – Dependência da condutividade em relação à temperatura da amostra PANI:Cr ⁶⁺ /PVA. Medida realizada no escuro, no vácuo, de 66 K a 340 K.	61
Tabela 2 – Energia de ativação e temperatura de início da condução das amostras de polianilina.	61
Figura 21 – Curvas $\sigma(T)$ das amostras PANI:Cr ⁶⁺ /PVA e PANI:Cr ⁶⁺ .	63
Figura 22 – Dependência da σ com a % de PVA, a temperatura ambiente.	64
Figura 23 – Gráfico parte imaginária de Z em função de sua parte real de Z da amostra PANI em várias temperaturas.	65
Figura 24 – Arco de impedância para amostras de PANI:Cr ⁶⁺ /PVA à 180 K.	66
Figura 25 – Arco de impedância para amostras de PANI à 180 K.	66
Figura 26 – Gráfico parte imaginária de Z em função de sua parte real de Z das amostras de PVA.	67
Figura 27 – Arcos de impedância das amostras de PANI:Cr ⁶⁺ /PVA em várias temperaturas.	68
Figura 28 – Ajuste para cálculo de energia de ativação para amostras de PANI.	69
Figura 29 – Ajuste para cálculo de energia de ativação para amostras de PVA.	69
Figura 30 – Ajuste para cálculo de energia de ativação para amostras de PANI/PVA.	70
Tabela 3 – Algumas características da PANI em função da temperatura.	71
Tabela 4 – Algumas características do PVA em função da temperatura.	71
Tabela 5 – Algumas características da PANI/PVA em função da temperatura.	72
Figura 31 – Capacitância em função da temperatura para três amostras.	73
Figura 32 – Tempo de relaxação dielétrica em função da temperatura. Esse gráfico não complementa nada em relação ao da energia de ativação!	74
Figura 33 – Condutividade ac em função da temperatura para as amostras de PANI, PVA e PANI/PVA.	75
Figura 34 – Condutividade dc e ac em função da temperatura para as amostras de PANI.	76

Resumo

A polianilina (PANI) e seus derivados são materiais que atraem considerável atenção dos pesquisadores devido a seu comportamento eletroquímico peculiar, boa estabilidade química e ambiental e alto grau de processabilidade. Inúmeros trabalhos sobre preparação de polímeros condutores contendo uma matriz polimérica e a PANI têm relatado a obtenção de materiais com boas características físicas e químicas, indicando promissoras possibilidades para a utilização da PANI. Este trabalho descreve algumas propriedades físicas (transporte elétrico) e químicas da “blenda” PANI:Cr⁶⁺/PVA e seus componentes (PANI, PANI/PVA e o polialcoolvinílico – PVA). A polianilina dopada na forma de sal de esmeraldina foi sintetizada pela forma clássica de oxidação química da anilina com o persulfato de amônio como agente oxidante na presença de cromo (Cr⁶⁺). Para buscar uma melhor compreensão das mudanças na condutividade decorrentes da microestrutura das amostras foram feitas micrografias MEV (Philips XL 30). A distribuição da PANI na matriz polimérica (PVA) apresentou uma tendência de formação de “estruturas floculadas”. As amostras foram obtidas na forma de discos circulares finos, 0,5 mm de espessura e 5,0 mm de diâmetro, ou pastilhas também circulares de 3,0 mm de espessura e 7,0 mm de diâmetro. Dois tipos de contatos elétricos foram utilizados: um a partir da deposição de ouro por “sputtering” em ambas as faces dos discos e o outro pela aplicação de um adesivo de grafite nas faces das amostras. Medidas elétricas *dc* foram realizadas com a utilização de uma unidade fonte-medidora da Keithley, modelo K237, onde a tensão aplicada na amostras variava desde 0 a 10 V enquanto a corrente elétrica resultante era medida, isto repetido a várias temperaturas compreendidas no intervalo de 32 K a 320 K. Estas medições indicaram que os processos de condução que ocorrem entre os grãos de PANI são termicamente ativados. Foram também realizadas medidas *ac*, utilizando-se um equipamento da Hewlett Packard, modelo 4192A, que permite uma varredura em ω , frequência do sinal de tensão aplicado à amostra, desde 10 Hz até 1 MHz. Estas medições, realizadas a várias temperaturas (60 a 320 K), mais uma vez confirmaram que os processos de condução elétrica na polianilina são termicamente ativados. Finalmente, foram extraídas algumas características elétricas das amostras estudadas: condutividade *ac* e *dc*, tempo de relaxação dielétrica, capacitância, impedância e energia de ativação *ac* e *dc*.

Abstract

The conduction properties of polyaniline (PANI) have attracted a considerable attention of the researchers due to its peculiar electrochemical behavior and good chemical and ambient stability. Extensive works about the development of polymer blends containing PANI have pointed to the obtention of materials with good physical and chemical characteristics, indicating promising possibilities for the PANI uses. This work describes some physical and chemical properties (electric transport) of the blend polyaniline/poly(vinyl alcohol) (PANI/PVA). Doped polyaniline in the form of emeraldine salt was synthesized after aniline chemical oxidation with ammonium persulfate as oxidant agent. Scanning electron microscopy (SEM) analysis of the PANI/PVA was used to investigate the relationships between the conductivity and the microstructure of the conducting blend. The gold and graphite contacts as well as the temperature effect at interval of 32-320 K were investigated in the study of the *ac* and *dc* electrical properties of the PANI/PVA blend. These measurements have indicated that the conduction processes in the PANI blends are thermally activated. Finally, some electric characteristics of the PANI/PVA blends have been extracted like as dielectric relaxation time, capacitance, impedance and *ac* and *dc* activation energy.

Capítulo 1 – Introdução

Os polímeros condutores têm atraído a atenção de inúmeros grupos de pesquisa desde a sua descoberta, tanto pela importância científica em se conhecer bem as propriedades destes materiais como pelo seu potencial em aplicações tecnológicas. Estes polímeros podem combinar as propriedades mecânicas e a processabilidade dos polímeros convencionais com um comportamento elétrico, óptico e magnético semelhantes ao dos metais e semicondutores inorgânicos. Esta característica faz com que estes materiais se enquadrem na categoria dos chamados *metais sintéticos*.¹

Por esta razão, a polianilina (PANI) e polímeros derivados da anilina têm recebido grande atenção nos últimos anos pela estabilidade química² em condições ambientais, processabilidade, facilidade de polimerização e de dopagem e baixo custo.^{3,4} Estas vantagens viabilizam várias aplicações tecnológicas que já vêm sendo desenvolvidas, inclusive em escala industrial.

Porém, pouco se sabe a respeito do mecanismo de condução elétrica desses polímeros. Para tanto, neste trabalho, foi realizado um estudo do comportamento elétrico da polianilina dopada com cromo em matriz de poli(álcool vinílico) (PANI:Cr⁶⁺/PVA), tanto em baixas temperaturas quanto em temperatura ambiente, e também um estudo do comportamento dielétrico da polianilina.

Com base nas medidas elétricas dc, alguns parâmetros foram estimados, como a energia de ativação, os efeitos do cromo nas amostras, os efeitos do PVA.

De posse das medidas elétricas ac, outros parâmetros puderam ser estimados, tais como o tempo de relaxação para cada temperatura, a capacitância das amostras em função da temperatura, a frequência de relaxação.

Capítulo 2 – Objetivos

O objetivo deste trabalho é caracterizar as propriedades elétricas da PANI:Cr⁶⁺/PVA a fim de compreender e controlar os mecanismos que as originam e de buscar relações entre a microestrutura e tais mecanismos.

Para tanto, um estudo da síntese e dopagem da PANI foi feito com o objetivo de conseguir um polímero de alto peso molecular e uma condição de dopagem onde se obteria um material condutor. Também uma caracterização físico-química foi efetuada com o intuito de levantar as propriedades microestruturais.

Curvas de intensidade de corrente elétrica em função da tensão elétrica aplicada ac e dc foram realizadas com o objetivo de caracterizar as propriedades elétricas da PANI como condutividade, tempo de relaxação, energia de ativação, capacitância.

Capítulo 3 – Revisão Bibliográfica

Neste capítulo apresentaremos alguns conceitos necessários para a compreensão da condução elétrica em polianilina, tais como resistividade, concentração de portadores de cargas e sua mobilidade, estados localizados e não localizados, mecanismos de condução e outros.

Alguns desses conceitos são básicos na física da eletricidade, mas esses conceitos são importantes para a compreensão de diversos comportamentos físicos do nosso material. Os conceitos de densidade de estados eletrônicos e de estados eletrônicos localizados são necessários para o entendimento da condução por saltos eletrônicos.

Um outro comportamento que será também tratado neste capítulo é a dependência da condutividade com a temperatura. Sendo a polianilina um semicondutor, é de se esperar que sua condutividade aumente com o aumento da temperatura, daí o nosso interesse pelo comportamento de amostras semicondutoras a várias temperaturas e pelos modelos de condutividade que podem ser aplicados à esses semicondutores.

A caracterização elétrica de polímeros condutores vem sendo desenvolvida desde a obtenção do poli-acetileno por MacDiarmid, em 1977.⁵ A condutividade elétrica é a principal propriedade de um material utilizado em dispositivos eletrônicos. Contudo, o fenômeno da condutividade em polímeros condutores ainda não é bem compreendido. Medidas experimentais revelam que a condutividade da PANI é ativada e decresce em algumas ordens de grandeza com a temperatura.² Essa forte dependência com a temperatura está relacionada com funções de ondas eletrônicas localizadas e com a morfologia da polianilina.^{6,7,8} Segundo Mzenda,⁷ alguns modelos têm sido usados para representar a transferência de cargas elétricas na PANI, tais como modelo de Arrhenius, modelo de Mott, modelo da Energia de Ativação.

Segundo Mott,⁹ dois conceitos que estão relacionados com a condutividade de materiais tanto cristalinos quanto amorfos são a densidade de estados eletrônicos e a localização desses estados. E de acordo com Shklovskii¹⁰ e Gosh¹¹ a temperatura altera fortemente essas características elétricas desses materiais. Para cada faixa de temperatura, as cargas elétricas são transportadas por um processo diferente, ora por bandas ora por saltos entre impurezas.

Matsuguchi¹² e Gosh¹¹ relatam em seus trabalhos que a condutividade da PANI além de depender da temperatura também depende da composição do polímero. Curvas de condutividade em função da

concentração de dopantes indicam grandes variações na condutividade elétrica da polianilina com a concentração do dopante. Esta propriedade pode gerar uma grande variedade de dispositivos, criados com a PANI.^{13,14,15}

O ritmo das pesquisas em polímeros heterogêneos com propriedades térmicas e dielétricas tem acelerado nos últimos anos. Como exemplo citamos as embalagens plásticas para fins eletrônicos. Materiais para embalagens eletrônicas conduzem eletricidade, evitando acúmulo de eletricidade estática e têm alta condutividade térmica para dissipação de calor em dispositivos eletrônicos. Tanto a constante dielétrica quanto a perda dielétrica influenciam a velocidade de resposta do dispositivo. Em geral, compósitos com baixa constante dielétrica e baixa perda dielétrica produzem dispositivos com melhor performance.¹⁶

Segundo Suzhu Yu,¹⁷ a análise dielétrica mede duas propriedades elétricas fundamentais de materiais: a natureza capacitiva (isolante), que representa sua capacidade de armazenar cargas; e a natureza condutiva, que representa sua capacidade de transferir carga elétrica.

P. Dutta,¹⁸ em seu trabalho, diz que as propriedades dielétricas de materiais poliméricos heterogêneos são responsáveis pelas aplicações tecnológicas de dispositivos, tais como capacitores de alta performance, isolamentos de cabos elétricos, embalagens eletrônicas, dentre outras. A investigação detalhada da perda dielétrica e efeitos de contato entre os eletrodos e as amostras, e da polarização interfacial dos polímeros é de grande importância para o desenvolvimento dos dispositivos.

3.1 – Isolantes, condutores e semicondutores

Os *isolantes* são materiais que têm a última banda de energia completamente cheia. Nestes materiais, a aplicação de um campo elétrico externo não pode alterar o momento total nulo dos elétrons, pois todos estados eletrônicos disponíveis estão ocupados. Portanto não há passagem de corrente elétrica quando um campo elétrico é aplicado.

Os materiais *condutores* são aqueles que possuem a última banda de energia semi-ocupada. Neste caso é possível mudar os estados dos elétrons com a aplicação de um campo elétrico, resultando em uma corrente elétrica. Nesta categoria estão os metais alcalinos e os metais nobres.

Somente à temperatura $T = 0$ K é que os materiais isolantes têm de fato a última banda, chamada *banda de valência*, completamente cheia. Quando a temperatura é maior do que zero, elétrons da

banda de valência podem ganhar energia térmica suficiente para atingirem a banda seguinte, chamada *banda de condução*, que estava vazia a $T = 0$ K. A passagem de elétrons para a banda de condução deixa na banda de valência estados que se comportam como portadores de carga elétrica positiva, chamados *buracos*. Os elétrons na banda de condução e os buracos na banda de valência produzem corrente elétrica sob a ação de um campo externo. A condutividade do material depende do número de elétrons que passam para a banda de condução, ou do número de buracos que permanecem na banda de valência, o que pode ser calculado probabilisticamente. Este número é tanto maior quanto maior for a temperatura e quanto menor for a faixa de energia proibida que separa o fundo da banda de condução do topo da banda de valência. Esta diferença de energia é representada por E_g , onde o índice g vem da palavra *gap*, que significa intervalo, em inglês.

Os materiais que são isolantes a $T = 0$ K mas que têm E_g relativamente pequeno, da ordem de 1 eV ou menos à temperatura ambiente, têm condutividade significativa e por isso são chamados *semicondutores*. A principal diferença entre um isolante e um semicondutor é o valor de E_g . A diferença nos valores de E_g pode não parecer tão grande para produzir mudança tão radical na condutividade. Entretanto, a ocupação da banda de condução decresce exponencialmente com o aumento da razão E_g/kT .¹⁰

3.2 – Mobilidade

Considere uma amostra de semicondutor do tipo n com concentração de doadores uniforme em equilíbrio térmico. Quando um pequeno campo elétrico ε é aplicado na amostra, cada elétron sofrerá uma força de módulo $q\varepsilon$ proveniente desse campo elétrico. O elétron é acelerado por causa dessa força em um sentido oposto ao campo aplicado. Durante esse movimento acelerado, o elétron pode colidir com outros elétrons ou com os átomos da rede, ou ainda, com impurezas do material.¹⁹ Então, uma velocidade adicional será imposta ao movimento térmico dos elétrons. Esse componente adicional é chamado de velocidade de arrasto, ou de deriva v_n . O deslocamento combinado de um elétron devido ao movimento térmico aleatório e o componente de arrasto é mostrado na Figura 1(b). Nota-se que existe um deslocamento resultante do elétron na direção oposta ao campo aplicado.

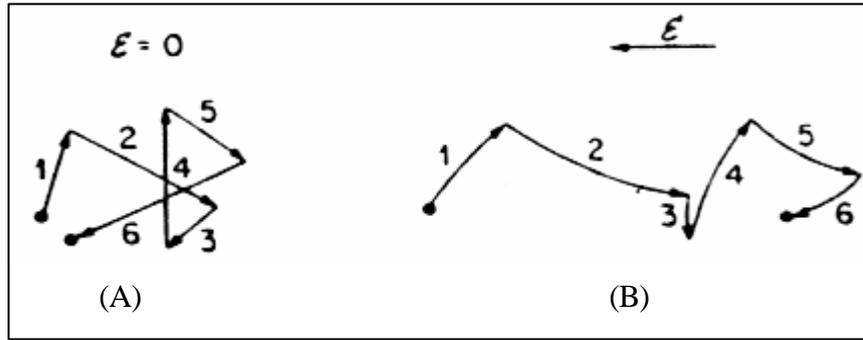


Figura 1 - Caminho de um elétron em um semiconductor. (a) Movimento térmico aleatório. (b) Movimento combinado devido ao movimento térmico aleatório e o campo elétrico aplicado.

Podemos obter a velocidade de arrasto v_n pela equação da quantidade de movimento aplicada ao elétron durante o percurso livre entre colisões. A equação é válida porque no estado de equilíbrio toda quantidade de movimento ganho entre as colisões é perdido para a rede na colisão. A quantidade de movimento aplicada ao elétron é determinada por $-q\mathbf{e}\cdot\mathbf{t}_c$, e a quantidade de movimento adquirida é $m_n v_n$.

$$-q \cdot \mathbf{e} \cdot \mathbf{t}_c = m_n \cdot v_n, \quad (1)$$

onde τ_c é o tempo médio entre as colisões, também chamado tempo livre médio e m_n é a massa efetiva do elétron. Assim,

$$v_n = - \left[\frac{q \cdot \mathbf{t}_c}{m_n} \right] \cdot \mathbf{e}. \quad (2)$$

A equação (2) mostra que a velocidade de arrasto do elétron é proporcional ao campo elétrico aplicado. O fator de proporcionalidade depende do tempo livre médio (τ_c), da carga elétrica q e da massa efetiva (m_n). O fator de proporcionalidade é chamado de mobilidade elétrica \mathbf{m}_n ,

$$\mathbf{m}_n = \frac{q \cdot \mathbf{t}_c}{m_n}. \quad (3)$$

Então,

$$\mathbf{n}_n = -\mathbf{m}_n \cdot \mathbf{e}. \quad (4)$$

O sinal negativo na equação (4) provém do fato de que os elétrons se movem no sentido oposto ao campo elétrico.

A mobilidade é um importante parâmetro para o transporte de portadores porque descreve quão fortemente o movimento dos elétrons é influenciado pelo campo elétrico aplicado. Ela está relacionada com o tempo livre médio entre as colisões, que por sua vez é determinado pelos vários mecanismos de espalhamento, tais como os da rede e os das impurezas.

3.3 – Bandas de energia

Para um átomo isolado, seus elétrons podem ter somente níveis discretos de energia.^{#19} Porém, considerando dois átomos idênticos, quando estão separados, os níveis de energia permitidos para um dado número quântico principal, como exemplo, tomemos $n = 1$, consistem de um nível duplamente degenerado, isto é, cada átomo tem exatamente a mesma energia (para o átomo de hidrogênio, $-13,6$ eV para $n = 1$). Quando aproximamos um átomo do outro, o nível duplamente degenerado separa-se em dois níveis pela interação atômica. Considerando N átomos de um cristal, os N níveis degenerados irão se separar em N níveis próximos uns dos outros, formando assim uma banda de energia essencialmente contínua. Essas bandas são separadas por uma faixa de energia que os elétrons do cristal não podem possuir. Essa região é chamada de faixa proibida de energia ou *bandgap*, E_g .

A Figura 2 mostra estruturas de bandas de energia para três classes de sólidos: isolantes, semicondutores e condutores. Nos isolantes, como o dióxido de silício (SiO_2), Figura 2(a), a baixas temperaturas, todos os estados disponíveis na banda de valência estão ocupados e todos os estados disponíveis na banda de condução estão vazios. Assim sendo, os elétrons na banda de valência não podem responder a um estímulo elétrico externo porque não existem estados disponíveis nessa banda para serem acelerados ou desacelerados e assim, ganharem ou perderem energia. Dessa forma, os elétrons não são promovidos para a banda de condução onde participariam no transporte elétrico. Portanto, o dióxido de silício é um isolante, ele não pode conduzir corrente elétrica.

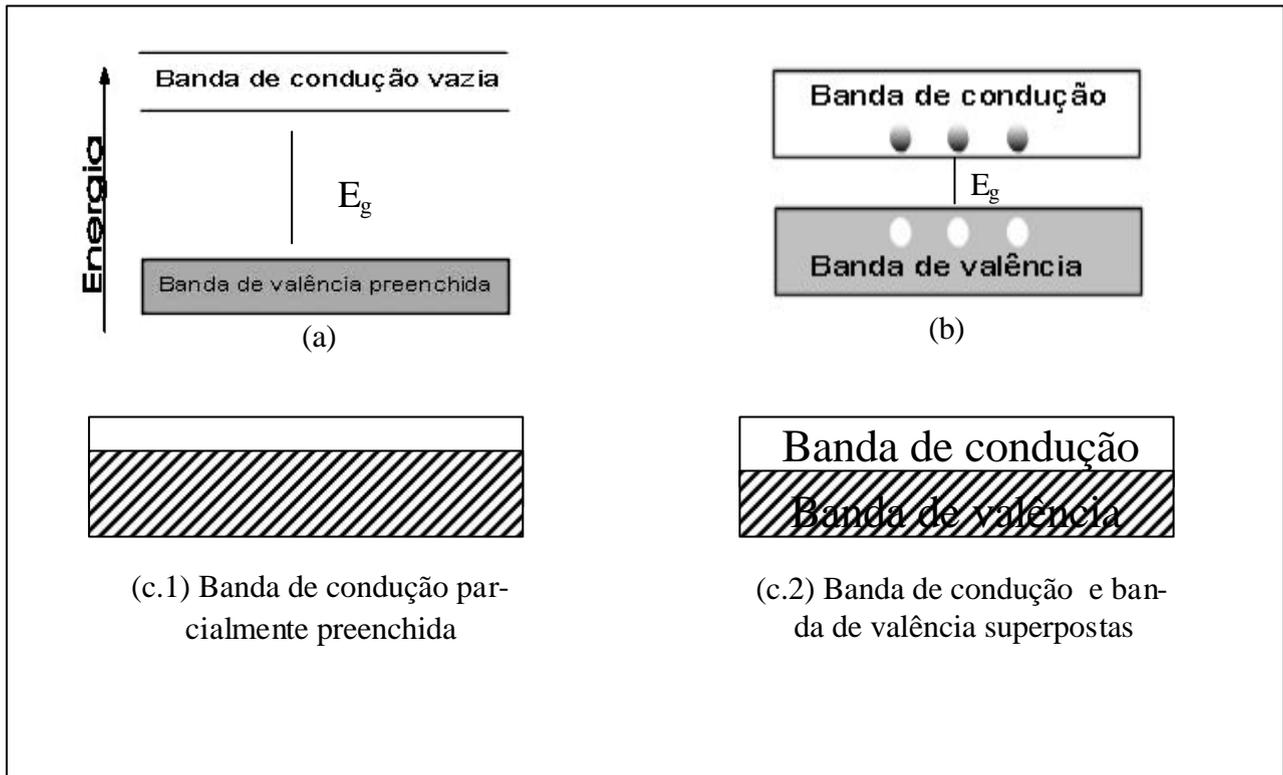


Figura 2 – Representação de diagramas de bandas de energia de (a) um isolante, (b) um semicondutor e (c.1- c.2) um condutor.

A baixas temperaturas, tanto em um isolante quanto em um semicondutor, a banda de valência está completamente preenchida e a banda de condução está vazia. A diferença entre um isolante e um semicondutor está na largura da faixa proibida de energia, que para um isolante é da ordem de 6 eV contra 1 eV para um semicondutor. Porém, a temperaturas mais altas, em um semicondutor, podem ocorrer colisões elétron-elétron na banda de valência e entre elétrons e fônons da rede, de modo a promover muitos elétrons para a banda de condução. Este efeito resulta em elétrons na banda de condução, onde há abundância de estados eletrônicos vazios e próximos em energia destes elétrons. Dessa forma, os elétrons na banda de condução podem ser acelerados mudando seu momento linear e assim é possível o transporte de eletricidade, ou seja, há a possibilidade de haver corrente elétrica em resposta a um campo elétrico externo.

Como no semicondutor a faixa proibida de energia é relativamente pequena, a aplicação de um campo elétrico promove elétrons para a banda de condução. Esses elétrons deixam na banda de valência vacâncias, ou buracos como mencionado anteriormente. Esses buracos também podem transportar eletricidade, só que nesse caso o efeito é equivalente ao de uma carga positiva se movendo no sentido contrário ao dos elétrons. Podemos ver na Figura 2(b) alguns elétrons que foram promovidos para a banda de condução e seus respectivos buracos na banda de valência.

Em condutores como os metais, Figura 2(c.1), a banda de condução pode estar parcialmente preenchida (região hachurada) ou ainda a sobreposição da banda de valência com a banda de condução é tal que não exista a faixa de energia proibida, Figura 2(c.2) (região hachurada). Como consequência, a maioria dos elétrons na banda parcialmente preenchida ou os elétrons no topo da banda de valência podem mover-se para o próximo nível de energia mais alto disponível enquanto ganham energia cinética (de um campo elétrico aplicado, por exemplo). Portanto, a condução da corrente elétrica pode assim existir nos condutores.

As estruturas de bandas de energias mostradas na Figura 2 indicam as energias dos elétrons. Quando a energia de um elétron aumenta, este se move para uma posição mais alta no diagrama de banda. Por outro lado, quando a energia de um buraco aumenta, ele se move para uma posição mais baixa dentro da banda de valência (isso acontece porque um buraco tem cargas de sinais opostos ao do elétron).

3.4 – Massa efetiva

Um elétron na banda de condução é semelhante a um elétron livre, porém, possui uma relativa liberdade para se mover ao longo de um semicondutor. Contudo, por causa do potencial periódico devido aos núcleos, a relação entre a energia e o momento linear nos elétrons é modificada através da substituição da massa do elétron livre pela massa efetiva do elétron (m_n) e pela substituição do momento linear p pelo momento linear do cristal \bar{p} . O mesmo acontece para o buraco na banda de valência. Quando examinamos a relação entre a energia (E) e o vetor de onda (k), $E = (\hbar^2 / 2m)k^2$, válida para elétrons livres, vemos que o coeficiente de k^2 determina a curvatura de E contra k , ou seja: podemos dizer que $1/m$, o inverso da massa, determina a curvatura.^{19,20} O conceito de massa efetiva é bastante útil pois nos permite tratar os buracos e os elétrons como sendo essencialmente partículas clássicas carregadas. Assim, a energia para um elétron será

$$E = \frac{\bar{p}^2}{2m_n} = \frac{\hbar^2 \cdot k^2}{2m_n}. \quad (5)$$

A força experimentada por esse elétron pode ser expressa como

$$\vec{F} = \frac{d\vec{p}}{dt} = \hbar \frac{d\vec{k}}{dt}. \quad (6)$$

Os elétrons movimentam-se na banda de condução em pacotes de onda com velocidade $v_g = \frac{d\mathbf{w}}{dk}$.

Classicamente: $v = \frac{dE}{dp} = \frac{p}{m}$. Assim, $v_g = \frac{dE}{\hbar dk}$. Reescrevendo numa forma mais acurada,

$$\vec{v}_g = \frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_k E_k = \frac{1}{\hbar} \left(\hat{k}_1 \frac{\partial E}{\partial k_1} + \hat{k}_2 \frac{\partial E}{\partial k_2} + \hat{k}_3 \frac{\partial E}{\partial k_3} \right). \quad (7)$$

Supondo que esses elétrons estejam sujeitos a um campo magnético \vec{B} a força magnética é dada por

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = -e\vec{v} \times \vec{B} = -\frac{e}{\hbar} \vec{\nabla}_k E_k \times \vec{B}. \quad (8)$$

Esta equação mostra-nos que o movimento dos elétrons no espaço dos \vec{k} se dá na direção normal à direção do gradiente de energia. Portanto, estes elétrons movem-se numa superfície onde a energia é constante.

Sabendo que $\vec{F} = m \cdot \vec{a} = m \frac{d\vec{v}}{dt}$, temos que

$$\hbar \frac{d\vec{k}}{dt} = m_n \frac{d\vec{v}_g}{dt} = m_n \frac{d}{dt} \left(\frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_k E_k \right) \Rightarrow \hbar d\vec{k} = m_n d \left(\frac{1}{\hbar} \vec{\nabla}_k E_k \right). \quad (9)$$

Assim,

$$\hbar \hat{k}_1 dk_1 = m_{n_1} d \left(\frac{1}{\hbar} \hat{k}_1 \frac{\partial E_k}{\partial k_1} \right) \Rightarrow \frac{\hbar^2}{m_{n_1}} = \frac{\partial^2 E_k}{\partial k_1^2}. \quad (10)$$

Daí, obtemos a expressão da massa efetiva de um elétron na banda de condução de um semiconductor:

$$m_{n_i} = \hbar^2 \left(\frac{\partial^2 E_k}{\partial k_i^2} \right)^{-1}, \quad (11)$$

onde i é a dimensionalidade do sistema ($i = 1, 2, 3$).

