

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Campus de Rio Claro

Igor Fier

Estudo de propriedades elétricas em sistemas orgânicos e
inorgânicos correlacionados

Rio Claro - SP
2012

Igor Fier

Estudo de propriedades elétricas em sistemas orgânicos e
inorgânicos correlacionados

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Unesp de Rio Claro como requisito à obtenção do título de Mestre em Física Aplicada.

Orientadora: Profa. Dra. Lygia Christina de Moura Walmsley

Rio Claro - SP
2012

537.2 Fier, Igor
F465e Estudo de propriedades elétricas em sistemas orgânicos e inorgânicos correlacionados / Igor Fier. - Rio Claro : [s.n.], 2012

102 f. : il., figs., gráfs., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Orientador: Lygia Christina de Moura Walmsley

1. Eletricidade. 2. Polímeros condutores. 3. Multiferróicos. 4. Medidas elétricas. I. Título.

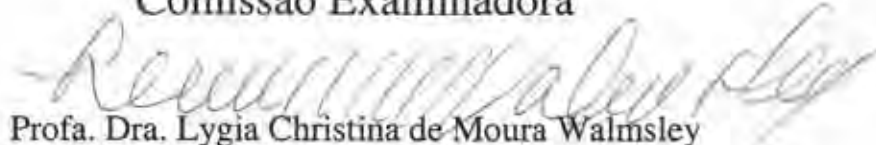
Igor Fier

Estudo de propriedades elétricas em sistemas orgânicos e
inorgânicos correlacionados

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Unesp de Rio Claro como requisito à obtenção do título de Mestre em Física Aplicada.

Orientadora: Profa. Dra. Lygia Christina de Moura Walmsley

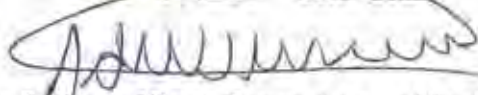
Comissão Examinadora



Profa. Dra. Lygia Christina de Moura Walmsley
UNESP – Rio Claro



Prof. Dr. Dante Luis Chinaglia
UNESP – Rio Claro



Prof. Dr. Adilson Jesus Aparecido de Oliveira
UFSCar – São Carlos

Rio Claro, 03 de fevereiro de 2012

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à minha Orientadora, Profa. Dra. Lygia Walmsley, por toda a motivação, paciência e dedicação incondicional à Ciência. É certamente um exemplo que pretendo carregar e seguir por toda a vida.

Agradeço aos meus pais, Gentil e Mara, por todo o apoio durante todo o tempo de estudo. Agradeço também à companhia do meu irmão Ícaro, sempre ao meu lado.

Agradeço à Maria Luisa Braunger, pela companhia especial durante os anos da graduação e até hoje, que me dá sempre razões para seguir em frente, e me mostra o quanto a vida pode ser maravilhosa.

Agradeço à companhia dos meus amigos mais próximos, Tiago, Vinicius, Carlos, Amanda e Marina, e também dos colegas de graduação que também seguiram a carreira acadêmica.

Agradeço aos colaboradores Dr. David Djurado e Dr. Adam Pron e Dr. Pavol Fedorko (CEA de Grenoble-FR) pelas fantásticas amostras de polianilinas dopadas com plastificantes, e pelas discussões a respeito de medidas elétricas. Agradeço também aos colaboradores Dr. Eduardo Granado (UNICAMP) e Dr. José Antonio Souza (UFABC) pelas excelentes amostras de BiMn_2O_5 , um dos temas desse trabalho, além das discussões que nos levaram a uma notável publicação internacional.

Agradeço ao Prof. Dr. Ernesto C. Pereira, e seus alunos, Dr. Adriano Rabelo e Dr. Renato Sobrinho (LIEC, UFSCar), pela ajuda na síntese de novas amostras de BiMn_2O_5 .

Agradeço aos professores e amigos do Departamento de Física da UNESP, especialmente ao Prof. Dr. Dante L. Chinaglia, Prof. Dr. Ervino C. Ziemath, Prof. Dr. Valdeci Mariano de Souza e Prof. Dr. Agnaldo A. Freschi, pelos equipamentos emprestados e ideias que nasceram de agradáveis conversas pelos corredores do Departamento.

Agradeço ainda ao Dr. Graeme Luke (McMaster University, CA) pela ideia da construção da célula de pressão hidrostática, ao técnico Carlos Pinelli (UNICAMP) pelas dicas da construção da célula, ao M.Sc. Eden Steven pela ideia da amorfização superficial dos filmes de polianilina, e ao Prof. Dr. Jaime Frejlich, do Laboratório de Óptica da UNICAMP pelos equipamentos utilizados para a amorfização a laser.

Por fim, agradeço à FAPESP pelo valioso apoio financeiro desde a Iniciação Científica até o Mestrado, que me permitiu estender meu conhecimento a níveis que eu nunca imaginei que fossem possíveis.

RESUMO

Amostras condutoras de polianilinas dopadas com plastificantes constituíram o objeto principal desse estudo. Medidas elétricas, incluindo técnicas a.c. e d.c. foram conduzidas nesses materiais, além de uma investigação sistemática da influência da pressão nas propriedades de transporte elétrico desses polímeros. Foi ainda desenvolvido um método para realizar medidas de transporte elétrico na direção perpendicular ao filme baseado na ablação a laser, que é capaz de adaptar a amostra e reduzir os efeitos de correntes de fuga pela superfície. Os resultados das medidas indicaram alta anisotropia, com razões entre a condutividade nas direções longitudinal e perpendicular admitindo valores da ordem de 18000 em 300 K e 26000 em 10 K, como já previsto pelas medidas de difração de Raios-X a baixo ângulo, que indicaram grande diferença entre a organização das estruturas do material nessas duas direções.

Ademais, foram estudadas as propriedades elétricas do sistema multiferróico BiMn_2O_5 . A dependência com a frequência da constante dielétrica em larga faixa de temperaturas pôde ser estudada e ajustada segundo as relações de Arrhenius acima de 560 K, e de Vogel-Fulcher abaixo dessa mesma temperatura, revelando mecanismos bastante distintos de relaxação dielétrica nessas duas regiões. Segundo as grandezas dos parâmetros encontrados por ajustes nesses dados, e de modo complementar aos resultados obtidos em medidas de coeficiente piroelétrico, estabelecemos que essas cerâmicas apresentam comportamento relaxor em temperaturas próximas a ambiente. Esse resultado é muito importante em termos de aplicações, já que anteriormente se acreditava que a transição ferroelétrica-paraelétrica acontecia em torno de 40 K.

Palavras-chave: 1. Polianilina. 2. Condutividade anisotrópica. 3. Multiferróicos. 4. Relaxores.

ABSTRACT

Plastdoped conducting polyaniline samples were the focus of this study. Electrical measurements, which included a.c. and d.c. techniques were carried out in these materials, together with a systematic investigation of the pressure dependence of the transport properties in these films. It was also developed a method of properly measuring the transverse conductivity of these samples, based on laser ablation, which is capable of reducing the leakage current effects through the surface. The results have shown the high conductivity anisotropy, with ratios between the longitudinal and transverse conductivities assuming values in the order of 18000 for 300 K and 26000 for 10 K, as expected from the small angle X-ray diffraction characterization, which have shown great difference of the structural organization of both directions in this material.

Furthermore, the electrical properties of the multiferroic BiMn_2O_5 ceramics were studied. The frequency dependence of the dielectric constant in a large temperature range could be fitted by the Arrhenius relation for temperatures above 560 K, and Vogel-Fulcher relation, below this same temperature, revealing very distinct dielectric relaxation mechanisms in these two regions. According the magnitudes of the parameters obtained by fitting this data, and complementary with the study of the pyroelectric coefficient, we have established that these ceramics show relaxor behavior around room temperature. This result is very important regarding the possibilities of applications, as it was previously believed that the ferroelectric-paraelectric transition temperature was around 40 K.

Keywords: 1. Polyaniline. 2. Anisotropic conductivity. 3. Multiferroics. 4. Relaxors.

LISTA DE SÍMBOLOS

T	Temperatura
T_C	Temperatura de Curie
T_N	Temperatura de Néel
k_B	Constante de Boltzmann
ρ	Resistividade
Z^*	Impedância Complexa
σ^*	Condutividade Complexa
ε^*	Constante Dielétrica Complexa
I	Corrente Elétrica
V	Tensão Elétrica
\vec{P}	Vetor Polarização Elétrica
\vec{E}	Vetor Campo Elétrico
\vec{D}	Vetor Deslocamento Elétrico
χ	Susceptibilidade Magnética
p	Coefficiente Piroelétrico

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Fórmulas estruturais de alguns dos polímeros orgânicos condutores mais significativos. Adaptado de [1].....	16
Figura 2: Um esboço da dependência da resistividade metálica coma temperatura esperada para metais altamente anisotrópicos (quase-1D) comparada à dos metais cristalinos. Adaptado de [1].....	18
Figura 3: (a) Fórmula estrutural da polianilina, mostrando onde o ânion do dopante se insere na cadeia. (b) Radicais de plastificantes utilizados em combinação com os dopantes mostrados em (c).....	23
Figura 4: Medidas de espalhamento de raios-X a baixo ângulo, evidenciando ordenamentos distintos entre a superfície e o volume das amostras. No <i>inset</i> , simulação computacional do arranjo estrutural ordenado dos filmes. De David Djurado, comunicação privada.....	24
Figura 5: Esquema do arranjo de contatos para a medida de resistividade em cristais anisotrópicos, como geralmente encontrada na literatura [29].....	25
Figura 6: (a) Máscara confeccionada em folha de alumínio, utilizada para a evaporação de eletrodos de ouro e (b) amostra com eletrodos.....	27
Figura 7: Comparativo entre os resultados obtidos para a condutividade elétrica longitudinal nas medidas em nosso laboratório, e em Grenoble, pelo Dr. David Djurado.	27
Figura 8: (esquerda) Gráfico comparativo dos resultados obtidos em nosso laboratório e em Grenoble-FR pelo Dr. David Djurado O comportamento metálico muito pronunciado em alta temperatura, e o <i>plateau</i> de condutividade evidenciam a existência de artefatos na medida. (direita) Porta-amostras com mola para medidas iniciais de condutividade transversal.	29
Figura 9: Comparativo das situações em que (a) o efeito da tinta prata é minimizado e (b) o efeito da tinta prata é incluído no resultado.....	30
Figura 10: Circuitos equivalentes das medidas de condutividade transversal onde (a) o efeito da tinta prata é minimizado e (b) o efeito da tinta prata é incluído no resultado.	30
Figura 11: Comparativo entre medidas de condutividade transversal conduzidas por técnicas d.c. e a.c. em diferentes condições. Na legenda, a indicação da direção da curva, tempo de estabilização e intensidade/tipo da excitação elétrica aplicada.	31
Figura 12: Representação tridimensional da parte Real e do módulo da parte Imaginária da condutividade transversal a.c. em filmes de polianilina dopada com plastificante (amostra PANI-DDoESSA).....	33

Figura 13: Resultados preliminares da condutividade transversal da PANI-DDoESSA sob pressão mecânica de 25 mbar, que mostram a transição para um comportamento característico de semicondutor.....	34
Figura 14: Resultados preliminares da condutividade transversal sob pressão mecânica de 500 mbar, que mostram a transição de várias ordens de magnitude para uma condutividade menor.	34
Figura 15: Varredura pulsada VxI em uma amostra de PANI-DDoESSA (500 mbar) a 80 K, mostrando condutância não-linear em um estado mais resistivo.	35
Figura 16: Varredura pulsada VxI em uma amostra de PANI-DDoESSA (500 mbar) a 120 K, mostrando condutância não-linear e comportamento histerético.	35
Figura 17: Detalhamento das principais partes do corpo da célula de pressão hidrostática.....	37
Figura 18: Esquema representativo da montagem para medidas de condutividade sob pressão hidrostática de He.	38
Figura 19: Montagem experimental para medidas de condutividade elétrica sob pressão hidrostática de He com a célula desenvolvida especialmente para este fim.	39
Figura 20: (a) Curvas de condutividade elétrica em várias pressões de He obtidas sob resfriamento. (b) Curvas de aquecimento e resfriamento obtidas desde vácuo até 200 mbar. Nos dois gráficos, as legendas mostram a ordem cronológica das medidas.	40
Figura 21: (a) Configuração dos contatos para medida da condutividade longitudinal. (b) Configuração dos contatos para medida da condutividade transversal. As setas indicam a direção e aplicação da corrente, e a área tracejada indica a zona de aplicação de pressão mecânica.	43
Figura 22: Porta-amostra confeccionado em alumínio, com eixo isolante de teflon, massa de bronze, placa da amostra em G10 e amostra com contatos em ouro.	43
Figura 23: Curvas de condutividade longitudinal em aquecimento, aplicando 500 μ A nos eletrodos externos (mais reversão de polaridade) e medindo tensão nos eletrodos internos. Inset: detalhe dos dados em baixa temperatura.	45
Figura 24: Curvas de condutividade transversal em aquecimento, aplicando 500 μ A nos eletrodos externos (mais reversão de polaridade) e medindo tensão nos eletrodos internos. ...	46
Figura 25: (a) Anel de guarda quando usado em uma amostra isolante. (b) Anel de guarda quando usado em uma amostra condutora. Devido à alta condutividade da amostra, ocorre o efeito de “espalhamento” do potencial ao longo de toda a superfície, e então o resultado é semelhante ao caso de um grande e único eletrodo.	47
Figura 26: Aparato experimental montado para a realização de dano superficial na amostra.	49

Figura 27: (a) e (b) Eletrodos depositados para a medida na direção transversal. (c) Detalhe do eletrodo contornado por feixe de laser. As setas indicam a corrente bloqueada pela barreira amorfa.....	49
Figura 28: Condutividade longitudinal da amostra PANI-DDoESSA. Mesma amostra e eletrodos das medidas exibidas na Figura 23. O <i>inset</i> mostra o detalhe de altas temperaturas, onde fica evidente a dispersão nos dados causada pelo efeito Joule. As etiquetas mostram a resistência elétrica medida, e a potência dissipada nos extremos das curvas.....	50
Figura 29: Condutividade transversal da amostra PANI-DDoESSA. O <i>inset</i> mostra o detalhe de altas temperaturas, onde fica evidente a dispersão nos dados causada pelo efeito Joule da medida na longitudinal. As etiquetas mostram a resistência elétrica medida, e a potência dissipada nos extremos das curvas. Não é possível notar nenhum efeito espúrio de correntes de fuga, e a curva lembra o resultado mostrado na Figura 13.	51
Figura 30: Medidas de condutividade na direção longitudinal e transversal.	52
Figura 31: Anisotropia na condutividade elétrica de cerca de 4 ordens de magnitude observada pela razão entre medidas de condutividade na direção longitudinal e transversal	52
Figura 32: Multiferróicos combinam propriedades de ferroelétricos e magnetos. Se for possível criar multiferróicos que são simultaneamente ferromagnéticos e ferroelétricos, então pode existir uma resposta magnética ao campo elétrico, ou vice-versa, a modificação da polarização por campo magnético. Retirado de [68].....	55
Figura 33: Dependência da parte real da constante dielétrica e da perda dielétrica com a temperatura ao longo do eixo <i>c</i> em um monocristal de BiMn ₂ O ₅ . Retirado de [73].....	57
Figura 34: Estrutura cristalina de um RMn ₂ O ₅ projetada ao longo do eixo <i>z</i> [74].....	57
Figura 35: Histerese tipicamente ferroelétrica, observada pela aplicação de um campo elétrico externo alternado.	59
Figura 36: Representação esquemática do alinhamento espontâneo dos dipolos elétricos dentro de um domínio e alinhamento randômico dos momentos de dipolo de vários domínios em um material ferroelétrico. Retirado de [82], pp 206.	59
Figura 37: Impedância Z^* plotada como um fasor usando coordenadas retangulares e polares.	61
Figura 38: Constante dielétrica ϵ' versus <i>f</i> em várias temperaturas. (a) 10 K, 17 K e 50 K; (b) 55 K, 80 K e 126 K; (c) 146 K, 196 K e 216 K.....	63
Figura 39: Partes real e imaginária da constante dielétrica de 240 K a 700 K.....	64
Figura 40: Parte real da condutividade complexa de 100 Hz até 1 MHz para várias temperaturas.....	65

Figura 41: Circuito idealizado por Sawyer & Tower [107] para a caracterização de materiais ferroelétricos.....	67
Figura 42: Método de pulsos para a observação direta da polarização ferroelétrica.....	68
Figura 43: Configuração do circuito utilizado para medidas de corrente piroelétrica em condição de curto-circuito. Baseado em [112] e [113].....	70
Figura 44: (a) Coeficiente piroelétrico <i>versus T</i> ; (b) Coeficiente piroelétrico <i>versus T</i> , obtido após o experimento mostrado em (a), sem polarização; (c) Coeficiente piroelétrico <i>versus T</i> , obtido após o experimento mostrado em (b), com a mesma polarização do experimento mostrado em (a). Inset: Corrente piroelétrica <i>versus T</i> . O gráfico à direita é retirado de [74].	73
Figura 45: $\ln f$ <i>versus</i> T_m , claramente mostrando a mudança de comportamento perto de $T_m = 565$ K. Círculos vazios: dados experimentais; Linha pontilhada: comportamento de alta frequência ajustado com um processo tipicamente Arrheniano; Linha tracejada: comportamento de baixa frequência ajustado com a relação de Vogel-Fulcher para relaxores; <i>Inset</i> : os mesmos dados vistos em função do inverso da temperatura.....	75
Figura 46: Representação esquemática da polarização em função da frequência de excitação para diferentes mecanismos de polarização. Retirado de [82].	76

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	14
PARTE 1: MEDIDAS ELÉTRICAS EM POLIANILINAS DOPADAS COM PLASTIFICANTES	15
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
1.1. Transporte Eletrônico em Polímeros Condutores	15
1.1.1. Polímeros Conjugados	15
1.2. Mecanismos de Transporte Eletrônico em Polímeros Condutores.....	17
1.2.1. Condução metálica desordenada e a transição metal-semicondutor.....	17
1.2.2. <i>Hopping</i> em semicondutores desordenados.....	18
1.2.3. Tunelamento entre regiões metálicas.....	19
1.2.4. Sólitons, pólarons e bipólarons	20
1.3. Polianilinas Dopadas com Plastificantes	21
1.4. Medidas de Transporte Eletrônico em Materiais com Condutividade Anisotrópica.....	25
2. METODOLOGIA E RESULTADOS	26
2.1. Medidas de Condutividade na Direção Longitudinal	26
2.2. Medidas de Condutividade na Direção Transversal	28
2.2.1. Medidas iniciais com pressão não controlada.....	28
2.2.2. Medidas de condutividade transversal sem aplicação de pressão.....	31
2.3. Estratégias para Medidas de Condutividade Com Pressão na Direção Transversal.....	33
2.3.1. Transições M-I em PANI-DDoESSA e PANI-DDoEPSA.....	33
2.4. Construção de uma Célula de Pressão Hidrostática.....	36
2.4.1. Descrição do aparato experimental.....	36
2.4.2. Resultados e conclusões.....	39
2.5. Medidas Simultâneas na Transversal e Longitudinal com Aplicação de Pressão Mecânica.....	41
2.5.1. Descrição do aparato experimental.....	42
2.5.2. Resultados e conclusões.....	45
2.5.3. Da inviabilidade de se utilizar um anel de guarda	47
2.6. Dano Superficial para Bloqueio de Correntes de Fuga.....	48

2.6.1.	Montagem do aparato experimental	48
2.6.2.	Resultados das medidas e discussão	50
3.	CONCLUSÕES RELATIVAS À PARTE 1	53
3.1.	PERSPECTIVAS FUTURAS RELATIVAS À PARTE 1	53
	PARTE 2: MEDIDAS ELÉTRICAS EM BiMn_2O_5	55
4.	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	55
4.1.	Materiais Multiferróicos	55
4.2.	Materiais Ferroelétricos	58
4.3.	A ferroeletricidade nos compostos da classe RMn_2O_5	59
5.	METODOLOGIA E RESULTADOS	61
5.1.	A Técnica da Espectroscopia de Impedância.....	61
5.2.	Análise da constante dielétrica	62
5.2.1.	Ferroelétricos relaxores.....	65
5.3.	Outras Técnicas para Caracterização de Materiais Ferroelétricos	66
5.3.1.	O método de Sawyer & Tower	66
5.3.2.	Pulsos de carga e descarga.....	67
5.3.3.	Medidas de corrente piroelétrica.....	69
5.4.	Discussão dos Resultados Experimentais Obtidos pelas Medidas de coeficiente Piroelétrico	71
5.5.	Evidência de Comportamento Relaxor por Meio dos Resultados Obtidos a Partir da Constante Dielétrica	74
6.	CONCLUSÕES RELATIVAS À PARTE 2	77
6.1.	PERSPECTIVAS FUTURAS RELATIVAS À PARTE 2.....	78
7.	CONCLUSÕES GERAIS.....	79
8.	REFERÊNCIAS	80
	APÊNDICE A: Software LabWorks.....	89
	APÊNDICE B: Síntese de BiMn_2O_5 Através de Precursores Poliméricos.....	96

INTRODUÇÃO

Este trabalho divide-se essencialmente em duas grandes partes:

1. Estudo das propriedades de transporte por meio de medidas elétricas em polianilinas dopadas com plastificantes, e
2. Estudo das propriedades ferroelétricas por meio de medidas elétricas em amostras policristalinas de BiMn_2O_5 .

A inclusão de dois temas extensos, que a princípio podem parecer muito distintos tem uma explicação simples. Durante o estudo inicial nas amostras de BiMn_2O_5 na Iniciação Científica, pude trabalhar na elaboração de um sistema de interfaceamento de instrumentos e aquisição de dados, que amadureceu até a versão LabWorks [Apêndice A]. Por meio desse sistema, foi possível identificar características muito interessantes na constante dielétrica desse material. Apesar disso, ainda era necessário recorrer a uma técnica experimental adicional para atestar a existência de polarização elétrica nesse material. Essa técnica foi a medida do coeficiente piroelétrico, que foi implementada durante o Mestrado, e muito ajudou no fechamento da primeira parte desse assunto.

Devido às competências adquiridas na Iniciação Científica, que coincidiram ainda com a mudança de nosso Laboratório de Medidas Elétricas para o novo Campus da Unesp de Rio Claro, foi possível realizar a reinstalação do criostato de circuito fechado de Hélio, e então abordar também um outro assunto de grande relevância: os filmes condutores de polianilinas dopadas com plastificantes. A exclusividade das amostras obtidas nessa colaboração com os pesquisadores do CEA de Grenoble-FR e a alta qualidade dessas amostras nos motivaram a conduzir ambos os estudos paralelamente, aproveitando ainda a instrumentação em maior parte comum e a possibilidade de medidas automatizadas que havia então sido recentemente implementada.

Comentamos ainda sobre a organização não muito convencional do conteúdo dessa Dissertação, que não traz apenas os resultados finais, mas todo o histórico do trabalho desenvolvido. Acreditamos que os erros e acertos aqui reportados possam servir no futuro como uma base de conhecimento adquirido, e que facilitem na escolha de caminhos a serem tomados em outros trabalhos. São ainda apresentados nos apêndices A e B, o desenvolvimento do software de aquisição e controle LabWorks, utilizado em nosso laboratório para a realização automática das medidas, e a síntese de novas amostras de BiMn_2O_5 , respectivamente.

PARTE 1: MEDIDAS ELÉTRICAS EM POLIANILINAS DOPADAS COM PLASTIFICANTES

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. Transporte Eletrônico em Polímeros Condutores

É conhecido que muitos dos conceitos familiares aos condutores tradicionais, como a transição metal-semicondutor em materiais desordenados, e a condução por *hopping* ou tunelamento, também são aplicáveis aos polímeros. Porém, estes exibem ainda características especiais, como o caráter unidimensional (1D) das cadeias poliméricas, que torna a condução altamente anisotrópica. Outro exemplo é o tamanho muito reduzido em que regiões cristalinas ao longo das cadeias podem se alinhar, o que limita as máximas condutividades possíveis de serem atingidas [1].

1.1.1. Polímeros Conjugados

A descoberta por Heeger, MacDiarmid, Shirakawa e colaboradores de que a condutividade do poliacetileno poderia ser elevada em mais de sete ordens de magnitude por meio da dopagem com iodeto ou pentafluoreto de arsênio (AsF_5) [2] levou a grande interesse nesse material, e seus similares (e esses três pesquisadores foram laureados com o Prêmio Nobel no ano de 2000). As fórmulas químicas de alguns dos polímeros condutores mais importantes são mostradas na Figura 1. Nota-se que a característica em comum entre eles é a presença de ligações duplas alternadas com ligações simples ao longo da cadeia polimérica (denominadas ligações conjugadas).

A razão pela qual os polímeros com ligações conjugadas formam a base dos polímeros orgânicos condutores pode ser entendida da seguinte maneira: Nos polímeros, três dos quatro elétrons da camada externa do átomo de carbono ocupam estados hibridizados formados por um estado **s** e dois estados **p** (hibridização sp^2) [3]. Esses elétrons formam três fortes “ligações σ ” que possuem o papel principal na formação da estrutura polimérica. No poliacetileno, cada átomo de carbono forma essas ligações σ com um hidrogênio e dois carbonos vizinhos. Isto faz com que um elétron de valência fique sobrando (o elétron π), que ocupa um orbital **p**. As funções de onda de elétrons π de diferentes átomos de carbono se sobrepõem para formar uma banda π . Como cada orbital delocalizado tem apenas um elétron,

essa banda deve ser semi-preenchida, e então se espera que possua comportamento metálico, pois haveria uma densidade de estados finita no nível de Fermi e, portanto, muitos estados disponíveis para a condução metálica. Porém, a energia do sistema é reduzida se a densidade de elétrons π for aumentada entre cada par alternado de átomos de carbono para formar ligações π além das ligações σ , ou seja, se ligações conjugadas forem formadas como na Figura 1. Um *gap* de energia então aparece no meio da banda de elétrons π entre estados ligantes ocupados (a banda π) e estados não-ligantes vazios (a banda π^*), abaixando a energia dos estados preenchidos.

A ligação π adicional faz com que o par de átomos com ligações duplas se mova e se aproxime. Essa dimerização e o *gap* associado refletem o fato de que um metal 1D é instável na presença de interações como o acoplamento elétron-rede (a instabilidade de Peierls). Na verdade, cálculos *ab initio* indicaram que a causa dominante da dimerização no poliacetileno são as interações elétron-elétron, particularmente correlações atômicas [4].

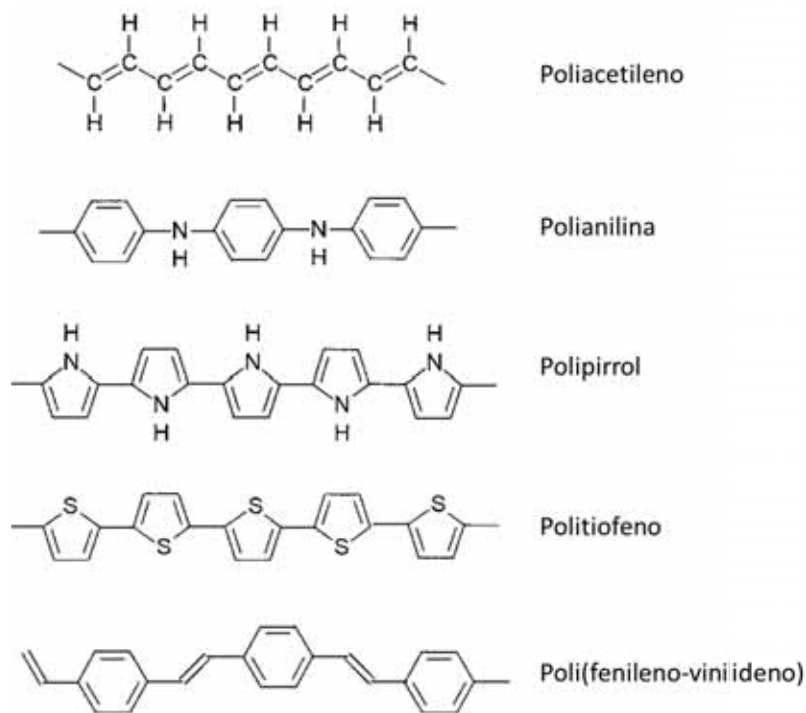


Figura 1: Fórmulas estruturais de alguns dos polímeros orgânicos condutores mais significativos. Adaptado de [1].

A presença de ligações conjugadas indica também a presença de elétrons π relativamente fracamente ligados, e então a possibilidade de comportamento metálico se existir um mecanismo de se eliminar o *gap* entre os estados preenchidos e não preenchidos. Como

mostrado por Chiang *et al.* em 1977 [2], isso pode ser conseguido por meio da dopagem com um aceitador de elétrons como o iodo, como um resultado de que cada estado adicional é formado pelo *gap* da banda π - π^* : elétrons são transferidos da cadeia polimérica ao dopante, e excitações móveis carregadas se tornam possíveis. Finalmente, em altas dopagens existe uma densidade finita de estados metálicos no nível de Fermi, indicados pela presença de uma susceptibilidade de Pauli independente da temperatura [5] e um calor específico eletrônico linear [6], e a condutividade alcança altos valores [7, 8].

Considerações similares se aplicam a outros polímeros condutores conjugados com estrutura mais complexa, como a polianilina [9], um polímero condutor muito importante para aplicações [10]. Outro polímero condutor com muitas aplicações é o polipirrol, que pode ser depositado eletroquimicamente já dopado e altamente condutivo pela incorporação do dopante no eletrólito. Outros polímeros como o poli(fenileno-vinilideno) (PPV) são de interesse para aplicações em óptica.

1.2.Mecanismos de Transporte Eletrônico em Polímeros Condutores

Não é difícil imaginar que, diante da riqueza de estruturas híbridas com regiões amorfas e cristalinas interagentes, uma miríade de mecanismos de transporte eletrônico deve ser considerada. Nas subseções a seguir, serão rapidamente cobertos os mecanismos mais relevantes compartilhados pelos polímeros orgânicos condutores, bem como nanotubos de carbono. Destacamos ainda que em polímeros heterogêneos, geralmente é necessário considerar a soma ponderada por fatores geométricos de contribuições de diferentes mecanismos de transporte para a elaboração de um modelo consistente e abrangente de interpretação de dados.

Um aspecto muito importante da condutividade em polímeros é que é altamente anisotrópica, sendo muito maior ao longo das cadeias poliméricas. Para detalhes adicionais, recomenda-se fortemente a leitura do artigo de revisão por A. B. Kaiser do ano 2000 [1].

1.2.1. Condução metálica desordenada e a transição metal-semicondutor

A evolução da resistividade metálica na medida em que a desordem aumenta é esboçada na Figura 2.

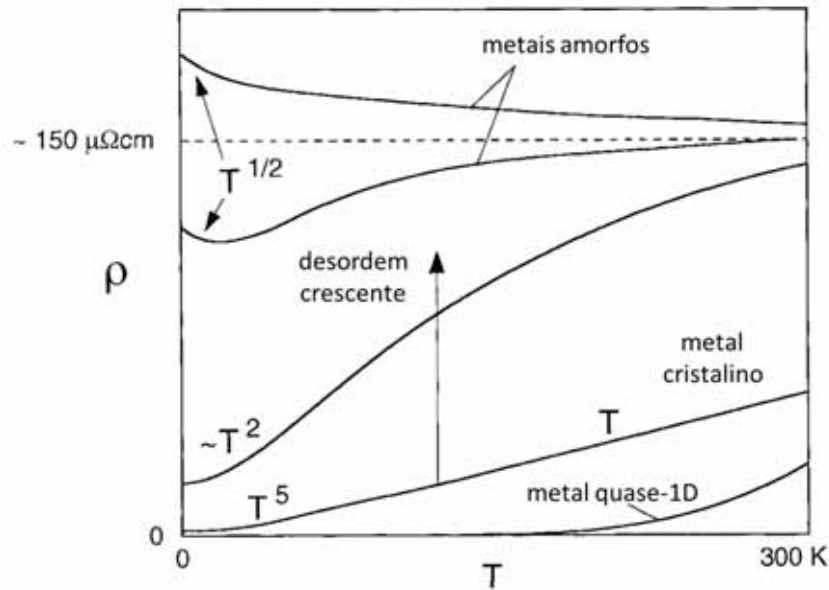


Figura 2: Um esboço da dependência da resistividade metálica com a temperatura esperada para metais altamente anisotrópicos (quase-1D) comparada à dos metais cristalinos. Adaptado de [1].

Na medida em que a resistividade aumenta, sua dependência com a temperatura tende a mostrar um efeito de saturação e uma lei de potência T^2 em altas temperaturas [11]. Para metais altamente desordenados (amorfo), existe pouca dependência da resistividade com a temperatura, uma vez que o espalhamento elástico estrutural é dominante.

Uma característica marcante da resistividade ρ de metais amorfos é a correlação de Mooij [12]: ρ geralmente mostra um coeficiente negativo de temperatura ($d\rho/dT < 0$) quando a magnitude da resistividade é maior do que $150 \mu\Omega\cdot\text{cm}$ (ou inversamente a condutividade σ é menor do que 6700 S/cm), como mostrado na Figura 2 (isto se aplica somente a metais 3D convencionais com densidades normais de portadores). Este decréscimo da resistividade com o aumento da temperatura é devido à “localização fraca”, e sinaliza a proximidade da transição metal-semicondutor induzida pela desordem crescente. Adicionalmente, existe um crescimento característico proporcional a $T^{1/2}$ na resistividade abaixo de cerca de 15 K, consistente com interações elétron-elétron [13].

Prigodin e Efetov em 1993 [14] mostraram que uma rede de fios metálicos pode sofrer uma transição de Anderson de isolante a metal na medida em que o comprimento da localização de um único fio e do acoplamento entre fios aumenta. Tal modelo pode ser aplicável para descrever a transição metal-semicondutor em polímeros condutores fibrilares.

