

“Modelo Estatístico de Rede de Resistores para o Estudo de Processos de Condução em Nanocompósitos Poliméricos”

LILIAN SOARES CARDOSO

***Orientadora:** Prof^a. Dra. Darcy Hiroe Fujii Kanda
Co-orientador: Prof. Dr. Haroldo Naoyuki Nagashima*

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia -
UNESP – Campus de Ilha Solteira, para obtenção do
título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada

“Modelo Estatístico de Rede de Resistores para o Estudo de Processos de Condução em Nanocompósitos Poliméricos”

LILIAN SOARES CARDOSO

***Orientadora:** Prof^a. Dra. Darcy Hiroe Fujii Kanda
Co-orientador: Prof. Dr. Haroldo Naoyuki Nagashima*

Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia -
UNESP – Campus de Ilha Solteira, para obtenção do
título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada

Ilha Solteira – SP
fevereiro/2012

FICHA CATALOGRÁFICA

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

- | | |
|-------|---|
| C268m | <p>Cardoso, Lilian Soares.</p> <p>Modelo estatístico de rede de resistores para o estudo de processos de condução em nanocompósitos poliméricos / Lilian Soares Cardoso. -- Ilha Solteira : [s.n.], 2012.
111 f. : il.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira. Área de conhecimento: Física da Matéria Condensada, 2012</p> <p>Orientadora: Darcy Hiroe Fujii Kanda
Co-orientador: Haroldo Naoyuki Nagashima
Inclui bibliografia</p> <p>1. Modelo estatístico. 2. Condutividade alternada. 3. Processos de condução.
4. Nanocompósitos poliméricos.</p> |
|-------|---|



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE ILHA SOLTEIRA
FACULDADE DE ENGENHARIA DE ILHA SOLTEIRA

CERTIFICADO DE APROVAÇÃO

TÍTULO: Modelo Estatístico de Rede de Resistores para o Estudo de Processos de Condução em Nanocompósitos Poliméricos

AUTORA: LILIAN SOARES CARDOSO

ORIENTADORA: Profa. Dra. DARCY HIROE FUJII KANDA

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. HAROLDO NAOYUKI NAGASHIMA

Aprovada como parte das exigências para obtenção do Título de Mestre em Ciência dos Materiais,
Área: FÍSICA DA MATERIA CONDENSADA, pela Comissão Examinadora:

Prof. Dr. HAROLDO NAOYUKI NAGASHIMA

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. FERNANDO ROGERIO DE PAULA

Departamento de Física e Química / Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira

Prof. Dr. ROBERTO MENDONÇA FARIA

Departamento de Física e Ciência dos Materiais / Instituto de Física de São Carlos

Data da realização: 13 de fevereiro de 2012.

Dedico este trabalho aos meus pais, Dionisio Soares Cardoso e Esmilde Aparecida Correa Cardoso, a minha avó, Velina Moi Cardoso e ao meu irmão Caio Soares Cardoso.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer aos meus pais, Dionisio Soares Cardoso e Esmailde Aparecida Correa Cardoso, pelo amor incondicional, apoio, compreensão, amizade e dedicação durante todos os anos de minha vida. Obrigada pelas palavras de sabedoria e de conforto que me ajudaram a superar cada etapa desta jornada. Não existem palavras suficientes para expressar a minha gratidão, admiração e amor por vocês.

Agradeço também a minha querida avó, Velina Moi Cardoso, por estar sempre presente em cada etapa da minha vida e por sempre me acolher com muito carinho e amor nos momentos mais difíceis.

Ao meu irmão, Caio Soares Cardoso, por me ensinar que o bom humor e a alegria de viver são elementos fundamentais na nossa vida e que são essenciais para melhorar e motivar a vida das pessoas que estão próximas de nós. Obrigada pelos momentos de risos e de alegrias.

A minha orientadora prof. Dra. Darcy Hiroe Fujii Kanda e ao meu Co-orientador Prof. Dr. Haroldo Naoyuki Nagashima, pela oportunidade de trabalhar com vocês, pela amizade, pelas valiosas discussões e pelo apoio durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao prof. Dr. Rodrigo Fernando Bianchi da UFOP, pelo trabalho em parceria.

Aos meus amigos Cícero Rafael Cena da Silva, João Carlos do Amaral Júnior, Leyla Kheirkhahgavari, Mário Pinto Carneiro Júnior, Michael Jones da Silva, Rafael Luiz Heleno Freire e Ricardo Hidalgo Santim, pelo carinho, amizade e apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores do DFQ, por contribuírem na minha formação acadêmica. Em especial aos professores Fernando Rogério de Paula e Victor Solano Reynoso, pelas contribuições no exame de qualificação.

Ao prof. Dr. Roberto Mendonça Faria, por ter aceitado o convite para compor a banca examinadora.

Aos técnicos e funcionários do DFQ, pelos serviços prestados.

Ao Instituto Nacional de Eletrônica Orgânica (INEO) pelo suporte financeiro e a CAPES pela bolsa concedida.

RESUMO

Neste trabalho, estudamos os processos de condução envolvidos na condutividade elétrica de nanocompósitos de polianilina com óxido de índio e estanho (PANI/ITO) e de poliuretano com negro de fumo (PU/NF), a partir da aplicação de um modelo estatístico de rede de resistores e da análise da condutividade dc próximo ao limiar de percolação. O modelo estatístico foi desenvolvido em linguagem Fortran 90 para gerar a estrutura morfológica desses nanocompósitos e calcular a condutividade elétrica alternada pela aplicação de uma técnica de matriz de transferência. O modelo levou em consideração a estrutura desordenada da PANI não dopada, a formação de segmentos moles e duros no PU e a distribuição aleatória de nanopartículas e agregados de ITO e NF em suas respectivas matrizes. A impedância entre dois sítios vizinhos da matriz polimérica, tanto para PANI quanto para PU, foi calculada pelo modelo de Dyre, enquanto que a impedância entre dois sítios vizinhos que compõem a fase condutora de ambos nanocompósitos foi calculada pelo modelo de Drude. Foram realizadas medidas de espectroscopia de impedância e de condutividade dc para ambos os compósitos, com diferentes concentrações da fase condutora. Os objetivos foram analisar os processos de condução, determinar o limiar de percolação e os expoentes críticos da condutividade.

De acordo com os resultados das simulações e dos resultados experimentais, o processo de condução entre dois sítios da matriz polimérica obedece ao modelo de distribuição aleatória de barreiras de energia livre de Dyre (RFEB), ao passo que a condução nos domínios condutores é descrita pelo modelo de Drude. A análise das medidas de condutividade dc realizadas abaixo do limiar de percolação de ambos os compósitos indica que o processo de condução ocorre via *hopping*, entre sítios da matriz polimérica. Na região de percolação, tanto o *hopping* quanto o tunelamento podem contribuir para o processo de condução. No entanto, para amostras com concentrações da fase condutora acima do limiar de percolação, a percolação geométrica é o mecanismo de condução predominante.

Palavras-chave: Modelo estatístico, condutividade alternada, processos de condução e nanocompósitos poliméricos.

ABSTRACT

In this paper, we study the conducting processes involved in electrical conductivity of polyaniline/indium tin oxide nanocomposites (PANI/ITO) and polyurethane/carbon black nanocomposites (PU/CB), from the application of a statistical model of network resistors and the analysis of the dc conductivity near the percolation threshold. The statistical model was developed in Fortran 90 to generate the morphological structure of these nanocomposites and calculate the alternating electrical conductivity by applying a transfer matrix technique. The model took into account the disordered structure of undoped PANI, the formation of soft and hard segments in PU and random distribution of nanoparticles and aggregates of ITO and NF in their respective matrix. The impedance between two neighboring sites of the polymeric matrix, for both PANI and PU, was calculated by the model of Dyre, while the impedance between two neighboring sites from conductive phase was calculated by the Drude model. Were measured impedance spectroscopy and dc conductivity for both composites, with different concentrations of the phase conductor. The objectives were to analyze the processes of conduction, determine the percolation threshold and critical exponents of conductivity. According to the simulations and experimental results, the conduction process, between two sites of the polymeric matrix, is in agreement with random free energy barriers model proposed by Dyre (RFEB), while the conduction in the conductive phase is described by the Drude model. The analysis of the dc conductivity measurements obtained below the percolation threshold on both the composites indicates that the process of conduction occurs via hopping between sites of the polymeric matrix. In the region of percolation, both the hopping and tunneling can contribute to the conduction process. However, for samples with concentrations above the statistical percolation threshold, the geometric percolation is the dominant conduction mechanism.

Keywords: statistical model, alternating conductivity, conduction processes and polymer nanocomposites.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação da fórmula estrutural da polianilina não dopada.....	19
Figura 2: Representação da célula unitária de ITO ^[26]	21
Figura 3: Reação de polimerização poliuretano ^[30]	22
Figura 4: Representação da estrutura dos poliuretanos, caracterizada pela presença de segmentos duros (segmentos ordenados representados pelos retângulos) e moles (segmentos desordenados representada pelos novelos).	22
Figura 5: Representação das estruturas dos nódulos e agregados que constituem o negro de fumo ^[32]	23
Figura 6: (a) Estrutura básica de diodos poliméricos emissores de luz (PLEDs) e (b) PLEDs camadas múltiplas.	25
Figura 7: Etapas básicas do fenômeno de eletroluminescência em PLEDs: Φ_A corresponde a função trabalho do ânodo, Φ_C a função trabalho do cátodo, Φ_{HOMO} função trabalho do orbital molecular HOMO, Φ_{LUMO} função trabalho do orbital molecular LUMO, Δ_h barreira energética para a injeção de buracos e Δ_e barreira energética para a injeção de elétrons ^[42]	26
Figura 8: Fonte de tensão alternada aplicada em um capacitor de placas paralelas de capacitância C_0 , área A e distância de separação d	29
Figura 9: Fonte de tensão alternada aplicada em um capacitor preenchido com um material dielétrico de espessura d . A capacitância é C e a área de cada uma das placas é igual a A	29
Figura 10: Fonte de tensão alternada aplicada em um capacitor C_0 em paralelo com um resistor de resistência R	31
Figura 11: Diagrama de fasores de um circuito RC em paralelo. I é o fasor correspondente à corrente total máxima que flui no circuito, I_R corresponde à corrente máxima que passa pelo capacitor e I_C corresponde à corrente máxima que passa pelo capacitor.	33

Figura 12: (a) Configuração típica de uma percolação por sítios. Os sítios ocupados são representados por círculos pretos sólidos. Os sítios primeiros vizinhos ocupados pertencem ao mesmo agrupamento. (b) Configuração típica de uma percolação por ligação ^[52]..... 35

Figura 13: Representação do comportamento da condutividade elétrica real em função da concentração da fase condutora (1) abaixo do limiar de percolação, (2) no limiar de percolação e (3) acima do limiar de percolação. 37

Figura 14: (a) Representação esquemática do comportamento da condutividade elétrica de materiais desordenados para diferentes temperaturas e (b) comportamento da condutividade elétrica caracterizado por uma condutividade constante σ_0 no regime de baixa frequência, seguido por um comportamento dependente da frequência $\sigma(\omega)$ 40

Figura 15: Representação do diagrama de bandas de energia para sólidos desordenados, caracterizado por uma distribuição de estados localizados no espaço e na energia. A energia é representada por E e E' na direção vertical, enquanto a posição R e R' na direção horizontal. 1 (saltos entre vizinhos mais próximos) e 2 (saltos de alcance variável) 41

Figura 16: Representação da distribuição de barreiras de energia livre e aleatória proposta por Dyre, onde $E_{\text{máx}}$ e $E_{\text{mín}}$ representam o maior e o menor valor de energia das barreiras, respectivamente. 43

Figura 17: Ilustração do comportamento típico da componente real da condutividade complexa para sólidos desordenados, caracterizado por um patamar (Primeiro) independente da frequência do campo elétrico, seguindo por um comportamento dependente da frequência (Segundo). 45

Figura 18: Representação da rede de resistores aleatórios de Abrahams e Miller, onde $Z_{m'm}$ representa a resistência entre os sítios m' e m ^[74]. 46

Figura 19: Representação de caminho de corrente ou cadeia de resistores de acordo com o modelo de rede de resistores aleatórios de Abrahams e Miller ^[74]..... 47

Figura 20: Representação de uma tira semi-infinita que apresenta N linhas, L colunas e $N+1$ sítios. A primeira e a última linha, caracterizadas pela linha espessa, correspondem aos eletrodos. São aplicadas voltagens U_i nos sítios i da coluna L por meio de fontes externas ^[12]. 49

Figura 21: Representação de uma tira semi-infinita quando é acrescentada uma nova coluna L+1. São aplicadas voltagens U_i nos sítios i da coluna L+1 por meio de conexões dos sítios com fontes externas ^[12]	50
Figura 22: (a) Representação da matriz A_L , caracterizada por uma tira semi-infinita com N linhas e L colunas. (b) Representação da matriz B_{L+1} , caracterizada por uma tira semi-infinita com o acréscimo de resistores horizontais h_i . São aplicadas voltagens externas U'_i nos sítios i da coluna L+1 ^[12]	51
Figura 23: Representação da matriz B_{L+1} , caracterizada pela adição de resistores horizontais h_i . (b) Representação da matriz A_{L+1} , caracterizada pela adição de resistores verticais v_i à matriz B_{L+1} ^[12]	52
Figura 24: (a) Representação de uma tira bidimensional, caracterizada como matriz A M x M (sendo que M corresponde ao número de sítios); α e β são sítios. (b) Matriz A modificada pela adição de um resistor R horizontal. É aplicada uma voltagem unitária no eletrodo superior e uma voltagem zero no eletrodo inferior ^[13]	55
Figura 25: (a) Matriz A', caracterizada pela adição de um resistor horizontal no sítio α . (b) Matriz A'' com a adição de um resistor vertical R' entre os sítios α e β ^[13]	57
Figura 26: Esquema ilustrativo das etapas realizadas para a obtenção de filmes finos de compósitos de PANI/ITO.	61
Figura 27: Etapas para a obtenção dos nanocompósitos de PU/NF ^[78]	66
Figura 28: Ilustração que representa a construção dos eletrodos na célula quadrada. ...	69
Figura 29: Representação da etapa de reserva da região cristalina para nanocompósitos que apresentam uma matriz polimérica com estrutura semicristalina. Os círculos em cinza representam os sítios reservados para a construção da região cristalina.	70
Figura 30: Representação (a) da construção da estrutura das nanopartículas com diferentes raios e (b) da formação de agregados de nanopartículas.	71
Figura 31: (a) Representação de uma célula em uma etapa intermediária, com reserva para as regiões cristalinas (cinza) e com nanopartículas e agregados (azul). (b) Representação da estrutura do compósito constituído por partículas condutoras dispersas em uma matriz semicristalina (vermelho).	72

Figura 32: Representação da formação de uma rede bidimensional a partir da justaposição de n células LxL.	74
Figura 33: Imagens topográficas de EFM dos filmes finos da (a) PANI _{0,99} /ITO _{0,01} e (b) PANI _{0,952} /ITO _{0,048}	76
Figura 34: Imagens topográficas de EFM dos filmes finos da (a) PANI _{0,91} /ITO _{0,09} e (b) PANI _{0,80} /ITO _{0,20}	76
Figura 35: Imagens topográficas de AFM dos filmes finos da (a) PANI _{0,99} /ITO _{0,01} e (b) PANI _{0,952} /ITO _{0,048}	77
Figura 36: Imagens topográficas de AFM dos filmes finos da (a) PANI _{0,91} /ITO _{0,09} e (b) PANI _{0,80} /ITO _{0,20}	77
Figura 37: Resultados experimentais da componente real (a) e imaginária (b) da condutividade elétrica alternada para as amostras PANI _{0,99} /ITO _{0,01} , PANI _{0,952} /ITO _{0,048} , PANI _{0,91} /ITO _{0,09} , PANI _{0,87} /ITO _{0,13} , PANI _{0,80} /ITO _{0,20} , PANI _{0,67} /ITO _{0,33}	78
Figura 38: Resultados experimentais da componente real (a) e imaginária (b) da condutividade elétrica alternada para as amostras PU _{0,99} /NF _{0,01} , PU _{0,97} /NF _{0,03} , PU _{0,95} /NF _{0,05} , PU _{0,92} /NF _{0,08}	79
Figura 39: Medidas da condutividade dc em função da porcentagem em peso da fase condutora para os nanocompósitos de (a) PANI/ITO e (b) PU/NF.	80
Figura 40: Gráficos da condutividade dc do PANI/ITO em função de (a) (p - p _c) e de (b) (p _c - p), acima e abaixo do limiar de percolação, respectivamente.	81
Figura 41: Gráficos da condutividade dc do PU/NF em função de (p - p _c) e de (p _c - p), acima e abaixo do limiar de percolação, respectivamente.	82
Figura 42: Aumento da probabilidade de tunelamento do elétron devido à deformação da barreira produzida por um campo elétrico.	83
Figura 43: Simulação de uma célula bidimensional de 50x50 sítios que representa a estrutura de nanocompósitos de PANI _{0,952} /ITO _{0,048}	84
Figura 44: Simulação de uma célula bidimensional de 50x50 sítios que representa a estrutura de nanocompósitos de PANI _{0,87} /ITO _{0,13}	85

Figura 45: Simulação de uma célula bidimensional de 50x50 sítios que representa a estrutura de nanocompósitos de $\text{PANI}_{0,67}/\text{ITO}_{0,33}$	85
Figura 46: Simulação de uma célula bidimensional de 50x50 sítios que representa a estrutura de nanocompósitos de $\text{PU}_{0,99}/\text{NF}_{0,01}$	86
Figura 47: Simulação de uma célula bidimensional de 50x50 sítios que representa a estrutura de nanocompósitos de $\text{PU}_{0,97}/\text{NF}_{0,03}$	86
Figura 48: Simulação de uma célula bidimensional de 50x50 sítios que representa a estrutura de nanocompósitos de $\text{PU}_{0,92}/\text{NF}_{0,08}$	87
Figura 49: Gráfico do ajuste teórico-experimental da condutividade complexa em função da frequência campo elétrico para a amostra de $\text{PANI}_{0,99}/\text{ITO}_{0,01}$	89
Figura 50: Gráfico do ajuste teórico-experimental da condutividade complexa em função da frequência do campo elétrico para a amostra de $\text{PANI}_{0,952}/\text{ITO}_{0,048}$	89
Figura 51: Gráfico do ajuste teórico-experimental da condutividade complexa em função da frequência do campo elétrico para a amostra de $\text{PANI}_{0,91}/\text{ITO}_{0,09}$	90
Figura 52: Gráfico do ajuste teórico-experimental da condutividade complexa em função da frequência do campo elétrico para a amostra de $\text{PANI}_{0,87}/\text{ITO}_{0,13}$	90
Figura 53: Gráfico do ajuste teórico-experimental da condutividade complexa em função da frequência do campo elétrico para a amostra de $\text{PANI}_{0,80}/\text{ITO}_{0,20}$	91
Figura 54: Gráfico do ajuste teórico-experimental da condutividade complexa em função da frequência do campo elétrico para a amostra de $\text{PANI}_{0,67}/\text{ITO}_{0,33}$	91
Figura 55: Gráfico do ajuste teórico-experimental da condutividade complexa em função da frequência do campo elétrico para a amostra de $\text{PU}_{0,99}/\text{NF}_{0,01}$	92
Figura 56: Gráfico do ajuste teórico-experimental da condutividade complexa em função da frequência do campo elétrico para a amostra de $\text{PU}_{0,97}/\text{NF}_{0,03}$	92
Figura 57: Gráfico do ajuste teórico-experimental da condutividade complexa em função da frequência do campo elétrico para a amostra de $\text{PU}_{0,95}/\text{NF}_{0,05}$	93

Figura 58: Gráfico do ajuste teórico-experimental da condutividade complexa em função da frequência do campo elétrico para a amostra de PU _{0,92} /NF _{0,08}	93
Figura 59: Comportamento da permissividade dielétrica em função da frequência do campo elétrico para PANI/ITO e PU/NF.	96
Figura 60: Comportamento da frequência mínima de saltos em função da concentração de ITO para os nanocompósitos de PANI/ITO.	98
Figura 61: Comportamento da frequência mínima de saltos em função da concentração de negro de fumo para os nanocompósitos de PU/NF.	98
Figura 62: (a) Representação do início da formação de caminhos de condução por partículas condutoras, antes do limiar de percolação. Os segmentos em vermelho representam as regiões da matriz onde o campo elétrico é intenso. (b) Os segmentos em preto representam as trilhas de partículas condutoras e os capacitores representam as regiões de interface onde o campo elétrico é mais intenso.	99

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Valores dos limiares de percolação por sítio e por percolação para diferentes estruturas de rede ^[52]	36
Tabela 2: Valores dos parâmetros obtidos a partir dos ajustes teórico-experimentais da condutividade complexa para as amostras PANI _x /ITO _y	94
Tabela 3: Valores dos parâmetros obtidos a partir dos ajustes teórico-experimentais da condutividade complexa para as amostras PU _x /NF _y	94

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1	Polianilina	19
2.2	Óxido de índio e estanho	20
2.3	Poliuretano	22
2.4	Negro de fumo	23
2.5	Sistemas híbridos: nanocompósitos	23
2.6	Aplicação de nanocompósitos: diodos poliméricos emissores de luz (PLEDs)	24
2.7	Condutividade complexa e a técnica de espectroscopia de impedância	28
2.7.1	Condutividade complexa.....	28
2.7.2	Impedância complexa.....	32
2.8	Teoria da Percolação.....	34
2.8.1	Teoria da Percolação aplicada a compósitos poliméricos	36
2.9	Propriedades elétricas de materiais desordenados	38
2.9.1	O mecanismo <i>Hopping e Variable-range-hopping</i> (VRH).....	40
2.9.2	Modelo de Barreira Livre Aleatória - <i>The Random Free-Energy Barrier Model</i> (RFEB)	43
2.10	Estudo da condução <i>hopping</i> : Rede de Resistores	46
2.11	Modelo de Drude.....	47
2.12	Técnica Matriz de Transferência.....	48
2.12.1	Técnica Matriz de Transferência (Geometria 1) ^[12]	49
2.12.2	Matriz de Transferência (Geometria 2) ^[13]	55
2.12.2.1	Efeitos do acréscimo de um resistor horizontal à matriz A:.....	55
2.12.2.2	Efeitos do acréscimo de um resistor vertical à matriz A':.....	57

3	MATERIAIS E MÉTODOS	60
3.1	Procedimentos experimentais relativos ao nanocompósito de PANI/ITO	60
3.1.1	Obtenção das amostras de PANI/ITO realizada pelo LAPPEM	60
3.1.1.1	Síntese da PANI	61
3.1.2	Análise morfológica	63
3.1.3	Síntese das amostras de PANI/ITO realizada no Grupo de Polímeros/DFQ	64
3.2	Procedimentos experimentais relativos ao nanocompósito de PU/NF	65
3.2.1	Obtenção das amostras de PU/NF	66
3.2.2	Medidas elétricas	67
3.3	Metodologia do desenvolvimento do modelo estatístico de rede de resistores	67
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	75
4.1	Análise morfológica do nanocompósito de PANI/ITO	75
4.2	Medidas elétricas dos nanocompósitos de PANI/ITO e PU/NF	78
4.2.1	Condutividade AC	78
4.2.2	Condutividade DC	79
4.3	Simulação da estrutura dos nanocompósitos	83
4.4	Simulação da condutividade complexa dos nanocompósitos	87
5	CONCLUSÃO	101
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103

1 INTRODUÇÃO

Os polímeros representam uma ampla classe de materiais que está abundantemente presente em nosso cotidiano e que se popularizou devido a sua facilidade de processamento, leveza, resistência e baixo custo.

Inicialmente, os polímeros foram amplamente utilizados pelas indústrias elétricas como isolantes devido a sua propriedade não condutora, apresentando uma condutividade da ordem de 10^{-14} a 10^{-17} S/cm, sendo muito inferior quando comparada com os metais (10 a 10^6 S/cm). Porém, em 1976 no laboratório de Hideki Shirakawa do Instituto de Tecnologia de Tóquio, a descoberta acidental do polímero poliacetileno com uma propriedade condutora próxima a dos metais, deu origem a uma nova classe de polímeros denominada de polímeros condutores ou metais sintéticos ^[1]. Esta descoberta fascinou e despertou o interesse da comunidade científica para esta nova classe de materiais devido à possibilidade de união em um mesmo material de boas propriedades elétricas (característica dos metais) e mecânicas (característica dos polímeros), que favoreceu o surgimento de aplicações tecnológicas como músculos artificiais ^[2], células solares ^[3] e dispositivos eletrocromicos ^[4].

No entanto, a exigência do mercado tecnológico cada vez maior para o desenvolvimento de materiais que apresentem novas propriedades ou propriedades melhores que os materiais convencionais (metais, polímeros e cerâmicas) fez com que surgissem outras classes de materiais, tais como as dos compósitos e nanocompósitos poliméricos ^[5]. Neste sentido, os nanocompósitos poliméricos, constituídos por uma matriz polimérica e partículas com dimensões nanométricas uniformemente dispersas, tem se apresentado com uma classe promissora por apresentar características diferentes às apresentadas por suas fases constituintes ^[6]. A incorporação de nanopartículas semicondutoras em matrizes poliméricas promove mudanças relevantes nas características elétricas e morfológicas e na função trabalho destes nanocompósitos ^[7, 8]. O uso de nanocompósitos como camada ativa em sensores de gases tem sido ressaltado, em relação aos constituídos apenas por camadas de óxidos metálicos, pela melhora de suas propriedades de velocidade de resposta, sensibilidade e mobilidade ^[9,10], enquanto que aplicação dos mesmos como ânodos em diodos poliméricos

emissores de luz (PLEDs) tem sido realizada com o objetivo de melhorar a eficiência luminosa e o tempo de vida destes dispositivos ^[6].

Neste contexto, o estudo de nanocompósitos, tais como Polianilina/óxido de índio e estanho (PANI/ITO) e poliuretano/negro de fumo (PU/NF), tem sido destacado devido a sua possibilidade de aplicação em camadas transportadoras de buracos em PLEDs ^[6] e camadas ativas de sensores de gases ^[11].

No entanto, mesmo com o crescente desenvolvimento tecnológico e com a ampla concentração de estudos envolvendo as propriedades elétricas destes dispositivos, pouco se sabe sobre os fenômenos relacionados aos mecanismos de condução, que é dificultado devido à estrutura desordenada destes materiais poliméricos e ao transporte de carga nas regiões de interfaces presentes no volume do material das diferentes camadas que constituem os PLEDs.

Neste trabalho desenvolvemos um modelo estatístico de rede de resistores que simula a estrutura morfológica de nanocompósitos de PANI/ITO e PU/NF e calcula a condutividade complexa de ambos por uma técnica matriz de transferência ^[12,13]. O modelo leva em consideração a estrutura desordenada da matriz de PANI não dopada, a presença de segmentos moles e duros na matriz de PU no nanocompósito de PU/NF e a distribuição aleatória de domínios de nanopartículas e agregados de ITO e negro de fumo em suas respectivas matrizes hospedeiras. A impedância entre sítios vizinhos da matriz polimérica (tanto de PANI quanto do PU) foram calculadas pelo modelo de Dyre modificado ^[14,15], enquanto as impedâncias entre sítios vizinhos das nanopartículas e agregados foram calculadas pelo modelo de Drude ^[16].

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada uma revisão bibliográfica a respeito dos materiais que constituem os nanocompósitos analisados neste trabalho, assim como, uma definição para nanocompósitos e sua aplicação em PLEDs. Também são apresentadas nesta seção as idéias básicas de espectroscopia de impedância utilizada na análise de medidas elétricas, da teoria da percolação, dos modelos teóricos de condução elétrica em sólidos desordenados e em materiais condutores e semicondutores.

2.1 Polianilina

A polianilina (PANI) pertence à classe dos polímeros intrinsecamente condutores e é um material amplamente utilizado pela indústria tecnológica em dispositivos eletrônicos devido ao baixo custo do monômero (anilina), à facilidade de síntese e de dopagem (protonação) e devido a sua estabilidade química à temperatura ambiente ^[17]. A fórmula estrutural da PANI não dopada é constituída por uma fração Y de unidades, constituídas por grupos aminas (reduzidas) e por uma fração $(1-Y)$ de unidades, constituídas por grupos iminas (oxidadas) como está ilustrado na Figura 1.

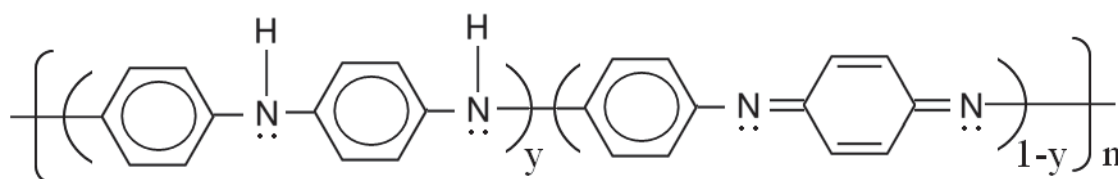


Figura 1: Representação da fórmula estrutural da polianilina não dopada.

Assim, a PANI pode ser classificada segundo os diferentes graus de oxidação/redução, os quais os mais conhecidos são: (i) base leucoesmeraldina: caracterizada pelo estado totalmente reduzido, ou seja, quando $y = 1$; (ii) base pernigranilina: caracterizada pelo estado totalmente oxidado, ou seja, quando $y = 0$ e (iii) base esmeraldina: caracterizada pelo mesmo número de grupos oxidados e reduzidos, isto é, $y = 0,5$ correspondente à forma mais estável dentre as destacadas anteriormente ^[18].

Além disso, cada um dos estados de oxidação/redução destacados acima, pode ser transformado da forma de base (isolante) para forma de sal (condutora) por meio da protonação, parcial ou total, dos nitrogênios imina ^[17]. Este processo de protonação, caracterizado pela não alteração do número de elétrons na cadeia polimérica, é conhecido como dopagem. A protonação da PANI na forma base de esmeraldina é feita, geralmente, em solução aquosa de ácido clorídrico (HCl) e leva à formação do sal de esmeraldina, sendo que este estado de oxidação corresponde a forma na qual a PANI dopada tem um aumento da condutividade em cerca de 10 ordens de grandeza ^[19].

Com relação à morfologia, durante muitos anos a PANI foi caracterizada como um material amorfo ^[20], no entanto estudos posteriores de difração de raios-X detectaram variações no grau de cristalinidade para as amostras sintetizadas de diferentes maneiras (com a utilização de diferentes solventes e agentes oxidantes) e em distintos níveis de protonação ^[21]. Estipula-se que a formação destes domínios cristalinos esteja relacionada ao processo de protonação da PANI, que geralmente ocorre de forma não homogênea originando a segregação de regiões metálicas (cadeias protonadas e condutoras) e não-metálicas ^[22]. Assim, é possível se obter amostras de PANI com diferentes graus de cristalinidade por meio da aplicação de diferentes métodos de síntese e condições de dopagem (incluindo a natureza do dopante e o grau de dopagem) ^[17].

2.2 Óxido de índio e estanho

Filmes de ITO (óxido de índio e estanho) têm sido aplicados em dispositivos optoeletrônicos, tais como dispositivos emissores de luz poliméricos (PLEDs), em sensores de gases e em células solares ^[23], pois são filmes que apresentam uma combinação única de suas propriedades elétricas e ópticas ^[24]. Estes filmes apresentam uma transmitância óptica elevada, na faixa de 90% para comprimentos de onda entre 550 a 800 nm (espectro de luz visível), e uma condutividade elétrica de cerca de $5 \times 10^3 \text{ S/cm}$ ^[25].

Filmes de óxido de índio não dopados apresentam estrutura cúbica do tipo *bixbyte*, que é constituída por uma sub-rede cúbica de corpo centrado de átomos de índio, sendo que três quartos dos interstícios desta sub-rede são ocupados por átomos de oxigênio ^[26]. Estes filmes puros apresentam um comportamento isolante com um *gap* de energia característico de 3,5 eV na forma estequiométrica In_2O_3 ^[26].

No entanto, o óxido de índio é geralmente encontrado no estado reduzido, caracterizado pela ausência de átomos de oxigênio nos interstícios da rede e pelo consequente aumento da condutividade elétrica do material em relação ao óxido de índio puro, sendo que a fórmula representativa de tal composto corresponde a $\text{In}_2\text{O}_{3-x}$, onde x representa a ausência de átomos de oxigênio ^[27]. Além disso, o óxido de índio também pode ser dopado com impurezas doadoras como o estanho, o que acarreta na substituição aleatória de átomos de In^{3+} por átomos de Sn^{4+} de forma que é constituído um estado doador próximo a banda de condução e a condutividade do material também é aumentada ^[25]. Na Figura 2 está ilustrada a estrutura cúbica do ITO, na qual é possível observar que átomos de estanho ocupam posições que anteriormente eram ocupadas por átomos de índio.