3.5 – Resistência e resistividade

O escoamento de cargas através de qualquer material encontra a oposição de uma força semelhante, em muitos aspectos, ao atrito mecânico. Esta oposição, resultante das colisões entre elétrons e entre elétrons e átomos do material, que converte energia elétrica em calor, é chamada de resistência do material.^{19,21}

O transporte de portadores sob influência de um campo elétrico aplicado produz uma corrente chamada de *corrente de deriva*. Aplicando um campo elétrico ε em uma amostra de um semicondutor com comprimento L , área de secção transversal A e uma concentração de portadores de elétrons $n \text{ cm}^{-3}$, como mostra a Figura 3, a densidade de corrente de elétrons J_n que flui na amostra pode ser encontrada pelo somatório do produto da carga ($-q$) pela velocidade V de cada elétron por unidade de volume u :

$$J_n = \frac{I_n}{A} = \sum_{i=0}^u (-q \cdot V_i) = -q \cdot n \cdot v_n = q \cdot n \cdot \mathbf{m}_n \cdot \mathbf{e} , \quad (12)$$

onde I_n é a corrente do elétron, v_n é a velocidade de deriva do elétron, \mathbf{m}_n é a sua mobilidade.

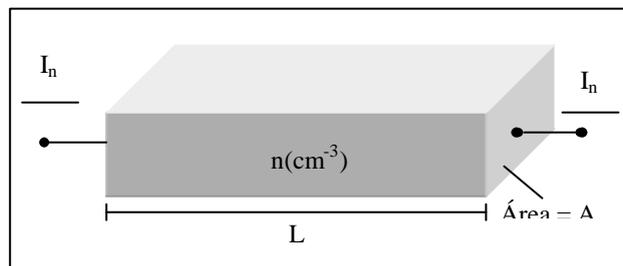


Figura 3 – Condução de corrente em uma barra semicondutora dopada uniformemente de comprimento L e área de seção transversal A .

Da mesma forma, tomando a carga positiva no buraco, temos

$$J_p = q \cdot p \cdot v_p = q \cdot p \cdot \mathbf{m}_p \cdot \mathbf{e} , \quad (13)$$

onde p é a concentração de buracos.

A densidade de corrente total que flui em uma amostra semicondutora devido ao campo elétrico aplicado ε é:

$$J = J_n + J_p = (q \cdot n \cdot \mathbf{m}_n + q \cdot p \cdot \mathbf{m}_p) \mathbf{e} . \quad (14)$$

A expressão entre parênteses é conhecida como condutividade σ :

$$\mathbf{S} = (q \cdot n \cdot \mathbf{m}_n + q \cdot p \cdot \mathbf{m}_p) . \quad (15)$$

A resistividade em um semicondutor, que é o recíproco de σ , é definida por:

$$\mathbf{r} = \frac{1}{q(\mathbf{m}_n \cdot n + \mathbf{m}_p \cdot p)} , \quad (16)$$

onde q é carga elementar e \mathbf{m}_n e \mathbf{m}_p são as mobilidades dos elétrons e buracos, respectivamente.

3.6 – Concentração de portadores de carga

A Figura 4 mostra as três situações em um semicondutor. A Figura 4(a) mostra um silício intrínseco, que é muito puro e contém quantidades desprezíveis de impurezas; cada átomo de silício compartilha seus quatro elétrons de valência com outros quatro átomos, formando quatro ligações covalentes.

A Figura 4(b) mostra, esquematicamente, um silício tipo n , onde um fósforo substitucional com cinco elétrons de valência substitui um átomo de silício e um elétron não participa das ligações com os vizinhos silícios. Este elétron é fracamente ligado ao fósforo e, com facilidade, é promovido à banda de condução do material. Este silício é do tipo n por causa da adição do portador de carga negativa e o átomo de fósforo é chamado de “doador”.^{9,19}

A Figura 4(c) mostra, igualmente, que quando um átomo de boro com três elétrons de valência substitui um átomo de silício, um elétron é requerido para formar um boro tetravalente, e uma “vacância” de carga positiva é criada na banda de valência quando o boro aceita tal elétron.

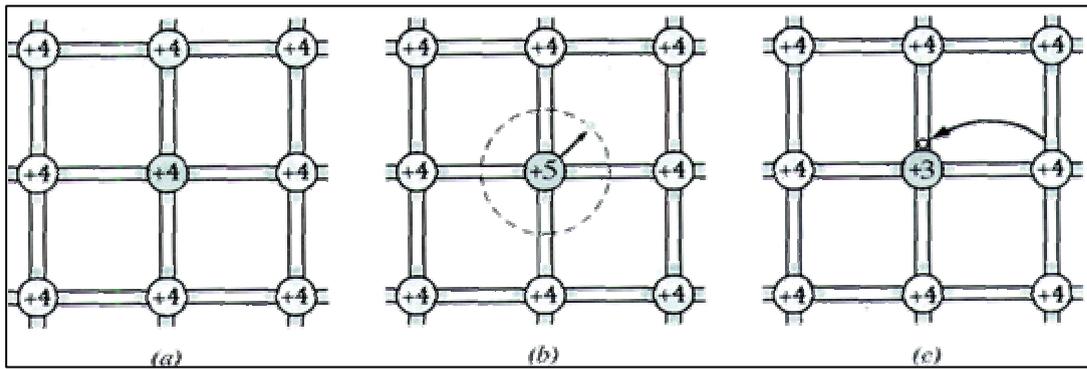


Figura 4 - (a) Representação bidimensional de uma estrutura de silício. Cada íon (carga central = +4e) está ligado a cada um de seus quatro vizinhos mais próximos por uma ligação compartilhada de dois elétrons. (b) Um átomo de fósforo (valência = 5) está substituindo o átomo central de silício, gerando um local doador. (c) Um átomo de boro (valência = 3) está substituindo o átomo central de silício, gerando um local aceitador.

Pode-se mostrar que à temperatura ambiente as impurezas descritas acima, fósforo num silício tipo n e boro num silício tipo p , estão todas ionizadas. Assim a concentração de elétrons na banda de condução e a concentração de buracos na banda de valência são aproximadamente iguais, respectivamente, às concentrações de fósforo e de boro nesses semicondutores tipo n e p .

A concentração de elétrons na banda de condução por unidade de volume em um semicondutor intrínseco é dada pela equação:

$$n = \int_{E_c}^{E_{top}} N(E) \cdot f(E) dE, \quad (17)$$

onde $N(E)dE$ é o número de estados eletrônicos permitidos por unidades de volume para um elétron com um dado spin e energias entre E e $E+dE$. $f(E)$ é a probabilidade de ocupação desses estados (função distribuição de Fermi-Dirac: que é a probabilidade de que um estado eletrônico com energia E esteja ocupado. Esta distribuição aplica-se à partículas indiscerníveis, que têm spin semi-inteiros e são governadas pelo princípio de exclusão de Pauli, ou seja, cada estado quântico só pode ser ocupado por no máximo uma partícula). Assim, no cálculo da concentração de elétrons na banda de condução os limites de integração são E_c , fundo da banda de condução, ao topo da banda de condução (E_{top}).²²

A função de distribuição de Fermi-Dirac é dada por

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\left(\frac{E-E_F}{kT}\right)}}. \quad (18)$$

Aqui E_F é a energia de Fermi e k é a constante de Boltzmann.

Considerando a situação mais simples onde a massa efetiva do elétron é representada por uma quantidade escalar e onde as superfícies de energias constantes estão centradas em $\vec{k} = 0$,

$$E = E_c + \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n}, \quad (19)$$

e a função densidade de estados é dada por

$$N(E) = 4\mathbf{p} \left(\frac{2m_n}{h^2} \right)^{3/2} (E - E_c)^{1/2}. \quad (20)$$

Para energias $3kT$ acima ou abaixo do nível de Fermi, o termo exponencial na equação 18 torna-se muito grande ou muito pequena, respectivamente. Assim, a função de distribuição de Fermi pode ser aproximada para uma expressão mais simples:

$$f(E) \approx e^{-(E-E_F)/kT} \quad \text{para } (E-E_F) > 3kT, \quad (21-a)$$

e

$$f(E) \approx 1 - e^{-(E_F-E)/kT} \quad \text{para } (E-E_F) < -3kT. \quad (21-b)$$

A equação (21-b) pode ser considerada como a probabilidade de um buraco ocupar um estado localizado a uma dada energia E .

Na banda de condução existe um grande número de estados permitidos. Contudo, para semicondutores intrínsecos, somente um pequeno número de elétrons estará nessa banda, já que a probabilidade de um elétron ocupar um desses estados é pequena. Existe, também, um grande número de estados permitidos na banda de valência. Porém, a maior parte desses estados estará ocupada por elétrons. Assim, a probabilidade de um elétron ocupar um desses estados na banda de valência é aproximadamente igual a um. Existirão somente poucos estados eletrônicos desocupados, isto é, buracos, na banda de valência.

Como $f(E)$ é uma função que decresce exponencialmente com E , o valor de E_{top} pode ser substituído por infinito. Substituindo as equações (20) e (21-a) em (17) produz

$$n = 4\mathbf{p} \left(\frac{2m_n}{h^2} \right)^{3/2} \int_{E_c}^{\infty} (E - E_c)^{1/2} e^{\left(-\frac{E - E_F}{kT} \right)} dE. \quad (22)$$

Esta integral resulta em:

$$n = N_c \cdot e^{\left(-\frac{(E_c - E_F)}{kT} \right)}, \text{ com } N_c = 2 \left[\frac{2 \cdot \mathbf{p} \cdot m_n \cdot k \cdot T}{h^2} \right]^{3/2}. \quad (23-a)$$

onde N_c é a densidade efetiva de estados na banda de condução; E_c é a energia do fundo dessa banda; E_F é a energia de Fermi; k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura na escala absoluta.

De modo semelhante, podemos obter a densidade de buracos p na banda de valência:

$$p = 2 \left[\frac{2 \cdot \mathbf{p} \cdot m_p \cdot k \cdot T}{h^2} \right]^{3/2} \cdot e^{\left(-\frac{E_F - E_V}{kT} \right)}. \quad (23-b)$$

3.7 – Densidades de estados $[N(E)]$

No caso mais geral, onde os sistemas são mais complexos, como é o caso em polímeros semicondutores semi-cristalinos, por exemplo, ainda é possível existir a função de densidade de estados eletrônicos.⁹ Então, a uma dada temperatura T , o número de elétrons em uma faixa de energia dE é dado, para cada direção de spin, pela equação (17).

Em geral, a forma da densidade de estados de um líquido ou de um material não cristalino não difere grandemente da forma correspondente a um material cristalino, exceto que alguns estados localizados podem aparecer em regiões de energia “proibidas”. A Figura 5 mostra algumas formas que a densidade de estados pode ter.

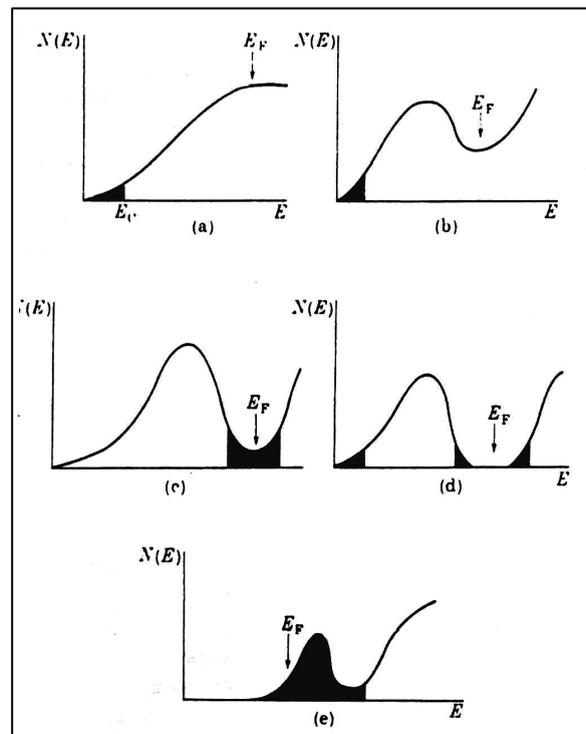


Figura 5 – Densidade de estados em materiais não cristalinos, E_F é a energia de Fermi à temperatura de zero absoluto; os estados localizados estão hachurados. (a) Metal líquido ou amorfo. (b) Semi-metal. (c) Semi-metal com pseudogap profundo. (d) Isolante ou semicondutor intrínseco. (e) Banda de impureza em semicondutor tipo n altamente compensado.

Espera-se que as nossas amostras apresentem uma função densidade de estados da mesma forma apresentada na Figura 5(d). Então, devem-se encontrar regiões de estados localizados dentro da faixa de energia proibida.

3.8 - Estados localizados

Perto dos limites da banda de condução e da banda de valência, na maioria dos materiais não cristalinos, os estados estão localizados, ou seja, eles estão capturados em *armadilhas*.^{9,19} As funções de onda desses elétrons não se estendem, ou seja, elas estão confinadas por barreiras de potencial. Essas armadilhas podem ser algum defeito da rede, lacunas ou interstícios, intencionais ou não, responsáveis pelo confinamento de elétrons. Nos materiais amorfos, uma densidade contínua de estados, $N(E)$, pode existir em que para uma dada faixa de energia os estados estão todos armadilhados, ou em outras palavras, estão localizados, e para a qual a mobilidade se anula a zero kelvin, até mesmo para funções de onda sobrepostas.

Segundo Mott,⁹ os estados localizados para semicondutores não cristalinos estão situados próximos dos limites das bandas de condução e de valência. Podemos, então, definir uma certa energia E_c a qual separa os estados localizados dos estados não localizados. De um lado de E_c , o transporte de cargas ocorre por saltos entre um estado e outro. A energia necessária para esses saltos vem de interações com uma vibração coletiva da rede cristalina (fônons) ativada termicamente. Assim sendo, a mobilidade dos portadores de carga tende a zero com a temperatura. Do outro lado de E_c , a difusão de portadores, ou seja, os portadores movem-se de uma região de alta concentração de carga para uma outra de baixa concentração, pode existir mesmo em temperaturas próximas de zero kelvin, já que a mobilidade (μ) está relacionada com o coeficiente de difusão (D) pela equação

$$D = \left(\frac{kT}{q} \right) \mathbf{m}. \quad (24)$$

A equação (24) é conhecida como relação de Einstein. Ela relaciona duas importantes constantes (D e μ) que caracterizam o transporte por portadores por difusão e por deriva (com campo elétrico aplicado) em um semicondutor.¹⁹

3.9 – Condutividade dc e dependência com a temperatura

Tanto para materiais cristalinos quanto para materiais não cristalinos pode-se dividir os mecanismos de condutividade em duas classes:⁹

(a) aquela em que a corrente depende da mobilidade dos elétrons com energias iguais ou próximas à energia de Fermi. Essa classe inclui os metais e semicondutores cristalinos fortemente dopados, em que a condutividade tende a um valor finito a baixas temperaturas. Também inclui vários casos de condução por saltos tais como condução por impurezas em semicondutores cristalinos e condução à baixa temperatura em materiais amorfos, que se acredita ser um processo similar de condução (condução por defeitos).

(b) aquela em que a condutividade a 0 K para energias próximas a energia de Fermi ($E \sim E_F$) é pequena comparada com a contribuição dos elétrons excitados dentro da banda de condução.

Somente elétrons com energias dentro de uma faixa da ordem de kT precisam ser considerados como participantes do processo de condução. Os elétrons com energias menores precisam de mais energias de ativação para pular para um estado vazio.

A altas temperaturas, os semicondutores possuem uma condutividade elétrica intrínseca devido à ativação térmica dos portadores através da faixa de energia proibida que separa as bandas de condução e de valência.¹⁰ As concentrações de portadores intrínsecos n de elétrons e p de buracos são funções exponenciais da temperatura, como visto anteriormente

$$n = p = n_i = \frac{(2\mathbf{p} \sqrt{m_n \cdot m_p} \cdot kT)^{3/2}}{4\mathbf{p}^3 \cdot \hbar^3} e^{\left[-\frac{(E_C - E_F)}{2kT} \right]}. \quad (25)$$

Aqui, m_n e m_p são, respectivamente, as massas efetivas dos elétrons e dos buracos; e $E_g = -(E_C - E_F)$ é a largura da faixa proibida de energia.

Devido à alta energia de ativação $E_g/2$, a concentração de portadores intrínsecos diminui rapidamente com a temperatura. A temperaturas suficientemente baixas, ela torna-se menor que a concentração de impurezas. Nessa região, a condução é inteiramente determinada pela natureza e concentração de impurezas, e é portanto chamada *extrínseca*.

A Figura 6 mostra em um gráfico monolog a dependência do logaritmo da resistividade com o inverso da temperatura de um semicondutor fracamente dopado. A faixa de temperatura A (onde a inclinação é máxima) corresponde à condução intrínseca, enquanto que as faixas B – D correspondem à

condução extrínseca. Considerando impurezas rasas cujas energias de ionização são muito menores do que E_g , existe uma faixa de temperatura B , chamada de faixa de saturação, em que todas as impurezas estão ionizadas e, portanto a concentração de portadores é independente da temperatura. Nessa faixa de temperatura, a dependência da resistividade é inteiramente determinada pela mobilidade. Por exemplo, o decréscimo na resistividade com a queda da temperatura é associado com o menor espalhamento dos elétrons pelos fônons.

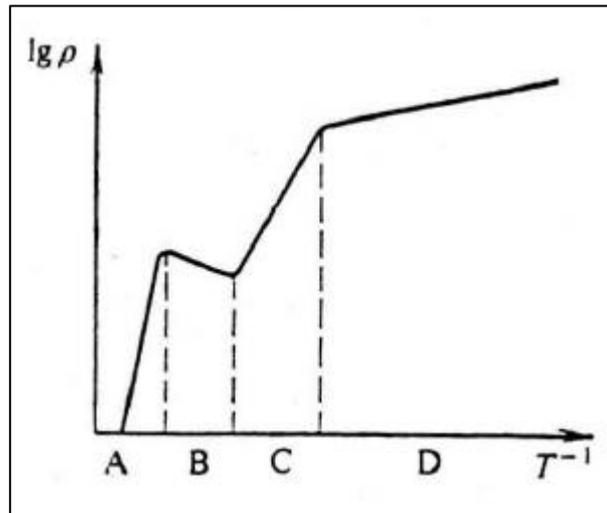


Figura 6: Dependência da resistividade com a temperatura num semicondutor levemente dopado. (A) região de condução intrínseca; (B) Região de saturação da condução pelas impurezas; (C) Região de congelamento dos elétrons livres; (D) Região de condução por saltos.

Um novo decréscimo na temperatura (faixa C) leva a um gradual congelamento dos elétrons na impureza, isto é, eles são capturados pelos doadores (considerando um semicondutor tipo n). Nessa região, a dependência da condutividade elétrica com a temperatura é inteiramente devida ao rápido decréscimo na concentração de elétrons livres.

O gradual resfriamento dos elétrons de condução com o decréscimo da temperatura eventualmente leva à uma situação em que a principal contribuição para a condutividade elétrica vem dos saltos dos elétrons diretamente entre impurezas sem a passagem destes pela banda de condução (condução por saltos). Os elétrons “pulam” de doadores ocupados para doadores vazios, e portanto, a presença de posições vazias em doadores é uma condição necessária.

O mecanismo de *salto* da condução corresponde a uma mobilidade eletrônica muito baixa, já que os saltos eletrônicos estão associados com uma fraca superposição das funções de ondas dos doadores vizinhos. Todavia, a mobilidade de *salto* é maior do que a mobilidade da banda de condução nesta faixa de temperatura porque somente um pequeno número de portadores livres pode participar da banda de condução.¹⁰ Na Figura 6 a condução por saltos corresponde à faixa *D*. Para o germânio com $N_D \approx 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, a faixa *C* corresponde a temperaturas de $7 < T < 50 \text{ K}$; a faixa *B* corresponde a temperaturas de $50 < T < 400 \text{ K}$ e a faixa *A* corresponde a temperaturas $T > 400 \text{ K}$.

3.9.1 – Condução por saltos

A condução por saltos (do inglês *hopping*) é aquela caracterizada por apresentar uma condução que não envolve a banda de condução ou a de valência.⁹ Uma elevada quantidade de dopantes (ou impurezas) dá aos semicondutores um caráter metálico, pois as funções de onda dos elétrons das impurezas se superpõem, formando uma mini-banda no interior da faixa proibida de energia. Assim, esta banda de estados de impurezas no interior da faixa de energia proibida deixa o semicondutor degenerado e torna-o condutor. Quando o semicondutor apresenta uma baixa concentração de dopantes, não existe essa superposição de funções de onda; deste modo, não existe também a formação da mini-banda de energia. Portanto, um elétron num estado ocupado de uma impureza percebe uma barreira de potencial para ser ultrapassada antes de saltar para alguma impureza vazia. Esses saltos só podem ocorrer caso o elétron receba uma energia ϵ (energia de ativação) maior do que a barreira de potencial na qual ele se encontra armadilhado. Na condução pelas impurezas, cada vez que um elétron move-se de um centro para outro, ele emite ou absorve um *fônon*; nos processos em que ele absorve um *fônon*, a condutividade contém uma energia de ativação e e possui a forma

$$\mathbf{s} = \mathbf{s}_0 e^{\left(\frac{-e}{kT}\right)}, \quad (26)$$

e tende a zero a baixas temperaturas. Essa energia de ativação é freqüentemente uma ordem de grandeza menor que a necessária para livrar um elétron de um doador ou um buraco de um aceitador. Essa forma de transporte de carga é chamada de *salto termicamente ativado*, ou simplesmente *salto*. Nesse processo, um elétron pula entre pares de estados localizados emitindo ou absorvendo um *fônon* de cada vez.

3.9.2 - Modelo de Mott

Neste item, será discutido como a temperatura influencia a condução por saltos entre impurezas, mesmo aquelas que não estão muito próximas uma das outras. À medida que a temperatura abaixa, a resistência a um salto entre impurezas mais próximas pode se tornar maior do que entre impurezas mais distantes, porém que têm seus níveis de energia localizados bem próximas do nível de Fermi.^{9,10,23,24} Daí o comprimento característico do salto aumentar com a diminuição da temperatura.

Shklovskii¹⁰ demonstrou que, contanto que ainda exista uma densidade de estados no nível de Fermi, a dependência da resistividade com a temperatura pode ser escrita da seguinte forma:

$$\mathbf{r}(T) = \mathbf{r}_0 e^{\left[\left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/(n+1)} \right]}, \quad (27)$$

onde T_0 é igual a $\frac{\mathbf{b}}{k \cdot g(\mathbf{m}) \cdot a^3}$, n é a dimensionalidade do movimento das cargas; \mathbf{b} é um coeficiente numérico cujo valor para um sistema com liberdade de movimento em 3 dimensões (3D) não pode ser obtido analiticamente, porém Ambegaokar²⁵ derivou o valor de \mathbf{b} supondo um mecanismo de percolação; a é o raio da localização das densidades de estados no nível de Fermi; k é a constante de Boltzmann e $g(\mathbf{m})$ é a densidade de estados no nível de Fermi. Assim, para um sistema com liberdade de movimento em 3 dimensões temos,

$$\mathbf{r}(T) = \mathbf{r}_0 e^{\left[\left(\frac{T_0}{T} \right)^{\frac{1}{4}} \right]}, \quad (28)$$

A dedução da equação 28 não está explícita neste nosso trabalho por já estar feita e justificada nos livros texto.¹⁰

Se efetuarmos a derivada $\frac{d(\ln \mathbf{r})}{d(kT)^{-1}}$, obteremos uma “energia de ativação” dependente da temperatura

$\varepsilon_0(T) \propto T^{\frac{3}{4}}$. Assim, a medida que a temperatura decresce, também $\varepsilon_0(T)$ decresce com $T^{\frac{3}{4}}$. Segun-

do Shklovskii,¹⁰ a distância média entre os estados eletrônicos que são habilitados para o salto, ou

seja, aqueles alinhados próximo ao nível de Fermi, é $\bar{r} \approx \left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}}$.

Então, ao contrário dos saltos que ocorrem entre primeiros vizinhos, estes saltos devem ser maiores à medida que a temperatura diminui. Daí este processo de condução também ser chamado de condução por saltos com energia de ativação dependente da temperatura, ou saltos de alcance variável (VRH).

3.9.3 - Modelo da energia de ativação

A temperaturas entre 200-300 K a condutividade da polianilina apresenta um comportamento do tipo Arrhenius: $\mathbf{S} = \mathbf{S}_0 \cdot e^{(-W/kT)}$ com uma energia de ativação W da ordem de kT .^{7,26} A baixas temperaturas, a lei de Arrhenius falha, o que pode ser visto em outras “blendas” de PANI à temperatura abaixo de 10 K²⁷ e a condutividade segue a seguinte equação:

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}_0 \cdot e^{\left(-\sqrt{\frac{T_0}{T}}\right)}. \quad (29)$$

Li, Cruz e Phillips²⁸ mostraram que essa dependência com a temperatura é característica da condução 3D por *salto* de alcance variável com uma dependência da função densidade de tunelamento de estados $[N(\mathbf{e}_F)]$ com a temperatura usando como argumento o aumento linear da densidade de portadores de carga com a temperatura. Assim, a equação 29 vem da lei de Mott:

$$\mathbf{S} = \mathbf{S}_0 \cdot e^{-\left(\frac{T_M}{T}\right)^{\frac{1}{4}}} \quad (30)$$

com

$$T_M = \frac{16}{\mathbf{z}^3 \cdot N(\mathbf{e}_F) \cdot k}, \quad (31)$$

onde \mathbf{x} é o comprimento da localização eletrônica e

$$N(\mathbf{e}_F) = \frac{kT}{W^2 \cdot V}. \quad (32)$$

Os autores²⁸ supõem que o volume V é dado pelo comprimento l da região metálica da polianilina e pela separação entre essas regiões b ; isto é, $V = b^2 \cdot l$.

Já que a natureza dos centros de localização, em *priori*, não é conhecida, Pelster, Nimitz e Wessling²⁶ usam $V = d^3$, onde d vem da distância média entre os centros de localização. Então, volta-se para a equação 29 com

$$T_0 = \frac{4W(d/\mathbf{x})^{3/2}}{k}. \quad (33)$$

Isso é válido somente para $W \gg kT$. Para temperaturas mais altas, os elétrons simplesmente pulam de um centro de localização para outro mais perto e um comportamento de Arrhenius é esperado. A razão entre a distância de salto e o comprimento da localização é

$$\left(\frac{R}{\mathbf{x}}\right)_0 = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{T_0}{T}}. \quad (34)$$

De fato, este modelo provém do modelo de Mott, conforme Pelster.²⁶ Assim, T_0 é dependente de T através da dependência da função densidade de tunelamento de estados $[N(\mathbf{e}_F)]$ com a temperatura.

3.10 - Estudo de dielétricos

3.10.1 - Efeitos dielétricos em polímeros sólidos

Se pegássemos um filamento polimérico e nele dependurássemos um peso qualquer a deformação resultante ao longo desse filamento não seria constante mas sim aumentaria vagarosamente. Esse efeito é devido a um rearranjo molecular nas moléculas desse polímero induzido e proporcional à tensão causada pelo peso. Ao retirarmos esse peso, as moléculas vagarosamente irão retornar ao seu arranjo original e a deformação simultaneamente retorna à zero. Os processos pelos quais as moléculas se rearranjam são termicamente ativados e acontecem a uma taxa que aumenta com a temperatura.⁴⁸ Muitos polímeros contêm grupos polares que por sua vez possuem parâmetros (constantes) dielétricos que são dependentes tanto da temperatura quando do tempo.

Ao aplicarmos um campo elétrico nesses polímeros, cada um desses grupos polares se comporta como capacitores, se polarizando. Assim, a aplicação de um campo elétrico leva a uma lenta polarização de cargas. Os parâmetros que são adotados para quantificar e qualificar esse comportamento elétrico são obtidos através de um experimento simples (Espectroscopia de Impedância).

Em experimentos dielétricos, um sinal elétrico senoidal aplicado a um polímero produz como resposta um sinal defasado de um certo ângulo (δ_ϵ) em relação ao sinal aplicado. Essa defasagem (δ_ϵ) resulta do tempo necessário para o rearranjo molecular dos grupos polares desse polímero. A espectroscopia de impedância vem especialmente para caracterizar o comportamento dielétrico desses materiais.