1.2.2. Hopping em semicondutores desordenados

Para uma grande variedade de materiais desordenados, a condutividade do lado semicondutor de uma transição metal-semicondutor pode ser bem descrita pela lei de Mott para o *hopping* de alcance variável [15]. Em semicondutores desordenados com estados localizados, a condução ocorre por hopping (tunelamento assistido por fônons entre os estados eletrônicos localizados centrados em diferentes posições). Com a diminuição da energia $k_B T$ com a temperatura, existem menos estados vizinhos com energias acessíveis, então o alcance médio dos saltos (*hopping*) também aumenta. Isto leva à seguinte expressão para a condutividade [16]:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp \left[- \left(\frac{T_0}{T} \right)^\gamma \right] \quad (1)$$

Para o *hopping* em três dimensões, o expoente tem o valor $\gamma = 1/4$. Para temperaturas suficientemente altas em que o *hopping* acontece aos vizinhos mais próximos, obtém-se $\gamma = 1$.

Para o *hopping* em duas dimensões, $\gamma = 1/3$, e para o *hopping* unidimensional, $\gamma = 1/2$.

1.2.3. Tunelamento entre regiões metálicas

De acordo com cálculos realizados por Sheng e Klafter [17] e Sheng [18], se a condução ocorre por tunelamento eletrônico entre material não-condutor separando “ilhas” metálicas mesoscópicas ao invés de estados localizados, a expressão para o tunelamento segue aproximadamente a forma da Equação (1) com $\gamma = 1/2$. Tal representação seria adequada para um metal granular em que os grãos metálicos são permeados por material não-condutor. Esses cálculos são válidos quando a condutividade é limitada pela energia de carregamento eletrostático quando um elétron é transferido de uma ilha a outra; a inibição do tunelamento quando a energia térmica $k_B T$ é menor do que a energia de carregamento é referida por “bloqueio de Coulomb”, do termo em inglês “*Coulomb blockade*” [19].

Porém, se as regiões metálicas forem grandes o suficiente de modo que a energia de carregamento é muito menor do que $k_B T$ para temperaturas acessíveis, o tunelamento pode ocorrer entre estados metálicos de mesma energia em lados diferentes da barreira sem excitação térmica, desde que as funções de onda se superponham. Flutuações da tensão através da junção de tunelamento podem aumentar muito a corrente de tunelamento em temperaturas mais altas, segundo Sheng [20]. A condutividade devido a este tunelamento

assistido por flutuações, para uma simples barreira parabólica, pode ser escrita simplesmente pela forma

$$\sigma(T) = \sigma_t \exp \left[- \left(\frac{T_t}{T + T_s} \right) \right] \quad (2)$$

onde o parâmetro T_t representa a temperatura em que as flutuações térmicas da tensão se tornam suficientemente altas de modo a elevar a energia dos estados eletrônicos até o topo da barreira, e a razão T_t/T_s determina o tunelamento na ausência de flutuações, e então a condutividade $\sigma(0)$ no limite de baixas temperaturas. O pré-fator σ_t é aproximado como independente da temperatura.

1.2.4. Sólitons, pólarons e bipólarons

As excitações elementares para uma única cadeia de poliacetileno ilustrada na Figura 1 são sólitons, ao invés de pares elétron-buraco como em metais 3D. Sólitons representam descontinuidades no padrão de ligações duplas e alternadas que aparecem quando um átomo de carbono faz ligações duplas com ambos os carbonos vizinhos [7, 21, 22]. O movimento de um sóliton ao longo da cadeia não promove transporte de carga, mas um mecanismo de *hopping* de sólitons entre cadeias pode contribuir para a condução com a condutividade variando com uma grande potência da temperatura [23]. No entanto, a concordância de um grande montante de dados de polímeros condutores com as leis de *hopping* (Equação (1)) ao longo de grande faixa de temperaturas sugere que uma vez que os estados localizados se formam no *gap* por qualquer mecanismo, a condução é realizada predominantemente por mecanismos usuais de *hopping* de alcance variável para amostras fracamente ou moderadamente dopadas [24, 25]. Em amostras fortemente dopadas, a superposição das funções de onda indica que o caráter metálico pode ser mais apropriado, ao menos nas regiões ordenadas.

Para polímeros condutores diferentes do poliacetileno, diferentes estados solitônicos possuem diferentes energias, então mecanismos de condução solitônicos não são esperados. No entanto, estados de bandas aparecem no *gap* [7, 8] devido à formação de pólarons (elétrons localizados em um mínimo de potencial elétrico formado por deformações na rede). Pólarons possuem ambos carga e *spin*, e seu movimento pode contribuir para o transporte de carga.

Pólarons de *spins* opostos frequentemente se emparelham para formar bipólarons com *spin* nulo, que podem dar origem ao transporte de carga sem transporte de *spin*. Inspirados pelo trabalho de Sheng [18] em metais granulares, Zuppiroli *et al.* [26] propuseram um modelo de *hopping* correlacionado entre conglomerados polarônicos como um mecanismo de condução em polímeros desordenados. A condutividade deveria então seguir a mesma dependência dada pela Equação (1) com $\gamma = 1/2$.

Em sistemas correlacionados, as fortes interações coulombianas, que possuem spin e componentes orbitais impedem o movimento dos elétrons, competindo com a itinerância e favorecendo sua localização [27]. Polímeros condutores não-dopados são tipicamente isolantes de Peierls, e portanto, classificam-se como isolantes correlacionados. Quando fortemente dopados, tornam-se metálicos. O interesse nessa classe de materiais está em descobrir a dopagem ideal intermediária entre esses dois extremos, capaz de promover a competição entre a itinerância do estado metálico e a localização, que pode levar ao emparelhamento de elétrons, e ao aparecimento de propriedades exóticas, como estados de ondas de densidade de carga, ou até mesmo supercondutividade [28]. Neste trabalho, estudamos ainda a possibilidade de introduzir a pressão como um parâmetro adicional para a investigação de propriedades exóticas nesses materiais.

1.3. Polianilinas Dopadas com Plastificantes

As últimas décadas têm testemunhado avanços muito grandes com relação ao desenvolvimento de materiais condutores orgânicos tanto moleculares quanto poliméricos, e este campo continua ganhando interesse científico e comercial a cada dia. Mais recentemente com a introdução de novas técnicas experimentais, além de instrumentação mais aprimorada para estudos em baixas temperaturas, foi possível iniciar o estudo sistemático das propriedades elétricas e magnéticas de cristais orgânicos sob altas pressões de até 10 GPa, que acabaram por revelar uma variedade muito grande de novos estados fundamentais nestes compostos, tais como supercondutividade, ondas de densidade de carga e spin, spin-Peierls, isolantes de Mott, ordenamento de cargas e ordenamentos magnéticos. Esta riqueza de propriedades exóticas se deve principalmente às características de baixa dimensionalidade, interações elétron-elétron e elétron-fônon e à topologia das superfícies de Fermi [29].

O ímpeto inicial para todo o trabalho em polímeros condutores foi a descoberta em 1977 [30,31,32] do aumento de cerca de 10 ordens de magnitude do poliacetileno, quando dopado com iodo ou outros aceitadores. Apesar dos grandes avanços no aumento da

condutividade, o estudo das propriedades intrínsecas do estado metálico desses materiais foi sempre prejudicado pelo alto grau de desordem em sua estrutura. A existência de susceptibilidade de Pauli [33], dependência quase linear do potencial termoelétrico [34] e um termo linear no calor específico [35] proporcionaram evidências iniciais de uma densidade de estados contínua e energia de Fermi bem definida. Apesar disso, as evidências reais de um estado metálico não foram observadas, como condutividade finita em $T \rightarrow 0$, coeficiente positivo de temperatura da derivada logarítmica da condutividade, $W = [\Delta \ln \sigma / \Delta \ln T]$, e refletividade metálica (Drude) no infravermelho.

Mais recentemente, melhorias nos processos de síntese resultaram em materiais menos desordenados, permitindo então novas oportunidades para a investigação do estado metálico por meio de medidas ópticas e de transporte eletrônico [33]. Foi então possível ter uma melhor compreensão do papel da desordem como o fator limitante para a observação de propriedades metálicas intrínsecas.

A primeira geração de polímeros condutores possuía condutividades bastante limitadas, da ordem de 10^3 S/cm nos poliacetilenos dopados com iodo por Shirakawa [30,31,32]. Além disso, as propriedades de transporte sempre se observavam do lado isolante da curva metal-isolante (M-I) da condutividade. As altas condutividades reportadas por Naarmann *et al.* [36,37,38] em 1987 sinalizaram uma nova geração de polímeros condutores, atingindo valores comparáveis a metais como o chumbo, da ordem de 10^4 S/cm. Tsukamoto pôde ainda aumentar a condutividade para 10^5 S/cm em 1990 [39]. Correspondentemente, a dependência da condutividade com a temperatura, $\sigma(T)$, foi sendo reduzida.

Em 1991, o desenvolvimento da processabilidade da polianilina (PANI) por meio de contra-íons aumentou sua condutividade para 300 a 400 S/cm [40]. Essas amostras apresentaram também dependência muito menor da condutividade com a temperatura com relação à primeira geração de polianilinas [41,42]. Além do mais, foi a primeira vez em que um polímero condutor apresentou coeficiente positivo de resistividade na faixa de 160 K - 300 K. Esse processo permitiu a obtenção de polianilinas com características metálicas, como por exemplo a PANI-(CSA)_{0,5} [40,43,44], metálica até 200 K.

Em meados de 2000, pesquisadores do INAC-CEA de Grenoble, foram capazes de conceber um novo método de dopagem para as polianilinas, que combinou um dopante, que tem a função de protonar a cadeia de polianilina, a um radical com função plastificante [45]. Deste modo, foi possível obter filmes automontados de polianilinas altamente condutoras,

mas também com excelentes propriedades mecânicas em condições ambientes. Caracterizações estruturais revelaram grande ordenamento nesses filmes.

Na Figura 3 são exibidas as fórmulas estruturais químicas da polianilina (PANI) e os dopantes e plastificantes utilizados na síntese das amostras, conduzida em Grenoble. Neste trabalho, é apresentado um estudo baseado nas amostras de PANI-DDoESSA, mas que poderá ser estendido para as outras amostras em trabalhos futuros. As abreviaturas dos dopantes “ESSA” e “EPSA” correspondem respectivamente a di-éster de ácido sulfusuccínico e di-éster de ácido ftalosulfônico, e foram adotadas pelo grupo de Grenoble.

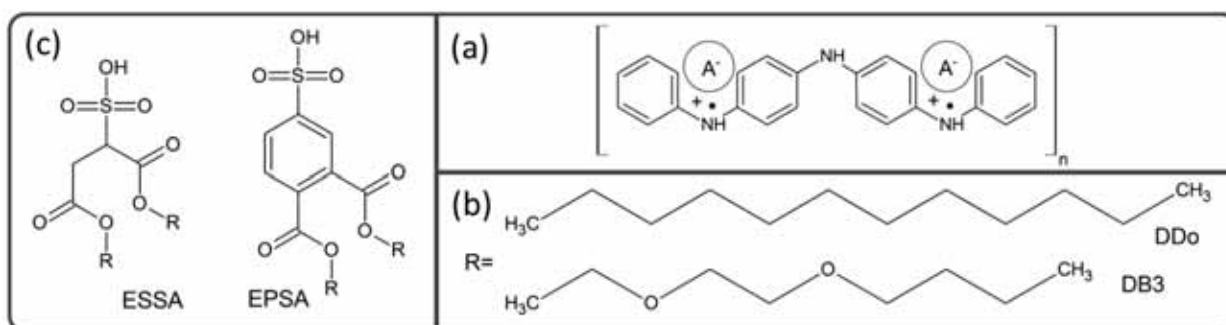


Figura 3: (a) Fórmula estrutural da polianilina, mostrando onde o ânion do dopante se insere na cadeia. (b) Radicais de plastificantes utilizados em combinação com os dopantes mostrados em (c).

A motivação para o estudo da anisotropia nas propriedades eletrônicas veio de medidas preliminares de condutividade realizadas pela Profa. Dra. Lygia Walmsley e pelo Dr. David Djurado, que revelaram comportamentos bastante distintos nas duas direções, além da grande sensibilidade da condutividade transversal com a aplicação de pressão. Ademais, medidas estruturais por espalhamento de raios-X a baixo ângulo (SAXS) revelaram ordenamento lamelar, além de diferenças bastante pronunciadas nas distâncias de ordenamento entre cadeias nas duas direções, como mostrado na Figura 4.

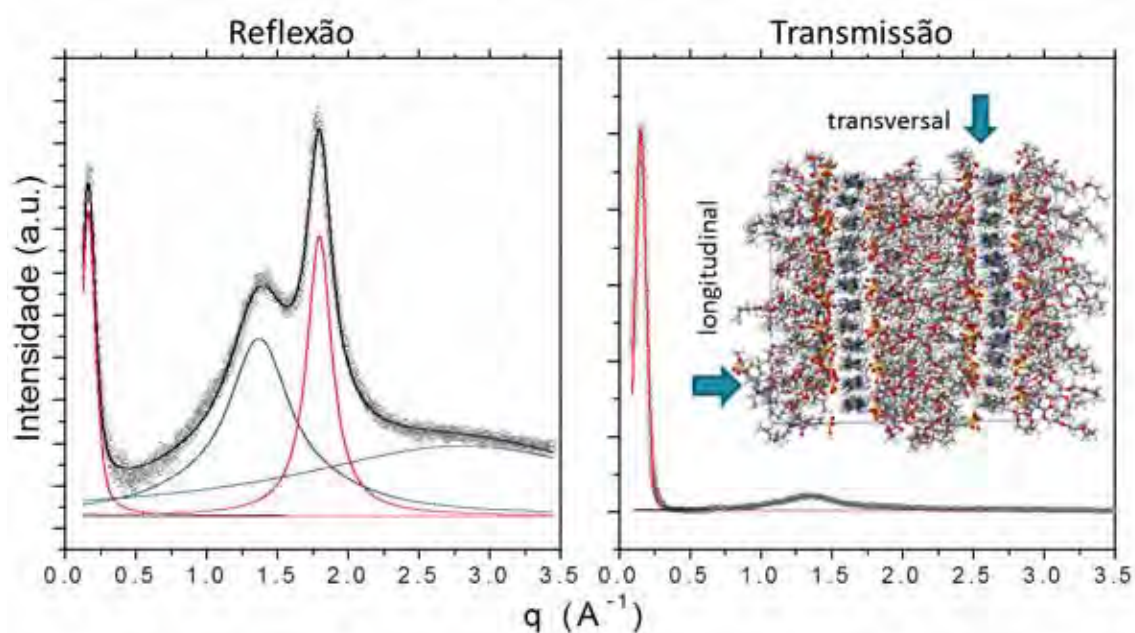


Figura 4: Medidas de espalhamento de raios-X a baixo ângulo, evidenciando ordenamentos distintos entre a superfície e o volume das amostras. No *inset*, simulação computacional do arranjo estrutural ordenado dos filmes. De David Djurado, comunicação privada.

Sob este panorama, foi realizado neste trabalho o estudo das propriedades de transporte eletrônico sob diferentes condições de pressão e em larga escala térmica de filmes automontados de polianilinas dopadas com plastificantes, que agregam muitas das riquezas da física dos materiais orgânicos moleculares, aliada a excelentes propriedades mecânicas e estabilidade bastante superiores às polianilinas condutoras dopadas com compostos convencionais.

No Capítulo 2 são apresentados os resultados de medidas de condutividade em várias condições, em ordem cronológica à sua realização. A síntese das amostras não fez parte deste estudo, mas seus detalhes podem ser encontrados na Referência [46]

1.4. Medidas de Transporte Eletrônico em Materiais com Condutividade Anisotrópica

Em muitos sólidos a condutividade depende da direção cristalográfica, e portanto, não é uma quantidade escalar, mas sim, um tensor. A esses materiais, denomina-se então possuírem condutividade anisotrópica [47]. A combinação de alta condutividade em uma direção e condutividade nula nas direções perpendiculares define os sólidos unidimensionais. Em KCP, a condutividade paralela às cadeias de Platina é cerca de 200 vezes maior que a condutividade na direção perpendicular [48]; em grafite intercalada com SbF_5 , a condutividade no plano ab pode ser até 10^6 vezes maior que na direção c [49]. A anisotropia da condutividade de filmes altamente condutores de poliacetileno estirado é de cerca de $\sigma_{//} / \sigma_{\perp} = 25$ [50,51]. Outros condutores unidimensionais muito conhecidos são os bronzes azuis da família K_xMoO_3 e Rb_xMoO_3 , descobertos e desenvolvidos a partir dos anos 60 [52].

Outros materiais com propriedades exóticas, como os supercondutores de alta temperatura, exibem também anisotropia na condutividade. Um exemplo clássico é o supercondutor YBCO [53,54]. Outros materiais, chamados de sistemas de baixa dimensionalidade, são muito conhecidos por essas mesmas características [55]. Existe ainda um grande interesse no estudo das propriedades anisotrópicas de transporte em condutores orgânicos e inorgânicos sob pressão uniaxial ou hidrostática, como extensivamente revisto em [29].

A principal abordagem para a avaliação da anisotropia de transporte em diferentes direções em cristais é feita pela simples colocação de eletrodos nas faces do material, convenientemente clivadas ou polidas nas direções dos eixos cristalográficos de interesse [29], como esquematizado na Figura 5. Esse arranjo muitas vezes é encontrado ainda acompanhado da aplicação de pressão uniaxial ou hidrostática, em fluidos inertes.

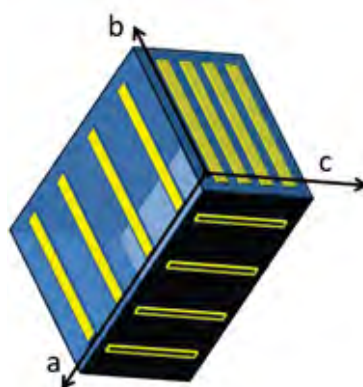


Figura 5: Esquema do arranjo de contatos para a medida de resistividade em cristais anisotrópicos, como geralmente encontrada na literatura [29].

Esse arranjo, porém, não é adequado para a medida de resistividade na direção perpendicular ao plano de filmes de polianilina dopada com plastificantes, pois a espessura dos filmes é da ordem de 50 μm , impossibilitando a colocação de contatos ao lado do filme. Por isso, foi necessário recorrer a outros métodos para investigar a anisotropia na condutividade dessas amostras, que serão cobertas no Capítulo 2 a seguir.

2. METODOLOGIA E RESULTADOS

2.1. Medidas de Condutividade na Direção Longitudinal

O estudo das propriedades de transporte eletrônico em materiais com elevada condutividade exige alguns cuidados básicos para que os resultados sejam confiáveis. Neste trabalho, muitos dos materiais estudados apresentam valores nominais de resistência elétrica menores que 1 Ω , comparáveis à resistência elétrica dos próprios fios e cabos utilizados para ligar os instrumentos às amostras.

Frente a esta situação, é necessário recorrer ao método dos quatro contatos, que em sua forma mais simples, consiste na disposição linear de quatro eletrodos igualmente espaçados por uma distância s sobre a superfície da amostra a ser estudada. Aplica-se uma corrente conhecida I aos terminais mais externos, e toma-se a leitura de tensão de resposta V pelos terminais internos. Segundo Valdes [56], a resistividade longitudinal ρ_L é então calculada por

$$\rho_L = \frac{V}{I} 2\pi s \quad (3)$$

A dedução da relação (3) pode ser encontrada de uma forma bastante completa em [57]. Outros casos envolvendo condições de contorno mais específicas, como razões geométricas que alterem o esquema de fluxo de corrente, estão considerados na mesma referência [56], e então se incorporam fatores de correção na equação (3).

Nas medidas de resistividade longitudinal realizadas em nosso laboratório, utilizamos em todos os casos, eletrodos evaporados de ouro sobre as superfícies, sempre procurando minimizar as dimensões de largura, e maximizar a espessura, até um limite seguro de deposição para o material. Desta maneira, minimizamos a resistência elétrica dos contatos de ouro. Foram utilizados fios de Cobre (Cu) de espessura de 100 μm ou fios de Platina (Pt) com espessura de 40 μm para realizar as conexões elétricas à amostra. Foi utilizada também tinta condutiva de prata (Electrolube SCP03B) para fixar os fios sobre os eletrodos de ouro.

A condutividade longitudinal dos filmes de polianilina dopada com plastificantes nunca havia sido estudada em nosso laboratório, dadas as condições de instrumentação necessárias para a medida de tensões muito baixas, pois os resultados obtidos em Grenoble indicavam que a condutividade nesta direção era cerca de duas ordens de grandeza maior do que na direção transversal.

Resolvemos, porém, conduzir alguns testes utilizando um multímetro de alta resolução Keithley modelo 2001, gentilmente cedido pelo Prof. Dante L. Chinaglia para realizar as medidas de tensão, juntamente com uma fonte de corrente Keithley modelo 2430. Preparamos então uma amostra com eletrodos de ouro dispostos lado-a-lado sobre sua superfície, como mostrado na Figura 6.

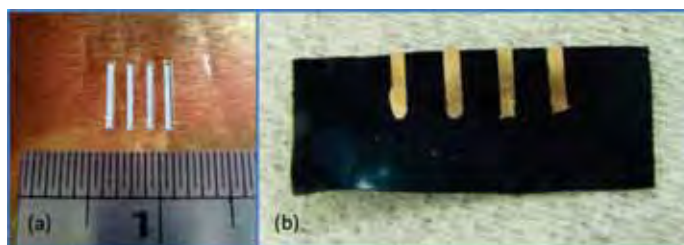


Figura 6: (a) Máscara confeccionada em folha de alumínio, utilizada para a evaporação de eletrodos de ouro e (b) amostra com eletrodos.

Os resultados das medidas de condutividade são exibidos no gráfico da Figura 7, junto com o resultado obtido em Grenoble pelo Dr. David Djurado.

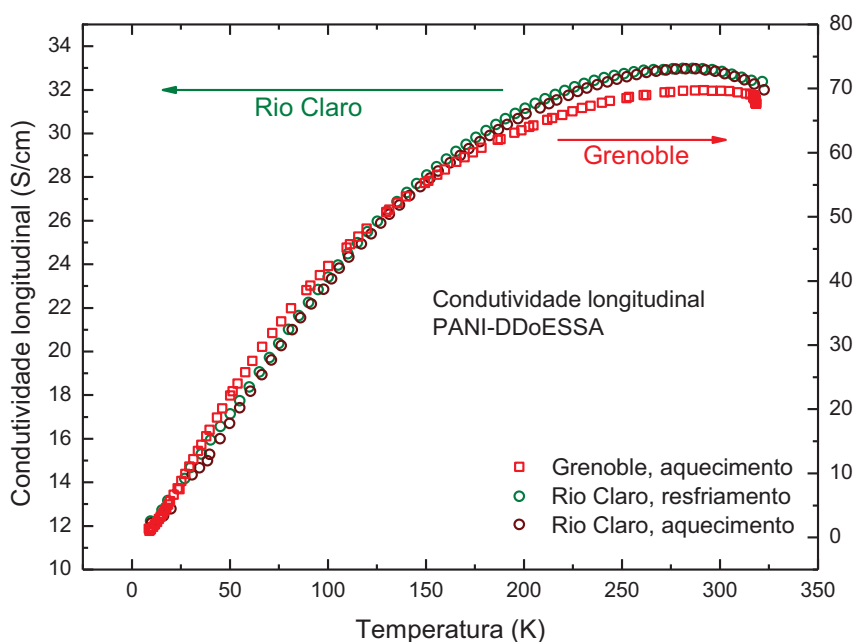


Figura 7: Comparativo entre os resultados obtidos para a condutividade elétrica longitudinal nas medidas em nosso laboratório, e em Grenoble, pelo Dr. David Djurado.

Apesar da diferença considerável dos valores, e também da variação com a temperatura (270% em nossas medidas, contra 6900% nas medidas em Grenoble), observamos que o comportamento da curva é bastante semelhante. A redução observada nos valores pode ser tanto devido ao envelhecimento da amostra, estudado sistematicamente em [58], como devido às diferenças que surgem naturalmente entre amostras distintas, uma vez que é muito difícil garantir a homogeneidade nesse tipo de material. A primeira grande diferença entre os resultados na direção longitudinal e transversal é o mínimo observado próximo a 50 K, e a grande histerese entre as curvas de resfriamento e aquecimento nessa região de temperaturas. Observamos também que na direção longitudinal a transição de comportamento metálico para semicondutor acontece em temperaturas mais elevadas (~270 K) do que na direção transversal. Isto se deve à anisotropia dessas amostras, que também foi observada nas medidas de difração de raios-X e anisotropia magnética.

Apesar das evidências, as medidas elétricas em diferentes direções foram sempre realizadas em amostras e ciclos térmicos distintos, e podem gerar dúvidas. Verificamos então a necessidade de conduzir um estudo sistemático da anisotropia na condutividade em uma mesma amostra, ao mesmo tempo, que possa fornecer informações mais confiáveis a respeito da anisotropia no transporte eletrônico. Os resultados desse estudo são mostrados na seção 2.5 deste trabalho.

2.2. Medidas de Condutividade na Direção Transversal

2.2.1. Medidas iniciais com pressão não controlada

Em nossas medidas preliminares de condutividade transversal, utilizamos um porta-amostras com eletrodos de latão banhados em ouro, que proporcionavam contato com a amostra, que por sua vez possuía eletrodos evaporados de ouro na mesma geometria circular dos eletrodos do porta-amostras, como na Figura 8. Oportunamente, verificamos que havia uma relação bastante notável entre a pressão aplicada pela mola, e a resistência elétrica transversal da amostra. Decidimos então, realizar medidas sem nenhuma pressão aplicada, utilizando apenas fios de cobre ligados com tinta condutiva de prata nos eletrodos de ouro da amostra. Para realizar a medida o mais próximo possível da configuração de quatro contatos, os fios foram unidos o mais próximo possível do eletrodo da amostra, a fim de minimizar os efeitos de queda de tensão devido aos fios e à tinta prata.

Observamos, porém, que os resultados mostravam um comportamento metálico em praticamente toda a faixa de temperatura estudada, e o comportamento da curva de condutividade era essencialmente diferente entre amostras semelhantes, como no gráfico da Figura 8. Ademais, o arranjo era muito susceptível a pequenas alterações nas dimensões e geometria escolhidas, de modo que os resultados obtidos em nosso laboratório não concordavam com aqueles obtidos em Grenoble pelo Dr. David Djurado.

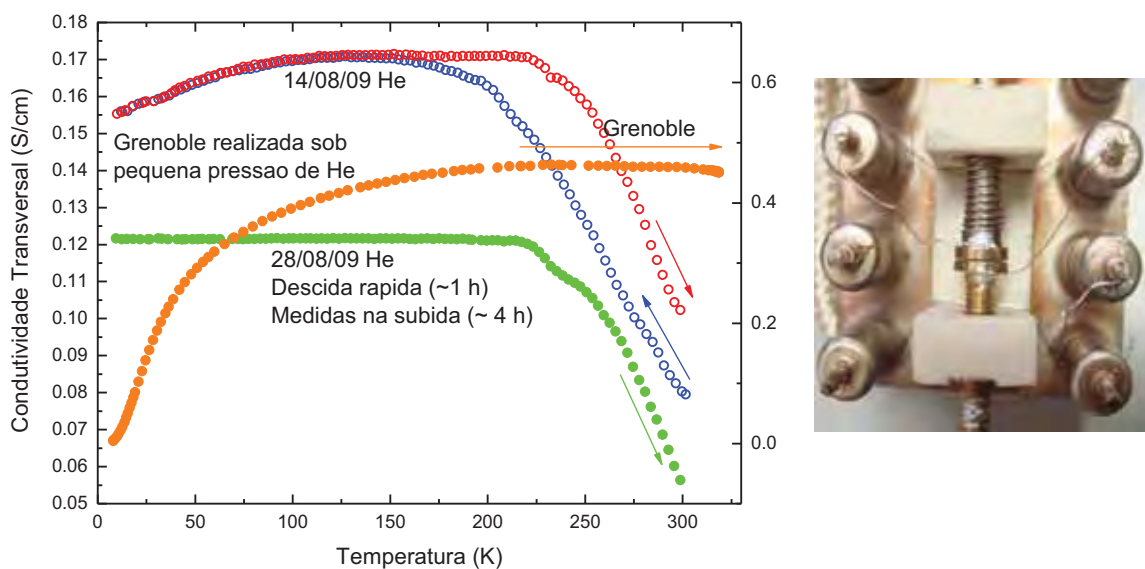


Figura 8: (esquerda) Gráfico comparativo dos resultados obtidos em nosso laboratório e em Grenoble-FR pelo Dr. David Djurado. O comportamento metálico muito pronunciado em alta temperatura, e o *plateau* de condutividade evidenciam a existência de artefatos na medida. (direita) Porta-amostras com mola para medidas iniciais de condutividade transversal.

Em uma discussão conjunta com o Dr. David Djurado e a orientadora Dra. Lygia Walmsley, pudemos concluir que, mesmo uma fina camada de tinta prata poderia ser mais resistiva que a própria amostra. Desta forma, os resultados estariam sendo mascarados pelo seu comportamento metálico, bem como os valores da condutividade, e não poderiam ser descontados corretamente devido à sua geometria desconhecida. Optamos todos então por modificar a geometria e configuração dos eletrodos, compensando o efeito da tinta prata por meio da separação de um canal dedicado de alta impedância para medida de tensão com junções apenas em ouro, de geometria bem conhecida. Na Figura 9 é mostrado um comparativo entre as duas configurações, e na Figura 10, os respectivos circuitos equivalentes.

O canal de aplicação de corrente é constituído apenas da fonte de corrente, dos fios de cobre dedicados, da tinta prata e dos eletrodos de ouro, que são comuns aos dois canais, constituindo um circuito de baixa impedância proporcionada pela fonte de corrente. O canal

de medição de tensão, de alta impedância, é constituído do medidor (voltímetro), dos fios de cobre dedicados, da tinta prata e dos eletrodos de ouro, de geometria conhecida. A queda de tensão proporcionada pela tinta prata neste canal pode ser desprezada, pois a corrente que por ele circula é muito baixa. É importante destacar que este método só é válido quando as gotas de tinta prata em uma mesma face da amostra são separadas.

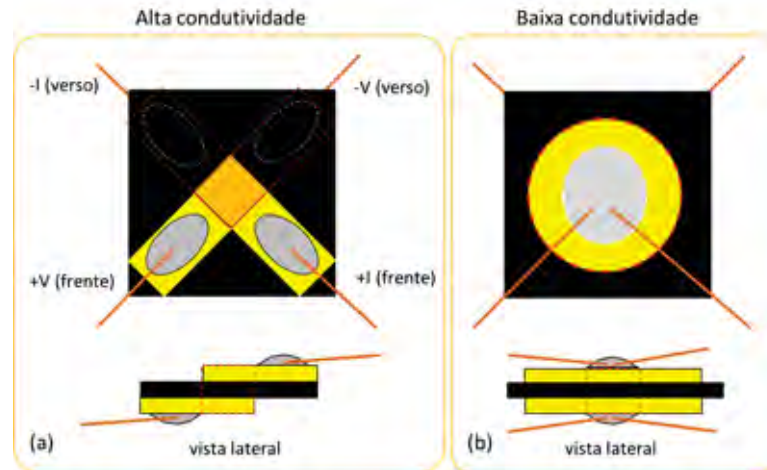


Figura 9: Comparativo das situações em que (a) o efeito da tinta prata é minimizado e (b) o efeito da tinta prata é incluído no resultado.

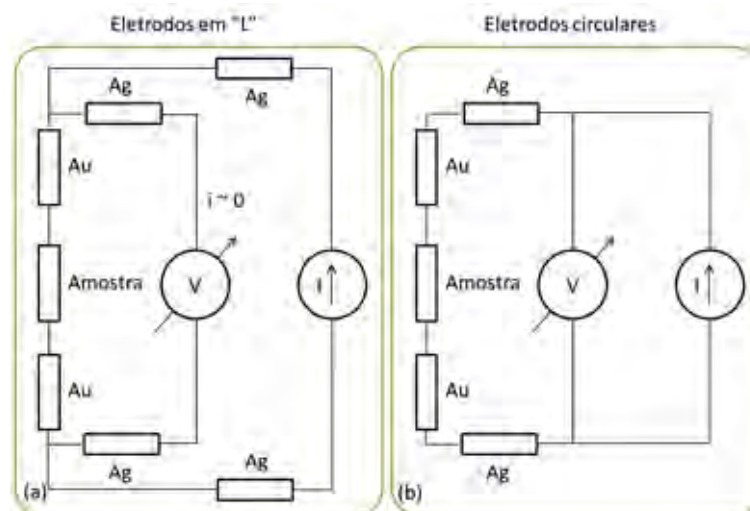


Figura 10: Circuitos equivalentes das medidas de condutividade transversal onde (a) o efeito da tinta prata é minimizado e (b) o efeito da tinta prata é incluído no resultado.

Finalmente, o cálculo da resistividade transversal ρ_T simplesmente leva em conta a área ativa A e a espessura da amostra d na relação

$$\rho_T = \frac{V A}{I d} \quad (4)$$

Após essas observações iniciais, verificamos a necessidade de estabelecer curvas de calibração sem aplicação de pressão, como discutido a seguir.