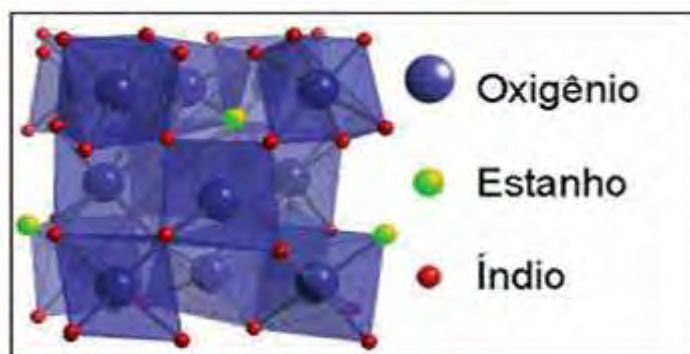


Figura 2: Representação da célula unitária de ITO ^[26].

Assim, a geração de elétrons em filmes de óxido de índio pode ser realizada por meio de dois mecanismos diferentes: a redução e a dopagem com impurezas doadoras, sendo que quando a concentração de lacunas de oxigênio e de impurezas doadoras é alta, as bandas de impurezas se sobrepõem a banda de condução de tal forma a produzir a degenerescência do semiconductor ^[25]. Entretanto, apesar destes filmes de ITO apresentarem alta densidade de elétrons livres por causa dos processos de redução e de dopagem, sua condutividade elétrica é comprometida pela baixa mobilidade elétrica devido a alta concentração de defeitos estruturais (vacâncias, átomos intersticiais e contornos de grão) que atuam como centros espalhadores e armadilhas ^[28].

Filmes de ITO têm sido amplamente aplicados em dispositivos optoeletrônicos, tais como dispositivos emissores de luz poliméricos (PLEDs), em sensores de gases e células solares ^[29].

2.3 Poliuretano

O poliuretano foi obtido pela primeira vez pela equipe do professor Otto Bayer, em 1937, por meio da reação de polimerização do poliol com dois ou mais isocianatos (diisocianato)^[30], conforme apresentado na Figura 3.

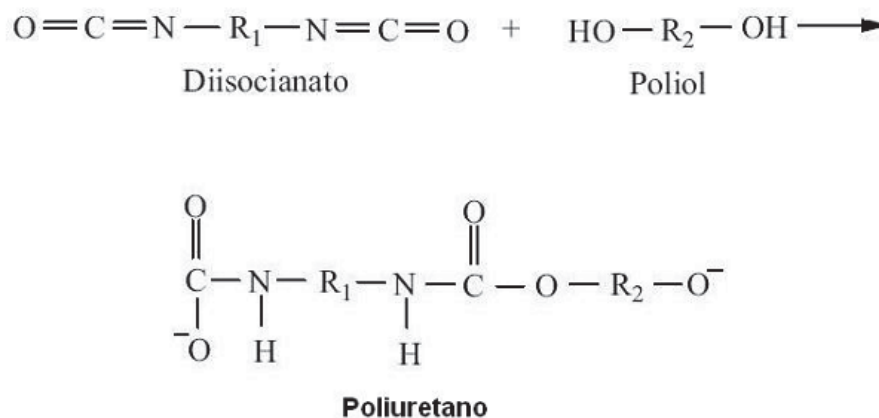


Figura 3: Reação de polimerização poliuretano ^[30].

A estrutura dos poliuretanos pode variar desde uma forma rígida e reticulada até uma estrutura elastomérica de cadeia linear e flexível. Na Figura 4 mostra-se a representação da estrutura dos poliuretanos. Os segmentos flexíveis são caracterizados por apresentar uma forma enovelada, enquanto os segmentos duros apresentam uma estrutura altamente ordenada ^[30].

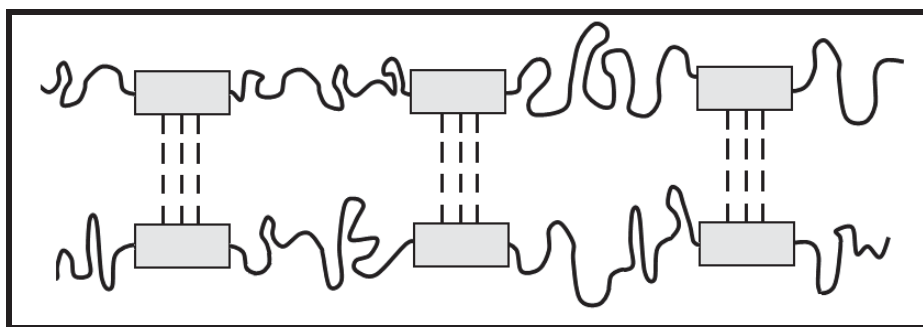


Figura 4: Representação da estrutura dos poliuretanos, caracterizada pela presença de segmentos duros (segmentos ordenados representados pelos retângulos) e moles (segmentos desordenados representada pelos novelos).

Este material é amplamente aplicado no setor industrial de plásticos por apresentar como características principais a resistência à abrasão, ao desgaste e ao impacto ^[30,31].

2.4 Negro de fumo

O negro de fumo (NF) apresenta uma estrutura constituída por agregados de pequenas partículas, denominadas de partículas primárias ou nódulos ^[32], como ilustrado na Figura 5. Estas partículas primárias são constituídas por pilhas de grafite, apresentam diâmetro médio de 10-500 nm e uma grande área superficial ^[32].

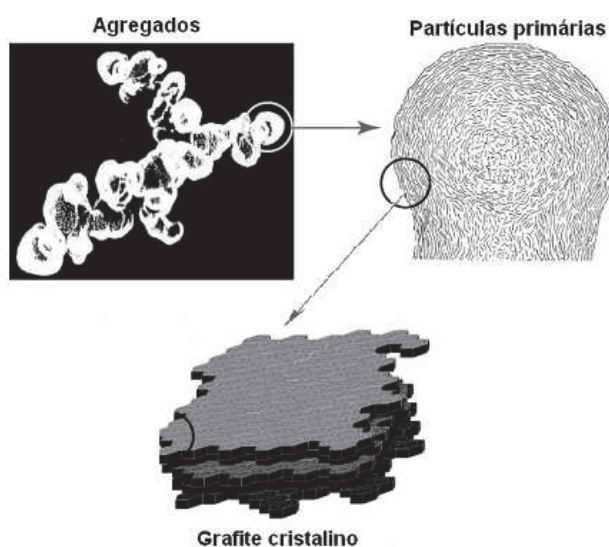


Figura 5: Representação das estruturas dos nódulos e agregados que constituem o negro de fumo ^[32].

O negro de fumo apresenta uma condutividade elétrica alta, da ordem de 0,1 a 1 S/cm, de forma que é comumente aplicado em matrizes poliméricas com o objetivo de melhorar as propriedades elétricas, químicas e físicas dos polímeros ^[31, 32].

2.5 Sistemas híbridos: nanocompósitos

Sistemas constituídos por materiais híbridos, em que pelo menos um dos componentes tem dimensões nanométricas, são denominados nanocompósitos. Assim como nos compósitos tradicionais que são constituídos, geralmente, por duas fases, os nanocompósitos são formados por nanopartículas dispersas em uma matriz, sendo que tais sistemas podem apresentar componentes de natureza inorgânica/inorgânica, inorgânica/orgânica ou orgânica/orgânica ^[33].

O grande interesse por esta classe de materiais é devido ao fato de que eles apresentam propriedades mais reforçadas e até mesmo diferentes em relação aos compósitos tradicionais, tais como transparência óptica e coloração, incluindo o fenômeno de dicroísmo ^[34]. Especula-se que estas mudanças nas propriedades são acarretadas pela presença de grande área superficial das nanopartículas de interfaces ^[35].

Nanocompósitos constituídos por matrizes poliméricas têm sido os mais estudados e utilizados devido a sua aplicação em uma gama de setores que vão desde o setor doméstico ao aeroespacial ^[36]. Em geral, nanopartículas semicondutoras ou condutoras são incorporadas a matriz polimérica com o objetivo de diminuir custos e até mesmo de melhorar algumas propriedades do material polimérico como rigidez, resistência à tração, dureza, resistência à abrasão, resistência ao calor, resistência ao fogo, propriedades ópticas e condutividade elétrica, no caso de polímeros isolantes ^[34]. No entanto, é importante ressaltar que, as propriedades resultantes, principalmente a condutividade elétrica, destes nanocompósitos são fortemente influenciadas e dependentes da forma, do tamanho, da dispersão na matriz e da fração volumétrica das nanopartículas inseridas, bem como da condutividade das fases constituintes ^[37]. A PANI é um dos polímeros conjugados que apresenta características promissoras para aplicação em matrizes de nanocompósitos por possui estabilidade química e ambiental, boas propriedades elétricas, baixo custo e síntese relativamente fácil ^[7].

2.6 Aplicação de nanocompósitos: diodos poliméricos emissores de luz (PLEDs)

A característica de eletroluminescência em polímeros conjugados foi relatada pela primeira vez por volta de 1990 no Poli (*p*-fenileno-vinileno), PPV, em um sistema constituído por uma simples camada do polímero entre dois eletrodos metálicos ^[38]. Os primeiros estudos realizados estabeleceram que o mecanismo responsável pelo fenômeno de eletroluminescência nestes materiais consistia na injeção de elétrons e buracos pelos eletrodos, a captura e a recombinação das cargas de sinais opostos (formação do éxciton) e o posterior decaimento do éxciton ^[38].

Desde a descoberta do fenômeno de eletroluminescência no PPV, os polímeros conjugados vêm sendo amplamente utilizados em dispositivos optoeletrônicos, tais como diodos orgânicos emissores de luz (OLEDs) ^[39]. Desde o início, diodos poliméricos emissores de luz (PLEDs) apresentaram vantagens em relação aos dispositivos orgânicos comuns tais

como, baixo custo de produção, facilidade de processamento e possibilidade de construção de painéis flexíveis^[40].

Os primeiros PLEDs possuíam uma estrutura básica constituída por um material polimérico, que apresentava características semicondutoras e eletroluminescentes, entre dois eletrodos, conforme esquema apresentado na Figura 6(a)^[41]. Na Figura 6(b) está apresentada a estrutura mais recente dos PLEDs com múltiplas camadas.

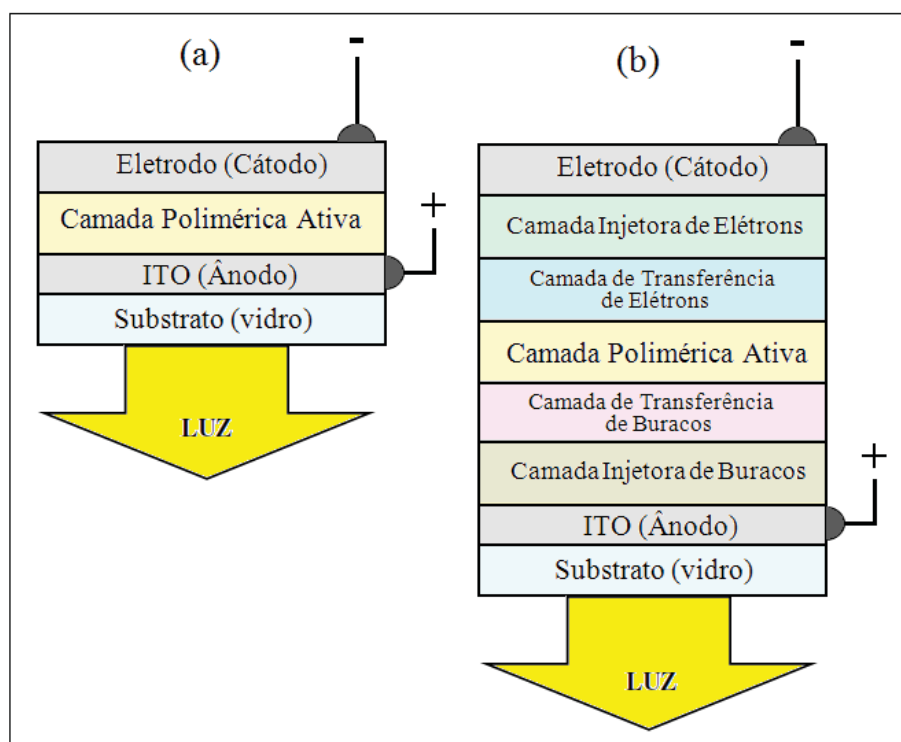


Figura 6: (a) Estrutura básica de diodos poliméricos emissores de luz (PLEDs) e (b) PLEDs camadas múltiplas.

O mecanismo de eletroluminescência nestes dispositivos depende da diferença de energia das funções trabalho dos eletrodos e dos orbitais moleculares HOMO (*highest occupied molecular orbital*) e LUMO (*lowest unoccupied molecular orbital*) do polímero ativo, que representam o orbital molecular ocupado de mais alta energia da banda de valência e o orbital molecular desocupado de mais baixa energia da banda de condução do polímero, respectivamente. Esta diferença de energia representa a energia da barreira que deve transposta pelo portador que é injetado pelos eletrodos para dentro da camada ativa

polimérica. Assim, quanto maior a energia da barreira, maior deverá ser a voltagem aplicada no dispositivo e, como consequência, menor será o valor do rendimento quântico de emissão.

De uma forma simplificada este mecanismo de eletroluminescência pode ser explicado em relação à função trabalho dos eletrodos utilizados, dos processos de injeção e do transporte de elétrons e buracos seguindo os passos da Figura 7 ^[42]. A injeção de buracos (portadores positivos) é feita do ânodo para o orbital HOMO do polímero e depende da diferença de energia (Δ_h) da função trabalho do ânodo (Φ_A) e do orbital molecular HOMO (Φ_{HOMO}) do polímero; ao passo que a injeção de elétrons ocorre do cátodo para o orbital LUMO do polímero ativo e depende da diferença de energia (Δ_e) entre a função trabalho do cátodo (Φ_C) e do orbital molecular LUMO (Φ_{LUMO}) do polímero (ilustrado no passo 1). Quando os portadores (elétrons e buracos) são injetados no material, os mesmos originam pólarons positivos e negativos na cadeia polimérica. Estes pólarons são definidos como íons radicais associados à distorção da geometria da rede e como são deslocalizados podem ser transportados, devido ao efeito do campo elétrico externo aplicado, ao longo do material polimérico até o contra-eletrodo (passo 2) ou então relaxarem em um único segmento de forma a gerar um éxciton (passo 3) ou ainda serem aprisionadas em armadilhas ao longo do volume do polímero. O fenômeno de luminescência irá ocorrer como consequência do decaimento dos éxcitons singletos (passo 4).

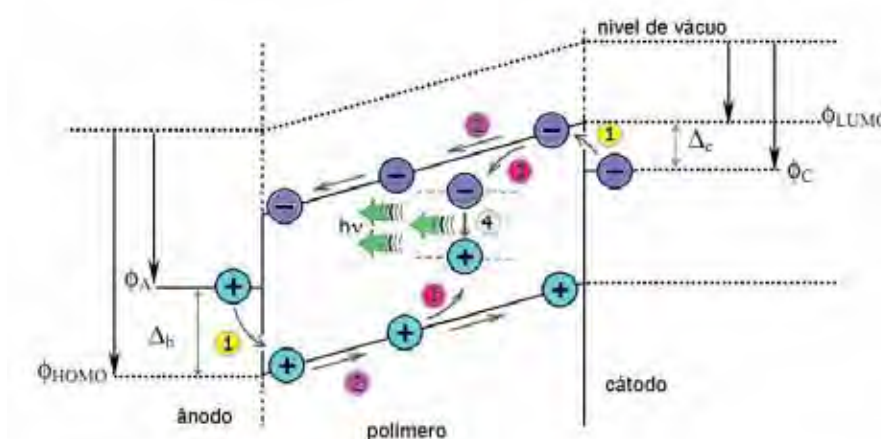


Figura 7: Etapas básicas do fenômeno de eletroluminescência em PLEDs: Φ_A corresponde a função trabalho do ânodo, Φ_C a função trabalho do cátodo, Φ_{HOMO} função trabalho do orbital molecular HOMO, Φ_{LUMO} função trabalho do orbital molecular LUMO, Δ_h barreira energética para a injeção de buracos e Δ_e barreira energética para a injeção de elétrons ^[42].

Assim, a escolha dos eletrodos utilizados é de extrema importância no desempenho e no funcionamento destes dispositivos, pois quando são submetidos a uma voltagem externa, injetam elétrons e buracos no interior do polímero de forma a produzir o fenômeno de eletroluminescência. Desta maneira, para facilitar a injeção de elétrons no polímero, o cátodo deve possuir um baixo valor para a função trabalho, enquanto que, o ânodo deve possuir um elevado valor de função trabalho para facilitar a injeção de buracos ^[41, 43]. O óxido de índio e estanho é amplamente aplicado nestes dispositivos como ânodo por apresentar como características principais uma elevada transmitância óptica e uma função trabalho de 4,5 a 5,0 eV, que corresponde a um valor próximo ao nível HOMO dos materiais poliméricos utilizados na produção de diodos luminescentes ^[41]. No entanto, alguns estudos indicam que o contato direto do ITO com o polímero fotoativo nestes dispositivos promove a redução da eficiência luminosa devido à atuação do ITO como fonte de íons metálicos e de oxigênio, que agem como sítios de aniquilamento de cargas ^[44, 45]. Assim, com o objetivo de minimizar estes efeitos, uma fina camada transportadora de buracos é depositada entre ITO e a camada fotoativa, constituindo a chamada camada transportadora de buracos (*Hole Transport Layer* - HTL). A escolha da camada transportadora de buracos é baseada em dois critérios principais: (1) a formação de um filme de alta qualidade que não seja solúvel no solvente utilizado no polímero eletroluminescente utilizado e (2) que apresente uma energia próxima ao do polímero eletroluminescente ^[46]. Assim, na literatura encontram-se vários trabalhos que caracterizam filmes poliméricos de PANI ^[40] e de poli(3,4 etileno-dioxitiofeno)-poli(estirenosulfonado) (PEDOT:PSS) ^[47] e de sistemas híbridos de PEDOT/PSS com nanopartículas de ITO ^[48] como eficientes camadas transportadoras de buracos.

Com relação ao cátodo dos PLEDs, eles são geralmente confeccionados com alumínio e apresentam como camada intermediária, transportadora de elétrons, blendas poliméricas de 2 - (4-bifenil)- 5 -(4 – butil fenil)-1,3,4-oxadiazol (PBD) com poli(metil metacrilato) ^[49] com o intuito também de evitar a degradação do dispositivo e aumentar seu tempo de vida útil. Não obstante, outra camada pode ser incorporada, entre o ânodo de ITO e a camada transportadora de buracos, e entre o cátodo e a camada transportadora de elétrons, com o objetivo de melhorar o balanceamento de buracos e elétrons e consequentemente melhorar a eficiência luminosa do dispositivo. Estas camadas são denominadas de camadas injetoras de buracos e de elétrons. Na Figura 6(b) está apresentada a estrutura mais recente dos PLEDs com múltiplas camadas.

2.7 Condutividade complexa e a técnica de espectroscopia de impedância

A técnica de espectroscopia de impedância consiste em aplicar uma tensão alternada de frequência f em uma amostra de um material, metalizada em ambas as faces. Em resposta a esta tensão, uma corrente alternada é gerada devido à ação ao campo elétrico sobre os portadores de carga. No regime de baixas frequências os portadores de carga enfrentam altas barreiras de potencial que estão presentes no volume do material. Em altas frequências, os portadores de carga apresentam uma mobilidade maior, pois ficam mais localizados em regiões onde as barreiras de potencial são baixas.

Os diferentes mecanismos de condução envolvidos na condutividade elétrica de materiais poliméricos podem ser estudados pela técnica de espectroscopia de impedância. Os portadores de carga apresentam comportamentos diferentes em cada fase do material quando submetido a uma diferença de potencial alternada. A resposta depende dos tempos de relaxação distintos dos portadores de carga e, portanto, pode ser separada em relação à frequência. A maior dificuldade no estudo do transporte de carga em materiais poliméricos se encontra na estrutura altamente desordenada e na complexidade das diferentes fases que esses materiais podem apresentar.

2.7.1 Condutividade complexa

Inicialmente vamos considerar um capacitor de placas paralelas de capacitância C_0 , conectado a uma fonte de tensão alternada do tipo:

$$V(t) = V_0(\cos \omega t + i \sin \omega t) = V_0 e^{i\omega t}, \quad (2.1)$$

onde $i = \sqrt{-1}$, $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular, f a frequência e V_0 é a tensão de pico, conforme esquema apresentado na Figura 8. Esta tensão $V(t)$ quando aplicada no material gera um campo elétrico dependente do tempo que está relacionado com a densidade de carga livre nas placas do capacitor e tem a forma:

$$E(t) = E_0 e^{i\omega t}, \quad (2.2)$$

onde E_0 é o campo elétrico de pico.

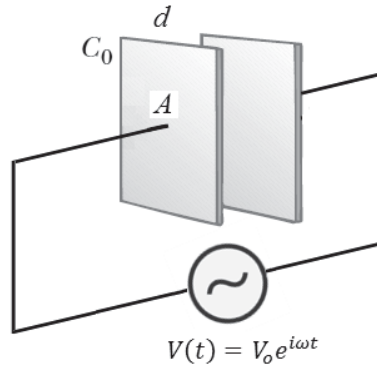


Figura 8: Fonte de tensão alternada aplicada em um capacitor de placas paralelas de capacitância C_0 , área A e distância de separação d .

A densidade de corrente J_0 que flui através do capacitor apresenta uma diferença de fase de $\pi/2$, e pode ser escrita como:

$$J_0 = \epsilon_0 \frac{dE(t)}{dt} = i\omega\epsilon_0 E_0 e^{i\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right)}. \quad (2.3)$$

Sabemos que com a introdução de um material dielétrico entre as placas do capacitor (eletrodos), conforme esquema apresentado na Figura 9, a capacitância C aumenta por um fator de ϵ' .

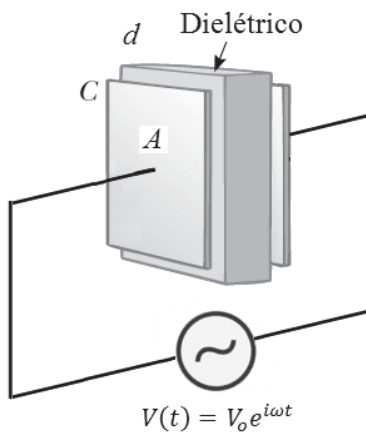


Figura 9: Fonte de tensão alternada aplicada em um capacitor preenchido com um material dielétrico de espessura d . A capacitância é C e a área de cada uma das placas é igual a A .

Há também um aumento correspondente na densidade de corrente de J_o para a densidade de corrente de carga J_P , que pode ser escrita como:

$$J_C = i\varepsilon'\varepsilon_0\omega E(t) . \quad (2.4)$$

Devido à diferença de fase de $\pi/2$ da corrente de deslocamento $J_C(t)$ em relação à tensão $V(t)$, a potência produzida pela densidade de corrente de perda é igual a zero. Sabemos, no entanto, que quando um material real é colocado entre as placas do capacitor, ocorre uma perda de energia que é dissipada no dielétrico e se manifesta na forma de calor. Uma das razões disto é a condutividade constante, conhecida como corrente ôhmica. Pode também ocorrer outros efeitos, geralmente relacionados com a dependência de ε' com a frequência. Assim, parte da componente da densidade de corrente de carga terá outra componente, em fase com o campo elétrico, denominada densidade de corrente de perda J_G que pode ser expressa como:

$$J_G(t) = \sigma' E(t) . \quad (2.5)$$

O coeficiente σ' é conhecido como condutividade específica do material que preenche o capacitor. O circuito esquematizado na Figura 9 contém um capacitor com um dielétrico que pode ser considerado como eletricamente equivalente a um capacitor C_o , livre de perdas, conectado em paralelo com um resistor de resistência R , conforme apresentado na Figura 10.

O comportamento real dos dielétricos em um campo elétrico de frequência alternada ω é normalmente diferente do comportamento de um simples circuito RC em paralelo, onde os elementos R e C são independentes da frequência, mas podemos considerar como uma aproximação bastante útil.

A resistência representa a oposição ao movimento de portadores de carga no volume do material, quando submetido a uma tensão alternada. A capacitância representa o acúmulo de cargas nas regiões de interface, conhecida como polarização interfacial, tais como ocorre entre os eletrodos e a amostra, entre regiões amorfas e as regiões cristalinas ou entre duas fases diferentes, como no caso de blendas e compósitos.

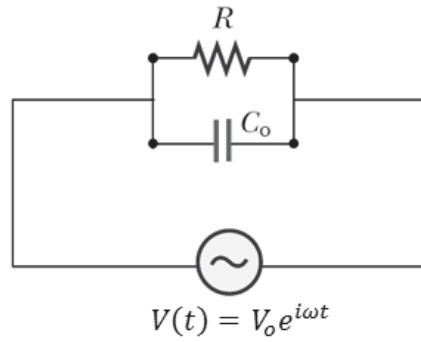


Figura 10: Fonte de tensão alternada aplicada em um capacitor C_o em paralelo com um resistor de resistência R .

Desta forma, podemos escrever a densidade de corrente resultante através do capacitor com dielétrico como:

$$J(t) = J_G(t) + J_C(t). \quad (2.6)$$

Substituindo as equações (2.4) e (2.5) na Equação (2.6), temos,

$$J(t) = (\sigma' + i\varepsilon'\varepsilon_0\omega)E(t). \quad (2.7)$$

O uso do conceito da permissividade elétrica relativa complexa é apropriado para relacionar as suas componentes com as componentes da condutividade complexa. Desta forma, a permissividade complexa pode ser escrita como:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'', \quad (2.8)$$

onde ε' é a componente real, conhecida como *permissividade elétrica* e ε'' é a componente imaginária conhecida como *fator de perda*, pois está relacionada com a perda de energia do material.

A densidade de corrente total pode ser escrita como:

$$J(t) = \varepsilon^* \varepsilon_0 \frac{dE(t)}{dt}. \quad (2.9)$$

Substituindo a Equação (2.2) e (2.8) na Equação (2.9), temos,

$$J(t) = (\varepsilon'' \varepsilon_0 \omega - i \varepsilon' \varepsilon_0 \omega) E(t). \quad (2.10)$$

O termo entre parênteses da Equação (2.10) é conhecido como *condutividade complexa* e é dada pela Equação (2.11).

$$\sigma^* = \sigma' + i \sigma'', \quad (2.11)$$

onde a componente real pode ser escrita como $\sigma' = \varepsilon'' \varepsilon_0 \omega$ e é a componente imaginária, como $\sigma'' = \varepsilon' \varepsilon_0 \omega$.

2.7.2 Impedância complexa

Se desprezarmos os efeitos ocorridos nas bordas das placas do capacitor, obteremos uma equação simples que descreve a condutividade σ^* e a impedância Z^* do capacitor apresentado na Figura 9.

$$Z^* = \frac{V(t)}{I(t)} = \frac{1}{\sigma^*} \frac{d}{A}, \quad (2.12)$$

onde d é a distância entre os eletrodos e A é a área de cada um dos eletrodos. Da Equação (2.12), podemos isolar a condutividade complexa e escrevê-la em termos das componentes real e imaginária da impedância. Assim,

$$\sigma^* = \frac{1}{Z^*} \frac{d}{A}. \quad (2.13)$$

Se multiplicarmos o numerador e o denominador pelo complexo conjugado da impedância, encontramos a componente real,

$$\sigma' = \frac{Z'}{(Z')^2 + (Z'')^2} \frac{d}{A}, \quad (2.14)$$

e a componente imaginária,

$$\sigma'' = \frac{Z''}{(Z')^2 + (Z'')^2} \frac{d}{A}. \quad (2.15)$$

A impedância do circuito apresentado na Figura 10 pode ser determinada a partir do diagrama de fasores de um circuito RC em paralelo, apresentado na Figura 11.

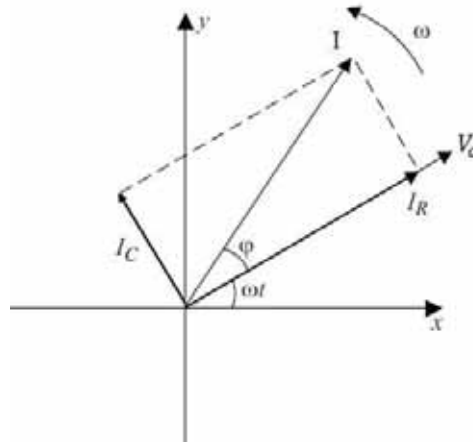


Figura 11: Diagrama de fasores de um circuito RC em paralelo. I é o fasor correspondente à corrente total máxima que flui no circuito, I_R corresponde à corrente máxima que passa pelo capacitor e I_C corresponde à corrente máxima que passa pelo capacitor.

Em um circuito puramente resistivo com resistência R ligado à fonte de tensão alternada, a impedância complexa do circuito é $Z^* = R$, de modo que $Z' = R$ e $Z'' = 0$. Em um circuito puramente capacitivo com capacitância C ligado à fonte de tensão alternada, a impedância do circuito será $Z^* = -(i/\omega C)$, onde $Z' = 0$ e $Z'' = -1/\omega C = X_C$, que é a reatância capacitiva.

Pelo diagrama de fasores, podemos escrever a corrente total I em função da corrente que passa pelo resistor I_R e a corrente que passa pelo capacitor I_C .

$$I^2 = I_R^2 + I_C^2. \quad (2.16)$$

Dividindo ambos os membros por V^2 , temos,

$$\frac{1}{Z^2} = \frac{1}{R^2} + \frac{1}{X_C^2}, \quad (2.17)$$

onde Z é a impedância complexa, R é a resistência e X_C é a reatância capacitiva. Assim, a impedância complexa do circuito pode ser escrita como:

$$Z^* = \frac{R(1 - i\omega RC)}{1 + (\omega RC)^2}. \quad (2.18)$$

Desta forma, a componente real da impedância é $Z' = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2}$, e a componente imaginária da impedância é $Z'' = -\frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2}$.

A impedância representa o grau de dificuldade que a distribuição de barreiras de potencial impõe aos portadores de carga em seu deslocamento no interior do material.

2.8 Teoria da Percolação

Hammersley e Broadbent ^[50], em 1957, foram os primeiros a criar um modelo estatístico para explicar o fenômeno da percolação do fluxo de um fluido através de um meio poroso que apresentava canais aleatoriamente obstruídos. A característica principal do modelo consistiu na influência das propriedades aleatórias do “meio” considerado na percolação do fluido que o atravessava. Desde então, a teoria da percolação tem sido uma das técnicas teóricas mais utilizadas para se tratar das propriedades físicas de sistemas com elevada desordem ou de sistemas que apresentem uma geometria estocástica ^[51].

Apesar de apresentar cálculos estatísticos complexos, a ideia física da teoria da percolação pode ser facilmente entendida por meio do exemplo do incêndio em uma floresta ^[52]: Considere que a floresta é representada por uma rede discreta bidimensional, cujos sítios, separados pela mesma distância, são ocupados aleatoriamente com árvores com uma probabilidade p . Agora, suponha que uma das árvores em uma das bordas desta rede seja incendiada e que a condição para que o fogo se alastre por toda a floresta seja que o mesmo só pode passar por meio de árvores que sejam as vizinhas mais próximas (apenas sítios vizinhos mais próximos – apresentam a menor distância entre si). Feitas as considerações a respeito do incêndio, a pergunta que se faz é a seguinte: qual é o tempo de vida do incêndio, uma vez que o fogo em uma única árvore dura um tempo infinito?

A resposta desta questão depende da concentração p de árvores na floresta. Se a concentração de árvores for baixa de tal forma que o fogo não possa se alastrar pela floresta, o tempo de vida do incêndio tende a zero. Entretanto, existe uma determinada concentração de árvores, sob a qual ocorre a formação do primeiro caminho ininterrupto entre as extremidades

da floresta que permite que o fogo se alastre por toda a floresta e que o tempo de vida do incêndio dure um tempo infinito, para o caso de uma floresta infinita (rede infinita). Quando atingida esta situação, considera-se que houve percolação no sistema e a concentração para o qual isso acontece é denominada limiar de percolação.

Essencialmente são utilizados dois tipos de modelos para o estudo de fenômenos de percolação em redes discretas^[52]: a percolação por sítio e a percolação por ligação.