3.10.2 – Espectroscopia de Impedância

A espectroscopia de impedância nos últimos anos vem sendo utilizada mais e mais em fundamentos e aplicações na eletroquímica e na ciência de materiais.¹⁶ Ela é um método bastante útil para caracterização de sistemas cujo comportamento elétrico é determinado por processos fortemente ligados entre si, e cada processo com uma taxa de variação diferente. Com a alta qualidade dos equipamentos que varrem uma faixa de frequência entre milihertz e megahertz, parece certo que estudos de impedância irão tornar-se mais populares entre eletroquímicos, cientistas de materiais e engenheiros.

A espectroscopia de impedância é um método relativamente novo e poderoso de caracterização de muitas propriedades elétricas de materiais e suas interfaces com eletrodos eletronicamente condutores. Ela pode ser usada para investigar as dinâmicas de ligações ou mobilidade de carga no volume ou na superfície de alguns tipos de materiais líquidos ou sólidos: iônicos, semicondutores, “blendas” iônicas ou eletrônicas, e também isolantes (dielétricos).

A técnica mais comum e mais simples usada para caracterização é a medida da impedância diretamente, no domínio da frequência, por aplicação de um sinal de tensão senoidal nas interfaces e medição da defasagem e amplitude, ou partes real e imaginária, da corrente resultante em tal frequência. Atualmente, estão disponíveis inúmeros instrumentos que medem a impedância em função da frequência automaticamente em uma faixa de mHz a MHz, e que são facilmente acoplados a computadores. As vantagens dessa técnica são a disponibilidade desses instrumentos e o fato de que o cientista pode controlar as faixas de frequências para examinar com maior detalhe a relação frequência-defasagem da corrente.

Para fazer a análise dos processos de transporte de carga que ocorrem na célula experimental, é usual propor um circuito equivalente de capacitores e resistores ideais que seja capaz de descrever adequadamente as respostas obtidas da espectroscopia de impedância. Nem sempre dispomos antecipadamente de um modelo eletro-físico detalhado dos processos que podem ocorrer num estudo de um sistema eletrodo-material. Às vezes mais de um circuito equivalente pode ser proposto para representar o sistema em medição e, a decisão pela representação mais adequada, só vem depois de várias medições em diferentes condições, varrendo-se toda a extensão da frequência ω , ou a partir de alguma percepção intuitiva do comportamento físico do sistema. Esse modelo pode, inclusive, ser bem complicado quando ocorre a presença de elementos de resistência distribuídos no sistema eletrodo-material.¹⁶ Para apresentarmos um modelo de nosso sistema, pode-se supor que uma impedância experimental $Z_e(\omega)$ pode ser aproximada por uma impedância de um circuito equivalente $Z_{ec}(\omega)$ composto por capacitores e resistores ideais paralelos entre si.

Nesse circuito, o resistor pode representar um caminho condutivo ou pode aproximar-se da condutividade volumétrica do material ou ainda representar uma etapa química associada com uma reação do contato. Igualmente, o capacitor pode ser associado, geralmente, a regiões de polarização de cargas espaciais e com absorções específicas ou ainda a processos de eletro-cristalização nos eletrodos.¹⁶

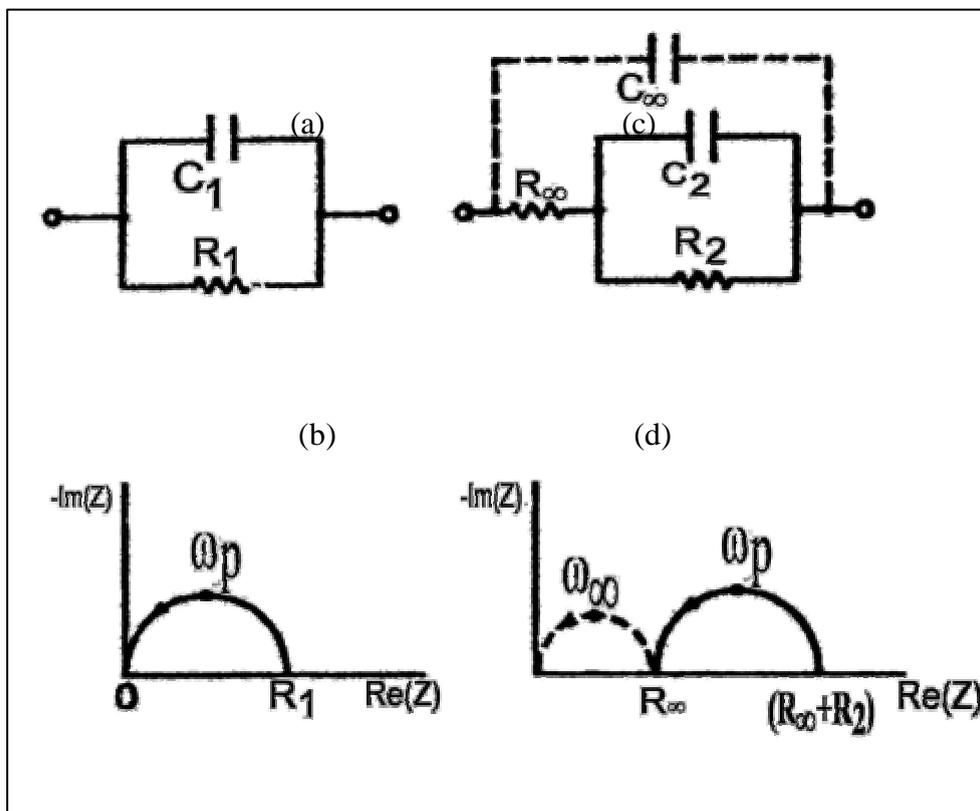


Figura 7. As Figuras 7(a) e 7(c) mostram dois circuitos RC comumente usados em espectroscopia de impedância. As partes 7(b) e 7(d) mostram os respectivos gráficos de impedância.

A Figura 7 mostra dois circuitos RC comuns em espectroscopia de impedância e suas respectivas respostas Z complexas. O circuito equivalente 7(a) é frequentemente usado em sólidos e líquidos e a Figura 7(b) é a resposta para esse circuito. Um sistema eletrodo-material em uma célula de medição possui uma capacitância geométrica $C_g = C_l$ e uma resistência volumétrica $R_V = R_l$ em paralelo, uma com a outra. Esses elementos levam a uma constante de tempo $\tau_D = R_l C_l$, tempo de relaxação dielétrica do material. Muitas vezes, esse tempo é tão pequeno ($<10^{-7}$ s) que não se percebe alguma curva de impedância como a Figura 7(b). Abaixando a temperatura, o valor de τ_D aumenta, fazendo com que assim, o arco de impedância possa ser visto dentro da faixa de frequência medida.

Em casos mais simples, onde não exista nenhum elemento de resistência distribuído no material, pode-se supor um modelo baseado na Figura 7(a), como no caso de mono-cristais. Porém, em casos onde esses elementos estão de fato distribuídos ao longo do material, o circuito elétrico equivalente mais apropriado é aquele representado pela Figura 7(c), onde R_{\forall} e C_{\forall} estão associados ao volume do material; R_2 e C_2 podem ser associados à resistência de reação R_R e a uma capacitância de dupla camada de polarização na região próxima aos eletrodos C_R , enfim, efeito de contatos nos casos mais simples. Na Figura 7(d) a resposta é mostrada pontilhada para destacar que essa parte ocorre em uma região de altas frequências e nem sempre pode ser observada.

A análise de dados experimentais que produzem um arco de semicírculo completo no plano complexo, como a Figura 7(b), pode resultar valores estimados para os parâmetros R_l e C_l e também para valores da condutividade, tempos de relaxação, capacitância de contato, dentre outros. Na prática, contudo, dados experimentais raramente produzem um arco de semicírculo completo com seu centro no eixo real do plano complexo. Existem três perturbações que podem levar à perda de parte do arco de semicírculo no plano complexo:

- 1) O arco não passa pela origem, ou porque existem outros arcos em regiões de frequências maiores e/ou porque $R_{\infty} > 0$.
- 2) O centro de um arco experimental é frequentemente deslocado abaixo do eixo real por causa da presença de elementos distribuídos no sistema material-contato. O tempo de relaxação τ não apresenta apenas um valor mas é continuamente distribuído. O ângulo q , visto aqui na Figura 8, o qual o arco semicircular está deslocado abaixo do eixo real está relacionado com a amplitude da distribuição do tempo de relaxação e assim, é também um importante parâmetro.

- 3) Os arcos podem estar substancialmente distorcidos por outras relaxações as quais constantes de tempo médio estão dentro de duas ordens de grandeza ou menos.

Suponha que os dados de espectroscopia de impedância estejam representados no plano de impedância (o plano do complexo conjugado da impedância - Z^*) tal como o gráfico da Figura 8. Neste gráfico, estão incluídas algumas novas quantidades que deverão ser definidas para análises da espectroscopia. Assim, temos R_∞ ; $R_0 - R_\infty$; t_R e o expoente fracional y_{ZC} , parâmetros que caracterizam completamente os dados quando eles são bem representados pela expressão:

$$Z - R_\infty \equiv Z_{ZARC} \equiv (R_0 - R_\infty) I_Z, \quad (35)$$

onde

$$I_Z \equiv \left[1 + (j\omega t_R)^{y_{ZC}} \right]^{-1} \equiv \left[1 + (js)^{y_{ZC}} \right]^{-1}. \quad (36)$$

Aqui $s \equiv \omega t_R$ é uma variável de frequência normalizada, e I_Z é a normalização. A expressão Z_{ZARC} implica em uma impedância localizada somente entre os pontos R_0 e R_∞ da curva Z^* .

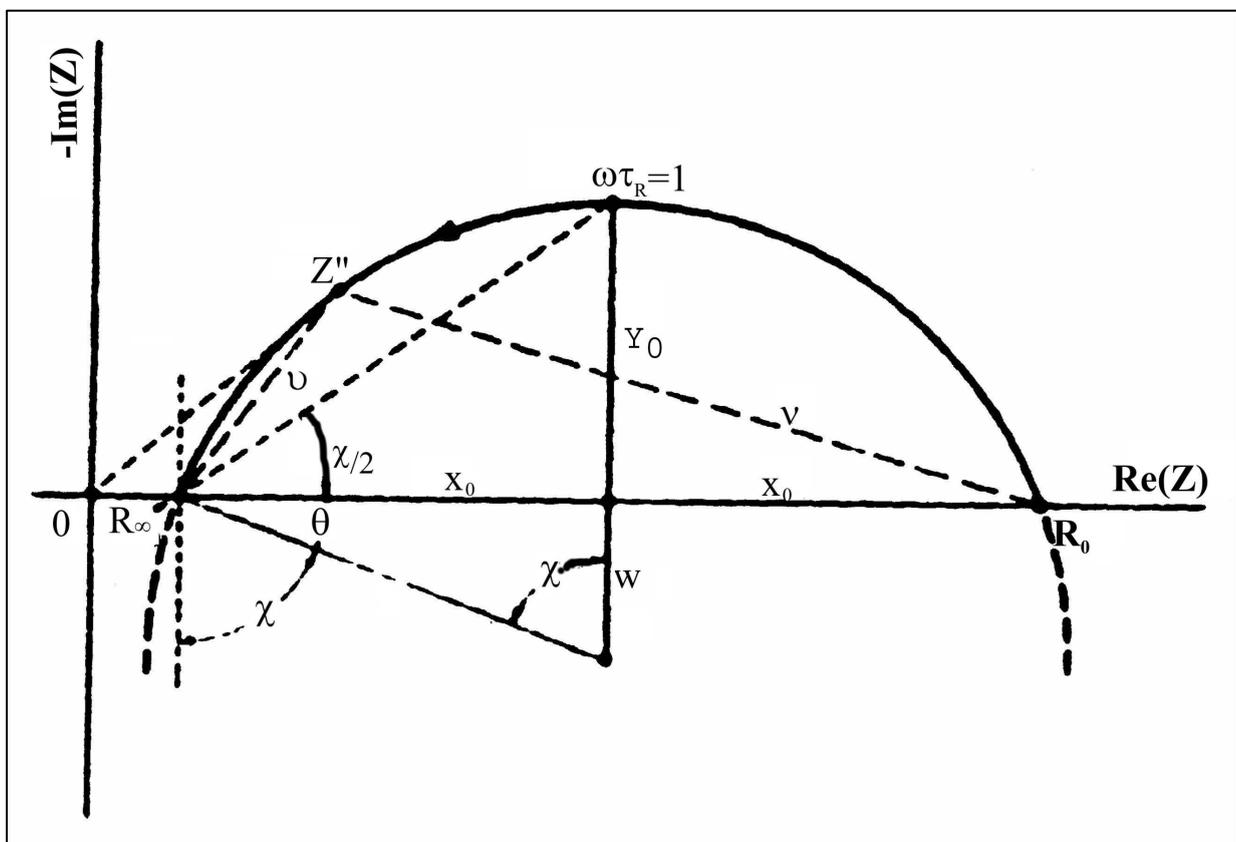


Figura 8- Gráfico do plano de impedância de um arco circular com centro abaixo do eixo real mostrando as quantidades definidas em sua análise.

Quando $\mathbf{y}_{ZC} = 1$, X_0 é igual a Y_0 e o círculo está sobre o eixo real indicando que não houve nenhuma das três perturbações anteriormente mencionadas. Da Figura 8 podemos obter um ponto $P_{\text{máx}}$ da curva Z^* ($P_{\text{máx}} = Y_0$) e desse ponto extrair o valor de \mathbf{t}_R . Nesse ponto $P_{\text{máx}}$, temos que:

$$\mathbf{w} \cdot \mathbf{t}_R = 1, \quad (37)$$

e assim, $s = 1$ na equação (36). O $P_{\text{máx}}$ é o meio do arco Z^* no eixo real, e então, podemos escrever:

$$Z' - R_\infty = X_0 \equiv \frac{R_R}{2}. \quad (38)$$

Agora, pelos dados da medida e pelo gráfico de Z^* , podemos estimar os valores de X_0 , R_R e \mathbf{t}_R . Também, é claro, podemos obter o valor de \mathbf{q} para encontrarmos a posição do centro do círculo. Da Figura 8 podemos notar que W , r e X_0 são os lados de um triângulo retângulo que contém os ângulos \mathbf{q} e \mathbf{c} . Podemos relacionar esses ângulos pelas equações:

$$\mathbf{c} \equiv \frac{\mathbf{p}}{2} - \mathbf{q} \equiv \frac{\mathbf{p}}{2} \cdot \mathbf{y}_{ZC}, \quad (39)$$

$$\frac{Y_0}{X_0} = \tan\left(\frac{\mathbf{c}}{2}\right) \text{ e} \quad (40)$$

$$X_0 \equiv \frac{(R_0 - R_\infty)}{2} \equiv \frac{R_R}{2}. \quad (41)$$

Para os cálculos dos valores de R_0 e R_∞ podemos fazer uma aproximação através de um ajuste não-linear da curva Z^* (módulo da parte imaginária da impedância Z em função da parte real, variando-se a frequência w) e dos dados das medidas. Usando uma equação para um círculo perfeito com seu centro fora do eixo das abscissas como:

$$y = \sqrt{(Y_0 - W)^2 - (x - a)^2} + W. \quad (42)$$

Podemos extrair os respectivos valores de R_0 e R_∞ resolvendo a equação acima; onde $a = (X_0 + R_\Psi)$ e Y_0 são as coordenadas do ponto $P_{\text{máx}}$. O parâmetro W é a distância entre o eixo X e o centro do arco, o que pode ser visto pela Figura 8.

Sabendo o valor de t_R e dos parâmetros R_0 e R_∞ , podemos calcular o valor da capacitância (C) da amostra pela equação:

$$C = \frac{t_R}{R_R}, \quad \text{somente para } y_{ZC} = 1. \quad (43)$$

Com os valores então calculados de R_0 , R_Ψ , t_R e C , podemos construir um modelo elétrico para a nossa amostra em função da temperatura. Como em nossas análises de espectroscopia de impedância ou analisamos o arco correspondente a altas frequências ou o único arco onde R_Ψ é próximo de zero, e que esse arco toca o eixo X em dois pontos (gerando dois valores de resistência R_0 e R_Ψ) teremos nesse nosso modelo somente um capacitor, ao invés de dois como proposto pela Figura 7(c). A Figura 9, a seguir, representa esse nosso circuito equivalente:

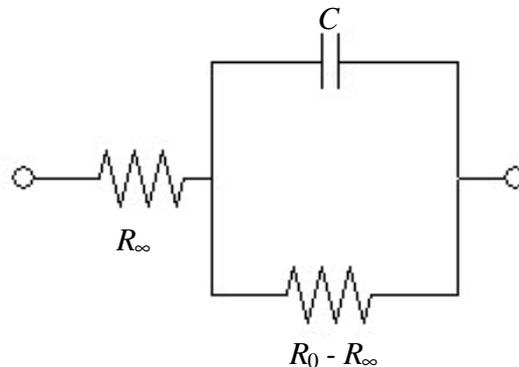


Figura 9 – Circuito elétrico equivalente para nossas amostras considerando somente o primeiro semi-círculo.

Porém, quando $y_{ZC} < 1$, então $X_0 \neq Y_0$ e o tempo de relaxação da amostra apresenta uma dispersão, possivelmente causada pela não-homogeneidade do material. Assim, o centro do semi-círculo encontra-se deslocado para baixo do eixo real, e t_R já não deve mais ser expresso como sendo $R_R \cdot C_R$, e sim como:

$$t_R = (R_R \cdot A_0) \frac{1}{y_{ZC}} \quad (44)$$

onde $A_0 = C$. Esse capacitor A_0 aproxima-se do capacitor real da amostra, já que elementos de resistência estão realmente distribuídos no material. Porém, um capacitor ideal C_R não pode mais ser definido, refletindo a dispersão da resposta a estímulos exteriores, levando a:

$$y_{ZC} = 1 - \frac{2q}{p} \quad (45)$$

Nosso modelo elétrico sofre uma alteração e passa a apresentar um elemento de fase constante (CPE) em paralelo com uma resistência, como mostra a Figura 10 a seguir:

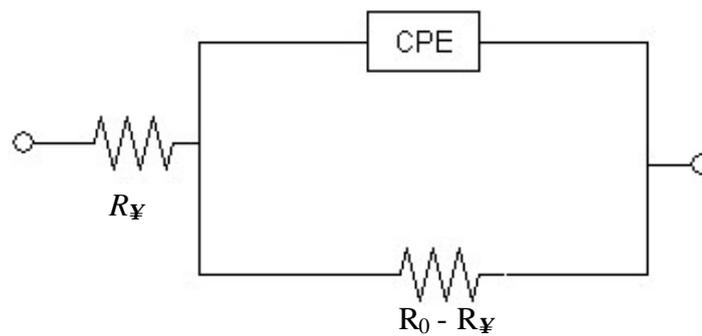


Figura 10 – Circuito elétrico equivalente para nossas amostras para $\Psi_{ZC} < 1$

e a impedância Z_{CPE} será dada por:

$$Z_{ZARC} = \frac{R_R}{1 + B_0(j\omega)^{y_{ZC}}} \quad \text{onde} \quad (46)$$

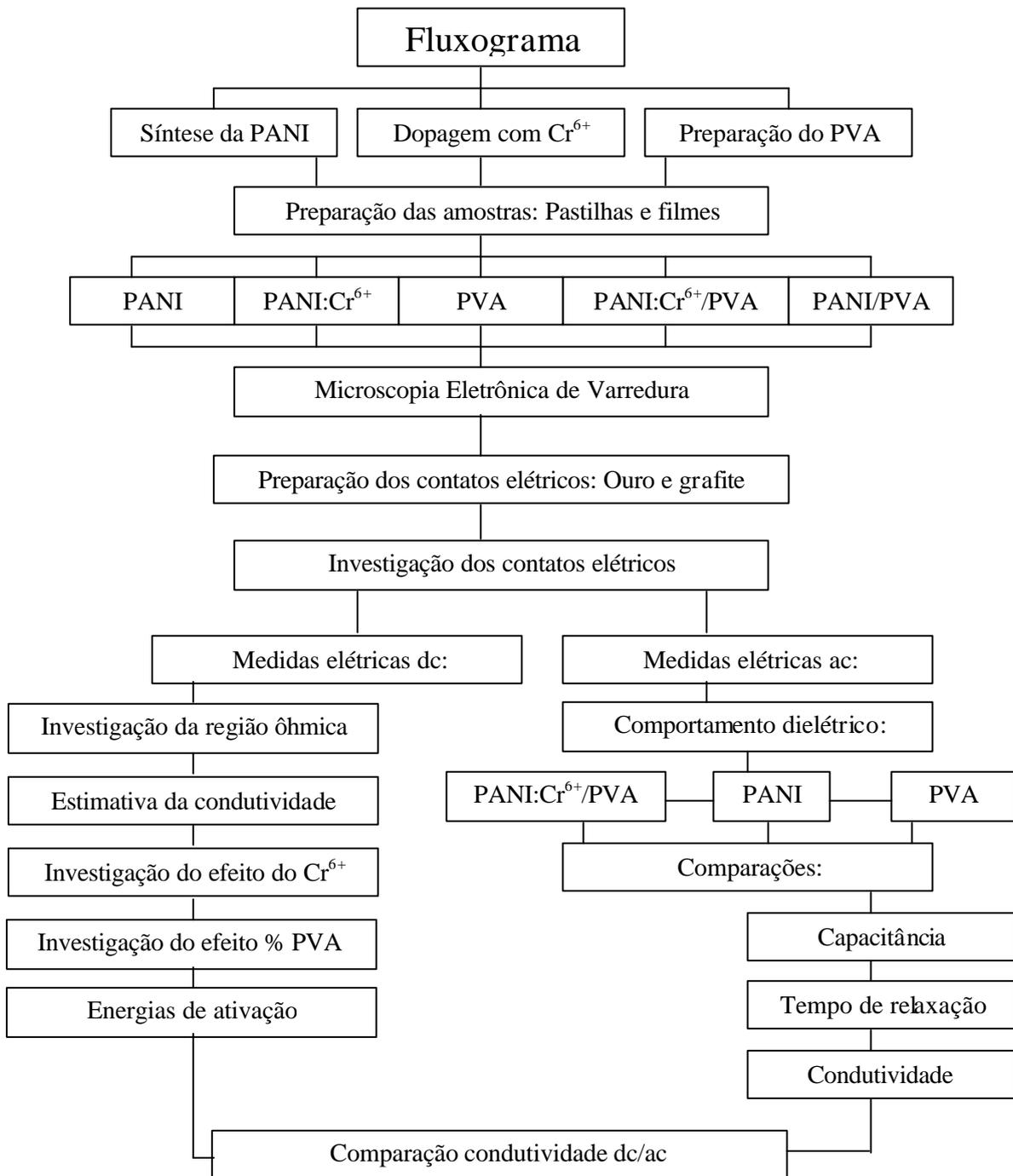
$$B_0 = t_R^{y_{ZC}} = R_R \cdot A_0 .$$

A importância do elemento de fase constante foi enfatizada primeiramente por Fricke²⁹ e posteriormente por Macdonald.¹⁶ Macdonald nos diz que o CPE aparece por causa da presença de inhomogeneidades no sistema eletrodo-material e ele pode ser descrito em termos de uma distribuição de tempos de relaxação.

Capítulo 4 – Materiais e métodos

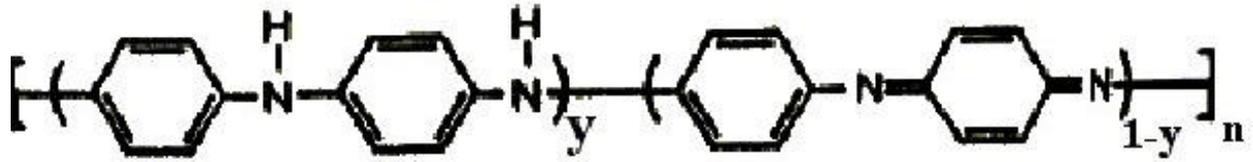
Neste capítulo apresentaremos os procedimentos experimentais utilizados em nosso trabalho, desde a síntese da polianilina até suas medidas elétricas, passando por preparação química, compactação, preparação dos contatos, montagens experimentais *dc* e *ac*. Para um melhor entendimento do método experimental seguido, apresentaremos também um fluxograma com os passos do processo de caracterização das amostras.

4.1 – Fluxograma



4.2 – A polianilina

As polianilinas representam uma classe de polímeros, cuja composição química na forma de base (não dopada) é dada por uma fórmula geral do tipo¹



composta por y e $(1-y)$ unidades repetitivas das espécies reduzidas e oxidadas respectivamente. O valor de y pode variar continuamente entre 1 para o polímero completamente reduzido (contendo somente nitrogênios amina) e zero, no caso do polímero completamente oxidado (contendo somente nitrogênios imina). Os diferentes graus de oxidação da polianilina são designados pelos termos leucoesmeraldina, protoesmeraldina, esmeraldina, nigranilina e pernigranilina quando y for igual a 1; 0,75; 0,5; e 0, respectivamente.

O quadro 1 resume o grau de oxidação da polianilina.

Quadro 1 – Grau de oxidação da polianilina

Y	Descrição
1	Leucoesmeraldina
0,75	Protoesmeraldina
0,5	Esmeraldina
0,25	Nigranilina
0	Pernigranilina

Inúmeras aplicações tecnológicas têm sido desenvolvidas para polímeros condutores, em especial para a polianilina que se apresenta como líder nessa área. Isto se deve às suas propriedades já apresentadas anteriormente, em particular, estabilidade química,^{11,30} facilidade de dopagem, e processabilidade aliadas à sua condutividade elétrica. As principais aplicações de polímeros condutores são nas áreas de baterias recarregáveis,¹⁴ dispositivos eletrônicos, biosensores, diodos emissores de luz, eliminação de carga estática em microeletrônica, proteção contra corrosão, recobrimento de materiais,³² proteção contra corrosão de aço, sensores químicos,^{12,13,33} térmicos e biológicos, blindagem eletro-

magnética, dispositivos eletrônicos moleculares, músculo artificial³⁴ (transdutor para robótica), membranas seletivas para gases,³⁵ células fotovoltaicas, dispositivos de ótica-não-linear, dentre outras.^{15,36,37}

A polianilina forma uma nova classe de polímeros condutores porque pode ser dopada por protonação, isto é, sem que ocorra alteração no número de elétrons (oxidação ou redução) associados à cadeia polimérica. Logo, os nitrogênios imina destas espécies podem estar total ou parcialmente protonados para se obter o polímero na forma de sal (forma dopada).

Um critério importante na seleção de polímeros potencialmente condutores é a facilidade com que o sistema pode ser oxidado ou reduzido. Isto leva à escolha de polímeros com insaturações conjugadas, que possuam baixo potencial de oxidação. Os elétrons de caráter π podem ser facilmente removidos ou adicionados, para formar um íon polimérico, sem a destruição das ligações necessárias para a estabilidade da macromolécula.

Este princípio básico tem sido aplicado com sucesso para um número crescente de polímeros condutores, tais como polifenilenos, polipirróis, politiofenos e polianilinas. O poliacetileno⁶ ainda é o polímero que tem alcançado o maior valor de condutividade, igualando-se a do cobre (10^5 S/cm). No entanto, pela instabilidade térmica e ambiental, insolubilidade e infusibilidade do mesmo, outros polímeros condutores têm sido extensivamente investigados com o objetivo de superar estas dificuldades.

A polianilina é um polímero que pode ser sintetizado na forma de pó utilizando-se um oxidante químico apropriado, ou na forma de filmes finos pela oxidação eletroquímica do monômero sobre eletrodos de diferentes materiais inertes.⁵

A síntese química convencional da polianilina tem a grande vantagem de produzir um polímero de alto peso molecular e de elevada pureza, que pode ser obtido diretamente no estado dopado, em grandes quantidades, na forma de um pó verde.

A obtenção de materiais com alto peso molecular é extremamente desejável em tecnologia de polímeros, pois com isso, várias das propriedades desses materiais podem ser melhoradas. Para polímeros condutores, em particular, a condutividade elétrica e a resistência mecânica aumentam significativamente com o aumento do peso molecular.

Por outro lado, a síntese eletroquímica³⁰ da PANI possui outras vantagens: não necessita de agente oxidante e catalisador; facilidade de caracterização “in situ” por técnicas espectroscópicas; e o polí-

mero é obtido diretamente na forma de filmes finos. No entanto, para o estudo das propriedades físicas e aplicações tecnológicas a síntese química tem sido mais indicada.

