

*Comportamento Percolativo do Transporte Elétrico  
em Negro de Fumo*

Alex Aparecido Ferreira

Orientador: José Francisco de Sampaio  
Co-Orientador: Geraldo Mathias Ribeiro

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Minas Gerais  
como pré-requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Física.

Fevereiro de 2007

Aos meus pais e irmãs

## **Agradecimentos**

Aos meus pais, José Geraldo e Maria Francisca, e à minhas irmãs, Lidiane e Elaine, pelo carinho, apoio incondicional e incentivo recebidos.

Ao Prof. José Francisco de Sampaio, pela orientação firme e paciente, por sempre valorizar muito minha formação e por me fazer apreciar ainda mais a ciência. Ao Prof. Geraldo Mathias Ribeiro, pela co-orientação tranqüila, por investir muito tempo (e paciência) neste trabalho e em minha formação e por me mostrar que física experimental é, acima de tudo, muita persistência. E agradeço a ambos, sobretudo, pela amizade, incentivo e confiança nos últimos anos.

Aos meus amigos que desde o início da graduação estão comigo: Gabriela, Júlio César, Guilherme, Maria Clara, Daniel, Fernanda, Agnaldo, por sempre me apoiar, me incentivar e me fazer rir. Ao pessoal da turma de graduação de 2001, de onde sempre recebo incentivo e boas conversas.

Aos todos os amigos da pós-graduação, em especial ao pessoal do Piauí - André, Maurisan, Jonathan, Irismar e toda a colônia -, ao Geraldo Bahia e Marco Aurélio.

À Maria Helena pelo apoio e incentivo; à Cristina, Viviane e Gisele, pela amizade e carinho comigo.

À todos no Laboratório de Semicondutores e no Laboratório de Transporte Elétrico Não-Linear e Caos, em especial ao Coisa, pelo incentivo (há seis meses ele pergunta por esta dissertação) e ao Rodrigo e Júnior, pelo companheirismo e pelos programas em Labview.

Ao Seu João, Joércio e Raimundo, da oficina mecânica, pela boa vontade; à Shirley, da Biblioteca, sempre à disposição para ajudar e ao Prof. Klaus Krambrock, por permitir que eu usasse (e também sujasse) sua sala de preparação de amostras. Aos professores e funcionários do Departamento, que de alguma forma ajudaram neste trabalho.

Ao CNPq, Fapemig e Finep, pelo apoio financeiro.

## Resumo

Neste trabalho, estudamos o comportamento percolativo do transporte elétrico em negro de fumo. Para estudar o comportamento percolativo, medimos a resistividade elétrica  $\rho$  deste material em função de sua densidade volumétrica  $d$ . Analisamos os resultados usando duas abordagens diferentes. A primeira é uma análise que separa as curvas de condutividade versus densidade em dois regimes: um de mais baixas densidades, considerado como regime percolativo definido por  $\rho \propto (d - d_c)^{-t}$ , onde  $t$  é o expoente cujo valor é esperado ser universal, e  $d_c$  é a densidade crítica onde a resistividade elétrica diverge; e outro, de mais altas densidades, considerado como regime de campo efetivo. A segunda é a análise usualmente utilizada na literatura, onde toda a faixa de densidades é considerada como sendo um único regime. A primeira abordagem representa uma tentativa de se estabelecer e evidenciar uma região crítica. Em ambas as abordagens, o expoente crítico  $t$  é não-universal e apresenta uma variação com a temperatura entre  $T = 300$  K e  $T = 10$  K. Analisamos também o processo de transporte elétrico nessas amostras e encontramos que é do tipo de “hopping” de alcance variável numa ampla faixa de temperatura. Também sugerimos que a variação do expoente crítico com a temperatura está relacionado com o processo de condução elétrica na amostra.

## Abstract

In this work we have studied the percolation like behavior of the electrical transport in carbon black. We have measured the dependence of the carbon black resistivity  $\rho$  on its volumetric density  $d$ , and have analyzed the results by using two approaches. In the first procedure the conductivity dependence on the density was split into two regimes: the low densities region, characterized as a power law  $\rho \propto (d - d_c)^{-t}$  whose  $t$  exponent is expected to be a universal value, and  $d_c$  is the percolation threshold; and the high densities region, considered as an effective medium behavior. The second is the usual procedure found in the literature of considering the whole density range as just one regime. The former approach is an attempt to find the percolation critical region. In both approaches the exponent  $t$  is non-universal and presents temperature dependence from  $T = 300$  K to  $T = 10$  K. We have also analyzed the electrical transport process in this material and have found that variable range *hopping* can fit our results in a large temperature range. We suggest an explanation that the exponent temperature dependence is related with the electrical conduction process in the samples.

## Sumário

Agradecimentos.....	III
Resumo.....	IV
Abstract.....	V
1. Introdução.....	01
2. Resistividade em Misturas.....	03
Seção I: Teorias de Meio Efetivo	
I.1) A Aproximação de Clausius-Mossoti.....	05
I.2) Os Modelos simétrico e antissimétrico de Bruggeman.....	09
I.3) As Equações fenomenológicas de McLachlan.....	12
Seção II: Modelo de Percolação.....	14
Seção III: Regiões de Validade para Teorias de Condutividade em Misturas.....	24
3. Modelos de Condutividade Elétrica	
Seção I: Condução por <i>Hopping</i> .....	27
Seção II: O Modelo de Sheng.....	32
4. Resultados Experimentais	
Seção I: O Negro de Fumo.....	34
Seção II: Metodologia e Aparato Experimental.....	36
Seção III: Análise das Curvas de Resistividade versus Temperatura.....	41
Seção IV: Análise do Comportamento Percolativo da Resistividade.....	45
IV.a) Análise do Gráfico da Resistividade versus Densidade em dois regimes – Modelo de Percolação e Meio efetivo.....	46
IV.b) Análise do Gráfico da Resistividade versus Densidade com um único regime.....	50
IV.c) Análise dos parâmetros percolativos obtidos.....	53
5. Conclusões.....	58
6. Referências Bibliográficas.....	61

# CAPÍTULO 1

## Introdução

Sistemas percolativos vêm sendo estudados há várias décadas e, até hoje, não estão completamente entendidos. No caso de sistemas formados por uma mistura de, por exemplo, condutores e isolantes elétricos, há uma certa concentração relativa de isolantes, chamada concentração crítica, na qual o sistema passa por uma transição condutor-isolante. Conceitos de percolação só são aplicáveis para valores de concentração próximos à transição.

Entretanto, não existe determinação teórica dessa região crítica onde são válidos estes conceitos. Além do mais, há a idéia de universalidade, na qual os expoentes que determinam as leis de potências características dessa transição seriam apenas dependentes da dimensionalidade do sistema, sem considerar as particularidades microscópicas da amostra. Vários resultados experimentais refutam esta idéia, e alguns modelos teóricos tentam explicar a existência de expoentes não-universais.

Neste trabalho, apresentaremos resultados experimentais em um sistema percolativo. Comumente, na literatura, é apresentada a mistura de negro de fumo (carbon black – fase condutora) e polímero (matriz isolante e contínua) como uma amostra onde estes conceitos podem ser estudados. Contudo, o estudo dos efeitos do negro de fumo em si no processo de transição é pobre.

Assim, estudaremos percolação em negro de fumo. Porém, a matriz isolante será apenas o ar ou o gás criogênico (He), uma vez que não usamos nenhuma matriz isolante. Para isso, usamos um porta-amostra apropriado, na qual a densidade volumétrica do negro de fumo é variada. Em alguma densidade crítica  $d_c$ , a amostra deixará de conduzir, mostrando, assim, que o sistema pode ser estudado através do modelo de percolação.

Vamos discutir, também, em que faixa de densidades podemos usar este modelo, e em que região podemos usar outras teorias, como os modelos de meio efetivo. Observaremos como isto influencia na determinação do expoente  $e$ , conseqüentemente, na discussão sobre universalidade.

Além do estudo da condutividade do sistema em função de sua densidade volumétrica, variamos, em cada amostra com um certo valor de densidade, a temperatura de  $T = 300$  K até  $T = 10$  K. Assim, vamos estudar os efeitos da temperatura no expoente, que seriam determinados por características microscópicas do sistema, e que comprovariam efeitos destas no valor do expoente.

Para isto, estudaremos a condutividade do negro de fumo em função da temperatura para todas as amostras, a fim de determinar que processo de condução ocorre nestas amostras. Avaliaremos os resultados experimentais usando alguns modelos de transporte elétrico disponíveis na literatura.

Esta dissertação está disposta da seguinte forma: o capítulo seguinte sumariza o estudo de resistividade em misturas, analisando as teorias de meio efetivo, o modelo de percolação e a validade dessas idéias. No Capítulo 3, apresentaremos modelos de condutividade elétrica. No Capítulo 4, mostraremos o que é o negro de fumo, detalharemos os experimentos realizados e discutiremos os resultados experimentais. Finalmente, no Capítulo 5, apresentaremos as conclusões deste trabalho.



## CAPÍTULO 2

### Resistividade Elétrica em Misturas

O problema de se determinar a resistividade elétrica em meios heterogêneos já vêm sendo estudado há algumas décadas<sup>1,2</sup>. Algumas teorias fenomenológicas, que intuitivamente podem ser explicadas, tentam formular tal problema.