2.2.2. Medidas de condutividade transversal sem aplicação de pressão

Antes de iniciar um estudo sistemático do efeito da pressão na condutividade transversal dos filmes de polianilina dopadas com plastificantes, consideramos inicialmente a condição onde não havia pressão aplicada, para estabelecer referências em condições de menor perturbação do sistema em estudo. Para esta finalidade, foram preparadas duas amostras: uma para ser colocada no criostato de circuito fechado de He Janis CCS-150, e outra para ser utilizada dentro da célula de pressão hidrostática de He (vide seção 2.4), que por sua vez, foi acoplada ao criostato de nitrogênio líquido Janis VPF-700. As duas amostras foram recortadas de um mesmo filme de PANI-DDoESSA, para garantir a homogeneidade, e maximizar a similaridade entre elas.

Procuramos levar em conta todos os detalhes para a disposição correta dos eletrodos sobre a amostra, como detalhado na seção 2.2.1, utilizando a configuração em “L” da Figura 9 (a). O gráfico da Figura 11 traz os resultados obtidos em medidas d.c. e a.c., mostradas na legenda em ordem cronológica.

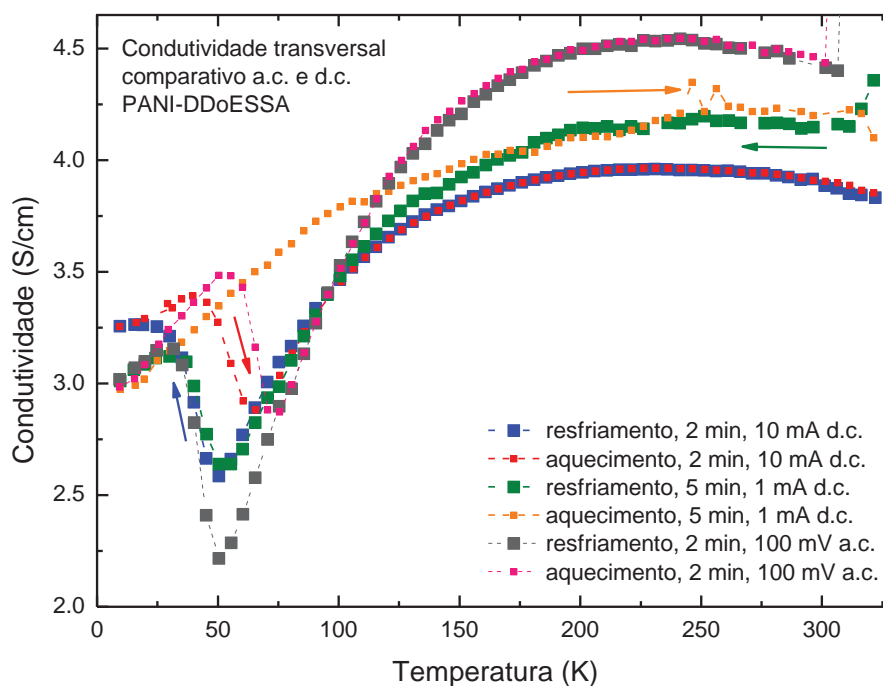


Figura 11: Comparativo entre medidas de condutividade transversal conduzidas por técnicas d.c. e a.c. em diferentes condições. Na legenda, a indicação da direção da curva, tempo de estabilização e intensidade/tipo da excitação elétrica aplicada.

Na primeira das medidas, o tempo de estabilização térmica foi de 2 minutos, e a corrente aplicada foi de 10 mA. Observamos, então, a passagem por um mínimo de condutividade próximo a 50 K, que reaparece próximo a 75 K na curva de aquecimento. Na suspeita de efeitos de termalização insuficiente, especialmente nas baixas temperaturas onde o calor específico da amostra é bastante reduzido, optamos por aumentar a estabilização para 5 minutos. Aproveitamos também para testar uma corrente menor, de 1 mA, para eliminar possíveis efeitos de dissipação por efeito Joule, reduzindo então a potência dissipada por um fator de 100 vezes. Apesar de a relação sinal/ruído ser menos favorável, o comportamento observado foi muito semelhante, com exceção da curva de aquecimento, que não passou por um mínimo.

Verificamos que estas curvas mostram uma transição do tipo metal-semicondutor reprodutível e bastante larga em torno de 220 K. Observamos também que houve um aumento significativo na magnitude da condutividade com relação às medidas preliminares que foram realizadas anteriormente, sem os cuidados especiais com os eletrodos próprios para medir amostras com altos valores de condutividade.

Finalmente, optamos por conduzir um estudo pela técnica a.c. Foram aplicados 100 mV RMS sobre todo o sistema de fios e amostra. Descontando a queda de tensão pela impedância de saída de 50Ω do gerador de sinal do analisador de impedâncias [59] segundo a relação

$$V_{amostra} = V_{saída} - R_{saída} \cdot i \quad (6)$$

encontramos que a corrente através da amostra é de aproximadamente 2 mA, e portanto, a tensão sobre ela é de cerca de 0,2 mV em temperatura ambiente. Estes valores são bastante compatíveis com aqueles empregados como parâmetros nas medidas d.c. e os resultados mostram que, de fato, há grande reprodutibilidade entre as medidas.

O resultado correspondente à medida a.c. mostrado no gráfico da Figura 11 é resultado da extrapolação para frequências baixas. Na Figura 12 são exibidas as partes Real e Imaginária da condutividade transversal em função da frequência e temperatura. A ordem das frequências foi invertida nos dois gráficos para facilitar a visualização das regiões com valores menores, e foi disposta em escala logarítmica. A varredura em frequência foi realizada de 1 MHz até 100 Hz, nesta ordem.

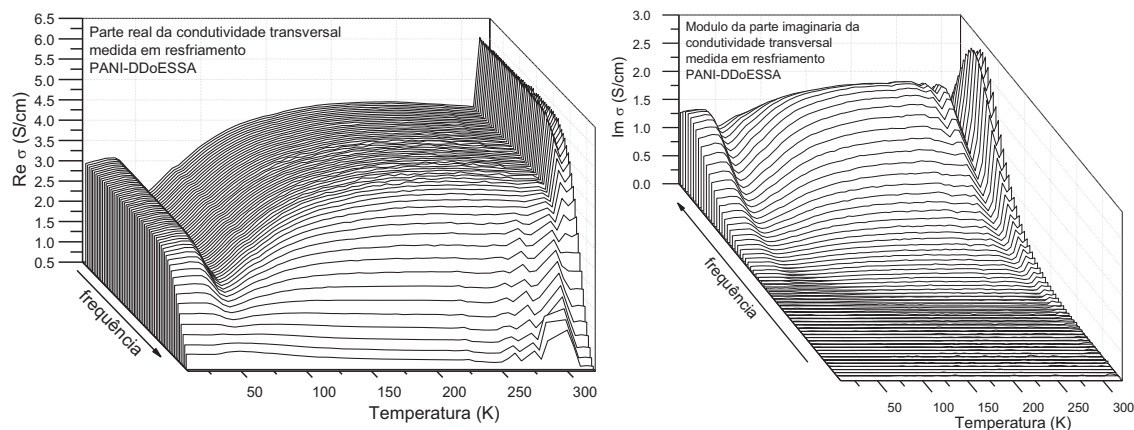


Figura 12: Representação tridimensional da parte Real e do módulo da parte Imaginária da condutividade transversal a.c. em filmes de polianilina dopada com plastificante (amostra PANI-DDoESSA).

Dessa comparação de diferentes técnicas pode-se também concluir que o efeito Joule nas medidas d.c. é bastante desprezível, pois os resultados foram muito semelhantes para os dois casos, apesar da diferença significativa na magnitude da excitação aplicada nos casos a.c. e d.c.

Verifica-se a persistência de duas temperaturas notáveis. À primeira, em torno de 290 K, atribui-se a transição vítrea do composto, e à segunda, em torno de 50 K, atribuem-se possíveis efeitos de correntes parasitas pelo plano da amostra, mas ainda deve ser considerado o efeito da interação de troca visto pelo estreitamento da largura de linha em medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica. Esse tópico é abordado em mais detalhes na seção 2.5.

Nas medidas a.c. verifica-se que a condutividade diminui com o aumento da frequência. Isso se deve ao efeito *skin* em condutores, no qual a corrente se distribui na periferia do material devido às correntes de Foucault, que se cancelam no interior do condutor e se reforçam nas bordas [60].

2.3. Estratégias para Medidas de Condutividade Com Pressão na Direção Transversal

2.3.1. Transições M-I em PANI-DDoESSA e PANI-DDoEPSA

As medidas preliminares de condutividade em filmes de polianilinas dopadas com plastificantes, que foram conduzidas com eletrodos de geometria circular, foram realizadas sob pressão, como mostrado no porta-amostras da Figura 8. Apesar de o controle da pressão aplicada ter sido longe do ideal para um estudo sistemático, foi possível notar efeitos bastante interessantes, que nos motivaram a dar continuidade ao estudo. No gráfico da Figura 13

encontram-se as curvas de condutividade, em resfriamento e aquecimento, de 320 K até 10 K da amostra PANI-DDoESSA, quando se aplica uma pressão aproximada de 25 mbar à temperatura ambiente com o porta-amostras de mola. É possível que esses dados contenham erros devido à estabilização térmica de 2 minutos por ponto, que foi melhorada em medidas posteriores.

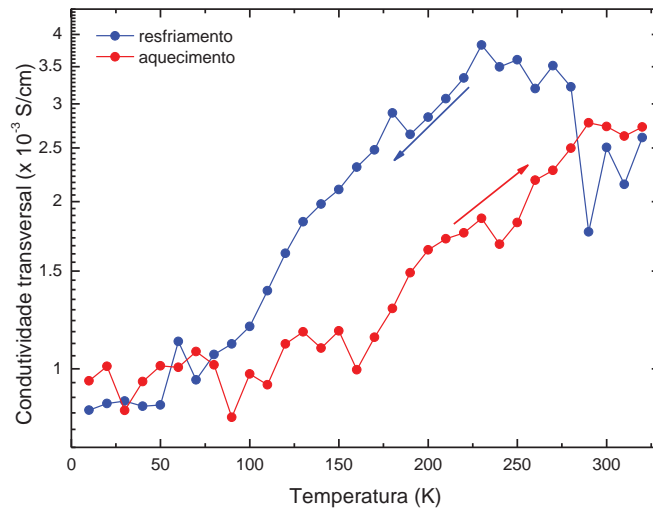


Figura 13: Resultados preliminares da condutividade transversal da PANI-DDoESSA sob pressão mecânica de 25 mbar, que mostram a transição para um comportamento característico de semiconductor.

Observa-se uma transição M-I que não acontece sem a aplicação de pressão. Observamos ainda, que essa transição evolui à medida que a pressão é aumentada. No gráfico da Figura 14 é possível acompanhar a transição que ocorre nas amostras PANI-DDoESSA e PANI-DDoEPSA quando o porta-amostras de mola é calibrado para aplicar 500 mbar à temperatura ambiente.

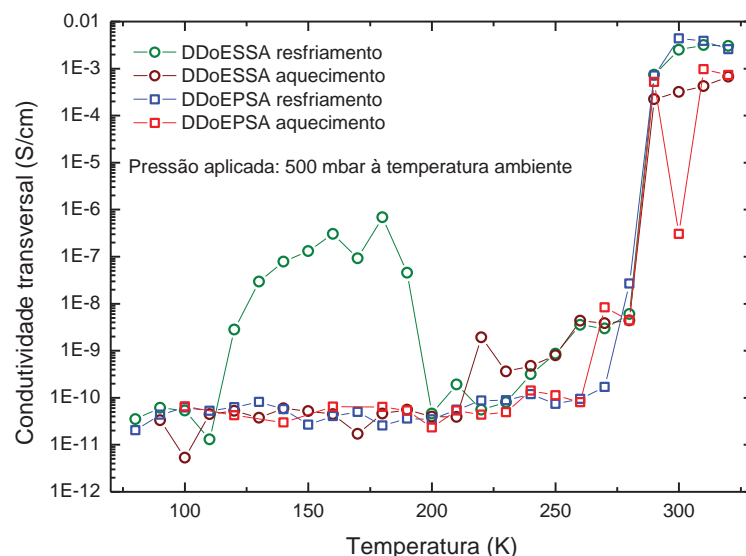


Figura 14: Resultados preliminares da condutividade transversal sob pressão mecânica de 500 mbar, que mostram a transição de várias ordens de magnitude para uma condutividade menor.

Algumas medidas do tipo $V \times I$ foram realizadas com a finalidade de procurar por características peculiares da condutância nesse estado mais resistivo. Os resultados são mostrados nas figuras a seguir.

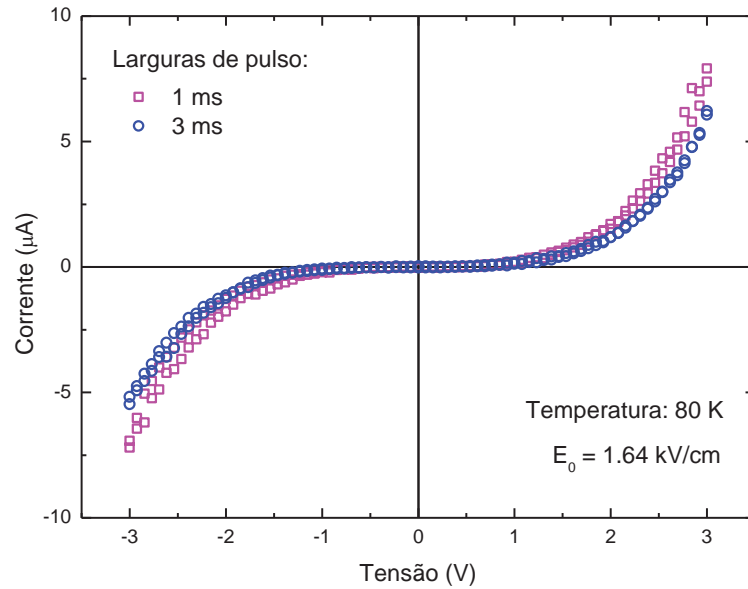


Figura 15: Varredura pulsada $V \times I$ em uma amostra de PANI-DDoESSA (500 mbar) a 80 K, mostrando condutância não-linear em um estado mais resistivo.

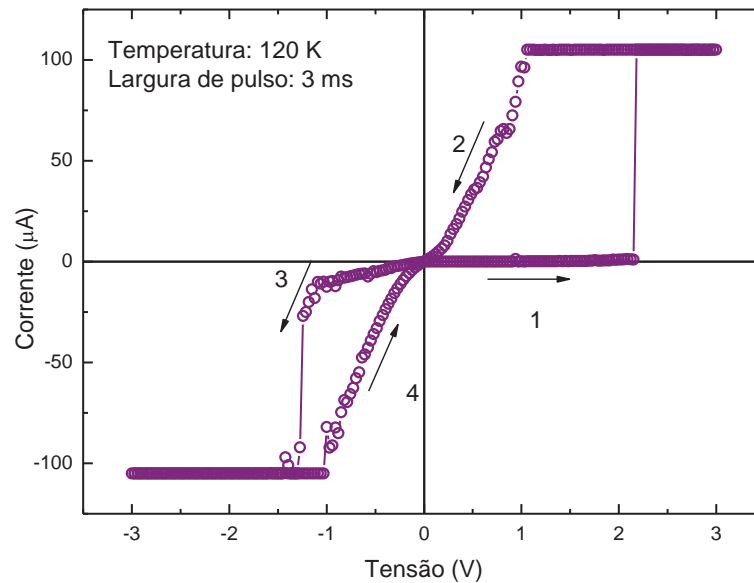


Figura 16: Varredura pulsada $V \times I$ em uma amostra de PANI-DDoESSA (500 mbar) a 120 K, mostrando condutância não-linear e comportamento histerético.

Após esses testes, verificamos que a amostra não retornou completamente às suas condições originais. Foi possível estabelecer então que este regime pode estar próximo do

limiar de deformação elástica para deformação plástica da amostra, e deve ser então evitado em um estudo sistemático. Apesar da irreversibilidade, o efeito observado se assemelha em muitos aspectos às transições M-I observada em cristais orgânicos com a aplicação de pressão [29], e nos motivou a elaborar um aparato experimental capaz de aplicar pressões constantes em bem controladas ao longo de toda a faixa de temperaturas, como discutido na seção 2.4 a seguir.

2.4. Construção de uma Célula de Pressão Hidrostática

2.4.1. Descrição do aparato experimental

Com a necessidade de um método que permitisse o estudo sistemático da influência da pressão nas propriedades de transporte eletrônico nos filmes de polianilina dopadas com plastificantes, foi desenvolvida uma célula de pressão hidrostática que utiliza gás Hélio como meio de transmissão de pressão. Este método, a princípio, permitiria o controle preciso da pressão aplicada uniformemente, sem a introdução de ruídos mecânicos. O conceito básico para a concepção da célula foi fruto de discussões com o Prof. Dr. Graeme M. Luke (McMaster University, Canada) durante a participação no IV I2CAM FAPERJ Summer School, realizado no Rio de Janeiro de 6 a 12 de junho de 2010. Deixamos aqui nossos agradecimentos às suas sugestões, que muito enriqueceram este trabalho.

Esta célula foi incorporada a um criostato Janis VPF-700, que utiliza Nitrogênio líquido para ser resfriado até 77 K. Apesar de o gás exercer pressão em todas as faces da amostra, esta ainda pode ser considerada uniaxial, já que a razão entre as dimensões da área da amostra e de sua espessura são bastante distintas ($60 \mu\text{m}$ espessura x 1 mm^2 área).

O material escolhido para a confecção da célula foi o cobre, pois permite a soldagem com estanho de capilares de cobre comerciais utilizados em refrigeração. Ademais, não foi necessário utilizar ligas especiais de BeCu, pois a faixa de pressões em que a célula deveria operar era muito baixa, e não representaria problema algum com respeito à resistência mecânica do material empregado. Os capilares têm a função de transportar o gás e os fios para dentro da célula. Testes preliminares com um arranjo do tipo *feedthrough* feitos com bornes de cobre em uma flange de teflon para transportar os canais de medição para dentro da célula não alcançaram o sucesso esperado, pois a vedação com colas comerciais não é eficaz em baixas temperaturas, provocando vazamentos por trincas. Foi necessário escolher o estanho

como material de união por possuir baixa temperatura de fusão, condição prudente para a realização da soldagem *in loco*, que poderia danificar partes do criostato se a temperatura atingisse valores demasiadamente altos.

Outro aspecto construtivo bastante importante é a vedação da tampa da célula. Vedações de gás para baixas temperaturas não podem ser baseadas em compostos de borrachas, pois estas se tornam rígidas e têm suas dimensões alteradas em baixas temperaturas, provocando vazamentos. É necessário projetar uma junta de vedação que sofra deformação permanente. Para isso, utiliza-se comumente anéis de índio ou cobre [61].

O índio geralmente é comercializado na forma de fios, e para torná-lo um anel, é necessário unir mecanicamente duas pontas. Este processo nem sempre é confiável, e poderia colocar em risco a integridade da amostra e do criostato em caso de vazamento quando em baixas temperaturas. O cobre não poderia ser utilizado, pois o próprio corpo da célula é feito do mesmo material, e portanto, também sofreria deformação ao ser pressionado contra o anel de vedação, com a mesma resistência mecânica. Agradecemos aqui ao técnico Carlos Pinelli (IFGW-UNICAMP) pela disponibilidade em nos ajudar, e discutir alternativas construtivas do corpo e tampa da célula.

Optamos então por utilizar anéis de estanho, que foram usinados a partir de lingotes fundidos em um cadinho usinado em alumínio. Para obter os anéis, o cadinho cheio de estanho foi fixado em um torno convencional, e usinado até a retirada do alumínio, que serviu de corpo sólido para o estanho, que possui resistência mecânica muito baixa e seria deformado somente pelo ato de prendê-lo à placa da máquina-ferramenta.

Após o corte dos anéis brutos, cada um deles foi lixado manualmente até as dimensões requeridas, e então polidos para garantir boa vedação. Testes de vedação sob pressão em baixas temperaturas revelaram a eficácia e confiabilidade deste método. Na Figura 17 são detalhadas as partes do corpo da célula.



Figura 17: Detalhamento das principais partes do corpo da célula de pressão hidrostática.

O esquema da montagem é mostrado na Figura 18. Para aplicar e manter a pressão desejada sobre a amostra, inicialmente abre-se a válvula de purgação e em seguida, libera-se a

circulação de gás He por todo o sistema durante alguns segundos, para reduzir a um mínimo possível a concentração de outros gases. Fecha-se então a válvula de purgação, e lentamente o sistema se enche com gás. O volume final é controlado pela seringa, que suspende uma massa conhecida. A pressão final é o quociente entre a força aplicada pela massa e a área do êmbolo da seringa.

Com este sistema é possível manter a pressão constante ao longo de todo o intervalo de temperaturas, pois a contração térmica do gás é compensada pelo movimento passivo da seringa, que é continuamente pressionada pela massa.

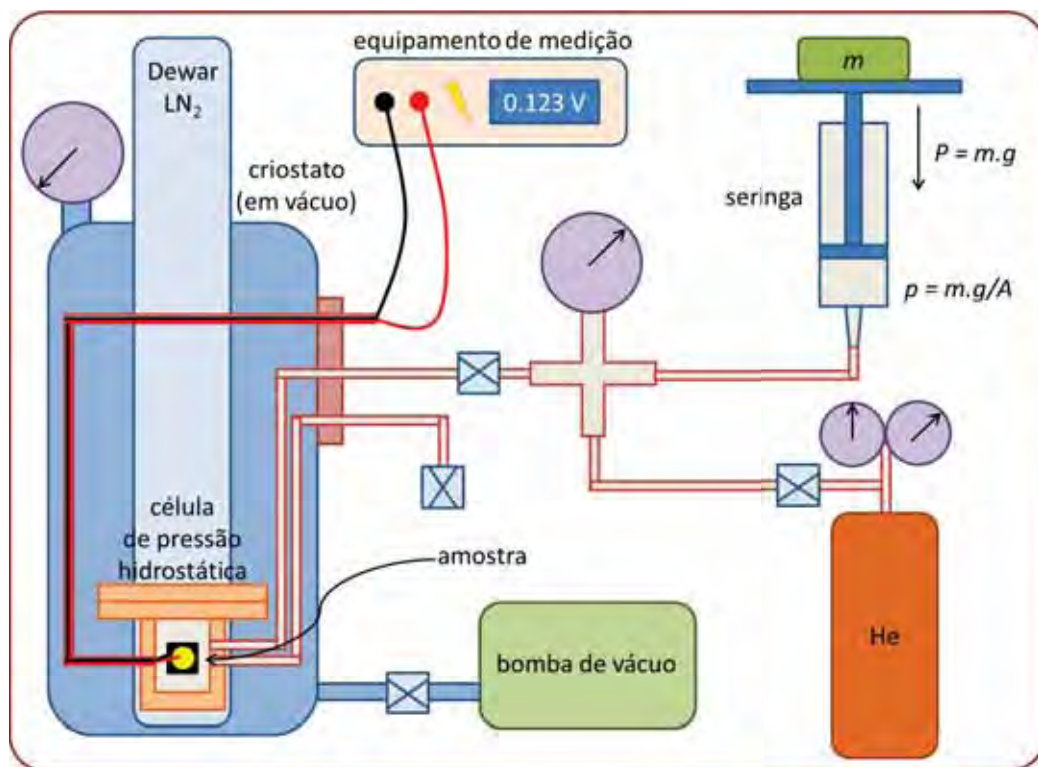


Figura 18: Esquema representativo da montagem para medidas de condutividade sob pressão hidrostática de He.

Apesar de a célula de cobre constituir um aumento bastante significativo da massa térmica no dedo-frio do criostato, este se manteve bastante estável ao longo de toda a escala térmica operacional, graças à opção de sintonização automática do controlador de temperatura Lakeshore 331, que itera continuamente um algoritmo interno para obter os melhores parâmetros de controle PID (Proporcional, Integral e Derivado) baseado na dinâmica do comportamento do próprio criostato [62]. A Figura 19 traz os detalhes da realização de toda a montagem, como realizada em nosso laboratório.

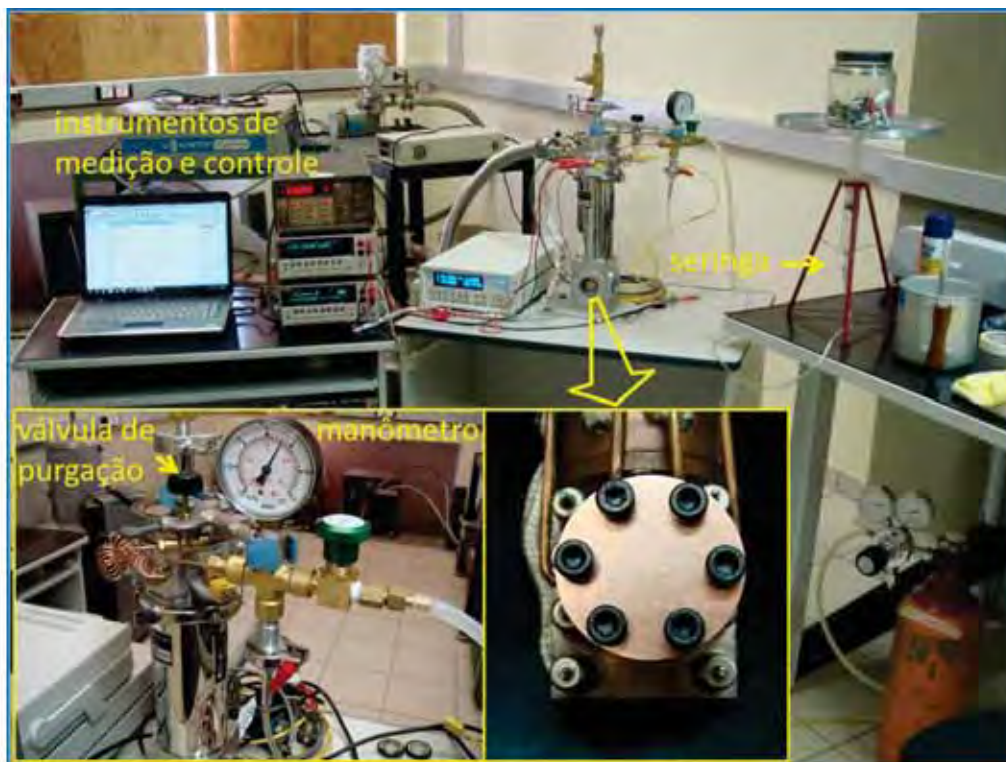


Figura 19: Montagem experimental para medidas de condutividade elétrica sob pressão hidrostática de He com a célula desenvolvida especialmente para este fim.

Após uma montagem bem-sucedida, que inclui preparação de eletrodos, colocação da amostra na célula e vedação da tampa da célula, foi possível realizar sistematicamente uma série completa de medidas de condutividade em toda a escala de pressões permitida pelo manômetro. Os resultados dessas medidas são mostrados na seção 2.4.2 a seguir.

2.4.2. Resultados e conclusões

Inicialmente, a fim de procurar reproduzir os dados obtidos no criostato de circuito fechado de He, onde a amostra fica em atmosfera de vácuo, a célula de pressão foi também mantida em vácuo, e alguns ciclos térmicos foram realizados, a fim de ser possível acompanhar a evolução dos valores e do comportamento por algum tempo, antes de se iniciar a aplicação de pressão. Em seguida, iniciamos o estudo sistemático da influência da pressão, desde 100 mbar (ambiente) até 200 mbar. Nesta faixa de pressões acreditamos ser suficiente para reproduzir os efeitos previamente observados em medidas com aplicação de pressão mecânica.

Os resultados obtidos são mostrados no gráfico da Figura 20.

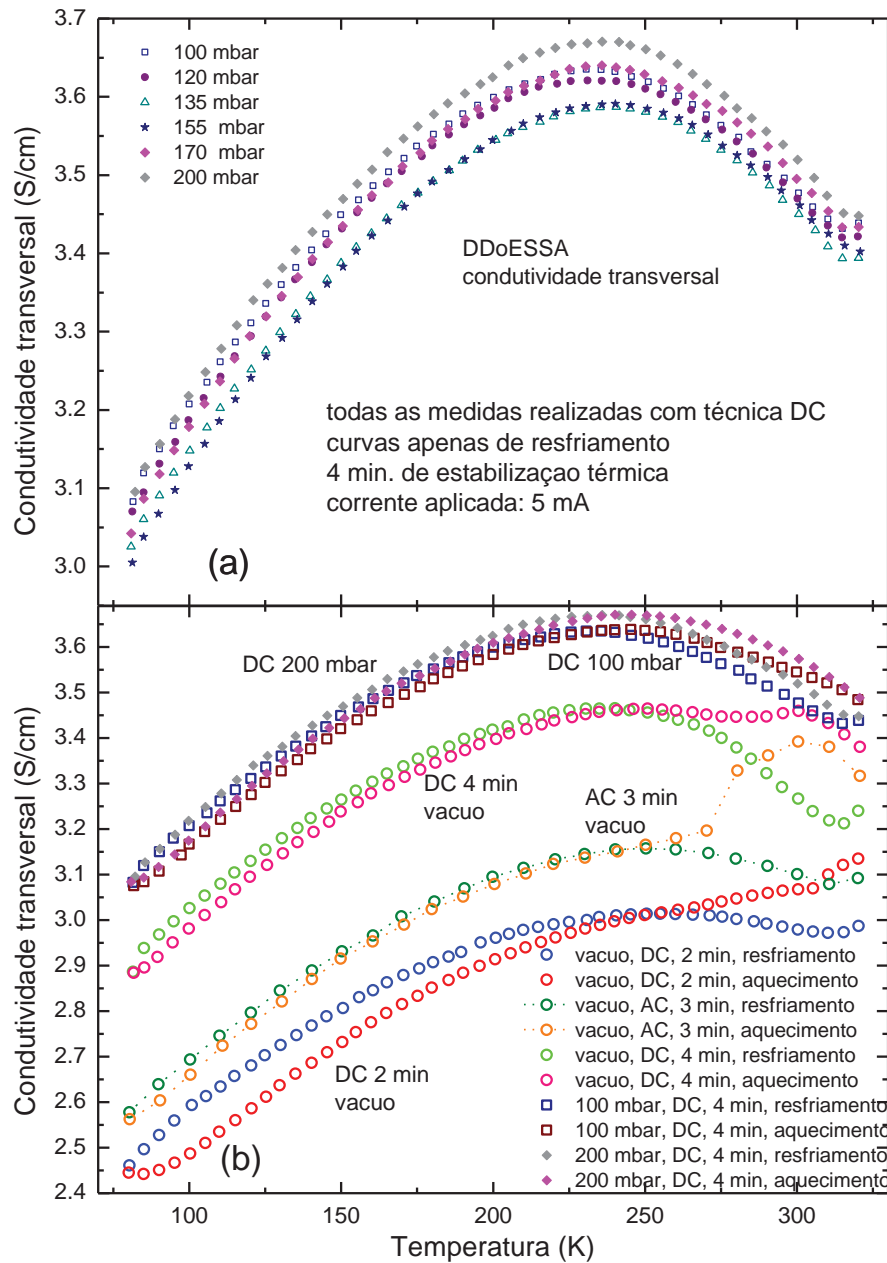


Figura 20: (a) Curvas de condutividade elétrica em várias pressões de He obtidas sob resfriamento. (b) Curvas de aquecimento e resfriamento obtidas desde vácuo até 200 mbar. Nos dois gráficos, as legendas mostram a ordem cronológica das medidas.

A partir dos resultados mostrados na Figura 20, podemos observar o seguinte:

- A histerese na primeira medida em vácuo não pôde ser eliminada em nenhum dos outros casos, mas foi reduzida com o aumento da estabilização térmica, portanto era parcialmente de origem térmica, mas também deve apresentar efeitos da amostra;
- A colocação de gás não reduziu a histerese térmica, mesmo proporcionando uma condição mais favorável à termalização, ratificando o comentário do item anterior;

- A cada nova medida realizada em vácuo, observamos um aumento sistemático dos valores da condutividade, e em todos os casos, a curva de aquecimento mostra um comportamento distinto, porém persistente;
- A partir da aplicação de gás He na célula de pressão (100 mbar em diante), observamos a estagnação dos valores, e a supressão do comportamento distinto em altas temperaturas na curva de aquecimento.

Estes resultados se mostraram bastantes diferentes do esperado, pois nenhum efeito de pressão foi observado, e a variação de valores foi maior em condições onde não havia aplicação de gás He.

Existe, porém, uma condição que deve ser levada em conta, e torna estas medidas bastante distintas daquelas preliminares, realizadas com aplicação de pressão mecânica nas quais a amostra permanecia em atmosfera de vácuo: a amostra em atmosfera de gás inerte pode adsorver o gás para dentro de sua estrutura, por entre as lamelas e moléculas. Desta forma, aumentando a pressão externa também causa aumento da pressão interna, e as camadas são pressionadas em todas as direções, não havendo um diferencial de pressão entre as partes externas e internas. Ao contrário dessa situação, com a amostra em vácuo, sendo pressionada mecanicamente por eletrodos metálicos rígidos, é criado um diferencial de pressão entre as partes externa e interna.

Este diferencial deve proporcionar a aproximação gradual das camadas e aumentar a interação elétron-elétron e elétron-fônon, causando a dimerização estrutural e localização eletrônica. A localização então é responsável pela abertura de um *gap* e, portanto, pela transição M-I que pudemos observar em medidas preliminares (vide seção 2.3.1). Um fenômeno muito semelhante é comumente observado em cristais orgânicos submetidos a altas pressões [29]. Observamos ainda que o gás deve preencher os espaços entre as camadas, reduzindo as correlações eletrônicas e causando a supressão dos efeitos observados quando da amostra em vácuo. Apesar de não permitir a observação direta do efeito da pressão, essa técnica contribuiu para a compreensão geral das origens das grandes transições M-I nessas amostras.

