

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Campus de Rio Claro

***ESTUDO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS NÃO
LINEARES DE POLÍMEROS CONJUGADOS***

Valdeci Pereira Mariano de Souza

Orientador: Profa.Dra. Lygia Christina de Moura Walmsley

Co-Orientador: Prof.Dr. Ernesto Chaves Pereira

Dissertação de Mestrado elaborada junto ao
Curso de Pós Graduação em Física – Área de
Concentração em Física Aplicada, para
obtenção do Título de Mestre em Ciências
Físicas.

Rio Claro (SP)

2003

547.87 Souza, Valdeci Pereira Mariano de
S729e Estudo das propriedades elétricas não lineares de
polímeros conjugados / Valdeci Pereira Mariano de Souza. –
Rio Claro : [s.n.], 2003
55 f. : il., gráfs., tabs.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Orientador: Lygia Christina de Moura Walmsley
Co-orientador: Ernesto Chaves Pereira

1. Polímeros. 2. Polímeros condutores. 3. Síntese
eletroquímica. 4. Sistemas Charge Density Wave (CDW). 5.
Transições metal-isolante. I. Título.

Ficha catalográfica elaborada pela STATI – Biblioteca da UNESP

Campus de Rio Claro/SP

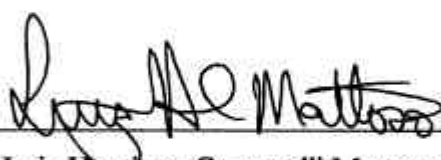
Comissão Examinadora



Profa. Dra. Lygia Christina de Moura Walmsley
(Orientadora / UNESP - Rio Claro)



Prof. Dr. Roberto Eugenio Lagos Mônaco
(Titular / UNESP - Rio Claro)



Prof. Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso
(Titular / EMBRAPA - São Carlos)

Prof. Dr. Dimas Roberto Vollet
(Suplente / UNESP - Rio Claro)

Prof. Dr. Adilson Jesus Aparecido de Oliveira
(Suplente / UFscar – São Carlos)

*“Bei Gott für, ist alles
möglich.
Wenn Gott für ist, wer kann
gegen uns sein ?”.*

Agradecimentos

Agradeço ao Grande Arquiteto do Universo e aos meus pais João Mariano de Souza e Mair Pereira de Souza, pela vida e pelo apoio. Aos meus avós, José e Doralice, Antonio Mariano e Maria Rosalina, pelo exemplo de dedicação ao trabalho. A minha irmã Doraci pelos livros durante a graduação, entre tantas outras coisas A Helena Maria Mariano, minha sobrinha, por chegar nessa fase tão importante da minha vida. A Fabiana (minha querida) e ao Luiz Gonzaga (meu querido) pela paciência, amor, carinho, compreensão, ..., durante todos esses anos de Física.

A Prof^a Dr^a Lygia Christina de Moura Walmsley, minha orientadora, um exemplo de dedicação e amor à Ciência, pelo constante apoio nessa pesquisa, desde a minha iniciação científica até a concretização desse trabalho de tese.

Ao Prof. Dr. Ernesto C. Pereira, meu co-orientador; bem como a Alessandra A. Correa (pelas figuras relacionadas à síntese das amostras) pela atenção que me deram durante as minhas “visitas” à UFscar para a síntese das amostras, ao Daniel Casali pela interface do Solartron, ao Bocaiúva (técnico) pelas muitas idéias trocadas, ao Pedro Luiz Antonelli pela interface do Eletrometro Keithley, a Margareth (secretaria da FAPESP), bem como às secretarias do Depto de Física Maristela e Rosana.

Aos professores do Departamento de Física/IGCE – Unesp Rio Claro, pela minha formação.

A FAPESP pelo apoio financeiro, sem o qual esse trabalho não teria sido realizado.

Ao pessoal da “velha guarda”: Sr. Calixto, D. Nilza, Sr. João B. dos C. e Dona Conceição, Luiz R. Abdo pelos muitos conselhos e palavras amigas, bem como a D. Vera Costa pelo “socorro” num momento tão difícil no meu segundo ano de graduação.

Ao Prof. Dr. Ervino pelas “aulas” de alemão; ao Prof. Dr. Roberto Lagos, pela Física Estatística, pelo bom humor e pela “Colônia Inglesa”, ao Prof. Dr. J. R. Campanha pelo “apoio computacional”, ao Prof. Dr. Dario A. Donatti pela troca de idéias e pelas figuras escaneadas.

Aos Profs. da Wizard/Rio Claro, Erika e Daniel pelas tantas aulas, correções,

Aos amigos do IFSC/USP: João Renato, André e Hamilton pelas seções de estudo e pelo companheirismo demonstrado durante o período em que lá estive cursando a disciplina Mecânica Quântica Aplicada; igualmente aos amigos da Pós-Física/UNESP-Rio Claro: Fabrício, Fabiano e Ana Paula pelas muitas “trocas de idéias” durante esse período.

Agradecimentos especiais aos amigos Edson J. de Carvalho e Everaldo R. Fatore, pela companhia nas muitas noites de estudo durante os bons tempos de graduação; bem como aos amigos Pablo, Tiago, Leite, Roberto, Joares e Nattan pela convivência naquele período mágico de nossas vidas.

Aos amigos de República, Marcelo (Funk), Antônio (Madu), Humberto (Beto), André Pavanelli (Amigo de Verdade !), Diogo (Diego), Henrique e Wadley, pelos bons e maus momentos que tivemos juntos nesse período.

Enfim, agradeço a todos que permitiram de forma direta ou indireta a realização desse trabalho.

Valdeci Pereira Mariano de Souza

Rio Claro 18/02/2003

SUMÁRIO

Índice	i
Índice de Tabelas	iii
Índice de Figuras	iv
Resumo	vi
Abstract	vii
I - Introdução	01
II - Fundamentação Teórica	03
III - Aspectos Experimentais	19
IV - Resultados e Discussão	26
V - Conclusões	44
VI - Referências	47
VII - Apêndice	54

ÍNDICE

1	Introdução	01
2	Fundamentação Teórica.....	03
2.1	Condutividade elétrica nos polímeros.....	03
2.2	Materiais quase 1D.....	05
2.2.1	Instabilidade e Transição de Peierls	05
2.3	Ondas de Densidade de Carga (CDW).....	10
2.3.1	Aspectos teóricos relacionados aos sistemas CDW	11
2.3.1.1	Afinal, o que é uma CDW ?	11
2.3.1.2	Deslocamento CDW (“ <i>sliding</i> ”).....	12
2.3.2	Comportamento CDW em polímeros condutores	13
2.4	Características dos sistemas ondas de densidade de carga (CDW).....	13
2.4.1	Campo elétrico de <i>threshold</i>	13
2.4.2	Constante Dielétrica	14
2.4.3	Memória elétrica.....	14
2.5	Modelos Teóricos.....	14
2.5.1	Modelo quântico para CDW.....	14
3	Aspectos Experimentais	19
3.1	Síntese das Amostras.....	19
3.1.1	Unidade Monomérica	19
3.1.2	Soluções e Reagentes	20
3.1.3	Eletrodos.....	20
3.1.3.3	Eletrodo de trabalho	20
3.1.3.4	Eletrodo de referência	21
3.1.3.5	Eletrodo auxiliar	22
3.2	Células Eletroquímicas.....	22
3.3	Procedimento Experimental.....	22
3.3.1	Preparação do poli-3-metiltiofeno em diferentes condições.....	22
3.4	Equipamentos Utilizados.....	23
3.4.1	Síntese Eletroquímica.....	23
3.5	Amostras Estudadas	23
3.6	Medidas Elétricas	24
3.6.1	Equipamentos	24

3.6.2	Contato elétrico	24
3.6.3	Montagem experimental para a realização das medidas elétricas	25
4	Resultados e Discussão.....	26
4.1	Curvas $I(V)$	27
4.2	Condutividade <i>versus</i> campo elétrico	28
4.3	Curvas $I_{CDW}(V)$	29
4.4	Condutividade <i>versus</i> frequência	33
4.5	Histerese Térmica.....	36
4.6	A relação entre $\sigma(\omega)$ e $I(V)$: <i>Scaling</i>	37
4.7	Razão entre a massa de Fröhlich e a massa do elétron na banda (M_F/m)	39
4.8	Gap de energia abaixo da temperatura de cristalização do polímero	40
4.9	Constante Dielétrica	43
5	Conclusões.....	44
6	Referências	47
	Capítulo 7	54
7	Apêndice.....	54
7.1	Erros Experimentais	54
7.1.1	Espessura das Amostras	54
7.1.2	Área das Amostras.....	54
7.1.3	Resistência e Reatância Capacitiva	55
7.1.4	Condutividade.....	55
7.1.5	Constante Dielétrica	55

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 – Características gerais das pastilhas de P3MT obtidas através do processo de síntese eletroquímica.	23
Tabela 2- Parâmetros obtidos do ajuste considerando o modelo de Bardeen para as Amostras A, B e C à temperatura $T=297$ K	31
Tabela 3 - Parâmetros obtidos do ajuste considerando o modelo de Bardeen para as Amostras A,B e C à temperatura $T=9,2$ K	31
Tabela 4- Parâmetros obtidos do ajuste dos dados de condutividade <i>versus</i> frequência para a Amostra A, sendo $V_{ac}=0,1V$	34
Tabela 5 – Parâmetros obtidos do ajuste dos dados de condutividade <i>versus</i> frequência para a Amostra B, sendo $V_{ac}=0,1V$	34
Tabela 6 – Parâmetros obtidos do ajuste dos dados de condutividade <i>versus</i> frequência para a Amostra C, sendo $V_{ac}=0,1V$	35
Tabela 7 - Dados obtidos a partir do ajuste teórico das curvas $S(\omega)$ e $I(V)$ para as Amostras A e B.	38
Tabela 8 - Valores de <i>gap</i> obtidos a partir do ajuste de energia obtidos a partir do ajuste dos dados de condutividade d.c. acima de $T=240$ K utilizando a Eq. 30.	42

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Configurações conjugadas possíveis do Politiofeno.....	04
Figura 2 - Polaron positivo formado no Politiofeno.....	04
Figura 3 - a) Metal quase-unidimensional. b) Uma CDW consiste de uma modulação da densidade de elétrons e da posição dos átomos que compõem o sistema, o <i>gap</i> na superfície de Fermi é indicado por 2Δ (Fonte: THORNE, R. E., Physics Today , May 1996).....	11
Figura 4 - A aplicação de um campo elétrico faz com que a CDW se desloque via rede cristalina, conforme indicado pela seta (Fonte: THORNE, R. E., Physics Today , May 1996).....	12
Figura 5 - Interação entre um potencial eletrostático $V(r)$ (região hachurada) com uma CDW (linha cheia). (Fonte: GRUNER, G., Rev. of Mod. Phys. , v. 66, n. 1, p. 12, 1994).....	16
Figura 6 – Monômero do P3MT.....	20
Figura 7 - Eletrodo de trabalho confeccionado em platina para preparação do material na forma de pó.	21
Figura 8 - Representação esquemática do eletrodo de referência.	21
Figura 9 - Célula eletroquímica utilizada para a polimerização das Amostras de P3MT.	22
Figura 10 - “Sanduíche” formado entre os eletrodos de contato e a Amostra de P3MT.	24
Figura 11 - Montagem experimental utilizada nas medidas elétricas.	25
Figura 12 - Curvas $I(V)$ para as Amostras A, B e C em $T=297$ K e $T=9,2$ K.	27
Figura 13 - Condutividade <i>versus</i> Campo Elétrico em $T=297$ K para as Amostras A, B e C. A seta indica o campo elétrico de <i>threshold</i> (E_t).	28
Figura 14 - Curva $I_{CDW}(V)$ em a) $T = 297$ K e b) $T = 9,2$ K para as Amostras A e B. A linha cheia indica o ajuste segundo o modelo quântico para CDW proposto por Bardeen.	29
Figura 15 - Curva $I_{CDW}(V)$ em $T=297$ K (acima), o <i>inset</i> mostra a simetria da curva para valores negativos de tensão; e $T=9,2$ K (abaixo) para a Amostra C. A linha cheia indica o ajuste segundo o modelo de Bardeen.	30
Figura 16 - Condutividade em função da frequência sendo $V_{ac}=0,1V$ e $T=297$ K, a linha sólida indica o ajuste teórico. a) Amostra A, b) Amostra B, c) Amostra C.	33
Figura 17 - Curva $R(T)$ para a Amostra A, mostrando a presença de uma histerese térmica... 36	
Figura 18 - Curvas de condutividade <i>versus</i> frequência e condutividade <i>versus</i> campo elétrico aplicado para as Amostras A (acima) e Amostra B (abaixo).....	37

Figura 19 - Curvas de *scaling* da condutância normalizada como função da tensão e condutância normalizada como função da frequência para as Amostras A e B. 38

Figura 20 - Condutividade d.c. obtida do ajuste dos dados da condutividade a.c. utilizando a Eq. 26 para a) Amostra A, b) Amostra B e c) Amostra C. ***Inset:*** Determinação do *gap* para partícula simples obtido acima de T=240 K segundo a Eq. 31..... 41

Figura 21 - Constante dielétrica *versus* frequência para as Amostras A, B e C em T=297 K. 43

Resumo

Título: Estudo das Propriedades Elétricas Não Lineares de Polímeros Conjugados

Neste trabalho, apresentamos um estudo experimental das propriedades elétricas não lineares de polímeros conjugados, como por exemplo, curvas $I(V)$ não lineares para baixos valores de campo elétrico aplicado e existência de um campo elétrico de *threshold*. Investigamos o comportamento elétrico não linear em pastilhas prensadas de poli(3-metiltofeno) (P3MT) oxidadas, obtidas através do processo de síntese eletroquímica. Das medidas elétricas realizadas, na faixa de temperatura (~ 9 K – ~ 297 K), os resultados experimentais obtidos: curvas $I(V)$, condutividade *versus* frequência e constante dielétrica *versus* frequência, foram comparados com os diversos modelos teóricos existentes na literatura. Os dados obtidos em toda a faixa de temperatura mencionada mostraram boa concordância com a teoria de tunelamento para CDW (*charge density wave deppining*) proposta por J. Bardeen.

Palavras chave: Polímeros Condutores, Síntese Eletroquímica, Sistemas *Charge Density Wave* (CDW), Transições Metal-Isolante.

Abstract

Title: A Study of the Non-Linear Electrical Properties in Conjugated Polymers

In this work, we present an experimental study of the non-linear electrical properties in conjugated polymers, as for example, non-linear $I(V)$ curves at low electric fields and existence of a threshold electric field. We investigated the non linear electrical behavior of pressed pellets of poly(3-methylthiophene) (P3MT), which were obtained through electrochemical synthesis oxidized. From the electrical measurements, in the temperature range ($\sim 9\text{K}$ - $\sim 297\text{K}$), the experimental results: $I(V)$ curves, conductivity versus frequency and dielectric constant versus frequency, were compared with the several theoretical models discussed in the literature. The data obtained in the whole temperature range have shown good agreement on the tunneling theory for CDW systems (charge density wave depinning) proposed by J. Bardeen.

Key words: Conducting Polymers, Electrochemical Synthesis, Charge Density Wave Systems, Metal-Insulator Transitions.

Capítulo 1

1 INTRODUÇÃO

O aparecimento dos polímeros sintéticos no cenário científico e tecnológico pode ser considerado como uma das maiores revoluções nas ciências dos materiais ocorridas no século XX. Inicialmente esses novos materiais substituíram outros materiais como madeira, tecidos, vidros e metais em algumas aplicações na indústria de transformação. No que diz respeito às propriedades elétricas, devido à sua elevada resistividade elétrica, passaram a ter largas aplicações como isolantes elétricos.

Dentro desse contexto, propriedades específicas passaram a ser exploradas visando aplicações dos materiais poliméricos na indústria, destacando-se nesse sentido os polímeros resistentes ao impacto (policarbonato), isolantes (poliuretano), os polímeros resistentes a altas temperaturas (politetrafluoroetileno e poliamidas), entre muitos outros exemplos de aplicações [1].

No começo dos anos sessenta foram sintetizados vários polímeros com propriedades de semicondutores, mas devido ao domínio da tecnologia de processamento do silício e sua aplicação com sucesso na área de microeletrônica, os semicondutores poliméricos não foram suficientemente explorados até meados dos anos setenta. Nesse período, um salto científico

com evidentes aplicações tecnológicas acontece com a descoberta dos polímeros com propriedades elétricas semelhantes à de cristais ferroelétricos (piro e piezoeletricidade) e aos metais (elevada condutividade elétrica) [2], definindo assim potenciais aplicações de tais materiais nos campos dos dispositivos eletroacústicos, às telecomunicações, à medicina e também no setor dos dispositivos piroelétricos, sendo o polifluoreto de vinilideno (PVDF) um representante da classe dos materiais que possuem algumas dessas propriedades.

Desse período até os dias de hoje, devido a não convencionalidade de suas propriedades elétricas, os polímeros conjugados é que tem atraído a atenção de cientistas do mundo inteiro. Os polímeros conjugados são aqueles que possuem duplas ligações de carbono intercaladas às ligações simples. Atualmente, a aplicação dos materiais poliméricos como dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos se consolidou como uma expressiva área de pesquisa [3-4]. Esse interesse global por essa classe de materiais, além de trabalhos já publicados na literatura onde foram caracterizadas propriedades estruturais e elétricas do P3MT [5-9] serviu como motivação para a realização desse trabalho. Nesse contexto, o objetivo fundamental desse trabalho é o de se obter a compreensão e a caracterização das propriedades elétricas não lineares de pastilhas de poli(3-metiltiofeno) oxidadas sintetizadas eletroquimicamente. Nós mostraremos processo de condução via *charge density wave* (CDW) nas referidas amostras, visando possíveis aplicações tecnológicas das mesmas como dispositivos CDW [10].