Imagine um sistema formado por uma mistura de dois materiais  $A$  e  $B$ , com frações volumétricas  $p_A$  e  $p_B$  com relação ao volume da amostra, respectivamente, e com resistividades  $\rho_A$  e  $\rho_B$ . Qual é a resistividade resultante  $\rho_m$  do sistema? Uma primeira resposta intuitiva seria uma média ponderada entre as resistividades das fases, ou seja:

$$\rho_m = p_A \rho_A + p_B \rho_B \quad (2.1)$$

Sabemos, da física básica, que a associação de dois resistores em série produz uma resistência resultante que é a soma da resistência dos resistores. Podemos então imaginar que a equação acima é a situação limite em que as duas fases se orientam em blocos alternados, perpendiculares ao sentido do fluxo de corrente que, neste cenário, não poderia evitar regiões de alta resistividade, gerando assim um conjunto, em série, de resistores. Por outro lado, se imaginarmos que estes blocos se orientam paralelamente ao sentido do fluxo de corrente, poderíamos propor a seguinte equação para a condutividade elétrica  $\sigma_m$  da mistura, que é o limite oposto ao da Eq. 2.1:

$$\sigma_m = p_A \sigma_A + p_B \sigma_B \quad (2.2)$$

Note que as duas equações não são recíprocas, pois representam cenários extremos e opostos mostrados no parágrafo anterior. É interessante, portanto, testar cada uma das propostas citadas acima em situações limites, usando o nosso sistema, descrito anteriormente, com a resistividade de uma das fases tendo um valor infinito (isolante),  $\rho_A \rightarrow \infty$ , e a outra fase com uma resistividade finita. Evidentemente, neste cenário, a Eq. 2.1 falha, fornecendo um valor infinito para  $\rho_m$  e a Eq. 2.2 resulta em  $\sigma_m = p_B \sigma_B$ . Mas, se a mistura fosse de um supercondutor ( $\rho_A = 0$ )

com um condutor normal a Eq. 2.1 daria  $\rho_m = p_B \rho_B$  enquanto que a Eq. 2.2 daria resultado infinito. Uma outra equação, que poderia ser proposta, é:

$$\rho_m = \rho_A^{p_A} \rho_B^{p_B} \quad (2.3)$$

Esta equação, proposta por Lichtenecker (cuja citação está na Ref. 1), também falha nos limites propostos como teste. Evidentemente, porém, essas equações podem ajustar corretamente a resistividade de certas misturas fora destas situações extremas, como está relatado na Ref. 1. Podemos ver, portanto, que propor modelos que expliquem corretamente tais sistemas, inclusive nos valores limites das resistividades das fases, não é simples. Algumas teorias, mais sofisticadas, têm sido propostas desde o final do século XIX. Porém, se tais modelos são capazes de contornar o problema quando a razão das resistividades das fases tende a zero (ou infinito), estas podem falhar se a concentração de uma das fases tende a zero.

Este problema ainda não foi completamente resolvido. Podemos, sucintamente, dizer que a resistividade em meios heterogêneos pode ser explicada por duas teorias: as teorias de meio efetivo (TME), que se propõem a explicar a resistividade da mistura de fases cuja razão das resistividades é finita e diferente de zero (além de ser válida em uma ampla faixa de concentrações dos componentes) e a teoria de percolação (TP), usada para avaliar sistemas em que uma das fases é isolante e quando a concentração de uma das fases tende a um valor crítico  $p_c$ , na qual a resistividade do sistema segue uma lei de potência do tipo  $(p - p_c)^{-t}$ , onde  $p$  é a fração do elemento condutor e  $p_c$  é a concentração crítica onde o sistema sofre uma transição condutor-isolante. Como veremos adiante, o expoente  $t$  é determinado pelas condutividades microscópicas do sistema e já foi considerado como universal.

Os dois modelos vêm sendo desenvolvidos durante décadas, com contribuições importantes de diversos autores. Entretanto, uma questão permanece sem avaliação clara: numa mistura de condutores e isolantes, em que concentração das fases é válida a teoria de meio efetivo e em que faixa de concentrações devemos usar teoria de percolação? Esta dúvida pode ser levantada pois, nos últimos anos, alguns autores vem propondo que a TME, com algumas generalizações, podem descrever misturas de condutores e isolantes.

Vamos discutir este tópico adiante. Antes, para entender de onde surgiu tal questão, faremos uma revisão dessas teorias desde o século passado até as teorias mais modernas. Na seção I, discutiremos os modelos de meio efetivo. Primeiramente, analisaremos na subseção I.1 a

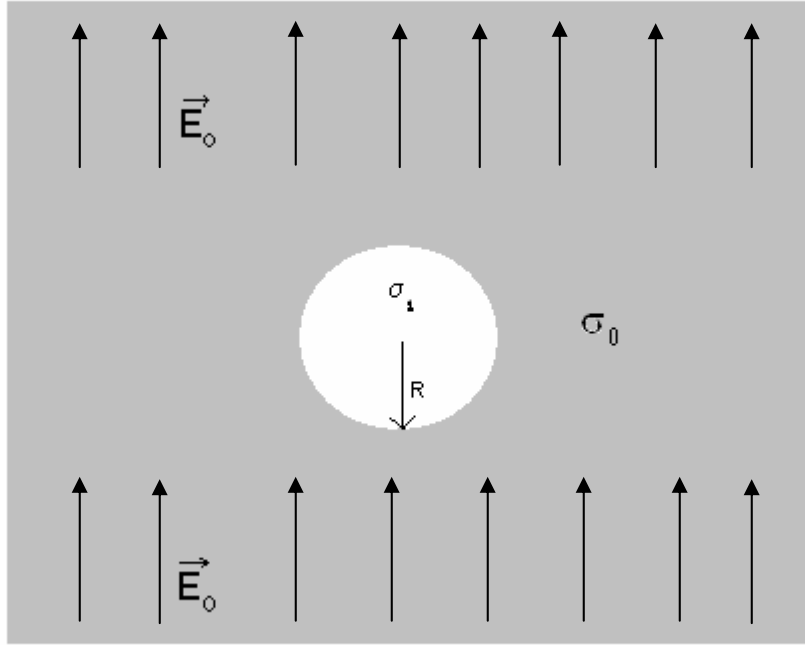
aproximação de Clausius-Mossotti. A seguir, na subseção I.2 apresentaremos as teorias simétrica e antissimétrica de Bruggeman para condução em misturas; depois, na subseção I.3, as equações fenomenológicas de McLachlan. Na seção II apresentaremos as idéias fundamentais da teoria de percolação, como conceitos de universalidade e sua relação com as características microscópicas do sistema. Na seção III, apresentaremos uma discussão sobre as regiões de validade dessas duas teorias, sintetizando-as, com o objetivo de encontrar a melhor maneira de aplicá-las aos resultados experimentais.

## **Seção I: Teorias de Meio Efetivo (TME)**

### **I.1) A aproximação de Clausius-Mossotti**

A aproximação de Clausius-Mossotti irá ajudar-nos a entender o método usado nas teorias de meio efetivo. A idéia central é semelhante ao tratamento de Clausius-Mossotti para constante dielétrica: vamos escolher o menor componente que forma uma das fases (seja esta um grão, molécula ou partícula qualquer) e calcular o efeito do meio ao redor sobre este componente escolhido em particular. Nesta seção, veremos que este método é capaz de determinar a condutividade de um sistema composto de duas ou mais fases. Sendo assim, imagine um conjunto destes componentes, uma amostra granular, por exemplo. Cada grão deste conjunto ocupa um certo volume, e este grão, dentro deste volume, sofre a ação de um campo elétrico resultante da superposição do campo externo (determinado por fontes externas e por todos os outros grãos da amostra) e o próprio campo (devido a polarização) do grão analisado (é preciso destacar que os volumes ocupados por cada grão não se sobrepõem). Este campo resultante é chamado campo local<sup>3</sup>, efetivo ou campo interno.

Para determinar este campo interno, considere a situação da Fig. 2.1: um grão esférico de raio  $R$  e condutividade  $\sigma_1$  imerso em um meio de condutividade  $\sigma_0$  e sujeito a um campo externo  $\vec{E}_o$  (campo dentro da amostra, devido à polarização de outros grãos ou fontes externas).



**Figura 2.1:** Esfera de condutividade  $\sigma_1$  imerso em um meio de condutividade  $\sigma_0$  e sob efeito de um campo externo.

Para resolver este problema, devemos partir da equação de Laplace<sup>4</sup>,  $\nabla^2\Phi = 0$ , onde  $\Phi$  é o potencial elétrico, e usando o fato de que, nesse caso, temos simetria azimutal. Como condições de contorno, exigimos que tanto o potencial  $\Phi$  quanto a densidade de corrente  $\vec{J}$  devem ser contínuas na superfície da esfera. Usando também as definições  $\vec{E} = -\vec{\nabla}\Phi$  e  $\vec{J} = \sigma\vec{E}$  obtemos o campo dentro e fora da esfera.

$$\begin{aligned} \vec{E}_d &= \vec{E}_0 - \frac{\sigma_1 - \sigma_0}{\sigma_1 + 2\sigma_0} \vec{E}_0 \\ \vec{E}_f &= \vec{E}_0 - \vec{\nabla} \left[ \left( \frac{\sigma_1 - \sigma_0}{\sigma_1 + 2\sigma_0} \right) \left( \frac{R}{r} \right)^3 \vec{E}_0 \cdot \vec{r} \right] \end{aligned} \quad (2.4)$$

onde  $\vec{E}_d$  e  $\vec{E}_f$  são os campos dentro e fora da esfera, respectivamente e  $r$  é a coordenada radial. Sabemos que o potencial de um dipolo<sup>4</sup> é:

$$\Phi_{dip}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{\vec{\gamma} \cdot \vec{r}}{r^3}$$

Comparando o gradiente desta equação com Eq. 2.4, obtemos o dipolo elétrico  $\vec{\gamma}$  induzido na esfera:

$$\frac{\vec{\gamma}}{4\pi\epsilon_0} = \frac{\sigma_1 - \sigma_0}{\sigma_1 + 2\sigma_0} R^3 \vec{E}_0 \quad (2.5)$$

Sabendo que a polarização  $\vec{P}$  é o dipolo elétrico por volume da esfera, podemos então reescrever as Eqs. 2.4:

$$\begin{aligned} \vec{E}_d &= \vec{E}_0 - \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} \\ \vec{E}_f &= \vec{E}_0 - \vec{\nabla} \left[ \frac{\vec{\gamma} \cdot \vec{r}}{4\pi\epsilon_0 r^3} \right] \end{aligned} \quad (2.6)$$

Agora considere a seguinte situação, ilustrada na Fig. 2.2: a esfera agora é uma mistura de materiais de condutividade  $\sigma_1$  imerso num meio contínuo de condutividade  $\sigma_0$ . Esta esfera, por sua vez, está contida num meio com a mesma condutividade  $\sigma_0$ , mas sem as inclusões. Sabemos que a polarização da esfera, como achamos anteriormente, é:

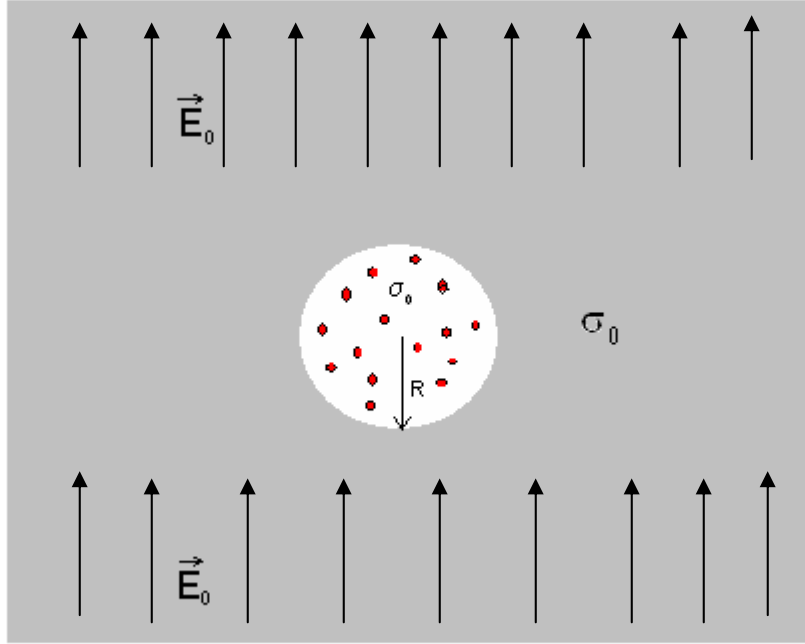
$$\vec{P} = 3\epsilon_0 \frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma + 2\sigma_0} \vec{E}_0 \quad (2.7)$$

pois o meio na esfera tem condutividade resultante  $\sigma$  que queremos calcular.

Entretanto, se somarmos os dipolos induzidos nos grãos de condutividade  $\sigma_1$  dentro da esfera, usando a Eq. 2.5, e dividirmos pelo volume da esfera, também obtemos a polarização desta:

$$\vec{P} = \frac{\sum_i \vec{\gamma}_i}{V_{esfera}}$$

onde  $\vec{\gamma}_i$  é o dipolo induzido da  $i$ -ésima partícula com condutividade  $\sigma_1$ . Quando fizermos a soma acima, veremos que apenas os volumes das partículas, que podem eventualmente ser diferentes, contribuirão. Assim, se  $V_i$  é o volume da  $i$ -ésima partícula:



**Figura 2.2:** Neste caso, a esfera é uma mistura de partículas com condutividade  $\sigma_1$  (em vermelho) em um meio de condutividade  $\sigma_0$  (ou seja, a esfera tem condutividade resultante  $\sigma$ ), que por sua vez está imerso em um meio de condutividade  $\sigma_0$

$$\vec{P} = 3\epsilon_0 \frac{\sigma_1 - \sigma_0}{\sigma_1 + 2\sigma_0} \vec{E} \frac{\sum_i V_i}{V_{esfera}} = 3p\epsilon_0 \frac{\sigma_1 - \sigma_0}{\sigma_1 + 2\sigma_0} \vec{E} \quad (2.8)$$

onde  $p = \frac{\sum_i V_i}{V_{esfera}}$  é fração volumétrica do meio de condutividade  $\sigma_1$ . Porém, obviamente, as Eqs.

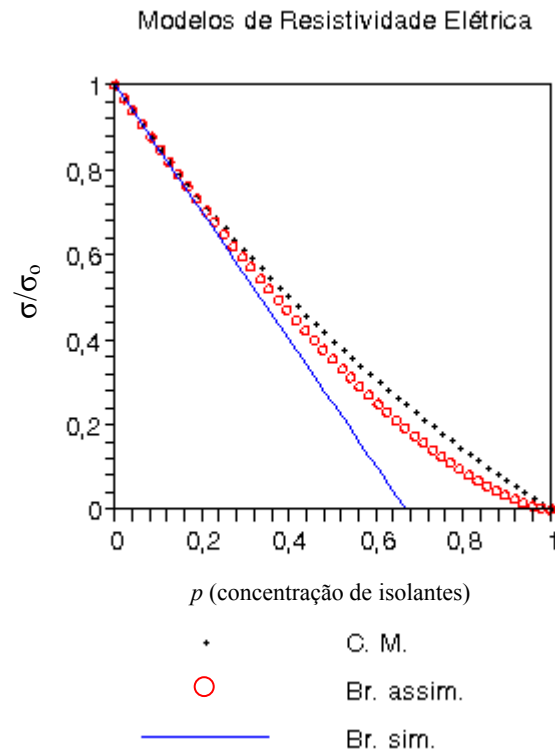
2.7 e 2.8 devem ser iguais. Portanto:

$$\frac{\sigma - \sigma_0}{\sigma + 2\sigma_0} = p \frac{\sigma_1 - \sigma_0}{\sigma_1 + 2\sigma_0} \quad (2.9)$$

Esta é a equação para condutividades análoga à de Clausius-Mossoti. Agora, considere que nessa mistura o material contínuo seja feita de um condutor e as inclusões sejam isolantes. Nesse caso, como  $\sigma_1 = 0$ , teremos:

$$\sigma = 2\sigma_o \left( \frac{1-p}{2+p} \right) \quad (2.10)$$

A Fig. 2.3 mostra a condutividade versus a concentração volumétrica do isolante (curva pontilhada). Nota-se imediatamente que o sistema deixa de conduzir apenas quando a concentração do isolante tende a um. Em outras palavras, não existe uma concentração crítica do sistema enquanto uma mistura.



**Figura 2.3:** Condutividade normalizada versus fração volumétrica  $p$  de um isolante elétrico em uma mistura de condutores e isolantes para o modelo de Clausius-Mossoti (C.M.), modelo simétrico (Br.sim) e antissimétrico (Br.assim) de Bruggeman (ver Ref. 2)

## I.2) Os modelos simétrico e antissimétrico de Bruggeman

Imagine um meio homogêneo, contínuo e tridimensional com condutividade  $\sigma_0$ , e que sucessivos volumes esféricos infinitesimais, correspondendo a frações volumétricas  $dp_1$ , que

podem se sobrepor, vão sendo retirados. Para facilitar nosso entendimento, vamos partir da Eq. 2.9 com  $\sigma_1 = 0$  e  $p = p_1$ . Calculando a variação da resistividade deste meio contínuo (ou seja, com um valor inicial de  $p_1 = 0$ ) com a retirada desse volume infinitesimal, temos:

$$\frac{d\sigma}{dp_1} = -\frac{3\sigma}{2} \quad (2.11)$$

Quando uma fração volumétrica  $p$  do meio condutor já foi retirada, e uma fração infinitesimal  $dp_1$  é removida, tem-se que:

$$dp_1 = \frac{dp}{1-p}$$

Substituindo esse valor na Eq. 2.11 e integrando, obtemos:

$$\sigma = (1-p)^{\frac{3}{2}} \sigma_0 \quad (2.12)$$

Este é chamado de modelo assimétrico de Bruggeman. É chamado dessa forma por que as fases do sistema são tratadas de maneira diferente. No caso da equação acima, temos uma matriz condutora na qual elementos isolantes esféricos foram inseridos. Observe que, no modelo acima, o elemento isolante é simplesmente o vácuo, com condutividade nula. Notamos imediatamente que neste modelo o sistema deixa de conduzir apenas para uma concentração  $p = 1$ , ou seja, quando o sistema apresenta apenas o meio isolante, como mostrado na Fig. 2.3 (linha de círculos). Além do mais, neste cenário, o modelo fornece uma lei de potência similar ao resultado da teoria de percolação, com expoente crítico  $t = 3/2$ . A Eq. 2.12 pode ser generalizada para um sistema onde, ao invés de isolantes, os elementos inseridos na matriz teriam uma condutividade diferente de zero e para uma dimensionalidade  $d$  diferente de 3:

$$\frac{(\sigma_m - \sigma_l)^d}{\sigma_m} = \frac{(1-p)^d (\sigma_h - \sigma_l)^d}{\sigma_h} \quad (2.13)$$



onde  $\sigma_m$ ,  $\sigma_1$ ,  $\sigma_h$  são as condutividades do meio (resultante), das inclusões e da matriz, respectivamente.

Já o modelo simétrico de Bruggeman é bastante similar à aproximação de Clausius-Mossoti. Considere um meio formado por dois tipos de grãos, submetidos a um campo elétrico  $\vec{E}_0$ . Se considerarmos cada grão do tipo 1 como um pequeno dipolo, estes exibirão uma polarização, com um momento de dipolo dado por uma equação idêntica à Eq. 2.5:

$$\frac{\vec{\gamma}}{V_1} = \frac{\sigma_1 - \sigma_m}{\sigma_1 + 2\sigma_m} \varepsilon_0 \vec{E}_0 \quad (2.14)$$

onde  $\sigma_m$  é a condutividade do meio e  $V_1$  é o volume da região ocupada pelos grãos do tipo 1. Para grãos do tipo 2, o momento de dipolo terá a mesma forma. Agora, vamos fazer a mesma suposição descrita na Fig. 2.2, mostrada acima: imagine que uma esfera formada destes dois tipos de grãos esteja colocada num meio de condutividade  $\sigma_m$ , ou seja, igual a condutividade da mistura de grãos. Naturalmente, o momento de dipolo desta esfera será nulo, pois o valor da condutividade é o mesmo dentro e fora da esfera. Entretanto, ao somarmos os momentos de dipolo dos dois tipos de grãos e dividirmos pelo volume da esfera, obtemos a polarização desta, como feito anteriormente:

$$\vec{P} = \frac{\sum_i \vec{\gamma}_i}{V_{esfera}}$$

Portanto:

$$\vec{P} = \left( \frac{\sigma_1 - \sigma_m}{\sigma_1 + 2\sigma_m} p_1 + \frac{\sigma_2 - \sigma_m}{\sigma_2 + 2\sigma_m} p_2 \right) \vec{E}_0$$

onde  $p_{1(2)}$  são as frações volumétricas dos meios 1 (2). Porém, como concluímos acima, esta expressão deve ser nula. Assim, temos:

$$\frac{\sigma_1 - \sigma_m}{\sigma_1 + 2\sigma_m} p_1 + \frac{\sigma_2 - \sigma_m}{\sigma_2 + 2\sigma_m} p_2 = 0 \quad (2.15)$$

A Eq. 2.15 pode ser facilmente invertida para obtermos  $\sigma_m$ , se considerarmos  $p_1 = p$ ,  $p_2 = (1-p)$ ,  $\sigma_1 = 0$  e  $\sigma_2 = \sigma$ :

$$\sigma_m = \frac{3\sigma}{2} \left( \frac{2}{3} - p \right)$$

ou seja, se um dos constituintes é isolante elétrico, o resultado fornece uma lei de potência semelhante à Eq. 2.12, mas com expoente crítico  $t = 1$ . Porém, neste modelo observamos uma concentração crítica do elemento condutor diferente de zero. Dos modelos analisados até agora, este é o primeiro que apresenta esta característica (veja Fig 2.2).