2.5. Medidas Simultâneas na Transversal e Longitudinal com Aplicação de Pressão Mecânica

2.5.1. Descrição do aparato experimental

Os resultados obtidos com as técnicas descritas na Seção 2.3 deste trabalho nos instigaram a conduzir uma investigação mais sistemática da influência da pressão na condutividade dessas amostras, de maneira que optamos por realizar medidas em ambas as direções longitudinal e transversal, porém na mesma amostra, durante o mesmo ciclo térmico, e com diferentes pressões aplicadas. Desta maneira seria possível ratificar e quantificar a anisotropia entre a condutividade longitudinal e transversal, sem levantar dúvidas quanto à história térmica e diferença entre amostras. Ademais, a aplicação de pressão utilizando o porta-amostras com mola não é a mais adequada, uma vez que sua constante elástica é fortemente dependente da temperatura, e então a pressão aplicada sobre a amostra não é constante. Optamos então por utilizar discos de bronze com massas calibradas, suportados por um eixo de teflon, que fica em constante contato com a amostra e é guiado por um mancal vertical.

Utilizando uma amostra de PANI-DDoESSA recortada em geometria quadrada com lados de 4 mm, foram depositados eletrodos de ouro em ambos os lados:

- Em uma face, foram depositadas 4 tiras de 250 μm de largura e cerca de 200 nm de altura, dispostas lado a lado com espaçamento de 250 μm . Esses eletrodos seriam utilizados na medida da condutividade longitudinal, pelo método dos 4 contatos.
- Na outra face, foi depositada apenas uma tira de 250 μm de largura e 200 nm de altura, orientada perpendicularmente às tiras da outra face. O objetivo foi utilizar essa tira, em conjunto com uma das tiras da primeira face, para medir a condutividade transversal com uma configuração de eletrodos em cruz. Esta configuração permite também a utilização de 4 fios, e permite descontar a resistência dos contatos.

A Figura 21 traz uma ilustração esquemática do arranjo, que permitiu a aplicação de pressão por meio de um eixo, capaz de suportar discos de bronze com massa calibrada.

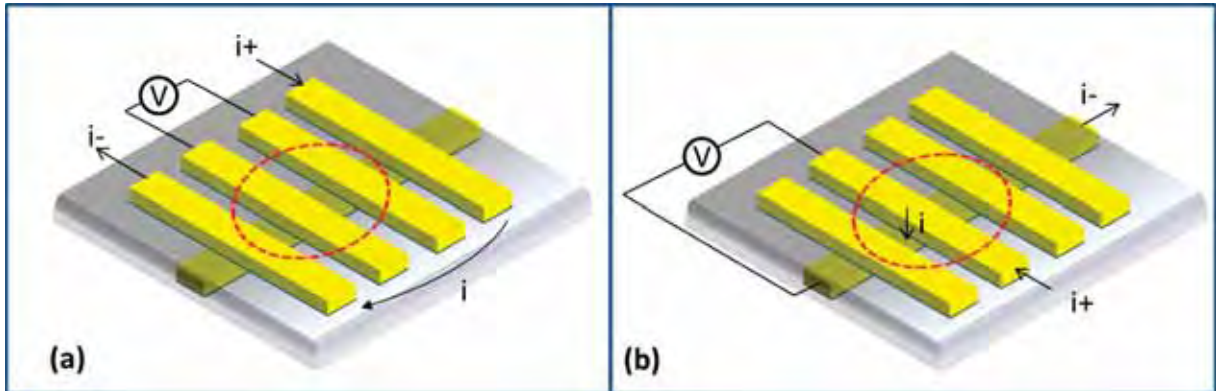


Figura 21: (a) Configuração dos contatos para medida da condutividade longitudinal. (b) Configuração dos contatos para medida da condutividade transversal. As setas indicam a direção e aplicação da corrente, e a área tracejada indica a zona de aplicação de pressão mecânica.

A amostra foi conectada por meio de 8 fios de platina de 40 μm de diâmetro, e foi colocada sobre uma placa de fibra G10 (comumente utilizada em *breadboards* para eletrônica). Para melhorar o contato térmico, foi também aplicada uma fina camada de graxa inerte Apiezon-N sob a amostra. Na Figura 22 encontram-se imagens da montagem experimental para aplicação de pressão e medidas simultâneas.

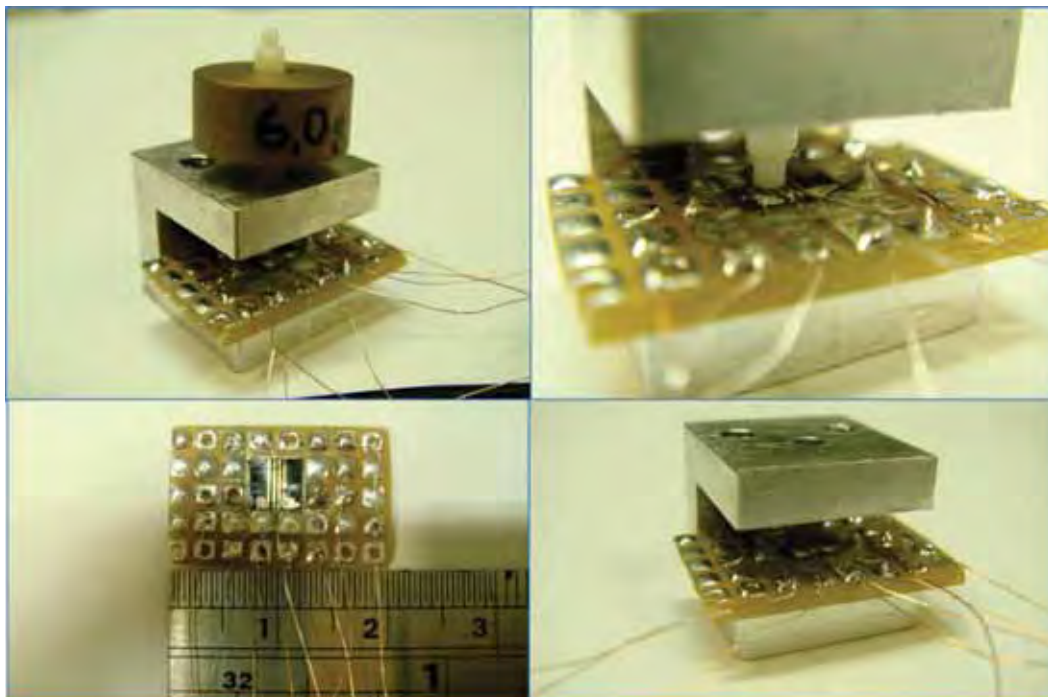


Figura 22: Porta-amostra confeccionado em alumínio, com eixo isolante de teflon, massa de bronze, placa da amostra em G10 e amostra com contatos em ouro.

Cada um dos fios correspondente a um contato da amostra foi ligado independentemente aos 8 pontos de conexão do *feedthrough* do criostato. Para utilizar a

instrumentação disponível em nosso laboratório, foi necessário construir uma caixa de chaveamento, com relés capazes de selecionar 4 contatos por vez, relativos aos canais de medida na longitudinal e na transversal. O chaveamento foi feito automaticamente por meio de um relé mestre de ativação do sistema, controlado pelo software LabWorks [vide Apêndice A], bem como todos os outros instrumentos.

Outro melhoramento implementado neste método foi a reversão de polaridade da corrente aplicada para descontar os efeitos de junções termoelétricas entre os diferentes materiais utilizados nos contatos com eletrodos (efeito Seebeck). Segundo a relação (5) abaixo, a tensão que se mede é composta da resposta da amostra e da contribuição termoelétrica:

$$\begin{aligned} V_{MEDIDO+} &= R_{AMOSTRA} \cdot I_{APLICADA} + V_{SEEBECK} \\ V_{MEDIDO-} &= R_{AMOSTRA} \cdot (-I_{APLICADA}) + V_{SEEBECK} \\ V_{MEDIDO+} - V_{MEDIDO-} &= 2 \cdot R_{AMOSTRA} \cdot I_{APLICADA} \end{aligned} \quad (5)$$

e então a tensão final que se deve considerar, é simplesmente dada por

$$V_{FINAL} = \frac{V_{MEDIDO+} + V_{MEDIDO-}}{2} \quad (6)$$

Considerando todos os detalhes então descritos, a sequência de medida consiste simplifcadamente em:

1. Estabilizar a temperatura do criostato em um patamar determinado;
2. Esperar certo tempo (aprox. 2 minutos) para garantir termalização da amostra;
3. Chavear os contatos para a configuração transversal;
4. Aplicar corrente na transversal com polaridade normal;
5. Medir a tensão de resposta na transversal, em polaridade normal;
6. Aplicar corrente na transversal com polaridade invertida;
7. Medir a tensão de resposta na transversal, em polaridade invertida;
8. Chavear os contatos para a configuração longitudinal;
9. Aplicar corrente na longitudinal com polaridade normal;
10. Medir a tensão de resposta na longitudinal, em polaridade normal;
11. Aplicar corrente na longitudinal com polaridade invertida;
12. Medir a tensão de resposta na longitudinal, em polaridade invertida;
13. Salvar os dados e voltar ao passo 1.

Esta sequência pode ser completamente editável e reordenável por meio do software LabWorks. Além disso, é possível reproduzir o experimento exatamente da mesma forma, pois a mesma sequência é salva e recarregada para cada medida. Os resultados obtidos com essas medidas são apresentados e discutidos na seção 2.5.2 a seguir, juntamente com uma discussão adicional a respeito da configuração dos eletrodos e sua influência nos resultados.

2.5.2. Resultados e conclusões

A implementação da técnica para a realização de medidas simultâneas nas direções transversal e longitudinal simultaneamente resultaram nos dados mostrados nas figuras a seguir. Reforçamos que, em suma, os seguintes aspectos foram cuidadosamente considerados:

1. Contato térmico com o dedo-frio do criostato;
2. Compensação da resistência de contatos da melhor forma possível para as duas direções;
3. Aplicação de pressão precisamente calibrada;
4. Compensação da contribuição termoelétrica na tensão de medida;
5. Utilização de fios de Pt de alta qualidade e maleabilidade;
6. Evaporação de eletrodos espessos para minimizar a resistência das tiras de Au.

Os resultados das medidas da condutividade elétrica na direção longitudinal são mostrados na Figura 23.

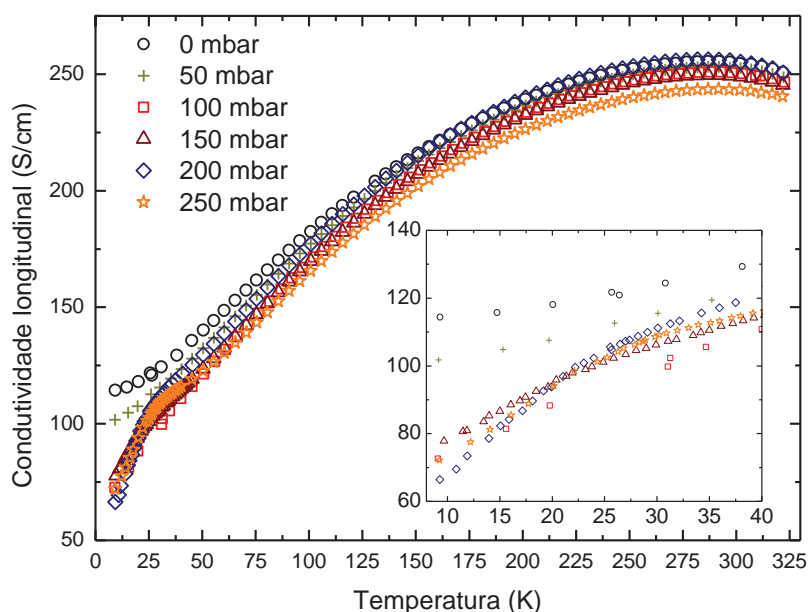


Figura 23: Curvas de condutividade longitudinal em aquecimento, aplicando 500 μ A nos eletrodos externos (mais reversão de polaridade) e medindo tensão nos eletrodos internos. Inset: detalhe dos dados em baixa temperatura.

Observamos um pequeno efeito da pressão na condutividade medida em baixas temperaturas. Apesar disso, as medidas apontaram na direção esperada, que consistia na diminuição da condutividade com a aplicação de pressão. Comportamento semelhante foi observado na condutividade transversal em medidas preliminares. Resultados obtidos em medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica revelaram um estreitamento da largura de linha em temperaturas em torno de 50 K, devido ao efeito da interação de troca, que pode estar contribuindo para a mudança do comportamento da condutividade com a pressão [63].

As medidas de condutividade na direção transversal constituíram um desafio maior, pois apresentaram comportamento bastante incomum em baixas temperaturas, como mostrado a seguir na Figura 24.

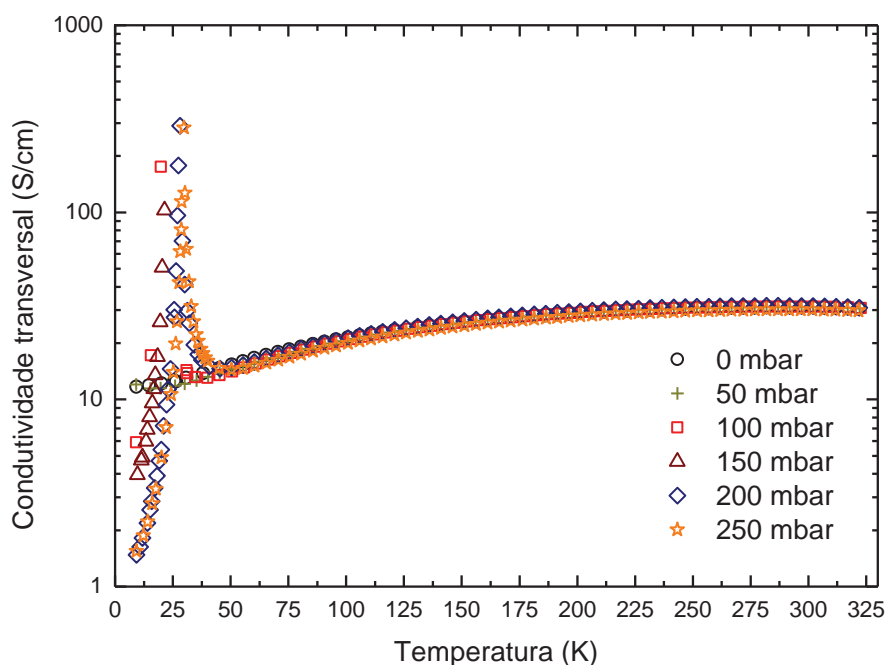


Figura 24: Curvas de condutividade transversal em aquecimento, aplicando 500 μ A nos eletrodos externos (mais reversão de polaridade) e medindo tensão nos eletrodos internos.

Imediatamente nota-se o grande pico na condutividade transversal que aparece próximo de 20 K, quando se aplicam pressões maiores que 100 mbar. Apesar da surpresa inicial, deve-se levar em consideração que foi necessário aplicar fórmula da equação (6) para descontar os efeitos da tensão termoelétrica. Os dados originais, porém, mostram que acima desta temperatura de pico, a tensão lida quando se aplica corrente na polaridade normal, tem o sinal invertido do esperado. Este dado certamente não está correto, e deve-se à fuga de corrente pela superfície da amostra, e possivelmente também pelas bordas da amostra, de uma

superfície à outra superfície oposta. Isto causa o aparecimento de tensão inversa à esperada, pois a amostra é mais condutora no plano do que na direção transversal.

Observa-se também que, na medida em que a condutividade diminui na direção longitudinal, as tensões lidas na transversal se igualam (causando o pico devido à subtração que resulta em tensão nula), e em seguida admitem valores com sinais corretos. Isto deixa claro o problema da fuga de corrente, que diminui quando a condutividade longitudinal também diminui.

2.5.3. Da inviabilidade de se utilizar um anel de guarda

Uma solução muito comum e eficaz para a supressão de correntes de fuga pela superfície em medidas de transporte elétrico é o uso de anéis (ou eletrodos) de guarda. Seu princípio baseia-se na construção de um segundo eletrodo que circunda um dos eletrodos principais, no caso do arranjo em capacitor (Figura 25a). A este anel é aplicado o mesmo potencial elétrico do eletrodo, mas somente a corrente que passa pelo eletrodo é levada em conta. Deste modo, as linhas de campo são confinadas dentro de uma região mais bem definida, e as correntes de fuga pela superfície não são levadas em conta no resultado final.

É interessante observar, porém, que este método só é eficaz se a condutividade da superfície da amostra não for comparável à condutividade dos próprios eletrodos. Caso contrário, o que se observa é que a própria superfície da amostra age como um grande eletrodo, e o potencial é distribuído ao longo de toda a superfície e inevitavelmente computado no resultado final (Figura 25b).

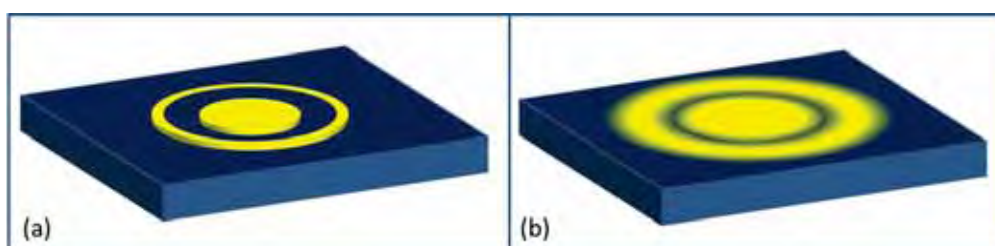


Figura 25: (a) Anel de guarda quando usado em uma amostra isolante. (b) Anel de guarda quando usado em uma amostra condutora. Devido à alta condutividade da amostra, ocorre o efeito de “espalhamento” do potencial ao longo de toda a superfície, e então o resultado é semelhante ao caso de um grande e único eletrodo.

Como uma regra simples, para amostras isolantes deve-se utilizar uma barreira condutora, e para amostras condutoras, é necessário empregar uma barreira isolante. Apenas

dessa maneira será possível obter um contraste de condutividades, e promover a definição de regiões de campo uniforme, ou corrente desprezível.

Em nosso caso, a superfície da amostra exhibe condutividade bastante elevada. Foi necessário idealizar uma barreira isolante, conforme detalhado na seção 2.6 a seguir.

2.6. Dano Superficial para Bloqueio de Correntes de Fuga

Após verificarmos os problemas com as medidas apresentadas na seção 2.5, foi possível aprimorar o método, de forma a descontar definitivamente a contribuição de correntes de fuga pelo plano da amostra, altamente indesejáveis quando se pretende medir a condutividade na direção transversal.

Durante a participação e apresentação do trabalho no evento IX ISCOM 2011, em Gniezno - PL, foi possível discutir com o M.Sc. Eden Steven (High Magnetic Field Laboratory, Tallahassee – USA), que sugeriu a provocação de danos na superfície, de modo a criar uma barreira de mais alta resistividade às correntes de fuga. A ideia progrediu, e chegamos à conclusão que esse dano poderia ser causado de forma bastante controlada com o uso de um feixe de elétrons, ou mesmo um laser focalizado.

Conduzimos então alguns testes em um microscópio eletrônico de varredura. A princípio, deveria ser possível utilizar o modo “*linescan*” do equipamento para fazer um traço linear com o feixe de elétrons. Observamos, porém, que devido à alta condutividade superficial do material, o próprio feixe era descarregado antes que pudesse causar algum aquecimento local apreciável. Prosseguimos então com a possibilidade de causar esse dano utilizando um feixe de laser. A montagem do aparato é descrita na seção 2.6.1 a seguir.

2.6.1. Montagem do aparato experimental

O aparato montado tem a capacidade de realizar, de forma bastante simplificada, a ablação a laser, que consiste na retirada, ou mesmo danificação, do material da superfície irradiada por meio de um feixe focalizado de laser. Para isto, foi utilizado um laser de estado sólido bombeado com diodo (DPSS) da marca Dragon Lasers, modelo 532GLM100, com comprimento de onda de 532 nm e 100 mW totais, capaz ainda de receber uma entrada de modulação digital para operação pulsada em frequências de até 100 kHz.

A montagem empregou um macaco com fuso roscado para ajuste do foco pelo deslocamento do eixo Z, suportes e lentes para ajuste do foco e expansão do feixe, além de

dois estágios de translação montados perpendicularmente, com a finalidade de dar liberdade aos eixos X e Y. Na Figura 26 está mostrada a montagem.

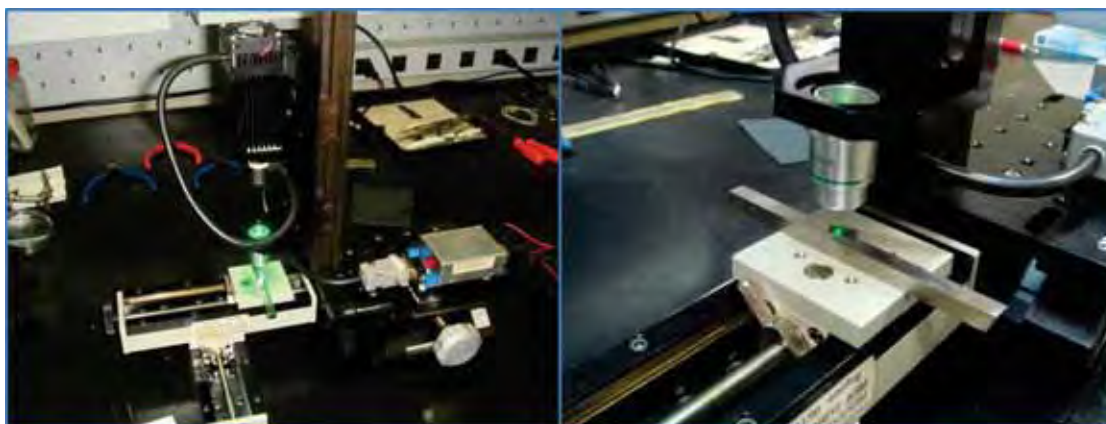


Figura 26: Aparato experimental montado para a realização de dano superficial na amostra.

Testes iniciais em amostras de polietileno com coloração e espessura muito semelhantes às amostras finais demonstraram a capacidade de ajustar por meio da modulação digital, entre um feixe cortante e um feixe que apenas cause danos, mas sem cortar o material. O sistema foi ainda utilizado para recortar máscaras para a deposição de eletrodos de ouro por evaporação, em filmes de poliéster transparente. Para isso, os filmes foram previamente pintados com caneta para retroprojektor de tinta preta, de modo a aumentar sua absorção de luz. Utilizando a mesa coordenada nas direções X e Y, é possível obter geometrias simples, como um quadrado de 0.5 mm de lado apenas com controle manual. Após a evaporação dos contatos de ouro, procedemos à amorfização do contorno do contato.



Figura 27: (a) e (b) Eletrodos depositados para a medida na direção transversal. (c) Detalhe do eletrodo contornado por feixe de laser. As setas indicam a corrente bloqueada pela barreira amorfa.

Antes da amorfização com laser, foram realizados testes simples de resistência elétrica com um multímetro, entre os eletrodos de medida longitudinal e transversal, bem como entre os eletrodos de medida na transversal, que indicaram ambos resistências da ordem de 10Ω . Após a amorfização, a resistência entre os contatos da medida longitudinal e transversal aumentou para a ordem de $10 \text{ k}\Omega$, enquanto que os contatos da medida transversal

mantiveram próximos de seu valor inicial, com cerca de 20Ω . Esse teste, juntamente com a verificação visual da extensão muito bem controlada dos danos, nos asseguraram que a resistência na transversal havia sido desacoplada da longitudinal, tanto pelo ligeiro aumento em seu valor, quanto que pela alta resistência entre as outras partes da amostra.

2.6.2. Resultados das medidas e discussão

O passo seguinte consistiu em fixar os fios de platina, e colocar a amostra sobre uma placa de fibra G10 para a realização das medidas elétricas. O valor escolhido inicialmente para a amplitude do sinal de excitação a.c. foi de 10 mV. É interessante notar que, devido à impedância de saída de 50Ω do gerador ($Z_{GERADOR}$) do analisador de impedâncias Solartron, a tensão real aplicada na amostra ($V_{APLICADO}$) é obtida segundo a expressão

$$V_{APLICADO} = V_{PROGRAMADO} - Z_{GERADOR} \cdot i \quad (7)$$

onde $V_{PROGRAMADO}$ é a tensão escolhida para a saída do gerador, e i é a corrente no circuito. Este modo permite controlar a potência dissipada pela amostra, de modo a minimizar o efeito Joule.

Posteriormente, consideramos também a possibilidade de modificar o tipo do sinal de excitação para a aplicação de corrente, conforme denotado nas figuras. Experimentamos também duas taxas distintas de variação térmica. O resultado da medida na direção longitudinal é mostrado na Figura 28.

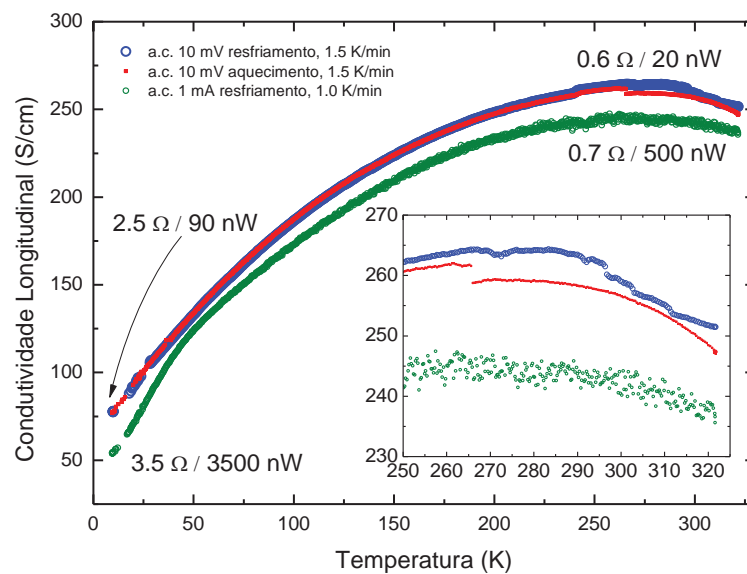


Figura 28: Condutividade longitudinal da amostra PANI-DDoESSA. Mesma amostra e eletrodos das medidas exibidas na Figura 23. O *inset* mostra o detalhe de altas temperaturas, onde fica evidente a dispersão nos dados causada pelo efeito Joule. As etiquetas mostram a resistência elétrica medida, e a potência dissipada nos extremos das curvas.

É possível notar a similaridade entre este resultado, conduzido por uma técnica a.c., e os resultados anteriores mostrados na Figura 23, obtidos por meio de técnica puramente d.c. O estado metálico em alta temperatura é bastante evidente, e está de acordo com o que se espera observar nesse sistema. Além disso, pouca histerese é observada na medida, indicando boas condições de estabilização térmica. A dispersão dos dados da curva obtida com a aplicação de 1 mA de excitação a.c. sugere que o efeito Joule é acentuado, e mascara o comportamento intrínseco do material, promovendo seu aquecimento local, e alterando sua história térmica. O resultado da medida de condutividade na direção transversal é mostrado na Figura 29.

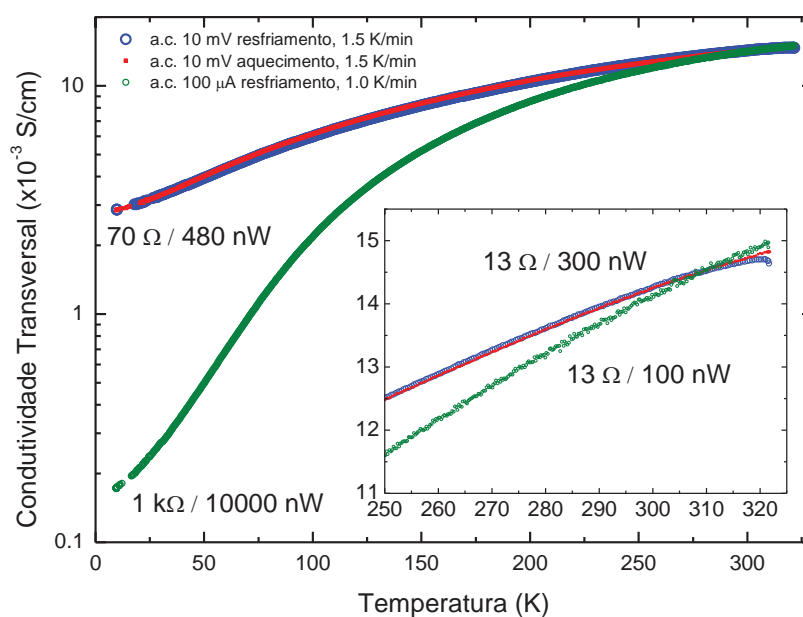


Figura 29: Condutividade transversal da amostra PANI-DDoESSA. O *inset* mostra o detalhe de altas temperaturas, onde fica evidente a dispersão nos dados causada pelo efeito Joule da medida na longitudinal. As etiquetas mostram a resistência elétrica medida, e a potência dissipada nos extremos das curvas. Não é possível notar nenhum efeito espúrio de correntes de fuga, e a curva lembra o resultado mostrado na Figura 13.

Para a condutividade na direção transversal, é possível observar um comportamento geral distinto, além da diferença de cerca de quatro ordens de magnitude nos valores de condutividade, com relação aos valores obtidos na longitudinal. Como discutido anteriormente na seção 1.3, essa anisotropia já era esperada, segundo os resultados obtidos por espalhamento de Raios-X a baixo ângulo. Adicionalmente, observa-se a distinção entre as curvas obtidas com excitações programadas de 10 mV e 100 μ A. Essa distinção se deve à alta potência observada quando se aplica corrente, ao invés de tensão. Uma contribuição, portanto, para a compreensão dessa observação é que o efeito Joule promova o aquecimento local da amostra, e altere a dinâmica de resfriamento dos cristais que constituem a fase condutora da amostra, reduzindo a fase cristalina e também a condutividade total pelo aumento da

desordem. Apesar disso, um estudo detalhado desse problema é cabível, com a finalidade de estudar ainda a influência de outras contribuições de efeitos intrínsecos da amostra.

A anisotropia na condutividade elétrica pôde então ser observada com um mínimo de interferências de artefatos, como mostrada na Figura 30. Foram escolhidas as curvas onde foi realizada a aplicação de tensão ao invés de corrente, pois foram menos alteradas em função do efeito Joule, principalmente em temperaturas mais baixas, onde a resistividade é maior.

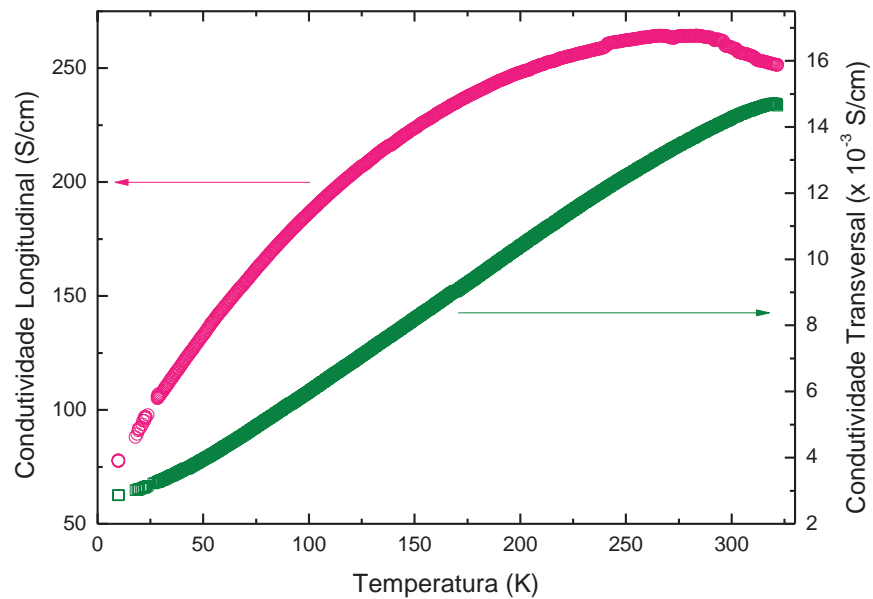


Figura 30: Medidas de condutividade na direção longitudinal e transversal.

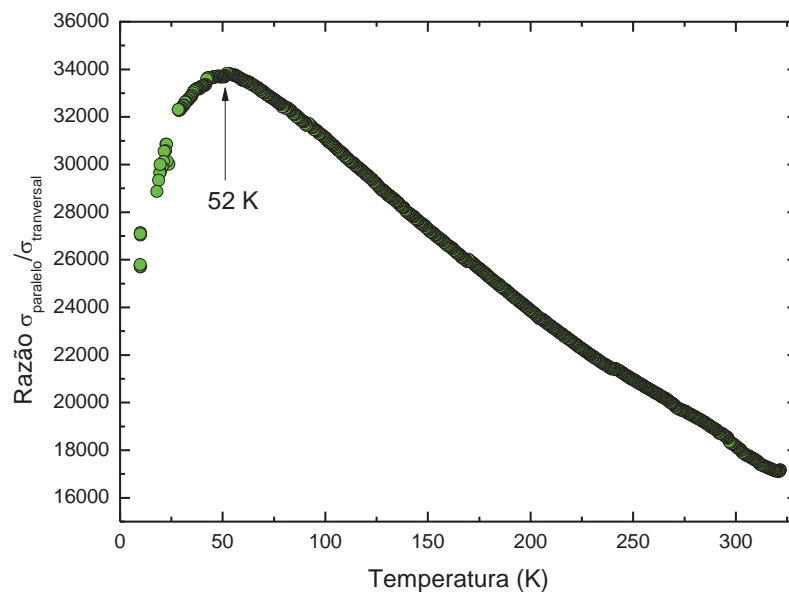


Figura 31: Anisotropia na condutividade elétrica de cerca de 4 ordens de magnitude observada pela razão entre medidas de condutividade na direção longitudinal e transversal

A razão entre a condutividade longitudinal e a condutividade transversal em 300 K é da ordem de 18000, enquanto que em 10 K essa razão aumenta para 26000, com um máximo próximo de 50 K. Tão interessante quanto a diferença entre os valores, é a diferença de comportamentos para a condutividade em função da temperatura para as duas direções. Ratificamos aqui a viabilidade dessa nova técnica para a eliminação do efeito das correntes de fuga em medidas de condutividade transversal. Desta forma, tanto os valores, quanto o comportamento geral da curva podem ser estudados e estabelecidos sem a interferência de outras contribuições.