Na percolação por sítio uma fração p dos sítios da rede é aleatoriamente ocupada e supõe-se a existência de uma ligação entre qualquer par de sítios primeiros vizinhos ocupados, representados por círculos pretos, conforme ilustrado na Figura 12 (a). Um conjunto de sítios vizinhos preenchidos é chamado de “cluster”.

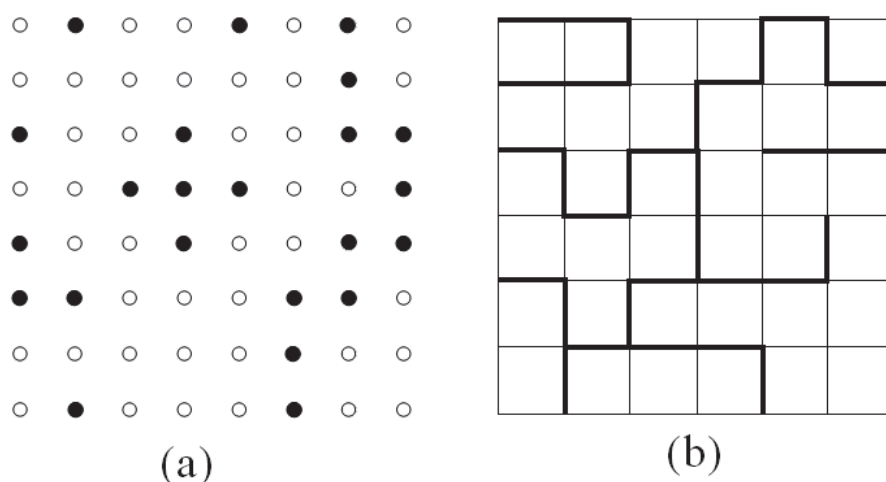


Figura 12: (a) Configuração típica de uma percolação por sítios. Os sítios ocupados são representados por círculos pretos sólidos. Os sítios primeiros vizinhos ocupados pertencem ao mesmo agrupamento. (b) Configuração típica de uma percolação por ligação^[52].

Na percolação por ligação uma fração p de ligações é aleatoriamente distribuída na rede entre sítios vizinhos, representados por segmentos pretos, conforme ilustrado na Figura 12 (b). Desta forma, um “cluster” corresponde a um grupo de sítios vizinhos conectados.

Assim, a teoria da percolação estuda o número e as propriedades destes “clusters”, de tal forma que diferentes redes irão apresentar diferentes tamanhos e formas de “clusters”^[52]. Quando o primeiro “cluster infinito” é formado na rede, de tal forma que o mesmo se estenda de um lado a outro da rede, diz-se que o sistema percolou. A concentração para a qual o “cluster infinito” é formado chama-se concentração crítica ou limiar de percolação (p_c) e é caracterizada por uma transição de fase no material. A tabela 1 apresenta os valores dos

limiares de percolação para ambos os modelos de percolação, por sítio e por ligação, para redes com diferentes dimensionalidades ^[52].

Tabela 1: Valores dos limiares de percolação por sítio e por percolação para diferentes estruturas de rede ^[52].

Estrutura da rede	$p_c^{\text{sítio}}$	$p_c^{\text{ligação}}$
Quadrada	0.593	0.500
Triangular	0.500	0.347
Cúbica simples	0.312	0.249
Diamante	0.696	0.653

Portanto, pode-se dizer de uma forma resumida que a teoria da percolação trata da riqueza de interconexões presentes em redes discretas, sendo que a principal característica deste modelo corresponde à presença de uma transição de fase, para a qual ocorre o aparecimento de uma conectividade de longa distância na rede ^[51].

2.8.1 Teoria da Percolação aplicada a compósitos poliméricos

A teoria da percolação tem sido uma ferramenta muito poderosa e utilizada por pesquisadores na área de materiais para descrever e explicar propriedades físicas apresentadas por materiais heterogêneos ^[51, 52]. Materiais como compósitos formados por uma fase condutora embebida em uma matriz polimérica (isolante) apresentam drásticas mudanças nos valores da condutividade elétrica, caracterizando uma transição de fase metal-isolante, para determinados valores de concentração de material condutor no compósito ^[53, 54, 55].

Este comportamento, previsto pela teoria da percolação, é caracterizado não apenas por mudanças estruturais no compósito, mas também por mudanças nas suas propriedades físicas e é explicado pelo fato de que o aumento na concentração da fase condutora permite que as partículas condutoras entrem em contato umas com as outras e, como consequência, promova a formação de um “caminho” ou “cluster” que se estende por todo o material ^[52].

O comportamento da condutividade elétrica de compósitos poliméricos extrinsecamente condutores está representado na Figura 13.

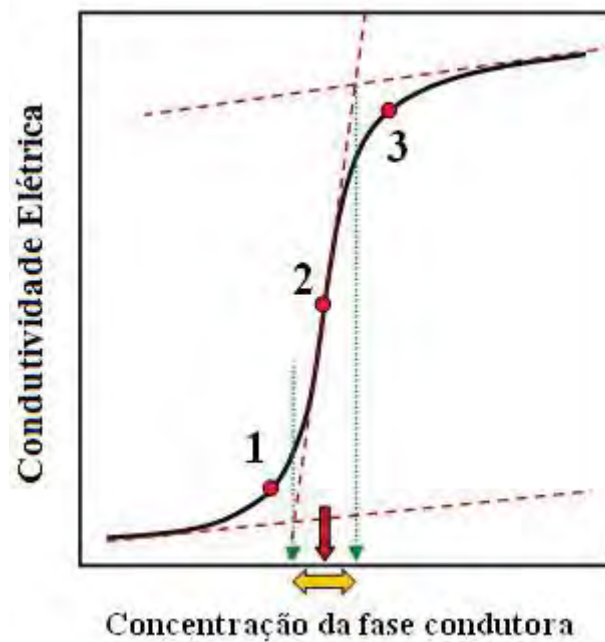


Figura 13: Representação do comportamento da condutividade elétrica real em função da concentração da fase condutora (1) abaixo do limiar de percolação, (2) no limiar de percolação e (3) acima do limiar de percolação.

A Figura 13 apresenta o comportamento da condutividade elétrica dc em função da concentração da fase condutora. Na região de percolação, indicada pela dupla seta, o valor da condutividade elétrica cresce rapidamente com a concentração. A concentração crítica, indicada pelo ponto 2, é denominada *limiar de percolação*. Neste ponto, tem-se o início da formação dos primeiros caminhos ininterruptos entre as duas faces de uma amostra metalizada, constituída por contatos elétricos e físicos entre partículas condutoras (percolação elétrica e geométrica, respectivamente) ^[54]. Abaixo do limiar de percolação (ponto 1), o compósito apresenta uma condutividade baixa, da ordem de grandeza da matriz isolante e cresce lentamente com o aumento da concentração da fase condutora. Acima do limiar de percolação (ponto 3) a condutividade aumenta lentamente e é da ordem de grandeza da fase condutora.

A condutividade elétrica destes compósitos pode ser expressa, segundo a teoria da percolação, pela seguinte equação ^[52]:

$$\sigma_{DC} = k(p - p_c)^t \quad \text{para } p > p_c, \quad (2.19)$$

onde k é uma constante, t corresponde ao expoente crítico, φ é a concentração da fase condutora e φ_c é o limiar de percolação. A lei de potência descrita na Equação (2.19) só é

válida para concentrações da fase condutora próximas ao limiar de percolação, onde $0 < p - p_c < 1$ ^[56].

Os expoentes críticos da condutividade apresentam valores universais, segundo a teoria da percolação, que dependem apenas da dimensionalidade da rede condutora formada, sendo que para redes bidimensionais assumem-se valores entre 1.1 e 1.3 e para redes tridimensionais valores entre 1.6 e 2.0 ^[52, 53, 54]. No entanto, a teoria da percolação é limitada a sistemas heterogêneos que apresentem uma fase (dita isolante) com uma condutância nula e uma fase (caracterizada como condutora) com uma resistividade nula, sendo que ambas as fases consideradas apresentam geometria esférica ^[57].

Desta forma, apesar de serem encontrados trabalhos na literatura que apresentam resultados em concordância com previsão clássica da teoria da percolação para valores do expoente crítico da condutividade ^[58, 59], desvios em relação a estes valores também são descritos em inúmeros trabalhos ^[60, 61, 62], que atribuem este fato como o resultado da formação de uma rede de percolação elétrica, na qual as partículas da fase condutora não estão em contato geométrico, mas estão próximas o suficiente para permitir que ocorra o mecanismo de transporte via tunelamento.

2.9 Propriedades elétricas de materiais desordenados

As propriedades elétricas de sólidos desordenados vêm sendo extensivamente estudadas durante os últimos 40 anos devido ao comportamento similar apresentado por esta classe de materiais com relação à forte dispersão da condutividade alternada com o aumento da frequência do campo elétrico aplicado ^[63, 64].

Esta característica elétrica dos sólidos desordenados foi primeiramente observada em 1961 por Pollak e Geballe ^[65] em medidas elétricas do silício do tipo n, dopado com diferentes impurezas, realizadas a baixas temperaturas. Foi observado um comportamento do tipo lei de potência para a condutividade em função da frequência, que pode ser expressa como segue:

$$\sigma \propto A\omega^n, \quad (2.20)$$

onde A é uma constante complexa e n é próximo de 0.8. A partir de então foi verificado que os semicondutores amorfos estudados obedecem à Equação (2.20) e a explicação mais

simples para este aumento da condutividade com a frequência está relacionada com a presença de heterogeneidades no material ^[66].

O comportamento similar da condutividade exibida pelos sólidos desordenados não se restringe somente em relação a sua dependência com a frequência, mas também em relação a sua dependência com a temperatura. Foi observada uma forte dependência da condutividade dc com a temperatura, enquanto que a condutividade ac mostrou-se menos dependente, tornando-se praticamente independente da temperatura quando a mesma tende a zero ^[66].

Como sintetizado por Dyre (2000) ^[67], a grande maioria dos sólidos desordenados apresentam o seguinte conjunto de características relacionadas às suas propriedades elétricas:

- (1) a parte real da condutividade aumenta com o aumento da frequência;
- (2) para altas frequências, a condutividade apresenta um comportamento do tipo lei de potência que é expressa pela Equação (2.20);
- (3) os desvios no comportamento da lei de potência estão relacionados com o pequeno aumento do valor de n , da Equação (2.20), com o aumento da frequência;
- (4) o valor de n pode variar entre 0.6 e 1.0, sendo que n terá valor correspondente a uma unidade para temperaturas baixas, com valores próximos de 0 K;
- (5) para baixas frequências a condutividade se comporta de maneira independente da frequência;
- (6) A elevação da temperatura promove um aumento de várias ordens de grandeza no valor da condutividade, no regime de baixas frequências, e um pequeno aumento no regime de altas frequências, conforme ilustrado na Figura 14(a). No regime de baixas frequências, a condutividade real é constante (σ_0), enquanto que no regime de médias e altas frequências, a condutividade passa a ser dependente da frequência, conforme ilustrado na Figura 14(b).
- (7) O início da condução ac ocorre em torno da frequência do pico de perda dielétrica;
- (8) a forma da curva da condutividade ac é praticamente a mesma para todos os sólidos, o que indica uma determinada universalidade no comportamento da condutividade.

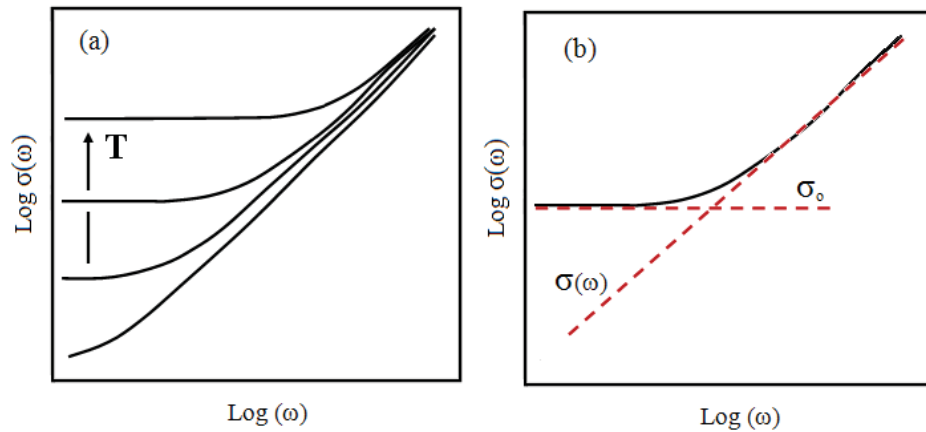


Figura 14: (a) Representação esquemática do comportamento da condutividade elétrica de materiais desordenados para diferentes temperaturas e (b) comportamento da condutividade elétrica caracterizado por uma condutividade constante σ_0 no regime de baixa frequência, seguido por um comportamento dependente da frequência $\sigma(\omega)$.

Vários modelos teóricos foram propostos ao longo dos anos a fim de compreender e explicar os mecanismos de condução dos materiais desordenados, entre eles o mecanismo *hopping* (saltos), o VRH (*variable-range-hopping*) e o modelo das barreiras livre aleatórias de Dyre, que serão descritos nos próximos tópicos.

2.9.1 O mecanismo *Hopping* e *Variable-range-hopping* (VRH)

O tratamento do transporte eletrônico em sólidos amorfos difere do tratamento de sólidos cristalinos devido ao aparecimento de estados localizados no *gap* de energia distribuídos aleatoriamente no espaço e na energia em consequência da forma aleatória do potencial no qual os elétrons se movem^[68]. Na Figura 15 está ilustrado o diagrama de bandas de energia de sólidos desordenados, com a energia de Fermi localizada no meio do *gap* e a presença de estados localizados acima e abaixo da energia de Fermi.

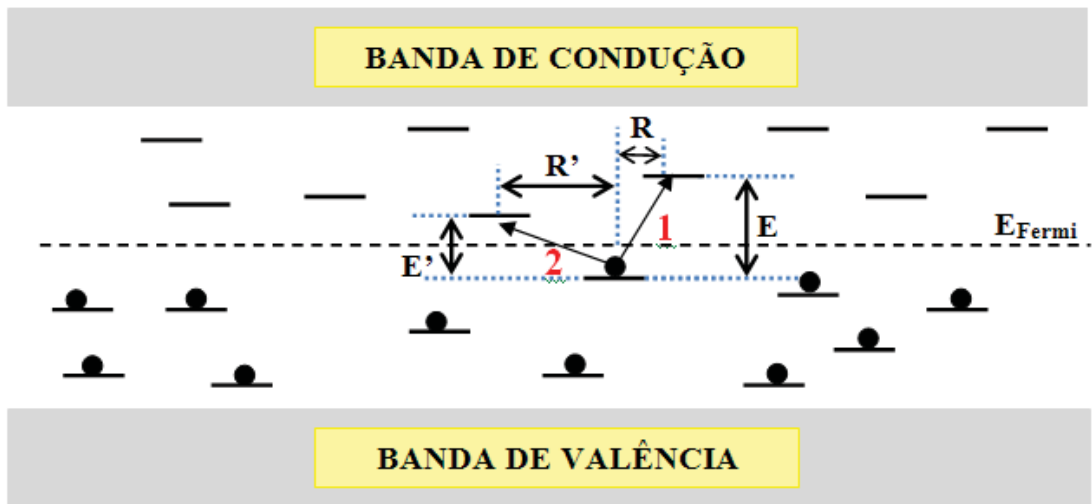


Figura 15: Representação do diagrama de bandas de energia para sólidos desordenados, caracterizado por uma distribuição de estados localizados no espaço e na energia. A energia é representada por E e E' na direção vertical, enquanto a posição R e R' na direção horizontal. 1 (saltos entre vizinhos mais próximos) e 2 (saltos de alcance variável)

Os estados localizados são distribuídos aleatoriamente no espaço e na energia, sendo que os estados abaixo do nível de Fermi estão todos ocupados, enquanto os estados acima estão vazios. Neste sistema, dois fenômenos de transportes *hopping* são enfatizados: *nearest-neighbour-hopping* (saltos entre vizinhos mais próximos) e *variable-range-hopping* (saltos de alcance variável).

O termo *hopping* é utilizado como abreviação/sinônimo ao mecanismo de tunelamento quântico assistido por fônons, que consiste no salto do portador de carga de um determinado estado localizado a outro por meio da absorção ou emissão de fônons ^[51]. O mecanismo *hopping* foi primeiramente descrito por Abrahams e Miller (1960) ^[69] em sua teoria da condução de impurezas. Eles propuseram um modelo para explicar o comportamento elétrico de semicondutores dopados considerando um semicondutor compensado do tipo n com baixa concentração de impurezas. Eles supuseram que os elétrons, em estados localizados ocupados, poderiam saltar para estados localizados desocupados com uma probabilidade dada pela Equação (2.21)

$$P = v_{ph} \exp\left(-2\alpha R - \frac{E}{k_B T}\right), \quad (2.21)$$

onde v_{ph} depende da força de interação com os fônons, α é o inverso do comprimento de localização, R é a distância entre os estados localizados, E a diferença de energia entre os

estados, k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura. O primeiro termo da Equação (2.21) é o termo referente ao processo de tunelamento (*tunneling*), enquanto o segundo se refere ao processo *hopping* ^[70].

O termo $\exp(-2\alpha R)$ representa o decaimento exponencial das funções de onda dos portadores de carga à medida que a distância R aumenta, sendo que, de acordo com o trabalho de Abrahams e Miller, como o semiconductor apresenta uma baixa concentração de impurezas de forma que não há superposição das funções de onda de estados vizinhos, então este termo pode ser desprezado. Assim, segundo este trabalho é sempre esperado que os portadores de carga saltem para estados localizados vazios mais próximos, fenômeno conhecido como *nearest-neighbour-hopping* ou “saltos entre vizinhos mais próximos”, e que a condutividade elétrica tenha um comportamento em função da temperatura descrito como:

$$\sigma = A \exp\left(-\frac{E}{k_B T}\right), \quad (2.22)$$

onde A é uma constante que depende da concentração de impurezas, E é a diferença de energia entre os estados, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. Este processo de *nearest-neighbour-hopping* (saltos entre vizinhos mais próximos) está ilustrado na Figura 18 pelo processo 1.

No entanto, para temperaturas suficientemente baixas, Mott ^[71] observou que a condutividade elétrica não seguia o comportamento proporcional a T^{-1} e que o processo de saltos dos portadores de carga não era para os sítios vizinhos mais próximos. Segundo ele, no caso de funções de onda fracamente localizadas e a baixas temperaturas, espera-se o fenômeno de *variable-range-hopping* (saltos de alcance variável).

A diminuição da temperatura promove uma diminuição dos fônons e consequentemente poucos estados permanecem dentro da faixa de energia permitida, de forma que o portador salta para sítios (estados localizados) mais distantes, mas com uma diferença de energia menor. Este processo está ilustrado na Figura 15 pelo processo 2 e apresenta uma probabilidade de saltos dada também pela Equação (2.21). Assim, a condutividade elétrica é descrita pelo fenômeno de VRH em função da temperatura como ^[71]:

$$\sigma = A \exp\left[-\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}}\right], \quad (2.23)$$

onde A é uma constante que está relacionada com a interação elétron-fônon, T_0 está relacionada com a densidade de estados localizados próximo ao nível de Fermi e com o inverso do comprimento de localização.

2.9.2 Modelo de Barreira Livre Aleatória - *The Random Free-Energy Barrier Model (RFEB)*

Um dos modelos mais interessantes para a condução elétrica em sólidos amorfos, baseados no mecanismo *hopping* (saltos) descrito no tópico acima, foi desenvolvido na década de 80 por Dyre ^[14] e é conhecido como modelo de barreira livre aleatória (RFEB). Segundo Dyre (1988) ^[14, 66] em consistência com a estrutura desordenada do sólido é justo considerar uma ampla faixa de barreiras de energia envolvidas no processo de condução. Neste modelo, Dyre considera uma distribuição contínua e uniforme de barreiras de energia ao longo do volume material, que variam entre um valor de energia máxima $E_{\text{máx}}$ (relacionada com a frequência de saltos mínima) e um valor de energia mínima $E_{\text{mín}}$ (relacionada com a frequência de saltos máxima), como mostrado na Figura 16.

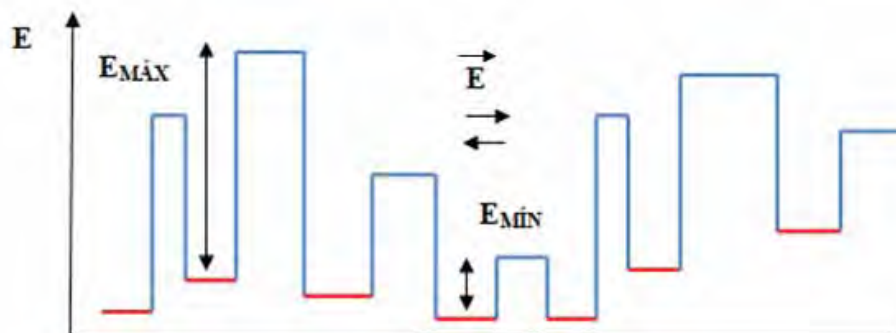


Figura 16: Representação da distribuição de barreiras de energia livre e aleatória proposta por Dyre, onde $E_{\text{máx}}$ e $E_{\text{mín}}$ representam o maior e o menor valor de energia das barreiras, respectivamente.

Logo, a probabilidade de um portador de carga saltar (transpor a barreira de energia) é independente do tempo e dependente da energia das barreiras, de forma que pode ser descrita segundo o processo de processo de Arrhenius:

$$\gamma = \gamma_0 e^{-\frac{E}{k_B T}}, \quad (2.24)$$

onde γ_0 corresponde a um fator de frequência que depende da distância entre os sítios de salto, $E_{\min} \leq E \leq E_{\max}$, sendo $E_{\min}$ e $E_{\max}$ o mais baixo e o mais alto valor da energia da barreira respectivamente, k_B corresponde a constante de Boltzmann e T a temperatura. Assim, a frequência mínima de saltos (que corresponde à frequência do pico de perda dielétrica) está relacionada com a barreira de maior energia, enquanto a frequência máxima de saltos está relacionada com a barreira de menor energia ^[66], seguindo a fórmula de Arrhenius como representado pelas equações (2.25) e (2.26):

$$\gamma_{\min} = \gamma_0 e^{-E_{\max}/k_B T}, \quad (2.25)$$

$$\gamma_{\max} = \gamma_0 e^{-E_{\min}/k_B T}. \quad (2.26)$$

Por meio de uma abordagem CTRW (*Continuous Time Random Walk* - Passeio ao Acaso Contínuo no Tempo) e EMA (*Effective-medium approximation* – Aproximação Média Efetiva) e levando em consideração que os saltos dos portadores de cargas são termicamente ativados, sendo que a frequência de saltos segue o processo de Arrhenius, Dyre (1985) ^[72] deduziu, pela primeira vez, a seguinte expressão para a condutividade elétrica de sólidos amorfos

$$\sigma(\omega) = K \left\{ -i\omega + i\omega \ln \lambda \left[\ln \left(\frac{1+i\omega}{\frac{\gamma_{\min}}{1+i\omega}} \right) \right]^{-1} \right\}, \quad (2.27)$$

onde $\gamma_{\min}$ é a frequência mínima de saltos e $\gamma_{\max}$ é a frequência máxima de saltos, λ é a razão $\gamma_{\max}/\gamma_{\min}$, ω é a frequência angular do campo elétrico e K é uma constante que depende da densidade de portadores de carga, da carga do elétron, da massa efetiva do portador, do tempo de espera e da distância entre os sítios.

O modelo RFEB prevê um comportamento característico da forma da curva da condutividade em um gráfico dilog, como ilustrado na Figura 17.

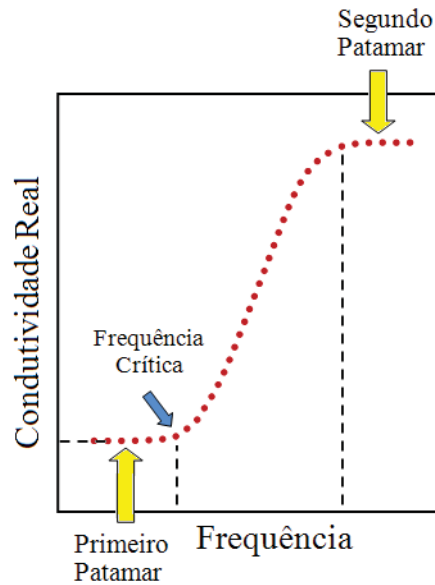


Figura 17: Ilustração do comportamento típico da componente real da condutividade complexa para sólidos desordenados, caracterizado por um patamar (Primeiro) independente da frequência do campo elétrico, seguindo por um comportamento dependente da frequência (Segundo).

Nesta Figura 17 são destacados dois patamares que definem as frequências mínimas e máximas de saltos respectivamente. O início da condução ac, frequência crítica, é em torno da frequência do pico de perda dielétrica e corresponde a menor frequência de saltos ($\gamma_{\min}$) do sistema considerado, o aumento da condutividade continua para frequências do campo elétrico menores que a frequência máxima de saltos ($\gamma_{\max}$); para frequências maiores a condutividade torna-se constante e independente da frequência do campo aplicado^[72]. Segundo Dyre^[66] a componente real da condutividade ac, dependente da frequência do campo elétrico, é caracterizada pelos saltos dos portadores de carga em regiões com elevada probabilidade de saltos, onde as barreiras de potencial menores predominam, de forma que, o aumento da mobilidade dos portadores contribui com o aumento da condutividade elétrica. No entanto, no regime de baixas frequências, as barreiras de potencial mais elevadas são as que prevalecem, de maneira que os portadores de carga apresentam em média baixos valores de mobilidade, pois o tempo de espera para que o portador de carga salte de um sítio para o outro é grande.

No modelo o comportamento da condutividade ac se aproxima de uma lei de potência, que é expressa pela Equação (2.20), com $n \approx 0.8$ para frequências entre $10^3 < \omega < 10^6$ Hz, prevendo um comportamento “quase-universal” para a condutividade ac complexa, que depende fracamente da composição química do material e da temperatura^[72]. Entretanto o modelo RFEB considera apenas o processo de condução eletrônica, apresentando um bom

ajuste da condutividade real com os resultados experimentais para sistemas amorfos, sendo que, para uma melhor compreensão e análise da condutividade complexa de um determinado material, deve-se levar em consideração também a contribuição dielétrica, assim como proposto por Bianchi et al. ^[15], de forma que um termo correspondente a permissividade dielétrica deve ser acrescentado à expressão da condutividade complexa (equação 2.27) do modelo RFEB:

$$\sigma(\omega) = K \left\{ -i\omega + i\omega \ln \lambda \left[\ln \left(\frac{\frac{1+i\omega}{\gamma_{\min}}}{\frac{1+i\omega}{\gamma_{\max}}} \right) + i\omega \epsilon' \right]^{-1} \right\}, \quad (2.28)$$

onde ϵ' representa a permissividade dielétrica do sistema analisado.

2.10 Estudo da condução *hopping*: Rede de Resistores

Abrahams e Miller ^[73] propuseram um modelo de rede de resistores aleatórios para o estudo da condução *hopping* dc em materiais desordenados. Segundo o modelo, o cálculo da condutividade *hopping* dc destes sistemas pode ser reduzido ao problema do cálculo da corrente que flui entre os eletrodos de uma rede de resistores aleatórios por meio da *Lei de Kirchhoff*. Na Figura 18 está mostrada a representação da rede de resistores aleatórios proposta por Abrahams e Miller, onde sítios vizinhos são conectados por resistências com valores distribuídos aleatoriamente.

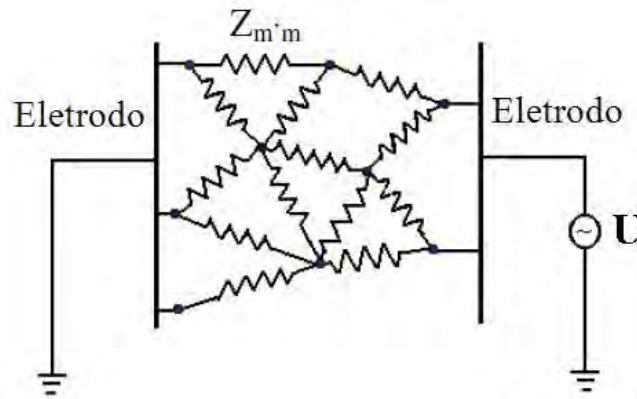


Figura 18: Representação da rede de resistores aleatórios de Abrahams e Miller, onde $Z_{m'm}$ representa a resistência entre os sítios m' e m ^[74].

Abrahams e Miller sugeriram que a resistência global da rede é governada por uma determinada cadeia de resistores unidimensional que conecta ambos os eletrodos, sendo que apenas os resistores com os menores valores de resistência irão compor tal cadeia. Além disso, o modelo assume que os saltos ocorrem somente entre sítios vizinhos mais próximos e que o caminho da corrente é determinado simplesmente pela posição mútua dos sítios e não pela energia dos mesmos. A representação de um caminho de corrente ou cadeia de resistores está ilustrada na Figura 19.

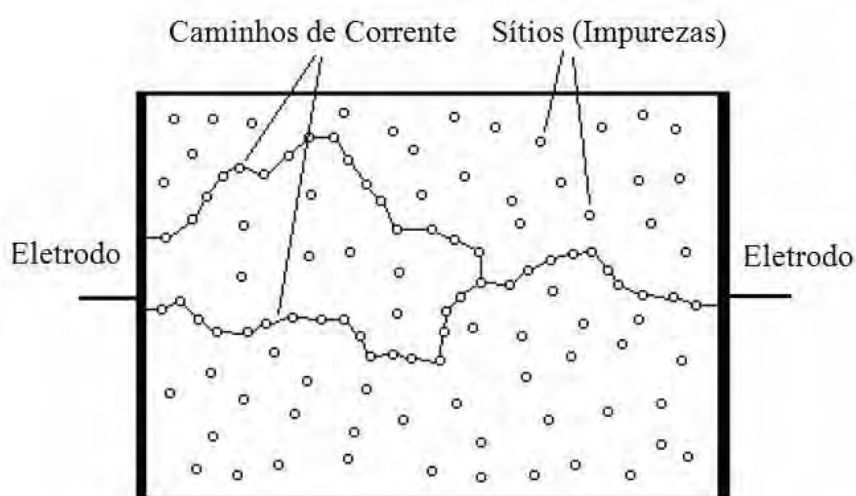


Figura 19: Representação de caminho de corrente ou cadeia de resistores de acordo com o modelo de rede de resistores aleatórios de Abrahams e Miller^[74].

2.11 Modelo de Drude

O físico alemão Drude propôs em 1900 um modelo conhecido como modelo do elétron livre ou modelo de Drude para explicar a condutividade elétrica e térmica dos metais^[75]. O modelo é baseado na teoria cinética dos gases e considera que os elétrons de valência dos átomos se desligam dos átomos e passam a se comportar como elétrons livres, enquanto que os íons positivos permanecem fixos formando a rede cristalina. Segundo o modelo de Drude, os elétrons no metal se movimentam aleatoriamente com uma velocidade média nula, no entanto quando submetidos a um campo elétrico externo devem alterar seu

movimento ligeiramente de forma a adquirir uma velocidade no mesmo sentido do campo elétrico aplicado, mas na direção contrária denominada de velocidade de deriva.

De uma forma geral, as características básicas do modelo de Drude podem ser resumidas da seguinte forma ^[75]:

- (1) Considera-se que os elétrons se movimentam livremente no interior do metal de forma que as interações elétron-elétron e elétron-íon entre uma colisão e outra são desprezadas;
- (2) leva-se em consideração apenas as colisões entre os elétrons e íons da rede;
- (3) o tempo de viagem do elétron entre duas colisões é denominado de tempo livre médio entre colisões ou tempo médio de espalhamento ou tempo de relaxação e é considerado ser independente da posição e da velocidade;
- (4) o equilíbrio térmico do sistema é mantido por meio das colisões dos elétrons com a rede de íons, sendo que após uma colisão, o elétron irá se mover com uma velocidade que não tem nenhuma relação com a velocidade antes da colisão, mas com o módulo apropriado à temperatura do local da colisão.

A fórmula da condutividade de Drude para metais é dada por ^[16]:

$$\sigma(\omega) = \frac{ne^2\tau}{ml^2} \left(\frac{1}{1-i\omega\tau} \right), \quad (2.29)$$

onde, n corresponde à densidade de portadores de carga, e a carga do elétron, τ o tempo de relaxação, m a massa do elétron, l o espaçamento entre íons da rede e ω é a frequência do campo elétrico.

O modelo de Drude é utilizado principalmente para a análise do comportamento elétrico de metais, mas também vem sendo aplicado para explicar a condutividade elétrica de materiais poliméricos ^[16] e para materiais condutores como do óxido de índio e estanho (ITO) ^[76].