Este modelo é chamado de simétrico pois trata ambas as fases da mesma maneira, ou seja, não podemos dizer qual das fases é a matriz do sistema. A Eq. 2.15 pode ser estendida a um sistema de mais de dois componentes e para  $d = 1, 2$  ou 3 dimensões:

$$\sum_i p_i \frac{\sigma_i - \sigma_m}{\sigma_i + (d-1)\sigma_m} = 0 \quad (2.16)$$

Landauer<sup>2</sup> argumenta que teorias de meio efetivo, em concentrações próximas à crítica, não são adequadas pois, como observamos nas equações acima, é feita sempre a afirmação que os grãos estão imersos num meio uniforme com condutividade média. Isto não seria correto próximo à transição, pois nesta situação o sistema apresenta grandes flutuações de densidade, com regiões da amostra apresentando muitas diferenças entre si. Neste limite, apenas teoria de percolação seria adequada. Antes de analisar detalhadamente esta teoria, estudaremos uma generalização das teorias de meio efetivo, e os limites de aplicabilidade desta generalização.

### I.3) As equações fenomenológicas de McLachlan

McLachlan<sup>5-7</sup>, numa série de trabalhos, vêm propondo equações que englobem os modelos simétrico e antissimétrico como casos particulares. Para fazer esta conexão, o autor propõe a existência de um parâmetro  $D$  relacionado à concentração (ou fração volumétrica) crítica  $p_c$  dada por:

$$p_c = \frac{d-1}{D} \quad (2.17)$$

onde  $d$  é a dimensão euclidiana. O autor justifica a equação da seguinte forma: quando temos uma mistura de condutores e isolantes, o modelo assimétrico de Bruggeman fornece um valor para a concentração crítica de isolantes  $p_c = 1$  para as 3 dimensões. Já o modelo simétrico fornece  $p_c = 0, 1/2$  ou  $2/3$ , como pode ser obtido na Eq. 2.16.

No modelo assimétrico, a corrente elétrica tende a se mover em finas regiões externas às esferas que tendem ser as superfícies topológicas destas. Já no modelo simétrico, a corrente deve se mover numa disposição aleatória de condutores, cuja dimensão continua a ser a do sistema. Generalizando, portanto, observa-se que no modelo assimétrico,  $D = d - 1$  e  $D = d$  no modelo simétrico.  $D$ , portanto, pode ser considerado como a dimensão fractal do sistema.

Assim, se temos um sistema intermediário entre esses dois modelos, é de se esperar que  $D$  tenha um valor intermediário entre  $d - 1$  e  $d$ . Dessa forma, o autor sugere uma equação geral para uma mistura:

$$\frac{p(\Sigma_l - \Sigma_m)}{\Sigma_l + [(d-1)/(D+1-d)]\Sigma_m} + \frac{(1-p)(\Sigma_h - \Sigma_m)}{\Sigma_h + [(d-1)/(D+1-d)]\Sigma_m} = 0 \quad (2.18)$$

com  $\Sigma_i = \sigma_i^{D/d}$ , onde  $i = l, h$  ou  $m$ , indicam a condutividade das fases dispersa ( $l$ ), matriz ( $h$ ) e da mistura ( $m$ ) e  $p$  é a concentração da fase dispersa. Para  $D = d$ , a Eq. 2.18 se iguala a Eq. 2.16 para  $i = 2$  e converge para a Eq. 2.13 quando  $D = d - 1 + \varepsilon$  e  $\sigma_h = 0$ ,  $\varepsilon$  sendo um infinitesimal. Note que a Eq. 2.18 é válida se as condutividades das fases são diferentes de zero. Nas Refs. 7 e 8, o autor relaciona os parâmetros com a orientação dos grãos que formam a mistura. Com estas generalizações, a equação obtida vem sendo chamada teoria geral de meio efetivo.

Concluindo este resumo a respeito dos trabalhos de McLachlan<sup>5-8</sup>, vemos que este modelo propõe leis de potência que se estendem a largas faixas de concentração, em misturas de condutores e isolantes, diferentemente da teoria de percolação, onde as leis de potência só são aplicáveis quando  $p \rightarrow p_c$ . Além do mais, a teoria de meio efetivo generalizada pode ser aplicada quando a razão das resistividades entre condutores e isolantes não é nula, ao contrário da TP. Entretanto, os argumentos de McLachlan que levam às suas equações são puramente

fenomenológicos, e o próprio autor reconhece que a justificativa para a aplicabilidade de suas equações são os bons ajustes que estas proporcionam aos dados experimentais.

Posteriormente, veremos que alguns trabalhos semelhantes ao nosso, relatados na literatura usaram a teoria de meio efetivo de McLachlan para explicar seus dados experimentais.

## **Seção II: Modelo de Percolação:**

Teoria de percolação (TP) vem sendo desenvolvida há algumas décadas<sup>9</sup>. Historicamente, a idéia matemática de percolação surgiu em 1957 com Broadbent e Hammersley, introduzindo conceitos de probabilidade. No entanto, o conceito físico já tinha sido formulado durante a Segunda Guerra Mundial, por Flory e Stockmayer, para explicar o processo em que moléculas se ligam, formando macromoléculas que, em certo momento, ocupam toda a rede (estes trabalhos estão citados na Ref. 9).

Embora aspectos matemáticos da TP, descritos pela teoria de escala, possam ser bastante complicados, a idéia física é muito simples: imagine uma rede quadrada bidimensional formada por sítios, ou seja, discreta. Cada sítio está igualmente separado por uma distância que, por simplicidade, vamos considerar fixa e com o mesmo valor para todos os intervalos entre sítios. Para visualizar ainda melhor a situação, usando um exemplo clássico de onde percolação é aplicada<sup>9</sup>, imagine que em alguns sítios, correspondendo a uma fração  $p$  do total de sítios e escolhidos aleatoriamente, sejam ocupados por árvores, uma em cada sítio. Agora, suponha que algum criminoso incendeie uma das árvores numa das bordas desta floresta. Vamos supor, também, que o fogo só pode passar de uma árvore para outra se elas estão separadas apenas por um parâmetro de rede (são primeiras vizinhas). Esta última regra exige que o incêndio se alastre de um sítio para outro apenas se ambos se tocam através de lados, e não pelas esquinas. Colocadas as características desse incêndio, fazemos a pergunta: qual o tempo de vida do incêndio, supondo que o fogo em uma única árvore dura um tempo finito?

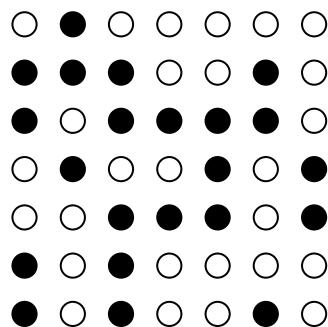
Este é um exercício tradicional sobre percolação, e a resposta depende da concentração  $p$  de árvores na floresta. Se há poucas, o fogo não tem para onde se alastrar, e o tempo de vida do incêndio tende a zero quando a concentração tende a ser nula. Se há uma alta concentração, o fogo atravessa rapidamente a floresta, de modo que quando a concentração tende a um, o tempo de vida também tende a zero.

Entretanto, há um certo valor de concentração de árvores, chamada de concentração crítica,  $p_c$ , na qual as chamas podem sempre encontrar um caminho para se alastrarem. Neste valor, o tempo de vida do incêndio tende a divergir ( o tempo de vida diverge para uma floresta infinita ). Quando observamos a floresta neste valor crítico, vemos que este momento é o limiar de formação do primeiro caminho ininterrupto ligando as bordas opostas da floresta. Dizemos que, nesta situação, houve percolação no sistema.

Naturalmente, há várias formas de formular tal problema: podemos permitir que o fogo possa se alastrar por vizinhos que se tocam nas diagonais dos sítios, por exemplo. Porém, a idéia básica se mantém: teoria de percolação lida com transições de fase. Se, ao invés de arvores, tivéssemos elementos que conduzissem (ou não) calor ou corrente elétrica, teríamos uma transição de fase condutor-isolante da rede.

Uma vez que a idéia do problema foi apresentada, vamos estabelecer alguns conceitos importantes para a análise física e matemática. Voltando ao arranjo quadrado (veja a Fig. 2.4), vamos supor que cada sítio possa estar “ocupado” (por um material condutor elétrico, por uma entidade polarizável ou por uma árvore, como no exemplo acima), cuja probabilidade de ocupação seja  $p$ ; ou “desocupado”, com probabilidade  $1-p$ . Numa rede de  $N$  sítios, temos  $pN$  sítios ocupados e  $(1-p)N$  sítios desocupados. Definimos sítios “vizinhos” aqueles cujas células se tocam apenas pelos lados, e de “vizinhos próximos” aqueles cujas células se tocam nas “esquinas”. Vamos chamar de *aglomerados* os grupos de sítios ocupados que sejam vizinhos. Podemos dizer que a teoria de percolação é o modelo que analisa os números e propriedades desses aglomerados.