3. CONCLUSÕES RELATIVAS À PARTE 1

Através desse estudo, verificamos de forma bastante confiável, a existência de anisotropia em um polímero condutor dopado com plastificantes. Conforme predito pelas informações estruturais, observamos que o transporte eletrônico é favorecido na direção longitudinal (do plano) da amostra. Ademais, efeitos acentuados de pressão na direção transversal puderam ser observados, ainda que não nas condições ideais, principalmente na condutividade transversal.

Ainda que não tenha sido possível estudar melhor esse efeito utilizando uma célula de pressão a gás, pudemos verificar que a condição necessária para que ocorra uma transição metal-isolante expressiva é um diferencial de pressão. Com a adsorção do gás para dentro da estrutura do material, não é possível promover a aproximação das camadas, e então não ocorre dimerização e conseqüente abertura de um *gap*.

O estabelecimento de propriedades anisotrópicas a nível macroscópico em um material muitas vezes tido como “desordenado” é um importante passo para o desenvolvimento de novas aplicações e motivação da comunidade científica. Ademais, a riqueza da física envolvida nas propriedades de transporte metálico na longitudinal, e fortemente dependente da pressão na transversal, pode trazer à luz uma nova classe de aplicações em sensores e outros dispositivos.

3.1.PERSPECTIVAS FUTURAS RELATIVAS À PARTE 1

Como perspectivas futuras, sugerimos os seguintes tópicos, que podem contribuir para a compreensão e aplicações tecnológicas desses materiais:

- Estudo da dependência da pressão na condutividade transversal e longitudinal, sem a interferência de ruídos mecânicos ou adsorção de gás ou fluidos solventes à estrutura da amostra;
- Estudo da dependência da magnitude de excitação na condutividade transversal, além do estudo da constante dielétrica em medidas com pressão, ou com diferentes excitações;
- Estudo sistemático de medidas $I \times V$, com a finalidade de elucidar as propriedades de transporte e correlações com o magnetismo, especialmente em baixas temperaturas;
- Estudo do comportamento magnético com a aplicação de pressão;
- Síntese de polímeros dopados com outros radicais plastificantes.

Destacamos ainda a publicação no periódico *Journal of Physics: Condensed Matter* [63], e ainda um artigo aceito para publicação no periódico *Physica Status Solidi*, que resumizam parte do trabalho apresentado nessa Dissertação.

PARTE 2: MEDIDAS ELÉTRICAS EM BiMn_2O_5

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1. Materiais Multiferróicos

Durante a procura por materiais nos quais fosse possível unir o controle elétrico das propriedades magnéticas, e inversamente, o controle magnético das propriedades elétricas, foram encontrados, em meados de 1960 [64,65,66,67], os primeiros materiais multiferróicos magnetoelétricos, que são aqueles que apresentam fases (anti)ferroelétricas e (anti)ferromagnéticas correlacionadas. Apesar do interesse inicial, estes materiais ainda eram muito instáveis, apresentavam baixo acoplamento entre as fases magnética e elétrica e só em temperaturas criogênicas, limitando drasticamente sua aplicabilidade. Estes fatos causaram a quase completa estagnação das pesquisas. Um histórico bastante completo sobre materiais multiferróicos pode ser encontrado na Referência [68].

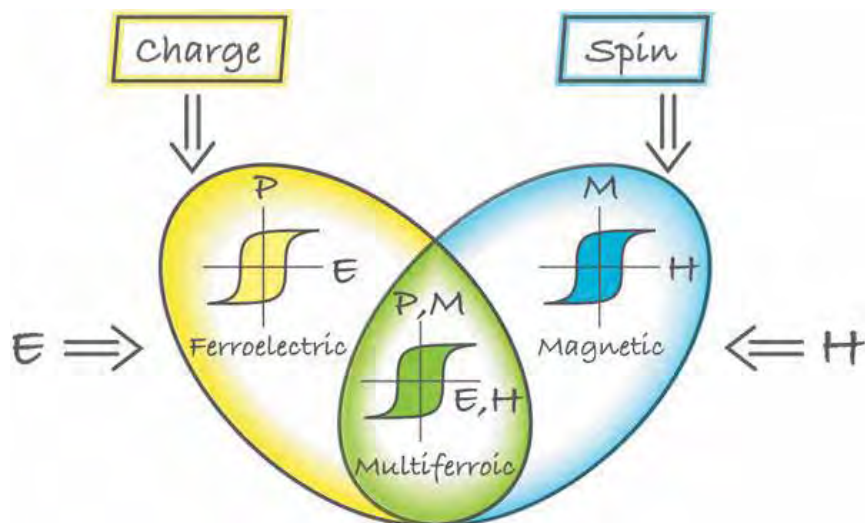


Figura 32: Multiferróicos combinam propriedades de ferroelétricos e magnetos. Se for possível criar multiferróicos que são simultaneamente ferromagnéticos e ferroelétricos, então pode existir uma resposta magnética ao campo elétrico, ou vice-versa, a modificação da polarização por campo magnético. Retirado de [68].

Em 2003, com a descoberta de forte polarização ferroelétrica em filmes epitaxiais de BiFeO_3 [69], além da observação de forte correlação magnetoelétrica (ME) em cristais de TbMnO_3 [70] e TbMn_2O_5 [71], houve novamente um crescimento do interesse por estes sistemas, que perdura até os dias atuais. A grande motivação para o estudo e otimização

desses materiais são as aplicações imediatas em dispositivos de memória de alta densidade e alta eficiência energética.

Simplificadamente, os materiais multiferróicos dividem-se em dois grandes grupos [68]:

- Multiferróicos do tipo I: São os mais antigos. Geralmente são bons ferroelétricos inclusive acima da temperatura ambiente, mas apresentam fraco acoplamento ME. O desafio com os materiais desse grupo é manter as boas características, e aumentar o acoplamento. Exemplos comuns são o BiFeO_3 , BiMnO_3 , TbMn_2O_5 , $\text{Ca}_3\text{CoMnO}_6$ e YMnO_3 .
- Multiferróicos do tipo II: Mais recentemente descobertos. Possuem geralmente baixos valores de polarização elétrica e magnetização, mas um forte acoplamento entre elas. O desafio é manter o bom acoplamento e melhorar a capacidade de retenção de informação. Como exemplos estão TbMnO_3 , $\text{Ni}_3\text{V}_2\text{O}_6$ e MnWO_4 .

É importante ainda acrescentar que uma nova classe de compósitos baseados no efeito magnetostrictivo está sendo desenvolvida. Basicamente consiste na mistura de um material magnetostrictivo e um material ferroelétrico. Com a aplicação de campo magnético, existe uma expansão/contração do primeiro material, que provoca o aparecimento de uma tensão elétrica via efeito piezoelétrico. Inversamente, pela aplicação de uma tensão elétrica, é possível induzir um ordenamento magnético por meio da expansão/contração do material piezoelétrico, que deforma o material magnetostrictivo [72].

Dentre os poucos materiais multiferróicos conhecidos, estão as manganitas BiMnO_3 e BiMn_2O_5 . Esses materiais foram bastante estudados em baixas temperaturas, onde é possível observar o acoplamento ME com maior intensidade. No entanto, o estudo mais detalhado do comportamento dielétrico do composto BiMn_2O_5 foi feito por Golovenchits *et al.*, [73] na faixa de temperaturas de 10 K até 200 K, no qual a curva da parte real da constante dielétrica revelou comportamento crescente, mesmo além da suposta temperatura de transição de estado ferroelétrico para paraelétrico (temperatura de Curie, $T_C \approx 40$ K), ao contrário do esperado para um sistema puramente ferroelétrico com apenas uma transição de fase de primeira ordem (Figura 33).

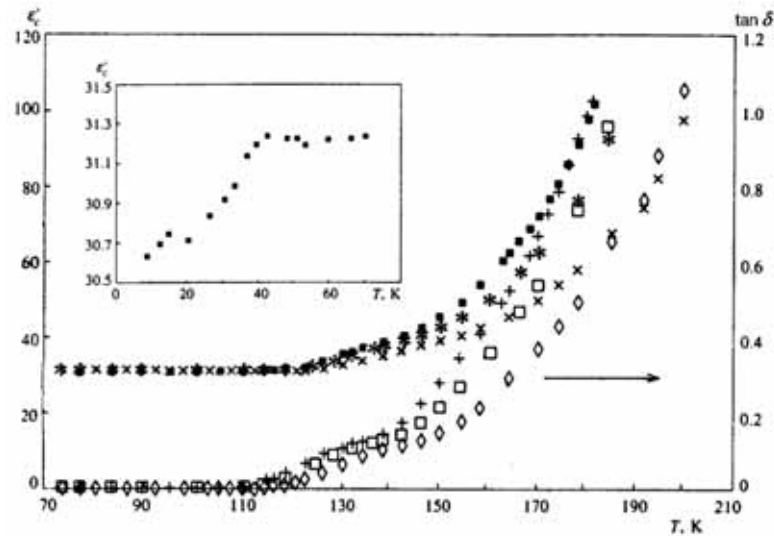


Figura 33: Dependência da parte real da constante dielétrica e da perda dielétrica com a temperatura ao longo do eixo c em um monocristal de BiMn_2O_5 . Retirado de [73].

Esta observação nos motivou a iniciar um estudo que envolveu abordagens convencionais e alternativas com a finalidade de compreender melhor a existência e origem do comportamento ferroelétrico em policristais de BiMn_2O_5 .

Cristais do tipo RMn_2O_5 , ($R = \text{Y, Er, Tm, Tb, Gd, Dy, Ho, Bi}$) pertencem à classe dos cristais magnetoelétricos [74]. Vários cristais dessa classe apresentam o efeito ME, que já foi amplamente estudado em amostras de EuMn_2O_5 e BiMn_2O_5 , dentre outras variedades [74,75]. Além disso, o efeito ME colossal, que consiste na mudança unusually grande da constante dielétrica com o campo magnético, já foi reportado para amostras de DyMn_2O_5 [76] e TbMn_2O_5 [77]. À temperatura ambiente, esta classe de cristais possui simetria ortorrômbica, como esquematizado na Figura 34.

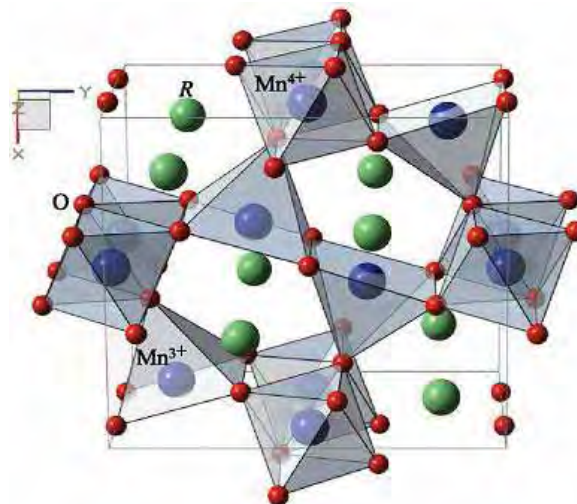


Figura 34: Estrutura cristalina de um RMn_2O_5 projetada ao longo do eixo z [74].

4.2. Materiais Ferroelétricos

Desde a sua descoberta na década de 20 por Valasek [78], materiais ferroelétricos têm sido alvo de estudos pelo seu interesse em aplicações tecnológicas. Com o advento da informática, ganharam atenção por serem potenciais candidatos para a construção de unidades de armazenamento não volátil de alta densidade.

Materiais ferroelétricos são aqueles que apresentam polarização espontânea mesmo na ausência de campo elétrico externo [79]. O fenômeno ocorre devido ao deslocamento de átomos na estrutura cristalina, que gera uma assimetria na distribuição de cargas. A polarização espontânea observada nestes materiais, em certos intervalos de temperatura, pode ser modificada pela ação de um campo elétrico externo, e é verificada somente abaixo da temperatura de Curie (T_C), já que acima desta temperatura o material passa por uma transição de fase em que sua rede passa a ter um centro de simetria, e então deixa de apresentar polarização espontânea.

Uma característica fundamental dos ferroelétricos é que estes não apresentam uma relação linear entre o campo elétrico externo \vec{E} e o vetor deslocamento elétrico \vec{D} [80]. Este fenômeno é conhecido como histerese ferroelétrica. O comportamento entre o campo elétrico aplicado e o deslocamento elétrico, como ilustrado na Figura 35, é típico de um cristal ferroelétrico. Observa-se que, quando \vec{E} aumenta, a polarização tende a saturar-se com valor P_S . Na medida em que o campo é reduzido e atinge valor zero, alguns domínios presentes no material permanecem alinhados na direção positiva do campo, e nessas condições, o cristal exibe polarização remanente P_R . Aplicando-se campo elétrico no sentido negativo, a polarização chega a zero, e este valor é denominado campo coercitivo E_C . Ainda, aumentando-se o campo no sentido negativo, o deslocamento elétrico novamente irá saturar em sentido inverso, e o ciclo pode se completar revertendo-se novamente o sentido do campo aplicado [81]. Este processo é tipicamente representado em uma figura de histerese ferroelétrica, como mostrado na Figura 35.

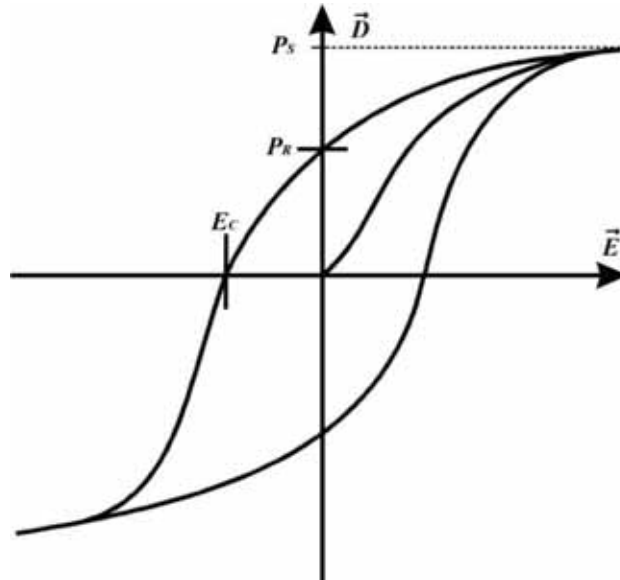


Figura 35: Histerese tipicamente ferroelétrica, observada pela aplicação de um campo elétrico externo alternado.

Abaixo de T_C , um material ferroelétrico sofre a transição ferroelétrica-paraelétrica, e passa a exibir a estrutura de domínios, que são regiões microscópicas com orientação dipolar uniforme. Sem um campo aplicado, essas regiões ficam arbitrariamente orientadas, de modo que a polarização líquida em todo o cristal é zero. Na Figura 36 é mostrado esquematicamente esse arranjo.

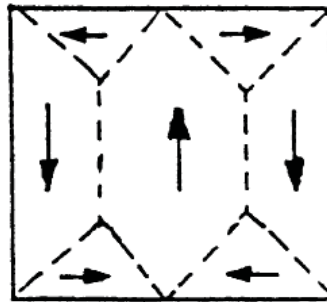


Figura 36: Representação esquemática do alinhamento espontâneo dos dipolos elétricos dentro de um domínio e alinhamento randômico dos momentos de dipolo de vários domínios em um material ferroelétrico. Retirado de [82], pp 206.

4.3.A ferroeletricidade nos compostos da classe RMn_2O_5

Muitos aspectos da física de materiais multiferróicos ainda não estão bem estabelecidos. A presença de modificações estruturais capazes de induzir o ordenamento ferroelétrico nos compostos RMn_2O_5 nunca foi observada [71]. Grande atenção tem sido dada

ao estudo do acoplamento ME próximo à transição paramagnética em 40 K, e por essa razão, a maioria deles têm sido conduzidos abaixo de 50 K.

Uma transição de um estado ferroelétrico para uma fase paraelétrica foi identificada próximo à temperatura de Néel ($T_N = 40$ K) para a transição antiferromagnética em monocristais de RMn_2O_5 pela medida da constante dielétrica e polarização elétrica quando o campo elétrico é aplicado ao longo do eixo b . Exemplos dessas transições são encontrados no eixo b em compostos de $TbMn_2O_5$, $DyMn_2O_5$, e $HoMn_2O_5$ [71,76]. Evidências de ferroeletricidade por medidas de corrente piroelétrica também foram reportadas por Inomata e Kohn [83] em $GdMn_2O_5$. Um pico na constante dielétrica com o campo aplicado ao longo do eixo b também foi vista em torno de 40 K por Noda *et al.* [84] em RMn_2O_5 ($R = Y, Er, Tm$ e Ho). Para um monocristal de $BiMn_2O_5$, Kim *et al.* [85] observaram um pequeno máximo na constante dielétrica com o campo elétrico aplicado ao longo do eixo b em torno de 40 K, e observou-se que a polarização aumenta gradualmente a partir de 40 K até resfriamento a 0.66 K. A constante dielétrica e a polarização elétrica também foram investigadas com a aplicação de campo elétrico na direção dos eixos a e c . Em $TmMn_2O_5$ [86] e $YbMn_2O_5$ [87] observou-se ainda a transferência de polarização (*polarization flop*) do eixo b para o eixo a próximo de 5 K. A coexistência de polarização ao longo dos eixos a e c também foi reportada por Noda *et al.* em $Eu_{0.595}Y_{0.405}Mn_2O_5$ [88]. Em todos esses estudos as medidas foram realizadas em temperaturas abaixo de 50 K, exceto na Ref. [83] no qual a corrente piroelétrica foi medida de 4.2 K a 273 K.

O pico da constante dielétrica medida ao longo do eixo b próximo à temperatura de transição antiferromagnética (40 K) tem sido interpretado como uma transição de uma fase ferroelétrica para paraelétrica. Em vista do fato que na faixa de 40 K - 50 K não foi observada polarização ao longo do eixo b , e devido à conexão observada entre os ordenamentos antiferromagnético e ferroelétrico [89,90] muitos autores assumiram que a fase paraelétrica dos RMn_2O_5 começa em torno de 40 K. Apesar disso, medidas de corrente piroelétrica na faixa de 77 K - 500 K em monocristais de $BiMn_2O_5$ com campo elétrico aplicado ao longo da direção do eixo a foram reportados por Zhitomirskii *et al.* [91]. Para esta faixa de temperaturas, os autores não encontraram polarização ao longo do eixo b , o que não contradiz os outros resultados da literatura, pois as medidas foram iniciadas em 77 K, acima de T_C .

5. METODOLOGIA E RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentadas as técnicas e resultados obtidos a partir do estudo das propriedades elétricas de uma amostra de BiMn_2O_5 , que foi preparada pelo então estudante de Pós-Doutorado José Antonio Souza. A síntese da amostra não fez parte deste trabalho, mas um breve resumo do procedimento adotado por ele é descrito a seguir.

A diluição inicial dos compostos foi realizada misturando-se proporções estequiométricas de acetatos de Bi e Mn em água destilada e em excesso de 50 mol% de ácido cítrico e etilenoglicol. A solução foi aquecida até 120 °C, agitada até que um gel se formou, e então seca. O material orgânico foi oxidado por 24 h a 500 °C. O pó foi moído em um almofariz de ágata por 30 min, tratado termicamente por 30 h a 900 °C, moído por mais 30 min, e tratado termicamente novamente por 30 h a 1000 °C. Finalmente, o pó foi moído por 30 min, pastilhado e tratado por 30 h a 1100 °C. A caracterização estrutural detalhada deste composto pode ser encontrada na referência [92]. A pastilha obtida possui 440 μm de espessura e 3 mm de diâmetro. A amostra recebeu eletrodos de tinta condutiva de prata (Electrolube SCP03B).

5.1.A Técnica da Espectroscopia de Impedância

A impedância elétrica, $Z^* = Z' - jZ''$, é uma grandeza complexa que pode ser representada em um plano, em coordenadas retangulares ou polares, como mostrado na Figura 37. Isto define o diagrama de Argand-Gauss, ou plano complexo [93], onde, na abscissa, tem-se a parte real (Z') e na ordenada tem-se a parte imaginária (Z'') de Z^* .

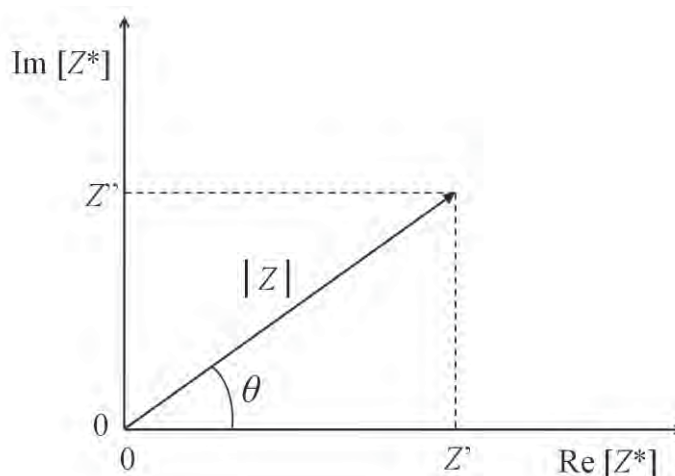


Figura 37: Impedância Z^* plotada como um fasor usando coordenadas retangulares e polares.

Na forma polar a impedância se relaciona com o ângulo de fase θ segundo $Z^* = |Z^*| e^{j\theta}$ que pode ser convertida para a forma retangular utilizando a relação de Euler: $e^{j\theta} = \cos(\theta) + j\text{sen}(\theta)$. É importante ressaltar que esta representação paramétrica permite analisar pontualmente a impedância que, portanto, pode ser estudada como uma função invariante no tempo [93].

A espectroscopia de impedância convencional consiste na medida de Z^* sobre uma ampla faixa de frequências. Uma análise do processo de transporte de carga que pode estar presente em uma célula experimental (conjunto amostra, eletrodos e conectores), muitas vezes sugere que esta pode ser representada por um circuito equivalente de resistores e capacitores ideais, ou até mesmo indutores, em alguns casos, e pode explicar adequadamente o resultado obtido na espectroscopia de impedância [93].

O analisador de impedâncias fornece diretamente um par de grandezas físicas calculadas a partir dos valores da tensão fornecida pelo equipamento, da corrente elétrica que circula através da amostra e da diferença de fase (θ) entre ambas. A partir de Z' e Z'' é possível obter outras grandezas bastante úteis para a interpretação dos resultados [94]. Algumas delas são:

- A condutividade:

$$\sigma^* = \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} \frac{d}{A} - j \frac{Z''}{Z'^2 + Z''^2} \frac{d}{A} \quad (8)$$

- A constante dielétrica:

$$\varepsilon^* = \frac{Z''}{2\pi f \varepsilon_0 \frac{A}{d} Z^2} - j \frac{Z'}{2\pi f \varepsilon_0 \frac{A}{d} Z^2} \quad (9)$$

onde d é a espessura da amostra e A é a área do eletrodo.

5.2. Análise da constante dielétrica

A espectroscopia de impedância foi uma valiosa ferramenta para a determinação e caracterização do estado ferroelétrico relaxor da cerâmica BiMn_2O_5 . Espectros de impedância foram obtidos com um analisador Solartron modelo 1260A. Dois diferentes criostatos foram utilizados: um Janis, modelo CCS-150 de circuito fechado de Hélio para cobrir a faixa de 10 K até 325 K, e um Janis modelo VPF-700 de Nitrogênio líquido, para cobrir a faixa de 240 K até 700 K. Em ambos, a amostra foi medida em vácuo.

Na Figura 38 é mostrada a constante dielétrica, ϵ' , medida na faixa de 1 – 11 kHz para várias temperaturas. Os dados de baixas temperaturas estão de acordo com aqueles reportados na literatura para outros compostos RMn_2O_5 se assumirmos que estão sendo observadas as contribuições de todas as três direções.

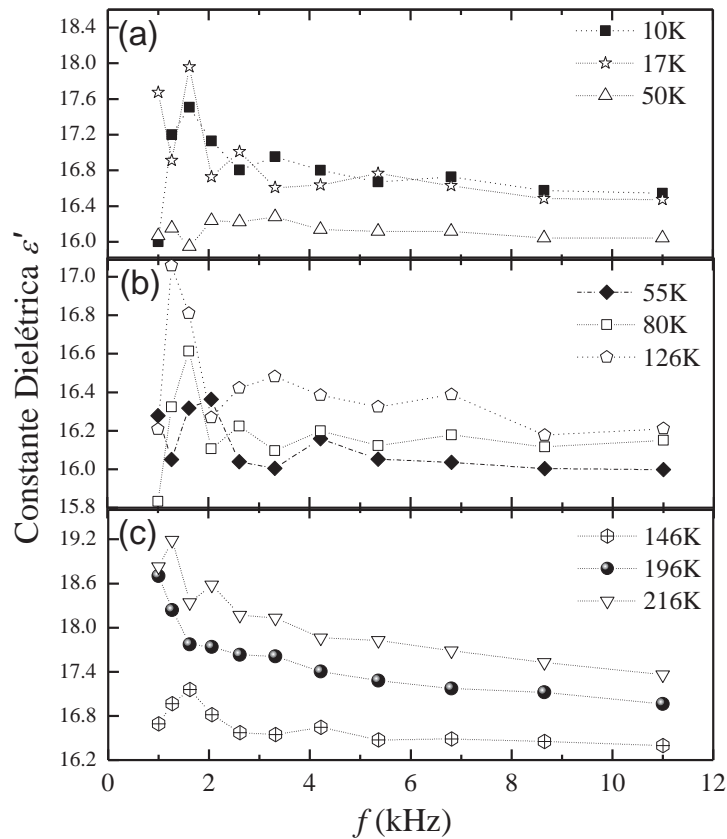


Figura 38: Constante dielétrica ϵ' versus f em várias temperaturas. (a) 10 K, 17 K e 50 K; (b) 55 K, 80 K e 126 K; (c) 146 K, 196 K e 216 K.

A constante dielétrica de baixa temperatura ao longo dos eixos a e c é menor do que aquela ao longo do eixo b . [71,85]. Assumindo que a constante dielétrica dos eixos a e c admitem valores entre 10 e 15, e a componente do eixo b assume valores da ordem de 25, um valor médio de 18 para a nossa amostra policristalina está em bom acordo com os dados da literatura. Além disso, para baixas temperaturas, uma tendência para comportamento independente da frequência para altas frequências é observado na Figura 38 (a). Existe uma tendência a um decréscimo da constante dielétrica em torno de 38 K, que pode ser entendido como um decréscimo da contribuição da componente do eixo b para a constante dielétrica total devido à transição ferroelétrica-paraelétrica para essa direção.

Na Figura 38 (b) e Figura 38 (c) nota-se que a constante dielétrica volta a aumentar novamente a se tornar independente da frequência. Para explorar mais detalhadamente esse

comportamento com a frequência, realizamos medidas na faixa de 100 Hz até 1 MHz, e de 700 K até 240 K. As partes real e imaginária da constante dielétrica em função da temperatura são mostradas na Figura 39 (a) e Figura 39 (b), respectivamente.

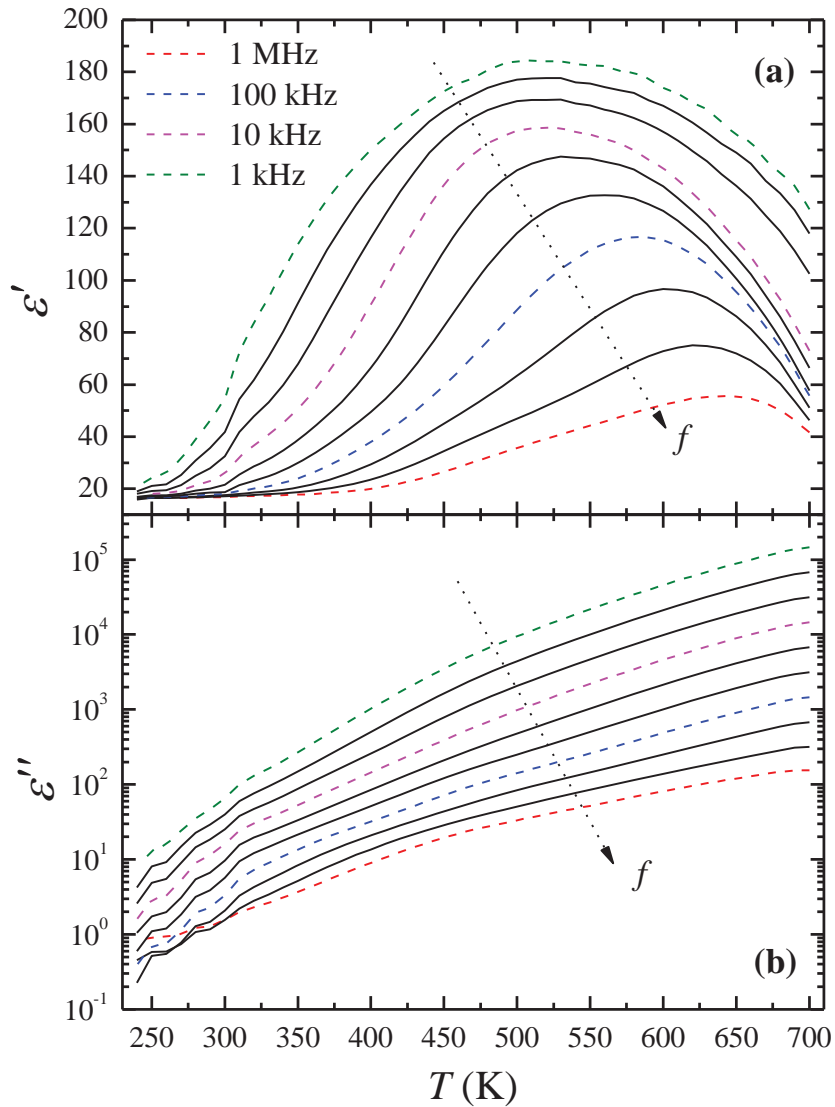


Figura 39: Partes real e imaginária da constante dielétrica de 240 K a 700 K.

Apesar de observarmos um máximo bastante alargado na Figura 39 (a), nenhum máximo foi observado na Figura 39 (b) para as mesmas frequências. Este comportamento para a parte imaginária é devido à contribuição da condutividade, somada à perda dielétrica. Na Figura 40 a condutividade é mostrada em função da frequência para várias temperaturas.

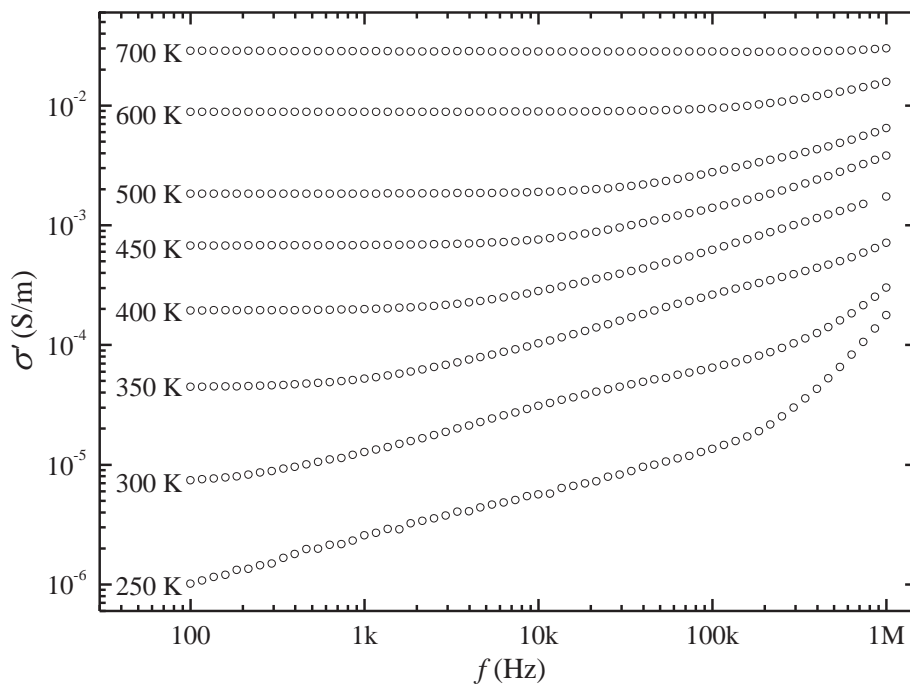


Figura 40: Parte real da condutividade complexa de 100 Hz até 1 MHz para várias temperaturas.

Para a maior temperatura mostrada, 700 K, a condutividade é praticamente independente da frequência, sugerindo um comportamento d.c. As curvas de 300 K e 250 K mostram duas dependências com a frequência em diferentes faixas que podem sugerir contribuições da perda dielétrica, em adição ao processo de condução. O pico na perda dielétrica também foi atenuado e deslocado para temperaturas mais altas com a dopagem com Ba da cerâmica ferroelétrica $\text{PbBi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ (PBN) para a obtenção do ferroelétrico relaxor $\text{Pb}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Bi}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ [95]. O máximo alargado dependente da frequência mostrado na Figura 39 (a) na constante dielétrica é claramente visível, e sugere comportamento relaxor.