Esse trabalho é organizado da seguinte forma: no Capítulo 2, apresentamos a fundamentação teórica que sustenta os resultados apresentados nesse trabalho, como os aspectos teóricos do processo de condução elétrica nos polímeros e ondas de densidade de carga (CDW); no Capítulo 3, os aspectos experimentais são discutidos; no Capítulo 4, uma discussão detalhada dos resultados obtidos é apresentada, no Capítulo 5 finalizamos apresentando as conclusões e perspectivas de estudos futuros relacionados ao tema.

Em seguida temos a parte de referências, e por final, o apêndice I, onde é apresentado o tratamento dado à propagação de erros nos dados obtidos experimentalmente.

Capítulo 2

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 CONDUTIVIDADE ELÉTRICA NOS POLÍMEROS

Os polímeros, usualmente são materiais isolantes. No entanto, quando submetidos a dopagem, os materiais poliméricos podem passar a ter caráter semicondutor, e até mesmo “metálico” do ponto de vista dos valores de condutividade elétrica, os quais podem ser aumentados em até 10 ordens de grandeza [11-12]. Entretanto, o comportamento da resistividade com a temperatura continua sendo o de um semicondutor, isto é, a resistividade assume valores menores em temperaturas mais elevadas. A condutividade em polímeros dopados pode se dar através de portadores negativos ou positivos (tipo "n" ou "p"), devido a defeitos na cadeia, chamados de polarons e bipolarons. O modelo teórico frequentemente utilizado para descrever a condutividade nos polímeros é através do processo *variable range hopping* [13], o qual consiste basicamente no processo de condução entre estados localizados na superfície de *Fermi* via ativação térmica, processo esse que leva uma dependência entre a condutividade d.c. e a temperatura da forma $\sigma_{DC} = \exp\left[-(T_0/T)^{1/2}\right]$ [14]. Para um polímero

fortemente dopado, quando bandas de bipolarons se superpõem, tem-se condução por portadores com carga e spin. A idéia de polaron está associada à idéia de sóliton, que corresponde a um estado não ligante, tendo como conceito a solução analítica de equações diferenciais não lineares. Sólitons são excitações de um sistema passando de um mínimo no potencial para outro mínimo de mesma energia. A presença de um sóliton introduz um estado eletrônico no meio do *gap*, que só é estável na cadeia altamente simétrica do trans-poliacetileno [12]. No cis-poliacetileno e em todos os outros polímeros conjugados, inclusive o P3MT, que é o polímero estudado nesse trabalho, as configurações conjugadas possíveis são energeticamente inequivalentes conforme ilustrado na Fig. 1.



Figura 1 - Configurações conjugadas possíveis do Politiofeno.

O fato das ligações conjugadas possíveis serem energeticamente inequivalentes significa que o defeito estável é o polaron. O polaron é uma associação de dois solitons, que se forem neutros, se aniquilarão. Mas, se um deles for carregado, isto não acontecerá. Eles se aproximarão o máximo possível, formando um defeito comum, que possui tanto carga ($\pm e$) como spin ($1/2$), distorcendo a rede [12]. Desta maneira, podemos dizer que o polaron é um estado ligado de dois sólitons. A formação de um polaron na cadeia do politiofeno é mostrada esquematicamente na Fig. 2.

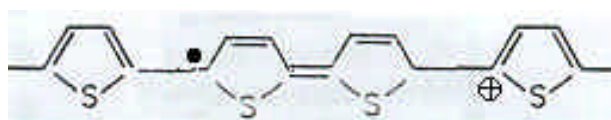


Figura 2- Polaron positivo formado no Politiofeno.

Trabalhos já publicados na literatura [15] mostraram que no P3MT o polaron é o responsável pelo ferromagnetismo fraco.

A maioria dos trabalhos publicados descrevem o processo de condução elétrica nos polímeros como sendo via *hopping*, entretanto, durante o desenvolvimento desse trabalho, nós observamos uma forte dependência da condutividade elétrica com a

temperatura, história térmica, pressão de pastilhamento (fixada), frequência e amplitude do sinal elétrico aplicado. Tais resultados nos induziram a buscar na literatura um modelo que relacionasse os parâmetros mencionados anteriormente. Assim, nós recorreremos ao modelo de ondas de densidade de carga (*charge density wave*, CDW) proposto por J. Bardeen [16-22]. Baseado nisso, nós propomos o processo de condução via “*depinning*” de ondas de densidade de carga em pastilhas prensadas levemente dopadas de P3MT. O conjunto de cadeias poliméricas que formam as amostras estudadas será considerado um sistema quase-unidimensional (quase 1D), visto que as cadeias poliméricas interagem levemente entre si. Em sistemas quase 1D a interação elétron-fônon é bastante intensa [23-24], isso induz uma transição de fase metal-isolante para um estado CDW (Transição de Peierls) [25], conforme será discutido em detalhes na próxima seção.

2.2 MATERIAIS QUASE 1D

Para uma compreensão do conceito de material quase 1D, vamos considerar um monocristal de um dado material [26]. No cristal, os átomos ou íons, estão arranjados de acordo com uma dada estrutura periódica que se repete espacialmente, se esse material for um metal, o cobre por exemplo, a resistência elétrica medida ao longo de três direções perpendiculares entre si não sofre variação. Mas, se o material for o composto $K_{0.3}MoO_3$, o qual é conhecido na literatura como “bronze azul” [27-28], então os resultados serão bastante diferentes, sendo os valores de resistividade elétrica ao longo do eixo do cristal várias ordens de grandeza (~ 2 a ~ 3) menor que os valores de resistividade medidos perpendicularmente ao plano molecular. Essa anisotropia na condutividade elétrica dos materiais quase 1D induz à presença de propriedades elétricas não convencionais nesses sistemas, como por exemplo curvas $I(V)$ não lineares para baixos valores de campo elétrico aplicado, ou seja, apenas alguns V/cm, enquanto curvas $I(V)$ não lineares para partícula livre é observada na faixa de kV/cm; memória elétrica e térmica, altíssimos valores de constante dielétrica em baixas frequências ($10^7 \sim 10^9$ na faixa de kHz), bem como a existência de um campo elétrico de *threshold* a partir do qual a contribuição CDW passa a existir.

2.2.1 INSTABILIDADE E TRANSIÇÃO DE PEIERLS

O estado de um elétron se movendo em uma dimensão é representado por uma onda plana:

$$\Phi(r) = \exp(ikr) \quad (1)$$

onde: k é o vetor de onda.

A energia cinética do elétron, geralmente deduzida nos cursos de mecânica quântica, é dada por:

$$E_k = \frac{\hbar^2}{2m} k^2 \quad (2)$$

onde: $2\pi\hbar$ e m são a constante de Planck e a massa do elétron, respectivamente.

A condição de contorno periódica imposta pela onda plana, estabelece valores discretos para k , assim:

$$k = \pm l \frac{2\pi}{L}, \quad l = 0, 1, 2, \dots \quad (3)$$

onde: L é o comprimento do sistema 1D considerado.

A função de onda (Eq. 1) normalizada se torna:

$$\Phi(r) = \left(\frac{1}{\sqrt{L}} \right) \exp(ikr) \quad (4)$$

Cada estado ocupado por um específico valor de k , admite, segundo o Princípio de Pauli, um elétron com *spin up* e um outro elétron com *spin down*. No zero absoluto, N elétrons dentro do comprimento L ocupam estados acima da energia de Fermi (E_F) com vetor de onda entre $k=-k_F$ e k_F (primeira zona de Brillouin), formando assim uma banda de condução 1D. A energia de Fermi em uma dimensão é dada por:

$$E_F = \frac{\pi^2 \hbar^2 N^2}{8mL^2} = \frac{\pi^2 \hbar^2}{8m} n^2 = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m} \quad (5)$$

onde: $k_F = \frac{1}{2} \pi n$ é o vetor de onda de Fermi.

Ao se introduzir um potencial periódico devido a vibrações da rede (fônon), nós podemos analisar o sistema elétron livre sujeito a uma leve perturbação devido a um potencial (vibração da rede) com número de onda Q e frequência ω , assim, o potencial oscilando espacialmente causará uma modulação ρ_Q da densidade de elétrons formando a onda de densidade de carga (CDW), conforme será detalhado mais adiante. Se V_Q é suficientemente pequeno, ρ_Q será proporcional a V_Q . Assim, nós introduzimos um fator de proporcionalidade $\chi(Q)$, que é chamado de função polarização ou função resposta., cuja dedução é feita a seguir.

Para um elétron livre com número de onda k e energia E_k , a função de onda (Eq. 1) se torna:

$$\Phi_k = \exp(ikr + iE_k t / \hbar) \quad (6)$$

onde: $E_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$.

A Hamiltoniana do elétron livre sujeito ao potencial $V_Q(r,t)$ é dada por:

$$H_0 = \frac{p^2}{2m} + V(r, t) \quad (7)$$

onde:

$$V(r, t) = V_Q e^{iQr} e^{i\omega t} e^{-\alpha t} \quad (8)$$

é a perturbação devido a interação elétron-fônon, α é um infinitesimal positivo.

A função de onda ϕ_k para um novo auto-estado na presença de $V_Q(r,t)$ é expandida da seguinte forma:

$$\phi_k = \phi_k + a_{k+Q}(t)\phi_{k+Q} \quad (9)$$

O coeficiente a_{k+Q} ($\ll 1$) é dado por:

$$a_{k+Q}(t) = \frac{V_Q e^{i\omega t} e^{\alpha t}}{E_k - E_{k+Q} + \hbar\omega - i\hbar\alpha} \quad (10)$$

A densidade eletrônica pode ser expressa como:

$$\rho(r) = (1/N) \cdot \sum_k |\phi_k|^2 \quad (11)$$

O fator $1/N$ nos dá a densidade por elétron num sistema de N elétrons.

Substituindo a Eq. 9 na Eq. 11 e desprezando os termos de ordem superior, temos:

$$\rho(r, t) \cong \frac{1}{NL} \cdot \sum_k (1 + a_{k+Q}(t)e^{iQr} + a_{k+Q}^*(t)e^{-iQr}) \quad (12)$$

O primeiro termo do lado direito da equação anterior representa a densidade eletrônica que é uniforme no espaço. Assim, omitindo esse termo nós vamos reescrever a Eq. 11 variando espacialmente $\delta\rho(r,t)$, logo, combinado as Eqs. 10 e 12, vem:

$$\delta\rho(r, t) = \frac{1}{NL} \cdot \sum_k \left(\frac{V_Q e^{iQr} e^{i\omega t} e^{\alpha t}}{E_k - E_{k+Q} + \hbar\omega - i\hbar\alpha} + \text{c.c.} \right) \quad (13)$$

Considerando a perturbação $V(r,t)$ como sendo real, adicionando $V_Q^* e^{-iQr} e^{-i\alpha t} e^{\alpha t}$ à Eq.

8 nós obtemos:

$$\delta\rho(r, t) = \frac{1}{NL} \cdot \sum_k \left\{ \left(\frac{1}{E_k - E_{k+Q} + \hbar\omega - i\hbar\alpha} + \frac{1}{E_k - E_{k-Q} + \hbar\omega - i\hbar\alpha} \right) \cdot e^{iQr} e^{i\alpha t} e^{\alpha t} + c.c. \right\} \quad (14)$$

De acordo com a Eq. 9, um elétron no estado k impõe estados desocupados em $k = \pm Q$. Assim, levando em consideração a função distribuição de Fermi [29], a Eq. 14 deve ser rescrita como:

$$\delta\rho(r, t) = \frac{1}{NL} \cdot \sum_k \left\{ \left(\frac{f_k (1-f_{k+Q})}{E_k - E_{k+Q} + \hbar\omega - i\hbar\alpha} + \frac{f_k (1-f_{k-Q})}{E_k - E_{k-Q} + \hbar\omega - i\hbar\alpha} \right) \cdot e^{iQr} e^{i\alpha t} e^{\alpha t} + c.c. \right\} \quad (15)$$

Visando simplificar a expressão anterior, nós podemos trocar os índices dos termos entre parênteses, da seguinte forma: $k - Q \rightarrow k$ e $k \rightarrow k + Q$, o que nos permite escrever:

$$\delta\rho(r, t) = -\frac{V_Q}{NL} \cdot \sum_k \left\{ \left(\frac{f_k (f_{k+Q} + f_{k-Q}) \cdot e^{iQr} e^{i\alpha t} e^{\alpha t}}{E_k - E_{k+Q} + \hbar\omega - i\hbar\alpha} \right) + c.c. \right\} \quad (16)$$

Considerando um potencial estático, no limite $\omega \rightarrow 0$ e $\alpha \rightarrow 0$, a Eq. 16 se torna:

$$\delta\rho(r, t) = -\frac{V_Q}{NL} \cdot \sum_k \frac{(f_{k+Q} + f_{k-Q}) e^{iQr}}{E_k - E_{k+Q}} \quad (17)$$

A relação entre a componente de Fourier V_Q de $V(r)$ e ρ_Q de $\delta\rho(r)$, onde:

$$\delta\rho(r) = -\frac{1}{L} \cdot \sum_Q \rho_Q \exp(iQr) \quad (18)$$

dá a seguinte relação para $\chi(Q)$:

$$\chi(Q) \equiv \frac{1}{N} \sum_k \frac{f_{k+Q} - f_k}{E_k - E_{k+Q}} \quad (19)$$

onde ρ_q e V_Q estão relacionados por:

$$\rho(Q) = -V_Q \chi(Q) \quad (20)$$

Analisando a Eq. 19 para o caso $T=0$, nós podemos perceber que a mesma não se anulará somente quando $E_K < E_F$ e $E_{K+Q} > E_F$ ou $E_{K+Q} < E_F$. No primeiro caso, $f_k=1$ e $f_{k+Q}=0$, já no segundo caso a situação se inverte, $f_k=0$ e $f_{k+Q}=1$. Substituindo a soma por uma integral (Eq. 19) e resolvendo, nós obtemos:

$$\chi(Q) = \frac{2m}{\pi n \hbar^2 Q} \ln \left| \frac{Q + 2k_F}{Q - 2k_F} \right| \quad (21)$$

A Eq. 21 nos mostra que há uma singularidade em $Q \cong 2k_F$, a qual é conhecida na literatura como “Instabilidade de Peierls” ou ainda como “*nesting properties*” da superfície de Fermi para sistemas quase 1D [23], essa singularidade induz uma transição metal-isolante conhecida como “Transição de Peierls” levando o sistema para o estado conhecido como “ondas de densidade de carga” (CDW) [25].

Na próxima seção são apresentados os conceitos fundamentais relacionados aos sistemas CDW.

2.3 ONDAS DE DENSIDADE DE CARGA (CDW)

Desde meados dos anos 70, um número apreciável de metais quase 1D tem sido descoberto. Esses metais possuem propriedades físicas interessantes, pois, sofrem transição de fase tornando-se condutores *charge density wave* (CDW) acima e abaixo da temperatura ambiente, dependendo do material. Essa classe de materiais tem sido largamente estudada pelo fato de apresentarem uma série de propriedades não convencionais, tais como [27]: propriedades elétricas anisotrópicas, constante dielétrica gigante, “memória elétrica”, além de uma relação direta com a supercondutividade [30]. Pelo fato de apresentarem tais

propriedades, os materiais CDW tem sido considerados como a classe de condutores elétricos mais importante descoberta nos últimos 30 anos, sendo proposta atualmente a aplicação dos mesmos em diversos setores, tais como: MOSFETs (*Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor*) [31], dispositivos elétricos com “memória intrínseca”, chaves elétricas, retificadores, detetores óticos, junções CDW [32], que seria o equivalente para CDW das junções Josephson, em que agora o condensado seria o estado CDW e não o estado supercondutor.

Transporte de carga via CDW foi inicialmente observado em condutores inorgânicos, dentre eles: NbSe₃ [33], TaS₃, (TaSe₄)₂I e K_{0,3}MoO₃ sendo posteriormente também observado em condutores orgânicos como por exemplo (fluoranteno)₂PF₆ e recentemente no polipirrol [34], evidência de comportamento CDW no P3MT também já foi mencionada na literatura [5-8]. Os aspectos teóricos, bem como as propriedades elétricas dos sistemas CDW são discutidas a seguir.

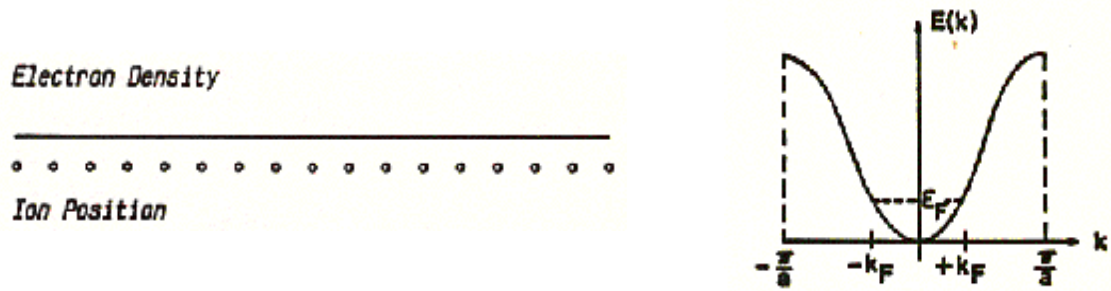
2.3.1 ASPECTOS TEÓRICOS RELACIONADOS AOS SISTEMAS CDW

2.3.1.1 AFINAL, O QUE É UMA CDW ?

Considerando um metal quase 1D consistindo de cadeias de átomos igualmente espaçados conforme ilustrado na Fig. 3 a), temos nessa configuração a formação de uma banda 1D de elétrons de condução. Assim, estados no interior da superfície de Fermi, com energia menor que a Energia de Fermi (E_F) e vetor de onda menor que k_F serão ocupados, e estados fora da superfície de Fermi permanecerão vazios. Entretanto, devido a forte interação elétron-fônon presente em sistemas quase 1D, *gaps* de energia em $k=\pm k_F$ são abertos (Fig. 3 b)) induzindo à transição de Peierls [35] para um estado CDW, conforme discussão feita no tópico anterior.