A síntese química da polianilina^{5,32,39} pode ser conduzida utilizando-se uma variedade de agentes oxidantes ((NH₄)₂S₂O₈, MnO₂, Cr₂O₄, H₂O₂, K₂Cr₂O₇, KClO₃), e meios ácidos (inorgânicos: HCl, H₂SO₄, H₂PO₄, HClO₄, HPF₆, poliácidos como, poli(vinil sulfônico) – PVS e poli(estireno sulfônico) – PSS e ácidos funcionalizados como, cânforssulfônico – CSA e dodecilbenzeno sulfônico – DBSA) sendo o sistema mais comum o peroxidissulfato de amônio em soluções aquosas de HCl com pH entre 0 e 2. A concentração de monômeros varia de 0,01 M a 2 M. A razão molar de agente oxidante por monômero na síntese varia, em geral, entre 2 a 1. No entanto, pode-se ocorrer uma degradação do polímero, se uma quantidade muito grande de oxidante for usada.

Devido à facilidade e versatilidade dos métodos de síntese da polianilina e seus derivados, esta pode ser preparada para apresentar características específicas dependendo do dopante e/ou das condições de síntese utilizadas.^{40,41} Por exemplo, um polímero de elevada estabilidade térmica pode ser produzido quando sintetizado na presença de ácido fosfórico.⁴²

Foi também desenvolvido para a PANI um método de síntese⁵ que permite a obtenção de polímeros de peso molecular alto e controlável. Este método consiste na adição de um sal inerte ao meio reacional de polimerização que blinda as cargas positivas dos sítios de crescimento da cadeia polimérica facilitando a aproximação e adição do monômero à cadeia em crescimento.

Para o nosso trabalho, o bicromato de potássio (K₂Cr₂O₇) foi utilizado adicionado à PANI. O cromo é um dopante que forma com a polianilina um complexo polímero-metal. Um complexo polímero-metal pode ser definido como sendo um composto contendo um átomo ou íon central polimérico que é ligado com moléculas ou íons metálicos cujo número normalmente excede o número correspondente ao número de oxidação ou valência do átomo ou íon central.³⁸

O sistema PANI:Cr⁶⁺/PVA pode ser considerado um semiconductor pois possui valores de condutividade entre o metal e o isolante. Esse sistema também pode ser chamado de “blenda” da PANI:Cr⁶⁺/PVA, utilizando-se da palavra “blend”, em inglês que significa mistura, combinação. A condutividade da PANI é ativada e aumenta com o aumento da temperatura. Esse comportamento é contrário ao comportamento do metal, que diminui sua condutividade com o aumento da temperatura. A PANI possui uma faixa de energia proibida relativamente pequena (1,5 eV).³⁹ Sua estrutura de bandas não é caracterizada pela presença de uma banda de valência e uma banda de condução e sim pelo Orbital Molecular mais Baixo Desocupado (do inglês LUMO) e Orbital Molecular mais Alto Ocupado

(do inglês HOMO). A diferença entre o HOMO e o LUMO fornece uma aproximação para o valor dessa faixa de energia proibida.³⁹

4.3 - Síntese e dopagem com Cr⁶⁺

Nossa polianilina foi sintetizada quimicamente utilizando a oxidação da anilina em meio ácido no sistema HCl/K₂Cr₂O₇. Neste caso, sob agitação constante, a anilina produz um precipitado negro de polianilina que, depois de dopada, filtrada e secada torna-se de cor esverdeada (sal de esmeraldina).

O primeiro passo foi a destilação da anilina (Aminobenzeno - Casa da Química Ind. Com. Ltda. - Nuclear), que se iniciou a 170 °C à pressão reduzida. Em seguida, preparou-se uma solução de ácido clorídrico (Cetus Ind. Com. Prod. Químicos Ltda. - Ecibra) a 1 M e acrescentou-se a anilina destilada a essa solução de forma a obter-se uma solução resultante com concentração 0,3 M relativamente ao monômero e um volume total de 0,5 L. Uma solução aquosa de persulfato de amônio 3 M (0,080 L – Merck S.A. Ind. Químicas), (NH₄)₂S₂O₈, foi adicionado lentamente ao sistema sob agitação constante. A temperatura do sistema reacional foi mantida a 0 °C por 24h. Após a reação, o polímero obtido foi lavado exaustivamente com água destilada para extração do monômero e iniciador residuais e em seguida com HCl 1 M para a obtenção da polianilina (PANI) na forma dopada (esmeraldina).^{43,44} Após secagem sob vácuo por 48 horas o rendimento do processo de polimerização foi determinado como sendo igual a 86,7%.

A dopagem do polímero com Cr⁺⁶ foi efetuada após contato de 1,0 g de PANI com K₂Cr₂O₇ (Merck S.A. Ind. Químicas) 2,0x10⁻⁴ M e pH 4,5 por 24 horas à temperatura ambiente (25 °C). A quantidade de Cr⁺⁶ absorvido no polímero PANI determinada por espectroscopia de absorção atômica (GBHC model 932) foi igual a 2,1% (m/m) ou, 21 mg de Cr⁺⁶/g PANI.

A obtenção da “blenda” poli(álcool vinílico)/poli(anilina) (PVA/PANI) foi obtida após dissolução de poli(álcool vinílico) (M_v = 72.000 – Merck S.A. Ind. Químicas) em água destilada à temperatura ambiente (25 °C). Após adição de PANI:Cr⁺⁶, de forma a obter-se um sistema de composições PVA/PANI:Cr⁺⁶ equivalente a 1:5 e 1:2. Após agitação das misturas por 1 h, filmes foram obtidos pela técnica de evaporação do solvente (“casting out”) em moldes de Teflon[®] os quais foram cortados em amostras circulares de 2,04 mm de espessura e 5,87 mm de diâmetro (em média).

Para a obtenção de pastilhas, 0,2 g de PANI:Cr⁺⁶ foi prensado a 900 MPa produzindo amostras de 7,4 mm de diâmetro e 3,1 mm de espessura (em média).

Foram preparadas amostras de PVA puro, apenas dissolvendo o PVA em água destilada, aquecendo e secando a temperatura ambiente para a formação de um filme fino, que foi cortado em amostras circulares de 0,23 mm de espessura e 5,27 mm de diâmetro (em média).

Outras amostras foram preparadas: PANI – a polianilina foi sintetizada sem a presença do bicromato de potássio. O pó foi prensado a 900 MPa produzindo amostras de 7,96 mm de diâmetro e 3,71 mm de espessura (em média). PANI/PVA – a polianilina, sem a presença de bicromato de potássio, foi dispersa em PVA dissolvido em água destilada que, depois de secada a temperatura ambiente, foi cortada em amostras circulares de 0,53 mm de espessura e 5,92 mm de diâmetro (em média). PANI:Cr⁶⁺/PVA 20% (m/m) – a polianilina com cromo foi dispersa em PVA na proporção de 1 parte de PVA para 5 partes de PANI. Essas amostras foram cortadas no formato circular de 0,51 mm de espessura e 5,73 mm de diâmetro (em média).

4.4 – Caracterização físico-química

4.4.1 – MEV

Uma microscopia eletrônica de varredura (Phillips XL30) no Laboratório de Biologia Molecular – IPEN – USP, foi realizada nas amostras de polianilina, às quais sofreram um tratamento térmico para avaliar a microestrutura da “blenda”. O objetivo de realizar a microscopia eletrônica em nossas amostras é observar o que se passa com as partículas de PANI quando são aquecidas até o ponto de transição vítrea do PVA, e assim, tentar relacionar a estrutura física com os mecanismos de condutividade das amostras.

4.4.2 – Caracterização elétrica

Inicialmente, o objetivo principal deste trabalho era estudar os efeitos não-lineares observados em amostras de PANI-I₂/PVA.⁴⁵ Após a instalação da placa de aquisição de dados (DAQ) modelo PCI-6035E, com resolução de até 200 kHz, fabricada pela National Instruments, observamos frequências da ordem de 100 kHz. Estes valores poderiam ser ainda maiores pois a resolução desta placa DAQ não nos dá resultados confiáveis nesta faixa de frequência. Tentamos trabalhar com outros dopantes e outra matriz [Fe, Cr, poli(4-vinil piridina)] para abaixar estes valores de frequência, mas sem muito

êxito. Optamos, então, por estudar as curvas I x V características na região linear com as amostras de PANI:Cr⁶⁺/PVA.

Ao realizar as medidas elétricas em corrente contínua (dc), observamos uma não reprodutibilidade das amostras, já descrita por Mzenda,⁷ provavelmente devido à polarizações moleculares. Esta não reprodutibilidade também indicava uma alta capacitância da amostra. Isto nos motivou a fazer medidas em corrente alternada (ac) para melhor compreender o comportamento dielétrico do sistema.

As medidas elétricas dc foram realizadas utilizando-se dois contatos, um na parte superior da amostra e outro na parte inferior. Para o contato elétrico, Mzenda⁸ indica um adesivo de grafite, porém, não esclarece o modo de preparação desse adesivo. Sendo assim, preparamos em nossos laboratórios um adesivo de PVA e grafite em pó: dissolveu-se o PVA em água destilada. Aqueceu-se a solução para a completa dissolução do PVA. Logo em seguida, acrescentou-se o pó de grafite sob constante agitação. Assim, pintamos ambos os lados de algumas amostras com esta cola de grafite.

Com base nos experimentos de Laranjeira⁴⁶ e Bianchi,⁴⁷ também preparamos, em algumas outras amostras, um contato elétrico por metalização em ambos os lados com uma fina camada de ouro de alguns microns de espessura.

O quadro 2 descreve as amostras utilizadas e seus respectivos contatos elétricos.

Quadro 2 – Descrição, forma e contato das amostras utilizadas

<i>Abreviatura</i>	<i>Forma</i>	<i>Contato</i>
PANI	Pastilha	ouro
PVA	Filme	ouro
PANI:Cr ⁶⁺ /PVA	Filme	ouro
PANI:Cr ⁶⁺ /PVA	Filme	grafite
PANI/PVA	Filme	grafite
PANI:Cr ⁶⁺ /PVA (20%)	Filme	ouro
PANI:Cr ⁶⁺	Pastilha	ouro
PANI:Cr ⁶⁺	Pastilha	grafite

As amostras foram acondicionadas em uma câmara criogênica Heli-Tran[®] da APD Cryogenics e a temperatura foi abaixada utilizando-se hélio líquido controlada por um controlador de temperatura digital modelo 9650 da Scientific Instruments Inc. Foi feito um vácuo melhor do que 10^{-4} Torr. nesta câmara criogênica. Todas as medidas foram feitas sem a presença de luz.

4.4.2.1 - Medidas dc

Nas medidas dc, foi utilizado a unidade de fonte medição da Keithley modelo 237 (K-237). Através de um software e de uma placa de comunicação de dados ambos da Hewlett Packard - HPVVE[®] e HPIB[®] - o equipamento foi configurado como fonte de tensão, na faixa de 0 a 10 V. O pólo Hi (positivo) foi colocado em contato com a parte de cima da amostra e o pólo Lo (negativo) foi colocado em contato com a parte de baixo da amostra.

4.4.2.2 - Montagem experimental das medidas dc

A Figura 11 ilustra a montagem experimental usada neste trabalho para as medidas elétricas dc utilizando a unidade de fonte medição da Keithley.

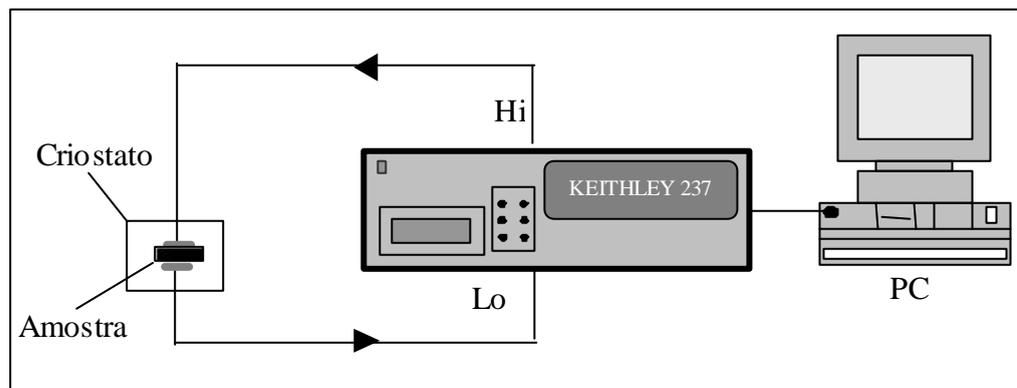


Figura 11 – Montagem experimental das medidas elétricas dc.

4.4.2.3 - Medidas ac

Inicialmente, tentou-se realizar as medidas ac utilizando um arranjo experimental não específico, composto de um gerador de função da TekTronix, modelo CFG250, na faixa de frequência de 1 Hz a 20 kHz e amplitude na faixa de 1 a 2 V. Como instrumento de medição foram utilizados um software

– LabVIEW[®] – e uma placa de aquisição de dados – placa DAQ, modelo PCI-6035E, com resolução de 200 kHz, ambos produzidos pela National Instruments.

4.4.2.4 - Montagem experimental das medidas ac

A Figura 12 ilustra a montagem experimental para as medidas elétricas ac utilizando o gerador de função CFG250.

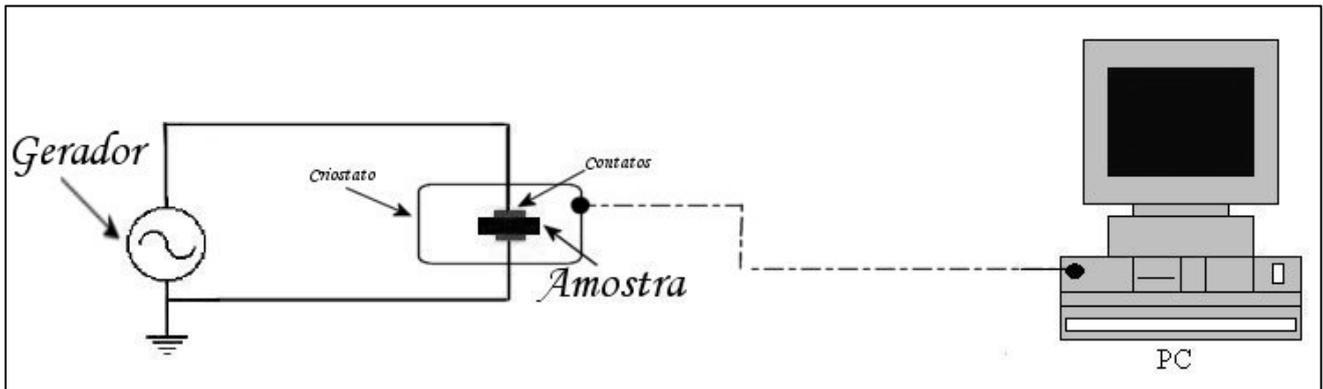


Figura 12 – Montagem experimental das medidas elétricas ac.

Com esse arranjo experimental não conseguimos uma resolução adequada para as medidas de nossas amostras porque a impedância e a capacitância do próprio arranjo estava na mesma ordem de grandeza das amostras. Porém, o tempo despendido na montagem desse arranjo nos foi de grande ajuda na compreensão dos fundamentos da técnica de análise dielétrica. Assim, tivemos que realizar as medidas elétricas ac no Laboratório de Ressonância Magnética da Universidade Federal de Minas Gerais, com o apoio e orientação do professor Geraldo Mathias Ribeiro. Utilizando o equipamento HP-4192A da Hewlett Packard foram feitas medidas em algumas temperaturas abaixo da temperatura ambiente, fazendo variar a frequência do sinal aplicado na faixa de 10 Hz a 1 Mhz.

Nessas medidas, supusemos que nossas amostras comportavam-se como um capacitor em paralelo com um resistor e utilizamos medidas de impedância para produzir os gráficos do tipo Cole-Cole. Calculando-se o valor dessa resistência e dessa capacitância pode-se obter o valor da reatância capacitiva complexa para cada temperatura medida. Nesses gráficos, o eixo das abscissas é a parte real da impedância e o eixo das ordenadas é a parte imaginária da impedância.⁴⁷ A impedância medida é a impedância equivalente do circuito da Figura 9 e, então, teremos a impedância equivalente:

$$Z_{eq} = \frac{R_0 \cdot \frac{1}{j\omega \cdot C}}{R_0 + \frac{1}{j\omega \cdot C}} + R_\infty \quad (47)$$

Logo, a parte real e a parte imaginária da impedância equivalente do circuito elétrico acima serão:

$$\text{Re}(Z) = R = \frac{R_{eq}}{\left(1 + \omega^2 \cdot R_{eq}^2 \cdot C_{eq}^2\right)} \quad (48)$$

$$\text{Im}(Z) = X_C = -\frac{1}{2\pi \cdot f \cdot C} = \frac{R^2 \cdot \omega \cdot C_{eq}}{\left(1 + \omega^2 \cdot R \cdot C_{eq}^2\right)}. \quad (49)$$

Com os valores de $\text{Re}(Z)$ e $\text{Im}(Z)$, o software feito em linguagem LabView[®] constrói o gráfico de Z^* na forma da Figura 8. Com expressões tais como 37, 43, 44 e 45 podemos caracterizar as nossas amostras.

A Figura 13 ilustra a montagem experimental usada na UFMG, em Belo Horizonte, com o auxílio do professor Rero e do aluno de mestrado Leandro, para as medidas elétricas ac.

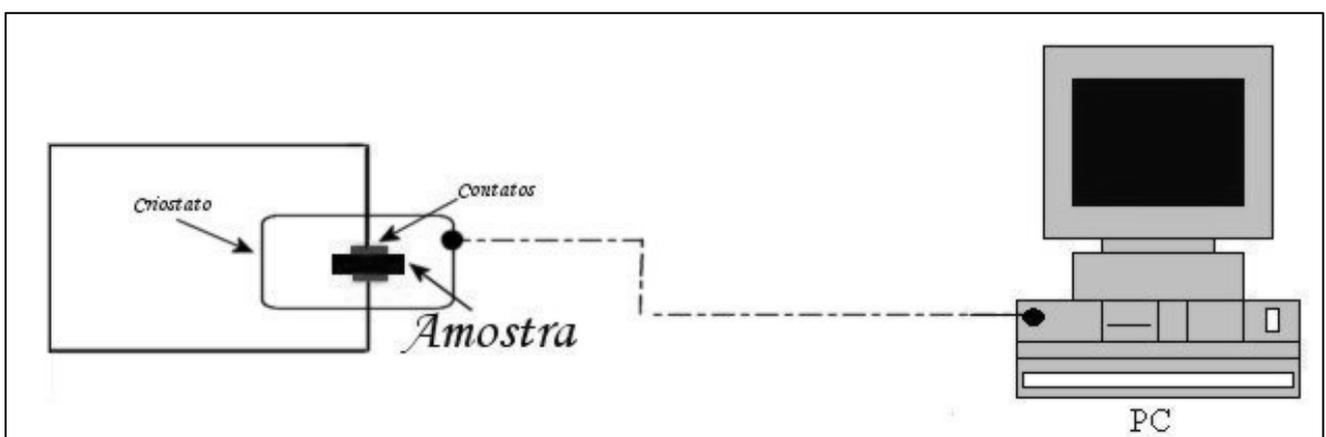


Figura 13 – Montagem experimental das medidas elétricas ac, na UFMG.

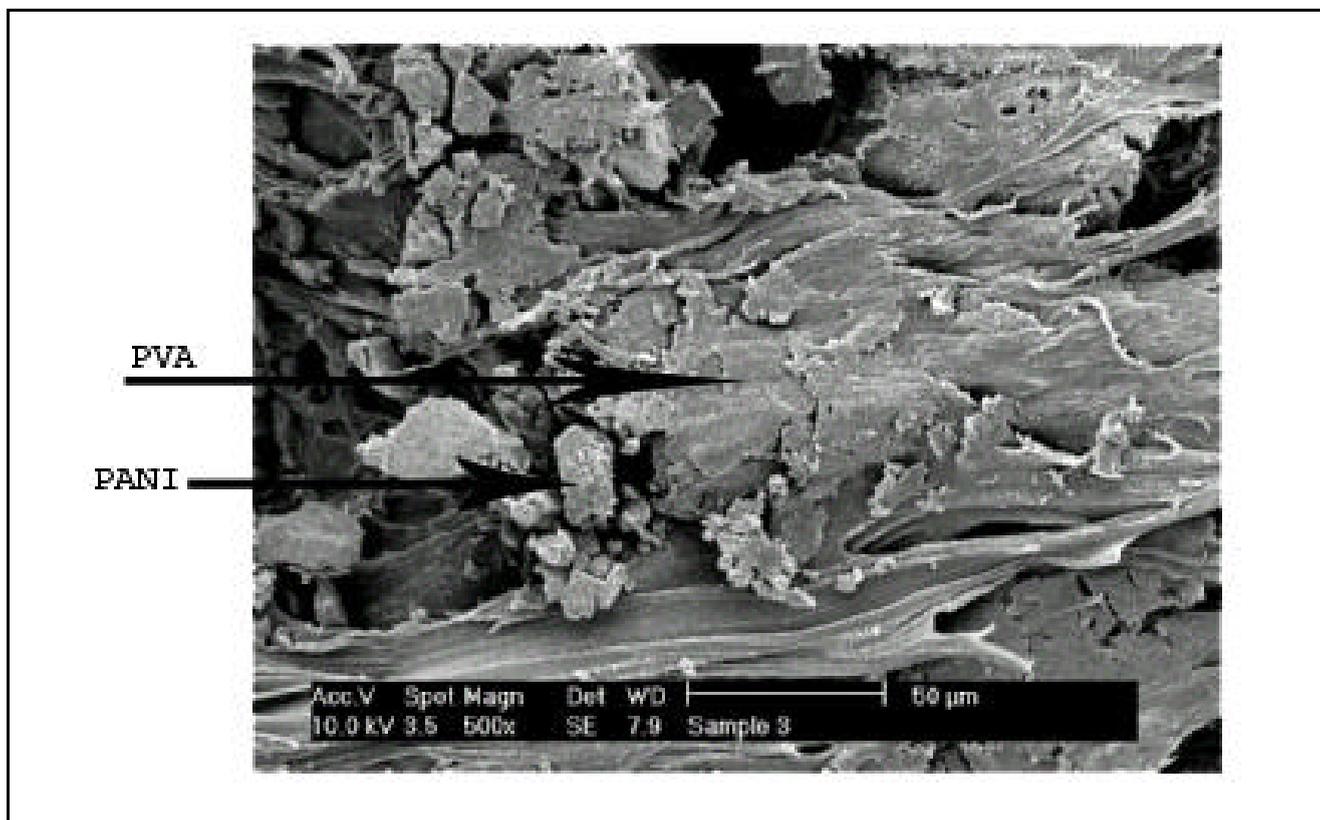
Capítulo 5 – Resultados e discussão

Neste capítulo, vamos apresentar em primeiro lugar os resultados da caracterização microestrutural da polianilina. Em seguida, vamos apresentar os resultados das medidas elétricas através de curvas que dão o valor da corrente elétrica em função da tensão aplicada. Dessas curvas obtivemos os valores da condutividade para as diversas amostras com diferentes composições. Em seguida, tratamos do efeito, na condutividade, do contato elétrico entre os eletrodos e o polímero. Esses resultados indicam que o ouro depositado a vácuo no polímero apresenta menor barreira de potencial na interface. Os resultados obtidos para a condutividade são apresentados em função da temperatura e, através da aplicação dos modelos estudados no capítulo anterior, são extraídos parâmetros de transporte eletrônicos das amostras e, então, os resultados são discutidos. No final desse capítulo tratamos das medidas ac e estimamos os parâmetros relevantes das amostras associadas e os discutimos.

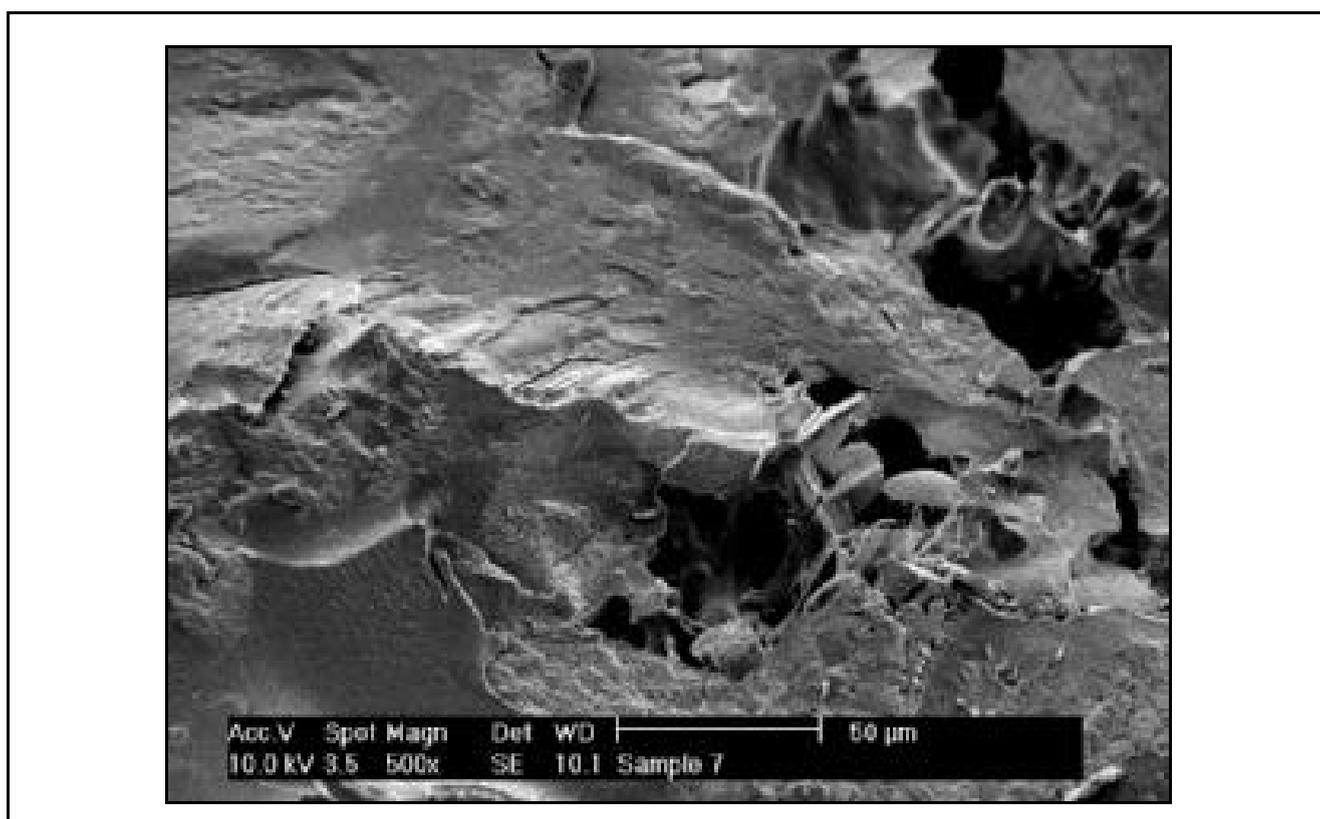
5.1 – Caracterização microestrutural do material obtido

A Figura 14(a) e 14(b) apresentam a morfologia da PANI:Cr⁶⁺/PVA antes e depois do tratamento térmico. A amostra de PANI:Cr⁶⁺/PVA foi aquecida em estufa até 80 °C por 24 horas e resfriada lentamente. A polianilina é um polímero considerado infusível. Sendo assim, mesmo sob agitação constante no preparo da “blenda” pode-se ainda obter amostras sem uma homogeneidade constante ao longo do material pois as partículas de PANI podem ficar dispersas de forma irregular. Ao se aquecer a “blenda” a temperaturas próximas ao ponto de transição vítrea do PVA, este se funde e as partículas de PANI passam a ficar dispostas mais homogeneamente ao longo do material. A morfologia das amostras com o tratamento térmico indica essa maior compactação estrutural com menor fase de segregação quando comparadas às amostras sem o tratamento térmico. Essa estrutura mais compacta das amostras depois do tratamento térmico pode ser devido a PANI ter se aderido mais facilmente no PVA fundente.