5.2.1. Ferroelétricos relaxores

Ferroelétricos relaxores são uma classe de cristais desordenados que possuem propriedades peculiares. Em altas temperaturas, existem em uma fase não-polar semelhante aos ferroelétricos convencionais. Sob resfriamento, transformam-se no estado relaxor com regiões polares nanométricas de alinhamento aleatório. Essa transformação ocorre abaixo da temperatura de Burns (T_B), mas não é acompanhada de nenhuma transição de fase estrutural.

Vários modelos têm sido usados para explicar o comportamento relaxor, muitos deles inspirados naqueles já usados para explicar o comportamento dos sistemas de vidros de spin

[96,97]. Ao comportamento relaxor é atribuída a existência de nanoregiões polares (PNR, do inglês *polar nanoregions*), mas os mecanismos de suas formação ainda não são completamente compreendidos.[98,99] Uma abordagem é que o cristal relaxor tende a ser ferro ou antiferroelétrico a baixas temperaturas, mas a desordem induzida pelo rápido resfriamento (*quenching* térmico) evita a transição e então as PNR aparecem. Dentro deste contexto, as PNR são originadas de flutuações de fase locais, formando ilhas imersas dentro da matriz paraelétrica abaixo da temperatura de Burns [100]. Já é conhecido que a polidispersão dos tamanhos dos domínios causa o alargamento dos tempos de relaxação, τ , em torno de um valor médio ($\tau_{\min} \leq \tau \leq \tau_{\max}$) [101] que então se reflete na constante dielétrica, como proposto por Courtens [102]. O congelamento da dinâmica dos dipolos é associado com um grande e largo pico na dependência com a temperatura da constante dielétrica. De modo prático, a magnitude desse pico geralmente é da ordem da magnitude dos picos de transição ferroelétrica encontrados na maioria das perovskitas ferroelétricas, mas estende-se a uma larga faixa de temperaturas e apresenta dispersão com a frequência, possibilitando a idealização de novas aplicações, distintas àquelas dos ferroelétricos convencionais. Outros modelos assumem que a transição ocorre em todas as regiões do cristal, que é por sua vez composto de nano domínios de baixa simetria separados por paredes de domínios [103]. Diferentes abordagens [104,105] têm sido usadas para expressar a distribuição de temperaturas de transição. O caráter relaxor pode ser induzido pela dopagem, como reportado para o SrTiO₃ dopado com Bi [106].

5.3.Outras Técnicas para Caracterização de Materiais Ferroelétricos

Os métodos descritos a seguir representam alguns exemplos mais comumente utilizados para a identificação e caracterização de propriedades ferroelétricas. Todos eles foram testados durante esse estudo, embora nem todos tenham se mostrado úteis a esse caso em específico. A aplicabilidade de cada um é discutida ao final de cada seção.

5.3.1. O método de Sawyer & Tower

Este método tem como objetivo a observação direta de curvas de histerese ferroelétrica, e é conhecido como um dos métodos mais convencionais e bem-estabelecidos na área [107]. Consiste basicamente na aplicação de um sinal elétrico de parâmetros conhecidos, variável com o tempo (geralmente uma onda triangular), em um circuito contendo a amostra

ferroelétrica e um capacitor linear, conectados em série. Nesta condição, as cargas sobre a amostra e o capacitor são iguais, e as tensões sobre eles, diferentes. Observa-se então em um osciloscópio de dois canais operando no modo XY, a evolução da tensão sobre a amostra em função da tensão sobre o capacitor de referência, como exemplificado no esquema da Figura 41.

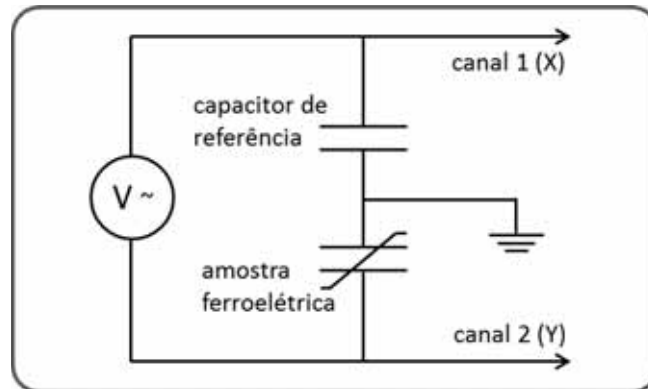


Figura 41: Circuito idealizado por Sawyer & Tower [107] para a caracterização de materiais ferroelétricos.

Este método bastante simples é efetivo quando a amostra estudada possui grande magnitude de polarização ferroelétrica e baixa condutividade, e então esta última não é considerada quando se observa a evolução temporal do processo de carga. Quando se trata de uma amostra com grande condutividade, porém, este método não é eficaz, pois a figura de histerese observada na tela do osciloscópio contém artefatos difíceis de serem levados em conta e eventualmente descontados. Ademais, alguns materiais não-ferroelétricos podem exibir um *loop* bastante semelhante ao de uma histerese ferroelétrica, frequentemente gerando falsas interpretações [108,109].

Este é o caso do material em estudo. A magnitude da condutividade do BiMn_2O_5 policristalino situa-se na faixa de 1×10^{-1} a 1×10^{-8} S/m de temperatura ambiente até 10 K, que torna este método ineficaz em seu estudo, apesar de muito utilizado em outros casos. Testes deste método nas amostras em estudo deram origem a figuras de difícil interpretação, possivelmente com grande contribuição de artefatos.

5.3.2. Pulsos de carga e descarga

Este método consiste na aplicação de pulsos de carga e descarga para a observação direta da ferroeletricidade em materiais e dispositivos, conhecido também na literatura pelo acrônimo PUND (*Positive Up, Negative Down*). Este método permite simular as condições de operação real de escrita/leitura em um ferroelétrico, e consiste na aplicação consecutiva de

pulsos de tensão capazes de polarizar o material, como mostrado na Figura 42. Observa-se então a corrente de resposta por meio de um osciloscópio ou sistema de aquisição de dados capaz de fornecer resolução suficiente na base de tempo adequada para a observação [110].

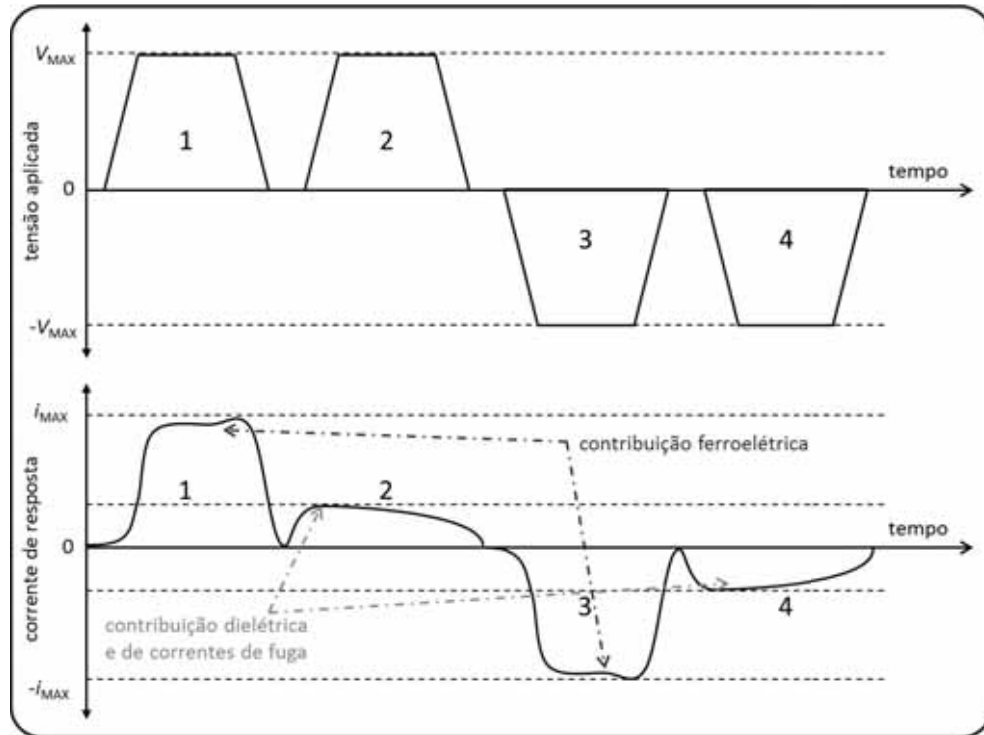


Figura 42: Método de pulsos para a observação direta da polarização ferroelétrica.

Considerando o material previamente despolarizado, no primeiro pulso de tensão positiva espera-se um pulso de corrente de resposta que inclua as energias empregadas no ordenamento ferroelétrico, na polarização dielétrica e a componente dissipada na perda dielétrica (resistência ôhmica) do material. Já no segundo pulso, não se espera observar a componente ferroelétrica, pois o material já se encontra previamente polarizado. Aplicam-se então mais dois pulsos análogos, mas de polaridade oposta, e então uma resposta similar é esperada na leitura de corrente, porém com sinal invertido.

O tempo de duração de cada pulso deve ser longo o suficiente para que o material se polarize. Comumente encontra-se na literatura [110] uma largura de pulso de $250 \mu s$, mas um estudo prévio do tempo de resposta do material em estudo deve ser conduzido para a obtenção de resultados satisfatórios, bem como a magnitude da tensão aplicada, que deve ser maior que o campo de *threshold* correspondente para o ordenamento ferroelétrico.

Este método não é adequado para a utilização em materiais com grande valor de condutividade e pequena magnitude de polarização, como é o $BiMn_2O_5$, pois pode ser difícil

distinguir neste caso, a pequena diferença na magnitude dos pulsos consecutivos de corrente de resposta.

Por este motivo, testes preliminares não forneceram resultados satisfatórios para este material, e concluímos que, apesar de em alguns casos permitir a observação direta da polarização ferroelétrica, não é um método adequado para este estudo.

5.3.3. Medidas de corrente piroelétrica

Outro meio de identificar e avaliar propriedades ferroelétricas em cristais é por meio de medidas piroelétricas. A descoberta da piroeletricidade, revisada por Lang (1974) [111], pode ser atribuída aos altos campos elétricos gerados em materiais piroelétricos isolantes sujeitos a alterações relativamente pequenas de temperatura, como a Turmalina.

Quando a temperatura de um cristal piroelétrico é alterada, a polarização espontânea muda de tal modo que um excesso de cargas livres aparecem em uma das faces polares do cristal, dando origem ao fluxo de corrente no cristal e circuito externo. Em um formalismo simplificado, puramente escalar, a densidade de corrente J em um cristal em expansão livre é simplesmente escrita por [112]

$$J = \sigma E + \frac{\partial D}{\partial t} = \sigma E + \frac{\partial D}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (10)$$

onde σ é a condutividade do cristal, E é o campo elétrico, D é o deslocamento elétrico, T a temperatura e t o tempo. A partir da definição do coeficiente piroelétrico $p(T)$

$$p(T) = \frac{\partial D}{\partial T} \quad (11)$$

É fácil verificar a partir de (10) em (11) a relação entre $p(T)$ e a corrente piroelétrica i , em condição de curto-circuito ($E = 0$) se torna

$$p(T) = \frac{i}{A \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)} \quad (12)$$

onde A é a área do eletrodo na amostra. Esta configuração experimental é particularmente interessante, pois não leva em conta a condutividade do cristal, estendendo sua aplicabilidade a materiais de condutividade mais elevada.

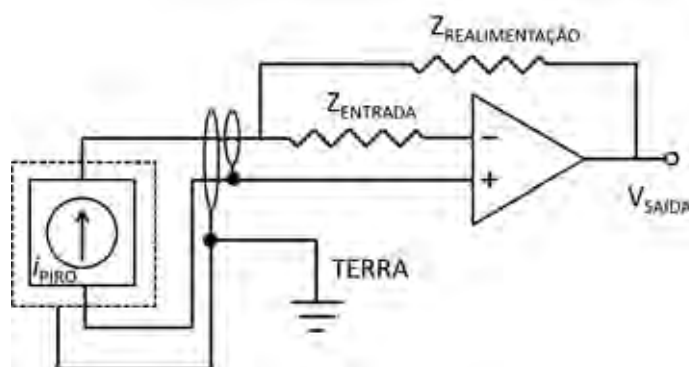


Figura 43: Configuração do circuito utilizado para medidas de corrente piroelétrica em condição de curto-circuito. Baseado em [112] e [113].

Para aplicar esta metodologia a fim de observar propriedades ferroelétricas, o material deve ser submetido à aplicação de um campo elétrico constante, e então a temperatura é reduzida para um valor abaixo de T_C , mas sempre mantendo o campo elétrico. Como geralmente T_C é desconhecida, a temperatura é reduzida ao mínimo possível experimentalmente, em nosso caso, 9 K no criostato de circuito fechado de He, Janis CCS-150. Abaixo da temperatura em que o material torna-se ferroelétrico, este passa a reter a polarização induzida pelo campo externo.

Ao atingir a mínima temperatura possível, provoca-se um curto-circuito por alguns minutos entre os terminais do material, com a finalidade de eliminar cargas superficiais espúrias que possam provocar alterações no resultado. A partir de então, inicia-se o aquecimento em uma rampa contínua, medindo-se a corrente de curto-circuito através da amostra, bem como sua temperatura, sob uma base de tempo. Com a desordem térmica crescente, os dipolos permanentes gradualmente perdem sua orientação e se reposicionam ao longo da rede cristalina, gerando uma corrente elétrica muito baixa, porém mensurável. Em nosso caso, foi possível aprimorar ainda mais a relação sinal/ruído da medida, realizando-se a aquisição de baixas correntes com ambos o refrigerador e o aquecedor desligados, permitindo o aquecimento natural do criostato. Foi empregado um eletrômetro Keithley modelo 617 nas medidas de corrente, com resolução nominal de 0.1 fA e resolução efetiva na medida de 0.01 pA. Para a medida da temperatura, foi usado um controlador de temperatura Lakeshore modelo 330, conectado a um sensor comercial de silício.

Em materiais ferroelétricos convencionais, observa-se geralmente um pico de corrente quando se atinge T_C , pois na transição ferroelétrica de primeira ordem ocorre a quebra de simetria espacial em todo o cristal nessa mesma temperatura. Em ferroelétricos relaxores,

porém, a transição é difusa, pois envolve a agitação térmica de vários pequenos domínios separados e de tamanhos distintos, incrustados em uma matriz paraelétrica. Cada um dos domínios possui suas próprias características, e as medidas elétricas de qualquer natureza fornecem uma visão bastante macroscópica da distribuição estatística dessas propriedades.

De modo geral, a análise qualitativa da ferroeletricidade pode ser feita pela simples comparação da resposta piroelétrica em dois casos distintos:

- a. O material é resfriado sem aplicação de campo elétrico (ZFC, ou *Zero Field Cooling*);
- b. O material é resfriado com aplicação de campo elétrico (FC, ou *Field Cooling*)

No caso (a), não é esperada nenhuma corrente de despolarização durante o aquecimento, pois nenhum ordenamento foi induzido por campo elétrico. No caso (b), espera-se observar uma corrente de despolarização devido à desordem térmica que tira os átomos de sua configuração polarizada. Características adicionais na curva de corrente de despolarização devem ser analisadas particularmente para cada material em estudo, para que se possam estabelecer correlações com outras propriedades particulares.

Nesse estudo, esta técnica foi de fundamental importância, pois quando a medida é realizada na condição de curto-circuito, permite a observação do efeito independentemente da alta condutividade do material [112].

5.4. Discussão dos Resultados Experimentais Obtidos pelas Medidas de coeficiente Piroelétrico

Durante este trabalho [114], foram realizadas medidas de coeficiente piroelétrico de uma amostra policristalina de BiMn_2O_5 que foi polarizada desde temperatura ambiente até 10 K com um campo de 1.8 kV/cm. O experimento foi conduzido na faixa de 10 K a 300 K, e a corrente de despolarização foi medida continuamente ao longo do aquecimento.

A medida foi feita em vácuo dentro de um criostato de circuito fechado de Hélio Janis modelo CCS-150. Desde temperatura ambiente e durante todo o resfriamento até 10 K, a amostra foi polarizada com campo de 1.8 kV/cm (FC, *field cooling*). Após atingir 10 K, a amostra foi mantida em curto-circuito por 1 hora, com a finalidade de eliminar eventuais cargas superficiais. A medida de corrente foi feita durante aquecimento, e ambos o refrigerador e o aquecedor foram mantidos desligados durante todo o experimento, permitindo o aquecimento natural do criostato.

A automação do experimento foi realizada com o software LabWorks (vide Apêndice A) que adquiriu continuamente dados de corrente elétrica e temperatura de um eletrômetro Keithley modelo 617 e de um controlador de temperatura Lakeshore modelo 331S, respectivamente, em intervalos de 3 segundos. É interessante ressaltar a importância de manter a temperatura ambiente controlada, bem como permitir o pré-aquecimento do eletrômetro por 12 horas antes do experimento para viabilizar a medida de correntes da ordem de 0.001 – 10 pA com baixa incidência de ruídos ou *drifts* térmicos. Esses cuidados foram tomados para que não houvesse dúvidas com respeito à interpretação das características encontradas nas curvas de coeficiente piroelétrico. Além disso, o eletrômetro requer que seja estabelecida uma referência interna de corrente, que é feita com os cabos do eletrômetro desligados de qualquer fonte de corrente antes do início do experimento. Desta maneira, o aparelho compensa internamente a existência de possíveis correntes de fuga devido à sua própria construção.

O coeficiente piroelétrico p em função da temperatura é obtido a partir da corrente piroelétrica i em condição de curto-circuito (ver *inset*) da

Figura 44. Segundo Lines & Glass [112], esta condição permite eliminar a influência da condutividade da amostra nessa medida, o que não seria possível se fossem utilizadas outras técnicas. É importante ressaltar que, pelo fato de a amostra ser policristalina, a corrente piroelétrica medida é a componente na direção dos eletrodos. Ela pode ser composta de componentes da polarização em todas as direções. A polarização elétrica no eixo b a que foi atribuída a transição para o estado paraelétrico é provavelmente a dominante em temperaturas menores que 40 K. Próximo de 175 K acredita-se que a maior contribuição da polarização venha do eixo a , de acordo com os dados de efeito piroelétrico reportados em [91]. Uma possível contribuição do eixo c não pode ser completamente descartada, em vistas do comportamento crescente da constante dielétrica reportado por Golovenchits *et al.* [73] Para um monocristal de EuMn_2O_5 os mesmos autores encontraram um máximo alargado (130 K - 170 K) na constante dielétrica com campo aplicado na direção no eixo c .

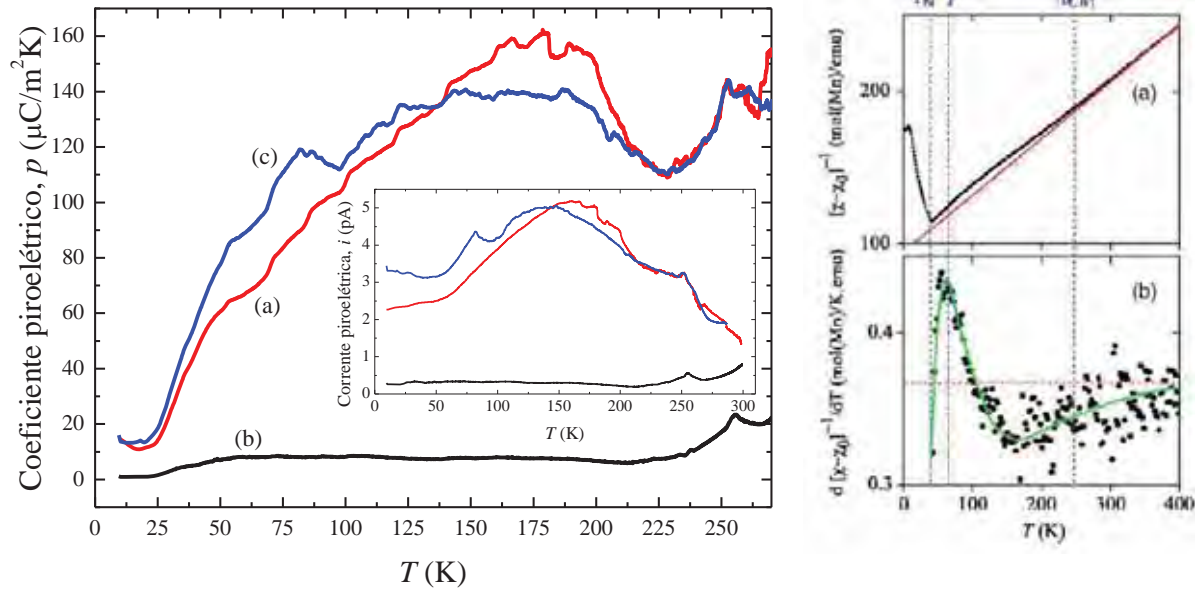


Figura 44: (a) Coeficiente piezoelétrico *versus* T ; (b) Coeficiente piezoelétrico *versus* T , obtido após o experimento mostrado em (a), sem polarização; (c) Coeficiente piezoelétrico *versus* T , obtido após o experimento mostrado em (b), com a mesma polarização do experimento mostrado em (a). Inset: Corrente piezoelétrica *versus* T . O gráfico à direita é retirado de [74].

Após a medida mostrada na Figura 44 (a), uma segunda varredura para medir a corrente piezoelétrica foi realizada, mas dessa vez sem campo aplicado (*ZFC*, *zero field cooling*). Na Figura 44 (b) o coeficiente piezoelétrico da amostra quase completamente despolarizada é mostrado. Em seguida, a fim de confirmar esta corrente piezoelétrica acima de 50 K, foi conduzido um experimento similar ao primeiro descrito na Figura 44 (a), com a amostra polarizada nas mesmas condições (Figura 44 (c)). Apesar de não estar totalmente igual, pois não começamos com polarização zero e algumas diferenças podem ocorrer durante o aquecimento natural, a Figura 44 (c) confirma o comportamento piezoelétrico que foi observado na Figura 44 (a). Das curvas (a) e (c) pode-se observar algumas características em certas temperaturas que coincidem com dados magnéticos. Garcia-Flores *et al.* [74] reportaram medidas de susceptibilidade magnética d.c. (χ) na faixa de 2 K a 800 K sob campo magnético de 1 T realizados em um magnetômetro SQUID comercial (Figura 44, direita). Ajustando os dados com contribuições diamagnéticas (χ_0) e paramagnéticas Curie-Weiss ($C/(T - \theta_{CW})$), obtiveram $\theta_{CW} = -253$ K. Graficando $(\chi - \chi_0)^{-1}$ *vs.* T , eles mostraram que, abaixo desta temperatura, os dados desviam do comportamento paramagnético devido a correlações magnéticas. Eles enfatizam que a grande razão $|\theta_{CW}|/T_N = 6.3$ aponta na direção de frustração magnética. A derivada na temperatura de $(\chi - \chi_0)^{-1}$ também revela outras características, um máximo perto de 65 K e um mínimo perto de 160 K. Observando o coeficiente piezoelétrico da

Figura 44, um ombro pode ser visto nas curvas (a) e (c) perto de 65 K e um máximo em torno de 160 K na curva (c), além do máximo observado nas curvas (a), (b) e (c) próximo de 250 K. Desta maneira, somos inclinados a concluir que os dados magnéticos da referência [74] e os coeficientes mostrados na Figura 44 sugerem uma conexão entre o comportamento magnético e a polarização elétrica em BiMn_2O_5 em temperaturas acima da transição antiferromagnética.

5.5. Evidência de Comportamento Relaxor por Meio dos Resultados Obtidos a Partir da Constante Dielétrica

Na Ref. [73], observou-se também a dispersão da constante dielétrica ao longo do eixo c em um monocristal de BiMn_2O_5 e foi proposto também o comportamento relaxor. Porém, um estudo detalhado desse comportamento não pode ser adequadamente conduzido devido aos poucos pontos de frequência medidos e estreita faixa de temperatura. Lin *et al.* [115] abordaram novamente o problema usando amostras policristalina de BiMn_2O_5 e medindo a constante dielétrica em largo intervalo de temperaturas (123 K a 523 K) e frequências (1 Hz a 10 MHz). Eles também encontraram evidências de comportamento relaxor, mas descartaram essa possibilidade, pois as temperaturas de pico obedeciam o comportamento de Arrhenius ao invés de Vogel-Fulcher. Porém, nossas medidas na faixa de 700 K a 240 K puderam ser ajustadas com a relação de Vogel-Fulcher para temperaturas abaixo de 570 K e com a relação de Arrhenius acima dessa temperatura. Na Figura 39 (a), define-se T_m como a temperatura onde ocorre o máximo de $\varepsilon'(T)$ para cada frequência. Na Figura 45, é mostrado $\ln f$ em função de T_m .

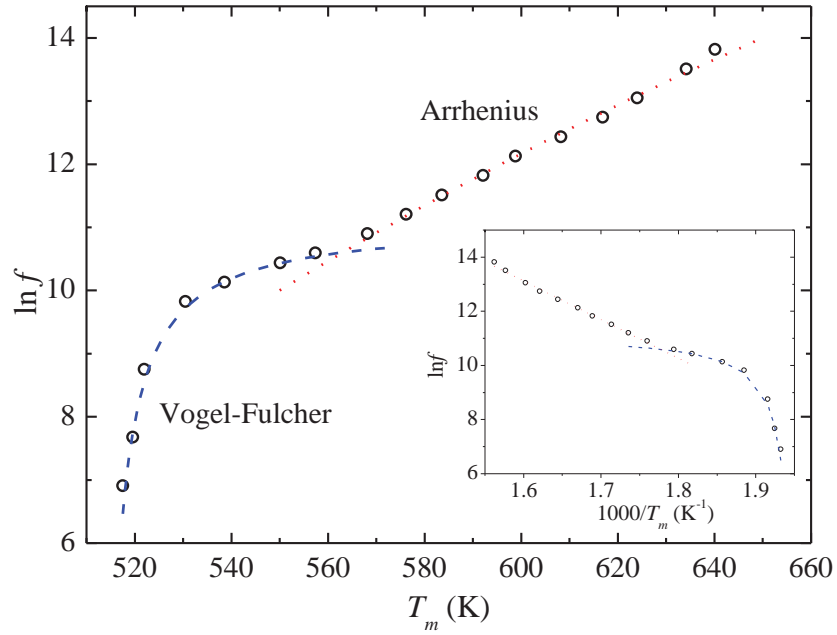


Figura 45: $\ln f$ versus T_m , claramente mostrando a mudança de comportamento perto de $T_m = 565$ K. Círculos vazios: dados experimentais; Linha pontilhada: comportamento de alta frequência ajustado com um processo tipicamente Arrheniano; Linha tracejada: comportamento de baixa frequência ajustado com a relação de Vogel-Fulcher para relaxores; *Inset:* os mesmos dados vistos em função do inverso da temperatura.

Para frequências baixas, $\ln f$ versus T_m pode ser bem ajustado pela relação de Vogel-Fulcher [116]:

$$f_{VF} = f_{0VF} \exp\left(\frac{-E_{VF}}{k_B(T_m - T_f)}\right) \quad (13)$$

Define-se f_{0VF} como a frequência de saturação para a movimentação das nano regiões polares, E_{VF} é a energia de ativação relacionada com o processo de relaxação, e T_f é a temperatura em que a movimentação térmica dos domínios polares congela em um estado polarizável, deslocando então os tempos de relaxação τ em direção a valores macroscópicos [117,118]. Do ajuste obtivemos $f_{0VF} = 66.2$ kHz, $E_{VF} = 2.2$ meV e $T_f = 512$ K. Acima de 570 K, pode-se observar um comportamento Arrheniano, segundo a relação

$$f_{AR} = f_{0AR} \exp\left(\frac{-E_{AR}}{k_B T_m}\right) \quad (14)$$

onde f_{0AR} é um fator pré-exponencial relacionado com a máxima frequência de relaxação para a fase paraelétrica, e E_{AR} é a energia de ativação para o *hopping* dos portadores de carga. Para essa situação encontramos $f_{0AR} = 4.76 \times 10^{15}$ Hz e $E_{AR} = 1.24$ eV. Esses parâmetros revelam as diferenças na dinâmica de cada uma das fases componentes [112]. De fato, essa fase

paraelétrica ainda contém alguns *clusters* pequenos, e a temperatura de Burns é possivelmente alcançada somente acima de 700 K.

A frequência $f_{0AR} = 4.76 \times 10^{15}$ Hz obtida do ajuste pela equação de Arrhenius é característica da contribuição eletrônica que se estende de 10^{15} - 10^{17} Hz em todas as temperaturas em relaxores [98]. A frequência obtida do ajuste pela relação de Vogel-Fulcher $f_{0VF} = 66.2$ kHz é menor que os valores reportados para a maioria dos sistemas relaxores. Na cerâmica $\text{BaBi}_4\text{Ti}_3\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{15}$ [119], ($T_f = 558\text{K}$, $f_{0VF} = 6.5 \times 10^8$ Hz) é interessante observar que para valores similares da temperatura de congelamento, a frequência é quatro ordens de magnitude maior do que o encontrado por nós em BiMn_2O_5 . Em filmes de $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ ($x=0.04$, $E_{VF} = 2$ meV, $f_{0VF} = 2 \times 10^9$ Hz) para valores similares de E_{VF} uma frequência muito maior é observada [120]. A Figura 46 ilustra de modo esquemático as diferentes contribuições de polarização em função da frequência de excitação.

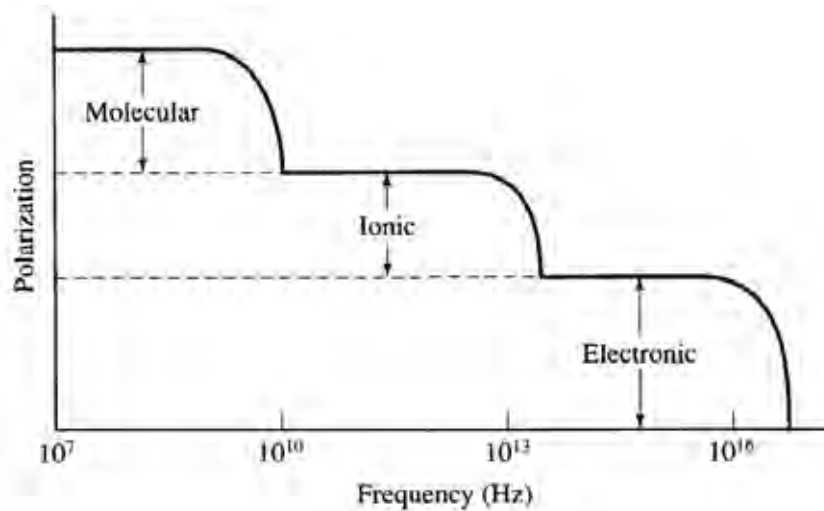


Figura 46: Representação esquemática da polarização em função da frequência de excitação para diferentes mecanismos de polarização. Retirado de [82].

Em um típico sistema relaxor, $\text{PbMg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3}\text{O}_3$ (PMN) ($E_{VF} = 40.7$ meV, $f_{0VF} = 1012$ Hz, $T_f = 291$ K) [121] o alto valor da frequência levantou controvérsias a respeito do significado físico desse parâmetro [122,123]. Em $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})$ (PMN-xBZT) o aumento de x de 0.10 to 0.15 reduziu o valor de f_{0VF} em uma ordem de magnitude [124]. Contudo, a frequência que encontramos na cerâmica de BiMn_2O_5 é próxima do ideal para um tempo de relaxação infinito na temperatura de congelamento. Existe ainda uma relação entre o aumento do tempo de relaxação e o aumento do volume dos PNR [96]. Para o PMN, Viehland *et al.*[125] discutem que um aumento de cerca de 20% no volume implicaria em uma mudança de quarto ordens de magnitude na relaxação. Neste sentido,

podemos especular que PNRs de grande volume são formadas na cerâmica de BiMn_2O_5 abaixo da temperatura de congelamento. O efeito da alta condutividade elétrica na parte real da constante dielétrica pode também ser visto no comportamento Arrheniano para altos valores de T_m mostrados na Figura 45, ao invés do comportamento de Vogel-Fulcher observado em baixas temperaturas. Isto parece indicar que amostras de alta qualidade com altas resistividades deveriam estender a validade da relação de Vogel-Fulcher para temperaturas mais altas.

6. CONCLUSÕES RELATIVAS À PARTE 2

Assumimos uma conexão entre a polarização e o ordenamento magnético, a partir dos dados obtidos do coeficiente piroelétrico medido até a temperatura ambiente, mas o comportamento paramagnético verdadeiro começa em torno de 250 K, e as medidas de constante dielétrica mostraram um comportamento relaxor com temperatura de congelamento de $T_f = 512$ K. Como não há mais ordenamento magnético a essa temperatura, uma possível origem desse comportamento pode vir da contribuição do BiO_8 . Granado *et al.* na Ref. [92] reforçaram que a maior diferença entre o BiMn_2O_5 , comparado aos outros RMn_2O_5 , é a gaiola de BiO_8 altamente distorcida, que tem sido atribuída ao par solitário de elétrons. Este mecanismo de polarização por pares de elétrons solitários foi observado em BiMnO_3 e BiFeO_3 [126]. Em ambos, o estado ferroelétrico é observado acima de temperatura ambiente com transições para o estado paraelétrico em torno de 760 K [127] e 1143 K [128] respectivamente. Para monocristais de BiFeO_3 valores de polarização típicos de ferroelétricos convencionais ($60 \mu\text{C}/\text{cm}^2$) foram observados em temperatura ambiente com altos valores de resistividade elétrica [129]. Shaldin *et al.* [130] reportaram, para monocristais de BiFeO_3 exibindo alta condutividade elétrica acima de 200 K, coeficientes piroelétricos na faixa de 120 K - 160 K com um valor máximo de $1.2 \times 10^{-4} \text{ C}/\text{m}^2\text{K}$ em torno de 140 K. Este valor é muito similar ao máximo de $1.6 \times 10^{-4} \text{ C}/\text{m}^2\text{K}$ que encontramos em torno de 160 K para a nossa amostra de BiMn_2O_5 . Para cerâmicas de BiFeO_3 otimizadas, Yao *et al.* [131] reportaram um coeficiente piroelétrico a temperatura ambiente com o valor de $0.9 \times 10^{-4} \text{ C}/\text{m}^2\text{K}$. Para as mesmas amostras, observaram também curvas de histerese (P-E) em temperatura ambiente (campo elétrico de até 1500 V/cm) com valores de polarização remanente de até $13.2 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. A qualidade das amostras parece ser de fundamental importância para tornar possível a observação das características ferroelétricas. A desordem dá origem ao comportamento relaxor na cerâmica de BiMn_2O_5 e comportamento típico de Arrhenius é observado à medida

em que a amostra se torna mais condutiva com o aumento da temperatura. Porém, assinaturas do comportamento ferroelétrico podem ainda ser observadas mesmo se a amostra não tem resistividade muito alta.