Assim, podemos definir uma CDW como sendo uma modulação da densidade de elétrons de condução em um metal acompanhada de uma modulação da posição dos átomos na rede [25].

(a)



(b)

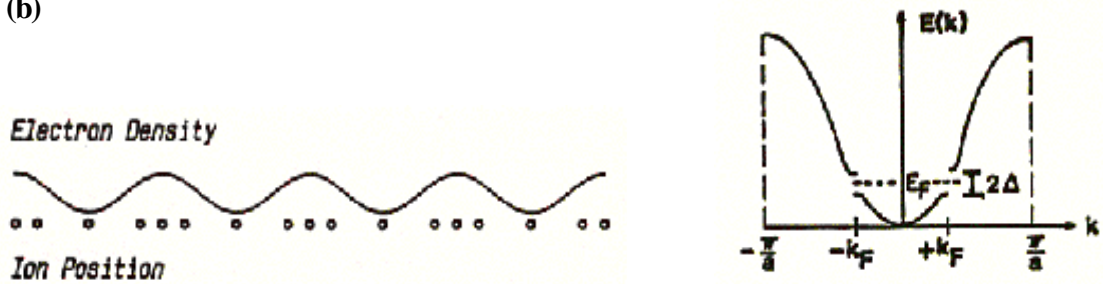


Figura 3 - a) Metal quase-unidimensional. b) Uma CDW consiste de uma modulação da densidade de elétrons e da posição dos átomos que compõem o sistema, o *gap* na superfície de Fermi é indicado por 2Δ (Fonte: THORNE, R. E., **Physics Today**, May 1996).

O estado CDW é caracterizado por um parâmetro de ordem complexo $\Psi = \Delta e^{i\Phi}$, o qual foi muito bem descrito em termos de segunda quantização por Grüner [25]. O parâmetro Δ determina o tamanho do *gap* eletrônico de energia, a fase Φ determina a posição da CDW em relação ao deslocamento desta na rede. As variações de Φ e Δ surgem de excitações coletivas. Devido a isso o processo de condução por CDW é tratado como um processo correlacionado, da mesma forma que a supercondutividade [36]. As variações de Φ são conhecidas como *phasons* enquanto as variações de Δ como *amplitudons*.

2.3.1.2 DESLOCAMENTO CDW (“SLIDING”)

Quando sujeita à ação de um campo elétrico, os átomos que formam a rede cristalina oscilam produzindo um potencial, os elétrons de condução “se movem” e a CDW “desliza” através da rede (no caso dos polímeros via cadeia polimérica) produzindo uma corrente elétrica adicional à corrente devido aos portadores livres (elétrons ou buracos). Esse mecanismo está ilustrado na Fig. 4.

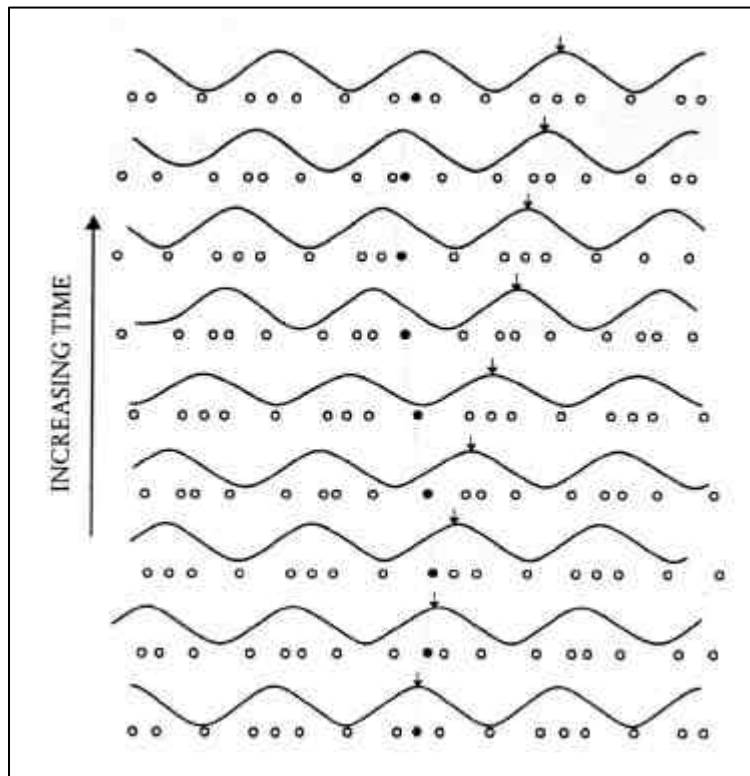


Figura 4 - A aplicação de um campo elétrico faz com que a CDW se desloque via rede cristalina, conforme indicado pela seta (Fonte: THORNE, R. E., **Physics Today**, May 1996).

2.3.2 COMPORTAMENTO CDW EM POLÍMEROS CONDUTORES

No caso dos polímeros conjugados, a modulação eletrônica responsável pela formação das CDWs é conhecida como dimerização, tal modulação é caracterizada pela menor distância entre os átomos de carbono participantes da dupla ligação se comparada àquela das ligações simples [13].

Analisando o diagrama de energia da Fig. 4 b é possível constatar que os materiais CDW são na verdade semicondutores, pois, têm uma banda de estados ocupados separada por um *gap* de energia dos estados vazios, sendo a diminuição desse *gap*, no caso dos polímeros, proporcional ao nível de dopagem do mesmo. Isso faz o caráter metálico ser predominante para polímeros altamente dopados, enquanto o caráter semicondutor é predominante para os polímeros levemente dopados. A conexão formal entre CDW e polímeros condutores foi apresentada por Kivelson *and* Emery [37].

2.4 CARACTERÍSTICAS DOS SISTEMAS ONDAS DE DENSIDADE DE CARGA (CDW)

Nesta seção, serão apresentados as propriedades elétricas características de sistemas CDW. Inicialmente serão discutidos os seguintes tópicos: campo elétrico de *threshold*, constante dielétrica e memória elétrica, em seguida será feita uma discussão dos modelos teóricos para sistemas CDW, cuja atenção é centrada no modelo teórico utilizado nesse trabalho, o qual foi proposto por J. Bardeen.

2.4.1 CAMPO ELÉTRICO DE *THRESHOLD*

Diversos trabalhos publicados na literatura sobre sistemas CDW [38-40], mostram que a corrente CDW é zero para valores abaixo de um certo valor de campo elétrico, o qual é chamado de campo elétrico de *threshold* (E_T), e a mesma aumenta para campos aplicados maiores que E_T . O valor de E_T está relacionado com a concentração de impurezas na amostra e pode assumir valores menores que 1 mV/cm em cristais puros. Esse valor é algumas ordens de grandeza menor do que a energia que um elétron poderia ganhar para percorrer determinado livre caminho médio devido a $k \cdot T$, o que confirma que E_T é o campo de *threshold* para transporte de carga coletivo [27].

O campo de *threshold* para o $K_{0.3}MoO_3$, TaS_3 e $(TaSe_4)_2I$, os quais são materiais CDW clássicos, são 15, 350 e 1200 mV/cm, respectivamente [25]. Tais valores de campo elétrico são bastante pequenos quando comparados aos valores de campo em que se observa condução não linear para partícula livre, os quais geralmente são da ordem de kV/cm.

2.4.2 CONSTANTE DIELETRICA

Uma característica tida como “assinatura” de sistemas CDW são os altíssimos valores de constante dielétrica, os quais podem assumir valores maiores que 10^9 para baixas frequências ou então maiores que 10^3 para frequências na faixa de microondas ($\sim 10^9$ Hz) [25,27].

2.4.3 MEMÓRIA ELÉTRICA

A presença de memória elétrica é uma das propriedades intrínsecas mais intrigantes encontradas nos materiais CDW. Para entendermos essa propriedade, tomemos o exemplo: se um pulso de corrente é aplicado, a resposta do material depende dos sinais (inclusive da amplitude destes) que precederam esse pulso [27]. Isso torna evidente a potencial aplicação

desses materiais como dispositivos com memória elétrica. Tais efeitos de memória resultam da interação da CDW com as impurezas distribuídas aleatoriamente ao longo do material o que dá origem aos chamados “estados metaestáveis” [25].

2.5 MODELOS TEÓRICOS

Muitos modelos têm sido propostos para descrever o processo de condução via CDW, tanto com abordagem clássica como com abordagem quântica. Isso é justificado pelo fato de não haver até o presente momento um modelo aceito universalmente que descreva integralmente o processo de condução via CDW.

2.5.1 MODELO QUÂNTICO PARA CDW

Os resultados experimentais obtidos nesse trabalho indicam que o modelo quântico de tunelamento para ondas de densidade de carga proposto por John Bardeen [21-22] (laureado em 1956 com o Prêmio Nobel de Física pela descoberta do transistor juntamente com Shockley e Brattain, e em 1972 juntamente com Cooper e Schrieffer pelo desenvolvimento da teoria BCS [41] para a supercondutividade, sendo assim o primeiro cientista a ganhar dois prêmios Nobel na mesma área) é o modelo para o qual os mesmos se ajustam.

Quase todas as teorias propostas para explicar o processo de condução CDW são baseadas na teoria de Fukuyama–Lee–Rice (FLR) [42-43], seja com abordagem clássica ou quântica. A teoria FLR considera como fraca a interação entre as impurezas (provavelmente o dopante no caso dos polímeros) e a CDW, ou seja, a CDW é levemente “presa” (*matching*) pela impureza (*pinning*); um outro ponto importante na teoria FLR é a consideração da presença de muitas ($>10^3$) impurezas em domínio de fase coerente [22], o qual será discutido com maiores detalhes mais adiante dentro desse tópico. Bardeen levou em consideração esses pontos para o desenvolvimento de sua teoria, no entanto, Bardeen considera o processo de condução elétrica via CDW como um sistema quântico macroscópico, o termo “macroscópico” é utilizado pelo fato de que sua teoria considera o tunelamento da CDW através de grandes distâncias ($\sim 10\mu\text{m}$) [20]. Por outro lado, nos modelos clássicos a CDW é considerada como sendo uma deformação elástica do meio material [22]. Um sistema quântico macroscópico é definido como sendo o resultado da quantização de parâmetros que caracterizam grandezas macroscópicas centenas de milhares de vezes maiores que as dimensões atômicas. Um exemplo de sistema quântico macroscópico é encontrado na supercondutividade [36], onde a corrente elétrica num anel supercondutor e o fluxo

magnético no mesmo são “grandezas” quânticas macroscópicas. Nos sistemas CDW tal grandeza é a fase da CDW [22].

Para entendermos o significado da fase ϕ da CDW, faz-se necessário recorrermos a uma definição formal das CDWs. Conforme já mencionado anteriormente, uma CDW é definida como uma variação da densidade eletrônica ao longo da cadeia polimérica (considerando a formação da mesma no polímero), a expressão da densidade de carga que dá origem à formação da CDW pode ser expressa como [25] :

$$\rho = \rho_0 + \rho_1 \text{Cos}[2k_F x + \phi(x, t)] \quad (22)$$

Onde :

- ρ é a densidade eletrônica;
- x é a direção de propagação da CDW (arbitrária);
- k_F é o vetor de onda de Fermi na direção da CDW;
- $\phi(x, t)$ é a fase, a qual varia lentamente no espaço e no tempo e é a grandeza macroscópica quantizada proposta por Bardeen.

Um domínio de fase coerente, é considerado como sendo aquela região do material em que a fase da CDW não muda mais que $\sim \pi/2$. Baseado nessa definição, um domínio típico tem um comprimento $L_D = 10^{-4}$ cm (parâmetro macroscópico) na direção da cadeia polimérica e $\approx 10^{-5}$ na direção transversal, sendo uma cadeia definida como uma área contendo uma carga $2e$ por comprimento de onda.

Quando consideramos a presença aleatória de impurezas, e essa é a configuração dos sistemas reais, a fase $\phi(x)$ que minimiza a energia de uma CDW estática é uma flutuação aperiódica da amplitude média e período médio $2L_D$, sendo que a função densidade surge desse potencial aperiódico, ou melhor, devido a flutuações do mesmo [22].

No modelo quântico para CDW, Bardeen considera a formação de potenciais eletrostáticos devido à presença de impurezas ao longo da cadeia, a distribuição dessas impurezas, que pode ser o dopante no caso dos polímeros, se dá de forma aleatória ao longo da mesma. Da presença desses potenciais acontece o seguinte fenômeno: a CDW que se propagaria facilmente ao longo da cadeia na ausência de tais potenciais, acaba ficando presa (o que Bardeen chama de *pinning*) ao se deparar com tais barreiras de potencial (Fig. 5).

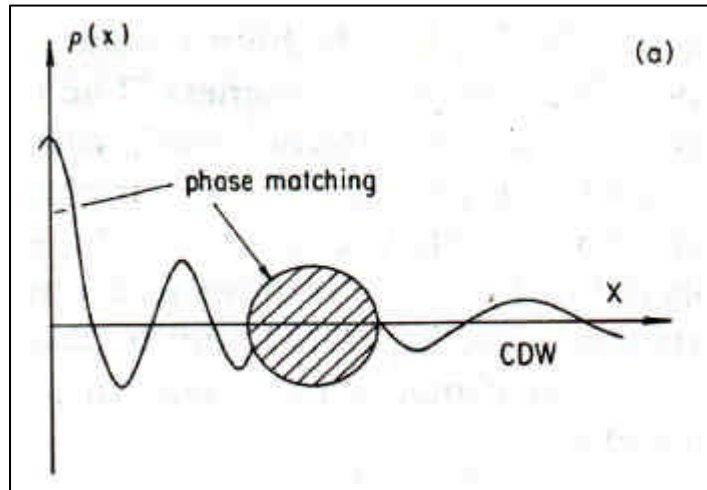


Figura 5 - Interação entre um potencial eletrostático $V(r)$ (região hachurada) com uma CDW (linha cheia). (Fonte: GRUNER, G., **Rev. of Mod. Phys.**, v. 66, n. 1, p. 12, 1994).

Entretanto, para campos elétricos aplicados da ordem de E_0 (campo elétrico de ativação para tunelamento), poderá ocorrer tunelamento da CDW (tunelamento Zener) através da barreira. Dessa forma existe uma probabilidade da CDW se desprender (o que Bardeen chama de *depinning*) e transpor a barreira de potencial, esse é o processo de condução por tunelamento CDW [21].

A expressão obtida por Bardeen que relaciona a densidade de corrente (j_{CDW}) e o campo elétrico (E) acima do campo elétrico de *threshold* (E_T) tem a seguinte forma [21]:

$$j_{CDW} = \sigma_b \cdot E \cdot \exp(-E_0 / E) \quad (23)$$

Onde: σ_b é a condutividade CDW ao longo da cadeia polimérica (eixo base); $\exp(-E_0/E)$ nos dá a probabilidade de tunelamento.

Para o campo elétrico de ativação (E_0), a expressão deduzida por Bardeen é dada por [21]:

$$E_0 = \frac{M_F}{m} \cdot \frac{\hbar\omega_p^2}{\pi v_f e} \quad (24)$$

Onde :

- M_F é a massa de Fröhlich, que é a massa associada à CDW [25];
- m é a massa efetiva do elétron;

- ω_p é a frequência de *pinning*, que é a frequência na qual a condutividade elétrica em função da frequência tem seu valor máximo;
- \hbar é a constante de Planck ($h = 6.626 \times 10^{-34}$ J.s) dividida por 2π ;
- e é a carga do elétron;
- v_f é a velocidade do *phason*, a qual possui valores típicos de $\sim 10^7$ cm/s [25].

A razão entre a massa de Fröhlich e a massa efetiva do elétron caracteriza a intensidade da interação elétron-fônon do sistema [25].

Para o ajuste dos dados experimentais, convém reescrever a Eq. (23) como :

$$I_{CDW} = G_{CDW} \cdot V \cdot \exp(-V_0/V) \quad (25)$$

Onde:

- G_{CDW} é a condutância CDW;
- V_T é a tensão associada ao campo elétrico de *threshold* ;
- V_0 é a voltagem Zener.

A Eq. (25) ajusta muito bem as curvas $I(V)$ para as Amostras estudadas, como será discutido mais adiante no Cap. 5 (Resultados). O mesmo não acontece com a expressão clássica para CDW [22], a qual sugere que acima de E_T a corrente deveria ser proporcional a $(E - E_T)^{3/2}$ o que não se aplica aos resultados experimentais obtidos.

No que diz respeito à dependência da condutividade em relação à frequência, Bardeen sugere a aplicação da teoria de *phonon-assisted tunneling* (PAT), proposta por Tucker [44] para junções supercondutoras, em sistemas CDW, o que leva ao seguinte resultado: a condutividade $\sigma(\omega)$ deve apresentar numa dada frequência, um comportamento similar a i_{DC}/E (*scaling*), de tal forma que a equação de $\sigma(\omega)$ é dada por [21]:

$$\sigma(\omega) = \sigma_{DC} + \sigma_b \exp(-\omega_s / \omega) \quad (26)$$

Onde :

- σ_{DC} é a contribuição da condutividade que independe da frequência;
- ω_s é chamada frequência de *scaling*.