2.12 Técnica Matriz de Transferência

Derrida et al. ^[12,13] desenvolveu uma técnica para calcular a condutividade elétrica de uma rede de resistores aleatórios denominada de matriz de transferência. Esta técnica permite o cálculo exato da condutividade elétrica de uma determinada amostra, sendo que

o cálculo é efetuado ao mesmo tempo em que a rede é construída. Assim, à medida que uma nova ligação ou sítio é acrescentado à rede, imediatamente é calculada a sua contribuição na condutividade elétrica da amostra. Esta técnica é dividida em duas partes, a primeira na qual se considera que são aplicadas diferentes voltagens em cada linha pertencente à rede (aqui denominada de geometria 1) e a segunda na qual se considera que uma voltagem unitária é aplicada no eletrodo superior e uma voltagem nula é aplicada no eletrodo inferior da rede (aqui denominada de geometria 2).

2.12.1 Técnica Matriz de Transferência (Geometria 1)^[12]

Vamos considerar, primeiramente, uma tira constituída por N ligações verticais e por L colunas, assim como a representada na Figura 20, sendo que todos os sítios da primeira e da $(N+1)$ -ésima linha horizontal são conectados por ligações de resistência nula (eletrodos). Uma matriz A_L é introduzida para caracterizar os efeitos de uma tira semi-infinita entre as colunas L e $-\infty$, e são conectadas voltagens U_i nos sítios i da coluna L por meio de fios metálicos, como está representado na Figura 21. O sítio da última linha $(N+1)$ estará sempre a uma voltagem $U_{N+1} = 0$. Logo, há correntes I_i em cada fio.

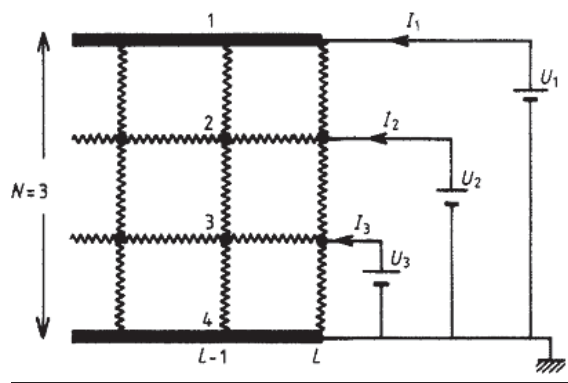


Figura 20: Representação de uma tira semi-infinita que apresenta N linhas, L colunas e $N+1$ sítios. A primeira e a última linha, caracterizadas pela linha espessa, correspondem aos eletrodos. São aplicadas voltagens U_i nos sítios i da coluna L por meio de fontes externas ^[12].

Desta forma, a matriz A_L pode ser expressa em função das correntes I_i e das voltagens U_i :

$$(I) = A_L (U), \quad (2.30)$$

ou seja,

$$\begin{pmatrix} I_1 \\ I_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ I_N \end{pmatrix} = A_L \begin{pmatrix} U_1 \\ U_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ U_N \end{pmatrix}, \quad (2.31)$$

sendo que A_L é a matriz condutividade.

Com a introdução de um novo resistor horizontal h_i e vertical v_i , a matriz A_L é transformada em uma nova matriz, denominada A_{L+1} , como ilustrado na Figura 21.

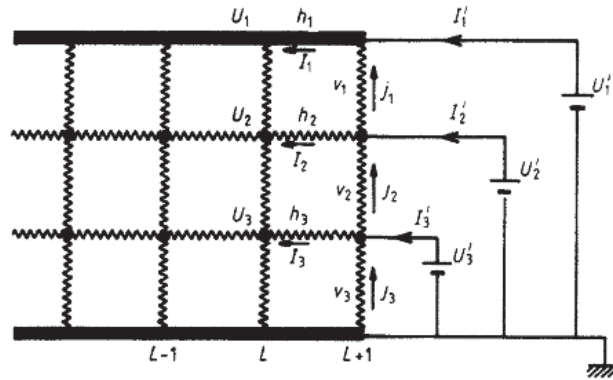


Figura 21: Representação de uma tira semi-infinita quando é acrescentada uma nova coluna L+1. São aplicadas voltagens U_i nos sítios i da coluna L+1 por meio de conexões dos sítios com fontes externas ^[12].

Assim, a nova matriz A_{L+1} pode ser expressa da seguinte forma:

$$\begin{pmatrix} I'_1 \\ I'_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ I'_N \end{pmatrix} = A_{L+1} \begin{pmatrix} U'_1 \\ U'_2 \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \\ U'_N \end{pmatrix}. \quad (2.32)$$

Entretanto, para facilitar a obtenção da matriz A_{L+1} , leva-se em conta primeiramente apenas a introdução de resistores horizontais h_i na matriz A_L . Considera-se que voltagens são fixadas nos sítios i da coluna $L+1$ assim como ilustrado na Figura 22.

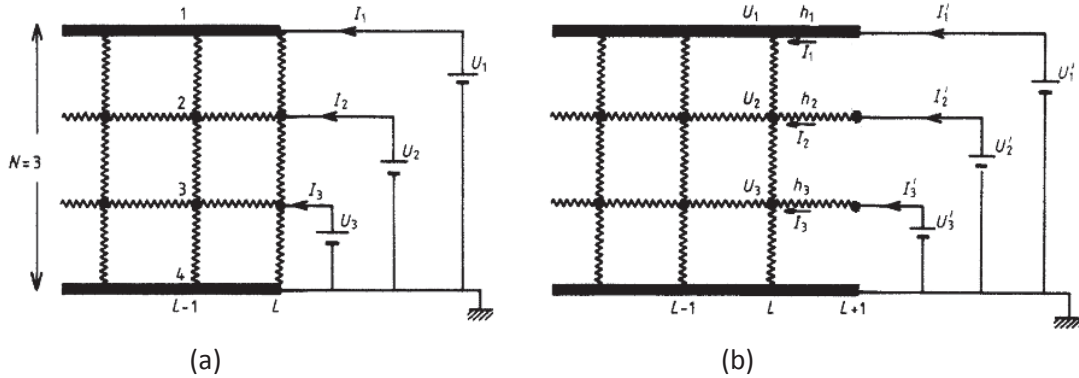


Figura 22: (a) Representação da matriz A_L , caracterizada por uma tira semi-infinita com N linhas e L colunas. (b) Representação da matriz B_{L+1} , caracterizada por uma tira semi-infinita com o acréscimo de resistores horizontais h_i . São aplicadas voltagens externas U'_i nos sítios i da coluna $L+1$ ^[12].

Portanto, a matriz B_{L+1} pode ser expressa como função das correntes I_i e das voltagens U'_i :

$$(I) = B_{L+1}(U'), \quad (2.33)$$

sendo que:

$$U'_i - U_i = h_i I_i. \quad (2.34)$$

A Equação (2.34) pode ser escrita na forma de matriz:

$$(U') - (U) = H(I), \quad (2.35)$$

onde a H é uma matriz diagonal, que é representada da seguinte forma:

$$H_{ij} = h_i \delta_{ij}, \quad (2.36)$$

sendo que, δ_{ij} corresponde ao delta de Kronecker e é definido como:

$$\delta_{ij} = \begin{cases} 1, & \text{se } i = j \\ 0, & \text{se } i \neq j. \end{cases} \quad (2.37)$$

É necessário notar que o resistor $h_1 = 0$, pois todos os sítios da primeira linha são conectados por ligações de resistência nula, o que caracteriza o eletrodo.

Agora, substituindo a Equação (2.30) na Equação (2.35), chega-se a uma expressão para (U) :

$$(U') - (U) = H\{A_L(U)\} \Rightarrow (U') = (U) + H\{A_L(U)\} \Rightarrow (U') = (1 + HA_L)(U),$$

reescrevendo a equação acima:

$$(U) = (U')(1 + HA_L)^{-1}. \quad (2.38)$$

Para encontrar a matriz B_{L+1} , deve-se substituir primeiramente a Equação (2.30) na Equação (2.33), obtendo a seguinte expressão:

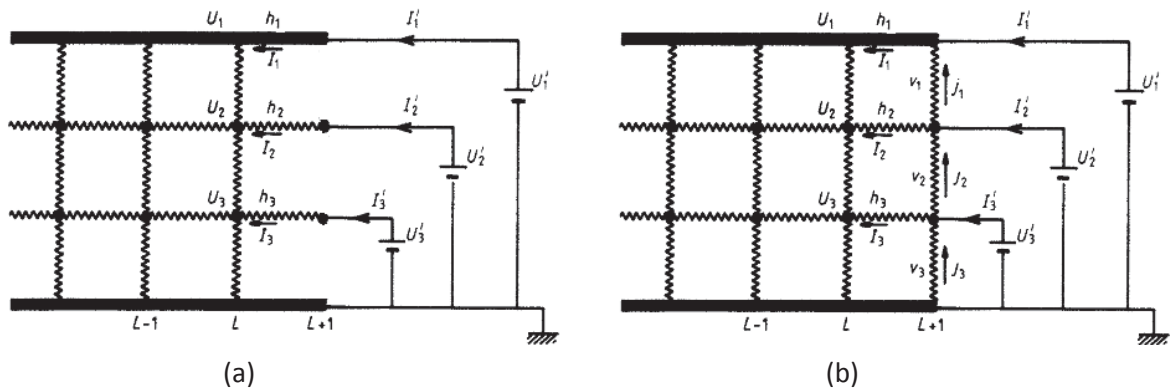
$$A_L(U) = B_{L+1}(U'). \quad (2.39)$$

Substituindo a Equação (2.38) na Equação (2.39), encontra-se a expressão para a matriz B_{L+1} , que corresponde à matriz de transferência quando resistores horizontais h_i são adicionados a matriz A_L .

$$A_L(U')(1 + HA_L)^{-1} = B_{L+1}(U'),$$

$$B_{L+1} = A_L(1 + HA_L)^{-1}. \quad (2.40)$$

Agora, adicionando resistores verticais v_i nos sítios i da coluna $L+1$ da matriz B_{L+1} , tem-se a matriz A_{L+1} , como ilustrado na Figura 23.



**Figura 23: Representação da matriz B_{L+1} , caracterizada pela adição de resistores horizontais h_i .
(b) Representação da matriz A_{L+1} , caracterizada pela adição de resistores verticais v_i à matriz B_{L+1} ^[12].**

Pela Lei de Ohm, quando uma voltagem U' é aplicada no sítio i da coluna $L+1$, haverá uma corrente j_i que flui pelo resistor vertical v_i que pode ser expressa da seguinte forma:

$$j_i = \frac{[U'_{i+1} - U'_i]}{v_i}. \quad (2.41)$$

Sendo que, pela lei dos nós, a corrente I'_i que flui no fio conectado ao sítio i da coluna $L+1$ pode ser escrita da seguinte forma:

$$I'_i = I_i + j_{i-1} - j_i, \quad (2.42)$$

sendo que:

$$j_{i-1} = \frac{U'_i - U'_{i-1}}{v_{i-1}}, \quad (2.43)$$

$$j_i = \frac{U'_{i+1} - U'_i}{v_i}. \quad (2.44)$$

Substituindo as equações (2.43) e (2.44) na Equação (2.42):

$$I'_i = I_i + \frac{U'_i}{v_{i-1}} - \frac{U'_{i-1}}{v_{i-1}} - \frac{U'_{i+1}}{v_i} + \frac{U'_i}{v_i},$$

rearranjando os termos:

$$I'_i = I_i + \left[\frac{1}{v_i} + \frac{1}{v_{i-1}} \right] U'_i - \left[\frac{1}{v_i} \right] U'_{i+1} - \left[\frac{1}{v_{i-1}} \right] U'_{i-1}. \quad (2.45)$$

No entanto, a Equação (2.45) só permanece válida para $i = 1$ quando $1/v_0 = 0$. Assim, a Equação (2.45) pode ser escrita na forma de uma matriz:

$$(I') = (I) + V(U'), \quad (2.46)$$

onde V é uma matriz tri-diagonal, que é representada pela seguinte expressão:

$$V_{ij} = \left[\frac{1}{v_i} + \frac{1}{v_{i-1}} \right] \delta_{ij} - \left[\frac{1}{v_i} \right] \delta_{j,i+1} - \left[\frac{1}{v_{i-1}} \right] \delta_{j,i-1}. \quad (2.47)$$

Então, para encontrar a matriz A_{L+1} , caracterizada pela adição de um resistor horizontal h_i e de um resistor vertical v_i na coluna $L+1$, primeiramente substitui-se a Equação (2.40) na Equação (2.33), obtendo a seguinte expressão:

$$(I) = A_L (1 + HA_L)^{-1} (U'). \quad (2.48)$$

Agora, substitui-se a Equação (2.48) na Equação (2.46):

$$(I') = A_L (1 + HA_L)^{-1} (U') + V(U'),$$

$$(I') = \{V + A_L (1 + HA_L)^{-1}\} (U'). \quad (2.49)$$

Mas, sabe-se que a matriz A_{L+1} pode ser escrita da seguinte forma:

$$(I') = A_{L+1} (U'). \quad (2.50)$$

Logo, substituindo a Equação (2.50) na Equação (2.49), determina-se a expressão para a matriz A_{L+1} :

$$A_{L+1} (U') = \{V + A_L (1 + HA_L)^{-1}\} (U'),$$

$$A_{L+1} = V + A_L (1 + HA_L)^{-1}. \quad (2.51)$$

Assim, ao se analisar as estruturas das matrizes H e V , pode-se concluir que a matriz A_L permanece sempre simétrica. Logo, A_L contém $N(N+1)/2$ termos de interesse que são necessários para caracterizar a tira semi-infinita. Ou seja, a tira semi-infinita é equivalente a $N(N+1)/2$ resistores, um para cada par de sítios da coluna L . Portanto, a condutividade por unidade de comprimento de uma tira de comprimento L e espessura N é dada por:

$$\sum_N = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{A_L(1,1)}{L}. \quad (2.52)$$

Como as matrizes H e V são aleatórias e mudam toda vez que há a introdução de uma nova coluna L , não é possível encontrar nenhum método analítico que permita obter o limite de $A_L(1,1)/L$ para $L \rightarrow \infty$. Então, para contornar o problema devem ser realizadas iterações da Equação (2.51) para valores de L suficientemente grandes a fim de se aproximar do valor limite.

2.12.2 Matriz de Transferência (Geometria 2)^[13]

Derrida et al. também desenvolveu uma técnica matriz de transferência para uma geometria um pouco diferente da apresentada anteriormente. Agora, considera-se que a tira semi-infinita é construída horizontalmente e que uma voltagem unitária é aplicada no eletrodo superior, enquanto que no eletrodo inferior aplica-se uma voltagem zero.

Para se calcular a condutividade elétrica da matriz A, constituída pela tira em construção, considera-se apenas os sítios pertencentes à parte esquerda da tira, sendo que um fio é conectado aos sítios desta seção e uma voltagem V_α é aplicada no sítio α dessa matriz (veja Figura 24). Assim, uma corrente I_β irá fluir por meio do fio conectado ao sítio β , de acordo com a Equação:

$$I_\beta = \sum_{\alpha} A_{\beta\alpha} V_\alpha. \quad (2.53)$$

Quando um novo resistor é adicionado, a matriz A é modificada de forma que se faz necessário escrever os efeitos deste acréscimo na matriz considerada. No caso bidimensional, há dois tipos de resistores que podem ser adicionados à matriz A que são os resistores horizontais e verticais.

2.12.2.1 Efeitos do acréscimo de um resistor horizontal à matriz A:

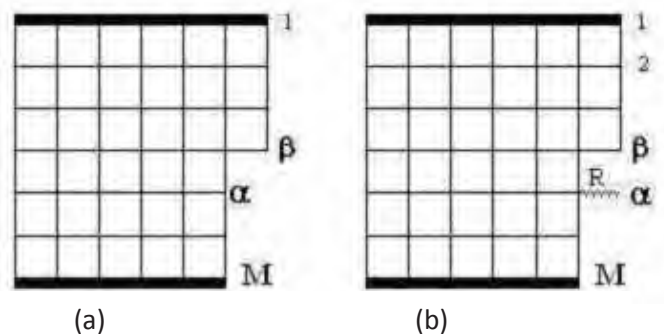


Figura 24: (a) Representação de uma tira bidimensional, caracterizada como matriz A $M \times M$ (sendo que M corresponde ao número de sítios); α e β são sítios. (b) Matriz A modificada pela adição de um resistor R horizontal. É aplicada uma voltagem unitária no eletrodo superior e uma voltagem zero no eletrodo inferior^[13].

Adotando $V = 0$ na Equação (2.51), tem-se a expressão para a matriz A modificada pela adição de um resistor horizontal:

$$A_{L+1} = A_L (1 + HA_L)^{-1}. \quad (2.54)$$

Considerando-se $A_{L+1} \longrightarrow A'$ e $A_L \longrightarrow A$ na Equação (2.54) tem-se:

$$A' = A(1 + HA)^{-1}. \quad (2.55)$$

Reescrevendo os termos da Equação (2.55), obtém-se:

$$A = A'(1 + HA). \quad (2.56)$$

Colocando-se o elemento ij na Equação (2.56):

$$A_{ij} = [A'(1 + HA)]_{ij},$$

$$A_{ij} = \sum_{u=1}^N A'_{iu} (1 + HA)_{uj},$$

$$A_{ij} = A'_{ij} + \sum_{u=1}^N A'_{iu} (HA)_{uj}. \quad (2.57)$$

No entanto, a matriz diagonal pode ser expressa da seguinte forma:

$$H_{um} = R \delta_{\alpha u} \delta_{\alpha m}. \quad (2.58)$$

Substituindo a Equação (2.58) na Equação (2.57), têm-se:

$$A_{ij} = A'_{ij} + R \sum_{u=1}^N \underbrace{A'_{iu}}_{A'_{i\alpha}} \delta_{u\alpha} \sum_{m=1}^N \underbrace{A_{mj} \delta_{\alpha j}}_{A_{\alpha j}},$$

$$A_{ij} = A'_{ij} + RA'_{i\alpha} A_{\alpha j}. \quad (2.59)$$

Tomando-se $j = \alpha$ na Equação (2.59), obtém-se:

$$A_{i\alpha} = A'_{i\alpha} + RA'_{i\alpha} A_{\alpha\alpha},$$

$$A_{i\alpha} = A'_{i\alpha} + (1 + RA_{\alpha\alpha}),$$

$$A'_{i\alpha} = \frac{A_{i\alpha}}{(1 + RA_{\alpha\alpha})}. \quad (2.60)$$

Substituindo a Equação (2.60) na Equação (2.59), encontra-se a expressão para a nova matriz quando se adiciona um novo resistor horizontal:

$$A_{ij} = A'_{ij} + \frac{RA_{i\alpha}A_{\alpha j}}{(1 + RA_{\alpha\alpha})},$$

$$A'_{ij} = A_{ij} - \frac{RA_{i\alpha}A_{\alpha j}}{(1 + RA_{\alpha\alpha})}. \quad (2.61)$$

2.12.2.2 Efeitos do acréscimo de um resistor vertical à matriz A' :

Considera-se que um novo resistor vertical R' é acrescentado entre os sítios α e β , como mostrado na Figura 25 (b).

Assim, a matriz A é modificada em uma nova matriz, denominada de A'' , que pode ser expressa pela Equação (2.51) quando se faz $H = 0$, $A_{L+1} \rightarrow A''$ e $A_L \rightarrow A'$:

$$A'' = V + A'. \quad (2.62)$$

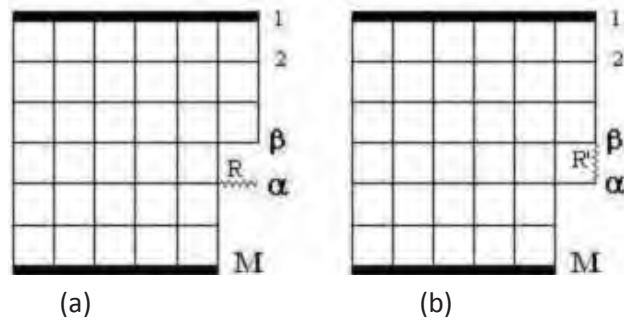


Figura 25: (a) Matriz A' , caracterizada pela adição de um resistor horizontal no sítio α . (b) Matriz A'' com a adição de um resistor vertical R' entre os sítios α e β ^[13].

Acrescentando-se os elementos ij na Equação (2.62), tem-se:

$$A_{ij}'' = V_{ij} + A_{ij}'. \quad (2.63)$$

Sendo que V_{ij} é dado pela Equação (2.47):

$$V_{ij} = \left[\frac{1}{v_i} + \frac{1}{v_{i-1}} \right] \delta_{ij} - \left[\frac{1}{v_i} \right] \delta_{j,i+1} - \left[\frac{1}{v_{i-1}} \right] \delta_{j,i-1}.$$

Ao se adicionar a resistência R' entre os sítios α e β , de forma a uni-los, sendo que $\alpha=\beta-1$, têm-se que:

$$\frac{1}{v_i} = \frac{1}{R'} \delta_{i+1,\alpha} = \frac{1}{R'} \delta_{i,\beta}, \quad (2.64)$$

$$\frac{1}{v_{i-1}} = \frac{1}{R'} \delta_{i,\alpha}. \quad (2.65)$$

Substituindo as equações (2.64) e (2.65) na Equação (2.47):

$$V_{ij} = \left[\frac{1}{R'} \delta_{i,\beta} - \frac{1}{R'} \delta_{i,\alpha} \right] \delta_{ij} - \left[\frac{1}{R'} \delta_{i,\beta} \right] \delta_{j,i+1} - \left[\frac{1}{R'} \delta_{i,\alpha} \right] \delta_{j,i-1},$$

$$V_{ij} = \frac{1}{R'} \left\{ \left[\delta_{i,\beta} - \delta_{i,\alpha} \right] \delta_{ij} - \left[\delta_{i,\beta} \delta_{j,i+1} \right] - \left[\delta_{i,\alpha} \delta_{j,i-1} \right] \right\},$$

$$V_{ij} = \frac{1}{R'} \left\{ \left[\underbrace{\delta_{i,\beta} \delta_{i,j}}_{i=\beta} - \underbrace{\delta_{i,\alpha} \delta_{i,j}}_{i=\alpha} \right] - \left[\underbrace{\delta_{i,\beta} \delta_{j,i+1}}_{i=\beta} \right] - \left[\underbrace{\delta_{i,\alpha} \delta_{j,i-1}}_{i=\alpha} \right] \right\},$$

$$V_{ij} = \frac{1}{R'} \left\{ \delta_{i,\beta} \delta_{\beta,j} - \delta_{i,\alpha} \delta_{\alpha,j} - \delta_{i,\beta} \delta_{j,\alpha} - \delta_{i,\alpha} \delta_{j,\beta} \right\},$$

$$V_{ij} = \frac{1}{R'} \left\{ \delta_{i,\beta} \delta_{\beta,j} + \delta_{\alpha,i} \delta_{\alpha,j} - \delta_{\beta,i} \delta_{\alpha,j} - \delta_{\alpha,i} \delta_{\beta,j} \right\},$$

$$V_{ij} = \frac{1}{R'} (\delta_{\alpha,i} - \delta_{\beta,i}) (\delta_{\alpha,j} - \delta_{\beta,j}). \quad (2.66)$$

Por fim, substituindo a Equação (2.66) na Equação (2.63), obtém-se a Equação para A''_{ij} :

$$A''_{ij} = A'_{ij} + \frac{1}{R'} (\delta_{\alpha,i} - \delta_{\beta,i}) (\delta_{\alpha,j} - \delta_{\beta,j}). \quad (2.67)$$

Para obter a condutividade da tira semi-infinita, deve-se calcular o fluxo de corrente I_i na mesma quando se aplica voltagens U_i nas linhas entre $1 < i < N$ e uma voltagem zero na $(N+1)$ -ésima linha. Se uma voltagem unitária é aplicada na primeira linha da tira, enquanto que voltagens nulas são aplicadas em todas as outras partes da coluna L , isto é, $V_i = 0$ para $2 \leq i \leq N$, a corrente é definida pelo elemento $A(1,1)$ e é expressa pela Equação (2.53). O fato de se considerar $I_i = 0$ para o fluxo de corrente que chega aos sítios $2 \leq i \leq N$ da coluna L dá uma contribuição finita para a corrente I_i , a qual aumenta linearmente para $L \gg 1$. Portanto a condutividade da tira por unidade de comprimento é expressa como:

$$\sigma = \lim_{L \rightarrow \infty} \frac{A_L(1,1)}{L}. \quad (2.68)$$

É necessário se atentar a alguns pontos que facilitam os cálculos da matriz de transferência (geometria 2), tais como:

- (a) Os sítios da primeira e da última linha da tira, caracterizados pelos eletrodos, são conectados por resistência zero, de forma que para $\alpha = 1$ e $\alpha = N$, $R = 0$. Assim, a Equação (2.61) torna-se muito simples: $A'_{ij} = A_{ij}$, ou seja, a matriz A não é modificada.
- (b) O fato da matriz A ser simétrica pode ser utilizado para tornar a rotina dos cálculos menor.
- (c) Se $A_{\alpha\alpha} = 0$ para qualquer α , isto significa que todos os elementos $A_{\alpha i} = A_{i\alpha} = 0$ para qualquer i . Logo, a Equação (2.61) pode ser expressa como $A'_{ij} = A_{ij}$ independente da nova ligação R adicionada.
- (d) A velocidade dos cálculos pode ser aumentada quando se caracteriza a ausência de ligações por resistências infinitas, de forma que a Equação (2.67) torna-se $A''_{ij} = A'_{ij}$ e a Equação (2.61) assume a forma simplificada:

$$A'_{ij} = A_{ij} - \frac{A_{i\alpha} A_{\alpha j}}{A_{\alpha\alpha}}. \quad (2.69)$$

No entanto, esta consideração do item (d) não é uma condição essencial da técnica matriz de transferência, mas é útil para minimizar o tempo de processamento.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo é apresentada uma descrição dos métodos de síntese, de caracterização elétrica e morfológica de nanocompósitos PANI/ITO e PU/NF na forma de filmes. Também é abordada, de forma resumida, a metodologia de desenvolvimento do modelo estatístico de rede de resistores utilizado com o objetivo de estudar os processos de condução predominantes nestes nanocompósitos.

3.1 Procedimentos experimentais relativos ao nanocompósito de PANI/ITO

Neste trabalho, foram analisados dois lotes diferentes de amostras de PANI/ITO. A síntese, as medidas elétricas e as análises morfológicas do primeiro lote foram realizadas pelo Laboratório de Polímeros e Propriedades Eletrônicas de Materiais - LAPPEM da Universidade Federal de Ouro Preto – MG. As confecções dos filmes do segundo lote, bem como as medidas elétricas, foram realizadas por nós, no Grupo de Polímeros do Departamento de Física e Química (DFQ) da Faculdade de Engenharia do Campus de Ilha Solteira – UNESP, com o objetivo de obter dados complementares aos fornecidos pelo LAPPEM. Nesta seção será realizada uma descrição das etapas de confecção e caracterização dos filmes finos de compósitos de PANI com nanopartículas de ITO.

3.1.1 Obtenção das amostras de PANI/ITO realizada pelo LAPPEM

As etapas realizadas para a obtenção dos filmes de PANI/ITO estão apresentadas de forma esquemática na Figura 26.

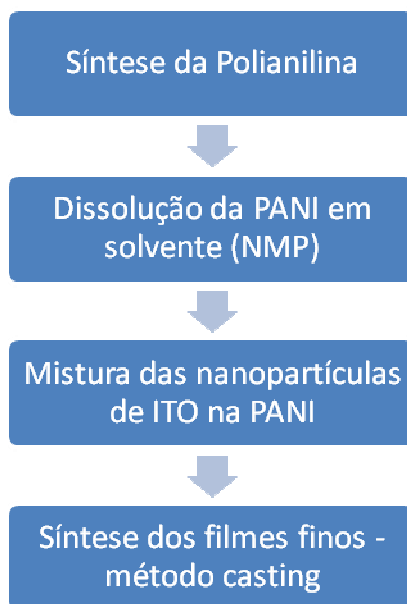


Figura 26: Esquema ilustrativo das etapas realizadas para a obtenção de filmes finos de compósitos de PANI/ITO.

3.1.1.1 Síntese da PANI

Foram realizadas cinco etapas para a obtenção de filmes de PANI: (i) destilação da anilina, (ii) polimerização, (iii) lavagem, (iv) desdopagem e (v) secagem. A síntese da PANI foi feita por oxidação química e foram utilizados ácido clorídrico, persulfato de amônio (agente oxidante) e o monômero da anilina da marca Synth como reagentes.

i. Destilação da anilina

Nesta etapa o monômero foi destilado pelo método de destilação fracionada, a vácuo e na ausência de luz, com o objetivo de eliminar substâncias oxidadas. A anilina quando purificada ficou incolor e foi armazenada, na ausência de luz, a uma temperatura de cerca de 4°C.

ii. Polimerização

Nesta segunda etapa foram preparadas duas soluções, denominadas A e B, para o processo de polimerização. Os reagentes utilizados para a preparação das soluções foram ácido clorídrico (HCl) 1M, persulfato de amônio ((NH₄)S₂O₈), anilina previamente destilada e acetona. A solução A foi preparada adicionando-se 20 mL de anilina previamente destilada em 300 mL de solução HCl 1M em um béquer, enquanto em outro béquer, a solução B foi preparada adicionando-se 11,52 g de persulfato de

amônio em 200 mL de solução HCl 1M. O próximo passo foi manter as soluções A e B no refrigerador a uma temperatura de cerca de 0°C por dez minutos. Em seguida a solução B foi lentamente adicionada à solução A sobre um banho de gelo e a uma agitação constante. Para atingir a coloração verde escura, característica do estado dopado da PANI, a solução permaneceu sob agitação durante duas horas.

iii. Lavagem

A próxima etapa foi filtrar a solução obtida no processo de polimerização, sendo que o pó resultante deste processo foi, em seguida, lavado com água destilada e com acetona.

iv. Desdopagem

Para o processo de desdopagem a PANI ficou imersa em hidróxido de amônio 1M e depois permaneceu sob agitação durante 15 horas. Ao final desta etapa, o pH da solução foi medido, sendo o valor correspondente a 11, de forma a confirmar a desdopagem.

v. Secagem

A solução, após a desdopagem, foi filtrada novamente e, em seguida, colocada no dessecador. Após a secagem total do pó, a PANI foi macerada em peneira de 200 mesh, sendo que o pó peneirado foi empregado na preparação das soluções para a fabricação dos filmes.

3.1.1.2 Dissolução da PANI em solvente

A dissolução da PANI foi realizada com o solvente NMP (N-Metil Pirrolidona) conforme passos descritos no trabalho de Bianchi (1997) ^[77]. Na dissolução, a concentração de PANI foi de 20 mg por mL de solvente, sendo que o pó foi adicionado ao NMP em quantidades fracionadas, sob agitação magnética constante. A solução foi mantida sob agitação magnética por 48 horas à temperatura ambiente para a total dissolução. Por fim, a solução final foi filtrada, em um sistema funil/kitassato, em um papel filtro de 8 µm e em seguida em outro papel filtro de 5 µm com o objetivo de eliminar os possíveis agregados formados durante os processos de síntese e dissolução.

3.1.1.3 Mistura das nanopartículas de ITO na PANI

As nanopartículas de ITO foram compradas da empresa *Aldrich* e foram deixadas por uma hora na estufa a 60°C. Logo após, o pó foi pesado em uma balança de precisão de

0,01 mg, modelo MC 210 S, marca Sartorius, para se obter compósitos PANI_x ITO_y com as seguintes frações em peso ($M_{ITO}/M_{PANI} + M_{ITO}$): PANI_{0,99}ITO_{0,01}, PANI_{0,976}ITO_{0,024}, PANI_{0,952}ITO_{0,048}, PANI_{0,91}ITO_{0,09}, PANI_{0,87}ITO_{0,13}, PANI_{0,80}ITO_{0,20}, PANI_{0,67}ITO_{0,33}. Após o término da pesagem, o pó correspondente a cada compósito foi confinado em um frasco vedado e levado ao agitador ultrassônico, para a quebra de possíveis agregados, onde foi mantido por duas horas. Finalmente, as nanopartículas de ITO foram adicionadas lentamente à solução de PANI e NMP, sob agitação magnética constante, por quatro horas. Posteriormente, a solução foi mantida por mais uma hora sob agitação ultrassônica. Para eliminar agregados que possam ter sido formados durante o processo da mistura, a solução PANI/ITO foi filtrada, em um sistema funil/kitassato, em papel filtro de 5µm e em um filtro Millipore de 0,45µm.