Evidentemente essa definição de aglomerados é arbitrária e limitada, uma vez que estamos analisando uma rede quadrada e discreta. Podemos admitir que vizinhos próximos façam parte do mesmo aglomerado, e podemos também analisar redes tridimensionais e contínuas. Vamos desconsiderar estas complicações, e continuar estudando, por enquanto, este modelo simplificado.



**Figura 2.4:** Exemplo de um arranjo quadrado. Os círculos pretos estão “ocupados”

Definiremos, agora, duas maneiras de abordar o problema da percolação numa rede discreta: a percolação de sítios e a percolação de ligações. A percolação de sítios foi apresentada acima, no exemplo da floresta quadrada, onde consideramos que cada sítio pode (ou não) ser ocupado. A transmissão de chamas, neste caso, ocorre entre sítios vizinhos de um mesmo aglomerado, e a concentração crítica é determinada pela concentração de sítios ocupados.

Já na percolação de ligações, podemos imaginar que haja algum tipo de conexão entre os sítios, que estão todos ocupados. Se a ocupação dos sítios é feita por algum tipo de material condutor, as ligações podem ser resistores. Podemos, então, considerar que, ao invés de dispormos de um arranjo de sítios aleatoriamente ocupados, temos um conjunto de conexões aleatoriamente dispostas entre sítios da rede. Quando um aglomerado de ligações “varre” todo o sistema, ligando um lado ao outro da amostra, o sistema percola. Neste caso, podemos supor que a condução se faz através de ligações “abertas” ou “fechadas”. A concentração de ligações na qual há o primeiro aglomerado infinito é a concentração crítica.

Assim como a definição de aglomerados, o uso da percolação de sítios ou de ligações é uma decisão que deve levar em consideração a conveniência do sistema analisado<sup>9</sup>. Porém, há outras formas de abordar o problema (estabelecendo correlações entre ocupação de sítios ou entre as ligações, por exemplo).

Os cálculos das propriedades de sistemas percolativos quase sempre exigem simulações numéricas. Entretanto, alguns modelos podem permitir um cálculo direto. O mais simples e evidente desses é a percolação de sítios numa rede unidimensional. A concentração crítica de sítios ocupados, nesse caso, é óbvia:

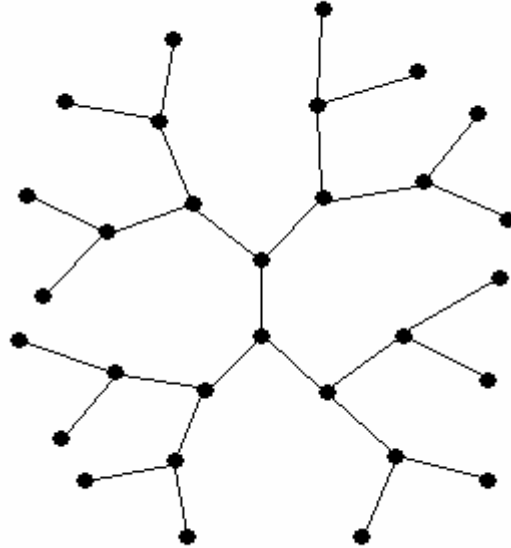
$$p_c = 1$$

Também podemos calcular o número de aglomerados com  $s$  sítios nesta rede:

$$n_s = p^s (1 - p)^2 \quad (2.19)$$

válida exceto no valor crítico<sup>9</sup>, quando temos um único aglomerado. Infelizmente, Eq. 2.19 não pode ser generalizada para uma dimensionalidade maior.

Outra rede simples, que permite um cálculo direto de  $p_c$ , e importante para análises futuras, é a rede de Bethe (também chamada de árvore de Cayley): imagine uma rede onde cada sítio esteja conectado a  $z$  vizinhos, conforme figura abaixo, onde se usou  $z = 3$ .



**Figura 2.5:** Rede de Bethe ou árvore de Cayley com  $z = 3$

A partir do desenho, podemos observar que um sítio tem uma casca de 3 sítios (primeira geração), uma segunda casca de 6 vizinhos (segunda geração), uma terceira geração com 12 vizinhos, e assim por diante. Por indução, uma “esfera” de  $r$  gerações contém  $3 \times 2^r - 2$  sítios e uma superfície com  $3 \times 2^{r-1}$  sítios. Quando  $r \rightarrow \infty$ , metade dos sítios está na superfície e a outra metade está no interior da “esfera”.

Geometricamente, sabemos que, para um sólido de  $d$  dimensões, sua superfície  $S$  e volume  $V$  se relacionam por  $S \propto V^{1-1/d}$ . Quando  $d \rightarrow \infty$ ,  $S \propto V$ . Na rede de Bethe, pela análise que fizemos acima, a razão entre a superfície e volume tendem a um valor finito. Se temos um valor de conexões  $z$  ao invés de 3, esta razão fica  $(z-2)/(z-1)$ . Para que isso seja consistente, devemos ter que  $d \rightarrow \infty$ . Portanto, a rede de Bethe possui infinitas dimensões.

Podemos encontrar facilmente a concentração crítica nesse modelo. Considere que um dos sítios seja considerado como origem do sistema, conectado a um vizinho (na verdade, escolhemos um caminho dos  $z$  possíveis). A partir desse vizinho há  $(z-1)$  caminhos a serem escolhidos. Como cada sítio tem ocupação  $p$ , temos  $(z-1)p$  caminhos, em média, para serem seguidos. Como precisamos de apenas um caminho ligando duas extremidades da amostra:

$$p_c = \frac{1}{z-1} \quad (2.20)$$

(consideramos, evidentemente, que não há “loops” na rede. Este valor também é válido na percolação de ligações).

Podemos calcular várias grandezas, como a probabilidade de um dado sítio pertencer a um aglomerado infinito e o tamanho médio do aglomerado  $S$  no limiar da transição<sup>9</sup>. Este último pode ser escrito como:

$$S \propto \frac{1}{p_c - p} \quad (2.21)$$

para  $p \rightarrow p_c$ . Esta equação ilustra uma característica importante desses fenômenos críticos: próximos à região de transição, as grandezas se comportam como potências de  $(p - p_c)$ .

Simulações computacionais podem ser usadas para determinar a concentração crítica para outros tipos de rede. Além dos modelos acima, apenas alguns outros poucos permitem cálculos matemáticos diretos para o cálculo deste valor.

Outra grandeza importante em sistemas percolativos é a função correlação ou par de conectividade  $g(r)$ , que é a probabilidade de um sítio a uma distância  $r$  de um outro ocupado pertencer a um mesmo aglomerado do sítio de origem. No caso unidimensional citado acima, temos que:

$$g(r) = p^r$$

que pode, convenientemente, ser escrito como:

$$g(r) = e^{r \ln p} = e^{\frac{-r}{\frac{-1}{\ln p}}} = e^{\frac{-r}{\xi}} \quad (2.22)$$

onde

$$\xi = -\frac{1}{\ln p} = \frac{1}{p_c - p} \quad (2.23)$$



A última igualdade só é válida para  $p$  próximo de  $p_c=1$ ;  $\xi$  é chamado comprimento de correlação ou conectividade.

Uma definição geral para o comprimento de correlação é dada da seguinte forma: a função correlação  $g(r)$  é a probabilidade de dois sítios, a uma distância  $r$  um do outro, pertencerem a um mesmo aglomerado. Portanto, podemos definir  $\xi$  como uma distância média entre partículas de um mesmo aglomerado:

$$\xi^2 = \frac{\sum_r r^2 g(r)}{\sum_r g(r)}. \quad (2.24)$$

É possível provar que:

$$\xi^2 = 2 \frac{\sum_s R_s^2 s^2 n_s}{\sum_s s^2 n_s},$$

onde  $R_s$  é chamado “raio de giração” do aglomerado. Esta grandeza é uma medida do “tamanho” do aglomerado:

$$R_s^2 = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|^2}{s^2}$$

As duas equações acima são úteis para que provemos uma interessante característica do comprimento de correlação. Intuitivamente, sabemos que  $R_s$  deve divergir quando  $p \rightarrow p_c$ . Portanto, o comprimento de correlação também deve divergir nesse limite. Assim, podemos escrever que:

$$\xi \propto |p - p_c|^{-\nu} \quad \text{quando } p \rightarrow p_c, \quad (2.25)$$

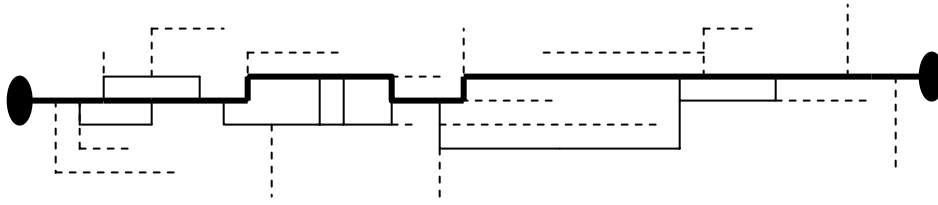
onde  $\nu$  é um expoente crítico que, através de teorias de escala, pode ser relacionado à dimensão fractal do aglomerado.

Até agora discutimos características de grandezas importantes para a teoria de percolação, como o comprimento do aglomerado e o comprimento de correlação. A não ser que estejamos analisando as amostras microscopicamente ou usando técnicas de espalhamento, por exemplo, tanto  $S$  quanto  $\xi$  são inacessíveis experimentalmente. Mais eficaz do que analisar incêndios em florestas, podemos estudar a condutividade de uma mistura de condutores e isolantes.

Vamos voltar a nossa rede quadrada de sítios. Imaginando uma amostra suficientemente grande, vamos colocar dois contatos elétricos entre os extremos desta e aplicar uma corrente elétrica. Mediremos a resistência do sistema em função da probabilidade de ocupação dos sítios por um material condutor. Evidentemente, a condução tende a ser nula para  $p < p_c$ , já que não há nenhum aglomerado ligando os dois eletrodos. Em  $p = p_c$ , surge o primeiro indício de condução na amostras, que aumenta à medida que  $p$  cresce além de  $p_c$ .