A frequência de *scaling* (ω_s) e a frequência de *pinning* (ω_p), estão relacionadas da seguinte forma [20]:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{M_F}{m}} \cdot \omega_s \quad (27)$$

As equações (25) e (26) são as equações utilizadas para o ajuste dos dados experimentais obtidos nesse trabalho, enquanto que as equações (24) e (27) são as equações aplicadas para estimarmos a razão entre a massa de Fröhlich e a massa do elétron na banda. A hipótese de tunelamento proposta por Bardeen foi discutida de forma detalhada no trabalho de Maiti e Miller [45].

Dessa forma, nós utilizaremos o modelo quântico para ondas de densidade de carga proposto por J. Bardeen para o ajuste dos dados experimentais obtidos nesse trabalho.

Capítulo 3

3 ASPECTOS EXPERIMENTAIS

3.1 SÍNTESE DAS AMOSTRAS

A síntese das amostras estudadas nesse trabalho foi realizada no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica & Cerâmica (LIEC) do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (Ufscar), sob orientação do Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira e da estudante de doutorado Alessandra Alves Correa. Uma discussão sobre o processo de síntese é apresentada a seguir.

3.1.1 UNIDADE MONOMÉRICA

A unidade monomérica do poli(3-metiltiofeno), que é o polímero estudado nesse trabalho é mostrada na Fig. 6.

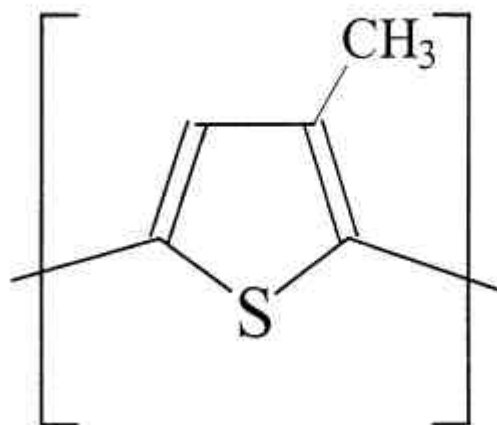


Figura 6 – Monômero do P3MT.

3.1.2 SOLUÇÕES E REAGENTES

Nos experimentos de síntese realizados utilizou-se como solvente acetonitrila (Lichrsolv– Merck), sem prévia purificação.

Como eletrólito suporte utilizou-se LiClO_4 (Alfa-Aesar) e NaBF_4 (Merck). Todas as soluções foram preparadas e armazenadas em uma câmara seca.

O monômero utilizado nos experimentos foi o 3-metiltiofeno (Aldrich 99%), sem prévia purificação.

3.1.3 ELETRODOS

Cada eletrodo utilizado durante o processo de síntese eletroquímica das Amostras é descrito a seguir.

3.1.3.3 ELETRODO DE TRABALHO

Utilizou-se como eletrodo de trabalho uma placa de platina de $4,5 \text{ cm}^2$.

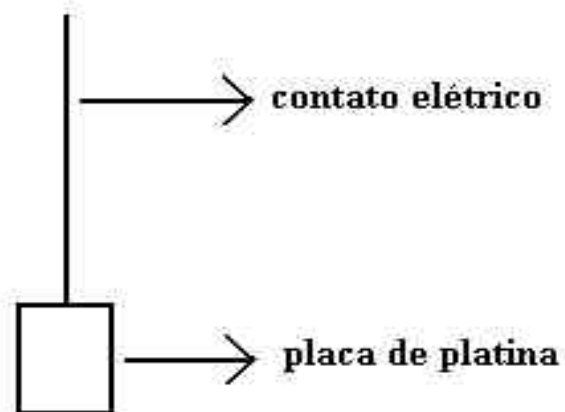


Figura 7 - Eletrodo de trabalho confeccionado em platina para preparação do material na forma de pó.

3.1.3.4 ELETRODO DE REFERÊNCIA

Foi utilizado um quase eletrodo de referência formado por um fio de prata. A representação esquemática do eletrodo de referência está ilustrada na Fig. 8.

Este tipo de eletrodo pode variar seu potencial com o passar do tempo pela criação de uma camada de óxido sobre a prata por oxidação pelo ar. Assim, periodicamente realizava-se o processo de limpeza do eletrodo, onde se fazia o polimento mecânico do fio de prata com lixa 600. Em seguida, o eletrodo era deixado em solução de NH_4OH concentrado, por 24 horas, lavado com água e mantido em água por mais 24 horas. Finalmente, o eletrodo foi lavado com acetona, seco e guardado em solução de acetonitrila contendo o eletrólito suporte.

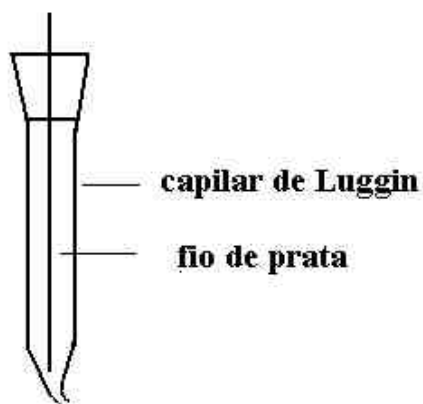


Figura 8 - Representação esquemática do eletrodo de referência.

3.1.3.5 ELETRODO AUXILIAR

Como eletrodo auxiliar foi utilizado uma placa de platina com $4,5\text{cm}^2$ de área superficial. Antes de cada experimento o eletrodo era limpo através de uma chama (Bico de Bunsen).

3.2 CÉLULAS ELETROQUÍMICAS

Na síntese eletroquímica utilizou-se uma célula de compartimento único (Fig. 9).

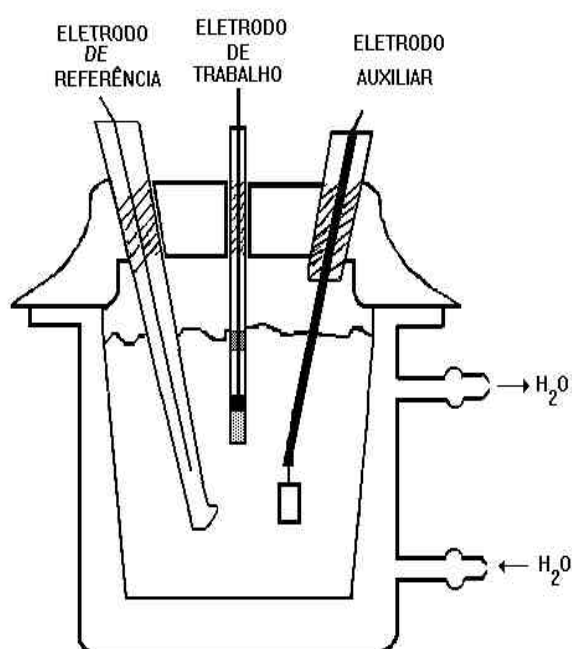


Figura 9 - Célula eletroquímica utilizada para a polimerização das Amostras de P3MT.

3.3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

A seguir será apresentada uma discussão sobre o procedimento experimental adotado para realização da síntese eletroquímica das Amostras estudadas nesse trabalho.

3.3.1 PREPARAÇÃO DO POLI-3-METILTIOFENO EM DIFERENTES CONDIÇÕES

A preparação do polímero foi realizada a potencial constante de $1,48\text{ V}$ até se obter uma carga de formação de 100 C . A polimerização foi realizada em meio de LiClO_4 ou NaBF_4 em acetonitrila ($0,1\text{ M}$) a 5° C , obtendo-se desta forma o polímero na forma oxidada.

No caso da Amostra parcialmente reduzida, a redução parcial da carga foi feita numa nova solução de 0,1M de LiClO₄ em acetonitrila, sendo o potencial de redução controlado pelo potencial de circuito aberto da célula. Após a obtenção do polímero este foi lavado com acetonitrila, filtrado e seco, e então se realizou a prensagem da amostra em uma prensa uniaxial, obtendo-se a amostra na forma de pastilha.

3.4 EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

3.4.1 SÍNTESE ELETROQUÍMICA

Para a polimerização do 3-metiltiofeno foi utilizado um potenciostato/galvanostato EG&G da PARC modelo 263 acoplado a um software modelo 270/250 da PARC.

3.5 AMOSTRAS ESTUDADAS

Na maioria dos trabalhos publicados, os estudos são feitos em Amostras que possuem alguns nanômetros de espessura (filmes) [46-48]. Nesse trabalho, ao invés de filmes, as Amostras estudadas foram prensadas na forma de pastilhas (raio=2mm), pois, sendo o poli(3-metiltiofeno) depositado sobre o eletrodo de prata durante o processo de síntese eletroquímica, a única forma de removê-lo (o P3MT não é solúvel) deste eletrodo é raspando o pó formado para em seguida prensá-lo na forma de pastilha. Assim, para se estudar filmes produzidos a partir da síntese eletroquímica seria necessário realizar medidas elétricas com o filme sobre o eletrodo de platina, o que não foi feito nesse trabalho. As características das Amostras estudadas (pastilhas), bem como suas respectivas condições de síntese estão ilustradas na Tab. 1.

<i>Amostra</i>	<i>Dopante</i>	<i>Espessura (mm)</i>	<i>Força Uniaxial Aplicada (kgf)</i>	<i>Potencial de Redução (V)</i>	<i>Temperatura de Síntese (°C)</i>
A	BF₄⁻	430	800	—	5
B	ClO₄⁻	390	800	—	5
C	ClO₄⁻	394	800	0,35	5

Tabela 1 – Características gerais das pastilhas de P3MT obtidas através do processo de síntese eletroquímica.

3.6 MEDIDAS ELÉTRICAS

3.6.1 EQUIPAMENTOS

Para a realização das medidas elétricas, inicialmente nós utilizamos um eletrômetro Keithley 617 para a obtenção das curvas $I(V)$, mas, devido a limitação desse equipamento em medidas de corrente apenas até 2 mA (modo corrente selecionado), nós optamos em utilizar o Impedâncímetro Solartron 1260, sendo o mesmo acoplado a uma interface HP VEE para a realização de quase todas as medidas elétricas (condutividade *versus* frequência, condutividade *versus* campo elétrico, curvas $I(V)$). O eletrômetro Keithley 617 foi utilizado apenas no experimento em que a curva $I(V)$ para valores negativos de tensão aplicada. Nos experimentos em que variamos a temperatura foi utilizado um sistema de ciclo fechado de hélio Janis modelo CCS-150 acoplado a um controlador de temperatura Lakeshore.

3.6.2 CONTATO ELÉTRICO

As Amostras foram fixadas sob a pressão de uma mola num arranjo capacitivo (Fig.10). Os eletrodos de contato foram banhados a ouro. Em todas as medidas elétricas realizadas, foi utilizado contato de duas pontas [49]. Além disso, todas as medidas elétricas foram feitas com a amostra alojada no interior do criostato em ambiente evacuado (entre 10^{-4} e 10^{-5} torr). A hipótese de formação de barreira Schottky na junção eletrodos de contato/polímero foi levantada, entretanto, conforme será mostrado mais adiante no Cap. 5, a simetria das curvas $I(V)$ descartaram essa hipótese.

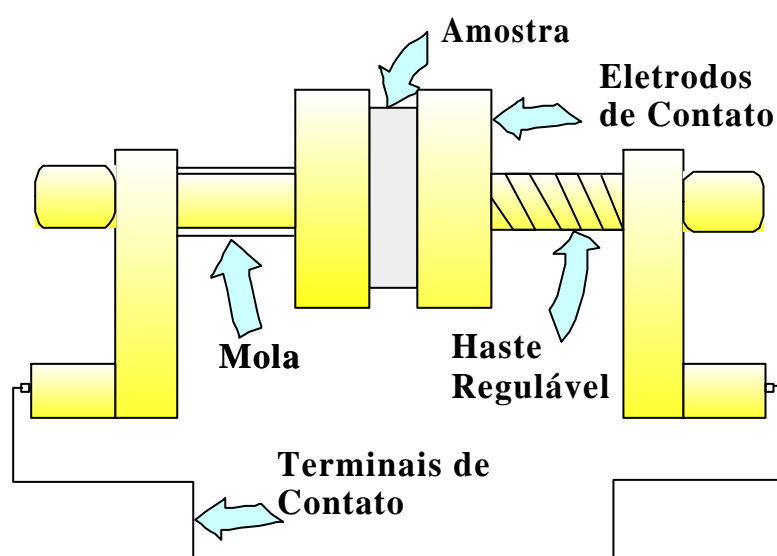


Figura 10 - “Sanduíche” formado entre os eletrodos de contato e a Amostra de P3MT.

3.6.3 MONTAGEM EXPERIMENTAL PARA A REALIZAÇÃO DAS MEDIDAS ELÉTRICAS

Conforme mencionado anteriormente, para a realização das medidas elétricas, a Amostra foi alojada no interior do criostato de acordo com a montagem ilustrada na Fig. 10. O vácuo (entre 10^{-4} e 10^{-5} torr) no interior do criostato foi obtido a partir de uma bomba mecânica (Edwards Modelo RV8). Para evitar que impurezas de óleo oriundas da bomba chegassem ao criostato foi utilizado um *trapp*.

A refrigeração do compressor, o qual integra o ciclo fechado de He, foi feita através de um sistema contendo duas caixas d'água, uma responsável pela refrigeração propriamente dita (caixa d'água I) e a outra como retorno (caixa d'água II). A descrição anterior pode ser visualizada através do esquema da montagem experimental utilizada para a realização das medidas elétricas (Fig. 11).

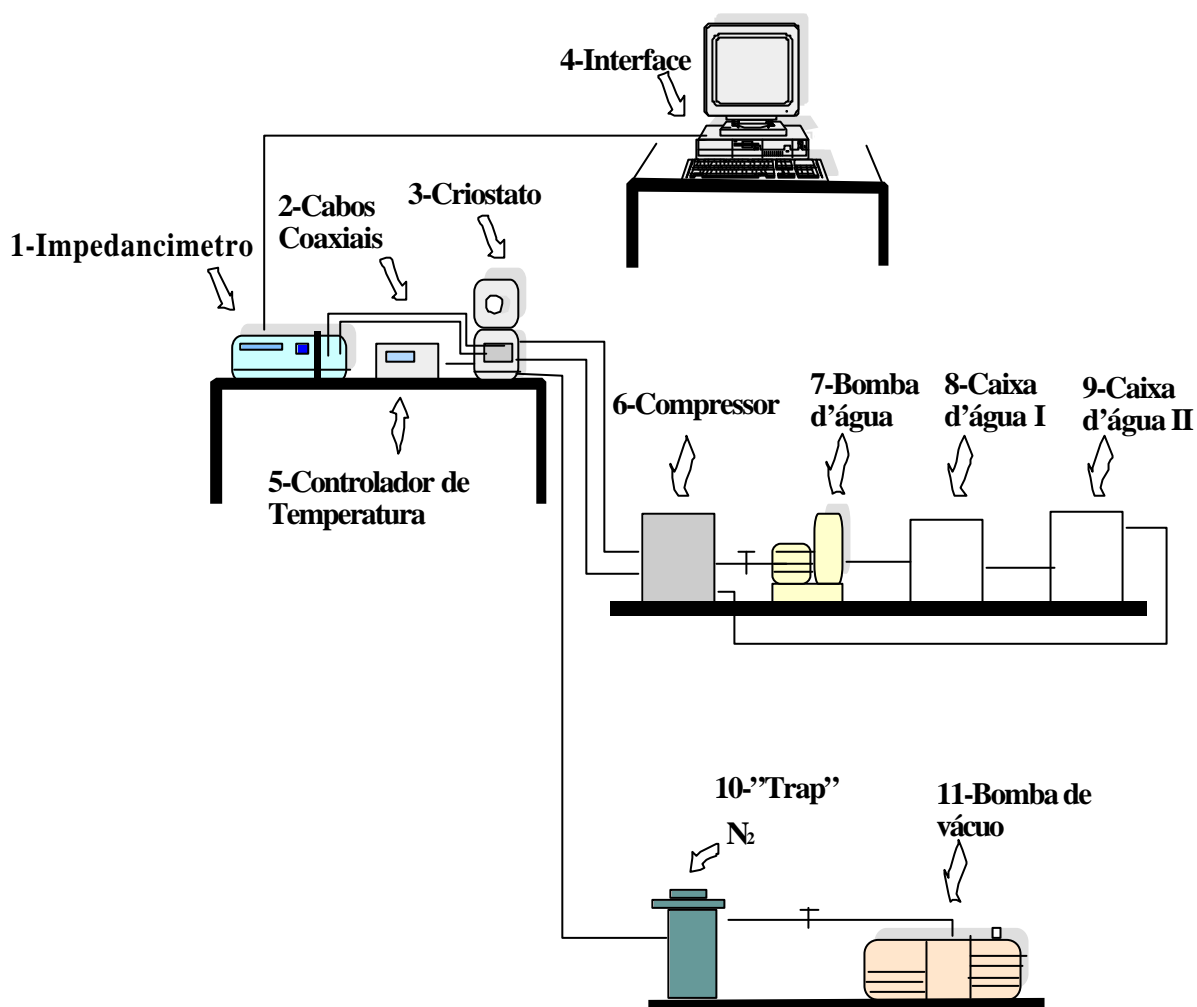


Figura 11 - Montagem experimental utilizada nas medidas elétricas.

Capítulo 4

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos referentes às medidas elétricas realizadas. Para cada uma das três amostras estudadas, ou seja, curvas $I(V)$, condutividade elétrica e constante dielétrica em função da frequência para várias temperaturas, bem como a conformidade dos parâmetros obtidos de cada ajuste teórico com a teoria quântica para CDW proposta por Bardeen. O *gap* de energia obtido acima da temperatura de cristalização do polímero, bem como a dependência da resistividade com a temperatura também fazem parte da discussão.