3.1.1.4 Síntese dos filmes finos

O método *casting* foi empregado para a fabricação de filmes finos de acordo com os passos descritos no trabalho de Bianchi ^[77]. Em lâminas de vidro com dimensões de 1 cm x 2 cm foram depositados 1 mL de solução PANI/ITO com o auxílio de uma pipeta de Pasteur sobre uma chapa aquecida a 50 ° C, enquanto que 2 mL da solução foram depositadas em lâminas de vidro de 2 cm x 3 cm sobre a mesma chapa aquecida. As lâminas maiores permaneceram sob esta chapa por um período de 15 a 18 horas, enquanto que, as menores permaneceram por um período de 10 a 12 horas para a secagem dos filmes. Depois da secagem, elas foram retiradas da chapa de aquecimento e colocadas sobre uma mesa por um determinado tempo para o seu resfriamento. Em seguida, as lâminas foram colocadas em uma placa de Petry com água destilada para a remoção dos filmes. Enfim, os filmes foram colocados em uma dessecadora, à temperatura ambiente, onde permaneceram até serem retirados para o processo de metalização e posteriormente, para a etapa das medidas elétricas.

3.1.2 Análise morfológica

Para a caracterização morfológica dos filmes finos de PANI/ITO foram utilizadas as técnicas de Microscopia de força atômica (AFM) e microscopia de força elétrica (EFM). As análises foram realizadas na Universidade Federal de Viçosa em um microscópio de força atômica NTEGRA Probe NanoLaboratory, sendo que a área varrida foi de 5 µm², a uma

frequência de 1,0 Hz. As imagens obtidas foram tratadas pelo software *NT-MDT* Moscow, Russia.

Medidas elétricas

Medidas da condutividade elétrica alternada foram realizadas à temperatura ambiente em amostras dos compósitos aplicando-se uma tensão onde o valor médio quadrático foi de 500 mV. Para a realização das medidas de impedância complexa foi utilizado o *Impedancímetro Solartron 1260 Impedance/Gain Phase Analyser*, que permite a aplicação de uma amplitude de voltagem na faixa de 0 a 3 V.

3.1.3 Síntese das amostras de PANI/ITO realizada no Grupo de Polímeros/DFQ

As etapas de obtenção dos filmes de PANI/ITO desenvolvidas no Laboratório do Grupo de Polímeros do DFQ foram similares às realizadas pelo LAPPEM, conforme esquema apresentado na Figura 26, a menos da síntese da PANI. Para este lote de amostras, foi utilizada a PANI adquirida da empresa *Aldrich*.

3.1.3.1 Dissolução da PANI em solvente (NMP)

A polianilina (base de esmeraldina) em pó com peso molecular médio de 50000 g/mol foi comprada da empresa *Aldrich* e a sua dissolução foi feita com o solvente NMP (N-Metil-Pirrolidona), sendo utilizada a concentração de 10 mg por ml de solvente. O pó de PANI foi adicionado em quantidades fracionadas ao solvente e sob agitação magnética constante. Para a total dissolução da solução, a mesma permaneceu sob agitação magnética por 24 horas à temperatura ambiente.

3.1.3.2 Misturas das nanopartículas de ITO na PANI

As nanopartículas de ITO foram compradas da empresa *Aldrich* e foram deixadas por uma hora na estufa a 60°C. Logo após, o pó foi pesado em uma balança de precisão de 0,01 mg, modelo *MC 210 S*, marca *Sartorius*, para se obter compósitos PANI_x ITO_y com as seguintes frações em peso ($M_{ITO} / M_{PANI} + M_{ITO}$): PANI_{0,99}ITO_{0,01}, PANI_{0,976}ITO_{0,024},

PANI_{0,952}ITO_{0,048}, PANI_{0,91}ITO_{0,09}, PANI_{0,87}ITO_{0,13}, PANI_{0,80}ITO_{0,20}, PANI_{0,67}ITO_{0,33}. Após o término da pesagem, o pó correspondente a cada compósito foi confinado em um frasco vedado e levado ao agitador ultrassônico, para a quebra de possíveis agregados, onde foi mantido por duas horas. Finalmente, as nanopartículas de ITO foram adicionadas lentamente à solução de PANI e NMP, sob agitação magnética constante, por quatro horas. Posteriormente, a solução foi mantida por mais uma hora sob agitação ultrassônica. Para eliminar agregados que possam ter sido formados durante o processo da mistura, a solução PANI/ITO foi filtrada, em um sistema funil/kitassato, em papel filtro de 5µm e em um filtro Millipore de 0,45µm.

3.1.3.3 Obtenção dos filmes finos de PANI/ITO

Os filmes de PANI/ITO foram obtidos pelo método *casting*, com espessura variando entre 6 e 10 µm.

3.1.3.4 Caracterização elétrica das amostras de PANI/ITO

A caracterização elétrica das amostras de PANI/ITO foi feita no Grupo de Polímeros da UNESP/FEIS, sendo realizadas medidas da condutividade elétrica dc pelo método de duas pontas. Este sistema de medida foi composto por uma fonte de tensão modelo 247 *High Voltage Supply*, e por um eletrômetro modelo 610 C, sendo ambos os equipamentos da *KEITHLEY Instruments*.

3.2 Procedimentos experimentais relativos ao nanocompósito de PU/NF

A síntese e as medidas elétricas do nanocompósito de Poliuretano e negro de fumo foram feitas por Silva (2009) ^[78], em seu trabalho de mestrado, realizado no Laboratório do Grupo de Polímeros do Departamento de Física e Química da Faculdade de Engenharia do Campus de Ilha Solteira – UNESP. Nesta seção será realizada uma breve descrição dos métodos experimentais utilizados para a obtenção das amostras de PU/NF e do procedimento aplicado para a realização das medidas elétricas.

3.2.1 Obtenção das amostras de PU/NF

Os procedimentos adotados para a obtenção dos filmes finos de PU/NF estão apresentados de forma esquemática na Figura 27.

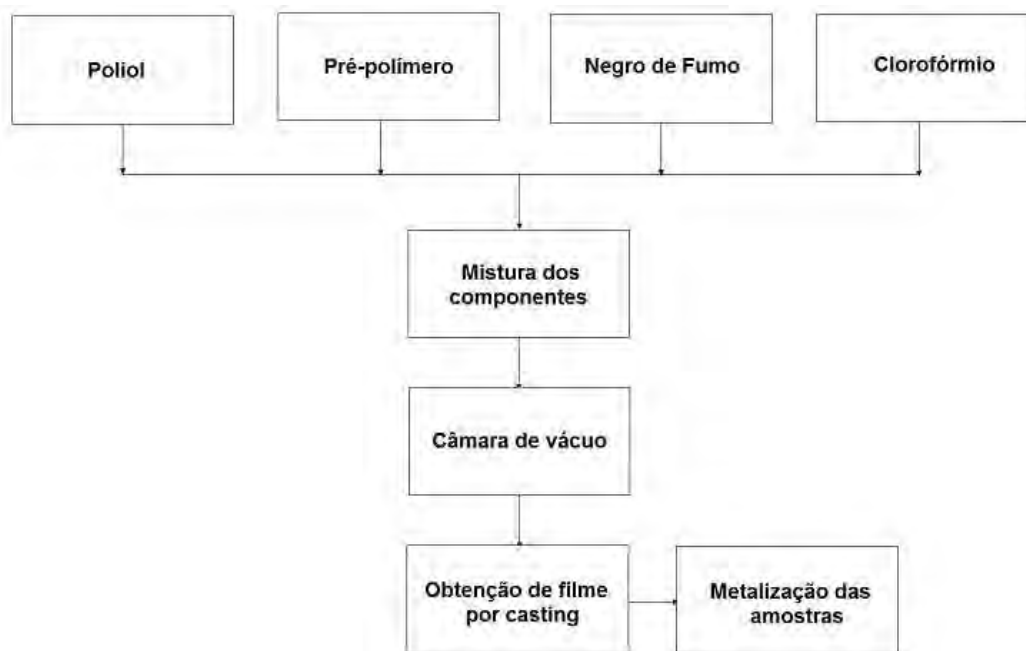


Figura 27: Etapas para a obtenção dos nanocompósitos de PU/NF ^[78].

Para a obtenção dos nanocompósitos de poliuretano com partículas de negro de fumo (PU/NF) foram utilizados os reagentes políol e pré-polímero, fornecidos pelo Grupo de Química analítica e Tecnologia de Polímeros do Instituto de Química da USP, campus de São Carlos – SP, e o negro de fumo condutor (XE2/PRINTEX XE2) da Degussa, que apresenta características gerais como, partículas com tamanho de 35 nm, área superficial específica de 1000 m²/g e densidade de 0,10 g/cm³. Os componentes, pré-polímero e políol, foram utilizados na proporção em massa de 10/7, enquanto que a proporção de negro de fumo foi variada de 1% a 12%.

O procedimento experimental para a obtenção de filmes finos do compósito PU/NF é descrito a seguir:

(1) *Mistura dos reagentes.*

Todos os reagentes foram pesados e misturados em um béquer de 2 ml com clorofórmio sob agitação magnética por dez minutos.

(2) Câmara de vácuo.

Posteriormente, o béquer com a solução foi levado para a câmara de vácuo com o objetivo de eliminar os gases provenientes do processo de polimerização.

(3) Obtenção de filmes finos pelo método casting.

Os filmes finos foram obtidos pelo método *casting*, com espessura variando entre 100 e 300 μm .

(4) Metalização.

Depois de preparadas, as amostras foram metalizadas com alumínio em ambas as faces com área em torno de 1,2 cm^2 .

3.2.2 Medidas elétricas

Para o estudo das propriedades elétricas dos nanocompósitos de PU/NF foram utilizados os métodos de duas e de quatro pontas. O sistema utilizado para fazer as medições de quatro pontas consistiu de uma fonte de tensão-corrente da *KEITHLEY model 236 Source measure unit* conectado a um computador e um sistema de quatro pontas fabricado pela Signatone. Neste sistema, as medidas foram realizadas, para amostras com concentrações em peso maiores do que 3% de negro de fumo, abrangendo uma faixa de corrente entre 500 nA e 10 μA , onde a resposta de uma voltagem era obtida a cada 200 nA de corrente. O método de duas pontas foi aplicado na amostra com 1% em peso de negro de fumo e seu sistema era constituído de uma fonte de tensão modelo 247 *High Voltage Supply* e um Eletrômetro modelo 610C ambos da *KEITHLEY Instruments*. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente por meio da aplicação de uma diferença de potencial nas áreas metalizadas da amostra.

3.3 Metodologia do desenvolvimento do modelo estatístico de rede de resistores

O modelo estatístico de rede de resistores bidimensional ^[79, 80], utilizando programa computacional desenvolvido em linguagem Fortran 90, simula estruturas morfológicas do nanocompósito formados por nanopartículas de ITO dispersas em uma matriz polimérica de PANI. Com base em dados encontrados na literatura sobre a morfologia dos materiais constituintes do compósito, foi elaborado o código que simula as estruturas do compósito

PANI/ITO. A PANI não dopada é um polímero linear que apresenta uma estrutura altamente desordenada^[17]. No entanto, quando a PANI é submetida a um processo de dopagem, surgem regiões condutoras cristalinas altamente ordenadas. Estas “ilhas condutoras”^[22] se apresentam dispersas em uma região amorfa formada pelas moléculas não dopadas ou levemente dopadas. No modelo estatístico consideramos que as partículas de ITO apresentam estruturas altamente ordenadas com formatos circulares em uma matriz quadrada. Resultados experimentais de AFM e EFM comprovaram, posteriormente, as estruturas dos compósitos de PANI/ITO, simuladas pelo código.

O mesmo programa pode simular a estrutura de nanocompósitos de PU/NF, sendo o PU a matriz polimérica do nanocompósito, que pode apresentar regiões ordenadas, representadas pelos segmentos duros e regiões altamente desordenadas, enquanto as nanopartículas de NF são distribuídas uniformemente por toda a matriz levando-se em consideração a possibilidade de formação de agregados. A estrutura morfológica do nanocompósito de PU/NF foi baseada em dados apresentados na literatura^[78, 81].

Assim, pode-se dizer de uma forma geral, que o modelo estatístico desenvolvido pode ser aplicado a nanocompósitos que apresentam a estrutura da matriz amorfa ou semicristalina e uma segunda fase constituída por nanopartículas de diferentes tamanhos que são aleatoriamente dispersas por todo o material. Além disso, o modelo pode ser aplicado a materiais poliméricos constituídos por apenas uma única fase, caracterizada como amorfa ou semicristalina, como por exemplo, a PANI não dopada (amorfa) e dopada (semicristalina).

A seguir são apresentadas as etapas da construção do modelo estatístico em linguagem Fortran 90.

(1) Cálculo do número máximo de ligações em uma rede bidimensional.

Para a construção da rede bidimensional quadrada deve ser calculado primeiramente o número de ligações possíveis na rede pela Equação^[74]:

$$NTL = 2N(N-1) - 2(N-1), \quad (3.1)$$

Sendo que N corresponde ao número total de sítios horizontais ou verticais da célula.

(2) Dados de entrada do código

Os dados necessários para a execução do programa correspondem ao tamanho da célula quadrada, número de células, a densidade de ligações totais na rede, a densidade de ligações das fases constituinte, dados como raio centrado e dispersão para o cálculo do tamanho das nanopartículas de acordo com a distribuição gaussiana, probabilidade de salto intramolecular e intermolecular. Para o caso de materiais com estrutura semicristalina, deve-se fornecer o grau de cristalinidade da amostra e o cálculo do tamanho da região cristalina é realizado por meio de uma distribuição gaussiana. Para o caso bidimensional, a densidade de ligações totais que garante a conectividade entre dois eletrodos é 0,500, que é o limiar de percolação de uma rede quadrada. Na etapa do cálculo, pela técnica matriz de transferência e o cálculo da impedância a partir de equações de modelos teóricos que expliquem os processos de condução, é necessário inserir os parâmetros dos respectivos modelos. Este processo será explicado mais detalhadamente no item (8).

(3) Construção dos eletrodos

Primeiramente, os sítios da primeira e última linha da célula são preenchidos com uma resistividade nula, de forma a representar os eletrodos; como está ilustrado na Figura 28.

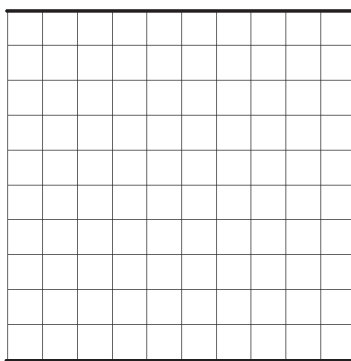


Figura 28: Ilustração que representa a construção dos eletrodos na célula quadrada.

(4) Reserva das regiões ordenadas da matriz do nanocompósito.

São sorteadas as coordenadas i e j correspondem às coordenadas de origem (semente) para a reserva da região cristalina e em seguida é sorteado o tamanho da região cristalina de acordo com a distribuição gaussiana dada pela Equação:

$$r_1 = \sqrt{2 \times \Delta r \times \ln(X_1)} \times \cos[2\pi \times \Delta r \times (X_2)] + r_0, \quad (3.2)$$

onde r_0 e Δr correspondem respectivamente, ao valor central e à dispersão da distribuição gaussiana, que são dados de entrada do programa, enquanto X_1 e X_2 são variáveis aleatórias. Assim, de acordo com o raio calculado para a região cristalina, os sítios pertencentes a esta região, tendo como ponto de partida a semente e que não estão ocupados, serão reservados como ilustrado na Figura 29. Estas regiões podem apresentar segmentos de cadeia apenas em uma direção, horizontal ou vertical, de forma que essa opção é escolhida por meio do sorteio de uma variável aleatória no momento da reserva. Ao final da reserva dos sítios pertencentes à região cristalina, o número de ligações possíveis nesta região é contabilizado. Caso a contagem do número total de ligações cristalinas da matriz do nanocompósito não tenha sido completada, outra semente será sorteada e o processo acima se repete até que se complete o número total de ligações cristalinas.

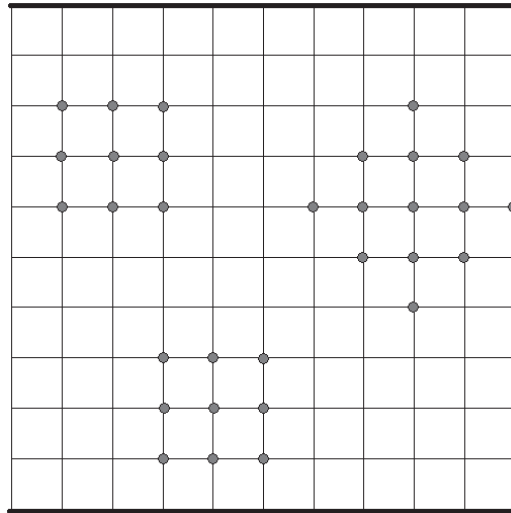


Figura 29: Representação da etapa de reserva da região cristalina para nanocompósitos que apresentam uma matriz polimérica com estrutura semicristalina. Os círculos em cinza representam os sítios reservados para a construção da região cristalina.

(5) Nanopartículas e agregados da segunda fase

Após completar a quantidade de ligações da região cristalina (dado de entrada do programa), são sorteadas outras coordenadas i e j , semente, para a representação das nanopartículas da segunda fase do nanocompósito. Foram consideradas nanopartículas de geometria circular com raios que obedeceram a uma distribuição gaussiana, dada pela Equação (3.2). Todos os sítios com distâncias menores que o raio da nanopartícula foram

conectados por ligações verticais ou horizontais para formar a estrutura da nanopartícula, conforme está ilustrado na Figura 30 (a), onde as nanopartículas com diferentes raios são representadas com cores distintas.

Também foi levada em consideração a possibilidade de formação de agregados de nanopartículas, como o representado na Figura 30 (b). Ao final do sorteio das coordenadas das nanopartículas ou da formação de agregados foi contabilizado o número de ligações da segunda fase. Além disso, foram contabilizados saltos entre nanopartículas, entre uma nanopartícula e um agregado ou entre dois agregados da segunda fase. O processo descrito acima é repetido até que se complete o número de ligações da segunda fase constituinte do nanocompósito.

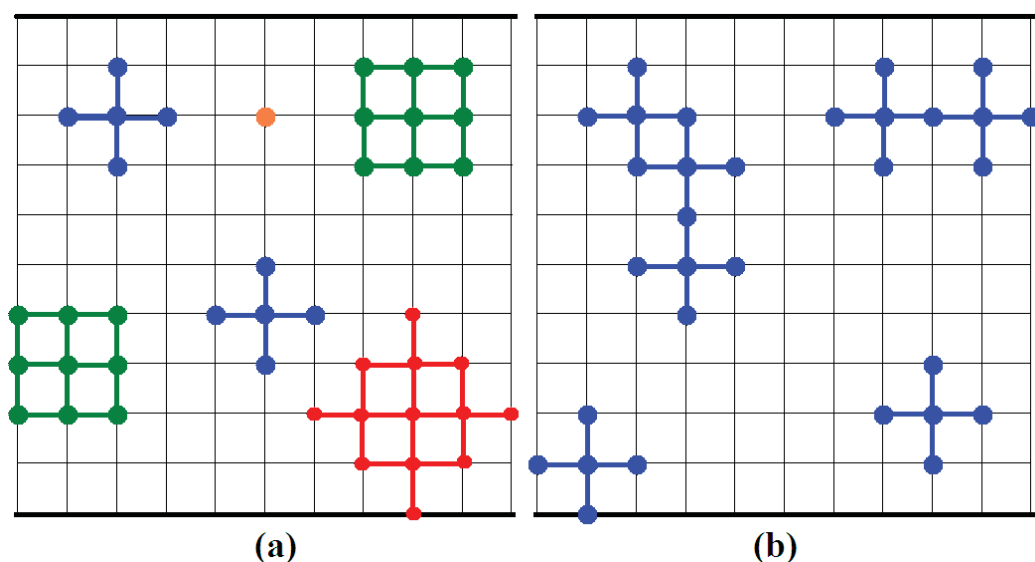


Figura 30: Representação (a) da construção da estrutura das nanopartículas com diferentes raios e (b) da formação de agregados de nanopartículas.

(6) Construção dos segmentos de cadeia da matriz polimérica

Após completar a quantidade de ligações da segunda fase, a semente é sorteada para a construção da estrutura da matriz polimérica do nanocompósito. Em seguida é sorteada aleatoriamente a direção do crescimento da cadeia, que será permitido caso o sítio vizinho não esteja ocupado e representado por uma ligação entre ambos. Este procedimento é repetido até que a cadeia não tenha mais como crescer (truncada), ou seja, até que todos os sítios vizinhos mais próximos estejam ocupados ou quando já tenha sido atingido o tamanho do segmento de cadeia polimérica. Quando isso ocorrer e se ainda não tiver sido completada a quantidade de ligações da matriz, uma nova semente será sorteada e construção da cadeia será continuada de

acordo com o descrito acima até que a densidade de ligações seja atingida. No caso da estrutura semicristalina, quando o sítio sorteado corresponder a um sítio da região ordenada reservada, o crescimento da molécula ocorre de forma ordenada na direção vertical ou horizontal de acordo com a direção sorteada no momento da reserva da região (item 2). Outro fato importante é que mesmo quando a cadeia está crescendo na região ordenada, a mesma pode sair da região cristalina e continuar a crescer desordenadamente, dependendo do sítio sorteado e da região que ele pertence (ordenada ou desordenada). Ao final da construção de cada segmento de cadeia, são verificadas as probabilidades de saltos entre sítios de segmentos de cadeia da matriz e entre os sítios da segunda fase (nanopartículas e agregados). Na Figura 31 estão apresentados segmentos de cadeia da matriz polimérica com estrutura amorfa e semicristalina. As ligações em vermelho representam segmentos da cadeia polimérica, as ligações em ciano representam os saltos interfaciais, as ligações em verde representam os saltos entre nanopartículas e as ligações em amarelo representam os saltos entre dois sítios da cadeia polimérica.

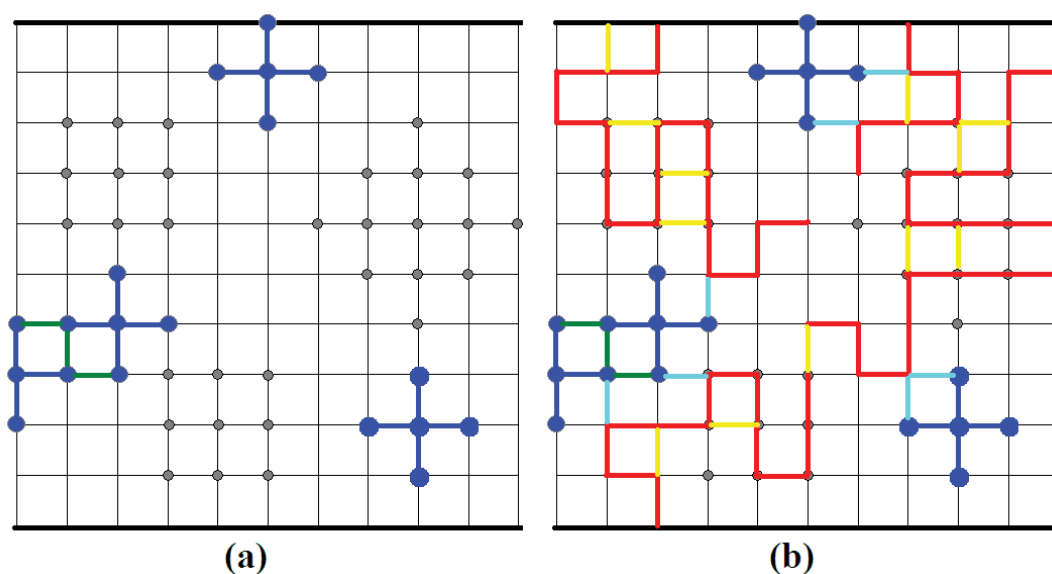


Figura 31: (a) Representação de uma célula em uma etapa intermediária, com reserva para as regiões cristalinas (cinza) e com nanopartículas e agregados (azul). (b) Representação da estrutura do compósito constituído por partículas condutoras dispersas em uma matriz semicristalina (vermelho).

(7) Cálculo da impedância

Ao completar o número total de ligações das duas fases do nanocompósito, inicia-se o cálculo da impedância equivalente da célula construída pela técnica matriz de transferência desenvolvida na seção (2.12). As ligações entre sítios vizinhos da matriz polimérica, que

apresenta estrutura desordenada, são representadas por resistores que apresentam uma impedância dada pela Equação do modelo RFEB de Dyre ^[14] modificada, a qual leva em consideração a permissividade dielétrica do meio como proposto por Bianchi et al. ^[15] e é expressa como:

$$Z_{\text{Dyre}}(\omega) = \left\{ K \left[-i\omega + i\omega \ln \lambda \left[\ln \left(\frac{\frac{1+i\omega}{\gamma_{\min}}}{\frac{1+i\omega}{\gamma_{\max}}} \right) + i\omega \epsilon' \right]^{-1} \right] \right\}^{-1}, \quad (3.3)$$

onde, $\lambda = \gamma_{\max} / \gamma_{\min}$ e $\gamma_{\min}$ e $\gamma_{\max}$ representam as frequências de salto mínima e máxima, respectivamente, K é uma constante que depende da densidade de portadores, da carga do elétron, da massa efetiva do portador e da distância entre sítios, ϵ' é permissividade dielétrica e ω é a frequência do campo elétrico

Enquanto as ligações entre sítios vizinhos da segunda fase são representados por resistores que apresentam uma impedância dada pela Equação do modelo de Drude e expressa como ^[16]:

$$Z_{\text{Drude}}(\omega) = \left\{ C\tau \left(\frac{1}{1-i\omega\tau} \right) \right\}^{-1}, \quad (3.4)$$

sendo que C é uma constante que é função da densidade de portadores, da carga e massa do elétron e da distância entre sítios, τ corresponde ao tempo de espera e ω é a frequência do campo elétrico.

As ligações entre sítios vizinhos das duas fases são representados por resistores que apresentam uma impedância média resultante dos modelos de Dyre e Drude e é expressa como:

$$Z_{\text{interface}} = (Z_{\text{Dyre}} + Z_{\text{Drude}})/2. \quad (3.5)$$

Para a realização dos cálculos é necessário inserir os parâmetros das equações de Dyre e Drude, tais como o tempo de espera, a frequência máxima e mínima de saltos, os valores das constantes de Dyre e Drude e a frequência do campo elétrico.

(8) Construção de outras células para a formação da tira

Assim que a construção da primeira célula é finalizada, o cálculo de sua condutância é realizado pela técnica de matriz de transferência desenvolvida por Derrida. A seguir, os elementos da matriz de transferência correspondente a esta célula são armazenados, assim como os elementos da última coluna desta célula, que irão constituir a primeira coluna da próxima célula como representado na Figura 32. Então, a próxima célula é construída e o cálculo da matriz de transferência atualizado.

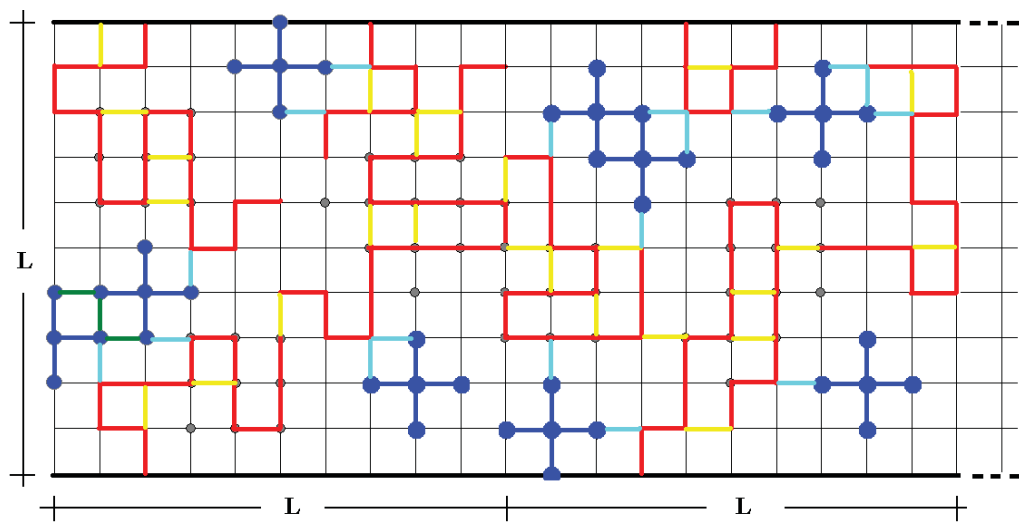


Figura 32: Representação da formação de uma rede bidimensional a partir da justaposição de n células $L \times L$.

(9) Os passos descritos nos itens 3 a 8 são repetidos até que se atinja a n -ésima célula.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Análise morfológica do nanocompósito de PANI/ITO

As estruturas morfológicas dos nanocompósitos de $\text{PANI}_x/\text{ITO}_y$ foram analisadas por meio das técnicas de microscopia de força atômica (AFM) e microscopia de força elétrica (EFM) pelo Laboratório de Polímeros e Propriedades Eletrônicas de Materiais - LAPPEM da Universidade Federal de Ouro Preto - MG. Nesta seção serão apresentadas as imagens de AFM e EFM e as considerações feitas a respeito da morfologia dos filmes finos com diferentes concentrações de PANI e ITO mediante a análise do grupo do LAPPEM. As imagens de EFM e AFM estão apresentadas nas Figuras 33, 34, 35 e 36 para as diferentes concentrações de $\text{PANI}_x/\text{ITO}_y$.

A técnica de EFM é aplicada com o objetivo de observar a presença de agregados de ITO na matriz polimérica, que possivelmente são formados durante o processo de mistura dos constituintes do nanocompósito. Essas imagens de EFM são apresentadas nas Figuras 33 e 34, onde os domínios mais claros representam a presença de agregados de ITO. Assim, a partir da análise das imagens de EFM é possível constatar a presença de domínios formados por agregados de ITO, que aumentam em número e tamanho à medida que é acrescida a concentração de ITO.

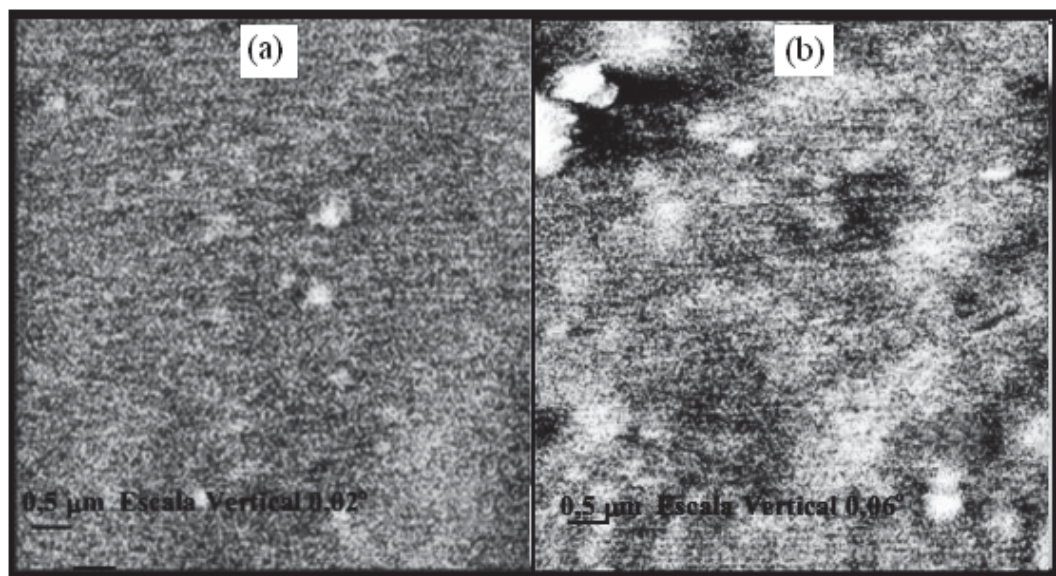


Figura 33: Imagens topográficas de EFM dos filmes finos da (a) $\text{PANI}_{0,99}/\text{ITO}_{0,01}$ e (b) $\text{PANI}_{0,952}/\text{ITO}_{0,048}$.