Observamos ainda que escolhemos a amostra de BiMn_2O_5 sintetizada a partir de uma rota de precursores poliméricos ao invés da rota de estado sólido, pois verificamos previamente que esta última não apresentava reprodutibilidade em suas propriedades ao longo do tempo. Enfatizamos que este método de precursores poliméricos pode representar uma maneira de se obter amostras de boa qualidade, pois garante alta homogeneidade do composto, e evita a presença de fases espúrias, comparado a rotas mais simples de estado sólido. Um estudo complementar da rota de síntese por meio de precursores poliméricos é apresentado no Apêndice B.

6.1.PERSPECTIVAS FUTURAS RELATIVAS À PARTE 2

Além do artigo publicado no periódico *Journal of Applied Physics* [114], como perspectivas futuras, destacamos os seguintes tópicos, que foram pouco (ou nada) apresentados na literatura até o momento, e muito podem contribuir para a compreensão e aplicações tecnológicas desses materiais:

- Otimização da rota de preparação de amostras de BiMn_2O_5 por precursores poliméricos, ou outras rotas mais sofisticadas que permitam o controle dos tamanhos de grão e homogeneidade de fase;
- Investigação das propriedades dielétricas com aplicação de campo magnético, com a finalidade de investigar melhor o acoplamento ME nesses compostos;
- Realização de medidas de magnetização em diferentes campos magnéticos, e susceptibilidade a baixo campo, a fim de realizar a ponte com as medidas de coeficiente piroelétrico, que são realizadas sem campo magnético;
- Realizar medidas de coeficiente piroelétrico em mais altas temperaturas. Para isso, deverá ser superada a dificuldade técnica da eliminação de ruídos e interferência eletromagnética provenientes do aquecedor do criostato;
- Síntese e investigação dielétrica em outros compostos da classe RMn_2O_5 .

7. CONCLUSÕES GERAIS

Durante a execução deste trabalho, foi possível conduzir o estudo de duas linhas de pesquisa que versam sobre as propriedades de transporte e polarização elétrica em materiais de duas classes distintas. A instrumentação e as técnicas muitas vezes puderam ser compartilhadas, apesar de terem sido empregadas em duas condições de extremos opostos: materiais muito condutores e materiais muito isolantes. Essas condições nos obrigaram a compreender melhor cada técnica em suas minúcias, para a obtenção de resultados progressivamente melhores, e a elaboração de um trabalho o mais completo possível.

Ao longo desse período, desde a Iniciação Científica até o Mestrado, foi possível aproveitar todos os recursos já disponíveis no Laboratório de Medidas Elétricas, como a instrumentação para medidas de transporte a.c. e d.c., além da criogenia até 9 K, e leva-lo um passo à frente, com a inclusão de um sistema completo e expansível de automatização de medidas, integrando principalmente o controle de temperatura à instrumentação para medidas de transporte elétrico, dentre outras.

A posterior incorporação de um criostato de nitrogênio líquido e novos instrumentos para medidas elétricas pôde ser facilmente integrada ao sistema de aquisição e interfaceamento, e permitiu ainda explorar as regiões de mais alta temperatura, especialmente úteis no estudo das cerâmicas multiferróicas.

Temos a certeza de que esse esforço conjunto pôde dar uma importante contribuição para o entendimento de alguns aspectos e propriedades desses materiais, ambos de grande interesse tecnológico, mas ainda toda a infraestrutura pode representar muitas outras oportunidades para novos trabalhos futuros, para outros jovens pesquisadores.

8. REFERÊNCIAS

- 1 A. B. KAISER. Electronic transport properties of conducting polymers and carbon nanotubes. Reports on Progress in Physics **64**, 1-49 (2001).
- 2 C. K. CHIANG, C. R. FINCHER, Y. W. PARK, A. J. HEEGER, H. SHIRAKAWA, E. J. LOUIS, S. C. GAU and A. G. MACDIARMID. Physical Review Letters **39**, 1098–101 (1977).
- 3 W. R. SALANECK. Reports on Progress in Physics **54**, 1215–49 (1991).
- 4 G. KÖNIG and G. STOLLHOFF. Physical Review Letters **65**, 1239–42 (1990).
- 5 A. J. EPSTEIN, H. ROMMELMAN, M. A. DRUY, A. J. HEEGER and A. G. MACDIARMID. Solid State Communications **38**, 683–7 (1981).
- 6 D. MOSES, A. DENENSTEIN, A. PRON, A. J. HEEGER and A. G. MACDIARMID. Solid State Communications **36**, 219–24 (1980).
- 7 S. ROTH. One-Dimensional Metals. Weinheim: VCH (1995).
- 8 S. STAFSTRÖM and J.-L. BRÉDAS. Physical Review B **38**, 4180–91 (1988).
- 9 A. G. MACDIARMID and A. J. EPSTEIN. Science and Applications of Conducting Polymers, ed W. R. SALANECK, D T CLARK and E J SAMUELSON. Bristol: Hilger. pp 117–27 (1991).
- 10 B. WESSLING. Synthetic Metals **85**, 1313–18 (1997).
- 11 J. S. DUGDALE. The Electrical Properties of Disordered Metals. Cambridge: Cambridge University Press (1995).
- 12 D. G. NAUGLE. Journal of Physics and Chemistry of Solids **45**, 367–88 (1984).
- 13 P. A. LEE and T. V. RAMAKRISHNAN. Reviews of Modern Physics **57**, 287–337 (1985).
- 14 V. N. PRIGODIN and K. B. EFETOV. Physical Review Letters **70**, 2932–5 (1993).
- 15 J. J. HAUSER. Physical Review B **9**, 2623–6 (1974).
- 16 N. F. MOTT and E. A. DAVIS. Electronic Processes in Non-Crystalline Materials 2.ed Oxford: Clarendon (1979).
- 17 P. SHENG and J. KLAFTER. Physical Review B **27**, 2583–6 (1983).
- 18 P. SHENG. Philos. Mag. **65**, 357–84 (1992).
- 19 D. K. FERRY and S. M. GOODNICK. Transport in Nanostructures. Cambridge: Cambridge University Press (1997).
- 20 P. SHENG. Physical Review B **21**, 2180–95 (1980).

-
- 21 S. ROTH and H. BLEIER. Advances in Physics **36**, 385–462 (1987).
- 22 A. J. HEEGER, S. KIVELSON, J. R. SCHRIEFFER and W.-P. SU. Reviews of Modern Physics **60**, 751–850 (1988).
- 23 S. KIVELSON. Physical Review Letters **46**, 1344–8 (1981).
- 24 A. J. EPSTEIN, H. ROMMELMAN, R. BIGELOW, H. W. GIBSON, D. M. HOFFMANN and D. B. TANNER. Physical Review Letters **50**, 1866–9 (1983).
- 25 K. EHINGER and S. ROTH. Philos. Mag. B **53**, 301–20 (1986).
- 26 L. ZUPPIROLI, M. N. BUSSAC, S. PASCHEN, O. CHAUVET and L. FORRÓ. Physical Review B **50**, 5196–203 (1994).
- 27 D. N. BASOV, R. D. AVERITT, D. VAN DER MAREL, M. DRESSEL and #. Electrodynamics of Correlated Electron Materials, Reviews of Modern Physics **83(2)**, 471 (2011).
- 28 S. A. KIVELSON and V. J. EMERY. Strategies for finding superconductivity in conducting polymers. Synthetic Metals **65**, 249 (1994).
- 29 S. YASUZUKA and K. MURATA. Recent progress in high-pressure studies on organic conductors. Science and Technology of Advanced Materials **10**, 024307 (2009).
- 30 H. SHIRAKAWA, E. J. LOUIS, A. G. MACDIARMID, C. K. CHIANG and A. J. HEEGER, J. Chem. Soc. Chem Commun. **578** (1977).
- 31 C. K. CHIANG, C. R. FINCHER, Y. W. PARK, A. J. HEEGER, H. SHIRAKAWA, E. J. LOUIS, S. C. GUA and A. G. MACDIARMID. Physical Review Letters **39**, 1098 (1977).
- 32 C. K. CHIANG, M. A. DRUY, S. C. GUA, A. J. HEEGER, H. SHIRAKAWA, E. J. LOUIS, A. G. MACDIARMID and Y. W. PARK. Journal of American Chemical Society **100**, 1013 (1978).
- 33 T. SKOTHEIM, R. ELSENBAUMER AND J. REYNOLDS, Handbook of Conducting Polymers, 2nd ed.; Marcel Dekker, Inc.: New York, NY, USA (1998).
- 34 A. B. KAISER, Physical Review B **40**, 2806 (1989).
- 35 D. MOSES, A. DENENSTEIN, A. PRON, A. J. HEEGER and A. G. MACDIARMID, Solid State Communications **36**, 219 (1980).
- 36 H. NAARMANN and N. THEOPHILOU. Synthetic Metals **22**, 1 (1987).
- 37 N. BASESCU, Z.-N. X. LIU, D. MOSES, A. J. HEEGER. H. NAARMANN and N. THEOPHILOU. Nature **327**, 403 (1987).
- 38 T. H. SCHIMMEL, D. GLASER, M. SCHWOERER and H. NAARMANN in Conjugated Polymers (J. L. BREDAS and R. SILBEY), Kluwer Academic, Dordrecht, pp. 49, (1991).

-
- 39 J. TSUKAMOTO, Adv. Phys. 41, 509 (1992).
- 40 Y. CAO, P. SMITH and A. J. HEEGER, Synthetic Metals **48**, 91 (1992).
- 41 M. REGHU, Y. CAO, D. MOSES and A. J. HEEGER. Physical Review B **47**, 1758 (1993).
- 42 M. REGHU, C. O. YOON, D. MOSES, A. J. HEEGER and Y. CAO. Physical Review B **48**, 17685 (1993).
- 43 A. G. MACDIARMID, A. J. EPSTEIN. The Concept of Secondary Doping as Applied to Polyaniline. Synthetic Metals **65**, 103 (1994).
- 44 A. R. HOPKINS, P. G. RASMUSSEN, R. A. BASHEER. Macromolecules **29**, 7838 (1996).
- 45 T. E. OLINGA, J. FRAYSSE, J. P. TRAVERS, A. DUFRESNE and A. PRON. Highly Conducting and Solution-Processable Polyaniline Obtained via Protonation with a New Sulfonic Acid Containing Plasticizing Functional Groups. Macromolecules **33**, 2107 (2000).
- 46 B. DUFOUR, P. RANNOU, P. FEDORKO, D. DJURADO, J.-P. TRAVERS, and A. PRON. Effect of Plasticizing Dopants on Spectroscopic Properties, Supramolecular Structure, and Electrical Transport in Metallic Polyaniline. Chemistry of Materials **13**, 4032 (2001).
- 47 S. ROTH, D. L. CARROLL. One-dimensional metals: conjugated polymers, organic crystals, carbon nanotubes. John Wiley & Sons, 2. ed. (2004).
- 48 H. KROGMAN. Planare Komplexe mit Metall- Metall-Bindungen. Angewandte Chemie **81**, 10 (1969).
- 49 F. L. VOGEL. Some potential applications for intercalation compounds of graphite with high electrical conductivity. Synthetic Metals **1**, 279 (1979/1980).
- 50 T. SCHIMMEL, W. RIESS, J. GMEINER, G. DENNINGER, M. SCHWOERER, H. NAARMANN, and N. THEOPHILOU. DC-conductivity on a new type of highly conducting polyacetylene, N-(CH)_x. Solid State Communications **65**, 1311 (1988).
- 51 G. T. KIM, M. BURGHARD, D. S. SUH, K. LIU, J. G. PARK, S. ROTH, and Y. W. PARK. Conductivity and magnetoresistance of polyacetylene fiber network. Synthetic Metals **105**, 207 (1999).
- 52 J. P. POUGET, S. KAGOSHIMA, C. SCHLENKER and J. MARCUS. Evidence for a Peierls transition in the blue bronzes K_{0.30}MoO₃ and Rb_{0.30}MoO₃. Journal de Physique - Lettres **44**, 113 (1983).

-
- 53 M. K. WU, J. R. ASHBURN, C. J. TORNG, P. H. HOR, R. L. MENG, L. GAO, Z. J. HUANG, Y. Q. WANG, and C. W. CHU. Superconductivity at 93 K in a New Mixed-Phase Y-Ba-Cu-O Compound System at Ambient Pressure. Physical Review Letters **58**, 9 (1987).
- 54 R. L. S. EMERGO, J. Z. WU, T. J. HAUGAN and P. N. BARNES. Anisotropy of the resistivity and critical current density of porous vicinal $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$ films. Superconductor Science and Technology **21**, 085008 (2008).
- 55 J. H. DAVIES. The Physics Of Low-Dimensional Semiconductors - An Introduction. 4 ed. Cambridge (2005).
- 56 L. B. VALDES. Resistivity Measurements on Germanium for Transistors. Proceedings of the IRE, **42**, 2, 420 (1954).
- 57 D. K. SHCRODER. Semiconductor material and device characterization. 3.ed. Wiley, (2006).
- 58 B. DUFOUR, P. RANNOU, D. DJURADO, H. JANECEC, M. ZAGORSKA, A. DE GEYER, J.-P. TRAVERS, and A. PRON. Low T_g , Stretchable Polyaniline of Metallic-Type Conductivity: Role of Dopant Engineering in the Control of Polymer Supramolecular Organization and in the Tuning of Its Properties. Chemistry of Materials **15**, 1587 (2003).
- 59 SOLARTRON ANALYTICAL. 1260 Impedance Gain-Phase Analyzer Operating Manual. (1996).
- 60 W. H. HAYT. Engineering Electromagnetics Seventh Edition. New York: McGraw Hill (2006).
- 61 P. MEESON, G. K. WHITE. Experimental Techniques in Low-Temperature Physics. Oxford University Press (2002).
- 62 LAKESHORE CRYOTRONICS INC. Lakeshore model 331 operating manual. (2006).
- 63 D. DJURADO, A. PRON, J. F. JACQUOT, J. P. TRAVERS, C. ADRIANO, J. M. VARGAS, P. G. PAGLIUSO, C. RETTORI, G. G. LESSEUX, I. FIER and L. WALMSLEY. Magnetic field dependence of the magnetic susceptibility and the specific heat of the doped plasticized polyaniline (PANI-DB3EPSA)_{0.5}. Journal of Physics: Condensed Matter **23**, 206004 (2011).
- 64 I. E. DZYALOSHINSKII. On the magneto-electrical effect in antiferromagnets. Sovietic Physics – Journal of Theoretical and Experimental Physics **10**, 628 (1959).
- 65 G. A. SMOLENSKII, V. A. ISUPOV and A. I. AGRANOVSKAYA. New Ferroelectrics of Complex Composition of the Type $\text{A}_2^{2+}(\text{B}_I^{3+}\text{B}_{II}^{5+})\text{O}_6$. Sovietic Physics - Solid State **1**(1), 150-151 (1959).

-
- 66 D. N. ASTROV. The Magnetoelectric Effect in Antiferromagnetics. Sovietic Physics – Journal of Experimental and Theoretical Physics **11**, 708 (1960).
- 67 E. ASCHER, H. RIEDER, H. SCHIMID, H. STÖSSEL. Some Properties of Ferromagnetoelectric Nickel-Iodine Boracite $\text{Ni}_3\text{B}_7\text{O}_{13}\text{I}$. Journal of Applied Physics **37**(3), 1404-1405 (1966).
- 68 D. KHOMSKII. Classifying Multiferroics: Mechanisms and Effects. Physics **2**, 20 (2009).
- 69 J. WANG, J. B. NEATON, H. ZHENG, V. NAGARAJAN, S. B. OGALE, B. LIU, D. VIEHLAND, V. VAITHYANATHAN, D. G. SCHLOM, U. V. WAGHMARE, N. A. SPALDIN, K. M. RABE, M. WUTTIG and R. RAMESH. Epitaxial BiFeO_3 Multiferroic Thin Film Heterostructures. Science **299**, 1719 (2003).
- 70 T. KIMURA, T. GOTO, H. SHINTANI, K. ISHIZAKA, T. ARIMA and Y. TOKURA. Magnetic Control of Ferroelectric Polarization. Nature **426**, 55-58 (2003).
- 71 N. HUR, S. PARK, P. A. SHARMA, J. S. AHN, S. GUHA, S-W. CHEONG. Electric polarization reversal and memory in a multiferroic material induced by magnetic fields. Nature **429**, 392-395 (2004).
- 72 W. EERENSTEIN, N. D. MATHUR and J. F. SCOTT. Multiferroic and Magnetoelectric Materials. Nature **442**, 759 (2006).
- 73 E. I. GOLOVENCHITS, V. A. SANIN, A. V. BABINSKII. Magnetic and Structural Correlations in EuMnO and BiMnO Crystals in the Paramagnetic Temperature Range. Journal of Experimental and Theoretical Physics, **85** 156-162 (1997).
- 74 A. F. GARCÍA-FLORES, E. GRANADO, H. MARTINHO, R. R. URBANO, C. RETTORI, E. I. GOLOVENCHITS, V. A. SANINA, S. B. OSEROFF, S. PARK and S.-W. CHEONG. Anomalous Phonon Shifts in the Paramagnetic Phase of Multiferroic RMn_2O_5 ($R = \text{Bi}, \text{Eu}, \text{Dy}$): Possible Manifestations of Unconventional Magnetic Correlations. Physical Review B **73**, 104411 (2006).
- 75 M. TACHIBANA, K. AKIYAMA, H. KAWAJI and T. ATAKE. Lattice Effects in Multiferroic RMn_2O_5 ($R = \text{Sm-Dy}, \text{Y}$). Physical Review B **72**, 224425 (2004).
- 76 N. HUR, S. PARK, P. A. SHARMA, S. GUHA and S-W. CHEONG. Colossal Magnetodielectric Effects in DyMn_2O_5 . Physical Review Letters **93**, 107207 (2004).
- 77 L. C. CHAPON, G. R. BLAKE, M. J. GUTMANN, S. PARK, N. HUR, P. G. RADAELLI and S-W. CHEONG. Structural Anomalies and Multiferroic Behavior in Magnetically Frustrated TbMn_2O_5 . Physical Review Letters, **93**(17), 177402 (2004).

-
78. J. VALASEK. Piezoelectric and allied phenomena in Rochelle salt. Physical Review **15**, 537 (1920).
79. F. JONA and G. SHIRANE. Ferroelectric crystals. New York: Pergamon Press (1962).
80. J. R. REITZ, F. J. MILFORD and R. W. CHRISTY. Foundations of Electromagnetic Theory. 4. ed. [S.I.]: Addison Wesley (2008).
81. C. KITTEL. Introduction to solid state physics. New York: Wiley (1996).
- 82 R. E HUMMEL. Electronic Properties of Materials. New York: Springer (2011).
- 83 A. INOMATA and K. KOHN. Pyroelectric effect and possible ferroelectric transition of helimagnetic GdMn_2O_5 , TbMn_2O_5 and YMn_2O_5 . Journal of Physics: Condensed Matter **8**, 2673 (1996).
- 84 Y. NODA, H. KIMURA, M. FUKUNAGA, S. KOBAYASHI, I. KAGOMYIA and K. KOHN. Magnetic and ferroelectric properties of multiferroic RMn_2O_5 Journal of Physics: Condensed Matter **20**, 434206 (2008).
- 85 J. W. KIM, S. Y. HAAM, Y. S. OH, S. PARK, S.-W. CHEONG, P. A. SHARMA, M. JAIME, N. HARRISON, J. H. HAN, G.-S. JEONA, P. COLEMAN and K. H. KIM. Observation of a multiferroic critical end point. Proceedings of the National Academy of Science **37**, 8106 (2009).
- 86 M. FUKUNAGA, K. NISHIHATA, H. KIMURA, Y. NODA and K. KOHN. Discovery of Polarization Flop Transition and Simultaneous Measurements of Magnetic Ordering and Dielectric Properties of TmMn_2O_5 . Journal of the Physical Society of Japan **77**, 094711 (2008).
- 87 M. FUKUNAGA, Y. SAKAMOTO, H. KIMURA and Y. NODA. Magnetic Phase Transitions and Magnetic-Field-Induced Polarization Flops in Multiferroic YbMn_2O_5 . Journal of the Physical Society of Japan **80**, 014705 (2011).
- 88 K. NODA, M. AKAKI, T. KIKSHI, D. AKAHOSHI and H. KUWAHARA. Magnetic-field-induced switching between ferroelectric phases in orthorhombic-distortion-controlled RMnO_3 . Journal of Applied Physics **99**, 08S905 (2006).
- 89 L. M. VOLKOVA and D. V. MARININ. Crystal chemistry aspects of the magnetically induced ferroelectricity in TbMn_2O_5 and BiMn_2O_5 . Journal of Physics: Condensed Matter **21**, 015903 (2009).
- 90 G. S. GEON, J. -H. PARK, J. W. KIM, K. H. KIM and J. H. HAN. Theory of magnetic-field-induced critical end point in BiMn_2O_5 . Physical Review B **79**, 104437 (2009).

-
- 91 I. D. ZHITOMIRSKII, N. E. SKOROKHODOV, A. A. BUSH, O. I. CHECHERNIKOVA, V. F. CHUPRAKOV and Y. N. VENEVSTEV. Dielectric, Pyroelectric and Magnetic properties of BiMn_2O_5 Crystals. Sovietic Physics - Solid State **25**, 23 (1983).
- 92 E. GRANADO, M. S. ELEOTÉRIO, A. F. GARCÍA-FLORES, J. A. SOUZA, E. I. GOLOVENCHITS and V. A. SANINA. Magnetoelastic and thermal effects in the BiMn_2O_5 lattice: A high-resolution x-ray diffraction study. Physical Review B **77**, 134101 (2008).
- 93 E. BARSOUKOV and J. R. MACDONALD, Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Applications. 2. ed., John Wiley & Sons, New Jersey (2005).
- 94 D. C. SINCLAIR and A. R. WEST. Impedance and Modulus Spectroscopy of Semiconducting BaTiO_3 Showing Positive Temperature Coefficient of Resistance. Journal of Applied Physics, **66** (8), 3850 (1989).
- 95 H. DU, Y. LI, H. LI, X. SHI and C. LIU. Relaxor behavior of bismuth layer-structured ferroelectric ceramic with $m=2$. Solid State Communications **148**, 357 (2008).
- 96 R. PIRC, R. BLINC and V. BOBNAR. Polarization Freezing in Relaxor Ferroelectrics. Ferroelectrics **370**, 203 (2008).
- 97 M. DELGADO, E.V. COLLA, P. GRIFFIN, M.B. WEISSMAN and D. VIEHLAND. Field dependence of glassy freezing in a relaxor ferroelectric. Physical Review B **79**, 140102 (2009).
- 98 A. A. BOKOV and Z.-G. YE. Recent progress in relaxor ferroelectrics with perovskite structure. Journal of Materials Science **41**, 31 (2006).
- 99 F. HUIQING and K. SHANMING. Relaxor behavior and electrical properties of high dielectric constant materials. Science in China Series E: Technological Sciences **52**, 2180 (2009).
- 100 G. BURNS and F. DACOL. Crystalline ferroelectrics with glassy polarization behavior. Physical Review B **28**, 2527 (1983).
- 101 Z. KUTNJAC, C. FILIPIC, A. LEVSTIK and R. PIRC. Glassy dynamics of $\text{Rb}_{0.40}(\text{ND}_4)_{0.60}\text{D}_2\text{PO}_4$. Physical Review Letters **70**, 4015 (1993).
- 102 E. COURTENS. Scaling dielectric data on $\text{Rb}_{1-x}(\text{NH}_4)_x\text{H}_2\text{PO}_4$ structural glasses and their deuterated isomorphs. Physical Review B **33**, 2975 (1986).
- 103 Y. IMRY and S.-K. MA. Random-Field Instability of the Ordered State of Continuous Symmetry. Physical Review Letters **35**, 1399 (1975).

-
- 104 C.-S. HONG, S.-Y. CHU, C.-C. TSAI and W.-C. SU. Investigating the physical meanings of diffused phase transition models. Journal of Alloys and Compounds **509**, 2216 (2011).
- 105 M. CORREA, A. KUMAR and R.S. KATIYAR. Investigation of frequency dependent and independent dielectric maxima in relaxor ferroelectric thin films. Applied Physics Letters **91**, 082905 (2007).
- 106 C. ANG, Z. YU, P. LUNKENHEIMER, J. HEMBERGER and A. LOIDL. Dielectric relaxation modes in bismuth doped SrTiO₃: The relaxor behavior. Physical Review B **59**, 6670 (1999).
- 107 C. TOWER, C. SAWYER. Rochelle Salt as a Dielectric. Physical Review **35**, pp. 269-273, (1930).
- 108 J. F. SCOTT. Ferroelectrics go bananas. Journal of Physics: Condensed Matter **20**, 021001 (2008).
- 109 A LOIDL, S KROHNS, J HEMBERGER and P LUNKENHEIMER. Bananas go paraelectric. Journal of Physics: Condensed Matter **20**, 191001 (2008).
- 110 K. M. RABE, C. H. AHN and J.-M. TRISCONE. The Physics of Ferroelectrics – A modern perspective. Springer (2007).
- 111 S. B. LANG. Sourcebook of Pyroelectricity. London: Gordon & Breach (1974).
- 112 M. E. LINES, A. M. GLASS. Principles and applications of ferroelectrics and related materials. Oxford: Clarendon Press, (2001).
- 113 KEITHLEY INSTRUMENTS INC. Keithley Model 617 Programmable Electrometer Instruction Manual. Rev. G (1984).
- 114 I. FIER, L. WALMSLEY and J. A. SOUZA. Relaxor behavior in multiferroic BiMn₂O₅ ceramics. Journal of Applied Physics **110**, 084101 (2011).
- 115 Y. Q. LIN, Y. J. WU, X. M. CHEN, S. P. GU, J. TONG, and S. GUAN. Dielectric relaxation mechanisms of BiMn₂O₅ ceramics. Journal of Applied Physics **105**, 054109 (2009).
- 116 H. VÖGEL. The temperature dependence law of the viscosity of fluids. Physikalische Zeitschrift **22**, 645 (1922).
- 117 A. E. GLAZUNOV and A. K. TAGANTSEV. Direct evidence for Vögel–Fulcher freezing in relaxor ferroelectrics. Applied Physics Letters **73**, 856 (1998).
- 118 S. SAHA and T. P. SINHA. Structural and dielectric studies of BaFe_{0.5}Nb_{0.5}O₃. Journal of Physics: Condensed Matter **14**, 249 (2002).

-
- 119 S. KUMAR and K. B. R. VARMA. Relaxor behavior of $\text{BaBi}_4\text{Ti}_3\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5}\text{O}_{15}$ ceramics. Solid State Communications **147**, 457 (2008).
- 120 O. OKHAY, A. WU, P.M. VILARINHO and A. TKACH. Dielectric relaxation of $\text{Sr}_{1-1.5x}\text{Bi}_x\text{TiO}_3$ sol-gel thin films. Journal of Applied Physics **109**, 064103 (2011).
- 121 L. E. CROSS. Relaxor Ferroelectrics: An Overview. Ferroelectrics **151**, 305 (1994).
- 122 S. KE, H. FAN and H. HUANG. Revisit of the Vögel–Fulcher freezing in lead magnesium niobate relaxors. Applied Physics Letters **97**, 132905 (2010).
- 123 J. MACUTKEVIC, J. BANYS and R. GRIGALAITIS. Comment on “Revisit of the Vögel–Fulcher freezing in lead magnesium niobate relaxors” [Appl. Phys. Lett. 97, 132905 (2010)]. Applied. Physics Letters **98**, 016101 (2011).
- 124 H.N. TAILOR, A.A. BOKOV and Z.-G. YE. Freezing Of Polarization Dynamics In Relaxor Ferroelectric $(1-x)\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3-x\text{Bi}(\text{Zn}_{1/2}\text{Ti}_{1/2})\text{O}_3$ solid solution. Current Applied Physics **11**, 3 (2011).
- 125 D. VIEHLAND, S.J. JANG, L.E. CROSS and M. WUTTIG. Freezing of the polarization fluctuations in lead magnesium niobate relaxors. Journal of Applied Physics **68**, 2916 (1990).
- 126 S.-W. CHEONG and M. MOSTOVOY. Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity. Nature Materials **6**, 13 (2007).
- 127 T. KIMURA, S. KAWAMOTO, I. YAMADA, M. TAKANO and Y. TOKURA. Magnetocapacitance effect in multiferroic BiMnO_3 . Physical Review. B **67**, 18041 (2003).
- 128 J. M. MOREAU, C. MICHEL, R. GERSON and W. J. JAMES. Ferroelectric BiFeO_3 X-ray and neutron diffraction study. Journal of Physics and Chemistry of Solids **32**, 1315 (1971).
- 129 D. LEBEUGLE, D. COLSON, A. FORGET, M. VIRET, P. BONVILLE, J. F. MARUCCO and S. FUSIL. Room-temperature coexistence of large electric polarization and magnetic order in BiFeO_3 single crystals. Physical Review B **76**, 024116 (2007).
- 130 Y. V. SHALDIN, S. MATYJASIK and A. A. BUSH. Pyroelectric properties of bismuth ferrite in the low-temperature range. Crystallography Reports **52**, 123 (2007).
- 131 Y. YAO, B. PLOSS, C.L. MAK and K.H. WONG. Pyroelectric properties of BiFeO_3 ceramics prepared by a modified solid-state-reaction method. Applied Physics A **99**, 211 (2010).

APÊNDICE A: O PROGRAMA LABWORKS

1. INTRODUÇÃO AO CONCEITO

1.1.Motivação

A realização de experimentos em laboratórios de pesquisa e laboratórios industriais tem sido uma das grandes ferramentas para o desenvolvimento de novos materiais e processos, que fazem parte do cotidiano da sociedade moderna. Conseqüentemente, a complexidade e quantidade de dados que esses experimentos podem gerar é imensa, o que impossibilita, em sua maioria, que sejam realizados apenas sob o controle manual.

A solução para este problema é o emprego de computadores como unidades de controle e aquisição de dados, liberando o experimentador de tarefas repetitivas ou que necessitem de alta velocidade de atuação em controles e gravação ou aquisição de dados [1]. Em nosso laboratório, encontramos a necessidade de atuar em controles de temperatura, medidas elétricas e outras caracterizações, e ao mesmo tempo, adquirir e gravar os dados dos experimentos. Isso tudo é feito com restrição de tempo e necessidade de reproduzir novamente o experimento da mesma forma em outra ocasião. A maneira mais prática de implementar essas competências, foi por meio do desenvolvimento de um programa capaz de interagir com vários instrumentos e centralizar a aquisição e exibição dos dados.

1.2.Plataformas Comerciais vs. Plataforma Proprietária

Previamente ao início do desenvolvimento do programa, a pergunta fundamental foi colocada em pauta:

- “Por que desenvolver um programa novo, se já existem soluções comerciais, como LabView, HP VEE, MatLab, dentre outros?”

A resposta a essa pergunta baseia-se nas reais necessidades de experimentação de nosso laboratório, como:

- Facilidade na elaboração de uma rotina experimental, sem a necessidade de o usuário ter que aprender uma nova sintaxe, ou regras para montagem de blocos pré-programados, ainda que com todos os recursos de um programa de sintaxe elaborada;
- Capacidade de executar novamente um experimento, nas exatas condições em que foi executado previamente;
- Facilidade de alterar rapidamente uma rotina experimental, modificando parâmetros que acomodem outra situação semelhante, mas não exatamente igual, ou incorporem rapidamente mais instrumentos;
- Interagir com um ambiente visualmente limpo, livre de conexões, blocos e fluxogramas.

Verificamos que nenhum programa comercial satisfaz todas essas necessidades. Dadas as condições experimentais exigidas, não haveria razão em adquirir e aprender uma sintaxe comercial que não seria capaz de resolver nossos problemas.

1.3.Desenvolvimento Prévio de Aplicativos e Inspiração

Durante o trabalho de Iniciação Científica, foi necessário desenvolver programas capazes de controlar e adquirir dados de alguns instrumentos do laboratório. Esses programas foram muito úteis em medidas iniciais e primeiro contato com o laboratório, e permitiram ainda desenvolver habilidades em programação e interfaceamento de instrumentos, especialmente nas linguagens C# e C++. Ainda foi possível obter o registro de um desses programas [2]. Apesar disso, ainda não satisfaziam a real necessidade de controle holístico da rotina experimental, como controle de temperatura integrado às medidas elétricas e gerenciamento dos arquivos de dados de forma inteligente e eficaz.