4.1 CURVAS $I(V)$

Inicialmente, tendo como objetivo entender o comportamento elétrico das amostras estudadas nesse trabalho, nós levantamos curvas $I(V)$ para cada uma das três amostras, tanto em $T=297$ K como em $T=9,2$ K, conforme mostra a Fig. 12. Os experimentos foram realizados inicialmente em $T=297$ K, em seguida a amostra foi resfriada até $9,2$ K numa taxa de aproximadamente 5 K/min.

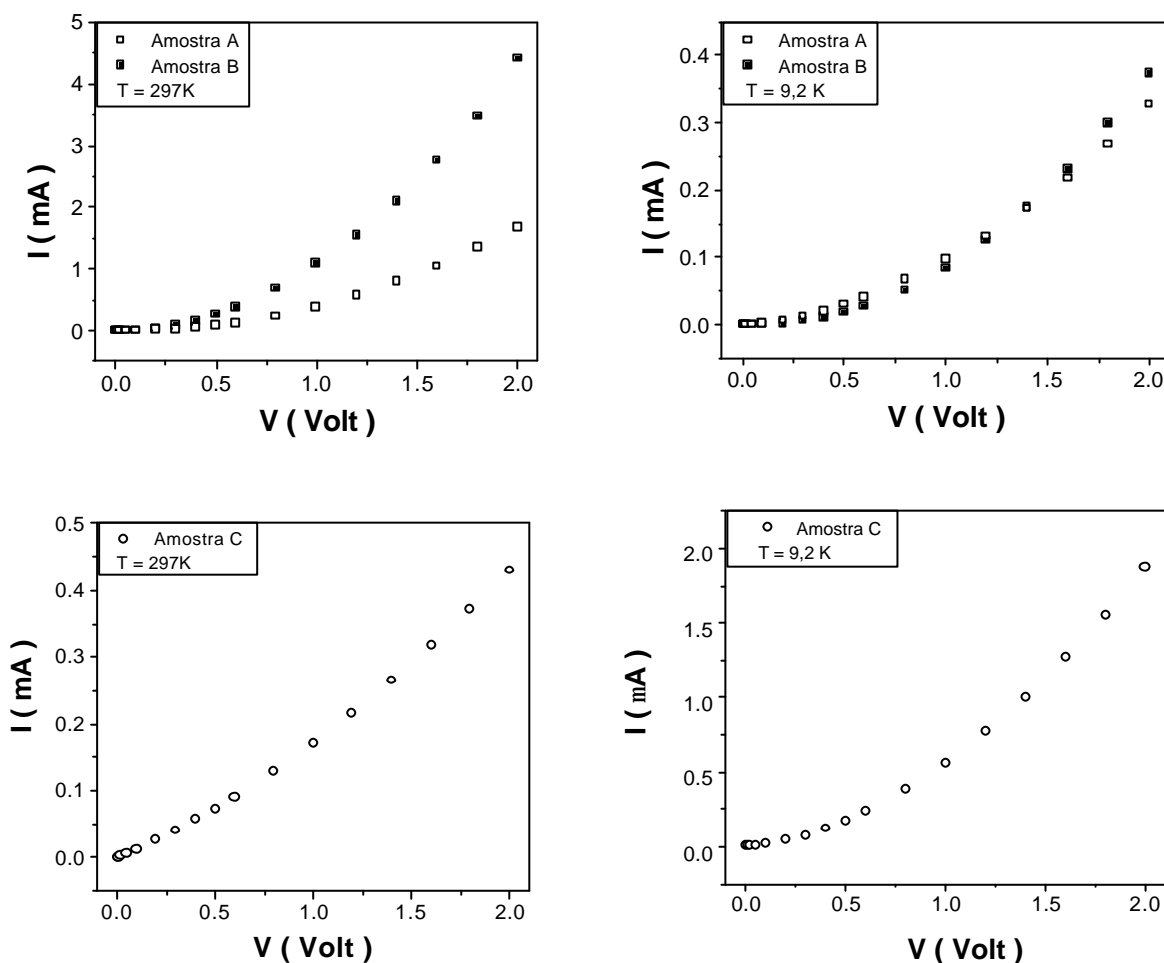


Figura 12 - Curvas $I(V)$ para as amostras A, B e C em $T=297$ K e $T=9,2$ K.

As curvas acima mostram comportamento não linear nos dois extremos de temperatura considerados ($T=297$ K e $T=9,2$ K), sendo que em $T=297$ K tal comportamento é mais evidente para as amostras A e B (Amostras oxidadas) do que para a amostra C (amostra parcialmente reduzida). Esse comportamento é justificado pelo fato da transição CDW em torno de 240 K ser mais significativa para a amostra C que para as amostras A e B, conforme será discutido em seções posteriores. Além disso, a análise da Fig. 12 nos permite observar

um comportamento tipo semicondutor para as três amostras estudadas, visto que a corrente assume valores menores em baixas temperaturas.

4.2 CONDUTIVIDADE *VERSUS* CAMPO ELÉTRICO

A partir das curvas $I(V)$, nós levantamos curvas de condutividade *versus* campo elétrico para cada uma das Amostras estudadas na temperatura de $T=297\text{ K}$ (Fig. 13).

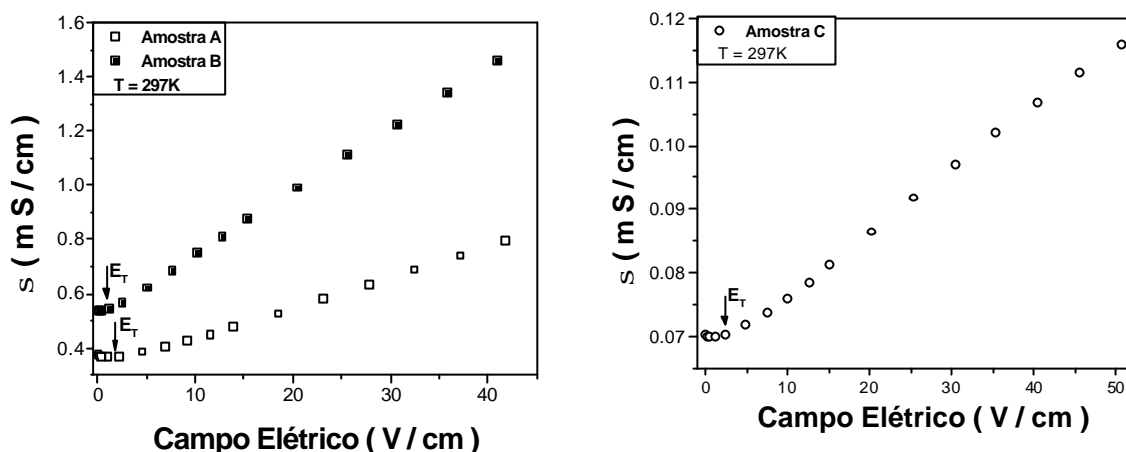


Figura 13 - Condutividade *versus* Campo Elétrico em $T=297\text{ K}$ para as Amostras A, B e C. A seta indica o campo elétrico de *threshold* (E_t).

Analisando a Fig. 13 nós podemos perceber que para campos aplicados abaixo de um certo valor ($E < E_T$), a condutividade apresenta valores constantes para cada uma das 3 amostras, ou seja, há uma contribuição na condutividade que independe da amplitude do campo elétrico aplicado, a qual nós associamos à contribuição devido aos portadores livres e denominamos “contribuição *ohmica*” (σ_{Ohm}), esses valores são 370, 540 e 70 $\mu\text{S/cm}$ para as amostras A, B e C, respectivamente. Tais valores mostram que há uma concentração maior de portadores livres nas amostras oxidadas (amostras A e B) do que na Amostra parcialmente reduzida (Amostra C), apontando para a direção esperada [13]. Superposta a essa contribuição devido aos portadores livres, nós observamos uma contribuição na condutividade dependente do campo elétrico aplicado, a qual pode ser observada para valores de campo elétrico aplicado acima do valor de campo elétrico de *threshold* (E_T). Essa é a contribuição CDW.

Os valores de campo elétrico de *threshold* estimados a partir da Fig. 13 são 2,5, 3,5 e 3,0 V/cm para as Amostras A,B e C, respectivamente, valores esses que são da ordem de grandeza dos valores previstos na literatura [20].

4.3 CURVAS $I_{CDW}(V)$

As curvas $I(V)$ extraídas do impedâncímetro para as Amostras A, B e C, foram analisadas de acordo com a teoria quântica para sistemas CDW proposta por J. Bardeen. A corrente elétrica CDW (I_{CDW}) foi obtida subtraindo-se a então denominada componente *ohmica* (Fig. 13) da corrente elétrica total obtida, ou seja, $I_{CDW} = I - V/R$, onde R é a resistência para baixos valores de campos elétricos, quando a CDW ainda está presa (*pinning*) [50].

Apesar do modelo proposto por Bardeen ser válido apenas para temperaturas onde há a presença de “blindagem” da CDW devido a portadores livres (*screening*) [22], nós aplicamos o referido modelo para as curvas $I_{CDW}(V)$ obtidas tanto em temperatura ambiente (T=297 K) como em baixas temperaturas (T=9,2 K), visando comparar os parâmetros obtidos do ajuste teórico nesses dois extremos. As curvas obtidas experimentalmente acompanhadas dos seus respectivos ajustes teóricos via Eq. 25 são mostradas a seguir (Figs. 14 e 15).

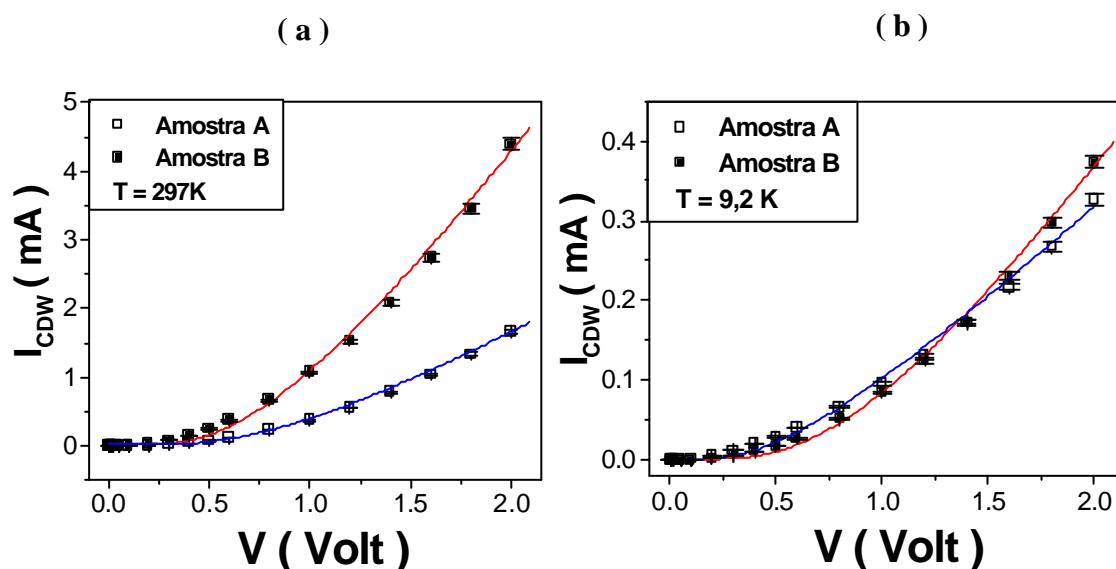


Figura 14 - Curva $I_{CDW}(V)$ em a) $T = 297\text{ K}$ e b) $T = 9,2\text{ K}$ para as Amostras A e B. A linha cheia indica o ajuste segundo o modelo quântico para CDW proposto por Bardeen.

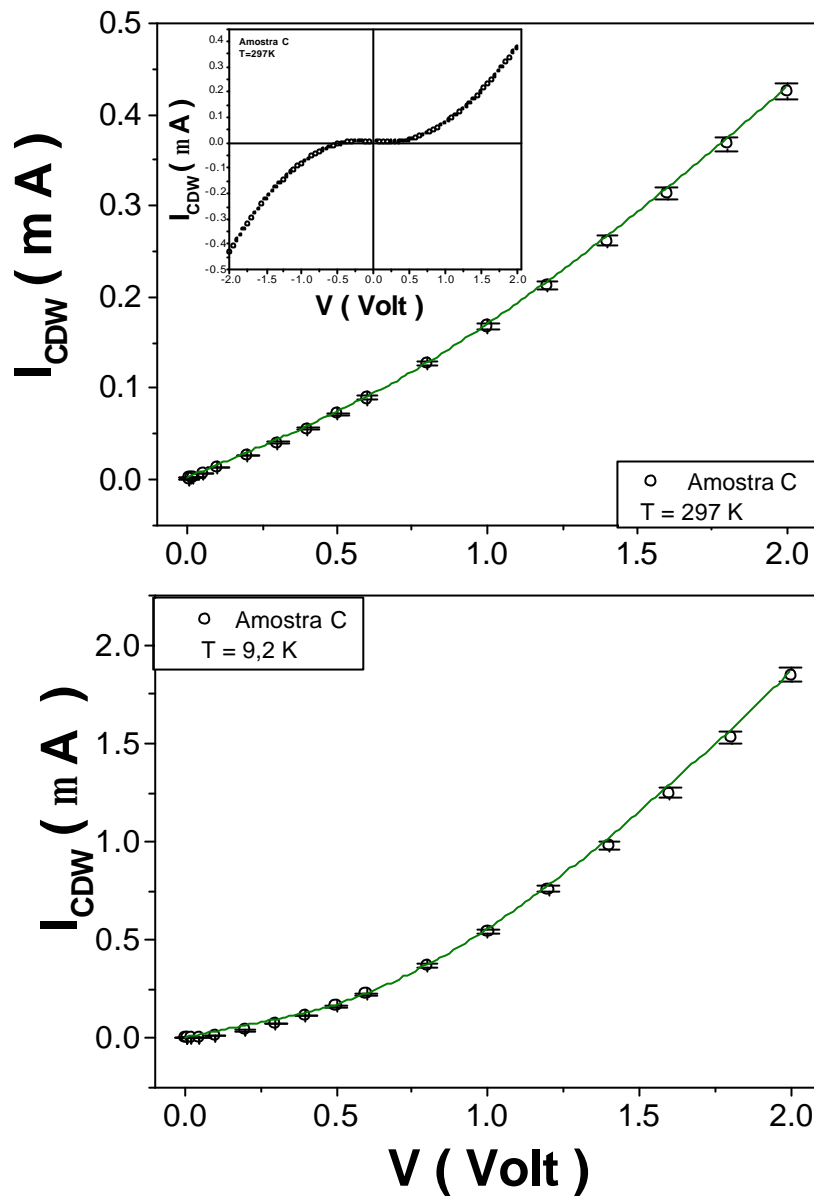


Figura 15 - Curva $I_{CDW}(V)$ em $T=297$ K (acima), o *inset* mostra a simetria da curva para valores negativos de tensão; e $T=9,2$ K (abaixo) para a Amostra C. A linha cheia indica o ajuste segundo o modelo de Bardeen.

Analisando as curvas apresentadas anteriormente, nós podemos perceber a não linearidade das mesmas para valores de tensão associados a baixos valores de campo elétrico aplicado, valores esses da ordem de $2,0$ V/cm. Por outro lado, em sistemas convencionais em que a condução elétrica se dá apenas devido a portadores livres, essa não linearidade só aparece para campos aplicados da ordem de kV/cm, ficando assim reforçada a hipótese de comportamento coletivo. A possibilidade de formação de barreira Schottky na junção eletrodo de contato banhado a ouro/polímero fica descartada devido à simetria da curva

$I_{CDW}(V)$ (*inset* da Fig. 15), única curva levantada utilizando o eletrômetro Keithley 617. Nessa figura (*inset* da Fig. 15), os valores da corrente CDW (I_{CDW}) para a Amostra C, os quais são da ordem de μA , não correspondem aos valores de corrente CDW apresentados na figura principal (Fig. 15), os quais são da ordem de mA. Essa inconsistência aparente é explicada pelo fenômeno de perda de cargas da Amostra em contato com o ar (*dedoping*), tendo em vista que a curva apresentada no *inset* da Fig 15 foi realizada posteriormente à curva principal apresentada na Fig. 15.

Os parâmetros obtidos no ajuste dos dados com a Eq. (25) e ilustrados nas Figs. 14 e 15, estão sintetizados nas Tabs. 2 e 3.

<i>Amostra</i>	G_{CDW} (Ohm^{-1})	V_0 (Volts)	E_0 (V/cm)	<i>Coefficiente de Correlação</i>
A	$1,79 \times 10^{-3}$	1,58	36,74	0,999
B	$4,27 \times 10^{-3}$	1,41	36,15	0,998
C	$1,74 \times 10^{-4}$	1,45	36,80	0,999

Tabela 2- Parâmetros obtidos do ajuste considerando o modelo de Bardeen para as Amostras A, B e C à temperatura T=297 K .

<i>Amostra</i>	G_{CDW} (Ohm^{-1})	V_0 (Volts)	E_0 (V/cm)	<i>Coefficiente de Correlação</i>
A	$2,48 \times 10^{-4}$	0,916	21,30	0,998
B	$4,05 \times 10^{-4}$	1,60	41,02	0,998
C	$1,42 \times 10^{-6}$	0,919	22,97	0,998

Tabela 3 - Parâmetros obtidos do ajuste considerando o modelo de Bardeen para as Amostras A,B e C à temperatura T=9,2 K .