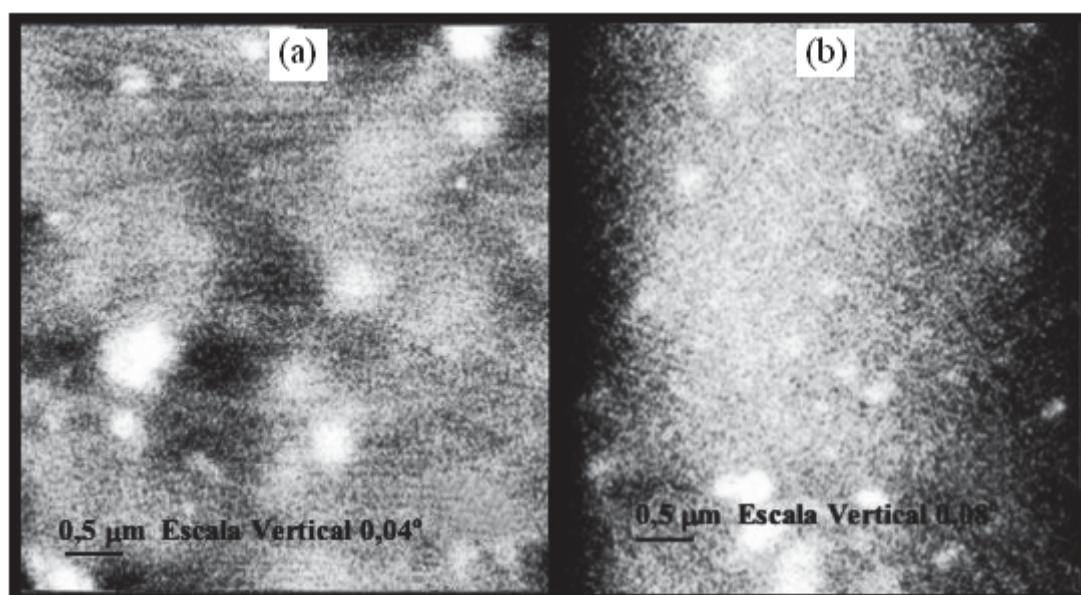


Figura 34: Imagens topográficas de EFM dos filmes finos da (a) $\text{PANI}_{0,91}/\text{ITO}_{0,09}$ e (b) $\text{PANI}_{0,80}/\text{ITO}_{0,20}$.

É possível comprovar a mudança de morfologia apresentada pelo nanocompósito à medida que a concentração de ITO é aumentada pelas imagens de AFM, apresentadas nas Figuras 35

e 36, onde as regiões claras também evidenciam a presença destes domínios formados por agregados.

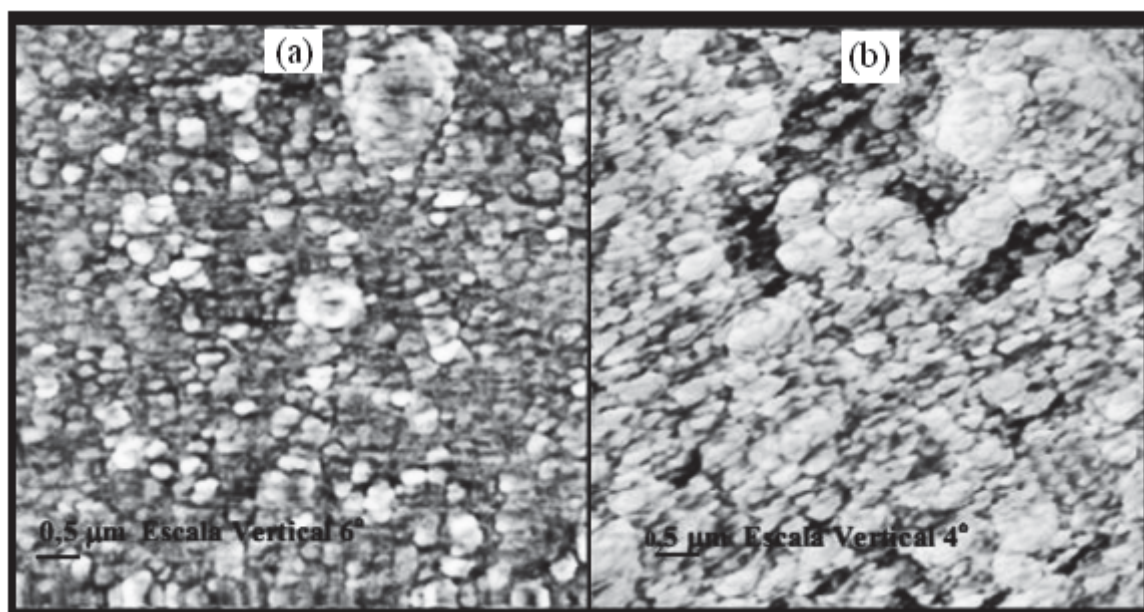


Figura 35: Imagens topográficas de AFM dos filmes finos da (a) $\text{PANI}_{0,99}/\text{ITO}_{0,01}$ e (b) $\text{PANI}_{0,952}/\text{ITO}_{0,048}$.

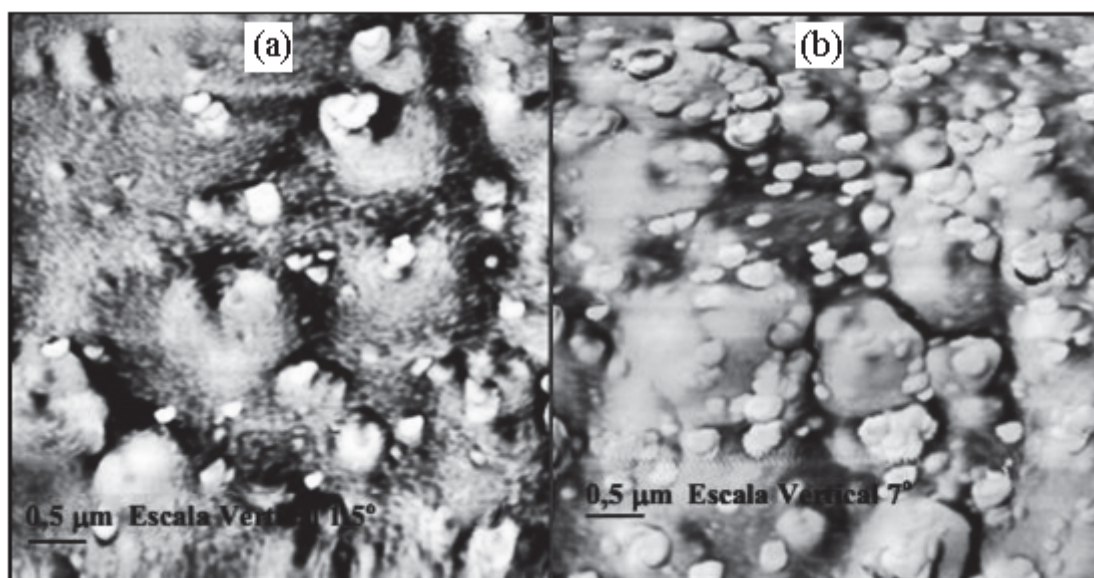


Figura 36: Imagens topográficas de AFM dos filmes finos da (a) $\text{PANI}_{0,91}/\text{ITO}_{0,09}$ e (b) $\text{PANI}_{0,80}/\text{ITO}_{0,20}$.

Assim, é possível observar a partir das imagens de AFM e EFM que os domínios formados por agregados de ITO estão distribuídos ao longo da matriz polimérica, apresentam

geometria aproximadamente esférica e que aumentam em número e tamanho à medida que aumenta a concentração de nanopartículas de ITO na matriz.

4.2 Medidas elétricas dos nanocompósitos de PANI/ITO e PU/NF

4.2.1 Condutividade AC

As medidas de condutividade alternada em filmes finos de PANI/ITO e PU/NF, com diferentes proporções da fase condutora, estão apresentadas nas Figuras 37 e 38, respectivamente. Ao analisar o comportamento da componente real da condutividade alternada desses nanocompósitos, observa-se um comportamento padrão da condutividade em função da frequência do campo elétrico. No regime de baixas frequências, a condutividade é aproximadamente constante e a partir de uma frequência angular crítica ω_c , observa-se um aumento na condutividade em função da frequência. Este comportamento é o mesmo observado em materiais sólidos desordenados e obedece aproximadamente a lei de potência $\sigma(\omega) \propto \omega^s$, onde s é próximo de 0.8.

O aumento da concentração da fase condutora nesses compósitos eleva os valores da condutividade alternada e estende o patamar às mais altas frequências, indicando que os sistemas tornam-se mais condutivos à medida que são acrescentadas maiores quantidades de nanopartículas.

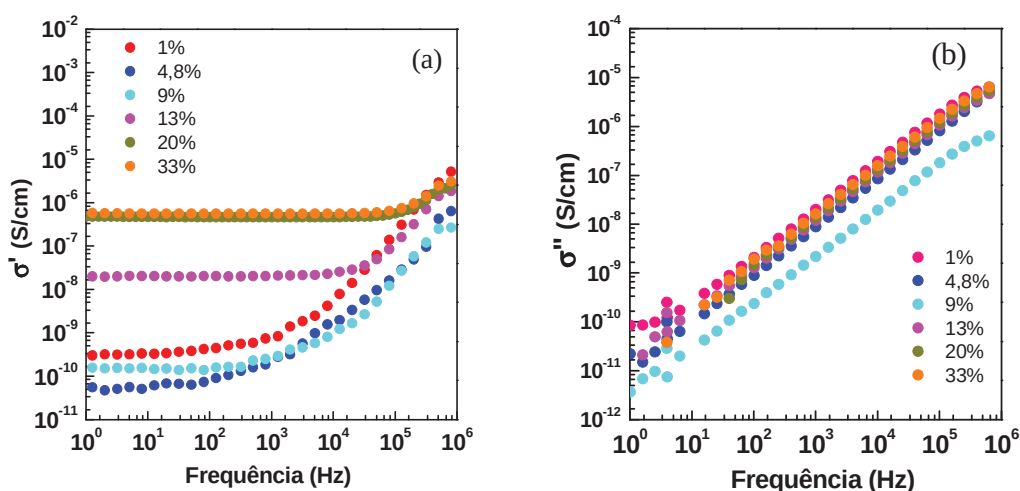


Figura 37: Resultados experimentais da componente real (a) e imaginária (b) da condutividade elétrica alternada para as amostras PANI_{0,99}/ITO_{0,01}, PANI_{0,952}/ITO_{0,048}, PANI_{0,91}/ITO_{0,09}, PANI_{0,87}/ITO_{0,13}, PANI_{0,80}/ITO_{0,20}, PANI_{0,67}/ITO_{0,33}.

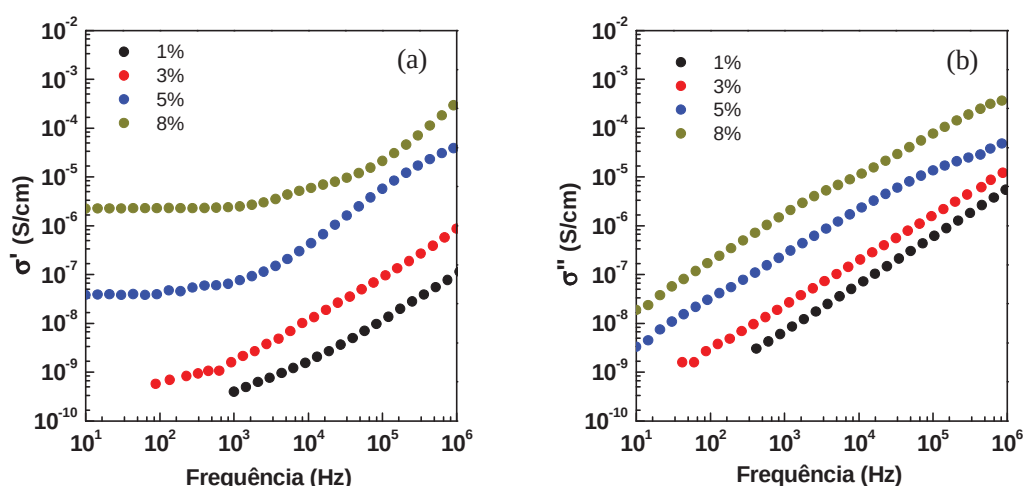


Figura 38: Resultados experimentais da componente real (a) e imaginária (b) da condutividade elétrica alternada para as amostras $\text{PU}_{0,99}/\text{NF}_{0,01}$, $\text{PU}_{0,97}/\text{NF}_{0,03}$, $\text{PU}_{0,95}/\text{NF}_{0,05}$, $\text{PU}_{0,92}/\text{NF}_{0,08}$.

O aumento da condutividade elétrica destes nanocompósitos se torna acentuado a partir de uma determinada quantidade da fase condutora (limiar de percolação), uma vez que os valores da condutividade elétrica são alterados em algumas ordens de grandezas em comparação com os valores da condutividade elétrica apresentados pelos nanocompósitos com quantidades inferiores da fase condutora.

Os resultados da condutividade alternada foram analisados separadamente para cada nanocompósito. Para o compósito PANI/ITO, no regime de baixas frequências, houve uma alteração de quatro ordens de grandeza no valor da condutividade elétrica a partir da concentração de 1% até 20% de ITO. No caso do compósito PU/NF, houve uma alteração de cinco ordens de grandeza no valor da condutividade elétrica a partir da concentração de 1% até 8% de NF.

4.2.2 Condutividade DC

A mudança no comportamento da condutividade dos compósitos, com o aumento da concentração da fase condutora, pode ser observada também a partir da análise das medidas de condutividade elétrica dc, que são apresentadas na Figura 39. As medidas da condutividade dc para os nanocompósitos de PANI/ITO foram realizadas para as concentrações de 4%, 8%, 12%, 16% e 20% de ITO, enquanto que para os nanocompósitos de PU/NF as concentrações analisadas foram de 1%, 3%, 5% e 8% de negro de fumo.

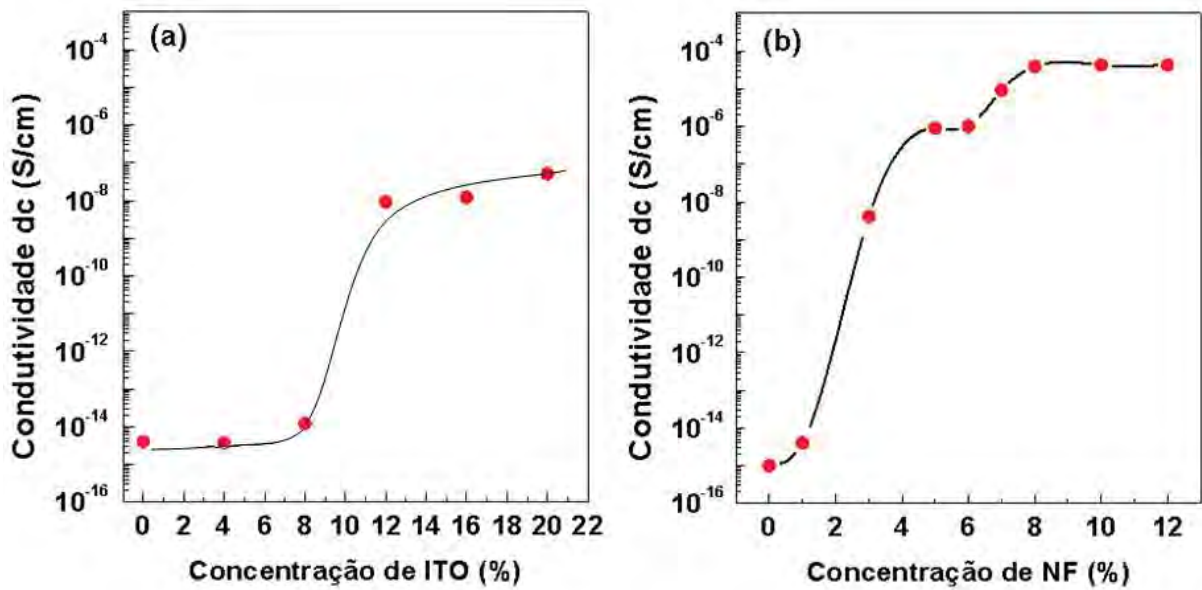


Figura 39: Medidas da condutividade dc em função da porcentagem em peso da fase condutora para os nanocompósitos de (a) PANI/ITO e (b) PU/NF.

Uma mudança expressiva nos valores da condutividade elétrica de ambos os nanocompósitos é observada a partir de uma determinada concentração da fase condutora. Para os nanocompósitos de PANI/ITO, a região de percolação está localizada entre as concentrações de 8% e 12% de ITO, resultando em um limiar de percolação p_c de 10,6% de ITO, ao passo que para os nanocompósitos de PU/NF a região de percolação elétrica se encontra entre as concentrações de 1% e 5% de negro de fumo, resultando em um limiar de percolação p_c de 2,3% de negro de fumo. Para este compósito é observado um novo aumento na condutividade acima da concentração de 6% de negro de fumo (percolação geométrica) ^[81].

O comportamento da condutividade elétrica previsto pela teoria da percolação, para $p > p_c$, é descrito pela Equação (4.1);

$$\sigma_{DC} = k(p - p_c)^t, \quad (4.1)$$

onde p é a concentração da fase condutora, p_c é o valor do limiar de percolação, k é uma constante e t é o expoente crítico da condutividade acima do limiar de percolação. A inclinação da reta no gráfico da condutividade em função de $(p - p_c)$, apresentado na Figura 40, fornece o valor do expoente crítico t .

O expoente crítico da condutividade s obtido logo abaixo do limiar da percolação, para $p < p_c$, é descrito pela Equação (4.2);

$$\sigma_{DC} = k(p_c - p)^s. \quad (4.2)$$

Segundo a teoria clássica da percolação, o limiar de percolação é caracterizado pela concentração na qual as partículas da fase condutora estão em contato físico direto, formando um caminho de condução que estende ao longo do material. Desta forma, quando é atingido o limiar de percolação, o mecanismo de condução nos nanocompósitos ocorre preferencialmente por este caminho formado pelo contato das nanopartículas e a condutividade elétrica do sistema segue o comportamento do tipo lei de potência, como descrito na Equação (4.1).

Os valores dos expoentes críticos da condutividade são considerados universais, na teoria da percolação clássica, e dependem somente da dimensão da rede de percolação formada, assumindo valores de 1.1 a 1.3 para redes bidimensionais e de 1.6 a 2.0 para redes tridimensionais [52, 53].

Para o nanocompósito de PANI/ITO, os valores dos expoentes críticos da condutividade, acima e abaixo do limiar de percolação ($p_c = 0,106$) foram obtidos a partir da determinação do coeficiente angular das retas apresentadas nas Figuras 40(a) e 40(b), respectivamente. Os valores obtidos foram: $t = 3,2$ e $s = 2,7$, portanto maiores que os valores esperados pela teoria da percolação clássica.

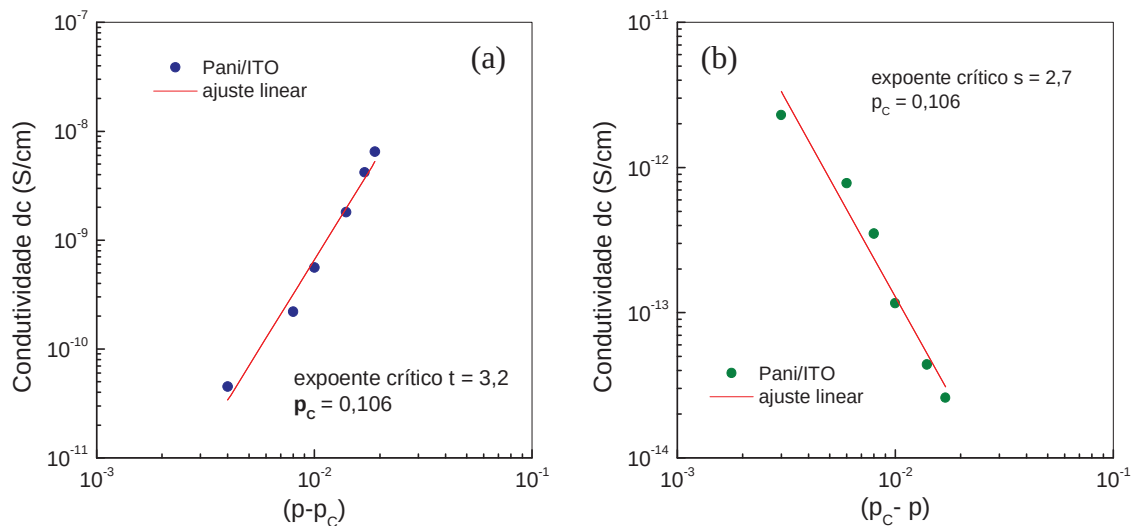


Figura 40: Gráficos da condutividade dc do PANI/ITO em função de (a) $(p - p_c)$ e de (b) $(p_c - p)$, acima e abaixo do limiar de percolação, respectivamente.

Para o nanocompósito de PU/NF, os valores dos expoentes críticos da condutividade, determinados acima e abaixo do limiar de percolação ($p_c = 0,023$) foram obtidos a partir das retas apresentadas nas Figuras 41(a) e 41(b), respectivamente. Os valores obtidos foram: $t = 5,1$ e $s = 6,0$, muito acima dos valores universais considerados pela teoria da percolação clássica.

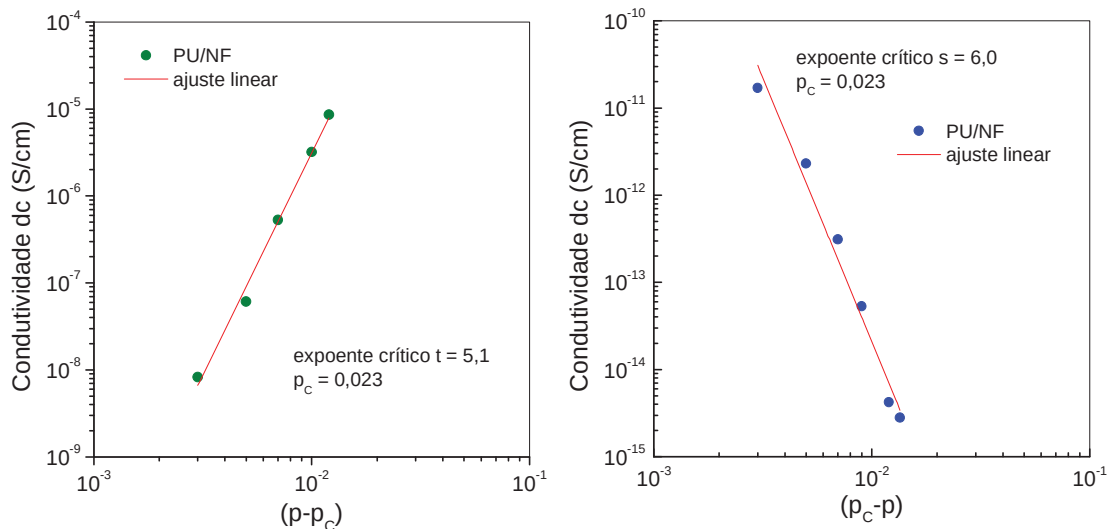


Figura 41: Gráficos da condutividade dc do PU/NF em função de $(p - p_c)$ e de $(p_c - p)$, acima e abaixo do limiar de percolação, respectivamente.

O comportamento não-universal do expoente crítico da condutividade em compósitos poliméricos tem sido relatado na literatura ^[60,82,83, 84] e são atribuídos à formação de uma rede de percolação elétrica, na qual, ao contrário do previsto pela teoria da percolação, as partículas não estão em contato físico direto, de forma que a conectividade elétrica no sistema é atingida por meio do processo de tunelamento entre partículas vizinhas ^[85]. Isto é, o expoente t é determinado pelas condutividades microscópicas do sistema.

Balberg (1987) ^[82] propôs um modelo para explicar a discrepância encontrada nos valores do expoente crítico da condutividade obtidos experimentalmente em relação aos valores previstos pela teoria da percolação, considerando que a rede de percolação formada nos compósitos por meio do mecanismo de tunelamento é caracterizada por uma distribuição de valores de resistências que dependem da distância média entre as partículas condutoras.

Desta forma, segundo Balberg (2002) ^[85], o valor do expoente crítico não depende somente da concentração de resistores presentes na rede, como previsto pela teoria da

percolação, mas também da distribuição de valores de resistências atribuídos a estes resistores.

O comportamento não-universal do expoente crítico da condutividade, acima do limiar de percolação, para o compósito PU/NF ($t = 5,1$) está de acordo com os valores encontrados por Nakamura (1996) ^[86] para compósitos de polietileno de alta densidade com negro de fumo HDPE/NF ($t > 8,0$). A condutividade elétrica na região do limiar de percolação depende do campo elétrico. O aumento da intensidade do campo elétrico favorece a probabilidade de ocorrer o processo *hopping* ou o tunelamento, devido à diminuição das barreiras de potencial (Figura 42). Como o valor do expoente crítico da condutividade representa a rapidez com que ocorre a percolação em relação ao aumento da concentração da fase condutora, é de se esperar um aumento no valor do expoente t quando a amostra de um compósito for submetida a campos elétricos mais intensos ^[86].

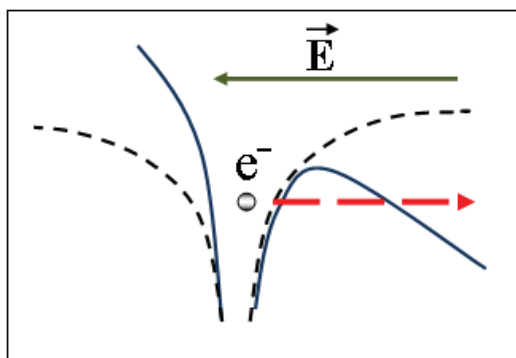


Figura 42: Aumento da probabilidade de tunelamento do elétron devido à deformação da barreira produzida por um campo elétrico.

4.3 Simulação da estrutura dos nanocompósitos

O código desenvolvido em linguagem Fortran 90 gera a estrutura morfológica do nanocompósito de PANI/ITO, levando em consideração a estrutura altamente desordenada da PANI não dopada e a dispersão homogênea das nanopartículas de ITO, além de considerar a probabilidade de formação de agregados de ITO. O tamanho das nanopartículas, de geometria circular, é determinado por uma distribuição gaussiana e é controlado por meio dos dados de entrada do programa em relação ao centro do raio do círculo e da dispersão gaussiana. Além disso, o modelo também leva em consideração a possibilidade de saltos intermoleculares e intramoleculares.

A estrutura morfológica do nanocompósito de PU/NF é gerada de forma semelhante à estrutura do nanocompósito de PANI/ITO, no entanto para gerar a estrutura do PU, que corresponde à matriz polimérica, o modelo leva em consideração a formação dos segmentos duros, ou seja, de regiões que apresentam os segmentos moleculares altamente ordenados. As estruturas podem ser geradas para diferentes concentrações das fases em compatibilidade com as concentrações das amostras utilizadas nas análises morfológicas e elétricas. Para a simulação das estruturas foram utilizadas células bidimensionais com dimensões de 50x50 sítios, com 50% de ligações preenchidas (limiar de percolação de redes bidimensionais).

Nas Figuras 43 a 48 são apresentadas algumas estruturas morfológicas dos nanocompósitos de PANI/ITO e PU/NF. As barras horizontais em preto representam os eletrodos, os segmentos em vermelho representam os segmentos de cadeia da matriz polimérica, sendo que no caso do PU, ocorre a formação de regiões ordenadas que caracterizam os segmentos duros, os pontos em azul representam as nanopartículas, enquanto os segmentos em azul representam a formação de agregados, os segmentos em amarelo os saltos entre moléculas do polímero, os verdes, os saltos entre nanopartículas e agregados e os cianos os saltos entre nanopartículas ou agregados e os segmentos moleculares do polímero.

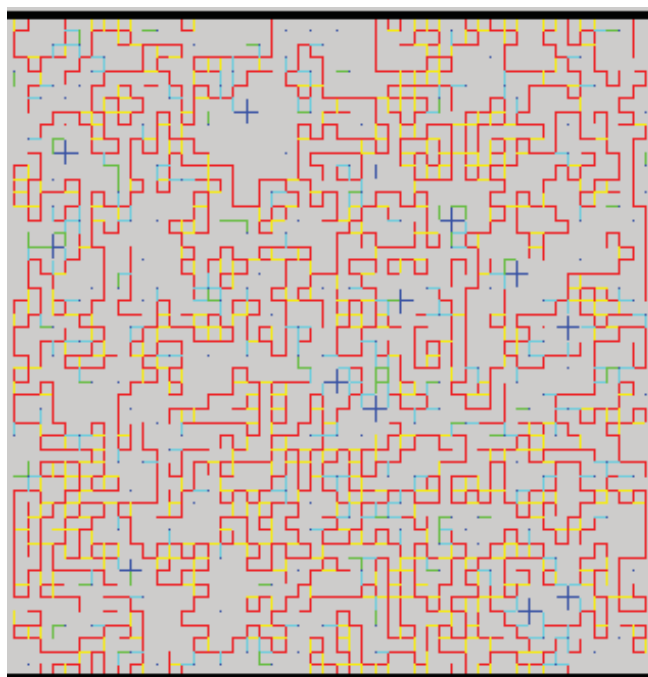


Figura 43: Simulação de uma célula bidimensional de 50x50 sítios que representa a estrutura de nanocompósitos de PANI_{0,952}/ITO_{0,048}.

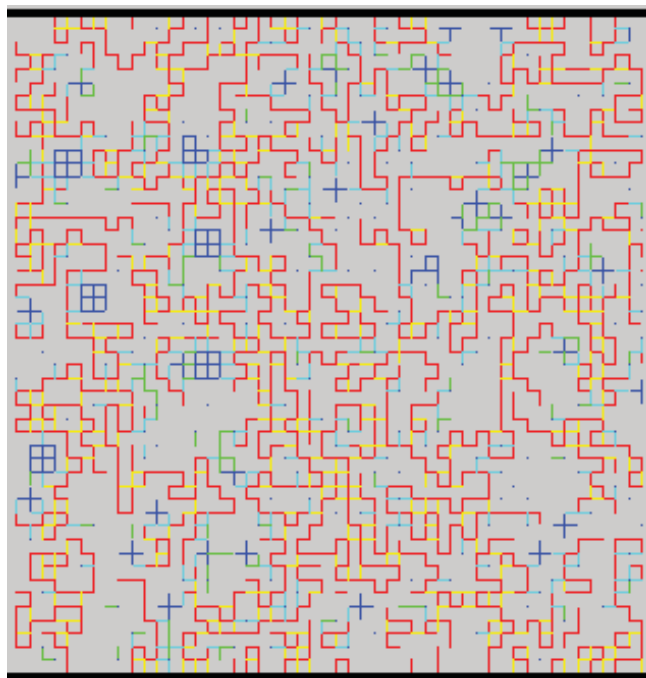


Figura 44: Simulação de uma célula bidimensional de 50x50 sítios que representa a estrutura de nanocompósitos de $\text{PANI}_{0,87}/\text{ITO}_{0,13}$.

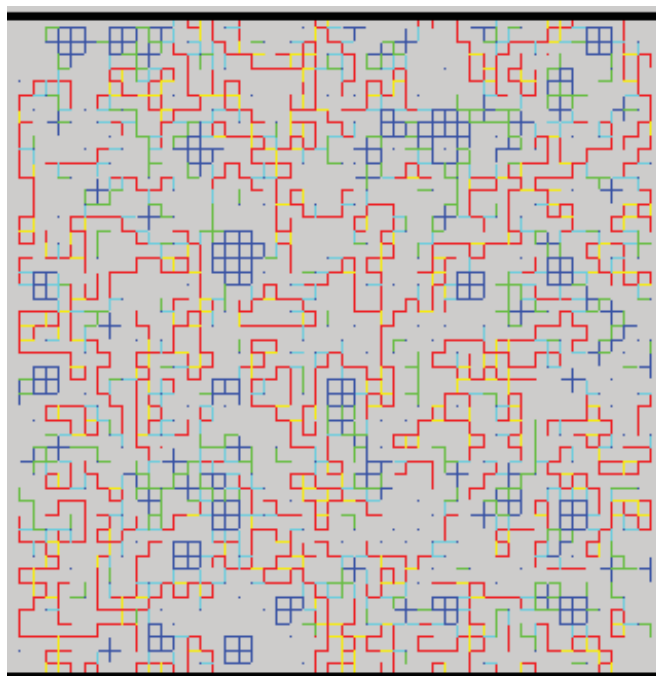


Figura 45: Simulação de uma célula bidimensional de 50x50 sítios que representa a estrutura de nanocompósitos de $\text{PANI}_{0,67}/\text{ITO}_{0,33}$.