Na Figura 14(a), pode-se ver que as partículas de PANI não formam com o PVA uma única estrutura, ou seja, a PANI está dispersa no PVA. Já na Figura 14(b) pode-se ver que as partículas de PANI estão aderidas ao PVA, formando uma estrutura mais compactada.



(a)



(b)

Figura 14 – MEV de uma fratura de PANI:Cr⁶⁺/PVA. (a) Antes do tratamento térmico; (b) Depois do tratamento térmico.

5.2 – Medidas dc

5.2.1 – Contatos elétricos

Em nossas primeiras medidas elétricas, utilizando amostras dopadas de PANI com e sem PVA foram utilizados contatos de tintura de prata. Após a realização de algumas medidas, observamos que o solvente da tintura de prata estava reagindo quimicamente com a amostra, formando uma camada oxidada sobre a amostra, prejudicando os resultados.

Com base no trabalho de Mzenda,⁸ desenvolvemos um contato utilizando grafite em pó disperso em PVA. Pincelando ambos os lados de nossas amostras, obtivemos bons resultados da condutividade da polianilina.

Utilizando-se dos trabalhos de Laranjeira⁴⁶ e Bianchi,⁴⁷ preparamos também contatos de ouro. Podemos comparar o desempenho de ambos contatos através da Figura 15 e da Figura 16, a seguir.

A Figura 15 representa a curva de densidade de corrente elétrica (J) em função do campo elétrico (E) das amostras de PANI:Cr⁶⁺ com contato de ouro e de grafite, à temperatura ambiente. Podemos observar através desta figura que as duas curvas apresentaram valores de densidade de corrente elétrica bem próximos uma da outra. Nota-se que a amostra com contato de grafite apresentou uma curva mais linear que aquela com contato de ouro, principalmente para campos elétricos menores que 3,5 Vcm⁻¹ onde o contato de ouro apresentou uma ligeira não-linearidade, talvez por causa de barreiras do tipo Schottky metal-semicondutor, provavelmente devido a alguma falha durante o processamento do contato.

A Figura 16 representa as curvas da condutividade em função da temperatura das amostras PANI:Cr⁶⁺/PVA. Podemos notar através deste gráfico que a dependência da condutividade com a temperatura para ambos os contatos elétricos não teve uma grande alteração em seu comportamento. Por isso, dá-nos a parecer que ambos os contatos são adequados para essas amostras. Entretanto, para temperaturas acima de 220 K, notou-se que a condutividade para o contato de ouro é maior do que aquela para o contato de grafite, indicando que o ouro é uma melhor opção para essa faixa de temperatura.

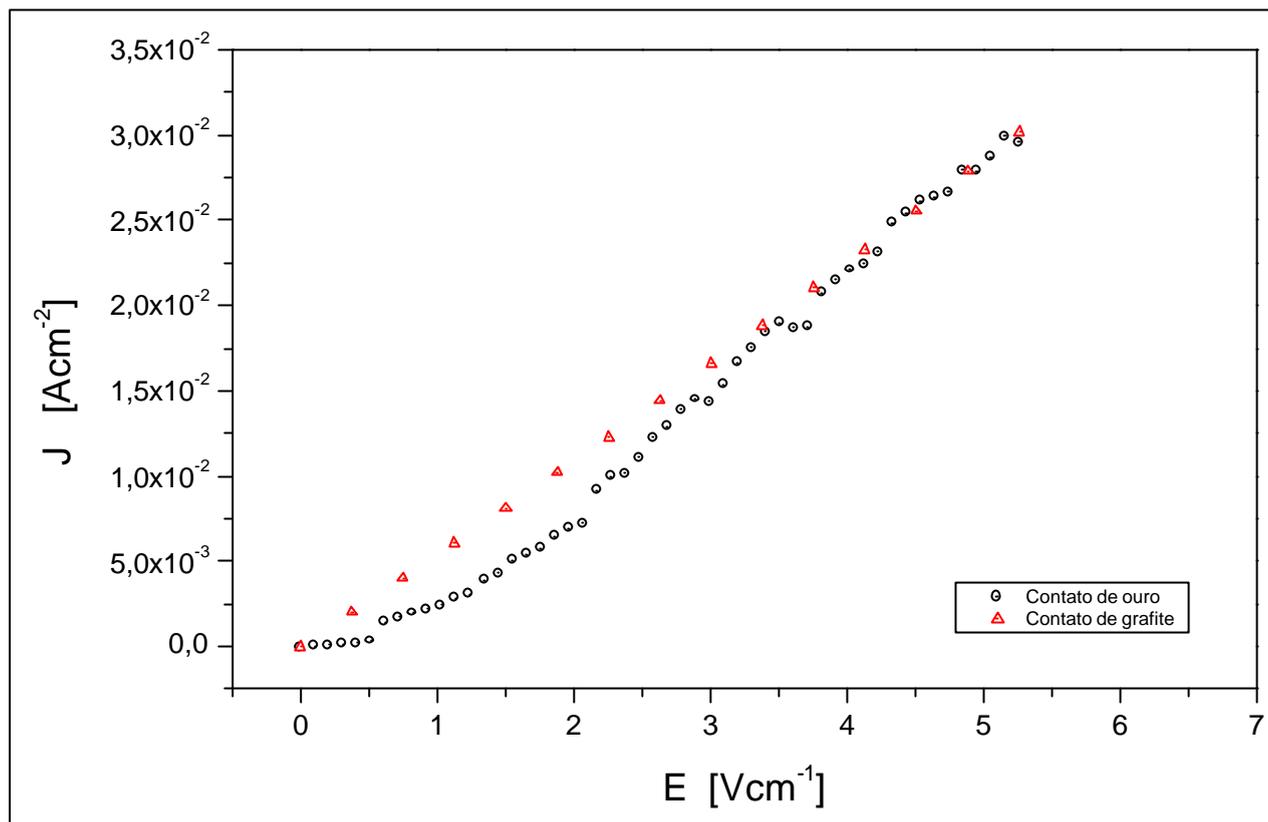


Figura 15 – Curvas $J(E)$ das amostras de PANI:Cr⁶⁺, à temperatura ambiente, para comparação dos contatos de ouro e de grafite.

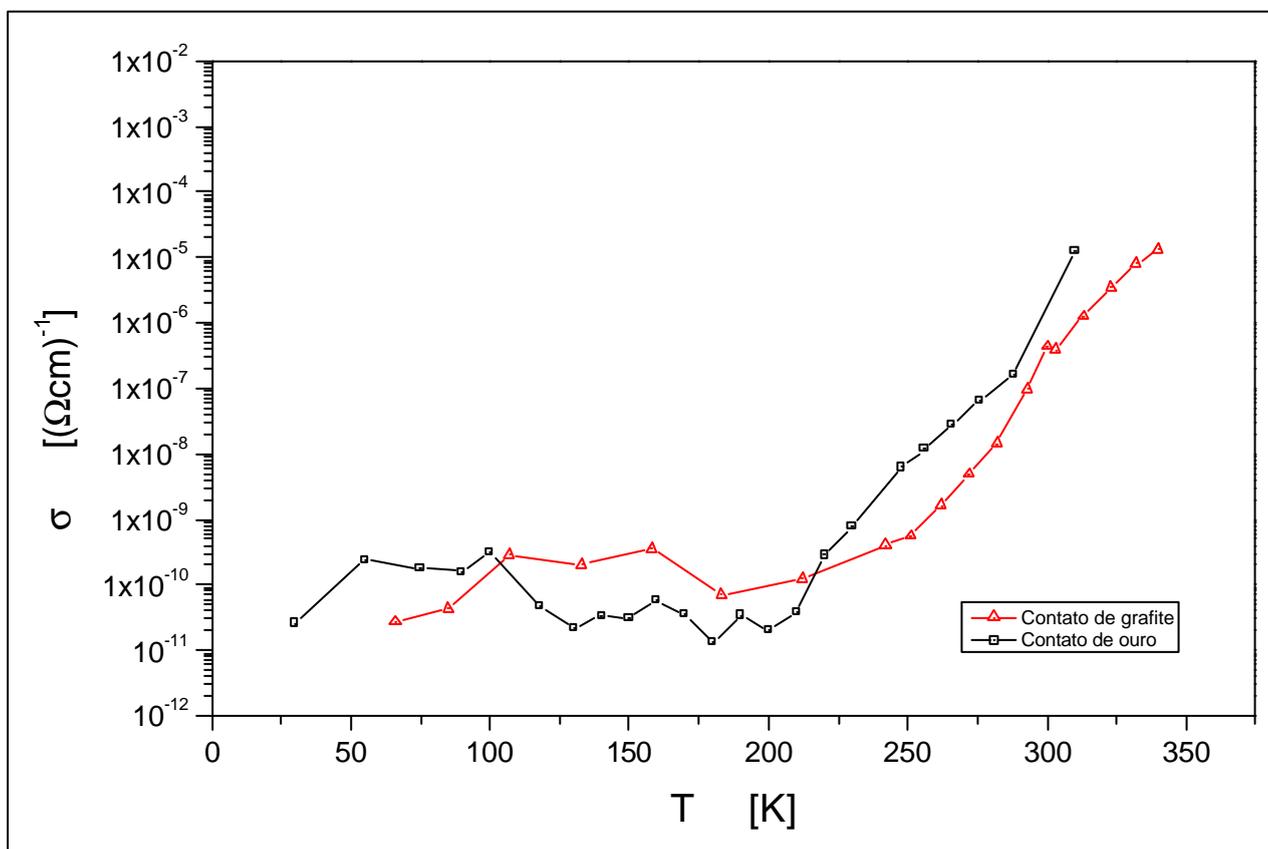


Figura 16 – Curvas $\sigma(T)$ das amostras de PANI:Cr⁶⁺/PVA com contatos de ouro e grafite.

5.2.2 – Curvas $J(E)$

A Figura 17 mostra as curvas de densidade de corrente (em Acm^{-2}) em função do campo elétrico (em Vcm^{-1}) das amostras de PANI. Um sinal dc variando de 0 a 10 V foi aplicado às amostras e a temperatura foi variada de 32 K a 300 K. As medidas foram realizadas variando a temperatura de 2 em 2 K, porém, para uma melhor visualização por causa do fundo de escala, as curvas referentes à temperaturas de 32 a 86 K foram colocadas em “inset”. Além disso, algumas temperaturas foram omitidas pelo mesmo motivo. Podemos observar que, dentro da resolução de nosso arranjo experimental, as amostras de PANI apresentaram certa condutividade mesmo nas medidas em temperaturas mais baixas. Também pode ser notado que as amostras apresentaram um comportamento ôhmico em toda a faixa de temperatura medida.

Amostras de PANI:Cr⁶⁺ também apresentaram o mesmo comportamento elétrico das amostras de PANI. Com a adição do cromo, a condutividade nas amostras de PANI:Cr⁶⁺ dobrou de valor em comparação com as amostras de PANI, à temperatura ambiente, como pode ser visto pela Tabela 1 no próximo tópico (5.2.3).

À temperatura ambiente, as amostras de PANI:Cr⁶⁺/PVA apresentaram uma condutividade duas ordens de grandeza menor do que as amostras de PANI e três ordens de grandeza menor do que a de PANI:Cr⁶⁺, todas com contatos de ouro. Esse fato será discutido mais adiante quando forem apresentados os gráficos $\sigma(T)$ para amostras de PANI:Cr⁶⁺/PVA e PANI/PVA na observação dos efeitos do cromo na “blenda”.

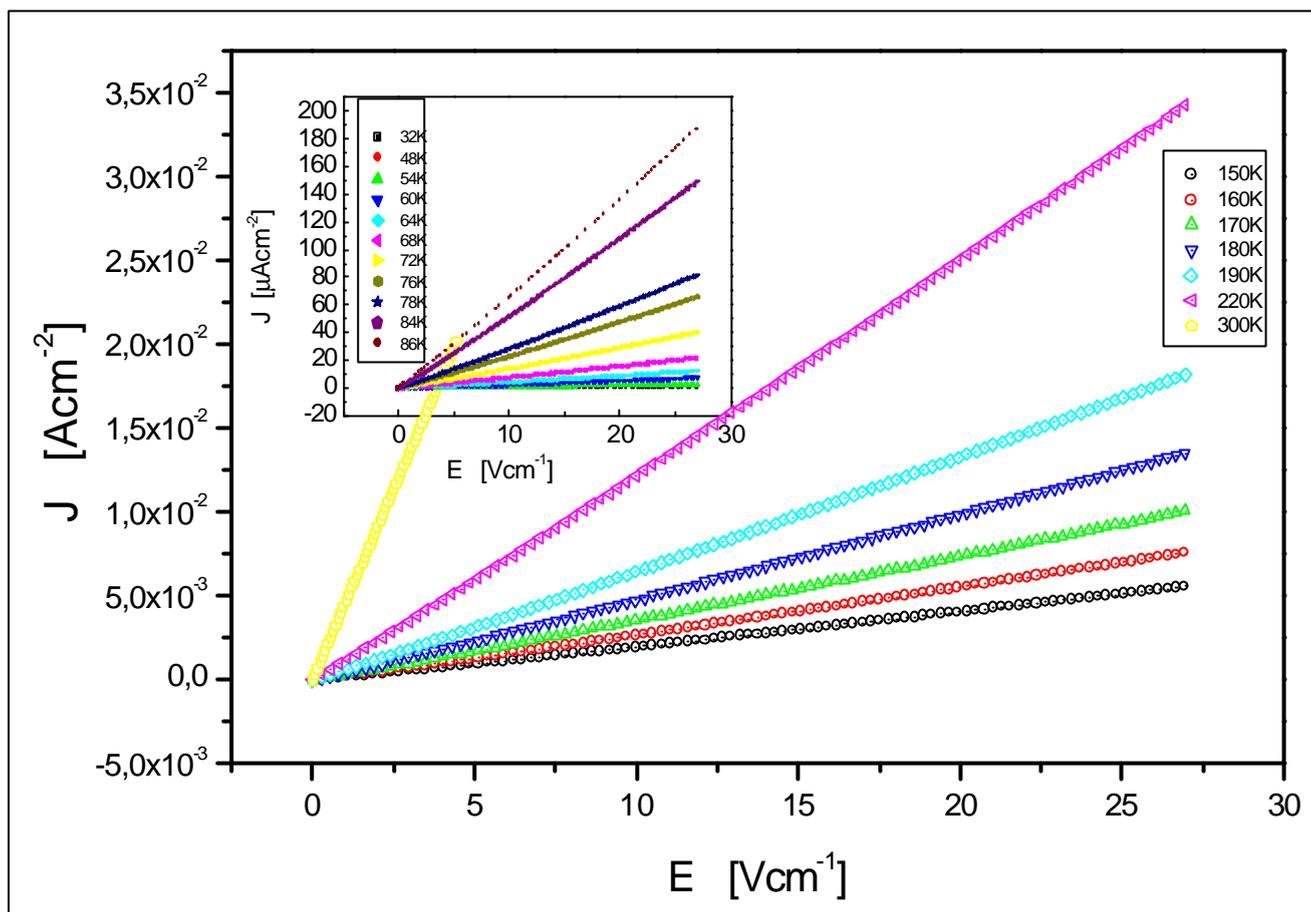


Figura 17 – Curvas $J(E)$ da amostra PANI, medidas a várias temperaturas.

5.2.3 – Condutividade das amostras

Através das curvas de densidade de corrente elétrica em função do campo elétrico aplicado para várias temperaturas, foram estimados valores de condutividade elétrica que serão apresentados na tabela a seguir e no tópico seguinte (5.2.4).

A Tabela 1 mostra, em ordem decrescente, os valores de condutividade estimados à temperatura ambiente para várias amostras estudadas. Podemos observar que a condutividade para as amostras de PVA puro foi 10^4 vezes menor do que das amostras de PANI e 10^5 vezes menor do que das amostras de PANI:Cr⁶⁺. Essa baixa condutividade elétrica do PVA é um indicativo de seu comportamento dielétrico, como já se esperava. A polianilina dopada com cromo apresentou a maior condutividade elétrica e o PVA o menor valor de condutividade. A “blenda” PANI/PVA apresentou valores intermediários de condutividade.

Tabela 1 – Condutividade das amostras à temperatura ambiente

Amostras	Condutividade (Ωcm) ⁻¹ (temperatura ambiente)
PANI:Cr ⁶⁺ – contato de grafite	$(9,67\pm 0,17) \times 10^{-3}$
PANI:Cr ⁶⁺ – contato de ouro	$(6,78\pm 0,07) \times 10^{-3}$
PANI – contato de ouro	$(4,52\pm 0,001) \times 10^{-3}$
PANI:Cr ⁶⁺ /PVA - 50% – contato de ouro	$(4,679\pm 0,024) \times 10^{-5}$
PANI/PVA – contato de grafite	$(7,165\pm 0,084) \times 10^{-6}$
PANI:Cr ⁶⁺ /PVA - 20% – contato de ouro	$(1,339\pm 0,005) \times 10^{-6}$
PANI:Cr ⁶⁺ /PVA - 50% – contato de grafite	$(4,286\pm 0,008) \times 10^{-7}$
PVA – contato de ouro	$(8,956\pm 0,043) \times 10^{-8}$

5.2.4 – Curvas de condutividade

Através das curvas de condutividade em função da temperatura, investigamos os casos nos quais a condutividade é termicamente ativada e obtivemos as energias de ativação dos processos de condução, como mostraremos adiante.

A Figura 18 mostra a dependência da condutividade com a temperatura para amostras de PANI e PANI:Cr⁶⁺. Podemos observar que a condutividade aumenta com a temperatura em ambas as amostras.

Nota-se que a adição do cromo nas amostras de PANI aumentou a condutividade das amostras tanto em baixas temperaturas quanto para temperaturas próximas de 300 K. Para temperaturas acima de 150 K, a polianilina pura apresentou uma tendência de crescimento acentuado nos valores de condutividade, aproximando-se da amostra de PANI:Cr⁶⁺. Esse comportamento pode ser indicativo de uma mudança no regime de condução elétrica. Segundo Shklovskii,¹⁰ essa faixa de temperatura (150 – 300 K) corresponderia à região C da Figura 6 e esse aumento da condutividade deva ser causado pelo aumento da concentração de elétrons livres que receberam energia térmica suficiente para vencer a barreira de potencial das armadilhas.

A Figura 19 mostra a dependência da condutividade com a temperatura das amostras de polianilina dopada com cromo em matriz de PVA (PANI:Cr⁶⁺/PVA) e polianilina pura em matriz de PVA (PANI/PVA), ambas com contato de grafite.

Nota-se que em temperaturas menores do que 100 K, as amostras apresentaram valores de condutividade bem próximos e quase constantes. Para temperaturas entre 100 e 300 K, as amostras de PANI/PVA apresentaram um aumento linear da condutividade enquanto que as amostras de PANI:Cr⁶⁺/PVA apresentaram uma condutividade sem alterações significativas. Observa-se que, nessa faixa de temperatura, o cromo teve um efeito redutor na condutividade. Porém, as amostras de PANI:Cr⁶⁺/PVA apresentaram um aumento abrupto da condutividade em torno da temperatura ambiente, indicando uma alteração no regime de condução.

Esse comportamento pode ser entendido com o seguinte raciocínio: o cromo deve criar armadilhas profundas que exigem altas energias de ativação para haver uma condutividade. Assim, os elétrons precisam ganhar muita energia térmica (comparada com as amostras de PANI pura) para conseguir se libertar dessas armadilhas. Essa energia térmica só é conseguida com temperaturas próximas a 300 K.

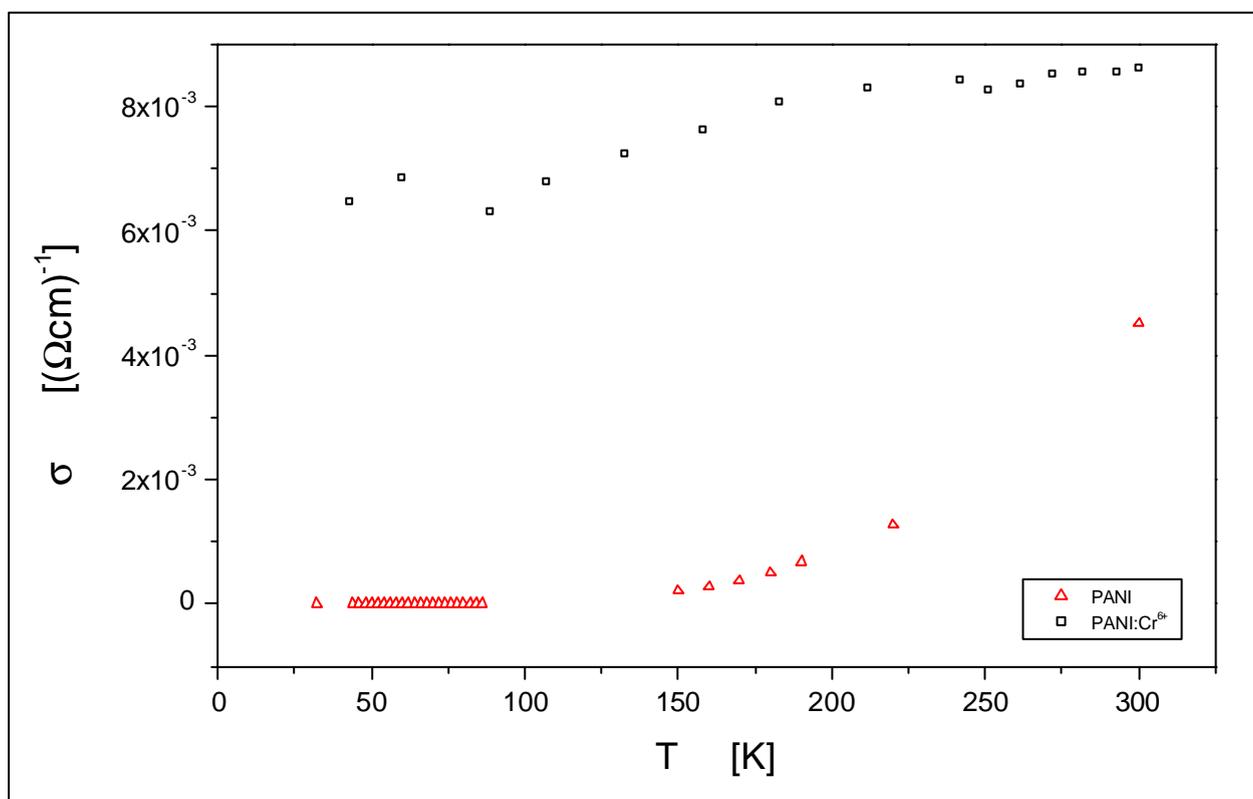


Figura 18 – Curvas $\sigma(T)$ das amostras de PANI e PANI:Cr⁶⁺, para comparação do efeito do cromo.

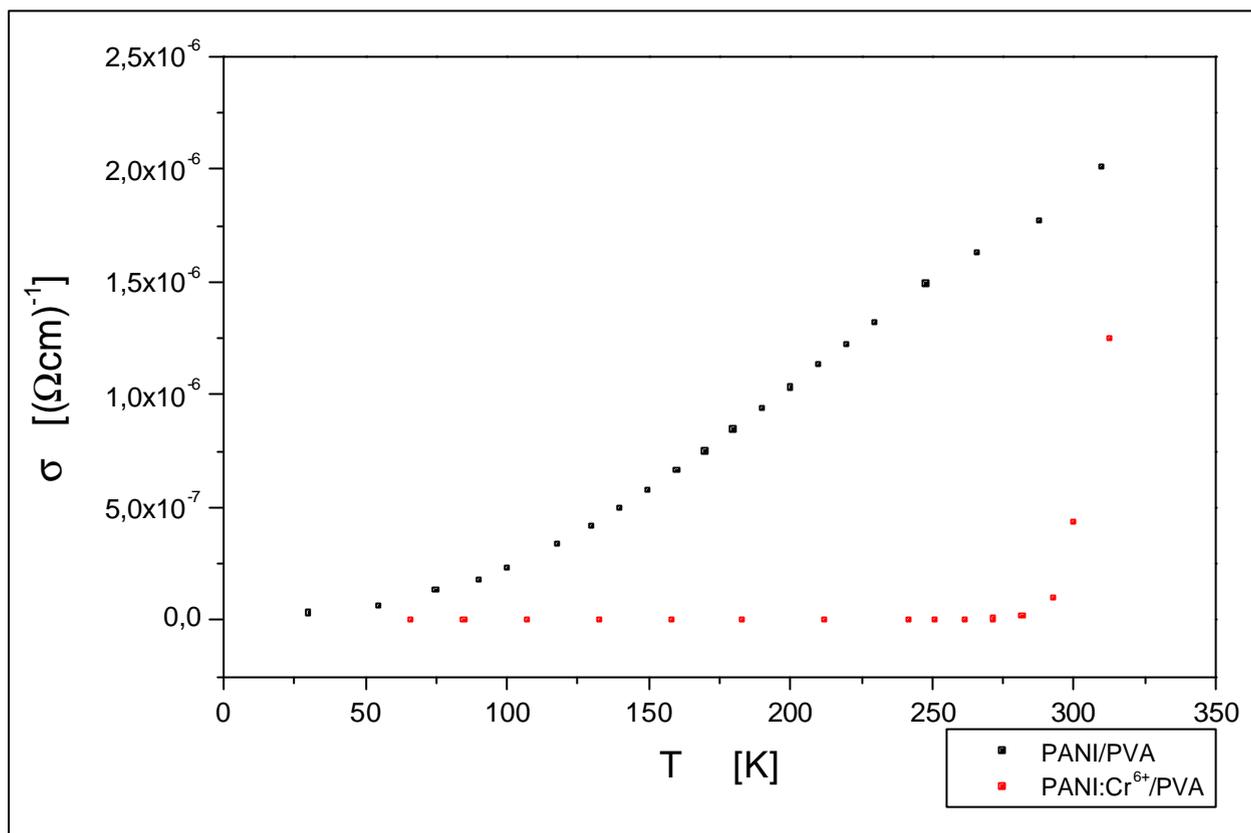


Figura 19 – Curvas $\sigma(T)$ das amostras PANI:Cr⁶⁺/PVA e PANI/PVA.

A partir dos gráficos da condutividade em escala logarítmica em função do recíproco da temperatura, chamado de gráfico de Arrhenius, estimamos o valor da energia de ativação das diversas amostras disponíveis, usando o modelo $S = S_0 e^{-\frac{e}{kT}}$ onde ϵ é a energia de ativação. A Figura 20 apresenta o gráfico de Arrhenius para a amostra de PANI:Cr⁶⁺/PVA. Vê-se um comportamento linear da condutividade a temperaturas mais altas de onde se estimou o valor da energia de ativação.

A Tabela 2 mostra, em ordem decrescente, os valores estimados da energia de ativação e a temperatura de início de condução das diversas amostras estudadas.