Dos parâmetros obtidos do ajuste teórico (Tabs. 2 e 3) segundo a Eq. 25 para as curvas $I_{CDW}(V)$, nós podemos perceber que os valores de condutância CDW (G_{CDW}) obtidos para Amostras A e B (oxidadas) são cerca de uma ordem de grandeza em T=297 K e cerca de duas ordens de grandeza em T=9,2 K maiores que os valores obtidos para a amostra parcialmente reduzida (Amostra C), justamente conforme o esperado, uma vez que a concentração de

portadores livres é muito menor na amostra parcialmente reduzida, ou seja, em relação às amostras oxidadas (Amostras A e B), há na amostra parcialmente reduzida (Amostra C) um número reduzido de elétrons fazendo parte do condensado [22].

O coeficiente de correlação indica um bom ajuste dos dados experimentais com o modelo teórico considerado.

4.4 CONDUTIVIDADE *VERSUS* FREQUÊNCIA

Foram realizadas medidas de condutividade *versus* frequência em várias temperaturas para as 3 amostras, a amplitude da tensão aplicada foi $V_{ac}=0,1V$. As medidas foram realizadas da seguinte forma: a amostra foi resfriada de $T=297$ K (temperatura ambiente) até $T=9,2$ K no intervalo de 1 hora, ou seja, numa taxa de aproximadamente 5 K/min. Após aguardar cerca de 5 min visando a estabilização do sistema na temperatura de 9,2 K, foi feita uma varredura em função da frequência (desde 1 MHz até 1 Hz) na referida temperatura. Na sequência, foram realizadas varreduras similares em temperaturas mais elevadas (40, 100, 180, 240, 250, 260, 270 e 280 K) até se chegar na temperatura ambiente ($T=297$ K). Esse procedimento foi realizado devido à existência de histerese térmica [6] nas medidas de resistência em função da temperatura, conforme será discutido em maiores detalhes em seções posteriores.

As curvas obtidas para cada temperatura foram ajustadas segundo a Eq. 26, os dados experimentais acompanhados dos seus respectivos ajustes são mostradas na Fig. 16.

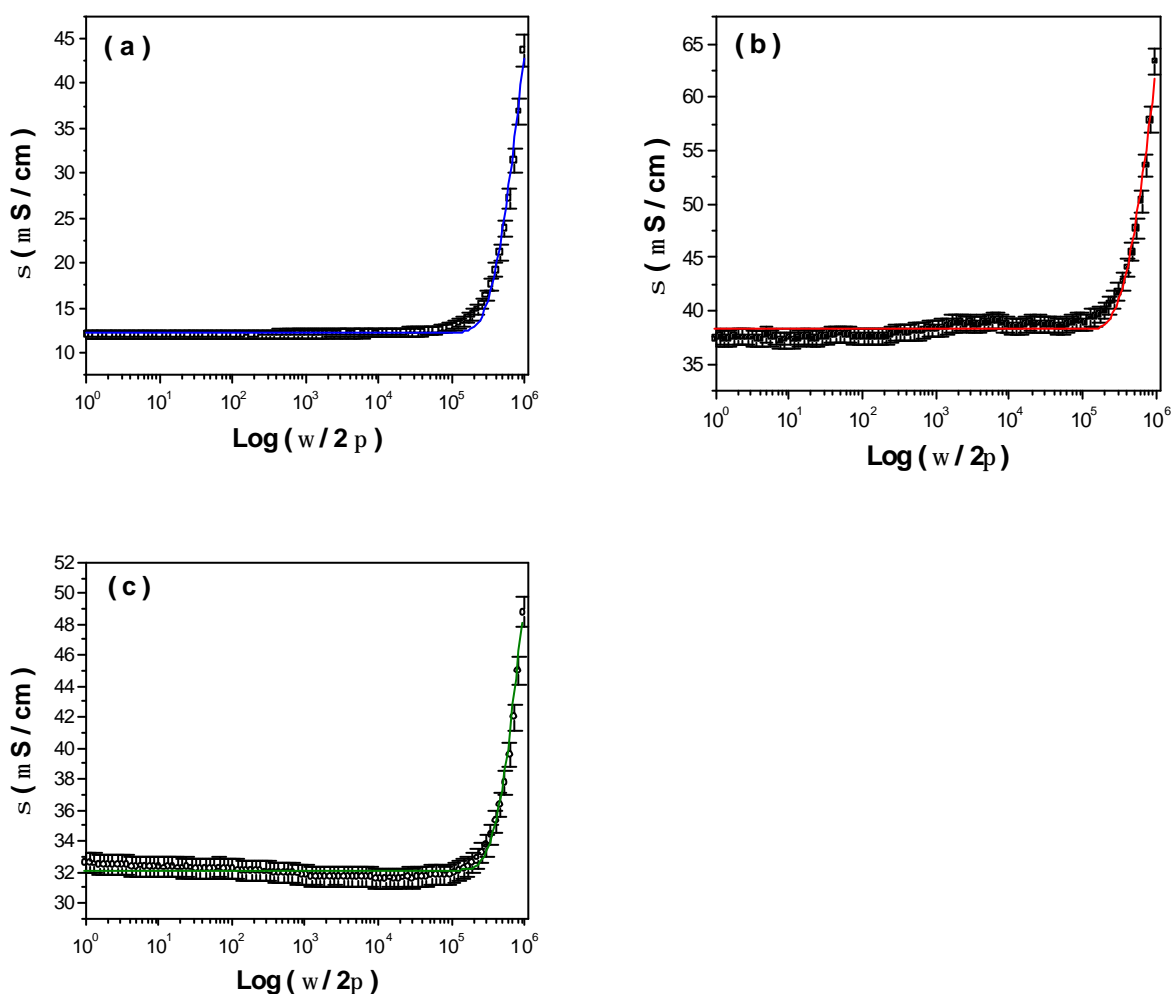


Figura 16 - Condutividade em função da frequência sendo $V_{ac}=0,1V$ e $T=297$ K, a linha sólida indica o ajuste teórico. a) Amostra A, b) Amostra B, c) Amostra C.

Os parâmetros obtidos do ajuste dos dados de condutividade para as Amostras A,B e C nas várias temperaturas em que os experimentos foram realizados são mostrados nas Tabs. 4, 5 e 6, respectivamente.

T (K)	S_{dc} (mS/cm)	S_b ($\times 10^{-4}$ S/cm)	w_s ($\times 10^6$ Rad/s)	Coefficiente de Correlação
9	1,09	2,64	2,03	0,997
40	1,03	2,68	2,15	0,997
100	0,986	2,68	2,65	0,998
180	1,97	2,36	5,04	0,998
240	5,13	1,53	6,47	0,996
250	7,96	1,13	6,79	0,996
260	9,01	1,03	6,66	0,995
270	10,2	1,04	6,91	0,995
280	10,9	1,03	7,04	0,996
300	12,3	0,873	6,60	0,994

Tabela 4 – Parâmetros obtidos do ajuste dos dados de condutividade *versus* frequência para a Amostra A, sendo $V_{ac}=0,1V$.

T (K)	S_{dc} (mS/cm)	S_b ($\times 10^{-4}$ S/cm)	w_s ($\times 10^6$ Rad/s)	Coefficiente de Correlação
9	1,42	1,13	3,37	0,997
40	1,10	1,01	2,45	0,998
100	1,92	1,07	3,07	0,998
180	6,31	1,46	5,63	0,997
240	16,3	1,20	7,35	0,991
250	21,3	0,947	6,79	0,995
260	24,7	0,689	5,65	0,989
270	28,7	0,782	6,59	0,995
280	32,1	0,591	5,21	0,982
297	38,2	0,658	6,28	0,984

Tabela 5 – Parâmetros obtidos do ajuste dos dados de condutividade *versus* frequência para a Amostra B, sendo $V_{ac}=0,1V$.

T (K)	S_{dc} (mS/cm)	S_b ($\times 10^{-4}$ S/cm)	w_s ($\times 10^6$ Rad/s)	Coefficiente de Correlação
9	0,767	1,24	2,25	0,994
40	0,819	1,21	1,97	0,992
100	0,767	1,22	2,24	0,994
180	1,17	1,31	3,15	0,996
240	7,11	1,15	6,72	0,995
250	8,48	0,702	5,05	0,983
260	13,0	0,768	6,35	0,995
270	17,3	0,712	6,91	0,995
280	21,0	0,649	6,85	0,994
297	32,0	0,548	7,54	0,991

Tabela 6 – Parâmetros obtidos do ajuste dos dados de condutividade *versus* frequência para a Amostra C, sendo $V_{ac}=0,1V$.

Analisando os dados apresentados nas Tabs. 4, 5 e 6, nós podemos observar que, da mesma forma que nas curvas $S(E)$ há uma contribuição da condutividade que independe da amplitude do campo elétrico aplicado (Fig. 13). Há também nas curvas $S(w)$ para as 3 amostras estudadas, uma contribuição na condutividade elétrica que independe da frequência, a qual nós chamamos de componente d.c. da condutividade (S_{dc}). Essa componente da condutividade assume valores maiores para temperaturas mais elevadas. Nós interpretamos essa componente como sendo uma componente relacionada aos portadores ativados termicamente através do *gap* de energia aberto na transição de Peierls em $T \cong 240$ K, conforme será discutido na próxima seção.

Os valores de S_{dc} obtidos para as 3 amostras estudadas a partir das curvas de condutividade *versus* frequência em todo o range de temperatura (de 9,2 K a 297 K), são cerca de 1 ordem de grandeza menores que os valores de S_{Ohm} obtidos a partir das curvas de condutividade *versus* campo elétrico. Esse fato pode ser justificado pelo fato da condutividade apresentar uma forte dependência com a história térmica do experimento, conforme ilustrado na Fig. 17 e discutido nas próximas seções.

As frequências de *scaling* (w_s) obtidas para cada uma das amostras nas várias temperaturas, apresentam valores em torno de 1 MHz. Esses valores tem uma interpretação análoga aos valores de campo elétrico de ativação para tunelamento (E_0) da CDW obtidos a partir das curvas $I(V)$, a relação entre esses dois parâmetros (*scaling*) é feita mais adiante.

4.5 HISTERESE TÉRMICA

Medidas realizadas de resistência em função da temperatura mostraram que há uma forte dependência da mesma com a temperatura, mais ainda, além da dependência com a temperatura há uma forte dependência com a história térmica (Fig. 17). As medidas foram realizadas aplicando um sinal a.c. com amplitude de 2V e frequência 1kHz. O experimento para a observação desse comportamento da resistividade em função da temperatura/história térmica foi realizado da seguinte forma: a variação da temperatura foi de $T=297$ K até $T=9,2$ K (Descida) numa taxa de resfriamento de aproximadamente 4,8 K/min, em seguida foi feita a subida numa taxa de 3 K/min até a temperatura ambiente (Rampa).

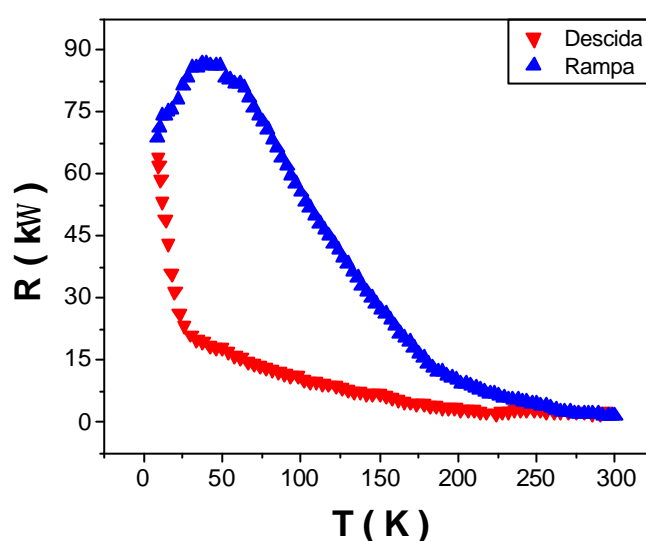


Figura 17 - Curva $R(T)$ para a Amostra A, mostrando a presença de uma histerese térmica.

A Fig. 17 nos mostra a existência de uma histerese térmica, ou seja, na “rampa” a resistência assume valores maiores que aqueles obtidos na descida, além disso, na subida nós podemos observar a presença de um comportamento metálico entre 9,2 e aproximadamente 50 K. Uma outra informação importante que podemos extrair da Fig. 17 é que as duas curvas (descida e rampa) se aproximam gradualmente na “subida” e são praticamente coincidentes em $T \cong 240$ K, que é a temperatura de cristalização parcial do P3MT, conforme já publicado na literatura [9]. Além da medida de resistência versus temperatura para a Amostra A apresentada na Fig 17, outras medidas resistência versus temperatura foram realizadas em amostras preparadas com as mesmas condições de síntese, todas elas apresentaram um comportamento similar. Para a realização de um novo experimento após a variação da temperatura, nós esperamos a amostra relaxar no mínimo durante 2 dias, tempo suficiente para que a mesma reassumisse suas características elétricas originais.

4.6 A RELAÇÃO ENTRE $s(\omega)$ E $I(V)$: SCALING

Baseado no fato de que a teoria para sistemas CDW proposta por J. Bardeen estabelece uma relação de escala entre as curvas $\sigma(\omega)$ e $I(V)$ [22], nós questionamos o fato de S_{dc} e S_{Ohm} não serem coincidentes (vide Figs. 13 e 16). Visando entender a causa dessa inconsistência e confirmar a correspondência entre S_{dc} e S_{Ohm} , nós realizamos novos experimentos apenas a temperatura ambiente ($T=297$ K) com o objetivo de “driblar” a dependência da condutividade das Amostras com a história térmica. Tais experimentos foram realizados para as Amostras A e B da seguinte forma: inicialmente foi feita a varredura em função da frequência ($\sigma(\omega)$) (de 1MHz até 1Hz) aplicando baixíssimos valores de tensão, 10 mV na Amostra A e 20 mV na Amostra B, para em seguida serem levantadas as curvas $I(V)$, Nesse caso, as curvas foram levantadas com tensão a.c. aplicada (frequência 100 Hz), sendo que a partir dessas curvas foram obtidas as correspondentes curvas de condutividade *versus* campo elétrico.

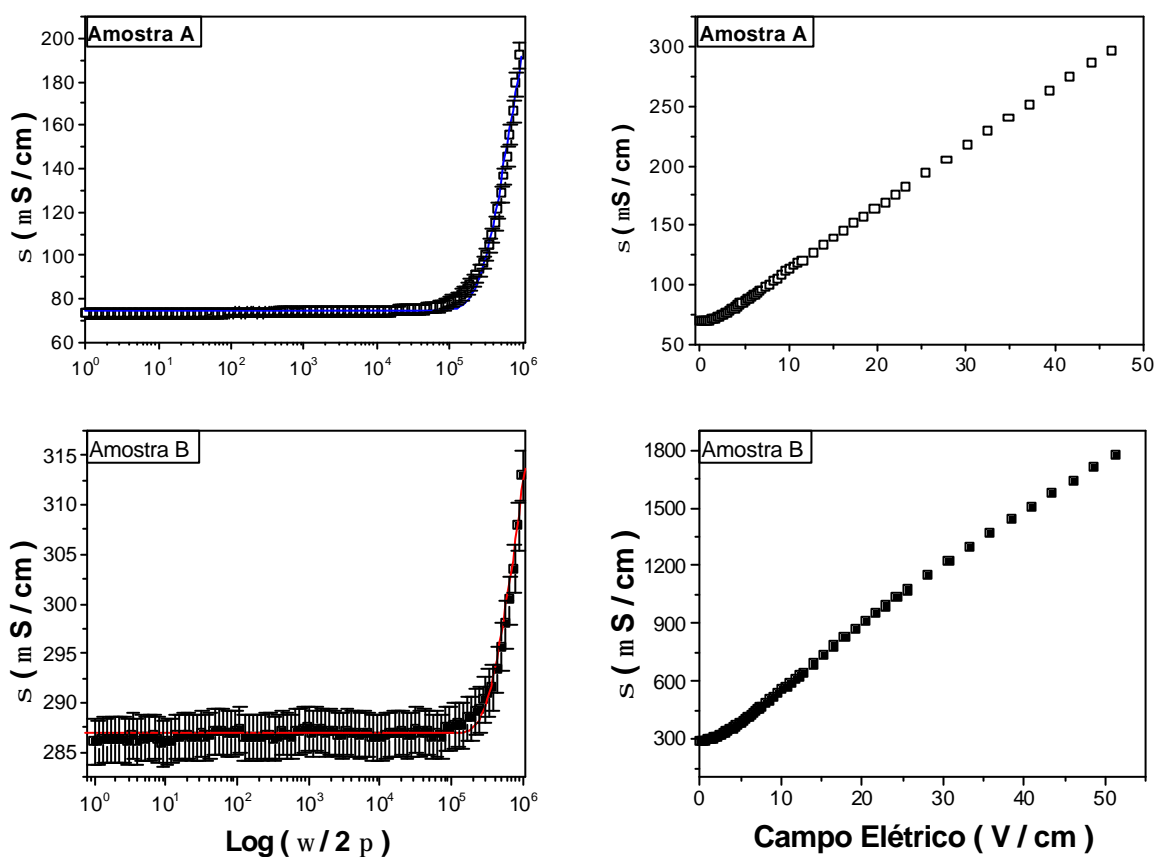


Figura 18 - Curvas de condutividade *versus* frequência e condutividade *versus* campo elétrico aplicado para as Amostras A (acima) e Amostra B (abaixo).