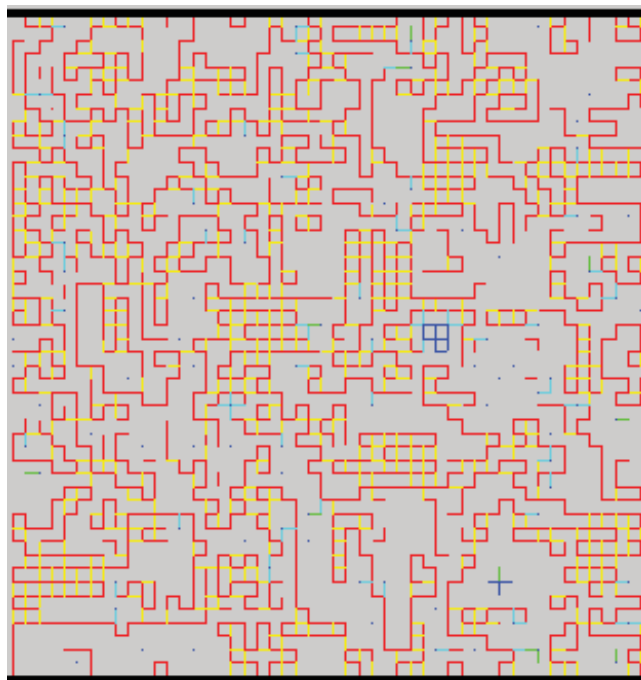


Figura 46: Simulação de uma célula bidimensional de 50x50 sítios que representa a estrutura de nanocompósitos de $\text{PU}_{0,99}/\text{NF}_{0,01}$.

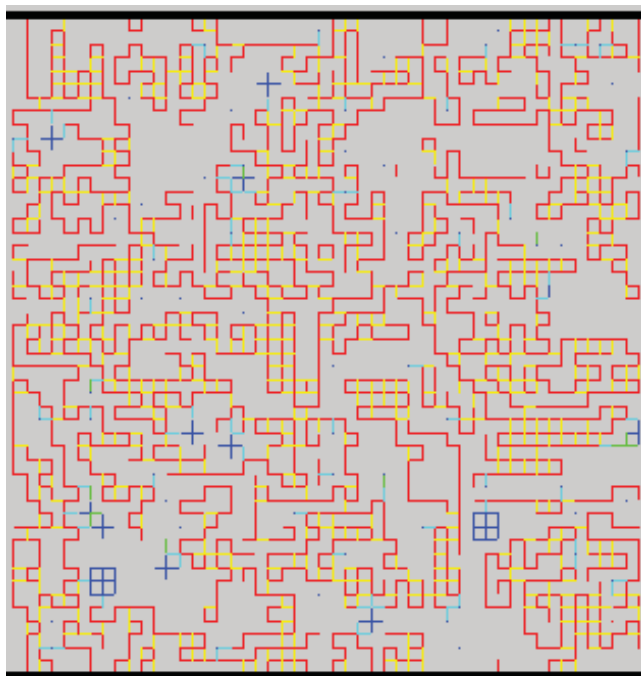


Figura 47: Simulação de uma célula bidimensional de 50x50 sítios que representa a estrutura de nanocompósitos de $\text{PU}_{0,97}/\text{NF}_{0,03}$.

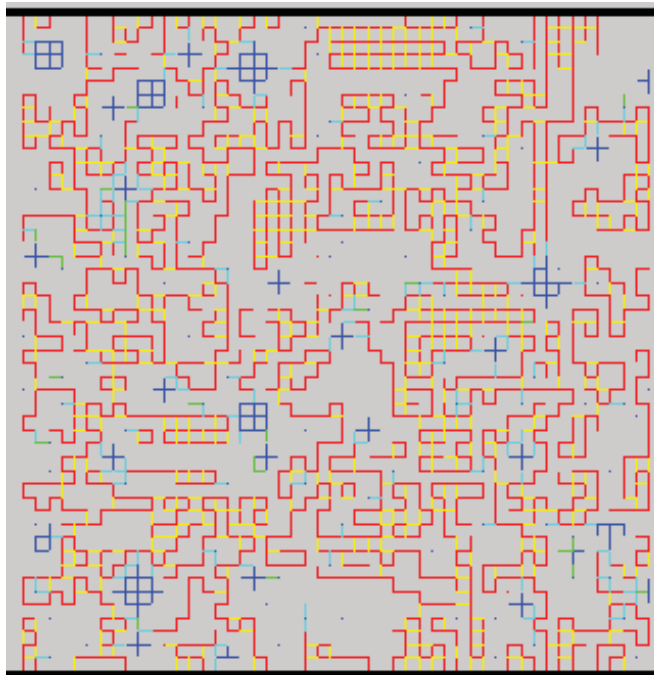


Figura 48: Simulação de uma célula bidimensional de 50x50 sítios que representa a estrutura de nanocompósitos de $\text{PU}_{0,92}/\text{NF}_{0,08}$.

A compatibilidade das estruturas geradas pelo modelo estatístico com a morfologia das amostras estudadas é verificada pelas medidas topológicas de EFM e AFM para o nanocompósito de PANI/ITO apresentadas na seção 4.1. No entanto, as estruturas aqui simuladas para o nanocompósito de PU/NF é baseada em trabalhos encontrados na literatura^[78, 81].

4.4 Simulação da condutividade complexa dos nanocompósitos

Por meio da técnica matriz de transferência, apresentada na seção 2.12, incorporada ao código Fortran, é calculada a condutividade equivalente da rede bidimensional. Após gerar a estrutura do nanocompósito, considera-se que cada conexão entre sítios (ligação), corresponde a um resistor, ao qual é atribuído um valor de impedância de acordo com os modelos propostos de condução elétrica.

Como a estrutura da matriz polimérica de ambos nanocompósitos é predominantemente desordenada e de acordo com a análise das medidas elétricas, que predizem um comportamento semelhante ao previsto pelo modelo de RFEB, as impedâncias entre sítios vizinhos da PANI e do PU, que são representadas por segmentos moleculares de

PANI e PU, foram calculadas a partir do modelo de Dyre modificado^[14, 15] e expressas pela seguinte Equação:

$$Z_{\text{Dyre}}(\omega) = \left\{ K \left[-i\omega + i\omega \ln \lambda \left[\ln \left(\frac{\gamma_{\min}}{1+i\omega} \right) + i\omega \epsilon' \right]^{-1} \right] \right\}^{-1}, \quad (4.2)$$

onde, $\lambda = \gamma_{\max} / \gamma_{\min}$ e $\gamma_{\min}$ e $\gamma_{\max}$ representam as frequências de salto mínima e máxima, respectivamente, K é uma constante, ω é a frequência angular e ϵ' é permissividade dielétrica. Os valores de tais parâmetros são atribuídos como dados de entrada do programa com o objetivo de simular o comportamento experimental da curva da condutividade elétrica.

As impedâncias entre sítios vizinhos de nanopartículas e agregados, tanto de ITO quanto do negro de fumo, foram calculadas pelo modelo de Drude^[16]

$$Z_{\text{Drude}}(\omega) = \left\{ C\tau \left(\frac{1}{1-i\omega\tau} \right) \right\}^{-1}, \quad (4.3)$$

tal que C é uma constante que é função da densidade de portadores, da carga e massa do elétron e da distância entre sítios, τ corresponde ao tempo de espera, e ω é a frequência do campo elétrico.

Os saltos interfaciais entre sítios da fase condutora e da matriz polimérica são representados por resistores com impedâncias iguais ao valor médio das respectivas impedâncias:

$$Z_{\text{interface}} = (Z_{\text{Dyre}} + Z_{\text{Drude}}) / 2. \quad (4.4)$$

Nas Figuras 49 a 58 estão apresentadas as curvas da condutividade elétrica complexa, obtidas a partir da técnica de espectroscopia de impedância e os ajustes teórico-experimentais obtidos a partir das simulações, que levam em consideração a diferentes concentrações das fases. As simulações foram feitas para uma rede bidimensional composta por 1000 células com dimensões 50x50 sítios.

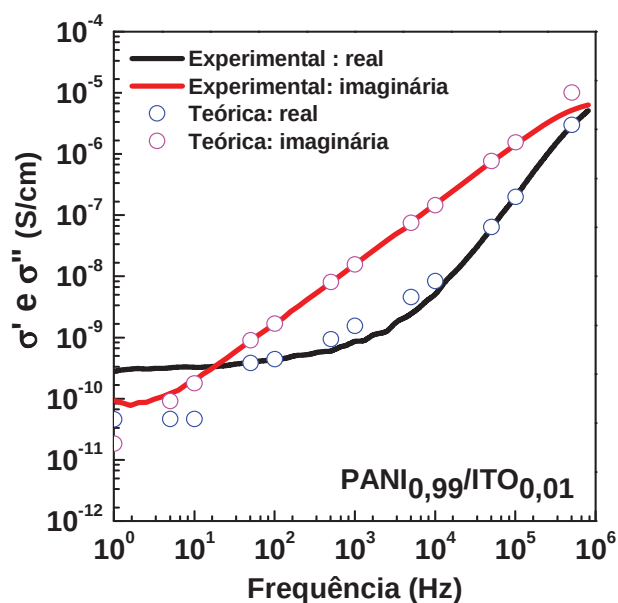


Figura 49: Gráfico do ajuste teórico-experimental da condutividade complexa em função da frequência campo elétrico para a amostra de $\text{PANI}_{0,99}/\text{ITO}_{0,01}$.

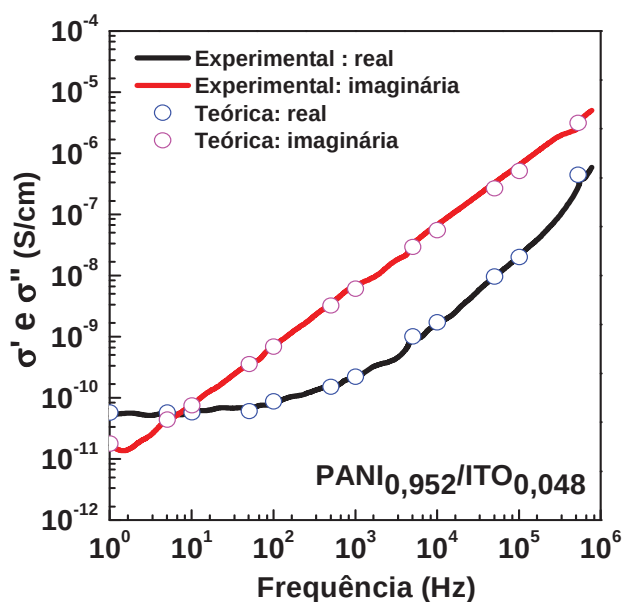


Figura 50: Gráfico do ajuste teórico-experimental da condutividade complexa em função da frequência do campo elétrico para a amostra de $\text{PANI}_{0,952}/\text{ITO}_{0,048}$.

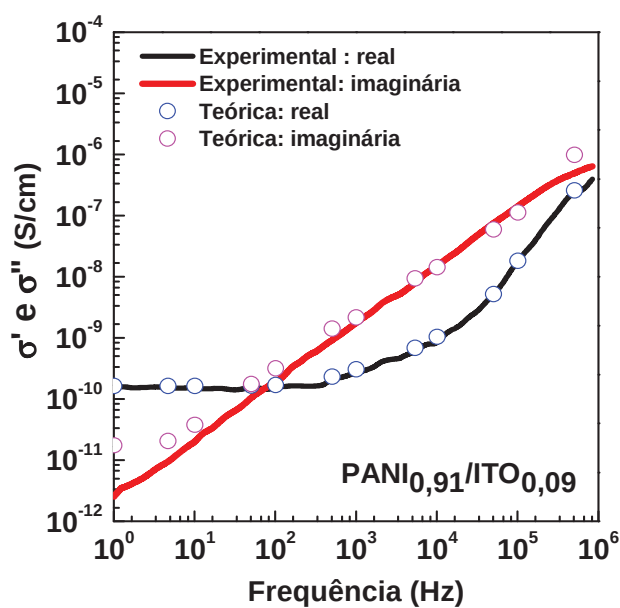


Figura 51: Gráfico do ajuste teórico-experimental da condutividade complexa em função da frequência do campo elétrico para a amostra de $\text{PANI}_{0,91}/\text{ITO}_{0,09}$.

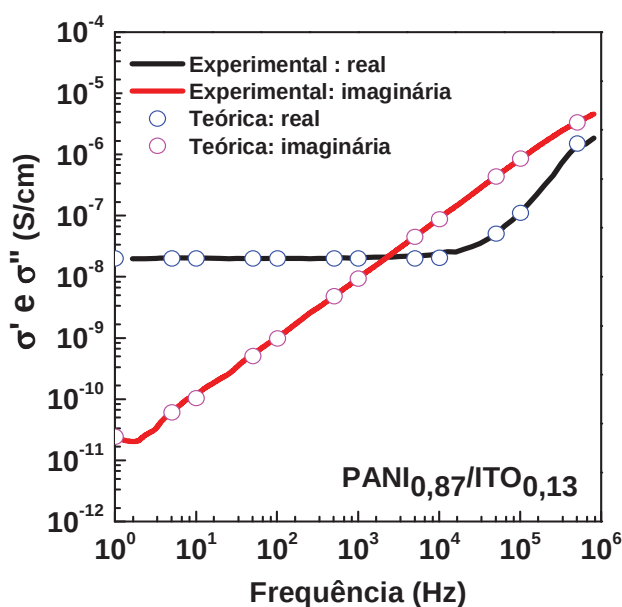


Figura 52: Gráfico do ajuste teórico-experimental da condutividade complexa em função da frequência do campo elétrico para a amostra de $\text{PANI}_{0,87}/\text{ITO}_{0,13}$.

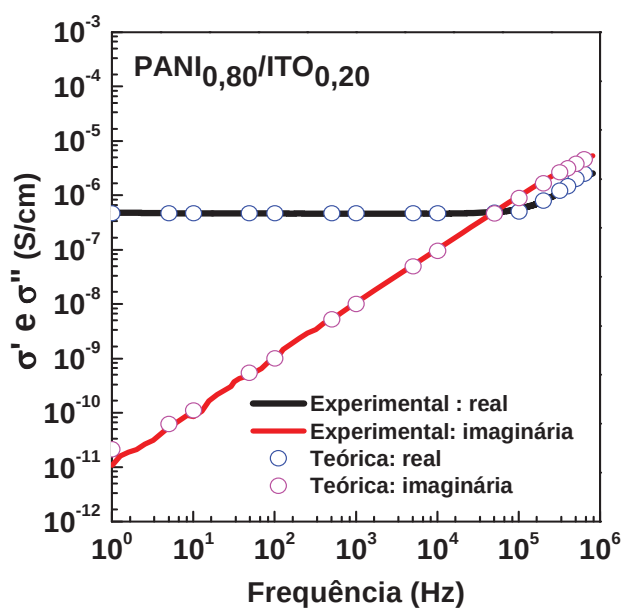


Figura 53: Gráfico do ajuste teórico-experimental da condutividade complexa em função da frequência do campo elétrico para a amostra de $\text{PANI}_{0,80}/\text{ITO}_{0,20}$.

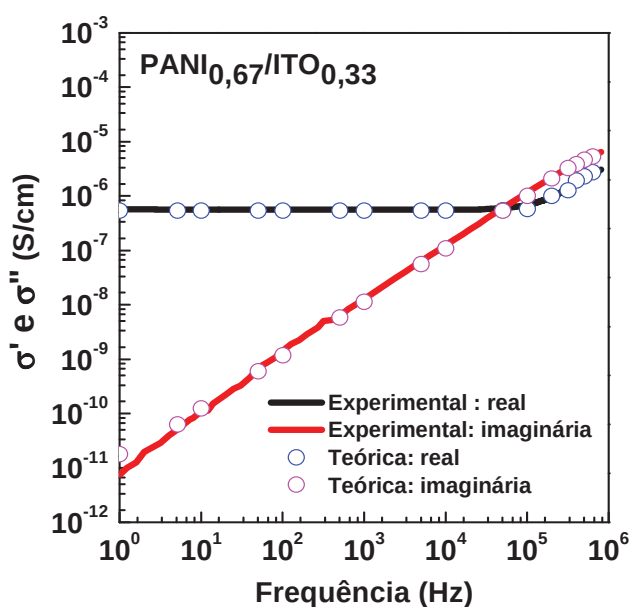


Figura 54: Gráfico do ajuste teórico-experimental da condutividade complexa em função da frequência do campo elétrico para a amostra de $\text{PANI}_{0,67}/\text{ITO}_{0,33}$.

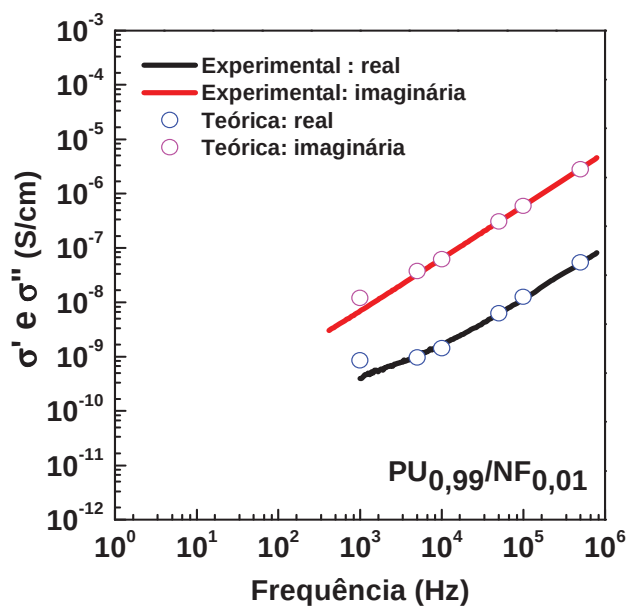


Figura 55: Gráfico do ajuste teórico-experimental da condutividade complexa em função da frequência do campo elétrico para a amostra de $\text{PU}_{0,99}/\text{NF}_{0,01}$.

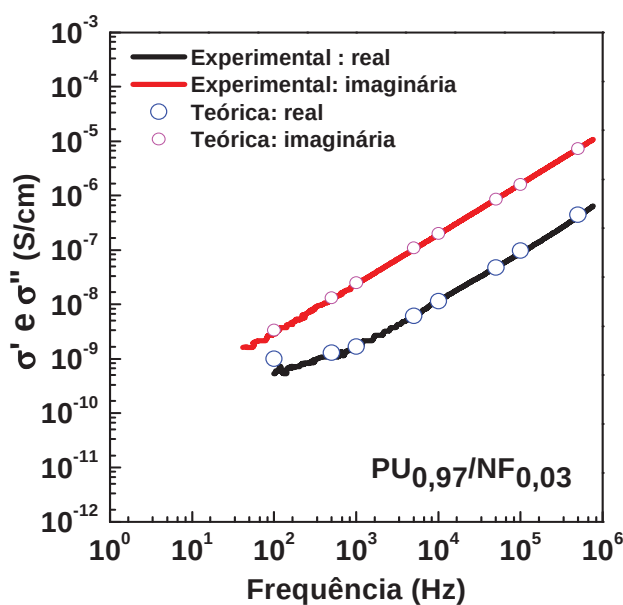


Figura 56: Gráfico do ajuste teórico-experimental da condutividade complexa em função da frequência do campo elétrico para a amostra de $\text{PU}_{0,97}/\text{NF}_{0,03}$.

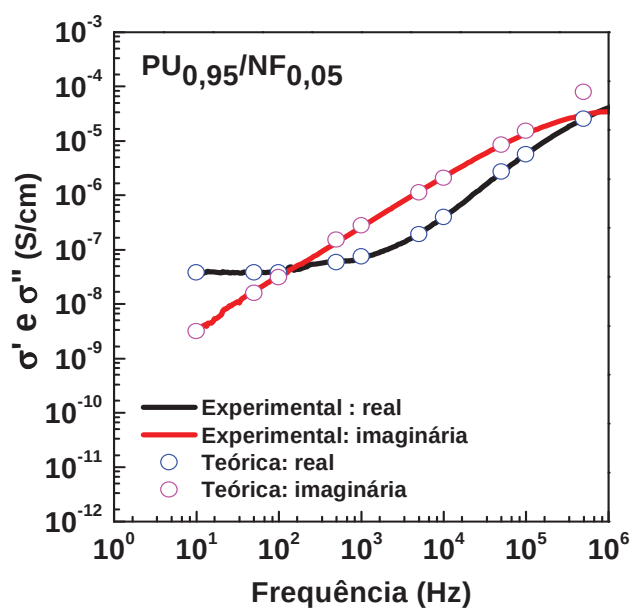


Figura 57: Gráfico do ajuste teórico-experimental da condutividade complexa em função da frequência do campo elétrico para a amostra de $PU_{0,95}/NF_{0,05}$.

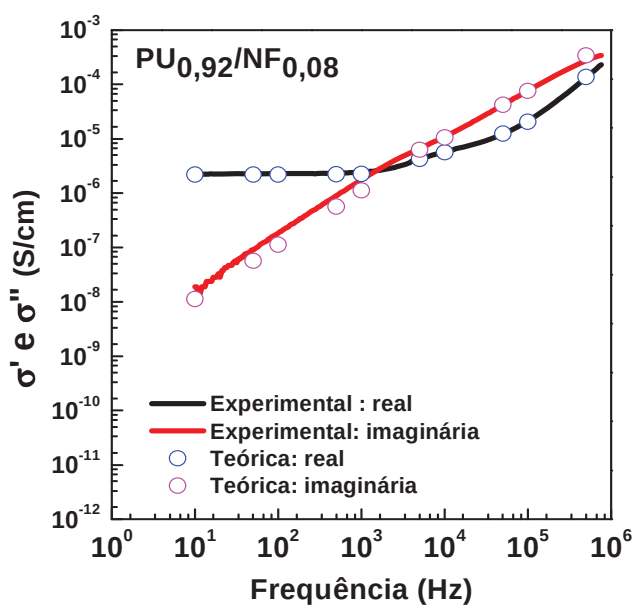


Figura 58: Gráfico do ajuste teórico-experimental da condutividade complexa em função da frequência do campo elétrico para a amostra de $PU_{0,92}/NF_{0,08}$.

O modelo estatístico foi utilizado para reproduzir as medidas experimentais dos compósitos de PANI/ITO e PU/NF. Alguns parâmetros utilizados no ajuste teórico-experimental, tais como: frequência máxima e mínima de saltos, parâmetro K de Dyre e de Drude e o tempo de espera médio de Drude são apresentados nas Tabelas 2 e 3.

Tabela 2: Valores dos parâmetros obtidos a partir dos ajustes teórico-experimentais da condutividade complexa para as amostras PANI_x/ITO_y.

Amostras	Parâmetro K de Dyre	Frequência mínima de saltos (Hz)	Frequência máxima de saltos (Hz)	Constante de Drude (C)	Tempo de espera médio (s) - Drude
PANI _{0,99} /ITO _{0,01}	3.6×10^{-12}	4.0×10^1	1.0×10^{12}	4.0×10^7	8×10^{-13}
PANI _{0,952} /ITO _{0,048}	3.7×10^{-12}	5.0×10^1	1.0×10^{12}	4.0×10^7	4.0×10^{-13}
PANI _{0,91} /ITO _{0,09}	3.8×10^{-12}	1.5×10^2	1.0×10^{12}	4.0×10^7	3.0×10^{-13}
PANI _{0,87} /ITO _{0,13}	4.2×10^{-12}	2.0×10^4	1.0×10^{12}	4.0×10^7	2.0×10^{-13}
PANI _{0,80} /ITO _{0,20}	1.0×10^{-11}	1.0×10^5	1.0×10^{12}	4.0×10^7	1.0×10^{-13}
PANI _{0,67} /ITO _{0,33}	1.1×10^{-11}	1.2×10^5	1.0×10^{12}	4.0×10^7	9.0×10^{-14}

Tabela 3: Valores dos parâmetros obtidos a partir dos ajustes teórico-experimentais da condutividade complexa para as amostras PU_x/NF_y.

Amostras	Parâmetro K de Dyre	Frequência mínima de saltos (Hz)	Frequência máxima de saltos (Hz)	Constante de Drude (C)	Tempo de espera médio (s) - Drude
PU _{0,99} /NF _{0,01}	6.3×10^{-12}	1.0×10^{-1}	1.0×10^{12}	1.0×10^5	1.5×10^{-13}
PU _{0,97} /NF _{0,03}	7.0×10^{-12}	3.0×10^{-1}	1.0×10^{12}	1.0×10^5	1.3×10^{-13}
PU _{0,95} /NF _{0,05}	1.2×10^{-10}	3.0×10^2	1.0×10^{12}	1.0×10^5	1.0×10^{-13}
PU _{0,92} /NF _{0,08}	4.0×10^{-10}	2.0×10^3	1.0×10^{12}	1.0×10^5	5.0×10^{-14}

A partir das simulações da condutividade complexa foram obtidos parâmetros tais como, constante de Drude, frequência mínima e máxima de saltos, tempo de espera médio do modelo de Drude, parâmetro K de Dyre e também os comportamentos da permissividade dielétrica. O valor da constante de Drude, que corresponde ao produto de outras constantes como densidade de portadores, carga do elétron, massa efetiva e distância entre sítios, foram mantidos constantes em todas as simulações dos nanocompósitos PANI_x/ITO_y e PU_x/NF_y,

uma vez que as propriedades elétricas destes nanocompósitos foram analisadas sob as mesmas condições de temperatura (ambiente) e sob a aplicação da mesma tensão. No entanto, os valores dos parâmetros K de Dyre (que assim como a constante de Drude, estão relacionados com a densidade de portadores, carga do elétron, massa efetiva, distância entre sítios e com o tempo de espera médio) aumentam com o aumento da concentração da fase condutora para ambas as amostras, indicando um aumento da densidade de portadores de carga na matriz polimérica como consequência da migração destes portadores de carga das regiões condutoras. Além disso, deve ser ressaltado que o valor da constante de Drude é maior do que os valores obtidos dos parâmetros K de Dyre devido à presença de uma maior densidade de portadores de carga nos domínios de ITO e de negro de fumo, já que ambos apresentam valores de condutividade elétrica superiores aos valores de condutividade elétrica apresentados pelos polímeros que constituem a matriz.

Os valores do tempo de espera médio de Drude permaneceram constantes para toda a faixa de frequência analisada, apresentando somente pequenas variações entre as amostras com concentrações diferentes, o que caracteriza sistemas com estruturas diferenciadas, sendo, portanto, um parâmetro característico de cada sistema analisado.

O valor obtido para a frequência máxima de saltos ($\gamma_{\text{máx}}$) foi o mesmo também para todas as amostras de PANI_X/ITO_Y e PU_X/NF_Y e corresponde a 10^{12} Hz. Este valor está de acordo com o valor previsto pelo modelo de Dyre^[14, 66] e representa a frequência de saturação da condutividade ac (estabilização da condutividade), que geralmente não é detectado pelos aparelhos de medida.

Também foram obtidos a partir dos ajustes teórico-experimentais os comportamentos da permissividade dielétrica dos nanocompósitos de PANI_X/ITO_Y e PU_X/NF_Y, que estão apresentados na Figura 59.

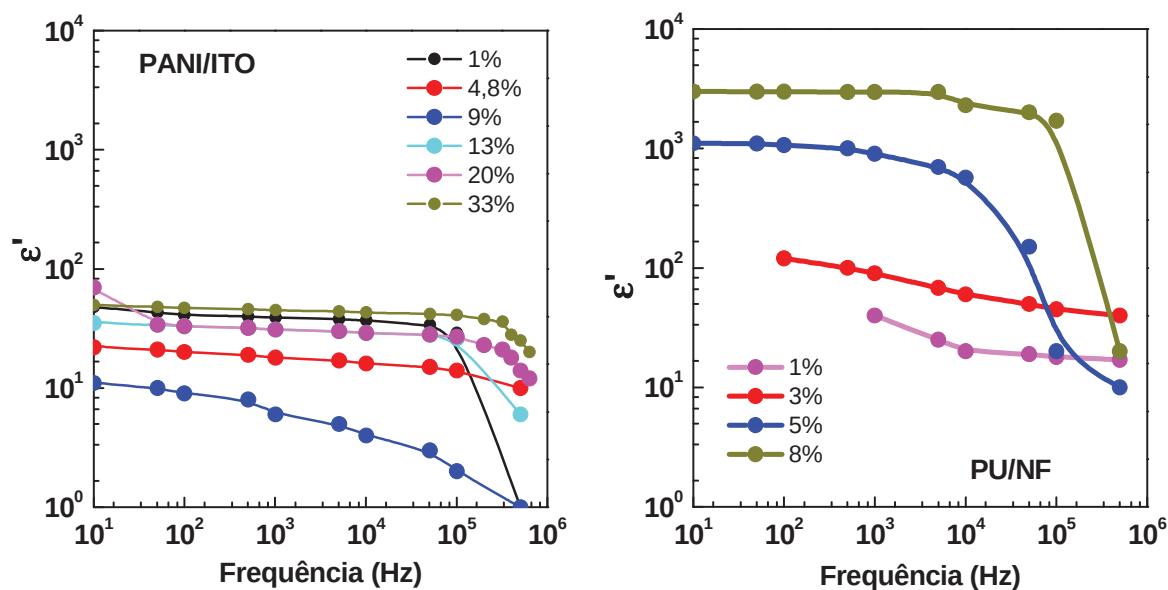


Figura 59: Comportamento da permissividade dielétrica em função da frequência do campo elétrico para PANI/ITO e PU/NF.

Observa-se que a permissividade dielétrica (real) diminui à medida que a frequência do campo elétrico é aumentada em todas as amostras estudadas, indicando um comportamento padrão de materiais dielétricos.

A permissividade dielétrica é uma grandeza física que está relacionada com a habilidade de um material em ser polarizado quando submetido a um campo elétrico externo. A polarização é um processo determinado por quatro mecanismos que apresentam diferentes tempos de relaxação (tempo de resposta ao campo elétrico aplicado): (a) polarização eletrônica, que é caracterizada por distorções dos núcleos atômicos e que apresenta um tempo de relaxação de 10^{-15} s; (b) polarização iônica, caracterizada pelo deslocamento de íons em relação à rede cristalina, com um tempo de relaxação de 10^{-13} s; (c) polarização dipolar, caracterizada pela orientação de dipolos permanentes, cujo tempo de relaxação corresponde a 10^{-9} s e (d) polarização de cargas espaciais que ocorre quando o movimento dos portadores de carga livres é impedido, ocasionando o aprisionamento dos mesmos nas interfaces do material. A polarização de cargas espaciais ou interfacial ocorre no regime de baixa frequência do campo elétrico e em sistemas que apresentam fases descontínuas, caracterizadas por meios com diferentes permissividades e condutividades elétricas.

Assim, a contribuição de cada mecanismo descrito acima para a polarização total do sistema é dependente da frequência do campo elétrico, de forma que à medida que a

frequência do campo é aumentada e se torna maior que o tempo de relaxação característico de um determinado mecanismo de polarização, o mesmo deixa de contribuir e, conseqüentemente a polarização líquida do dielétrico e a permissividade dielétrica diminuem.

Desta maneira, o comportamento da permissividade dielétrica de ambas as amostras ($\text{PANI}_x/\text{ITO}_y$ e PU_x/NF_y) está de acordo com o previsto na literatura ^[87,78] e indica uma forte polarização interfacial no regime de baixa frequência ^[88]. Além disso, ao ser feito um estudo comparativo entre os comportamentos da permissividade dielétrica em função da concentração de material condutor, observa-se que o aumento da concentração da fase condutora promove um aumento considerável da permissividade dielétrica no regime de baixa frequência do campo elétrico, de forma que se torna notável a influência da quantidade dos domínios condutores sobre as propriedades dielétricas dos nanocompósitos. Tal comportamento também foi estudado por Psarras et al. (2003) ^[87] no estudo das propriedades dielétricas do nanocompósito de epóxi com partículas de níquel. Segundo Psarras, o aumento da permissividade dielétrica com a concentração da fase condutora em baixas frequências é atribuído a um maior acúmulo de cargas nas interfaces, uma vez que o aumento da concentração da fase condutora contribui para a formação de fases descontínuas nos nanocompósitos e a conseqüente formação de cargas espaciais nestas regiões.

Nas figuras 60 e 61 estão ilustrados os comportamentos da frequência mínima de saltos ($\gamma_{\min}$) em função da concentração de domínios condutores para os nanocompósitos de $\text{PANI}_x/\text{ITO}_y$ e PU_x/NF_y , respectivamente.