Como já foi descrito, em  $p = p_c$  observamos, pela primeira vez, a formação de um aglomerado, cujo tamanho tende a infinito para amostras infinitas, que por sua vez é responsável pela condução elétrica através de conexões entre sítios ocupados por um material condutor. Considere  $P(p)$  a probabilidade de um sítio pertencer a um aglomerado infinito. Poderíamos supor que a condutividade  $\Sigma(p)$  da amostra é proporcional a esta grandeza, o que foi mostrado não ser verdade. Last e Thouless<sup>10</sup>, medindo a resistividade de uma folha de grafite onde buracos eram feitos aleatoriamente, mostraram que, embora tanto a condutividade quanto a probabilidade de um sítio pertencer a um aglomerado infinito apresentarem o mesmo valor crítico de  $p$ , a dependência com a probabilidade das duas grandezas apresentam comportamentos diferentes.

Isto pode ser explicado quando analisamos o formato do aglomerado, mostrado na Fig. 2.6. Imagine que aplicamos uma diferença de potencial entre os limites deste. Muitas conexões entre sítios não conduzirão corrente, uma vez que levam à sítios isolantes. Estas conexões são chamadas de “penduradas” ou “mortas”. Se retirarmos todas as conexões mortas, ficaremos apenas com uma “espinha dorsal”, por onde toda a corrente flui. Simulações numéricas mostram que grande parte das ligações são conexões mortas, portanto os sítios entre estas ligações não participam da condução de corrente, mesmo pertencendo ao aglomerado. Por esta razão,  $\Sigma(p)$  e  $P(p)$  não apresentam mesmo comportamento.



**Figura 2.6:** Representação de uma rede aleatória de resistores. As conexões mortas são as tracejadas. As conexões grifadas representam os “links”, ou seja, ligações diretas entre os dois pontos de medida. Os “blobs” seriam representados pelas conexões de traço mais fino.

Para avaliar a condução nesse sistema, conhecido como rede de resistores aleatórios (cada conexão é, na verdade, um resistor), é usada a idéia proposta por Kirkpatrick<sup>11,12</sup>, baseada nas equações de Kirchhoff. Neste processo, podemos chegar à seguinte lei para a corrente elétrica<sup>9</sup>:

$$\sum_j \sigma_{ij}(V_i - V_j) = I_i$$

onde  $\sigma_{ij}$  é a condutância entre os sítios  $i$  e  $j$ , e  $(V_i - V_j)$  é a diferença de potencial entre estes dois sítios,  $I_i$  é a corrente que “sai” de um sítio  $i$ , e é não-nula apenas nos sítios das extremidades. Ao resolver este conjunto de equações, pode-se determinar que a condutividade  $\Sigma$  da amostra segue, para  $p$  próximo de  $p_c$ , uma lei de potência do tipo:

$$\Sigma \propto (p - p_c)^t. \quad (2.26)$$

Stauffer e Aharony<sup>9</sup> observam que não há, até o momento, leis de escala exatas que relacionam este novo expoente  $t$  com os anteriores. Consideraremos, assim, que este é um novo expoente, básico e independente dos demais.

Podemos visualizar a estrutura da rede de resistores aleatórios dividindo a amostra numa série de caixas, cada uma delas contendo um aglomerado e distantes uma da outra de um valor  $\xi$ . O “mini-aglomerado” inserido dentro desta caixa tem um formato similar ao aglomerado infinito, devido a dimensão fractal deste. O ponto de contato entre estas caixas é chamado nós (“nodes”, em inglês). Sabemos que a condução entre as extremidades é feita através da espinha dorsal do aglomerado. Poderíamos supor que as ligações dessa espinha são simples (“links”), mas uma análise cuidadosa mostra uma série de resistores paralelos nesta (“blobs”). Este modelo simples, chamado “links-nodes-blobs”, é bastante usado na análise teórica das redes de resistores aleatórios. Simulações numéricas mostram que boa parte dos sítios da espinha dorsal pertence aos “blobs”.

Numa série de cálculos numéricos, Kirkpatrick<sup>12</sup> previu o valor de  $t$  para este modelo em três dimensões. Ele observou que próximo à transição condutor-isolante, a lei de potência dada pela Eq. 2.26 era obedecida com o valor  $t \approx 1,5$  para percolação de sítios e de ligações. No entanto, o autor supôs que cada resistor teria condutividade 0 ou 1 (na percolação de ligações, ou seu análogo, na percolação de sítios).

Vamos considerar, porém, uma rede aleatória de resistores, como as condutâncias microscópicas  $g$  de cada conexão escolhida a partir de uma distribuição de condutâncias  $f(g)$  dada por<sup>13</sup>:

$$f(g) = (1-p)\delta(g) + ph(g) \quad (2.27)$$

onde os isolantes são escolhidos com probabilidade  $(1-p)$  e os resistores com probabilidade  $p$  estão distribuídos via função normalizada  $h(g)$ . Se esta função é bem comportada em toda a faixa de condutâncias, temos um valor para o expoente  $t$  na Eq. 2.26:  $t \approx 2$ , no caso tridimensional<sup>9</sup>, sendo este um valor universal, ou seja, independente das particularidades da rede. Na verdade, o expoente  $t$ , neste cenário, dependeria apenas da dimensionalidade do meio.

A possibilidade teórica de expoentes não-universais foi apresentada por Kogut e Straley<sup>13</sup>. Estes autores supuseram que, se a função  $h(g)$  divergisse quando  $g \rightarrow 0$ , ou seja, se a amostra apresentasse uma alta probabilidade de conter conexões com baixa condutância, o expoente  $t$  deveria ser diferente de dois. Na verdade, Kogut e Straley propuseram a função:

$$h(g) = (1-\alpha)g^{-\alpha} \quad (2.28)$$

para  $g < 1$ , e  $h(g) = 0$ , para  $g > 1$ , com  $0 < \alpha < 1$ . Neste cenário, os autores concluíram que o expoente  $t$  poderia ter um valor diferente do universal  $t_{un}$ :

$$t = t_{un} + \frac{\alpha}{1-\alpha} \quad (2.29)$$

o que justificaria valores experimentais do expoente diferente do universal.

Baseados nessa justificativa, vários autores relataram modelos onde a não-universalidade pode ser observada. Um destes é o modelo de percolação numa amostra contínua chamado modelo

de “queijo suíço”. Neste modelo, “buracos isolantes” são colocados em um meio contínuo condutor. Estes buracos podem se sobrepor. Halperin *et al*<sup>14</sup> mostraram que o mapeamento deste meio numa rede discreta leva a uma distribuição de condutâncias  $h(g)$  divergente para  $g \rightarrow 0$ , provocada pela distribuição finita  $p(\delta)$  da distância  $\delta$  entre as superfícies dos isolantes, quando  $\delta \rightarrow 0$ . Neste caso, para uma amostra tridimensional, temos  $t \approx 2,5$ .

Já o modelo conhecido como “queijo suíço invertido”<sup>15</sup>, na qual “buracos condutores”, que podem se sobrepor, são dispostos num meio isolante e contínuo, o mapeamento não leva a uma divergência para  $h(g)$  quando  $g \rightarrow 0$ , pois nesse caso os autores obtiveram um valor negativo para  $\alpha$ . Portanto, neste caso, o expoente  $t$  é o universal.

Uma importante contribuição para o entendimento da não-universalidade foi dada por Balberg<sup>16</sup>, que considerou um sistema onde carbon-black (partículas condutoras) era disperso em uma matriz isolante de Poli(cloreto de vinila) - PVC. Para explicar a não-universalidade do expoente neste sistema, o autor supôs que poderia haver correntes de tunelamento dentro da amostra. Ao calcularmos a distribuição de condutâncias provocada pela distribuição de distâncias entre as partículas condutoras (e, portanto, pela probabilidade de haver tunelamento entre estas), o autor conclui que:

$$h(g) \propto \ln \left( \frac{g_0}{g} \right) g^{\frac{r}{a}-1} \quad (2.30)$$

onde  $r$  é a distância característica de tunelamento,  $a$  é a distância média entre partículas e  $g_0$  é uma constante. Para pequenos valores de  $g$  e  $r < a$ ,  $h(g)$  tem um comportamento tipo

$$g^{\frac{r}{a}-1} \equiv g^{-\alpha} \quad (2.31)$$

De acordo com a teoria de Kogut e Straley<sup>13</sup> este comportamento leva a expoentes não-universais. Posteriormente, Balberg<sup>17</sup> mostrou que uma distribuição divergente  $p(\delta)$  para  $\delta \rightarrow 0$  no modelo “queijo suíço” poderia elucidar uma série de resultados experimentais em sistemas que seriam explicados por este modelo, mas que apresentavam valores de expoente muito acima do valor universal ou daquele previsto por Halperin *et al*<sup>14</sup>.

A dependência do expoente com a dimensionalidade também foi discutida por Straley<sup>18</sup>. O valor universal, segundo simulações numéricas, já era considerado dependente da dimensão  $d$  do sistema. Entretanto, modelos para o expoente com dependência explícita em  $d$  foram propostas. O cenário “links-nodes-blobs”, discutido acima, foi baseado nas idéias de Skal e Shklovskii e de Gennes (cujas citações estão na Ref. 18). Podemos supor que cada cadeia, composta de ligações simples ou não ( “links” ou “blobs” ) e de comprimento  $\xi$ , possui uma resistência dada por:

$$\rho \propto (p - p_c)^{-\zeta} \quad (2.32)$$

Argumentos simples<sup>18</sup> levam a uma relação entre a dimensão  $d$  e os expoentes  $\nu$  e  $\zeta$ :

$$t = (d - 2)\nu + \zeta \quad (2.33)$$

$\zeta$  é considerado ser próximo da unidade. Straley<sup>19</sup> mostrou que estas idéias podem ser generalizadas, considerando, adicionalmente, uma distribuição divergente de condutâncias microscópicas. O autor mostrou que o expoente corresponde ao maior entre seu valor universal e:

$$t(\alpha) = (d - 2)\nu + \zeta + \frac{\alpha}{1 - \alpha} \quad (2.34)$$

Até a presente data, modelos que buscam explicar a não-universalidade tem sido propostos. Este é um tema ainda em discussão. Vários resultados experimentais apresentam expoentes não-universais, que serão discutidos posteriormente, junto com nossos dados experimentais. Antes, porém, é interessante discutir em que faixa de medidas as duas teorias, apresentadas nestas duas seções, podem ser corretamente aplicadas aos resultados experimentais.