A análise cuidadosa da Fig. 18 nos permite observar que, de fato, s_{DC} (obtido a partir dos dados de $\sigma(\omega)$) e s_{Ohm} (obtido a partir dos dados de $\sigma(E)$) para as Amostras A e B são coincidentes e representam a contribuição da condutividade que independe tanto da frequência como da amplitude do campo elétrico aplicado, ou seja, essa é a componente da condutividade devido aos portadores livres. Os parâmetros obtidos dos ajustes dos dados experimentais das curvas $\sigma(\omega)$ e $I(V)$ (associada à curva $\sigma(E)$ da Fig. 18), os quais foram utilizados para a construção da curva de “*scaling*” (Fig. 19), bem como uma estimativa dos valores de s_{Ohm} são apresentados na Tab. 7.

<i>Amostra</i>	$G_b (w)$ (Ohm^{-1})	$G_b (E)$ (Ohm^{-1})	w_s ($10^6 rad/s$)	E_0 (V/cm)	$s_{DC} (w)$ (S/cm)	$s_{DC} (E)$ (S/cm)
A	$5,31 \times 10^{-5}$	$8,04 \times 10^{-5}$	5,84	39,30	$3,03 \times 10^{-5}$	$2,99 \times 10^{-5}$
B	$6,62 \times 10^{-5}$	$4,77 \times 10^{-3}$	6,25	29,75	$2,87 \times 10^{-4}$	$2,93 \times 10^{-4}$

Tabela 7 - Dados obtidos a partir do ajuste teórico das curvas $s(w)$ e $I(V)$ para as Amostras A e B.

A partir dos dados apresentados na Tab. 7, nós levantamos as curvas de *scaling* (Fig. 19).

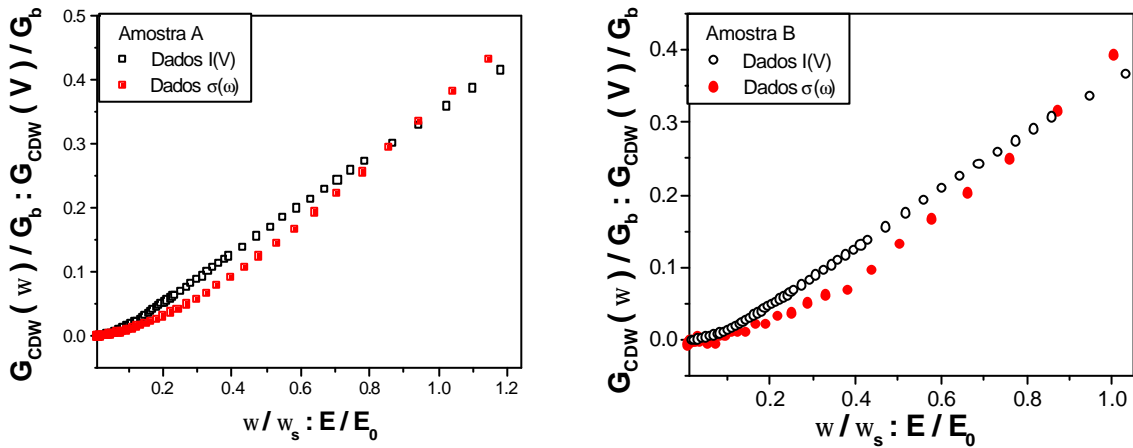


Figura 19 - Curvas de *scaling* da condutância normalizada como função da tensão e condutância normalizada como função da frequência para as Amostras A e B.

A Fig. 19 mostra uma correspondência entre os dados $I(V)$ e $\sigma(\omega)$ (*Scaling*), conforme o esperado segundo a teoria de tunelamento para CDW [22].

4.7 RAZÃO ENTRE A MASSA DE FRÖHLICH E A MASSA DO ELÉTRON NA BANDA (M_F/m)

A razão M_F/m foi calculada de duas formas distintas, ou seja, via parâmetros obtidos do ajuste teórico das curvas $I(V)$ (Eq. 25) e também via parâmetros obtidos do ajuste teórico das curvas $\sigma(\omega)$ (Eq. 27).

Assim, uma vez obtido o campo de ativação para tunelamento Zener a partir das curvas $I(V)$, a razão M_F/m foi calculada da seguinte forma:

$$\frac{M_F}{m} = \frac{E_0 \cdot \pi \cdot v_F \cdot e}{\hbar \cdot \omega_p^2} \quad (28)$$

Onde:

- $v_F = 3 \times 10^7$ cm/s [25];
- $E_0 = 36$ V/cm (considerando T ambiente);
- $v_p = 1$ GHz, valor estimado a partir de trabalho já publicado na literatura em Amostra com características similares às estudadas nesse trabalho [5].

Substituindo os valores anteriores na Eq. 28 nós temos $M_F/m \approx 10^5$.

A outra forma de calcular a razão M_F/m é a partir da expressão:

$$\frac{M_F}{m} = \left(\frac{\omega_p}{\omega_s} \right)^2 \quad (29)$$

Onde:

- $\omega_s = 6,5$ MHz (obtido do ajuste teórico dos dados de $\sigma(\omega)$ em T ambiente);
- $\omega_p = 2\pi v_p$.

Substituindo os valores anteriores na Eq. 29, nós encontramos novamente $M_F/m \approx 10^5$.

Os altíssimos valores de M_F / m ($\sim 10^5$), obtidos de duas formas distintas, caracterizam uma forte interação elétron-fonon [25].

4.8 GAP DE ENERGIA ABAIXO DA TEMPERATURA DE CRISTALIZAÇÃO DO POLÍMERO

Em trabalho já publicado na literatura sobre o P3MT [7], foi mostrado através de medidas de condutividade na faixa de gigahertz via experimentos de ESR (*Electron Spin Resonance*) e também através de experimentos de DSC (*Differential Scanning Calorimetry*) que, em torno de 240 K, ocorre uma transição Metal-Isolante e como consequência disso uma fração do P3MT se cristaliza. Tomando como referência os resultados publicados nesse trabalho, dos valores de σ_{dc} obtidos do ajuste dos dados experimentais das curvas de $\sigma(\omega)$ realizadas em diversas temperaturas (Tabs. 4, 5 e 6), foi possível estimar (Fig. 20) o valor do *gap* de energia para partícula livre existente acima da temperatura de cristalização do polímero ($T \approx 240$ K) para as 4 Amostras aqui estudadas. Para isso foi utilizada a bem conhecida expressão para a condutividade d.c (termicamente ativada), a qual é expressa por :

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\Delta}{k_B \cdot T}\right) \quad (30)$$

Onde :

- Δ é o *gap* de energia;
- k_B é a constante de Boltzmann ($\sim 1,38 \times 10^{-23}$ J.K⁻¹).

Para o ajuste dos dados experimentais, nós transformamos a Eq. 30 em :

$$\ln(\sigma_{dc}) = \ln(\sigma_0) + \left(-\frac{\Delta}{k_B}\right) \cdot \frac{1}{T} \quad (31)$$

As curvas σ_{dc} em função da temperatura para cada uma das Amostras estudadas são mostradas à seguir (Fig. 20).

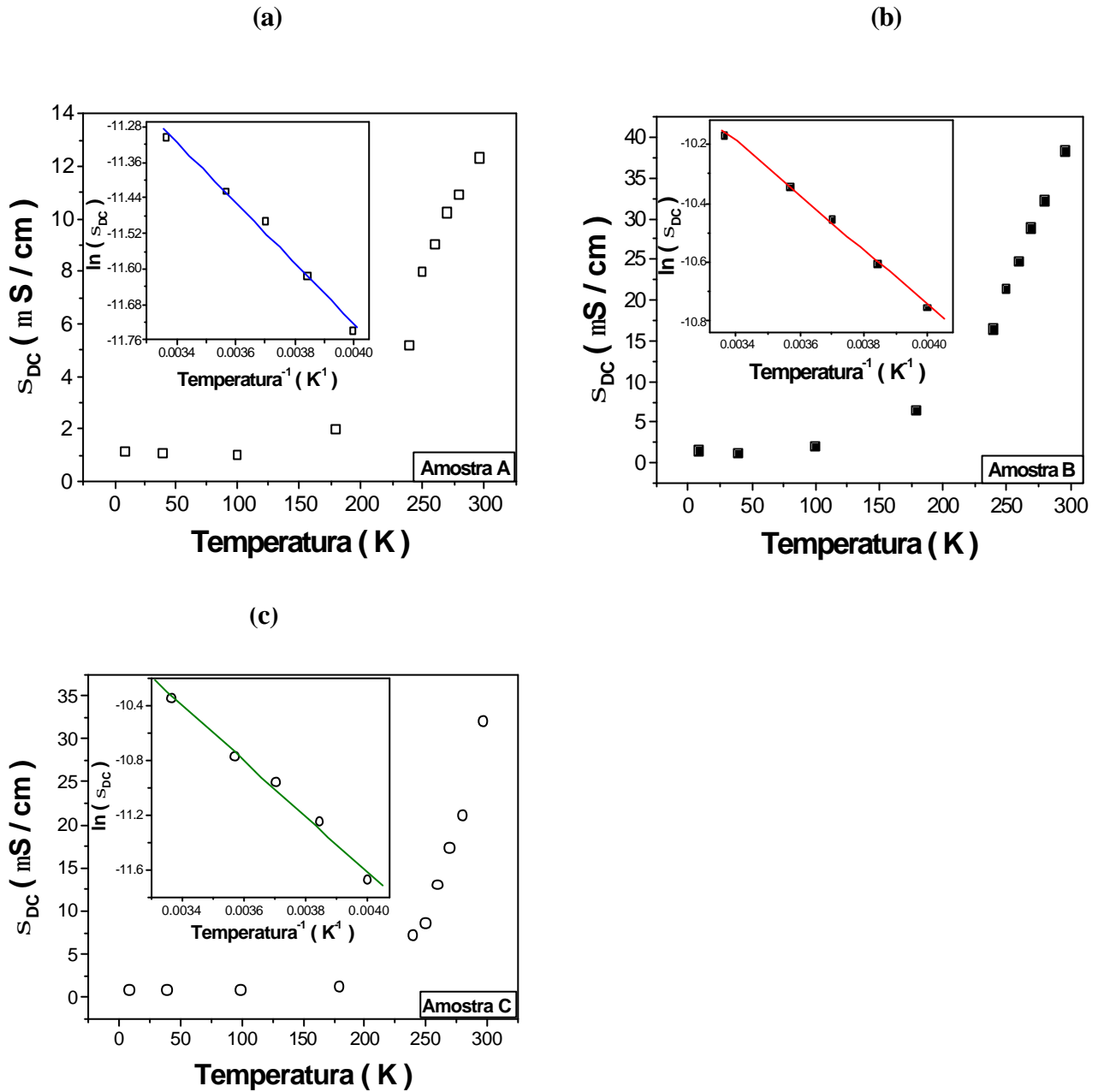


Figura 20 - Condutividade d.c. obtida do ajuste dos dados da condutividade a.c. utilizando a Eq. 26 para a) Amostra A, b) Amostra B e c) Amostra C. *Inset:* Determinação do *gap* para partícula simples obtido acima de $T=240$ K segundo a Eq. 31.

Os valores de *gap* obtidos para cada uma das Amostras estão sintetizados na Tab. 8.

<i>Amostra</i>	<i>GAP acima de 240 K</i> (<i>eV</i>)	<i>Potencial de Redução</i> (<i>V</i>) “ <i>Dopagem</i> ”
A	$0,059 \pm 0.004$	-
B	$0,080 \pm 0.002$	-
C	$0,15 \pm 0.01$	0,35

Tabela 8 - Valores de *gap* obtidos a partir do ajuste de energia obtidos a partir do ajuste dos dados de condutividade d.c. acima de T=240 K utilizando a Eq. 30.

Analisando os valores de *gap* de energia (Tab. 8) obtidos para cada uma das amostras acima da temperatura de cristalização parcial do polímero, nós podemos perceber um valor ligeiramente maior para a Amostra C (amostra parcialmente reduzida) quando comparado com os valores obtidos para as amostras A e B. Essa diferença de valores é justificada pelo fato de que o *gap* tende a se fechar à medida que o polímero vai sendo dopado, chegando no caso de polímeros fortemente dopados a um comportamento metálico [12].

Do conjunto de resultados obtidos, nós caracterizamos duas transições de Peierls (parciais) nas amostras estudadas: uma delas acima da temperatura ambiente, a qual sustenta o comportamento CDW das amostras de P3MT já a temperatura ambiente e uma outra em $T \approx 240$ K, a qual é caracterizada pelos valores de *gap* apresentados na Tab. 8.

4.9 CONSTANTE DIELÉTRICA

Dos mesmos experimentos em que foram obtidos as curvas de condutividade em função da frequência em varias temperaturas, foram obtidas também as curvas de constante dielétrica em função da frequência, visto que o Impedâncimetro Solartron fornece como resultado da medida a parte real (resistência) e a parte imaginária (reatância capacitiva) da impedância.

A Fig. 21 mostra a parte real da constante dielétrica em função da frequência para as amostras A, B e C na temperatura de $T=297$ K.

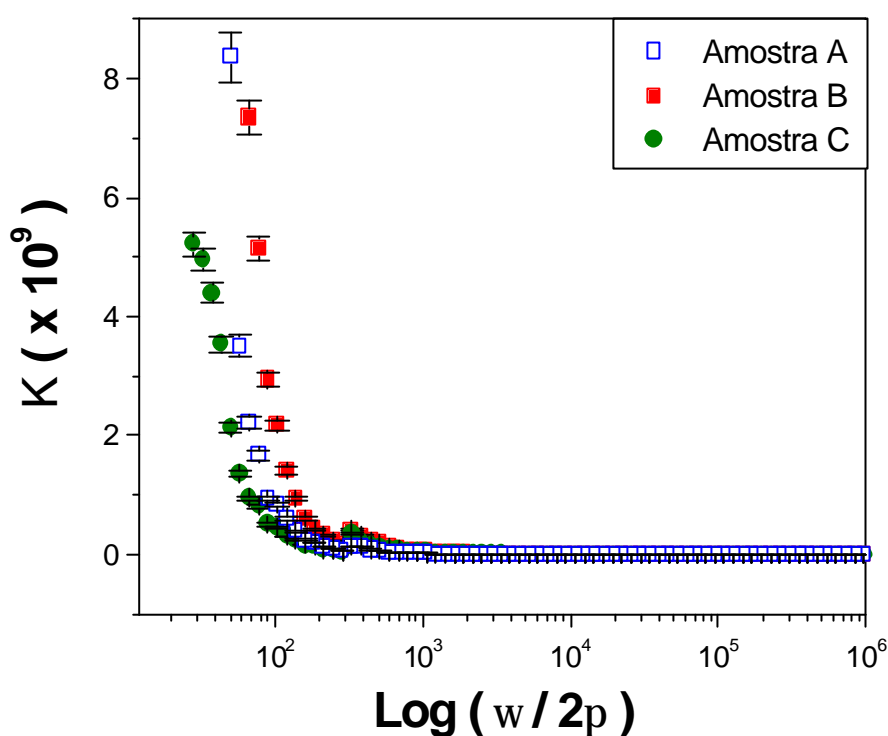


Figura 21 - Constante dielétrica *versus* frequência para as Amostras A, B e C em $T=297$ K.

Analisando a Fig 21 nós vemos que os valores de constante dielétrica em baixas frequências (entre 100 Hz e 1kHz) são da ordem de 10^8 para as 3 amostras estudadas. Esses altos valores de constante dielétrica são uma espécie de assinatura dos sistemas CDW [25].

No próximo capítulo são apresentadas as conclusões e perspectivas de futuros estudos relacionadas a esse trabalho.

Capítulo 5

5 CONCLUSÕES

Os resultados experimentais obtidos em pastilhas prensadas P3MT mostram condução elétrica não linear para baixos valores de campo elétrico, sugerindo comportamento *charge density wave* (CDW) em amostras de P3MT desde $T=9,2$ K até a temperatura ambiente ($T\sim 297$ K). Nós consideramos duas transições CDW parciais, uma delas em $T=240$ K e a outra acima de T ambiente.

Tanto as curvas $I(V)$ como as curvas $\sigma(\omega)$ levantadas no intervalo compreendido entre $T=9,2$ e 297 K mostram que há uma contribuição *ohmica* na condutividade, a qual independe da frequência e amplitude do campo elétrico aplicado, acompanhada de uma contribuição devido ao condensado CDW.

A comparação dos valores de condutividade entre as 3 amostras estudadas nesse trabalho, mostrou que as amostras oxidadas (amostras A e B) são mais condutoras que a amostra parcialmente reduzida (Amostra C) em toda a faixa de temperatura em que os

experimentos foram realizados, justamente conforme o esperado, uma vez que a condutividade é diretamente proporcional ao nível de dopagem. A influência do nível de dopagem na condutividade elétrica fica bastante clara quando analisamos os valores de σ_{DC} obtidos a partir do ajuste dos dados de condutividade *versus* frequência, sendo tais valores relativamente maiores para a Amostra B em relação à Amostra C. O estudo da dependência da condutividade com a temperatura e história térmica, nos permitiu concluir que os valores de σ_{DC} (obtidos do ajuste teórico das curvas $\sigma(\omega)$) e σ_{Ohm} (estimados a partir das curvas de $\sigma(E)$) são coincidentes e representam a contribuição da condutividade devido à partícula livre.

Dos valores de *gap* de energia para partícula simples obtidos a partir dos valores de σ_{DC} acima da temperatura de cristalização parcial do polímero (≈ 240 K), nós constatamos que o *gap* de energia da Amostra C (0,15 eV) é consideravelmente maior quando comparado com os valores obtidos para as amostras A e B (0,059 e 0,080 eV, respectivamente), justamente conforme o esperado, tendo em vista que o processo de dopagem vai “fechando” o *gap*, conforme discutido no Cap. 2 (Fundamentação Teórica).