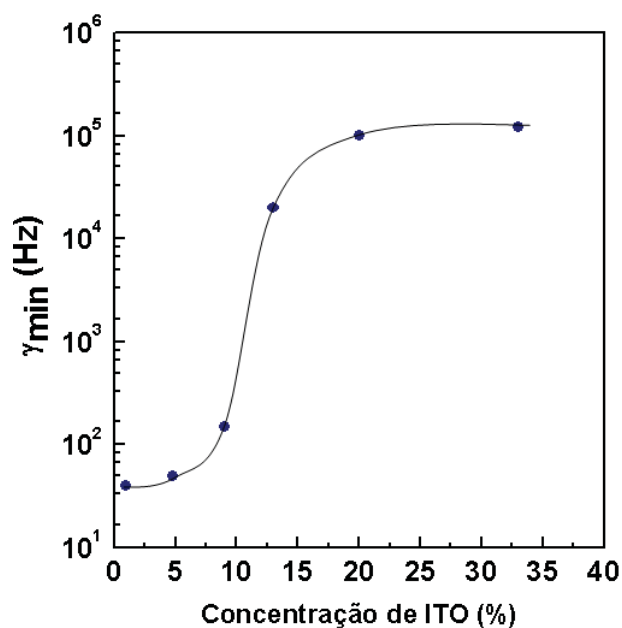


Figura 60: Comportamento da frequência mínima de saltos em função da concentração de ITO para os nanocompósitos de PANI/ITO.

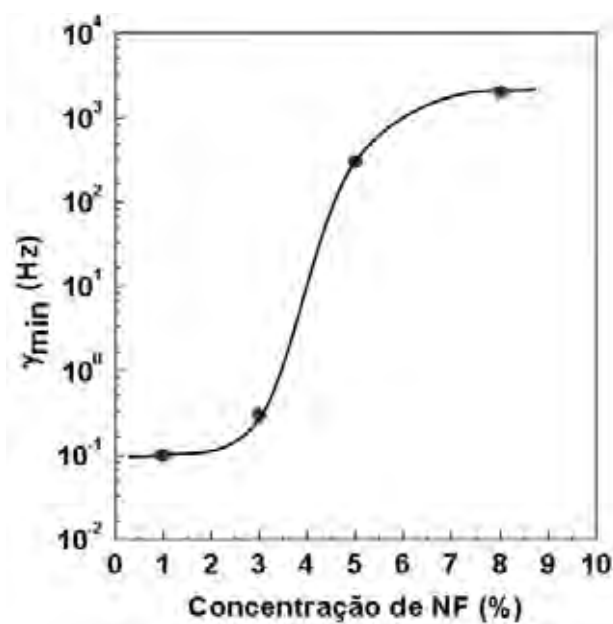


Figura 61: Comportamento da frequência mínima de saltos em função da concentração de negro de fumo para os nanocompósitos de PU/NF.

A frequência mínima de saltos $\gamma_{\min}$ é definida como a frequência na qual ocorre a transição da condutividade independente da frequência para a condutividade dependente da frequência e está relacionada com as barreiras de maior energia presentes ao longo do volume do material.

O aumento da frequência mínima de saltos ($\gamma_{\min}$) para concentrações próximas ao limiar de percolação em ambos os nanocompósitos (Figuras 60 e 61) está relacionado com a diminuição das barreiras de maior energia ao longo do volume da matriz polimérica, que é ocasionada devido à ação de um campo elétrico local mais intenso em algumas regiões da matriz onde o processo de condução ocorre preferencialmente.

O aumento da concentração da fase condutora nos nanocompósitos favorece a formação de um caminho condutor ao longo do material por meio da diminuição da distância entre as nanopartículas. Na figura 62 (a) está ilustrado o início da formação de caminhos de condução ao longo do nanocompósito para concentrações da fase condutora antes do limiar de percolação. As nanopartículas condutoras são representadas pelos círculos em preto e as regiões da matriz que são caracterizadas por um campo elétrico mais intenso estão representadas pelos segmentos em vermelho.

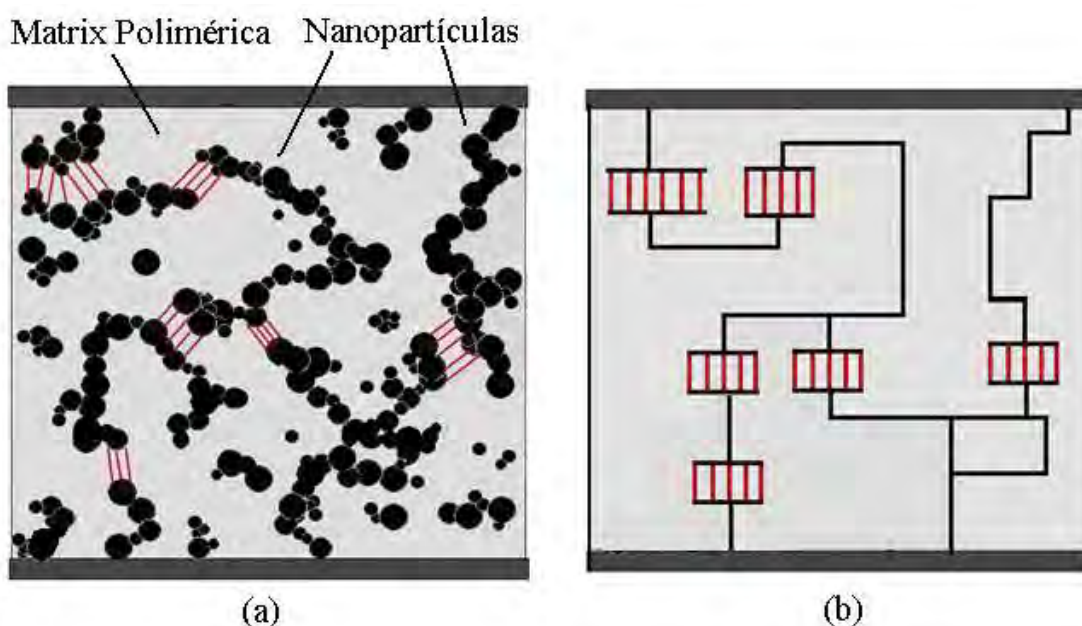


Figura 62: (a) Representação do início da formação de caminhos de condução por partículas condutoras, antes do limiar de percolação. Os segmentos em vermelho representam as regiões da matriz onde o campo elétrico é intenso. (b) Os segmentos em preto representam as trilhas de partículas condutoras e os capacitores representam as regiões de interface onde o campo elétrico é mais intenso.

Na ilustração da Figura 62 (b), os capacitores representam o acúmulo de carga que ocorre nas regiões interfaciais. Na ilustração, a variação da distância entre as placas dos capacitores representa a dimensão da região da matriz polimérica que se encontra entre as nanopartículas, de forma que quanto maior a concentração da fase condutora no

nanocompósito, menores são as dimensões das regiões da matriz polimérica que constituem o caminho de condução. O campo elétrico indicado por traços em vermelho se estabelece entre segmentos de trilhas formadas pelas partículas condutoras. A diferença de potencial, fornecida por uma fonte de tensão, é aproximadamente a mesma que se estabelece nas placas desses capacitores. Assim, como a distância entre as placas é da ordem de grandeza dos agregados de partículas condutoras, o campo elétrico local se torna muito mais intenso nessas regiões da matriz polimérica.

O aumento da intensidade do campo elétrico abaixa as barreiras de potencial devido ao efeito Poole-Frenkel^[89, 90] facilitando o *hopping* ou a ocorrência do tunelamento. Desta forma, a condução elétrica aumenta nas regiões da matriz polimérica onde o campo elétrico é mais intenso, conforme ilustrado na Figura 62.

De acordo com as análises realizadas nos dados obtidos dos ajustes teórico-experimentais, pode-se dizer que o modelo estatístico desenvolvido neste trabalho, reproduziu relativamente bem o comportamento da condutividade complexa dos nanocompósitos de PANI_X/ITO_Y e PU_X/NF_Y. A análise das medidas de condutividade dc realizadas abaixo do limiar de percolação de ambos os compósitos indica que o processo de condução ocorre via *hopping*, entre sítios da matriz polimérica. Na região de percolação, tanto o *hopping* quanto o tunelamento podem contribuir para o processo de condução. No entanto, para amostras com concentrações da fase condutora acima do limiar de percolação, a percolação geométrica é o mecanismo de condução predominante. O valor máximo da condutividade do compósito, após o limiar de percolação, é menor que a condutividade da fase condutora devido à redução do campo elétrico local. Esta redução é produzida pela polarização de cargas na matriz polimérica.

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho as medidas elétricas de filmes de nanocompósitos de PANI/ITO e PU/NF obtidas pela espectroscopia de impedância foram analisadas por meio da aplicação de um modelo estatístico de rede de resistores que simula a estrutura morfológica destes nanocompósitos e calcula as suas respectivas condutividades complexas.

Na região de percolação, os valores da condutividade dc dos nanocompósitos aumentam rapidamente com a concentração da fase condutora. Para os nanocompósitos de PANI/ITO é observada uma variação de 6 ordens de grandeza e para os compósitos de PU/NF, uma variação de 9 ordens de grandeza. A partir da análise dos gráficos da condutividade dc em função da concentração da fase condutora foram obtidos os valores dos limiares de percolação para ambos os nanocompósitos, sendo de 10,6% em massa de ITO para o compósito de PANI/ITO e 2,3% em massa de negro fumo para o compósito de PU/NF. As medidas de condutividade ac para os nanocompósitos de PANI/ITO e PU/NF demonstraram um comportamento típico de materiais sólidos desordenados. No regime de baixa frequência, a condutividade é aproximadamente constante e a partir de uma frequência angular crítica ω_c , observa-se um aumento na condutividade em função da frequência.

O modelo estatístico reproduziu a estrutura morfológica do nanocompósito de PANI/ITO que está de acordo com as imagens topográficas de AFM e EFM. Além disso, reproduziu medidas de condutividade complexa para as diferentes concentrações em massa de $\text{PANI}_x/\text{ITO}_y$. A estrutura morfológica do nanocompósito de PU/NF também foi gerada pelo modelo estatístico, em concordância com dados encontrados na literatura, assim como a condutividade elétrica complexa foi reproduzida para as diferentes concentrações em massa de PU_x/NF_y .

A partir dos ajustes teórico-experimentais para ambos os nanocompósitos, foi possível constatar que o mecanismo de condução na matriz polimérica obedece ao modelo modificado RFEB de Dyre, enquanto que condução elétrica nas partículas condutoras obedece ao modelo de Drude. O mecanismo de condução via *hopping* na matriz polimérica é predominante para concentrações da fase condutora abaixo do limiar de percolação em ambos os nanocompósitos. Na região de percolação, tanto o *hopping* quanto o tunelamento podem contribuir para o processo de condução. No entanto, para amostras com concentrações da fase

condutora acima do limiar de percolação, a percolação geométrica é o mecanismo de condução predominante.

Na reprodução das medidas de condutividade complexa o modelo modificado de Dyre foi utilizado para explicar a condutividade elétrica na matriz polimérica. Um resultado obtido da simulação foi o aumento da frequência mínima de saltos ($\gamma_{\min}$) com a concentração na região de percolação, em ambos nanocompósitos. Este comportamento está relacionado com a diminuição das alturas das barreiras de potencial em regiões específicas da matriz polimérica devido à ação de campos elétricos locais mais intensos. Estes campos elétricos são produzidos por caminhos condutivos presentes nos compósitos em que as concentrações da fase condutora estão abaixo do limiar de percolação.

Os expoentes críticos da condutividade obtidos para ambos os compósitos, acima do limiar de percolação, são maiores que os valores universais descritos pela teoria clássica da percolação. Para o nanocompósito PANI/ITO, o expoente crítico foi $t = 3,2$ e para o compósito PU/NF, o expoente crítico foi $t = 5,1$. Esta não-universalidade pode ser explicada pela distribuição não homogênea das nanopartículas condutoras devido à formação de agregados que provocam uma distribuição de condutâncias no volume do material. Esta distribuição possibilita a ocorrência de tunelamento entre partículas e agregados e entre agregados. Assim, a partir de uma determinada concentração crítica a condutividade aumenta em várias ordens de grandeza, caracterizando a percolação elétrica que pode ou não ocorrer simultaneamente com a percolação geométrica.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

-
- ¹ FAEZ, R.; REIS, C.; De FREITA, P.S.; KOSIMA, O.K.; RUGGERI, G. DE PAOLI, M.A. Polímeros condutores. **Química Nova**, São Paulo, v.11, p.13-18, 2000.
- ² CAREEM, M.A., VIDANAPATHIRANA, K.P., SKAARUP, S., WEST, K. Dependence of force produced by polypyrrole based artificial muscles on ionic species involved. **Solid States Ionics**, North-Holland, v.175, p. 725, 2004.
- ³ Kang, Y., Kim, D. Well-aligned CdS nanorode/conjugated polymer solar cells. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, North-Holland, v. 90, p.166, 2006.
- ⁴ NEVES, S., SANTOS, R.F., GAZOTTI, W., FONSECA, C.P. Enhancing the performance of an electrochromic device by template synthesis of the active layers. **Thin Solid Films**, Lausanne, v.460, p.294, 2004.
- ⁵ CALLISTER, W. D. Ciência e engenharia de materiais. 5.ed. Rio de Janeiro: LTC, 2002, 556p.
- ⁶ YILMAZ O.F.; CHAUDHARY S.; OZKAN M. A hybrid organic-inorganic electrode for enhanced charge injection or collection in organic optoelectronic devices. **Nanotechnology**, Bristol, v.17, p.3662-3667, 2006.
- ⁷ DUTTA, K.; DE, S. K. Double dielectric relaxations in SnO₂ nanoparticles dispersed in conducting polymer. **Journal of Applied Physics**, Melville, v. 102, p. 084110-1- 084110-7, 2007
- ⁸ BIAN, C.; XUE, G. Nanocomposites based on rutile-TiO₂ and polyaniline. **Materials Letters**, Amsterdam, v.61, p. 1299–1302, 2007.
- ⁹ RAM, M.K.; YAVUZ O.; ALDISSI M. NO₂ gas sensing based on ordered ultrathin films of conducting polymer and its nanocomposite. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 151, p. 77-84, 2005.

-
- ¹⁰ GENG L.; ZHAO Y.; HUANG X.; WANG S., ZHANG S., WU S. Characterization and gas sensitivity study of polyaniline/SnO₂ hybrid material prepared by hydrothermal route. **Sensors and Actuators B**, Lausanne, v. 120, p. 568–572, 2007.
- ¹¹ LEI, H.; PITT, W. G.; MCGRATH, L. K.; HO, C. K. Modeling carbon black/polymer composite sensors. **Sensors and Actuators B**, Lausanne, v. 125, p.396–407, 2007.
- ¹² DERRIDA, B.; VANNIMENUS, J. A transfer-matrix approach to random resistor networks. **Journal of Physics . A . Mathematical and General**, Bristol, v. 15, p. 557-564, 1982.
- ¹³ DERRIDA, B.; ZABOLITZKY, J. G.; STAUFFER, D. A transfer matrix program to calculate the conductivity of random resistor networks. **Journal of Statistical Physics**, New York, v. 36, p. 31-42, 1984.
- ¹⁴ DYRE, J.C. The random free-energy barrier model for ac conduction in disordered solids. **Journal. Applied Physics**, Melville, v.64, n. 5, p.2456-2468,1988.
- ¹⁵ BIANCHI, R. F.; FERREIRA, G. F.; LEPIENSKI, C. M.; FARIA, R. M. Alternating electrical conductivity of polyaniline. **Journal of Chemical Physics**, New York, v.110, n.9, p. 4602-4607,1999.
- ¹⁶ KOHLMAN, R. S.; JOO, J.; WANG, Y. Z.; POUGET, J. P.; KANEKO, H.; ISHIGURO, T.; EPSTEIN, A. J. Drude metallic response of polypyrrole. **Physical Review Letters**, New York, v. 74, n. 5, p. 773-775, 1995.
- ¹⁷ MATTOSO, L. H. C. Polianilinas: Síntese, estrutura e propriedades. **Química Nova**, São Paulo, v. 19, n. 4, p. 388-399, 1996
- ¹⁸ MACDIARMID, A. G.; CHIANG, J. C.; RICHTER, A. F. Polyaniline: a new concept in conducting polymers. **Synthetic Metals**, Lausanne, v.18, p. 285-290, 1987.
- ¹⁹ MACDIARMID, A. G.; EPSTEIN, A. J. The concept of secondary doping as applied to polyaniline. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 65, p.103-116, 1994.
- ²⁰ GREEN, A. G.; WOODHEAD, A. E. Aniline-black and allied compounds. **Journal of the Chemical Society**, Cambridge, v.101, p. 1117-1123, 1912.

-
- ²¹ POUGET, J. P.; JÓZEFOWICZ, M. E. ; EPSTEIN, A. J. ; TANG, X.; MACDIARMID, A. G. X-ray structure of polyaniline. **Macromolecules**, Washington, v. 24, p. 779-879, 1991.
- ²² GINDER, J. M. ; RICHTER, A. F. ; MACDIARMID, A. G. ; EPSTEIN, A. J. Insulator-to-metal transition in polyaniline. **Solid state communications**, Grã Bretanha, v. 63, n.2, p. 97-101, 1987.
- ²³ CHOPRA, K. L.; MAJOR, S.; PANDYA, D. K. Transparent conductors. A status review. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 102, p. 1-46, 1983.
- ²⁴ KIM, H.; GILMORE, C. M.; PIQUÉ, A.; HORWITZ, J. S.; MATTOUSSI, H.; MURATA, H.; KAFafi, Z. H.; CHRISEY, D. B. Electrical, optical, and structural properties of indium–tin–oxide thin films for organic light-emitting devices. **Journal of Applied Physics**, Melville, v. 86, n. 11, p. 6451-6461, 1999.
- ²⁵ FRANZ ,G.; LANGE, B.; SOTIER, S. Characterization of sputtered indium tin oxide layers as transparent contact material. **Journal of Vacuum Science and Technology A**, Minneapolis, v. 19, n. 5, p. 2514-2521, 2001.
- ²⁶ LEGNANI, C. **Propriedades de filmes finos de óxido de índio – estanho produzidos por “pulverização catódica com ráiofrequência assistida por um campo magnético constante”**. 2002. 99f. Dissertação (mestrado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2002.
- ²⁷ JIMENEZ , L. C.; B., MÉNDEZ, H. A. P., PÁEZ, B. A. S.; RAMÍREZ, M. E. O.; RODRÍGUEZ, H. H. Production and Characterization of Indium Oxide and Indium Nitride. **Brazilian Journal of Physics**, São Paulo, v. 36, n. 3B, p. 1017-1020, 2006.
- ²⁸ KESHMIRI, S. H.; REZAEI-ROKNABADI, M.; ASHOK, S. A novel technique for increasing electron mobility of indium-tin-oxide transparent conducting films. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 413, p. 167-170, 2002.
- ²⁹ CHOPRA, K. L.; MAJOR, S.; PANDYA, D. K. Transparent conductors - A status review. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 102, p. 1-46, 1983.
- ³⁰ VILAR, W. Química e tecnologia dos poliuretanos. 3.ed. Rio de Janeiro: Vilar Consultoria, 2004. 400p. Disponível em: <www.poliuretanos.com.br>. Acesso em: 25 ago.2011.

-
- ³¹ MARINHO, J. R. D. Macromoléculas e polímeros. Ilha Solteira: Manole, 2005. 506 p.
- ³² MARK, H. F.; BIKALES, N. M.; OBERBERGER, C. G.; MENGES, G. **Encyclopedia of polymer science and technology**. 3.ed. New York: John Wiley & Sons, 2003. v.9, 3112 p
- ³³ ESTEVES, A. C. C.; TIMMONS, A. B.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, São Paulo, v. 27, n. 5, p. 790-806, 2004.
- ³⁴ CASERI, W. R. Nanocomposites of polymers and inorganic particles: preparation, structure and properties. **Materials Science and Technology**, Shenyang, v. 22, n. 7, p. 807-817, 2006.
- ³⁵ HANEMANN, T.; SZABÓ, D. V. Polymer-nanoparticle composites: from synthesis to modern applications. **Materials**, Basel, v. 3, p. 3468-3517, 2010.
- ³⁶ MANOCHA, L. M.; VALAND, J.; WARRIER, A., MANOCHA, S. Nanocomposites for structural applications. **Indian Journal of Pure & Applied Physics**, v. 44, p. 135-142, 2006.
- ³⁷ PSARRAS, G.C., Hopping conductivity in polymer matrix-metal particles composites. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, Newark, v. 37, p. 1545-1553, 2006.
- ³⁸ FRIEND, R. H.; GYMER, R. W.; HOLMES, A. B.; BURROUGHES, J. H.; MARKS, R. N.; TALIANI, C.; BRADLEY, D. D. C.; Dos SANTOS, D. A.; BREDAS, J. L.; LOGDLUND, M.; SALANECK W. R. Electroluminescence in conjugated Polymers. **Nature**, London, v. 397, p. 121-128, 1999.
- ³⁹ DE OLIVEIRA, H. P. M., COSSIELLO, R. F.; ATVARIS, T. D. Z.; AKCELRUD, L. Dispositivos poliméricos eletroluminescentes. **Química Nova**, São Paulo, v.29, n. 2, p. 277-286, 2006.
- ⁴⁰ HIGGINS, R. W. T.; ZAIDI N. A.; MONKMAN, A. P. Emeraldine base Polyaniline as an alternative to Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as a hole-transporting layer. **Advanced Functional Materials**, Weinheim, v. 11, n. 6, p. 407-412, 2001.
- ⁴¹ BIANCHI, R. F. **Estudos das propriedades eletrônicas e ópticas de filmes e dispositivos poliméricos**. 2002. 141 f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais), Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.
-

-
- ⁴² BRÜTTING, W.; BARLEB, S.; MÜCKL, A. G. Device physics of organic light-Emitting diodes based on molecular materials. **Organic Electronics**, Amsterdam, v. 2, n. 1, p. 1-36, 2001.
- ⁴³ FAHLMAN, M.; SALANECK, W. R. Surfaces and interfaces in polymer-based electronics. **Surface Science**, North-Holland, v. 500, p. 904-922, 2002.
- ⁴⁴ SCHLATMANN, A. R.; FLOET, D. W.; HILBERER, A.; GARTEN, F.; SMULDERS, P. J. M.; KLAPWIJK, T. M.; HADZIIOANNOU, G. Indium contamination from the indium-tin-oxide electrode in polymer light-emitting diodes. **Applied Physics Letters**, New York, v. 69, n. 12, p. 1764-1766, 1996.
- ⁴⁵ SCOTT, J. C.; KAUFMAN, J. H.; BROCK, P. J.; DIPIETRO, R.; SALEM, J.; GOITIA, J. A. Degradation and failure of MEH-PPV light-emitting diodes. **Journal of Applied Physics**, Melville, v. 79, n. 5, p. 2745-2751, 1996.
- ⁴⁶ GONG, X.; MOSES, D.; HEEGER; LIU, A. J. S.; JEN, A. K.Y. High-performance polymer light-emitting diodes fabricated with a polymer hole injection layer. **Applied Physics Letters**, New York, v. 83, n. 1, p. 183-185, 2003.
- ⁴⁷ ELSCHNER A. BRUDER F.; HEUER H.W.; JONAS F.; KARBACH A.; KIRCHMEYER S.; THURM S.; WEHRMANN R. PEDOT/PSS for efficient hole-injection in hybrid organic light-emitting diodes. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 111; p.139-143, 2000.
- ⁴⁸ YILMAZ, O. F.; CHAUDHARY, S.; OZKAN, M. A hybridorganic-inorganic electrode for enhanced charge injection or collection in organic optoelectronic devices. **Nanotechnology**, Bristol, v. 17, p. 3662-3667, 2006.
- ⁴⁹ MORGADO, J.; FRIEND, R.H.; CACIALLI, F. Environmental aging of poly p-phenylenevinylene based light-emitting diodes. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 114, p. 189-196, 2000.
- ⁵⁰ HAMMERSLEY, J. M. . Percolation processes II. The connective constant. **Proceedings of the cambridge phylosophical society**, Cambridge, v. 53, n. 3, p.642-645, 1957.
- ⁵¹ ZALLEN, R. **The physics of amorphous solids**. 1. ed. New York: John Wiley & Sons, 1998, 304 p.

-
- ⁵² STAUFFER, D. , AHARONY, A. **Introduction to percolation theory**. 2. ed. Grã-Bretanha: Taylor & Francis, 2003, 181 p.
- ⁵³ NAN, C. W. ; SHEN, Y. ; MA, J. Physical properties of composites near percolation. **Annual Review of Materials Research**, Palo Alto, v. 40, p. 131-151, 2010.
- ⁵⁴ SOHI, N. J. S.; BHADRA, S.; KHAISTGIR, D. The effect of different carbon fillers on the electrical conductivity of ethylene vinyl acetate copolymer-based composites and the applicability of different conductivity models. **Carbon**, Elmsford, v. 49, n. 1, p. 1349-1361, 2011.
- ⁵⁵ TSANGARIS, G. M.; KOULOUMBI, N.; PSARRAS, G. C.; MANOLAKAKI, E.; PONTICOPOULOS, G.; TSEKOURAS, D. Conductivity and percolation in polymeric particulate composites of epoxy resin and conductive fillers. In: IEE SEVENTH INTERNATIONAL CONFERENCE ON DIELECTRIC MATERIALS MEASUREMENTS&APPLICATIONS, 430, 1996.
- ⁵⁶ GRIMALDI, C.; MAEDER, T.; RYSER, P.; STRÄSSLER, S. Segregated tunneling-percolation model for transport nonuniversality. *Physical Review B*, New York, v. 68, p. 024207-1- 024207-7, 2003.
- ⁵⁷ STRÜMLER, R.; GLATZ-REICHENBACH, J. Conducting polymer composites. **Journal of Electroceramics**, Boston, v. 3, n. 4, p. 329-346, 1999.
- ⁵⁸ BALBERG, I.; BOZOWSKI, S. Percolation in a composite of random stick-like conducting particles. **Solid State Communications**, Grã-Bretanha, v. 44, n. 4, p. 551-554, 1982.
- ⁵⁹ SONG, Y. ; NOH, T. W. ; LEE, S.; GAINES, J. R. Experimental study of the three-dimensional ac conductivity and dielectric constant of a conductor-insulator composite near the percolation threshold. **Physical Review B**, New York, v. 33, n. 2, p. 904-909, 1986.
- ⁶⁰ KALASAD, M. N.; RABINA, M. K. Tunnelling conductivity in conducting polymer composites: a manifestation of chemical interaction. **Journal of Physics D: Applied Physics**, Bristol, v. 42, p. 1-5, 2009.

-
- ⁶¹ SANDLER, J.K.W., et al., Ultra-low electrical percolation threshold in carbon-nanotube-epoxy composites. **Polymer**, Akron, v.44, n.19, p. 5893-5899, 2003.
- ⁶² SHEN, L.; WANG, F.Q.; YANG, H.; MENG, Q.R. The combined effects of carbon black and carbon fiber on the electrical properties of composites based on polyethylene or polyethylene/polypropylene blend, **Polymer Testing**, Shrewsbury, v.30, p.442–448, 2011.
- ⁶³ ISARD, J.O. dielectric dispersion in amorphous conductors. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdã, v.4, p.357-365, 1970.
- ⁶⁴ DYRE, J.C. On the mechanism of glass ionic conductivity. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdã, v.88, p. 271-280, 1986.
- ⁶⁵ POLLAK, M., GEBALLE, T.H. Low-frequency conductivity due to hopping processes in silicon. **Physical Review**, College Park, v.122, n. 6, p.1742-1753, 1961.
- ⁶⁶ DYRE, J.C. The random free-energy barrier model for ac conduction in disordered solids. **Journal. Applied Physics**, Melville, v.64, n. 5, p.2456-2468, 1988.
- ⁶⁷ DYRE, J.C., SCHRODER, T.B. Universality of ac conduction in disordered solids. **Reviews of Modern Physics**, Minneapolis, v. 72, p.873-892, 2000.
- ⁶⁸ MOTT, N.F., **Metal - insulator transitions**. 2. ed. New York: Taylor & Francis, 1990, 286 p.
- ⁶⁹ MILLER, A.; ABRAHAM, E. Impurity Conduction at Low Concentrations. **Physical Review**, College Park v. 120, n.3, p.745-755, 1960.
- ⁷⁰ HILL, R. M.; JONSCHER, A. K. Dc and ac conductivity in hopping electronic systems. **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 32, p. 53-69, 1979.
- ⁷¹ MOTT, N. F. **Electronic Processes in Non-crystalline Materials**. 2.ed. Clarendon, Oxford, 1987, 128 p.
- ⁷² DYRE, J.C. A simple model of ac hopping conductivity in disordered solids. **Physics Letters**, New York, v. 108 A, n. 9, p. 457-461, 1985.

-
- ⁷³ BÖTTGER, H., BRYKSIN, V. V. Hopping conduction in solids, p. 104, Berlin: Akademie – Verlag, 1985.
- ⁷⁴ NAGASHIMA, H. N. **Simulação de condutividade alternada em sistemas poliméricos e aplicações em polímeros condutivos**. 2000. 155 f. Tese (Doutorado em Física) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2000.
- ⁷⁵ PÉREZ, C. A. S. O modelo do elétron livre de Drude completa 100 anos. **Caderno Catarinense de Ensino de Física**, Santa Catarina, v. 17, n. 3, p.348-359, 2000.
- ⁷⁶ GRANQVIST, C.G.; HULTAKER, A. Transparent and conducting ITO films: new developments and applications. **Thin Solid Films**, Lausanne, v. 411, p. 1-5, 2001.
- ⁷⁷ BIANCHI, R. F. **Aplicações do modelo de distribuição aleatória de barreiras de energia livre em mecanismos de condução iônico ou eletrônico em sistemas desordenados: polianilinas, ormolytes e perovskitas tipo $\text{SrTi}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_3$** . 1997. 77 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materias) – Universidade de São Paulo, São Carlos, 1997.
- ⁷⁸ SILVA, M. J. **Preparação e caracterização elétrica do compósito de Poliuretano/Negro de Fumo**. 2009. 101f. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2009.
- ⁷⁹ NAGASHIMA, H. N.; ONODY, R. N.; FARIA, R. M. Ac transport studies in polymers by resistor-network and transfer-matrix approaches: Application to polyaniline. **Physical Review B**, New York, v. 59, n. 2, p. 905-909, 1999.
- ⁸⁰ NAGASHIMA, H. N.; CARDOSO, L. S.; MALMONGE, J. A. Study of charge transport in blends of natural rubber and poly(o-methoxyaniline) based on a resistor network statistical model. **Synthetic Metals**, Lausanne, v. 159, p. 2208–2210, 2009.
- ⁸¹ SILVA, M. J., NAGASHIMA, H.N., KANDA, D. H. F., Mechanism of charge transport in castor oil-based polyurethane/carbon black composite (PU/CB). **Journal of Non-Crystalline Solids**, Amsterdam, v. 358, n. 2, p. 270-275, 2012.
- ⁸² BALBERG I. Tunneling and nonuniversal conductivity in composite materials. **Physical Review Letters**, College Park, v.59, n. 12, p.1305-1308, 1987.
-

-
- ⁸³ HEANEY, M. B. Measurement and interpretation of nonuniversal critical exponents in disordered conductor-insulator composites. **Physical Review B**, New York, v. 52, n. 17, p. 12477-12480, 1995.
- ⁸⁴ EZQUERRA, T. A.; CONNOR, M. T.; ROY, S.; KULESCZA, M.; FERNANDES-NASCIMENTO, J.; BALTA-CALLEJA, F. J. Alternating-current electrical properties of graphite, carbon Black and carbon-fiber polymeric composites. **Composites Science and Technology**, Newark, v. 61, p. 903-909, 2001.
- ⁸⁵ BALBERG I. A comprehensive picture of the electrical phenomena in carbon black-polymer composites. **Carbon**, Elmsford, v. 40, p. 139-143, 2002.
- ⁸⁶ NAKAMURA, S.; SAITO, K.; SAWA, G. Electrical Field dependence of conductivity and critical exponent of it for carbon black-resin composites. **Seventh International conference on Dielectric Materials Measurements & Applications**, IEE, n.430, p.96-99, 1996.
- ⁸⁷ PSARRAS, G. C.; MANOLAKAKI, E.; TSANGARIS, G. M. Electrical relaxations in polymeric particulate composite of epoxy resin and metal particles. **Composites: Part A**, Oxford, v. 33, p. 375-384, 2002.
- ⁸⁸ SOARES, B. G., LEYVA, M. E.; BARRA, G. M.O.; KHASTGIR, D. Dielectric behavior of polyaniline synthesized by different techniques. **European Polymer Journal**, New York, v.42, p. 676-686, 2006.
- ⁸⁹ FRENKEL, J. On Pre-Breakdown Phenomena in Insulators and Electronic Semi-Conductors. **Physical Review**, New York, v. 54, n.08, p. 647-648, 1938.
- ⁹⁰ SIMMONS, J. G. Poole-Frenkel Effect and Schottky Effect in Metal-Insulator-Metal Systems. **Physical Review**, New York, v. 155, n. 03, p. 657-660, 1966.