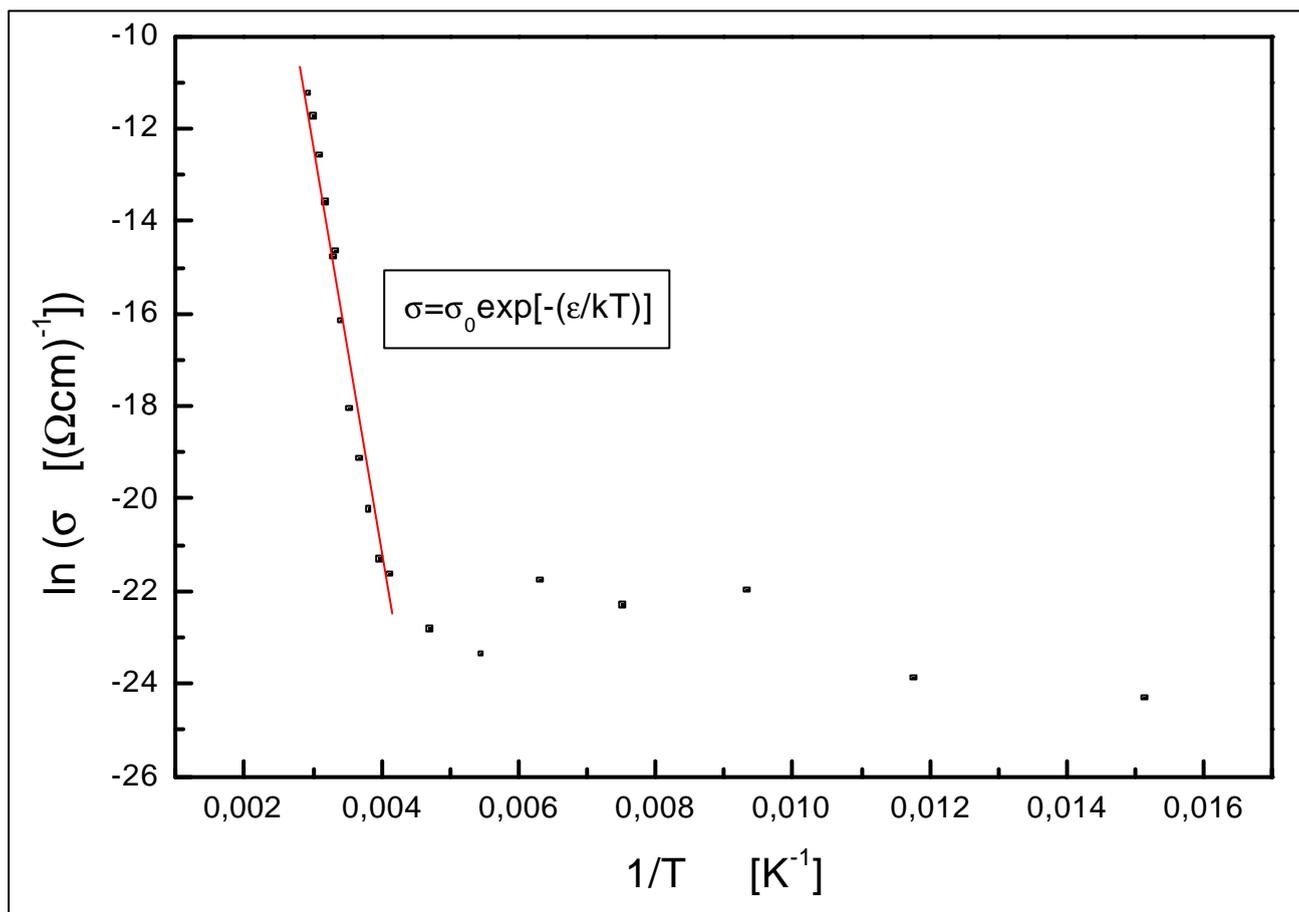


Figura 20 – Dependência da condutividade em relação à temperatura da amostra PANI:Cr⁶⁺/PVA. Medida realizada no vácuo, de 66 K a 340 K.

Tabela 2 – Energia de ativação das amostras de polianilina

Amostra	Energia de Ativação
PANI:Cr ⁶⁺ /PVA contato de grafite	0,82±0,03 eV
PANI:Cr ⁶⁺ /PVA - 20%	0,76±0,02 eV
PANI:Cr ⁶⁺ /PVA contato de ouro	0,59±0,04 eV
PANI contato de ouro	0,080±0,001 eV
PANI/PVA contato de grafite	0,021±0,001 eV
PANI:Cr ⁶⁺ contato de ouro	0,0035±0,0002 eV

Pela Tabela 2, podemos observar que as amostras de PANI:Cr⁶⁺ apresentaram uma energia de ativação três ordens de grandeza menor do que as amostras de PANI:Cr⁶⁺/PVA, ambas com contato de ouro.

As amostras de PANI/PVA apresentaram uma energia de ativação quatro vezes menor do que para as amostras de PANI. Além disso, a condutividade da PANI/PVA apresentou uma condutividade duas ordens de grandeza menor do que das amostras de PANI. Isto poderia ser consequência de uma mudança no regime de condução da PANI/PVA, que seria dominado por processos de condução por saltos de cargas entre grãos de PANI através do PVA. Sabemos que tais processos têm energias de ativação menores que aqueles que requerem ativação de elétrons para a banda de condução, mas que têm condutividade baixa pois dependem de outros parâmetros, tais como concentração de armadilhas.^{9,10}

No caso das amostras de PANI:Cr⁶⁺ que apresentaram uma maior condutividade e uma menor energia de ativação, em relação a todas as outras amostras, acreditamos que o Cr⁶⁺ deva estar associado com os níveis doadores com baixas energias de ionização, portanto, de pequena energia de ativação, assim o processo pode ser de condução por banda, onde é esperado maior condutividade. Esta hipótese da associação com níveis doadores de baixa energia de ionização ainda precisa ser testada.

O papel do Cr⁶⁺ pareceu-nos ser mais complexo, diminuindo a energia de ativação no regime de condução por banda na região intra-grão de PANI, mas na matriz de PVA, o Cr⁶⁺ reduz a condutividade. Acreditamos que o cromo então criaria armadilhas profundas que exigem altas energias de ativação para haver uma condutividade. É também uma hipótese que precisa ser mais investigada.

A Figura 21 mostra o gráfico $\sigma(T)$ de amostras de PANI:Cr⁶⁺/PVA e PANI:Cr⁶⁺. Pode-se confirmar a partir desse gráfico o que foi discutido no parágrafo anterior a respeito da discrepância das amostras de PANI:Cr⁶⁺ e PANI:Cr⁶⁺/PVA. Este comportamento já era esperado, pois o PVA por ser um bom dielétrico tende a diminuir a condutividade das amostras.

O comportamento linear quase constante da condutividade das amostras de PANI:Cr⁶⁺/PVA é devido a um “achatamento” (fundo de escala) pela presença do gráfico da amostra de PANI:Cr⁶⁺.

A Figura 22 apresenta um gráfico monolog da condutividade em função da concentração de PVA nas amostras de polianilina. A partir desse gráfico, podemos observar que as amostras que não tinham o PVA em sua composição apresentaram uma condutividade mais elevada. Para a concentração de 50% de PVA, a condutividade apresentou um aumento de algumas ordens de grandeza em relação à concentração de 20%. As amostras com somente PVA (100%) foram as que apresentaram a menor condutividade.

Podemos notar também que para a concentração de 50% esse aumento na condutividade pode ser devido a um mecanismo de percolação ou até mesmo a saltos eletrônicos entre os grãos de PANI. Durante o processo de obtenção das amostras, não houve um controle da homogeneidade das amostras, inclusive um controle do tamanho dos grãos de PANI. Assim, poderia acontecer que alguns grãos de PANI se tocassem favorecendo um mecanismo de percolação entre esses grãos.

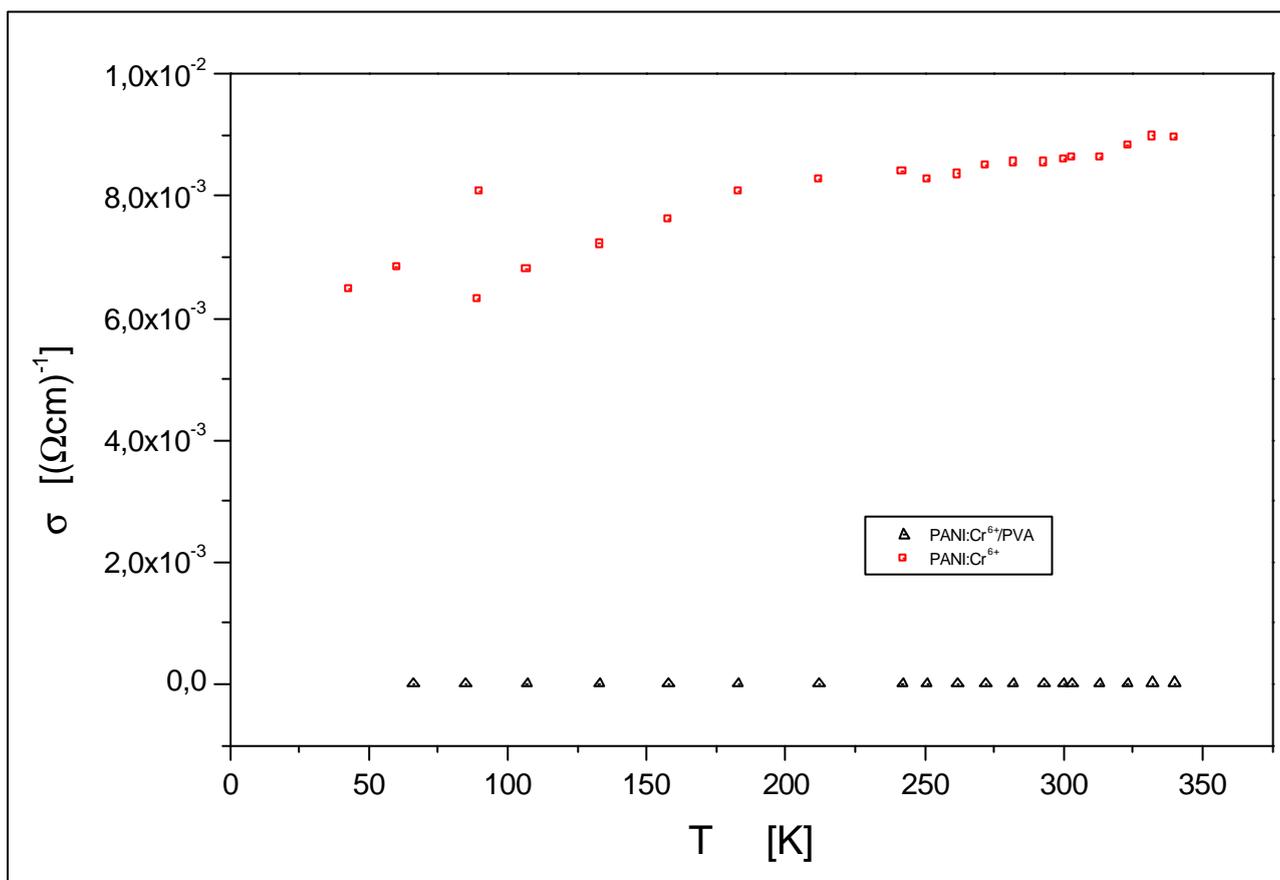


Figura 21 – Curvas $\sigma(T)$ das amostras PANI:Cr⁶⁺/PVA e PANI:Cr⁶⁺.

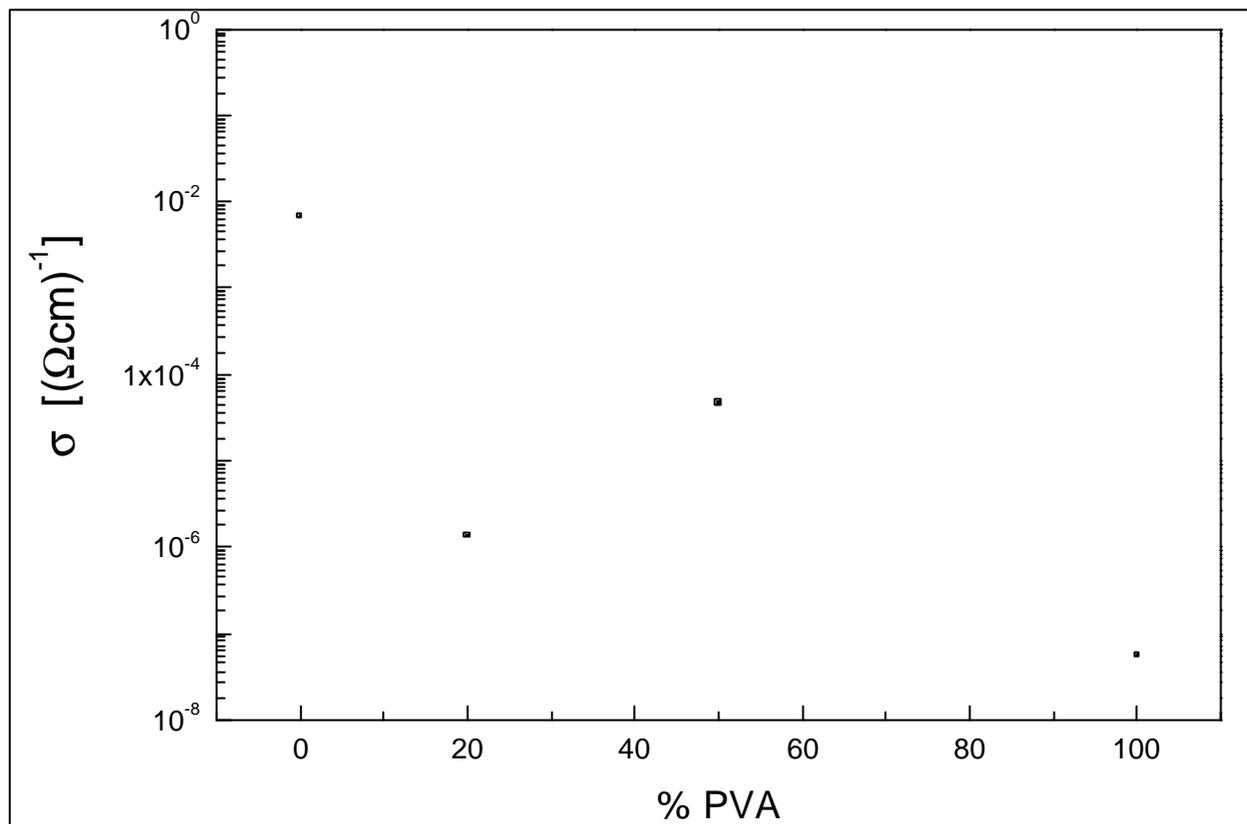


Figura 22 – Dependência da σ com a porcentagem de PVA na amostra, a temperatura ambiente.

5.3 – Medidas ac

A Figura 23 mostra o comportamento da amostra de PANI a várias temperaturas mediante a aplicação de uma tensão de amplitude 1 V e uma variação da frequência do sinal aplicado numa faixa de 10 Hz a 1 MHz. Vê-se as curvas características Cole-Cole para essa amostra. Nota-se o deslocamento da curva Cole-Cole mediante a alteração da temperatura. Como se esperava, a abertura da curva diminuiu com o aumento da temperatura. Isto se deve ao fato da resistência da amostra diminuir com o aumento da temperatura, indicando um comportamento semicondutor da polianilina.

Também podemos observar a presença de dois arcos de impedância nessas curvas, nas quais os arcos referentes a baixas frequências podem estar associados com outros tempos de relaxação ou, até mesmo, com efeitos dos contatos elétricos.¹⁶

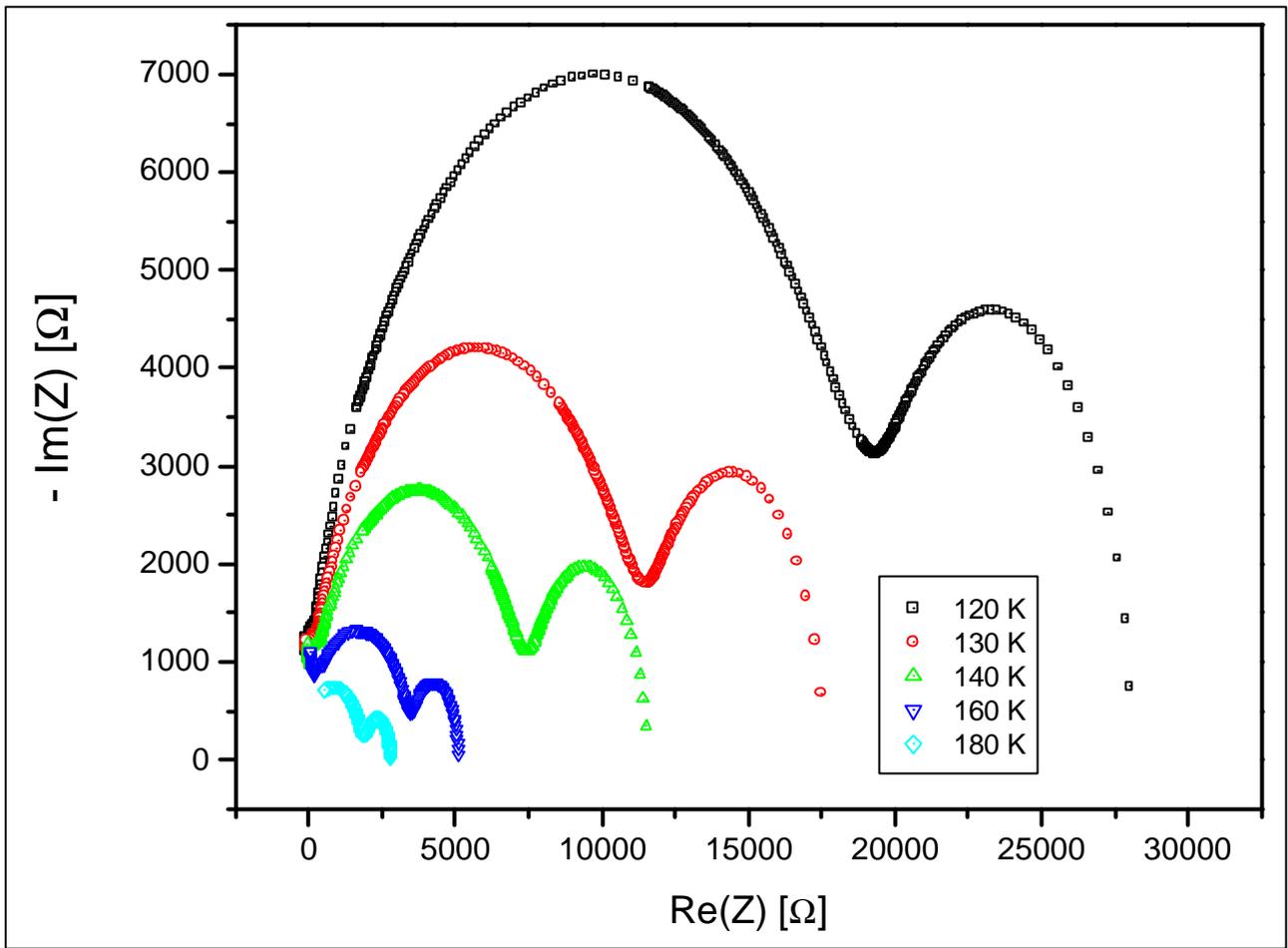


Figura 23 – Gráfico parte imaginária de Z em função de sua parte real de Z (Complexo conjugado de Z) da amostra PANI em várias temperaturas.

As Figuras 24 e 25 apresentam o arco de impedância (Z^*) para a amostra de PANI:Cr⁶⁺/PVA – 20% e PANI, respectivamente, medidas na temperatura de 180 K. Podemos observar que as amostras de PANI apresentam valores de impedância duas ordens de grandeza menores do que a de PANI:Cr⁶⁺/PVA indicando que a presença do PVA aumenta a propriedade dielétrica das amostras. A diferença observada na condutância das amostras pode ser devida aos processos termicamente ativados entre grãos de PANI. Portadores termicamente ativados e vibrações térmicas da estrutura das amostras podem ocasionar um salto de portadores entre os grãos de PANI. Vibrações térmicas são conhecidas por facilitar a condução por saltos em semicondutores levemente dopados.¹⁰

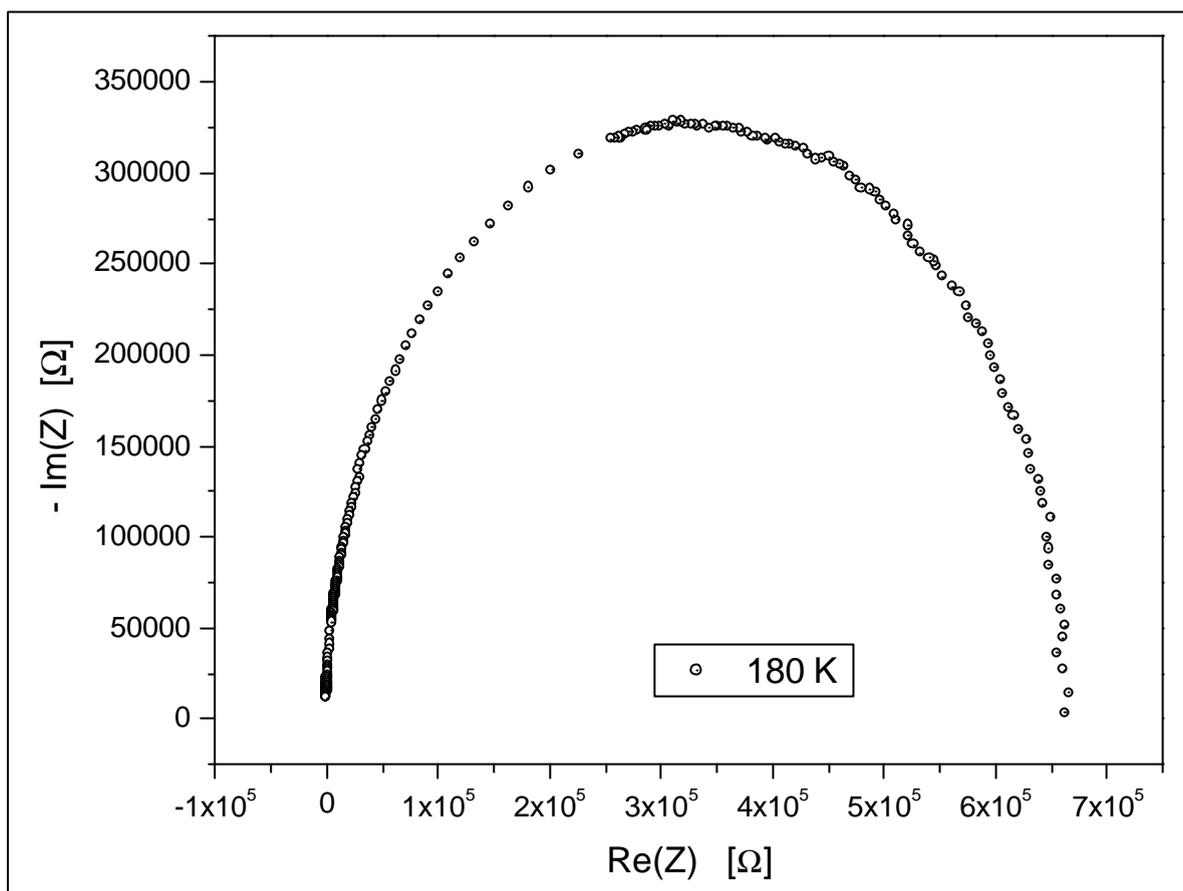


Figura 24 – Arco de impedância para amostras de PANI:Cr⁶⁺/PVA a 180 K.

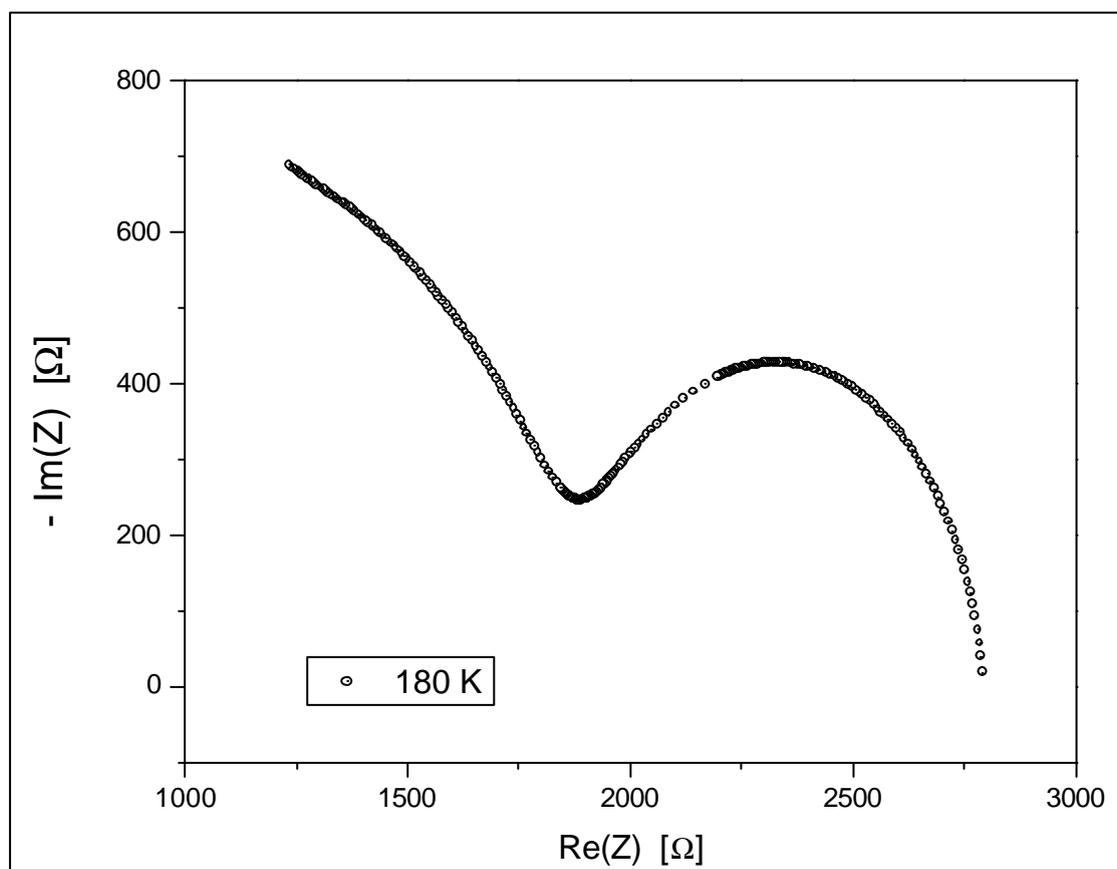


Figura 25 – Arco de impedância para amostras de PANI a 180 K.

A Figura 26 mostra-nos os arcos de impedância das amostras de PVA, para temperatura ambiente e um pouco acima desta. Nota-se que não foi possível obter os arcos completos por causa do fundo de escala do aparelho, já que o PVA é um material muito dielétrico. Porém, vemos que os arcos vão diminuindo de tamanho à medida que a temperatura aumenta.

A Figura 27 mostra os arcos de impedância para amostras de PANI:Cr⁶⁺/PVA em várias temperaturas. Podemos observar que esses arcos se formam completamente, e que a sua impedância é menor do que daquelas do PVA (Figura 26). Porém, esse valor de impedância é ainda maior do que daquelas apresentadas pela PANI (Figura 25).

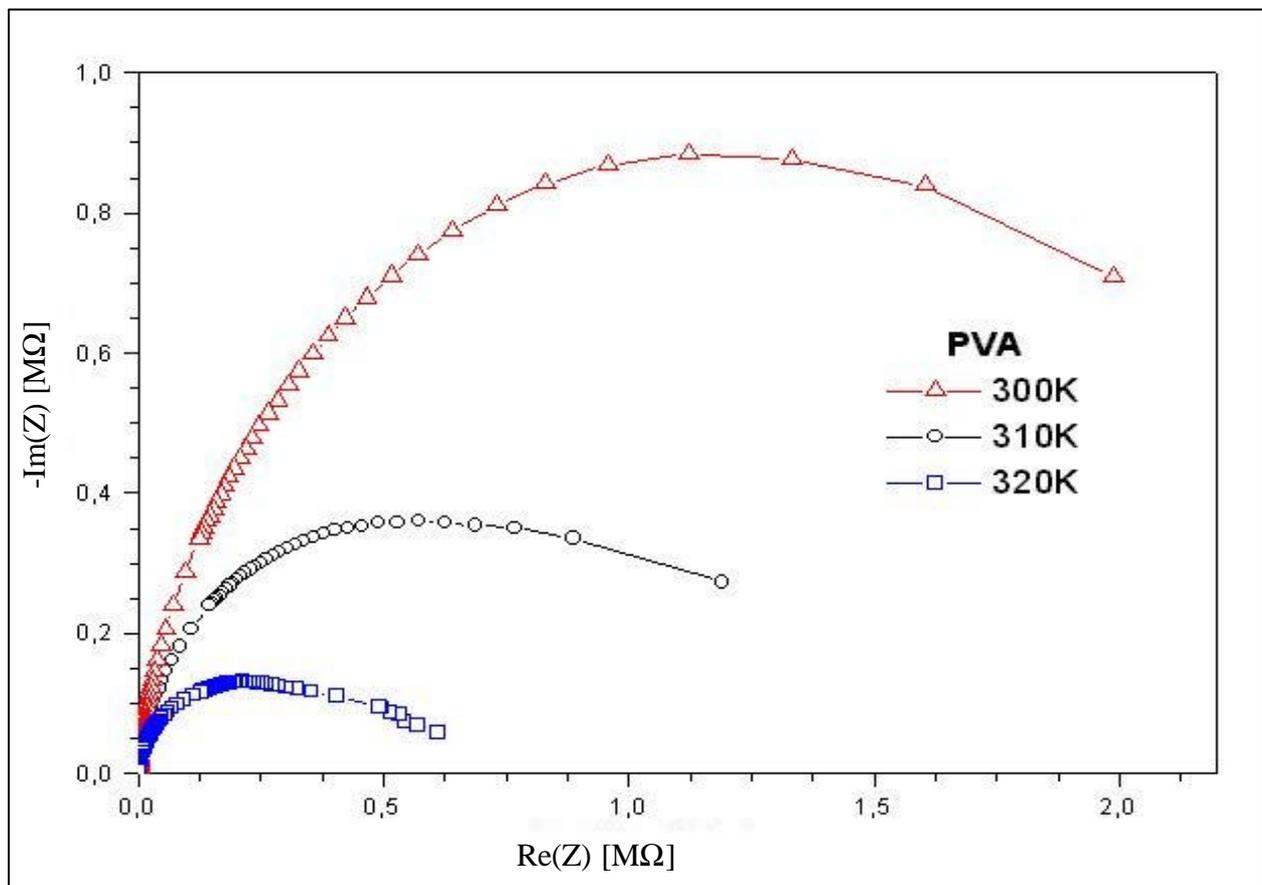


Figura 26 – Gráfico parte imaginária de Z em função de sua parte real de Z das amostras de PVA.