Os diversos parâmetros obtidos a partir do ajuste dos dados experimentais para as 3 amostras estudadas, dentre eles: campo elétrico de *threshold* (E_T), campo elétrico de ativação para tunelamento Zener (E_0), razão entre a massa de Fröhlich e a massa do elétron na banda ($M_F/m \approx 10^5$), bem como a correspondência (*scaling*) entre as curvas $I(V)$ e $\sigma(\omega)$, estão em razoável acordo com os valores previstos pela teoria de Bardeen para sistemas CDW. Além disso, os altíssimos valores de constante dielétrica em baixas frequências, bem como os baixos valores de campo elétrico (~ 2 V/cm) para os quais nós observamos condutividade não linear, sustentam a proposta de comportamento coletivo.

Finalizando, fica lançado como um próximo desafio a busca de aplicações tecnológicas para as referidas amostras, sendo a proposta de síntese de uma junção CDW um primeiro passo nessa direção.

Além da proposta de síntese de uma junção CDW, outros estudos interessantes podem ser realizados: a variação da pressão de pastilhamento, espessura da amostra, mudança do dopante (LiCF_3SO_3 , trifluormetanosulfonato de lítio) que podem induzir a mudança da temperatura de Peierls [51-52]. O estudo de comportamento CDW em outros polímeros conjugados são temas de pesquisas que podem resultar em observações inéditas na literatura, a exemplo das obtidas nesse trabalho.

TRABALHOS REALIZADOS ATÉ O MOMENTO (ARTIGOS EM REVISTAS INDEXADAS)

- SOUZA, V. M.; WALMSLEY, L.; CORREA, A. A.; PEREIRA, E. C.; GOBBI, A. L. Evidence of room temperature charge-density wave behavior and glass like-states in pressed pellets of lightly doped poly (3-methylthiophene). **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, Philadelphia, v. 374, p. 119-124, 2002;
- SOUZA, V. M.; WALMSLEY, L.; CORREA, A. A.; PEREIRA, E. C. Field-dependent conductivity at low electric fields in pressed pellets of doped poly (3-methylthiophene): Evidence of charge-density wave depinning. (Trabalho extraído dessa dissertação de mestrado, aceito para publicação na revista **Solid State Communications** / 2002);
- NASCIMENTO, O. R.; OLIVEIRA, A. J. A.; CORREA, A. A.; BULHÕES, L. O. S.; PEREIRA, E. C.; SOUZA, V. M.; WALMSLEY, L. Magnetic Behavior of Poly(3-methylthiophene): Metamagnetism and Room Temperature Weak Ferromagnetism. (Trabalho submetido para publicação na revista **Physical Review B** / 2002).

Capítulo 6

6 REFERÊNCIAS

[1] - MAULE, A. J. P. **Preparação e caracterização de poli(3n-butiltiofeno) condutivo**. 1993. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química e Física Molecular, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1993.

[2] - CHIANG, C. K.; FINCHER, C. R. Jr.; PARK, Y. W.; HEEGER, A. J.; SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E. J.; GAU, S. C.; MACDIARMID, A. G. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. **Physical Review Letters**, College PK, v. 39, n. 17, p. 1098-1101, Oct. 1977.

[3] – HEEGER, A. J. Nobel Lecture: Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials. **Reviews of Modern Physics**, College PK, v. 73, p. 681-700, July 2001.

[4] – SHIRAKAWA, H. Nobel Lecture: The discovery of polyacetylene film-the dawning of an era of conducting polymers. **Reviews of Modern Physics**, College PK, v. 73, p. 713-718, July 2001.

[5] – PAWLICKA, A.; PEREIRA, E. C.; FARIA, R. M.; BULHÕES, L. O. S.; NASCIMENTO, O. R.; WALMSLEY, L. Non Ohmic Gigahertz Conductivity in Pressed Pellets of ClO_4^- Doped Poly(3-Methylthiophene). **Solid State Communications**, Great Britain, v. 91, n. 12, p. 953-956, 1994.

[6] - PEREIRA, E. C.; BULHÕES, L. O. S.; PAWLICKA, A.; NASCIMENTO, O. R.; FARIA, R. M.; WALMSLEY, L. Thermal-history-dependent transition in pressed pellets of ClO_4^- doped poly(3-methylthiophene). **Physical Review B**, College PK, v. 50, n. 6, p. 3648-3651, Aug. 1994.

[7] - PAWLICKA, A.; PEREIRA, E. C.; NASCIMENTO, O. R.; BULHÕES, L. O. S.; WALMSLEY, L. Metal-insulator transitions in pressed pellets of BF_4^- doped poly(3-methylthiophene). **Phase Transitions**, Philadelphia, v. 62, n. 3, p. 157-165, 1997.

[8] – SOUZA, V. M.; WALMSLEY, L.; CORREA, A. A.; PEREIRA, E. C.; GOBBI, A. L. Evidence of room temperature charge-density wave behavior and glass like-states in pressed pellets of lightly doped poly (3-methylthiophene). **Molecular Crystals and Liquid Crystals**, Philadelphia, v. 374, p. 119-124, 2002.

[9] – NASCIMENTO, O. R.; CORREA, A. A.; BULHÕES, L. O. S.; PEREIRA, E. C.; PAWLICKA, A.; WALMSLEY, L. Kinetics of crystallization in conducting polymers observed from electron spin resonance. **Journal of Chemical Physics**, Woodbury, v. 109, n. 19, p. 8729-8730, Nov. 1998.

[10] – VISSCHER, M. I.; BAUER, G. E. W. Mesoscopic charge-density wave junctions. **Physical Review B**, College PK, v. 54, n. 4, p. 2798-2805, July 1996.

[11] – HEEGER, A. J.; KIVELSON, S.; SCHRIEFFER, J. R.; SU, W. P. Solitons in conducting polymers. **Reviews of Modern Physics**, College PK, v. 60, p. 781-850, July 1988.

[12] - ROTH, S.; BLEIER, B. Solitons in polyacetylene. **Advances in Physics**, London, v. 36, n. 4, p. 385-462, 1987.

[13] – SKOTHEIM, A. T. **Handbook of Conducting Polymers**. New York Marcel Dekker, 1986. 2V.

[14] – SCHLOVSKII, B. I.; EFROS, A. L., **Electronic Properties of Doped Semiconductors**. New York: Springer, 1984.

[15] - PEREIRA, E. C.; CORREA, A.A.; BULHÕES, L. O. S.; ALEIXO, P. C.; NÓBREGA, J. A.; Oliveira A. J. A.; ORTIZ W. A.; WALMSLEY L. Polaronic ferromagnetism in conducting polymers. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, Amsterdam, v. 226, p. 2023-2030, May 2001.

[16] – BARDEEN J. Theory of Non-Ohmic Conduction from Charge-Density Waves in NbSe₃. **Physical Review Letters**, College PK, v. 42, n. 22, p. 1498-1500, May 1979.

[17] – BARDEEN J. Tunneling Theory of Charge-Density Wave Depinning. **Physical Review Letters**, College PK, v. 45, n. 24, p. 1978-1980, Dec. 1980.

[18] – BARDEEN J. Tunneling Theory of ac-induced dc conductivity for charge density waves in NbSe₃. **Physical Review B**, College PK, v. 25, n. 4, p. 2979-2982, Feb. 1982.

[19] – BARDEEN J. Macroscopic Quantum Tunneling in Quasi One-Dimensional Metals. II. Theory. **Physical Review Letters**, College PK, v. 55, n. 9, p. 1010-1013, Aug. 1985.

[20] – BARDEEN J. Depinning of Charge-Density Waves by Quantum Tunneling. **Physica 143 B**, Amsterdam, p. 14-18, Nov. 1986.

[21] – BARDEEN J. Basis for Tunneling Theory of Charge-Density Wave Depinning. **Zeitschrift Fur Physik B**, New York, v. 67, n. 4, p. 427-433, 1987.

[22] – BARDEEN J. Classical versus quantum models of charge-density-wave depinning in quasi-one-dimensional metals. **Physical Review B**, College PK, v. 39, n. 6, p. 3528-3532, Feb. 1989.

[23] – KAGOSHIMA, S.; NAGASAWA, H.; SAMBONGI, T. **One-dimensional conductors**. Berlin: Springer, 1982. (Springer Series in Solid State Science, 72).

[24] – MONCEAU, P. **Electronic Properties of Inorganic Quasi-One-Dimensional Compounds**. Holland: D. Reidel Publishing, Holland, 1985. 2V.

[25] - GRÜNER, G. The dynamics of charge-density waves. **Reviews of Modern Physics**, v. 60, n. 4, p. 1129-1180, 1988.

[26] – KITTEL, C., **Introduction to Solid State Physics**, 5nd ed., John Wiley & Sons, 1978.

[27] – THORNE, R. E. Charge-Density-Wave Conductors. **Physics Today**, p. 42-47, May 1996.

[28] – CAVA, R. J.; FLEMING, R. M.; LITTLEWOOD, P.; RIETMAN, E. A.; SCNEEMEYER, L. F.; DUNN, R. G. Dielectric response of charge-density wave in $K_{0.3}MoO_3$. **Physical Review B**, College PK, v. 30, n. 6, p. 3228-3239, Sep. 1984.

[29] – ASHCROFT, N. W.; MERNIN, N. D. **Solid State Physics**. Saunders College Publishing, 1976.

[30] – GABOVICH, A. M.; VOITENKO A. I. Superconductors with charge- and spin-density waves: theory and experiment (Review). **Low Temperature Physics**, Melville, v. 26, n. 305, p. 305-330, May 2000.

[31] – ADELMAN, T. L.; ZAITSEV-ZOTOV, S. V.; THORNE, R. E. Field-Effect Modulation of Charge-Density-Wave Transport in $NbSe_3$ and TaS_3 . **Physical Review Letters**, College PK, v. 74, n. 26, p. 5264-5267, June 1995.

[32] – VISSCHER, M. I.; REJAEI, B.; TANAKA, Y.; BAUER, G. E. W. Transport through Mesoscopic Charge Density Wave Junctions. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 86, p. 2217-2218, Feb. 1997.

[33] – MONCEAU, P.; ONG, N. P., PORTIS, A. M.; MEERSCHAUT, A.; ROUXEL, J. Electric Field Breakdown of Charge-Density-Wave –Induced Anomalies in NbSe₃. **Physical Review Letters**, College PK, v. 37, n. 10, p. 602-605, Sept. 1976.

[34] – LEE, K.; MENON, R.; HEEGER, A. J.; KIM, K. H.; KIM, Y. H.; SCHWARTZ, A.; DRESSEL, M.; GRÜNER, G. Density-wave charge dynamics in conducting polypyrrole. **Physical Review B**, College PK, v. 61, n. 3, p. 1635-1638, Jan. 2000.

[35] – PEIERLS, R. E., **Quantum Theory of Solids**, Clarendon: Oxford University Press, 1955.

[36] – KRESIN, V. Z.; WOLF, S. A. **Fundamentals of Superconductivity**. New York: Plenum Press, 1992.

[37] – KIVELSON, S. A.; EMERY, V. J. Strategies for finding superconductivity in conducting polymers. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 65, p. 249-254, 1994.

[38] - CAVA, R. J.; FLEMING, R. M.; RIETMAN, E. A.; DUNN, R. G.; SCNEEMEYER, L. F. Thermally Stimulated Depolarization of the Charge-Density Wave in K_{0.3}MoO₃. **Physical Review Letters**, College PK, v. 53, n. 17, p. 1677-1680, Oct. 1984.

[39] – BARDEEN J. Universal Threshold Polarization for Depinning of Charge-Density Waves: Applications to Blue Bronze. **Physical Review Letters**, College PK, v. 62, n. 25, p. 2985-2988, June 1989.

[40] – FLEMING, R. M.; GRIMES, C. C. Sliding-Mode Conductivity in NbSe₃: Observation of a threshold electric-field and conduction noise. **Physical Review Letters**, College PK, v. 42, n. 21, p. 1423-1426, May 1979.

- [41] – BARDEEN, J.; COOPER, L. N.; SCHRIEFFER, J. R. Theory of Superconductivity. **Physical Review**, College PK, v. 108, n. 5, p. 1175-1204, Dec. 1957.
- [42] – FUKUYAMA, H.; LEE, P. A. Dynamics of Charge-Density Wave 1 – Impurity Pinning in a Single Chain. **Physical Review B**, College PK, v. 17, n. 2, p. 535-541, Jan. 1978.
- [43] - LEE, P. A.; RICE, T. M. Electric Field Depinning of Charge Density Waves. **Physical Review B**, College PK, v. 19, n. 8, p. 3970-3980, Apr. 1979.
- [44] – TUCKER, J. R. Dynamics of Sliding Charge Density Waves. **Physica B & C**, Amsterdam, v. 143, p. 19-23, Nov. 1986.
- [45] – MAITI, A.; MILLER, J. H. Jr. Theory of charge-density-wave tunneling. **Physical Review B**, College PK, v. 43, n. 15, p. 12205-12215, May. 1991.
- [46] – KAISER, A. B. Systematic Conductivity Behavior in Conducting Polymers: Effects of Heterogeneous Disorder. **Advanced Materials**, Berlin, v. 13, n. 12-13, p. 927-941, July 2001.
- [47] – BIANCHI, R. F.; FERREIRA, G. F. L.; LEPIENSKI, C. M.; FARIA, R. M. Alternating electrical conductivity of polyaniline. **Journal of Chemical Physics**, Woodbury, v. 110, n. 9, p. 4602-4607, Mar. 1999.
- [48] – NOGUEIRA, J. S.; MATTOSO, L. H. C.; LEPIENSKI, C. M.; FARIA, R. M. AC Conduction of Poly (O-Methoxyaniline). **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 69, p. 259-260, Mar. 1995.
- [49] – XUE-MEI, W.; DIAN-LIN, Z.; YUHENG, Z. Current response to dc and combined ac-dc fields in thin $\text{Rb}_{0.30}\text{MoO}_3$. **Physical Review B**, College PK, v. 45, n. 23, p. 13250-13256, June 1992.

[50] – MANTEL, O. C.; CHALIN, F.; DEKKER, C.; VAN DER ZANT, H. S. J.; LATYSHEV, Y. I.; PANNETIER, B.; MONCEAU, P. Charge-Density-Wave Current Conversion in Submicron NbSe₃ Wires. **Physical Review Letters**, College PK, v. 84, n. 3, p. 538-541, Jan. 2000.

[51] – DUMAS, J.; SCHLENKER, C. Charge Density Wave Properties of Molybdenum Bronzes. **International Journal of Modern Physics B**, Singapore, v. 7, n. 23-24, p. 4045-4108, 1993.

[52] – RÖTGER, A.; BEILLE, J.; LAURANT, J. M.; SCHLENKER, C. Pressure Dependence of the Peierls Transition in the Quasi Two-Dimensional Purple Bronze KMo₆O₁₇. **Solid State Communications**, Great Britain, v. 87, n. 10, 913-916, 1993.

Capítulo 7

7 APÊNDICE

7.1 ERROS EXPERIMENTAIS

A seguir serão apresentados os erros contidos nos dados experimentais apresentados.

7.1.1 ESPESSURA DAS AMOSTRAS

Erro na medida da espessura das Amostras (d): $\Delta d = \pm 0.001\text{mm}$ (Relógio Comparador Mitutoyo IDC- 112B, 0.001mm, 0–12 mm).

7.1.2 ÁREA DAS AMOSTRAS

$$A = \frac{\pi \cdot D^4}{4}$$

$$\Delta A = \pm p \cdot D^3 \cdot \Delta D \quad (D = 4 \text{ mm})$$

$$\Delta D = \pm 0.05 \text{ mm (Paquímetro Mitutoyo BB043487).}$$

$$\underline{\Delta A \cong 10^{-11} \text{ m}^2}$$

7.1.3 RESISTÊNCIA E REATÂNCIA CAPACITIVA

Erro na medida de resistência e reatância capacitiva no Impedâncímetro: 2% (Manual do Impedâncímetro Solartron 1260).

7.1.4 CONDUTIVIDADE

$$\sigma = \frac{d}{R \cdot A}$$

$$\Delta \sigma = \pm \left[\left(\frac{\partial \sigma}{\partial d} \right)_{A,R} \cdot \Delta d + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial A} \right)_{d,R} \cdot \Delta A + \left(\frac{\partial \sigma}{\partial R} \right)_{A,d} \cdot \Delta R \right]$$

$$\Delta \sigma = \pm \left(\frac{d}{R \cdot A} \right) \cdot \left(\frac{\Delta d}{d} - \frac{\Delta A}{A} - \frac{\Delta R}{R} \right)$$

$$\underline{\Delta \sigma < 2\% .}$$

7.1.5 CONSTANTE DIELECTRICA

$$K = \frac{d \cdot \epsilon_0}{2 \cdot \pi \cdot f \cdot A}$$

$$\Delta K = \pm \left[\left(\frac{\partial K}{\partial d} \right)_{f, \chi, A} \cdot \Delta d + \left(\frac{\partial K}{\partial f} \right)_{d, \chi, A} \cdot \Delta f + \left(\frac{\partial K}{\partial \chi} \right)_{f, d, A} \cdot \Delta \chi + \left(\frac{\partial K}{\partial A} \right)_{f, \chi, d} \cdot \Delta A \right]$$

$$\Delta K = \pm \frac{d}{2 \cdot \pi \cdot f \cdot \chi \cdot A} \left[\frac{\Delta d}{d} - \frac{\Delta \chi}{\chi} - \frac{\Delta A}{A} - \frac{\Delta f}{f} \right]$$

$$\underline{\Delta K < 4\%}$$