### **Seção III: Regiões de Validade Para Teorias de Condutividade em Misturas**

Landauer<sup>2</sup> argumentou que teorias de meio efetivo, como os modelos de Bruggeman, não seriam corretamente aplicáveis a misturas onde a concentração de uma das fases tende a zero. Por outro lado, como vimos na Seção II, o comportamento na forma de lei de potência de  $(p - p_c)$  da teoria de percolação se aplica quando a concentração de uma das fases tende a um valor crítico.

Afinal, até que valores de concentrações pode-se usar TME e a partir de que ponto podemos analisar os resultados com TP? Como a discussão sobre a origem da não-universalidade no expoente de percolação, este é um tema que até hoje não é bem definido.

Vários autores que se propuseram a estudar sistemas percolativos tiveram que tentar explicar regiões de concentração onde seus resultados não são corretamente explicados pela TP, propondo equações de TME, não citadas na Seção I. Um dos primeiros a fazer isto foi Kirkpatrick<sup>11,12</sup>. Em suas simulações, este autor observou claramente dois comportamentos diferentes, um para a região crítica, e outro para valores de concentração bem acima do valor crítico. Assim, este elaborou uma equação para uma rede de resistores aleatórios considerando flutuações de campo elétrico em um resistor em particular, considerando que todos os demais resistores tenham sua resistência igual à resistência equivalente da rede. Este modelo usa idéias similares à teoria simétrica de Bruggeman, e chega a um expoente  $t = 1$  para uma região além da crítica.

Já Watson e Leath<sup>20</sup>, num experimento semelhante ao de Last e Thouless<sup>10</sup>, e para determinar com alguma precisão a região crítica, sugeriram um análogo do critério de Ginzburg para teorias de campo médio na Termodinâmica. Este critério também foi usado por de Gennes<sup>21</sup> para avaliar regiões de validade para determinação de expoentes percolativos em processos de vulcanização em transições sol-gel. Fora da região de transição, Watson e Leath<sup>20</sup> elaboraram uma equação de meio efetivo para seu sistema, assim como fez Kirkpatrick<sup>11,12</sup>, e que posteriormente, foi usada por Levinshtein<sup>22</sup>. Como, experimentalmente, esses autores trabalharam em sistemas bidimensionais, suas equações permitiram a análise das medidas através da percolação de sítios ou de ligações.

Se considerarmos que o critério de Ginzburg é realmente válido para determinar a região crítica, poderemos então avaliá-la dentro de um limite aceitável de erros experimentais. Para determinar este limite, pode-se usar algumas conexões com a Termodinâmica, que são úteis e vêm sendo feitas há algum tempo. Vamos voltar à rede de resistores aleatórios formados com elementos com condutâncias  $b$  (com probabilidade  $p$ ) e  $a$  (com probabilidade  $1 - p$ ). Se  $a = 0$ ,  $b$  finito, temos a usual lei de potência para  $p > p_c$ ,  $\sigma \sim b(p - p_c)^{-t}$ . Se  $a$  é finito,  $b = \infty$  e  $p < p_c$ , a condutividade diverge segundo a equação  $\sigma \sim a(p - p_c)^{-s}$ . Se  $a$  e  $b$  são finitos e  $p = p_c$ , então  $\sigma \sim a^u b^{1-u}$ , onde:

$$u = \frac{t}{s+t} \quad (2.35)$$

Straley<sup>23,24</sup> propôs que, se  $a/b = 0$ ,  $p = p_c$  é um ponto crítico análogo àqueles estudados em transições de fase e que também podem ser estudadas pelas mesmas representações matemáticas fornecidas pela teoria de escala. Entretanto, o autor mostra que isto só seria válido quando o tamanho  $L$  da amostra tende a infinito. Portanto, amostras finitas apresentam variação de amostra para amostra, o que corresponde a uma flutuação no valor da condutividade. Straley<sup>24</sup> mostrou que a flutuação da condutividade está relacionada com o tamanho  $L$  e com o comprimento de correlação  $\xi$  a partir da relação:

$$\langle \delta\sigma^2 \rangle \sim \Sigma^2 \left( \frac{\xi}{L} \right)^2 \quad (2.36)$$

Esta discussão é válida apenas nas proximidades da transição, isto é, na região de validade do modelo de percolação, e mostra a dependência da flutuação dos erros experimentais, devido às dimensões das amostras, ou seja, a flutuação de amostra-para-amostra.

Entretanto, a observação dessa flutuação não significa, claramente, que medidas experimentais foram feitas dentro da região crítica. Dubson e Garland<sup>25</sup> observaram experimentalmente a Eq. 2.36 em suas medidas experimentais em um sistema bidimensional discreto, onde buracos isolantes eram colocados em uma folha condutora. Contudo, notaram que a região crítica se estendia a altos valores de concentração, inclusive para um sistema contínuo. Já Han *et al*<sup>26</sup> observaram que o expoente variava à medida que a concentração de buracos isolantes se aproximava do valor crítico, independente da anisotropia destes, convergindo para um valor específico em  $p_c$ .

A partir dessa discussão, observamos que os limites de validade dos modelos de percolação e meio efetivos ainda não estão claramente definidos. Analisaremos nossos resultados experimentais sob a luz dessa discussão, na tentativa de obter parâmetros corretos e confiáveis que permitam o estudo correto do sistema, além de contribuir para elucidação deste tema.



## CAPÍTULO 3

### Modelos de Condutividade Elétrica

Neste capítulo iremos sumarizar alguns modelos de condução elétrica que serão úteis neste trabalho. Na primeira seção, iremos apresentar os fundamentos que levam ao modelo de *hopping*, segundo o qual a resistividade deve variar com a temperatura segundo uma lei do tipo  $\ln \rho \propto T^{-\nu}$ , onde  $T$  é a temperatura e  $\nu$  é um expoente cujo valor e significado físico será discutido.

Na segunda seção, complementaremos o capítulo apresentando outro modelo de condução elétrica em função da temperatura, proposto por *Sheng* e colaboradores.

#### Seção I: Condução por *Hopping*

O cenário mais simples que podemos imaginar para condução em um material é em um cristal perfeito. Neste caso, os sítios estão igualmente espaçados um do outro e representam um centro “espalhador” para elétrons “viajando” pelo cristal. Podemos, portanto, considerar que o potencial sob o qual o elétron está submetido é periódico e, portanto, tem a seguinte característica:

$$U(\vec{r} + \vec{R}) = U(\vec{r}) \quad (3.1)$$

onde  $\vec{R}$  é um vetor de onda da rede de Bravais. Se  $\psi(\vec{r})$  é solução da equação de Schrödinger neste potencial, o teorema de Bloch<sup>3</sup> afirma que:

$$\psi(\vec{r} + \vec{R}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}} \psi(\vec{r})$$

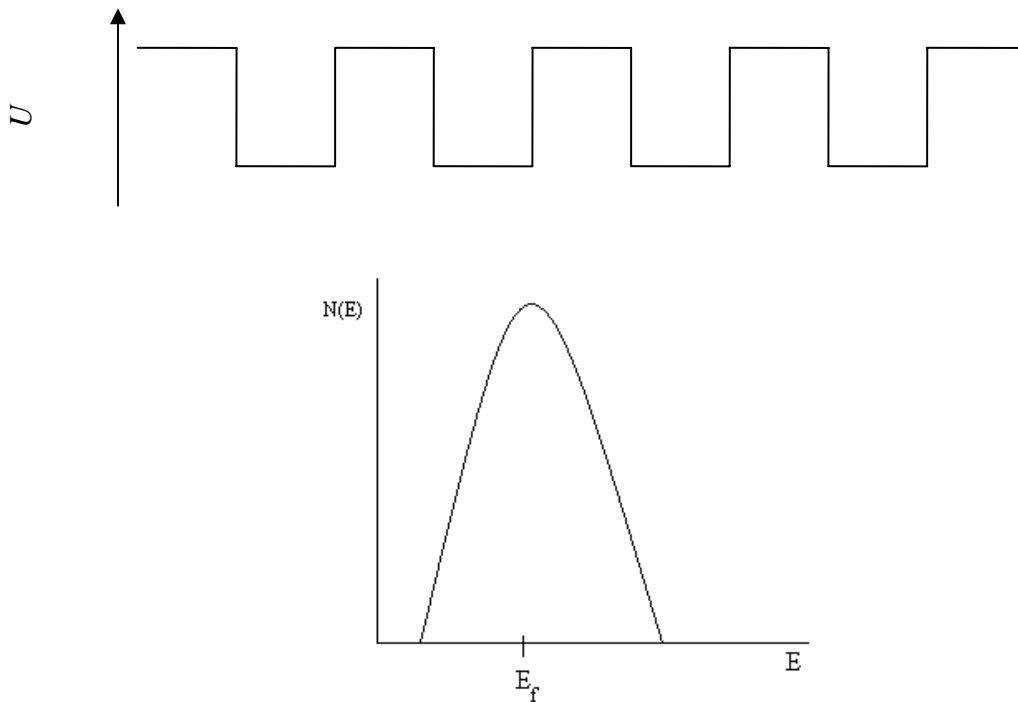
para todo  $\vec{R}$  da rede de Bravais. Alternativamente, o teorema de Bloch pode ser escrito da seguinte forma<sup>3</sup>:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} u_{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (3.2)$$

onde  $u_{\vec{k}}(\vec{r})$  é uma função com a mesma periodicidade de  $U(\vec{r})$ . Portanto, as soluções são, na verdade, ondas planas moduladas e que, de fato, não sofrem espalhamento dentro do cristal.