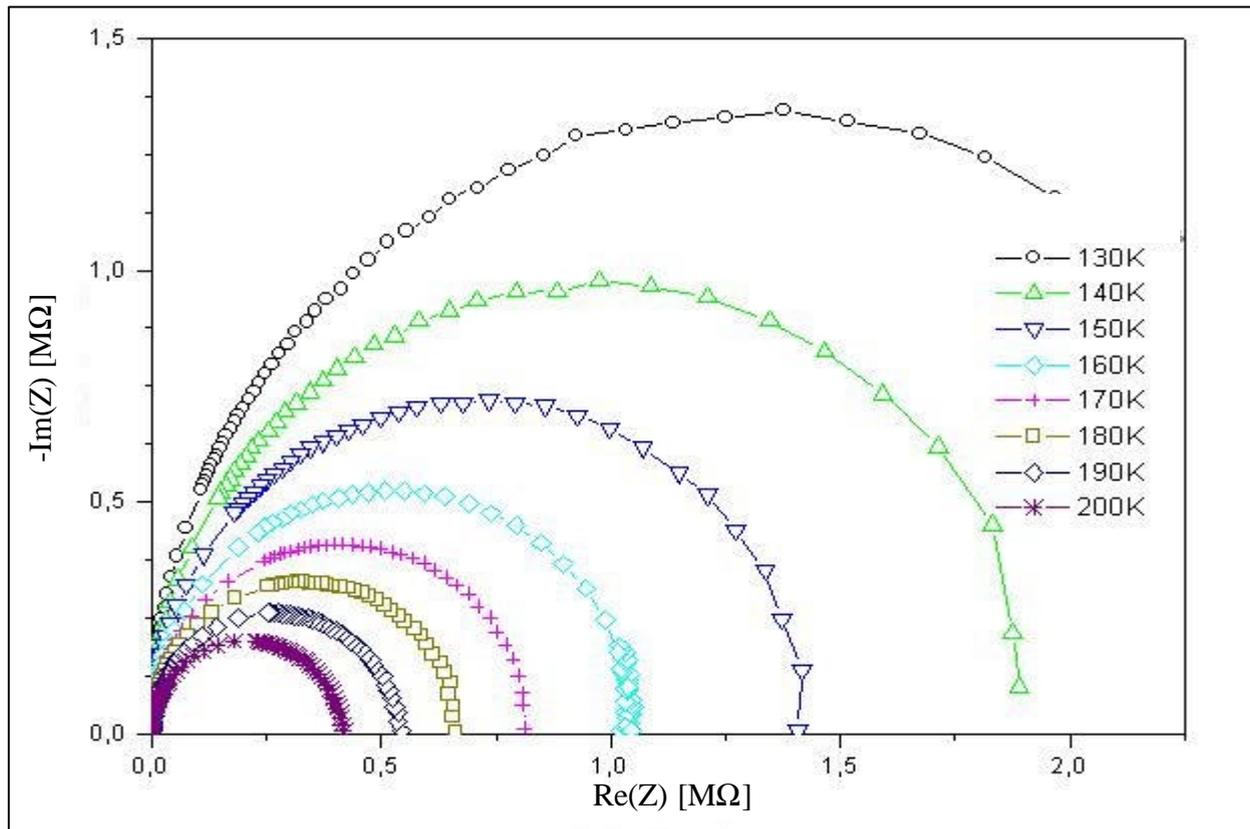


Figura 27 – Arcos de impedância das amostras de PANI:Cr⁶⁺/PVA em várias temperaturas.

Com base nos dados experimentais, pode-se observar uma variação do tempo de relaxação em função da temperatura. Segundo Macdonald,¹⁶ a distribuição dos tempos de relaxação corresponde à distribuição das energias de ativação do material, ou seja, tem-se um processo termicamente ativado do tipo:

$$t = t^* \cdot e^{\frac{E^*}{kT}}, \quad (50)$$

onde k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e t é o tempo de relaxação dielétrica associada com o tempo requerido pelos dipolos elétricos para se moverem em resposta a um campo elétrico externo. Esse processo é termicamente ativado e envolve uma energia de ativação E^* associada a um kT que dá aos dipolos elétricos mobilidade suficiente para responderem ao campo elétrico externo.

Assim, da linearização apresentada nas Figuras 28, 29 e 30 podemos estimar as energias de ativação dielétrica para as amostras de PANI, PVA e PANI/PVA

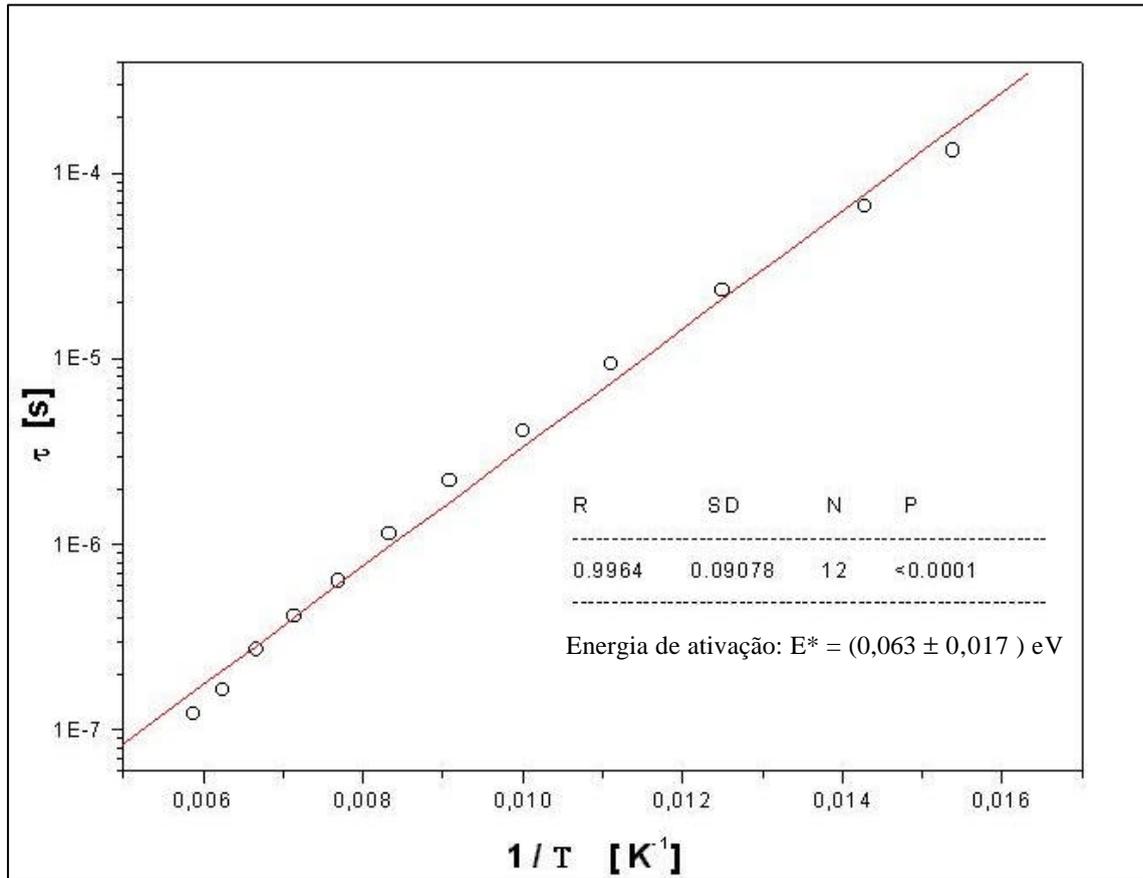


Figura 28 – Ajuste para cálculo de energia de ativação para amostras de PANI.

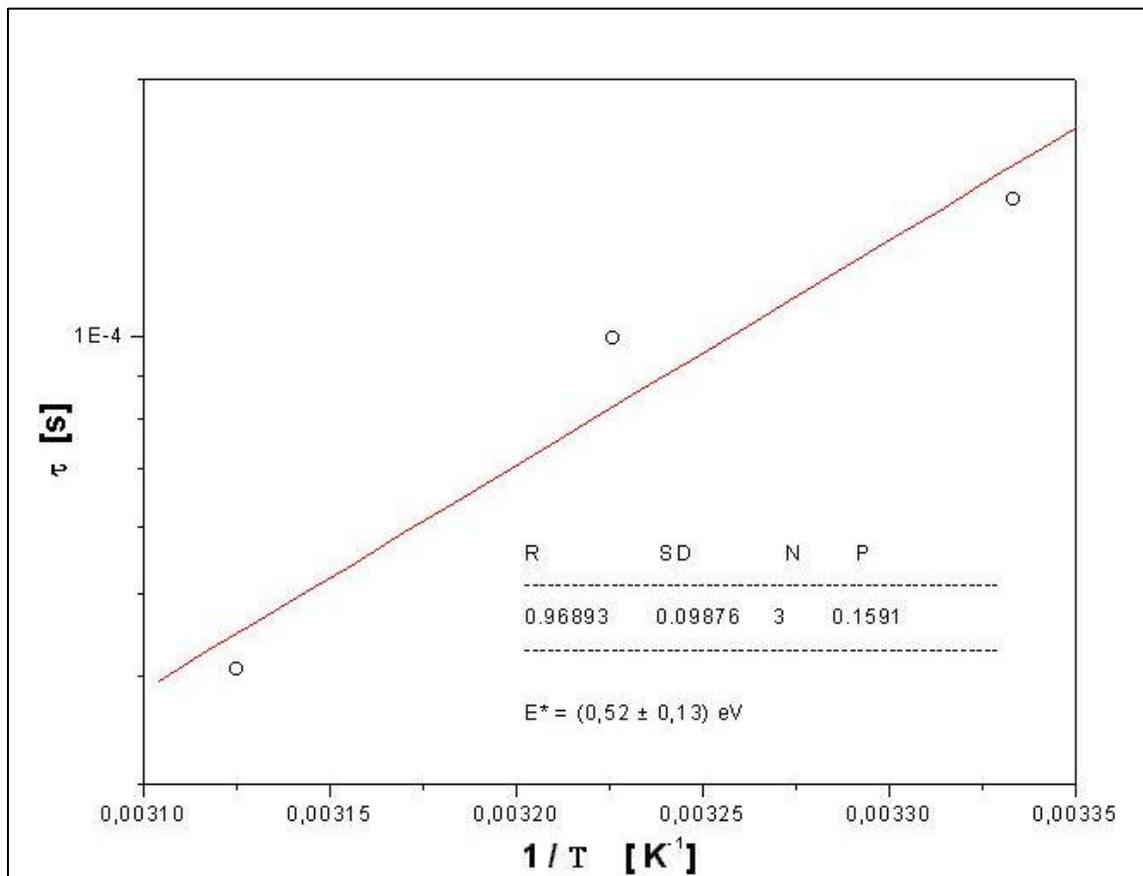


Figura 29 – Ajuste para cálculo de energia de ativação para amostras de PVA.

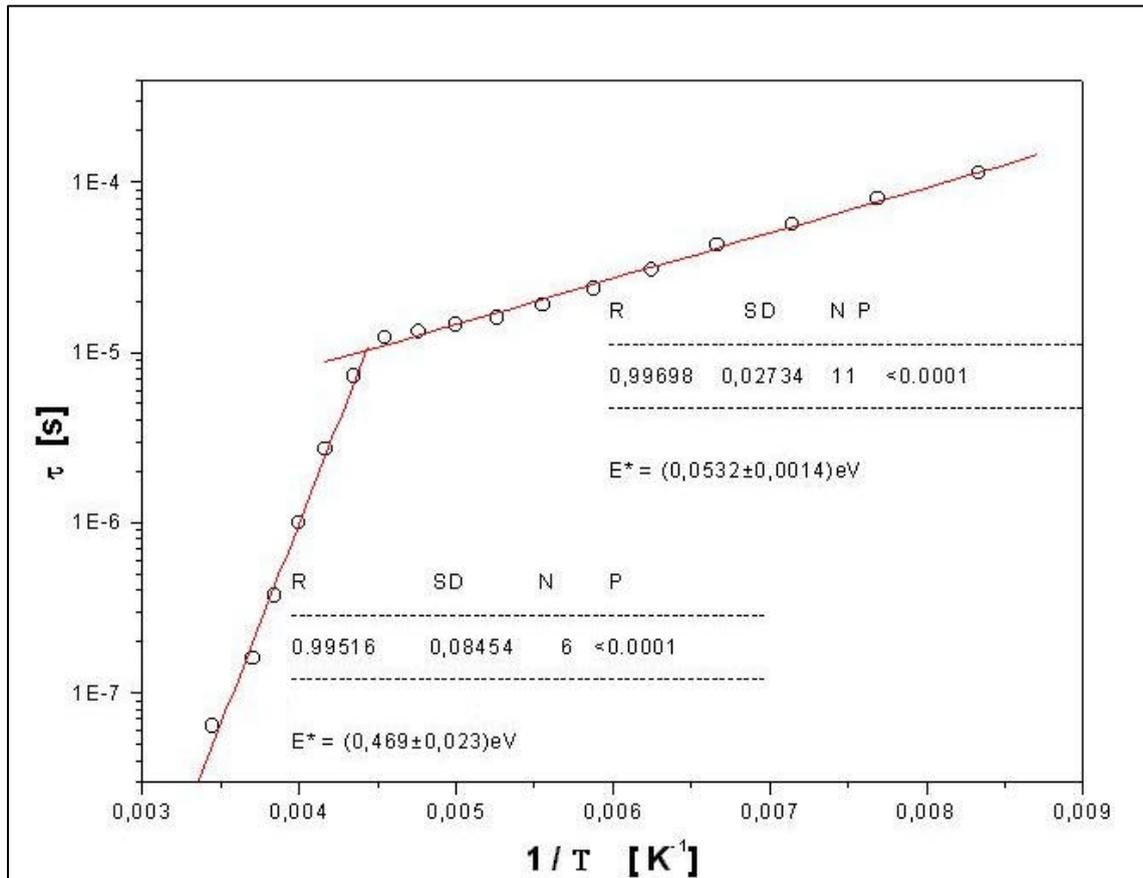


Figura 30 – Ajuste para cálculo de energia de ativação para amostras de PANI/PVA.

Nota-se, pela Figura 30, que foram encontrados dois valores para energia de ativação da “blenda” PANI/PVA: 0,47 e 0,053 eV, diferentes dos valores encontrados para o PVA e a PANI, 0,52 eV e 0,063 eV, respectivamente. Porém, podemos associar a primeira energia de ativação 0,47 eV com a relaxação dielétrica do PVA e a segunda energia de ativação 0,053 eV com a relaxação dielétrica da polianilina. Assim, tanto a relaxação dielétrica da PANI quanto do PVA coexistem na “blenda”, esta propriedade confirma a nomeação de “blenda” para o nosso material.

Através dos gráficos das Figuras 23 a 27, foram feitos ajustes de curvas e estimados alguns parâmetros dessas nossas amostras, considerando-as como o circuito equivalente da Figura 9. Esses parâmetros são mostrados nas tabelas 3, 4 e 5 a seguir:

Tabela 3 – Algumas características da PANI em função da temperatura

PANI					
Temperatura (K)	Condutividade ($\Omega \times \text{cm}$) ⁻¹	Tempo de relaxação (s)	Ψ_{ZC}	Capacitância A ₀ (F)	Impedância CPE (Ω)
65	5,48E-05	8,33E-04	0,986082	8,06E-10	186344,1
70	9,04E-05	4,17E-04	0,916101	1,10E-09	135003,1
80	2,31E-04	1,47E-04	0,808973	2,56E-09	69981,8
90	5,13E-04	6,25E-05	0,733225	5,69E-09	37741,6
100	1,10E-03	2,63E-05	0,732416	6,54E-09	17607,8
110	2,10E-03	1,33E-05	0,74394	8,65E-09	9043,18
120	3,54E-03	7,69E-06	0,709101	1,12E-08	5715,98
130	6,10E-03	4,17E-06	0,718842	1,51E-08	3263,41
140	9,26E-03	2,63E-06	0,696894	1,61E-08	2235,94
150	1,41E-02	1,67E-06	0,71572	2,38E-08	1423,11
160	2,01E-02	1,04E-06	0,667103	2,75E-08	1090,25
170	2,77E-02	7,14E-07	0,652799	3,61E-08	810,873
180	3,73E-02	5,00E-07	0,64701	4,19E-08	608,253

Tabela 4 – Algumas características do PVA em função da temperatura

PVA					
Temperatura (K)	Condutivi- dade ($\Omega \times \text{cm}$) ⁻¹	Tempo de relaxação (s)	Ψ_{ZC}	Capacitância A ₀ (F)	Impedância CPE (Ω)
300	4,69E-06	8,33E-04	0,84661	1,10E-09	474496
310	9,39E-06	5,88E-04	0,71405	4,40E-09	302180
320	2,45E-05	2,50E-04	0,68212	8,13E-09	122635

Tabela 5 – Algumas características da PANI/PVA em função da temperatura

PANI/PVA					
Temperatura (K)	Condutividade ($\Omega \times \text{cm}$) ⁻¹	Tempo de relaxação (s)	Ψ_{zC}	Capacitância A ₀ (F)	Impedância CPE (Ω)
140	1,01E-05	3,57E-04	1	1,83E-10	310753
150	1,39E-05	2,63E-04	0,998211	1,87E-10	227999
160	1,87E-05	1,96E-04	0,502085	1,30E-10	420849
170	2,40E-05	1,52E-04	0,983676	2,13E-10	134885
180	3,08E-05	1,19E-04	0,995924	1,92E-10	102924
190	3,85E-05	1,00E-04	0,998144	1,98E-10	81991,7
200	4,72E-05	9,09E-05	0,972414	2,81E-10	70098,8
210	5,14E-05	9,09E-05	0,901992	5,88E-10	73337
220	7,68E-05	7,14E-05	0,895232	7,54E-10	49688,9
230	1,47E-04	4,35E-05	0,864717	1,26E-09	27388,8
240	3,80E-04	1,69E-05	0,806587	2,73E-09	11812,3
250	1,16E-03	6,25E-06	0,870383	3,73E-09	3450,44
260	3,05E-03	2,38E-06	0,790285	5,54E-09	1518,54
270	5,54E-03	1,00E-06	0,824879	6,28E-09	576,277
280	7,88E-03	9,09E-07	0,774557	8,33E-09	604,623

Para uma melhor visualização dos dados das tabelas, foram construídos gráficos para comparação dos valores. A Figura 31 mostra como a capacitância das amostras varia em função da temperatura. Nota-se que para as amostras de PANI, os valores da capacitância vão aumentando linearmente com o aumento da temperatura. Para as amostras de PVA, observa-se que os valores da capacitância crescem rapidamente com o aumento da temperatura. Para as amostras de PANI/PVA, os valores da capacitância crescem com o aumento da temperatura, mas podem-se destacar duas regiões: uma de 140 a 190 K onde o valor da capacitância cresce lentamente; e de 200 a 280 K onde a capacitância cresce linearmente com a temperatura. Como aconteceu com a energia de ativação dielétrica, Figura 30, podemos associar essas duas regiões com o comportamento da capacitância da PANI e do PVA.

A Figura 32 mostra como o tempo de relaxação dielétrica varia em função da temperatura. Nota-se que para as amostras de PANI, os valores de τ diminuem exponencialmente com o aumento da tem-

peratura. Para as amostras de PANI/PVA, podemos observar que a curva de τ apresenta duas regiões: de 140 a 190 K, onde o tempo de relaxação cai exponencialmente, e 200 a 280 K, onde o tempo de relaxação decresce com uma segunda exponencial. Esse comportamento pode ser um indicativo de que as características elétricas da PANI e do PVA estão presentes na “blenda”.

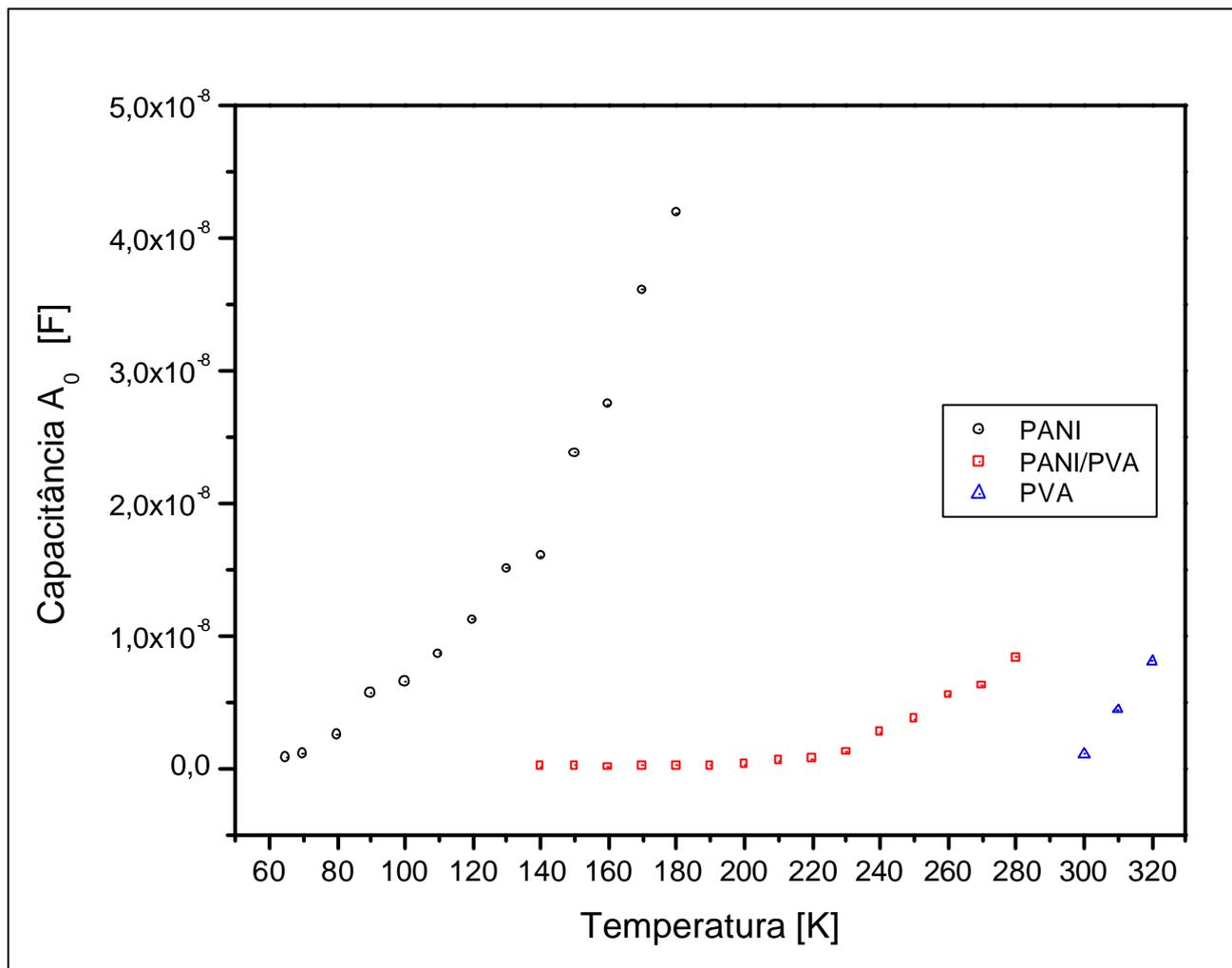


Figura 31 – Capacitância em função da temperatura para as amostras de PANI, PANI/PVA e PVA.

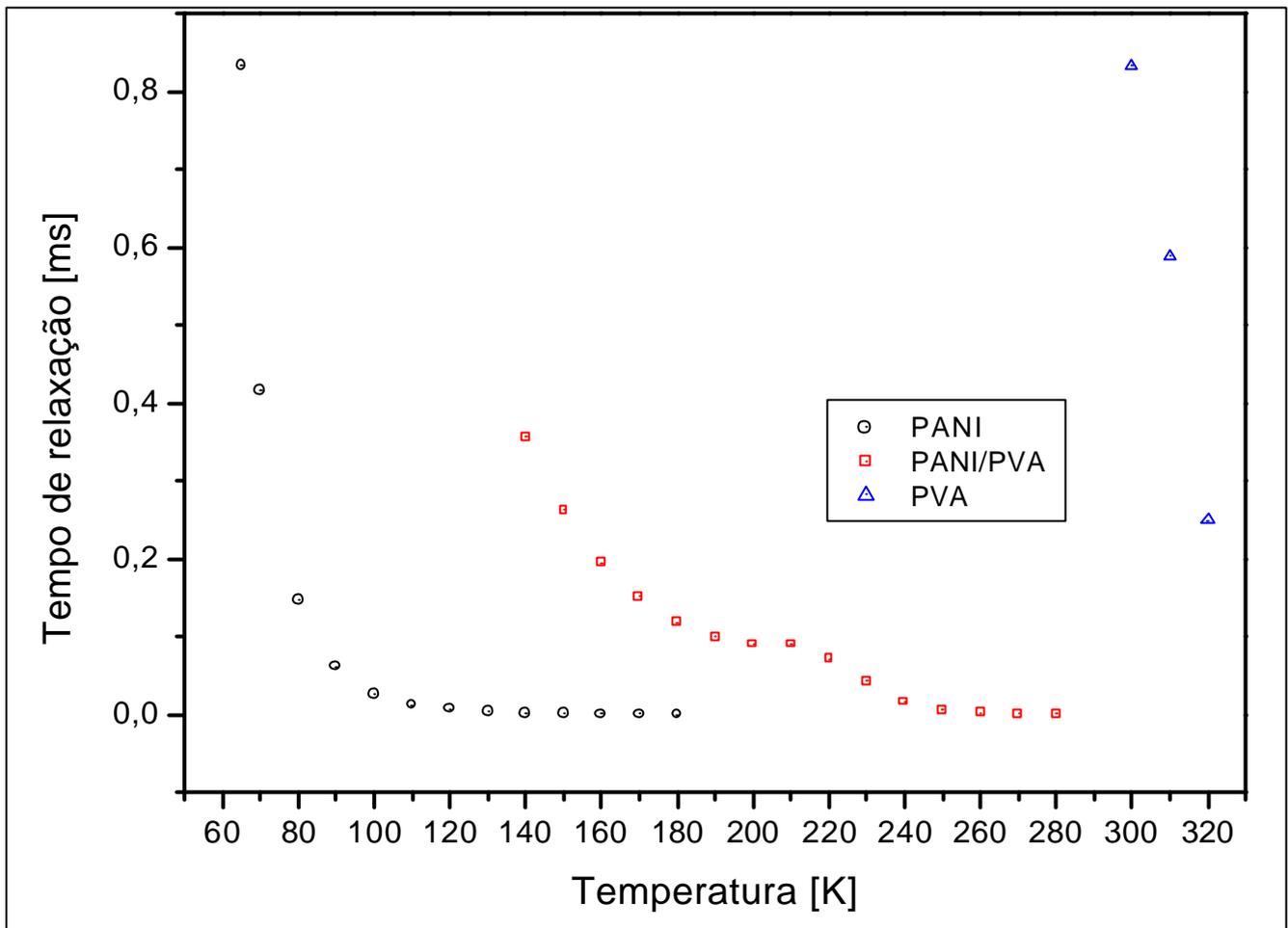


Figura 32 – Tempo de relaxação dielétrica em função da temperatura as amostras de PANI, PANI/PVA e PVA.