A inspiração para o desenvolvimento de uma plataforma definitiva para controle de todos os aspectos experimentais veio através do contato com um aparelho PPMS (*Physical Properties Measurement System*) fabricado pela Quantum Design [3] e instalado no Laboratório do Grupo de Propriedades Ópticas e Magnéticas de Sólidos, na UNICAMP. Este equipamento comercial destina-se a medidas de resistividade, calor específico, magnetização, dentre outros, com a capacidade de aplicação de campo magnético de 9 T e temperaturas de 1.8 K até 400 K. Por meio de seu software proprietário MultiVu, o usuário pode rapidamente elaborar rotinas experimentais (chamadas Sequências), simplesmente dispostas como linhas. Cada linha contém os parâmetros experimentais da tarefa, facilmente editáveis em formato de texto. É interessante notar que essas linhas não trazem nenhum tipo de código em linguagem de programação, de modo que o usuário não precisa conhecer nenhum tipo de sintaxe. A Figura 1 exemplifica uma sequência para medidas de magnetização em função da temperatura e campo magnético, no programa MultiVu.

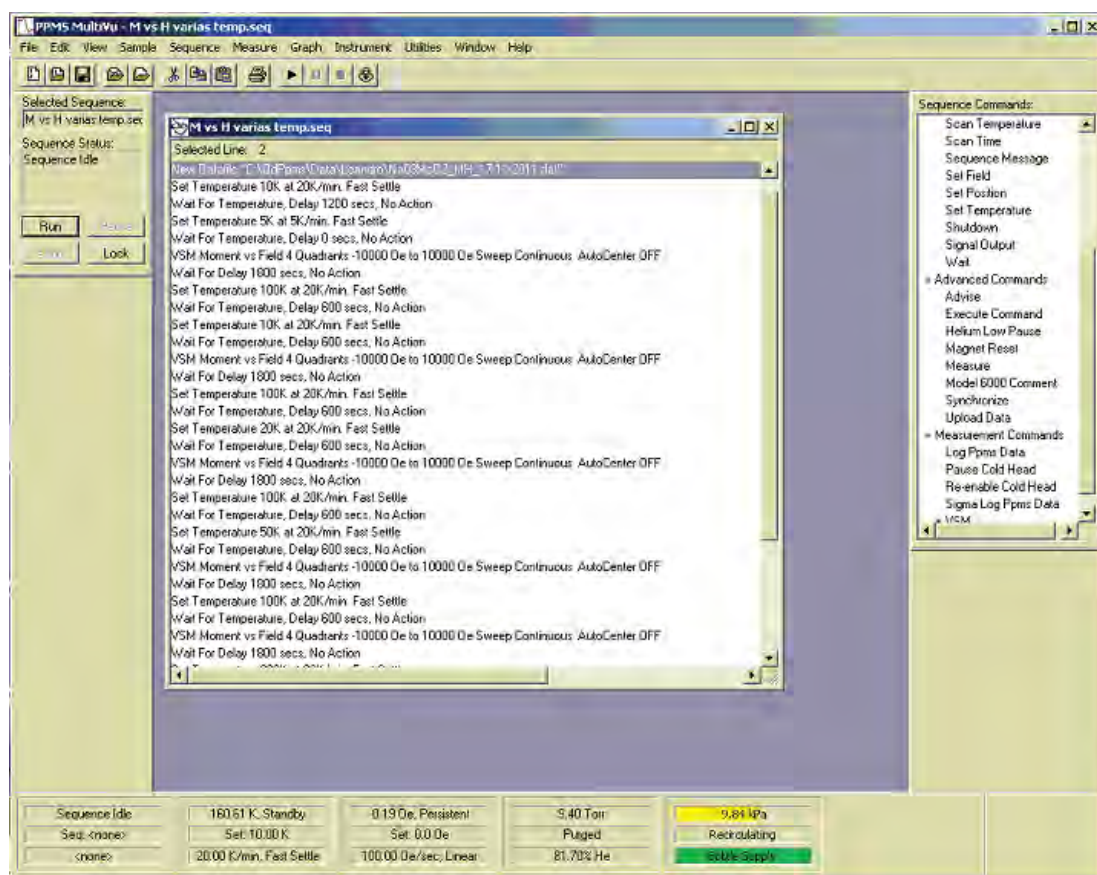


Figura 1: Sequência experimental no programa MultiVu.

Apesar da grande versatilidade desse programa, não é possível utilizá-lo para controlar outros dispositivos que não sejam módulos do PPMS. Apesar disso, seu conceito inspirou o desenvolvimento da primeira plataforma multi-instrumentos: o programa “GPIB Lab”.

1.4.O Programa GPIB Lab

Durante o trabalho de Iniciação Científica, foi desenvolvida a primeira versão do programa GPIB Lab, capaz de suportar a execução de seqüências experimentais com múltiplos instrumentos. Sua interface é mostrada na Figura 2.

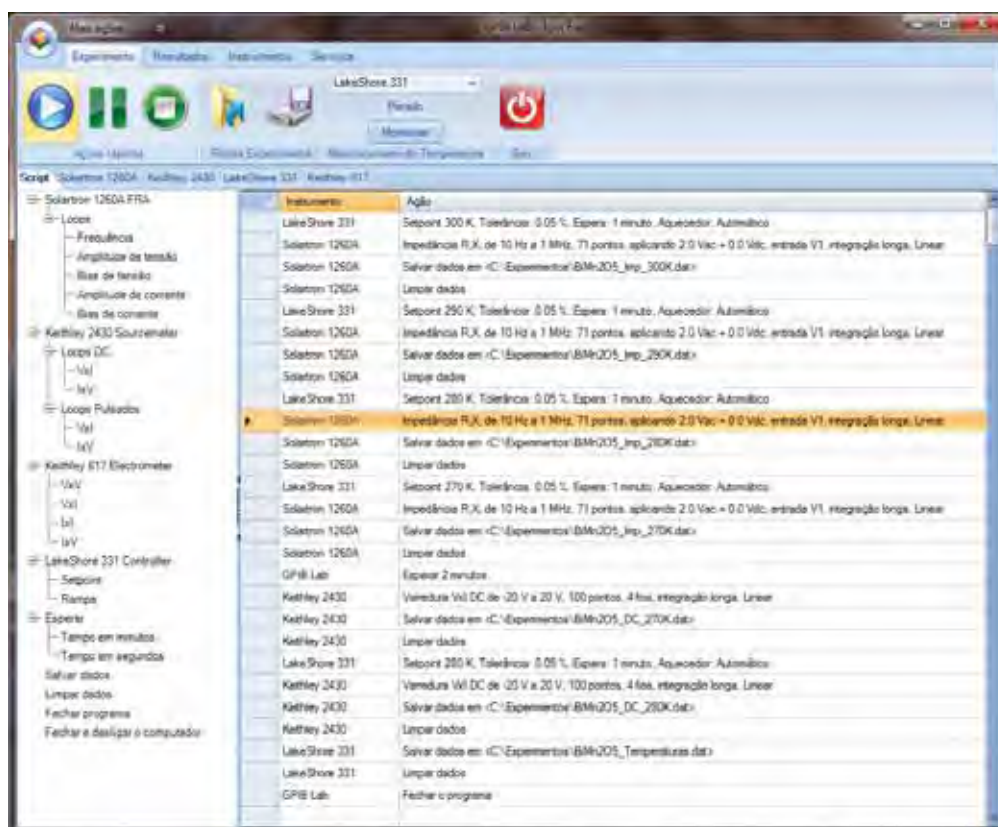


Figura 2: Programa GPIB Lab, apresentando uma interface moderna e simples, em que o usuário pode intuitivamente editar as linhas para obter o resultado desejado.

Dentre as inovações desse programa, estão a interface simples com o usuário, que requer poucos comando e nenhum conhecimento de linguagens de programação ou

sintaxes específicas. Destaca-se também a capacidade de processamento paralelo (*multithreading*) [4], que impede travamentos e permite a execução de tarefas sobrepostas. Apesar de servir perfeitamente às necessidades do laboratório, o modo com que foi escrito exigia uma nova recompilação total a cada instrumento adicionado. Essa arquitetura dificulta a expansão do programa e distribuição para outros usuários. Com a experiência adquirida, iniciou-se então o desenvolvimento do programa LabWorks.

2. LABWORKS

A necessidade de tornar simples a incorporação de novos instrumentos, com a finalidade de abrir o programa para uso em outros grupos de pesquisa foi o mote principal para o desenvolvimento do programa LabWorks.

Todo o *front-end* foi herdado do programa anterior GPIB Lab, que já havia se provado muito eficaz. O mecanismo de processamento e inclusão de novos dispositivos, porém, foi completamente reescrito. O plano de comunicação passou a utilizar o pacote VISA, que permite a comunicação com dispositivos de barramentos físicos GPIB, USB-TM, Serial, PXI, FireWire, LAN, entre outros, e a arquitetura de instrumentação passou a ser modular, empregando *scripts* de recompilação dinâmica, tornando muito mais simples a incorporação de novos dispositivos e funções específicas por qualquer usuário com pequeno conhecimento de programação em C#. Além do mais, os módulos já existentes servem como exemplos para extensão.

A interface com o usuário é mostrada na Figura 3. A barra de menus de acesso rápido às funções principais segue no mesmo estilo do programa GPIB Lab, e herda as mesmas bibliotecas utilizadas em programas da suíte Microsoft Office para a construção da tarja de opções (*ribbon*). A árvore de funções de dispositivos à esquerda permite a rápida incorporação de tarefas no painel de sequência. As tarefas podem ser facilmente reordenadas e editadas em forma de texto simples. Graças ao processamento nativo *multithreading*, a execução de sequências não bloqueia ou sobrecarrega funções gráficas, permitindo que se naveguem por outras opções do programa, mesmo durante a execução de tarefas de grande demanda de processamento. O programa conta com

funções de espera e alerta sonoro, que acrescentam mais versatilidade de forma muito simples, em sequências mais elaboradas.

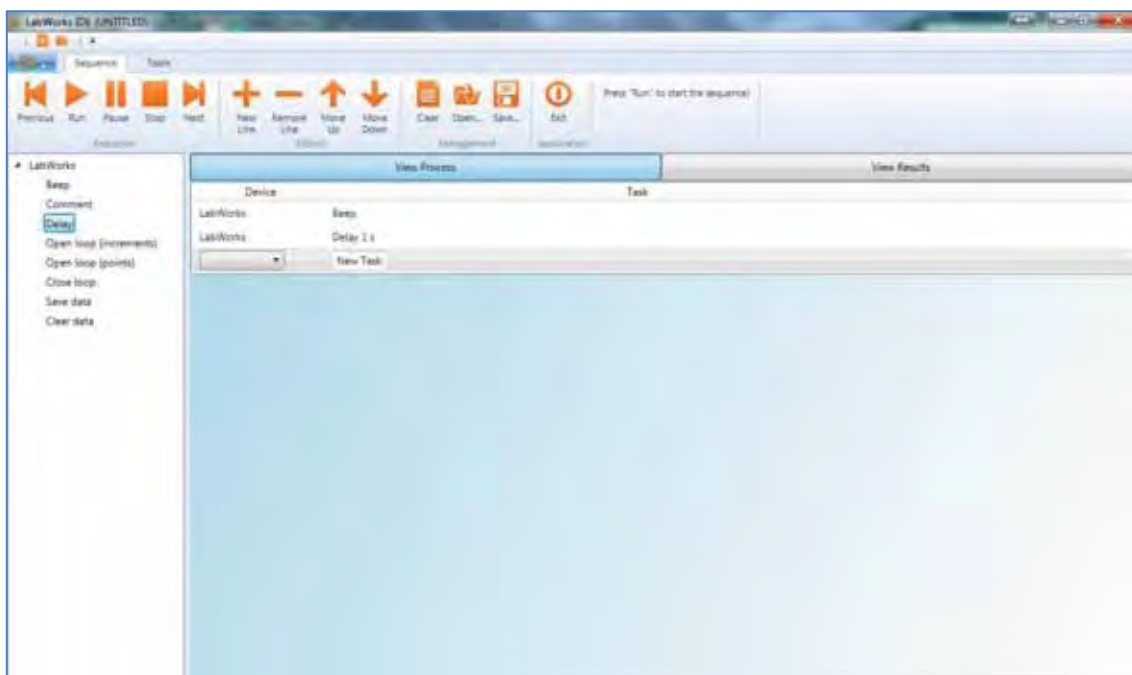


Figura 3: Programa LabWorks, apresentando uma interface que se provou eficaz, e incorpora novas opções para facilidade de acesso.

As sequências permitem de modo bastante simples, que sejam executados *loops*, que são estruturas de repetição de tarefas, com iteradores numéricos decimais ou inteiros. Isto facilita a variação de parâmetros experimentais dentro de estruturas de repetição, e ainda permite a indexação de separação de arquivos de dados usando o próprio iterador do *loop*. A criação e edição de sequências são abordadas em detalhes no Manual do Usuário [5].

3. CONCLUSÕES

Com o desenvolvimento deste programa, advindo de todo o conhecimento adquirido com o desenvolvimento de programas anteriores, foi possível acrescentar novas competências ao Laboratório de Medidas Elétricas, como a realização de medidas mais elaboradas que incorporam vários instrumentos ao mesmo tempo. Além disso,

experimentos longos, e que exigem grande velocidade de atuação e coleta de dados puderam ser considerados. Outros pesquisadores do departamento de Física da UNESP de Rio Claro e também do Departamento de Química da UFSCar estão, aos poucos, adotando este programa como uma plataforma experimental de amplas aplicações.

Espera-se ser possível manter a continuidade do desenvolvimento desse programa, e torná-lo uma nova opção para cientistas e industriais, que necessitem de uma plataforma de controle instrumental com as características e versatilidade que o LabWorks pode oferecer.

4. REFERÊNCIAS

-
- 1 B. G. THOMPSON and A. F KUCKES. IBM-PC in the lab. Cambridge: Cambridge University Press. 3.ed (2004).
 - 2 I. FIER and L. WALMSLEY. GPIB Para o Analisador de Impedâncias Solartron 1260A. Registro de Software, Proc. INPI 09322-4 (2008).
 - 3 Quantum Design, Inc. Disponível em <<http://qdusa.com/>>. Acesso em 26/11/2011.
 - 4 M. WALMSLEY. Multi-Threaded Programming in C++. Springer, 1.ed (1999).
 - 5 I. FIER. LabWorks Manual. Ver. 1.0 (2011).

APÊNDICE B: SÍNTESE DE BiMn_2O_5 ATRAVÉS DE PRECURSORES POLIMÉRICOS

1. INTRODUÇÃO À METODOLOGIA

A síntese de materiais cerâmicos tem sido aprimorada e otimizada ao longo dos anos, objetivando-se a obtenção de pós com características específicas e menor número de defeitos estruturais, a fim de condicionar determinadas propriedades ao material [1]. Dentre as características tidas como ideais para um pó cerâmico, incluem-se tamanho de partícula submicrométrico, distribuição controlada do tamanho das partículas, reduzido grau de aglomeração, elevado nível de pureza química, máximo empacotamento de partículas e controle de fases [2].

De modo geral, é possível obter BiMn_2O_5 estabilizado por meio de mistura mecânica de pós dos óxidos de Bi e Mn, ou pela síntese química. A técnica da mistura mecânica (também conhecida por rota de estado sólido) envolve a mistura dos materiais de partida, geralmente óxidos ou carbonatos dos metais envolvidos, seguida de homogeneização e moagem. O pó obtido é então calcinado, e a sequência de tratamentos térmicos pode ser repetida várias vezes com estágios intermediários de desaglomeração. Apesar da simplicidade, esta técnica não permite a obtenção de materiais com homogeneidade e controle de fases desejáveis.

Dentre as técnicas de síntese química mais comuns, estão a co-precipitação de hidróxidos, sol-gel e dos precursores poliméricos. A técnica de co-precipitação de hidróxidos envolve a preparação de uma solução homogênea contendo os cátions de interesse e a mistura com um agente precipitante, normalmente outra solução, para exceder o produto de solubilidade de algumas espécies contendo os cátions desejados. O precipitado é então separado por filtração, e então decomposto termicamente no produto cerâmico final [3].

O termo sol-gel é genérico, e inclui uma variedade de técnicas que permitem a obtenção de composições de elevada pureza química com homogeneidade a nível molecular. A síntese de pós por meio desta técnica envolve a preparação de uma

suspensão estável de partículas coloidais muito pequenas, normalmente pela hidrólise de compostos orgânicos de metais em óxidos hidratados. Através da alteração de sua concentração, geralmente pela evaporação de uma porção do líquido, pode ser induzida a união dessas partículas em redes tridimensionais que preencham a fase líquida como um gel [4]. A rigidez do gel evita a segregação dos átomos durante a secagem e assegura a homogeneidade a nível molecular. O pó resultante possui elevada área de superfície específica e tamanho de partícula bastante reduzido.

O processo de síntese pelo método dos precursores poliméricos [5], também conhecido como método de Pechini, foi desenvolvido por M. Pechini e tem sofrido adaptações ao longo do tempo, para adequar-se à produção dos mais variados materiais, com elevada homogeneidade química.

Neste método, ocorre a formação de quelatos de cátions dos metais (previamente dissolvidos na forma de sais numa solução aquosa) através de um ácido hidroxicarboxílico. Diversos sais de cátions podem ser utilizados, dando-se preferência aos mais solúveis, como acetatos e nitratos. A solução dos sais em meio ácido é misturada com um álcool poli-hidroxilado (usualmente etilenoglicol) sob aquecimento de 70 °C a 90 °C, até que seja obtida uma solução translúcida. Durante o aquecimento, o álcool esterifica as moléculas complexadas e as não-complexadas do ácido carboxílico para formar água, que é removida posteriormente em aquecimento até 110 °C. Como o ácido e o álcool envolvidos são polifuncionais, ocorre a formação de uma resina polimérica com os cátions quelados distribuídos atômicamente ao longo da estrutura molecular da resina. Dependendo da estequiometria dos reagentes, essa resina pode ter ligações cruzadas, ou não. Por meio deste procedimento, os cátions podem ser distribuídos atômicamente por toda a estrutura do polímero. A viscosidade da resina contribui para evitar a segregação dos componentes.

A queima da resina em ar atmosférico (ou outros gases, conforme a necessidade) provoca o colapso do polímero por volta de 400 °C. O produto da queima é oxidado para formar os cristalitos dos óxidos com cátions misturados em temperaturas entre 500 °C e 900 °C. Apesar da complexidade sobre os métodos de estado sólido, é possível obter pós com elevada área específica, tamanho de partícula reduzido, elevada homogeneidade química e distribuição de fases controlada [6].

2. MATERIAIS E MÉTODOS

A síntese do manganato de bismuto (BiMn_2O_5) foi realizada com os seguintes reagentes:

Nitrato de Bismuto (III) – $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (98 %, Sigma-Aldrich – Mexico)

Acetato de Manganês (II) – $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Mn} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (99 %, Aldrich – Áustria)

Nitrato de Ferro (III) – $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (98 %, Sigma-Aldrich – USA)

Ácido Cítrico – $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (98 %, Sigma-Aldrich - Áustria)

Ácido Nítrico – HNO_3 (70 %, Cromoline – Brasil)

Etilenoglicol – $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ (99 %, Sigma-Aldrich – Alemanha)

A metodologia de síntese baseada na patente de Pechini [6] foi conduzida a partir da seguinte relação estequiométrica dos reagentes:

1 mol de metal (cátions) : 16 mol de ácido cítrico : 45 mol de etilenoglicol

Esta relação é advinda da experiência adquirida em sínteses cerâmicas pelo grupo do LIEC, e se mostrou bastante adequada para este caso. Agradecemos aqui ao Prof. Dr. Ernesto Pereira e aos alunos de Pós-Doutorado Adriano C. Rabelo e Renato G. F. Sobrinho pelo apoio e ensinamentos. Agradecemos ainda ao Prof. Dr. Dante Luis Chinaglia por ceder o laboratório para a realização da segunda síntese.

A rota adotada consistiu das seguintes etapas:

- 1) Dissolução de ácido cítrico em etilenoglicol previamente aquecido a $80\text{ }^\circ\text{C}$ (aprox. 15 min.);

- 2) Adição gota-a-gota de ácido nítrico até atingir a condição de pH = 0.5 (aprox. 200 μ l, durante 20 min);
- 3) Adição lenta de acetato de manganês (dissolução em aprox. 5 min.);
- 4) Adição de nitrato de bismuto (dissolução em aprox. 1 min.);
- 5) Agitação constante durante mais 1 h, até cessar o borbulhamento característico da reação;
- 6) Aquecimento da solução em cadinho de porcelana vitrificada a 110 °C por 1 h para formação da resina e liberação da água;
- 7) Pirólise parcial do precursor polimérico a 600 °C por 2h;
- 8) Desaglomeração do pó obtido em almofariz e pistilo de ágata;
- 9) Tratamento térmico a 700 °C, 800 °C, 850 °C e 900 °C por 12h;
- 10) Desaglomeração do pó novamente em almofariz e pistilo de ágata, e eventual pastilhamento do pó;
- 11) Sinterização da pastilha ou pó a 1100 °C.

3. RESULTADOS

Optamos por analisar as amostras tratadas em 700 °C e 900 °C por meio de difração de raios-X, de modo a obtermos o comportamento dos extremos. Na Figura 1 encontram-se os resultados do refinamento de Rietveld da amostra tratada a 700 °C, e na Figura 2, os resultados do refinamento da amostra tratada a 900 °C. Os parâmetros obtidos pelo ajuste encontram-se na Tabela 1. As medidas por difração de raios-X foram feitas em um difratômetro Rigaku, radiação $\text{CuK}\alpha$ de $\lambda = 1.5404 \text{ \AA}$. Agradecemos à técnica do laboratório, Madalena Turssi, pela ajuda. Agradecemos ainda calorosamente ao aluno de Mestrado Vinicius Tadeu Santana, por toda a paciência em nos ajudar com os ajustes do refinamento de Rietveld.

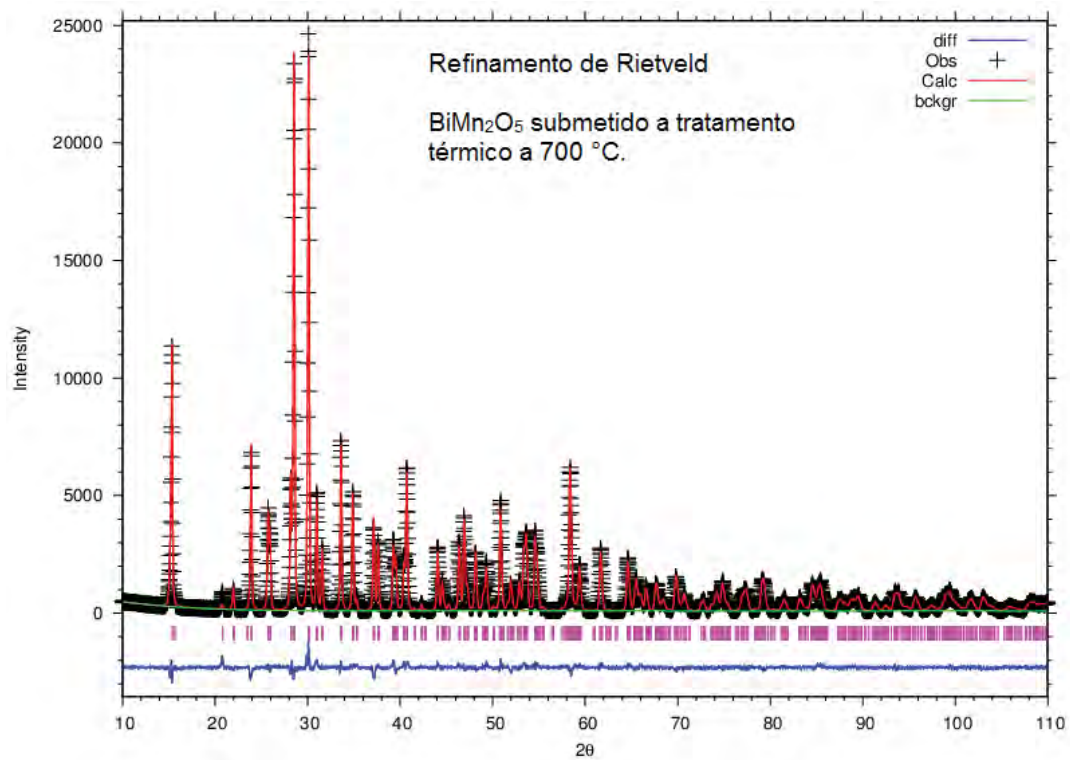


Figura 1: Refinamento de Rietveld do pó submetido a tratamento em 700 °C

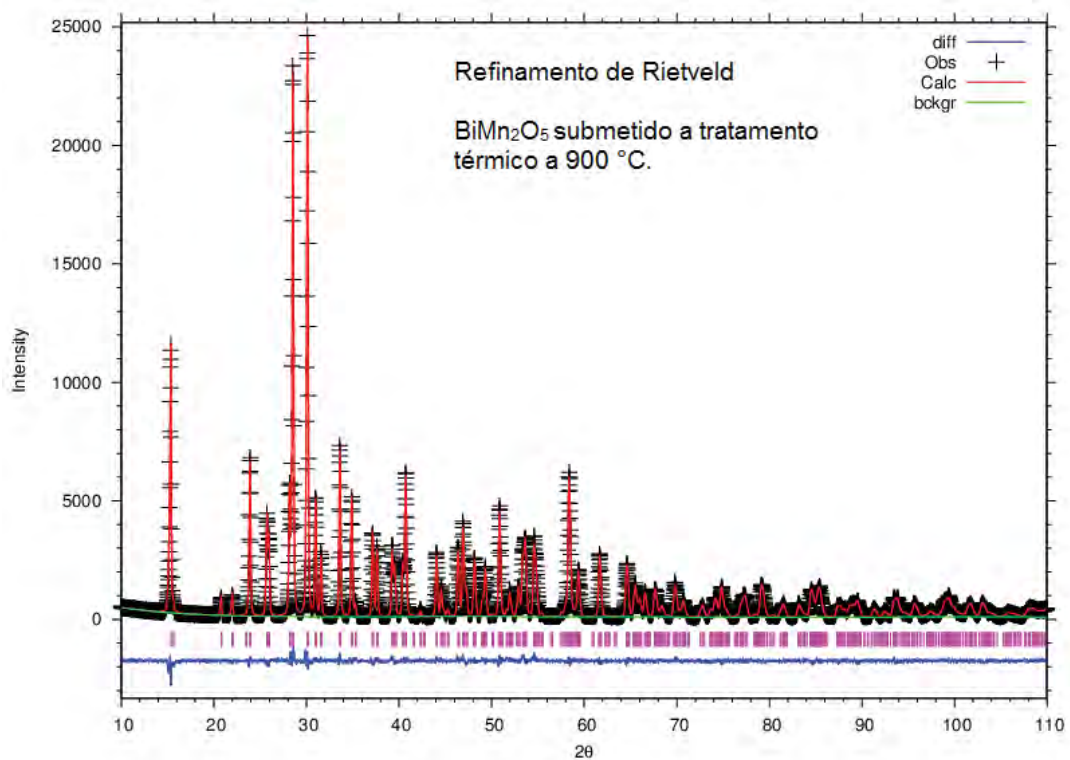


Figura 2: Refinamento de Rietveld do pó submetido a tratamento em 900 °C

Tabela 1: Parâmetros estruturais obtidos pelo refinamento de Rietveld do padrão de difração de Raios-X.

Composição	Sistema Cristalino	$a(\text{Å})$	$b(\text{Å})$	$c(\text{Å})$	Volume da célula (Å^3)
BiMn₂O₅ (700 °C)	Ortorrômbico (<i>Pbam</i>)	7.566540	8.539163	5.766404	372.578
BiMn₂O₅ (900 °C)	Ortorrômbico (<i>Pbam</i>)	7.566520	8.539317	5.766366	372.582
BiMn₂O₅ (700 °C)	$\chi^2 = 3.979$	$R_p = 0.0544$	$R_{wp} = 0.0751$	$R_{exp} = 0.0188$	
BiMn₂O₅ (900 °C)	$\chi^2 = 2.851$	$R_p = 0.0452$	$R_{wp} = 0.0635$	$R_{exp} = 0.0222$	

É notável a alta pureza dos compostos tratados a 700 °C, 800 °C, 850 °C e 900 °C, que apresentaram única fase de BiMn₂O₅.

O passo (11) refere-se a duas diferentes tentativas. A primeira delas envolve a sinterização de pó não pressionado em um cadinho usinado em pedra-sabão. A segunda, envolve a sinterização de pastilhas prensadas em 2 toneladas, colocadas em um cadinho de alumina. Ambos os cadinhos são mostrados na Figura 3 a seguir.



Figura 3: Navícula de alumina (esquerda) e cadinho usinado em pedra-sabão para a sinterização de pó pastilhado de BiMn₂O₅.

Observou-se que a sinterização em cadinho de pedra-sabão promove severa modificação da composição do material. Especialmente a concentração do elemento Bi foi drasticamente reduzida, conforme identificado posteriormente por análise de Espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX) (agradecimentos especiais ao

Prof. Dr. Ervino Carlos Ziemath de nosso departamento, pela orientação com a utilização do equipamento, e pela Profa. Dra. Maria Izabel Camargo Mathias e pela técnica de microscopia Mônica Iamonte, do Instituto de Biologia, por ceder o equipamento. Os resultados mostrados na Figura 4 sugerem que tenha havido troca iônica entre os íons de Bi da amostra e os de Mg e Al da pedra-sabão, ainda com traços de Si.

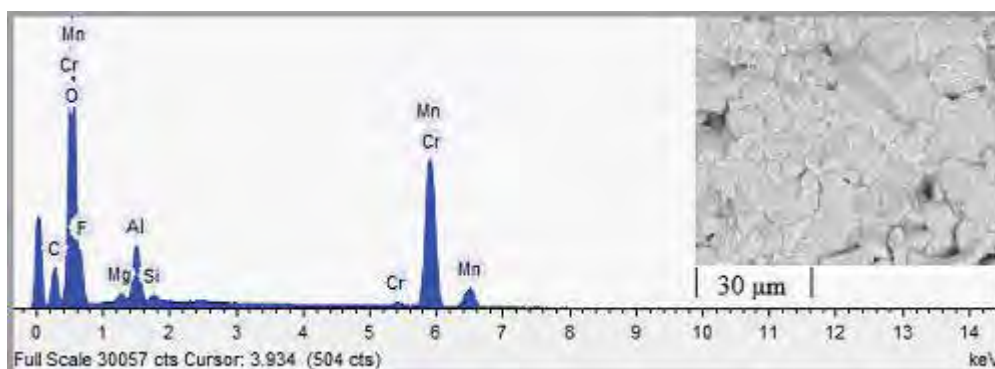


Figura 4: A análise por EDX revelou que a composição do material havia sofrido severas modificações.

Apesar do problema com a composição, é notável a alta compactação dos grãos do material resultante (Figura 5). Medidas elétricas preliminares também demonstraram que o material é capaz de suportar ciclos térmicos de 80 K até 700 K sem sofrer modificações.

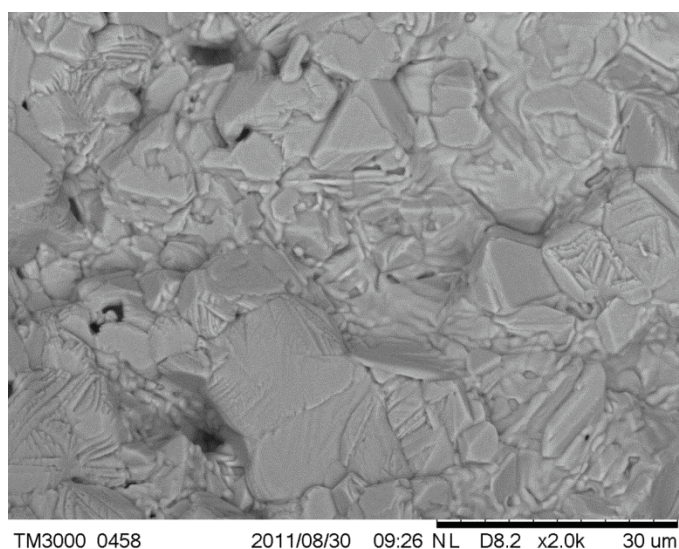


Figura 5: Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da superfície da amostra tratada a 1100 °C em cadinho de pedra-sabão.

Os testes de sinterização da amostra pastilhada em cadinho de alumina não obtiveram sucesso, pois houve fusão do material, e difusão pelo cadinho.

4. CONCLUSÕES

Verificou-se que a rota de Pechini aplica-se muito bem para a obtenção de BiMn_2O_5 policristalino de alta pureza e única fase. Resta ainda uma investigação mais rigorosa com relação à obtenção de pastilhas sinterizadas que sejam capazes de resistir a amplos ciclos térmicos. Pode ainda ser conduzido um estudo da viabilidade de se obter filmes finos ou até monocristais deste material, aliando-se a outras técnicas de crescimento, a fim de se conduzir posterior análise das características elétricas e magnéticas do material puro, ou até mesmo dopado.

5. REFERÊNCIAS

-
- 1 F. F. LANGE. Structural Ceramics: A Question of Fabrication Reliability. Journal of Materials for Energy Systems **6**, 107 (1984).
 - 2 R. E. RIMAN, in Surface and Colloid Chemistry in Advanced Ceramic Processing, Surfactant Science Series Vol. 51, edited by R. J. Pugh and L. Bergstrom. Marcel Dekker Inc., New York, p.29 (1994).
 - 3 D. W. JOHNSON JR. Nonconventional powder preparation techniques. American Ceramic Society Bulletin **60**, 2 pp. 221 (1981).
 - 4 L. L. HENCH. Science of ceramic chemical processing: inorganic colloids for forming ultrastructures. New York: John Wiley & Sons Inc. 256p (1986).
 - 5 P. A. LESSING. Mixed-Cation Oxide Powders Via Polymeric Precursors. American Ceramic Society Bulletin **68**, 5, 1002-1007 (1989).
 - 6 M. P. PECHINI. Method of Preparing Lead and Alkaline - Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same For a Capacitor, US Patent N. 3.330.697 (11 July, 1967).