A Figura 33 mostra o gráfico da condutividade em função da temperatura das amostras de PANI, PANI/PVA e PVA. Observa-se neste gráfico que a condutividade para a PANI cresce exponencialmente com a temperatura. Enquanto isso, a condutividade para a PANI/PVA apresenta duas regiões: uma de 140 a 190 K, onde a condutividade praticamente não se altera e outra de 200 a 280 K, onde a condutividade cresce com a temperatura, mostrando-nos fortemente a relação da “blenda” com a PANI e o PVA. Essa temperatura de 200 K parece-nos uma temperatura de transição entre a PANI e o PVA. De um lado podemos perceber os traços das características condutoras da PANI e de outro lado temos os aspectos dielétricos do PVA. Esse fato pôde ser visto também nos gráficos de capacitância e tempo de relaxação dielétrica ambos em função da temperatura, Figuras 31 e 32.

A Figura 34 mostra os gráficos da condutividade em função da temperatura para amostras de PANI medidas em corrente contínua e corrente alternada (dc e ac). Para baixas temperaturas, a condutividade dc e ac são praticamente iguais para as amostras de PANI. Porém, para temperaturas acima de 150 K, a condutividade dc é ligeiramente maior do que a condutividade ac. Entretanto, as medidas ac são

mais confiáveis pois o efeito capacitivo é compensado nestas medidas, além do que este efeito nas medidas dc implicaria na necessidade de se controlar cuidadosamente o tempo de espera (“delay”) para cada medição. Para isto, é necessário ter-se previamente uma idéia do tempo de relaxação, o que não tínhamos à época.

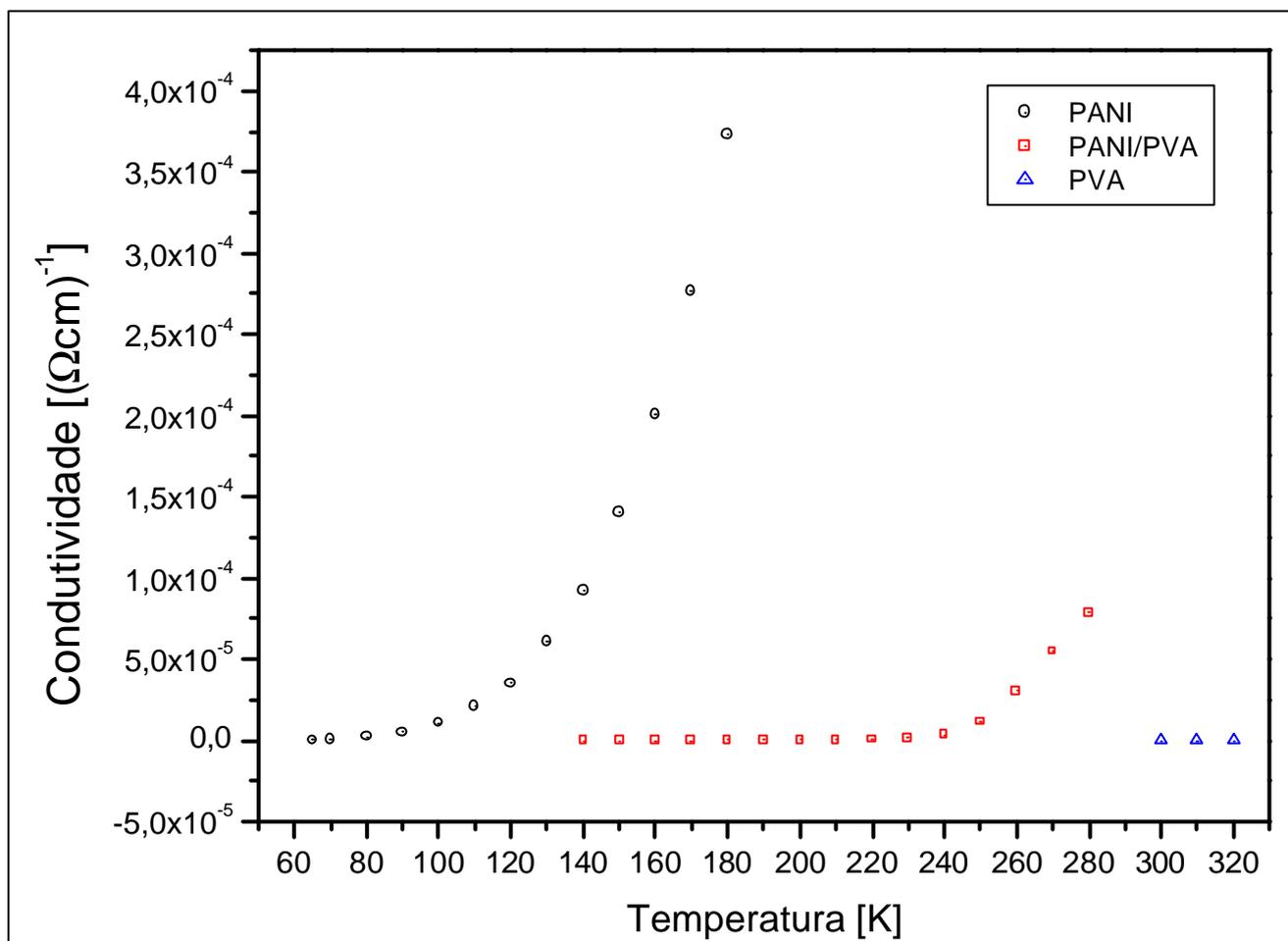


Figura 33 – Condutividade ac em função da temperatura para as amostras de PANI, PVA e PANI/PVA.

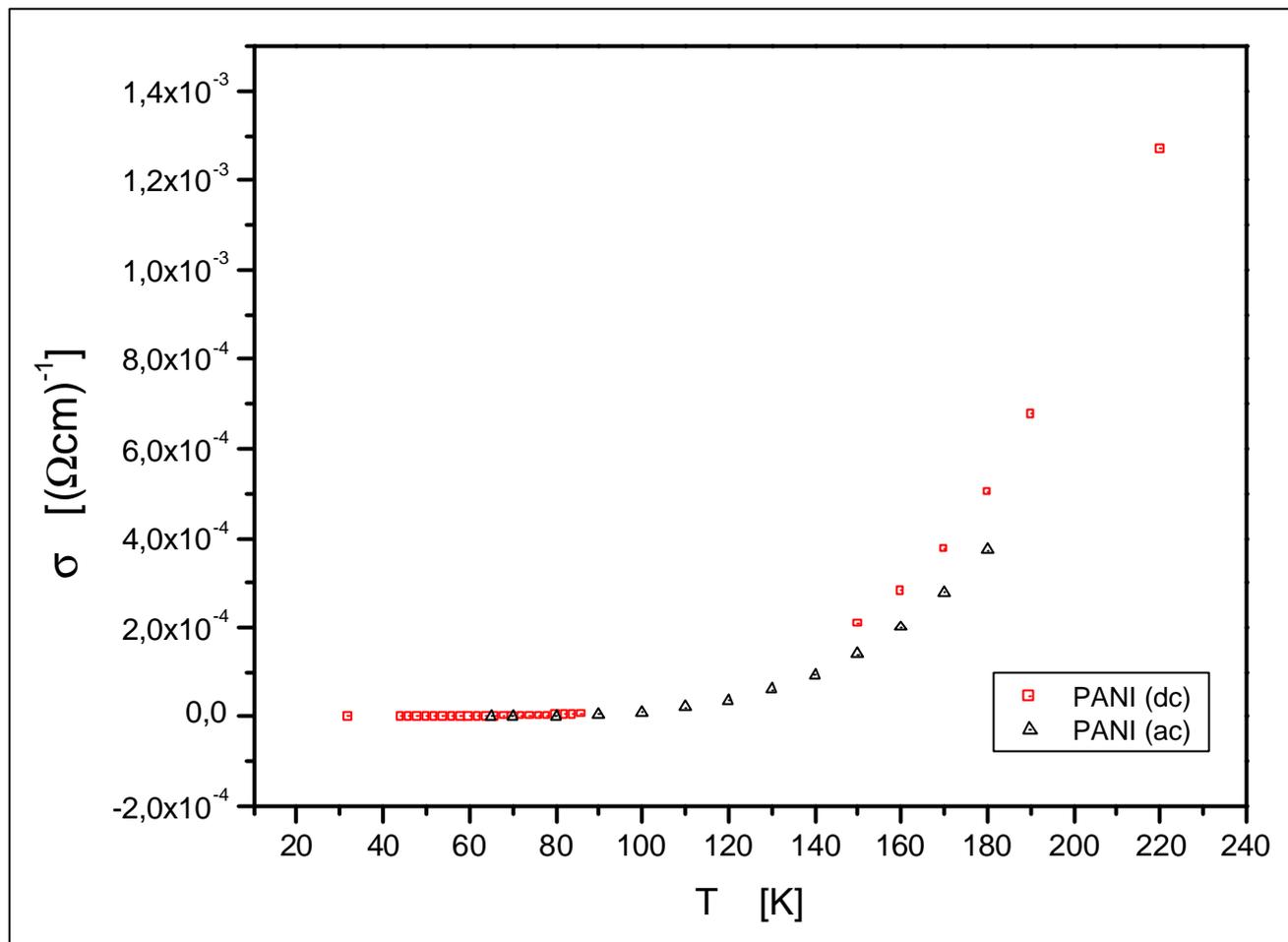


Figura 34 – Conduktividade dc e ac em função da temperatura para as amostras de PANI

Capítulo 6 – Conclusões

- A morfologia das amostras de PANI:Cr⁶⁺/PVA com o tratamento térmico indicou uma maior compactação estrutural com menor fase de segregação quando esta é comparada com a morfologia antes do tratamento térmico. Isso pode ser um indicativo de uma maior aderência da PANI no PVA.
- Ao analisar os contatos elétricos para a PANI:Cr⁶⁺/PVA através dos gráficos da dependência da condutividade com a temperatura, pareceu-nos que ambos os contatos são adequados para essas amostras. Entretanto, para temperaturas acima de 220 K, notou-se que a condutividade para o contato de ouro é melhor do que para o contato de grafite, indicando que o ouro é uma melhor opção.
- A condutividade para todas as amostras estudadas aumentou com o aumento da temperatura.
- As amostras de PANI apresentaram um comportamento ôhmico em toda a faixa de temperatura medida (32 a 300 K). À temperatura ambiente, as amostras de PANI:Cr⁶⁺/PVA apresentaram uma condutividade duas ordens de grandeza menor do que as amostras de PANI e três ordens de grandeza menor do que a de PANI:Cr⁶⁺, todas com contatos de ouro. A condutividade do PVA, à temperatura ambiente, foi 10⁴ vezes menor do que das amostras de PANI e 10⁵ vezes menor do que das amostras de PANI:Cr⁶⁺.
- A adição do cromo dobrou o valor da condutividade nas amostras de PANI:Cr⁶⁺ em relação a PANI, à temperatura ambiente.
- Para temperaturas acima de 150 K, a polianilina pura apresentou uma tendência de crescimento acentuado em sua condutividade possivelmente devido ao aumento da concentração de elétrons livres que venceram a barreira de potencial de armadilhas nessa faixa de energia.
- Em temperaturas menores que 100 K a condutividade das amostras de PANI:Cr⁶⁺/PVA e de PANI/PVA, ambas com contato de grafite, apresentaram valores bem próximos e quase constantes. Para temperaturas entre 100 e 300 K, as amostras de PANI/PVA apresentaram uma condutividade maior do que das amostras de PANI:Cr⁶⁺/PVA. Observou-se que, nessa faixa de temperatura, o cromo teve um efeito redutor na condutividade, pois ele deve criar armadilhas profundas que exigem altas energias de ativação para haver uma condutividade. Porém, as amostras de PANI:Cr⁶⁺/PVA apresentaram um aumento abrupto da condutividade em torno da temperatura ambiente.
- As amostras de PANI:Cr⁶⁺ apresentaram uma energia de ativação três ordens de grandeza menor do que as amostras de PANI:Cr⁶⁺/PVA, ambas com contato de ouro. As amostras de PANI/PVA apresentaram uma energia de ativação quatro vezes menor do que para as amostras de PANI. Além disso, a condutividade da PANI/PVA apresentou uma condutividade duas or-

dens de grandeza menor do que das amostras de PANI. Isto poderia ser consequência de uma mudança no regime de condução da PANI/PVA, que seria dominado por processos de condução por saltos de cargas entre grãos de PANI através do PVA. Sabemos que tais processos têm energias de ativação menores que aqueles que requerem ativação de elétrons para a banda de condução, mas que têm condutividade baixa pois dependem de outros parâmetros, tais como concentração de armadilhas.

- No caso das amostras de PANI:Cr⁶⁺ que apresentaram uma maior condutividade e uma menor energia de ativação, em relação a todas as outras amostras, acreditamos que o Cr⁶⁺ deva estar associado com os níveis doadores com baixas energias de ionização, portanto, de pequena energia de ativação, assim o processo pode ser de condução por banda, onde é esperado maior condutividade. Esta hipótese, a da associação com níveis doadores de baixa energia de ionização ainda precisa ser testada.
- O papel do Cr⁶⁺ pareceu-nos ser mais complexo, diminuindo a energia de ativação no regime de condução por banda na região intra-grão de PANI, mas na matriz de PVA, o Cr⁶⁺ reduz a condutividade. O cromo então criaria armadilhas profundas que exigem altas energias de ativação para haver uma condutividade. É também uma hipótese que precisa ser mais investigada.
- A condutividade das amostras estudadas diminuiu com o aumento na concentração de PVA na blenda. Porém, para a concentração de 50% de PVA a condutividade apresentou um aumento de algumas ordens de grandeza em relação a uma concentração de 20% de PVA. Esse aumento na condutividade poderia ser devido a um mecanismo de percolação ou até mesmo a saltos eletrônicos entre os grãos de PANI.
- Através dos gráficos de gráficos de Z* (complexo conjugado da impedância), observamos que a técnica da espectroscopia de impedância poderia ser utilizada para a análise de homogeneidade de amostras já que o parâmetro θ que nesses gráficos representa o quão deslocado do eixo da parte real (Zreal) o centro do semicírculo está. E, por sua vez, quanto menos homogêneo a amostra for, mais deslocado do eixo real o centro do semicírculo estará.
- Os gráficos de Z* para as amostras de PANI mostraram que a abertura das curvas diminuiu com o aumento da temperatura e mostraram também um deslocamento nessas curvas, indicando um comportamento semicondutor das amostras. Além disso, há a presença de dois arcos de impedância o que pode ser associado a outros tempos de relaxação ou, até mesmo, com efeitos de contatos elétricos.
- Através dos gráficos de Z* foi possível observar que os arcos de impedância para amostras de PVA apresentaram valores de impedância maiores do que aqueles para as amostras de PANI e PANI:Cr⁶⁺/PVA.

- Ao se calcular a energia de ativação para amostras de PANI, PANI/PVA e PVA observou-se que a energia de ativação da “blenda” PANI/PVA apresentou dois valores. Pode-se associar um dos valores com a relaxação dielétrica do PVA e o segundo com a relaxação dielétrica da PANI. Assim, tanto a relaxação dielétrica da PANI quanto do PVA coexistem na “blenda”, esta propriedade confirma a nomeação de “blenda” para o nosso material.
- Para as amostras de PANI, o valor da capacitância aumentou linearmente com o aumento da temperatura. Para as amostras de PVA, o valor da capacitância cresceu rapidamente com o aumento da temperatura. Para as amostras de PANI/PVA, o valor da capacitância cresceu com o aumento da temperatura, mas puderam ser destacadas duas regiões: uma de 140 a 190 K onde o valor da capacitância cresce lentamente; e de 200 a 280 K onde a capacitância cresceu linearmente com a temperatura.
- A condutividade ac para a PANI cresceu exponencialmente com a temperatura. Para as amostras de PVA, a condutividade quase não se alterou. Enquanto isso, a condutividade para a PANI/PVA apresentou duas regiões: uma de 140 a 190 K, onde a condutividade praticamente não se alterou e outra de 200 a 280 K, onde a condutividade cresceu exponencialmente com a temperatura, mostrando-nos fortemente a relação da “blenda” com seus componentes.
- A temperatura de 200 K, pareceu-nos uma temperatura de transição entre a PANI e o PVA. De um lado podemos perceber os traços das características condutoras da PANI e de outro lado temos os aspectos dielétricos do PVA.
- Para baixas temperaturas, a condutividade dc e ac são praticamente iguais para as amostras de PANI. Porém, para temperaturas acima de 150 K, a condutividade dc é ligeiramente maior do que a condutividade ac. Entretanto, as medidas ac são mais confiáveis pois o efeito capacitivo foi compensado nestas medidas, além do que este efeito nas medidas dc implicaria na necessidade de se controlar cuidadosamente o tempo de espera (“delay”) para cada medição. Para isto, é necessário ter-se previamente uma idéia do tempo de relaxação, o que não tínhamos à época.

Trabalhos futuros

Apresentaremos a seguir algumas sugestões de trabalhos que, acreditamos, serão importantes para o desenvolvimento de materiais baseados na polianilina em matriz de PVA.

Foram feitas muitas e boas medidas *dc*. Entretanto, a variedade de amostras poderia ser maior. Sugerimos, por exemplo, que novas amostras, com concentrações variadas de PANI em PVA, sejam sintetizadas e caracterizadas, afim de que se possa investigar melhor a questão do aumento da condutividade, na região com 50% de PVA, observada na curva apresentada na Figura 20.

Outra sugestão em relação à síntese de amostras, está em preparar amostras com concentrações diferentes do dopante (Cr^{6+}). Mais amostras com concentrações variadas desse dopante deveriam ser medidas, a fim de que se investigue melhor o papel do Cr^{6+} na “blenda”.

Uma vez que o tempo de relaxação obtido para as polianilinas é relativamente pequeno, temos que as medidas *dc* realizadas são confiáveis, desde que tomados os devidos cuidados, por exemplo, com os contatos de ouro, em mais de uma amostra com mesmas características, para possibilitar o descarte de amostras com eventuais problemas de contato e, também na definição dos tempos de espera entre medições. Nas amostras estudadas, observamos que mesmo aquelas onde percebemos algum problema no contato de ouro, seus resultados equivaliam às amostras correspondentes com contatos de grafite. Assim nossa sugestão é de que o ouro seja sempre o material utilizado para os contatos elétricos da polianilina, a despeito deste tipo de solução implicar, pelo menos por enquanto, na colaboração com outros laboratórios, já que apenas contatos com grafite podem ser executados nos laboratórios da UNIFEI.

Quanto as medidas *ac*, à época não dispúnhamos de um medidor de LCR nos laboratórios da UNIFEI, daí o pequeno número de amostras que foram medidas. Tais medições não foram exploradas o suficiente, por falta de tempo e de recursos, mas o nosso trabalho pôde demonstrar a potencialidade da técnica, tanto para confirmar as medidas de condutividade *dc*, quanto para as medidas das energias de ativação, quanto para determinar as demais características elétricas. Estas medidas *ac*, além do mais, são mais rápidas e, com a chegada de um medidor de LCR já instalado no laboratório de Caracterização Eletro-Óptica da UNIFEI, serão também mais fáceis de serem realizadas (o equipamento adquirido ainda não recebeu as pontas de testes calibradas, assim tais medidas não puderam ser feitas a tempo de serem incluídas neste trabalho).

Referências bibliográficas

- 1 – MACDIARMID, A. G. Synthetic metals: a novel role for organic polymers. *Current Applied Physics*, n. 1, p. 269-279, 2001.
- 2 – REGHU, M. et al. Counterion-induced processibility of polyaniline: Transport at the metal-insulator boundary. *Physical Review B*, n. 47, p. 1758-64, 1993.
- 3 – CHAN, H. S. O.; NG, S. C.; HO, P. K. H. Polyanilines doped with phosphoric acids: their preparation and characterization. *Macromolecules*, n. 27 p. 2159-64, 1994.
- 4 – MAZEIKIENE, R.; MALINAUSKAS, A. Electrochemical stability of polyaniline. (proof). *European Polymer Journal*, n. EPJ 2366, p. 1-6, 5 April 2002.
- 5 – MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: síntese, estrutura e propriedades. *Química Nova*, n.19(4), p. 388-399, 1996.
- 6 – CHIANG, C. K. et al. Electrical conductivity in doped polyacetylene. *Physical Review Letters*, n. 39(17), p. 1098-1101, 1977.
- 7 – MZENDA, V. M.; GOODMAN, S. A.; AURET, F. D. Conduction models in polyaniline: the effect of temperature on the current-voltage properties of polyaniline over the temperature range $30 < T \text{ (K)} < 300$. *Synthetic Metals*, n. 127, p. 285-9, 2002.
- 8 – MZENDA, V. M. et al. Characterization of electrical charge transfer in conducting polyaniline over the temperature range $300 < T \text{ (K)} < 450$. *Synthetic Metals*, n. 127, p. 279-83, 2002.
- 9 – MOTT, N. F.; DAVIS, E. A. *Electronic processes in non-crystalline materials*. Londres: Oxford University Press, 1971.
- 10 – SHKLOVSKII, B. I.; EFROS, A. L. *Electronic properties of doped semiconductors*. Berlin/Heidelberg-Alemanha: Springer-Verlag, 1984.
- 11 – GOSH, M. et al. Hopping transport in HCl doped conducting polyaniline. *Physics Letters A*, n. 260, p. 138-148, 1999.
- 12 – MATSUGUCHI, M. et al. Effect of NH_3 gas on the electrical conductivity of polyaniline blend films. *Synthetic Metals*, n. 128, p. 15-19, 2002.
- 13 – DENG, A. P.; CHENG, J. T.; HUANG, H. J. Application of a polyaniline based ammonium sensor for the amperometric immunoassay of a urease conjugated Tal 1 protein. (proof). *Analytica Chimica Acta*, n.21981, p. 1-7, 2002.
- 14 – LANG-SHENG, Y. et al. Polyaniline used as a positive in solid-state lithium battery. *Journal of Power Sources*, n. 43-44, p. 499-503, 1993.
- 15 – FALCÃO, E. H. L.; AZEVÊDO, W. M. Polyaniline-poly(vinyl alcohol) composite as an optical recording material. *Synthetic Metals*, n. 128, p. 149-154, 2002.

- 16 – MACDONALD, J. R. Impedance spectroscopy – emphasizing solid materials and systems. EUA: John Wiley & Sons, 1987.
- 17 – YU, S.; HING, P.; HU, X. Dielectric properties of polystyrene-aluminum-nitride composites. *Journal of Applied Physics*, n. 88(1), p. 398-404, 2000.
- 18 – DUTTA, P.; BISWAS, S.; KUMAR DE, S. Dielectric relaxation in polyaniline-polyvinyl alcohol composites. *Materials Research Bulletin*, n. 37, p. 193-200, 2002.
- 19 – SZE, S. M. Semiconductor devices: physics and technology. Murray Hill, New Jersey (USA): Bell Telephone Laboratories, Inc. John Wiley & Sons, 1985.
- 20 – KITTEL C. Introdução à física do estado sólido. 5ª ed. Guanabara Dois: Berkeley, Califórnia (USA).
- 21 – HALLIDAY, D.; RESNICK, R.; WALKER, J. Fundamentos de física. 4ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 1993. 4 v.
- 22 – BLAKEMORE, J. S. Semiconductor statistics. New York (USA):Dover Publication, Inc., 1987.
- 23 – KURIAYAMA, K. et al. Photoquenching of the hopping conduction in arsenic-ion-implanted MBE grown GaAs. *Solid State Communications*, n. 103(3), p. 145-9, 1997.
- 24 – LOOK, D. C. et al. Anomalous Hall-effect results in low-temperature molecular-beam-epitaxial GaAs: hopping in a dense EL2-like band. *The American Physical Society*, n. 42, p. 3578-81, 1990.
- 25 – AMBEGAOKAR, V.; HALPERIN, B. I.; LANGER, J. S. Hopping conductivity in disordered systems. *Physics Review B*, n. 4, p. 2612, 1971.
- 26 – PELSTER, R.; NIMTZ, G.; WESSLING, B. Fully protonated polyaniline: hopping transport on a mesoscopic scale. *Physics Review B*, n. 49(18), p. 12718-23, 1994.
- 27 – SUBRAMANIAM, C. K. et al. *Journal of Polymers Science B*, n. 31, p. 1425, 1993.
- 28 – LI, Q.; / CRUZ, L.; PHILLIPS, P. *Physics Review B*, n. 47, p. 1840, 1993.
- 29 – FRIKE, H. The theory of electrolytic polarization. *Philos. Mag.*, n. 14, p. 310-18, 1932.
- 30 – ZOTTI, G.; CATTARIN, S.; COMISSO, N. Cyclid potential sweep electropolymerization of aniline: the role of anions in the polymerization mechanism. *Journal Electroanalytical Chemistry*, n. 239, p. 387-96, 1988.
- 31 – PINTO, N. J. et al. Conducting state of polyaniline films: dependence on moisture. *Physical Review B*, n. 53, p. 10690-94, 1996.
- 32– ANAND, J.; PALANIAPPAN, S.; SATHYANARAYANA, D. N. Conducting polyaniline blends and composites. *Progress in Polymer Science*, n. 23, p. 993-1018, 1998.
- 33 – TARACHIWIN, L. et al. Electrical conductivity response of polyaniline films to ethanol-water mixtures. (proof). *Synthetic Metals*, n. 9268, p. 1-6, 2002.
- 34– KANETO, K. et al. Artificial muscle: electromechanical actuators using polyaniline films. *Synthetic Metals*, n. 71, p. 2211-12, 1995.

- 35 – KANER, R. B. Gas, liquid and enantiomeric separations using polyaniline. *Synthetic Metals*, n. 125, p. 65-71, 2002.
- 36 – WATANABE, A. et. al. Electrochromism of polyaniline film prepared by electrochemical polymerization. *Macromolecules*, n. 20(8), p. 1793-96, 1987.
- 37 – PARKER, I. D. Carrier tunneling and device characteristics in polymer light-emitting diodes. *Journal of Applied Physics*, n. 75, p. 1656-66, 1994.
- 38 – KALIYAPPAN, T.; KANNAN, P. Co-ordination polymers. *Progress in Polymer Science*, n. 25 p. 343-370, 2000.
- 39 – KOWN, O.; MCKEE, M. L. Calculations of band gaps in polyaniline from theoretical studies of oligomers. *Journal of Physical Chemistry B*, n. 104(8), p. 1686-94, 2000.
- 40 – GIBSON, H. W.: Control of electrical properties of polymers by chemical modification. *Polymers*, n. 25, p. 3-27, 1984.
- 41 – LEE, K.; HEEGER, A. J.; CAO, Y. Reflectance of polyaniline protonated with camphor sulfonic acid: disordered metal on the metal-insulator boundary. *Physical Review B*, n. 48, p. 14884-91, 1993.
- 42 – CHAN, H. S. O.; NG, S. C.; HO, P. K. H. Polyanilines doped with phosphoric acids: their preparation and characterization. *Macromolecules*, n. 27, p. 2159-64, 1994.
- 43 – JOO, J. et. al. Phonon-induced nonmetal-metal transition of a doped polyaniline. *Physical Review B*, n. 50, p. 12226-29, 1994.
- 44 – ADAMS, P. N.; LAUGHLIN, P. J.; MONKMAN, A. P. Synthesis of high molecular weight polyaniline at low temperatures. *Synthetic Metals*, n. 76, p. 157-60, 1996.
- 45 – SOARES, D. A. W.; Queiroz, A. A. A. Photoconductive properties of the PVA/PANI-I₂ blends. *John Wiley-VCH, Macromolecular Symposia*, n. 170, p. 221-30, 2001.
- 46 – LARANJEIRA, J. M. G. et. al. Fabrication of high quality silicon-polyaniline heterojunctions. *Applied Surface Science*, n. 190, p. 390-94, 2002.
- 47 – BIANCHI, R. F. et. al. Alternating electrical conductivity of polyaniline. *Journal of Chemical Physics*, n. 10(9), p. 4602-07, 1999.
- 48 – MCCRUM, N. G.; READ, B. E.; WILLIAMS, G. Anelastic and dielectric effects in polymeric solids. New York (USA): Dover Publication, Inc.