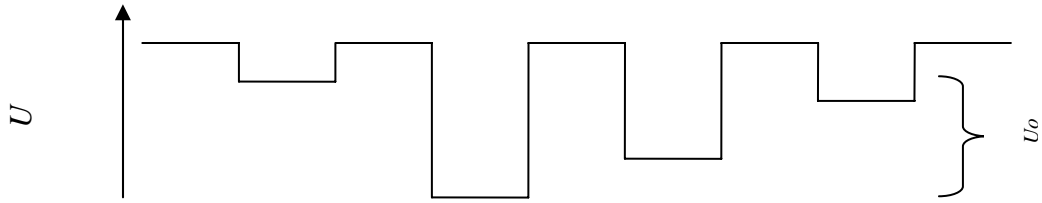
Na verdade, o potencial a que está submetido o elétron nesse cenário pode ser extremamente difícil, uma vez que interações entre elétrons e núcleos atômicos ou interações de par elétron-elétron podem complicar muito a forma de  $U(\vec{r})$ . Entretanto, para a análise feita, a suposição (3.1) é suficiente.

Sabendo disso, vamos simplificar bastante nosso problema. Considere que tenhamos um elétron submetido a um potencial periódico de um cristal como mostrado na figura abaixo, juntamente com uma representação pressuposta de sua densidade de estados.



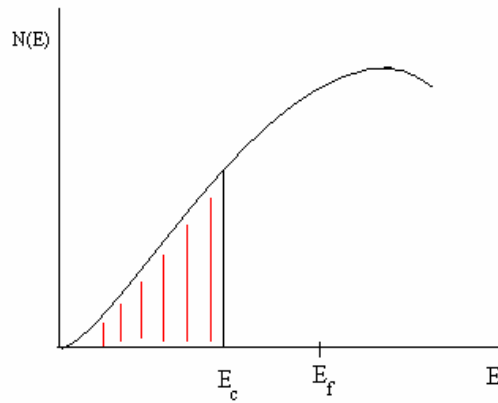
**Figura 3.1:** Potencial periódico simplificado de um cristal e a densidade de estados associada a esta configuração.

Anderson<sup>27,28</sup> propôs que coloquemos algum tipo de desordem ao potencial eletrônico, de tal forma que  $U(\vec{r})$  assumira um formato do tipo mostrado na Fig. 3.2:



**Figura 3.2:** Potencial com profundidade variável, conforme propôs Anderson.

Um dos efeitos provocados por esta desordem é um alargamento da densidade de estados em função da energia deste sistema<sup>27</sup>, como mostrado na figura abaixo.



**Figura 3.3:** Densidade de estados associado ao potencial da figura anterior. Note que os estado localizados estão marcados, com energia menor que o limiar de mobilidade.

Se os poços têm uma profundidade que varia dentro de uma faixa de valores  $U_0$ , como mostra a figura, observa-se que à medida que o valor de  $U_0$  é aumentado, o gráfico da densidade de estados é alargada, mostrando um pico menos intenso. Mott<sup>27</sup> discute que isto pode provocar uma transição condutor-isolante no sistema, já que a condutividade tende a zero quando a desordem ( a faixa de profundidade ) aumenta. Isto acontece porque, em um certo valor de  $U_0/B$ , onde  $B$  é definido como:

$$B = 2zI$$

$$I = \int \psi \left( \left| \vec{r} - \vec{R}_n \right| \right) H \psi \left( \left| \vec{r} - \vec{R}_{n+1} \right| \right) d\tau$$

sendo  $z$  é o número de coordenação e  $\vec{R}_n$  são os vetores que determinam os sítios da rede, as funções de onda do sistema se tornam *localizadas* espacialmente. Neste caso, a parte espacial da função de onda do sistema seria do tipo:

$$\Psi(\vec{r}) = \exp\left[\frac{-|\vec{r} - \vec{R}_0|}{\xi}\right] \sum_n C_n e^{i\phi_n} \psi_n(|\vec{r} - \vec{R}_0|)$$

onde  $C_n$  são constantes e cada elétron encontra-se num certo valor  $\vec{R}_0$ . Diferentemente das soluções de Bloch, observe que há a inclusão de uma fase e de um fator  $\xi$  definido como comprimento de localização do elétron, que tende a infinito quando a primeira localização ocorre e decresce quando  $U_0$  cresce. Estes tipos de estados são chamados *estados localizados de Anderson*.

Um dos critérios usados por Anderson<sup>28</sup> para definir a localização é o cálculo do quadrado do módulo da função de onda correspondente a um elétron que está, inicialmente, no sítio  $i$ , em função do tempo,  $|\psi(t)|^2$ . Se, quando  $t \rightarrow \infty$ , este valor tende a zero, o estado é não-localizado. Se o valor tender a um número finito, então o estado é localizado.

Para algum valor crítico de  $U_0/B$ , toda a banda é preenchida por estados localizados, num processo que pode ser tratado por teoria de percolação, levando a transição condutor-isolante. Se  $U_0/B$  não é grande o suficiente para oferecer localização em toda a banda, haverá, então, estados localizados e não-localizados (estendidos) separados em um valor de energia chamada energia do “limiar de mobilidade”  $E_c$ . Se a energia de Fermi  $E_f$  de um sistema está acima do limiar de mobilidade, então este apresenta um comportamento metálico. Caso contrário, a condução elétrica se faz de dois modos: excitação de um elétron até a energia de limiar de mobilidade ou através de um processo termicamente ativado, se a densidade de estados nos nível de Fermi  $N(E_f)$  é finito, definido como *hopping*.

No processo de hopping, um elétron com energia menor do que  $E_f$  recebe energia de um fônon e sofre uma transição para o estado de um vizinho mais próximo com energia maior do que  $E_f$ . É um processo entre estados localizados, que foi descrito inicialmente por Miller e Abrahams, quando mostraram que a resistividade  $\rho$ , neste processo se comporta segundo a seguinte equação:

$$\rho = \rho_3 \exp\left(\frac{\varepsilon_3}{k_B T}\right) \quad (3.3)$$

se  $R$  é a distância entre vizinhos próximos, então  $\varepsilon_3 \sim 1/N(E_f) R^3$ .

Mott<sup>27,28</sup> descreveu que, a baixas temperaturas, este “salto” pode não ocorrer para seu vizinho mais próximo. A chamada lei de Mott é baseada no argumento que em baixas temperaturas, a condução é devida a estados localizados numa região da banda muito próxima à energia de Fermi. Considerando que, nessa região a densidade de estados é constante e não-nula, há uma competição entre ativação térmica e tunelamento entre sítios que determina a condição para condução. A energia que maximiza a condução leva a:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (3.4)$$

onde  $\rho_0$  é uma constante e  $T_0$  é inversamente proporcional à densidade de estados no nível de Fermi  $N(E_f)$  e ao cubo do raio de localização dos estados  $a$ . Nesse caso, temos que

$$T_0 = \frac{\beta}{k_B N(E_f) a^3} \quad (3.5)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann  $\beta$  é uma constante numérica, que pode ser obtida através do método de percolação<sup>28</sup>.

Ao calcularmos a distância média  $r$  de *hopping*, observamos que  $r \propto \left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{4}}$ , ou seja, é uma função da temperatura. Por isso, este processo é chamado “*hopping de alcance variável*”. No processo descrito pela Eq. 3.3, a distância média de “salto” não depende da temperatura, sendo constante e igual à distância média entre primeiros vizinhos.

Se a interação coulombiana entre elétrons é considerada, Efros e Shklovskii encontraram que a condutividade deveria seguir a fórmula:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.6)$$

Este comportamento se deve ao aparecimento de um pequeno “gap” energético no nível de Fermi que é geralmente percebido em temperaturas baixas. Portanto quando se aumenta a temperatura da amostra deve-se passar do regime de Efros-Shklovskii para o de Mott.

O mesmo comportamento da Eq. (3.5) também foi previsto por Sheng e colaboradores<sup>29</sup>, para materiais granulares sob ação de campos baixos, usando considerações sobre a estrutura de metais granulares, como a energia necessária para transferir um elétron entre grãos. Neste caso Sheng e Klafter<sup>30</sup> argumentaram que, em sistemas desordenados granulares, o expoente seria  $\nu = 1/4$  para  $T \rightarrow 0$ ,  $\nu > 1/2$  mas  $\nu < 1$  para  $T \rightarrow \infty$  e teria um valor  $\nu = 1/2$  para temperaturas intermediárias. Portanto, os regimes de expoentes  $1/2$  e  $1/4$  estão em ordem invertida com relação àquela dos regimes de Efros-Shklovskii e de Mott. Na verdade, na literatura, observa-se o comportamento  $\ln \rho \propto T^{-\nu}$  com o expoente  $\nu$  apresentando diferentes valores. Aharony e colaboradores<sup>30</sup> propuseram que há uma temperatura de interseção entre estes dois comportamentos, igualando as distâncias de “salto” do elétron (distâncias de *hopping*) encontradas por Mott (densidade de estados constante) e de Efros-Shklovskii (que leva em consideração a interação coulombiana entre elétrons). Para representar a superposição destes dois modelos, os autores propuseram uma função heurística, obtida ao maximizar-se a probabilidade de *hopping* quando se leva em consideração as suposições de Mott e Efros-Shklovskii.

Determinar experimentalmente esta temperatura de interseção pode não ser fácil. Neste trabalho, avaliaremos nossos resultados experimentais usando estes modelos, verificando qual se aplica melhor ao nosso sistema. Além destes, iremos testar as idéias de Sheng e colaboradores, que apresentaremos na próxima seção.

## **Seção II: O modelo de Sheng**

Sheng e colaboradores<sup>32</sup> elaboraram um modelo para analisar a condução em compósitos de carbono-PVC. Neste caso, como discutimos na análise da teoria de percolação, há formação de aglomerados de carbono, imersos em uma matriz isolante polimérica. Diferentemente de trabalhos anteriores, onde a energia de ativação para transportar um elétron de um grão para outro tinha um papel fundamental nos cálculos, os autores consideraram desprezível a energia necessária para um elétron “pular” de um aglomerado para outro. Assim, o tunelamento, neste caso, pode ser visto entre o “bulk” de dois condutores. Além do mais, as barreiras de tunelamento são termicamente moduladas.

Baseado nessas hipóteses, para campos elétricos baixos, os autores chegaram à seguinte equação para a resistividade:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{T_1}{T_0 + T}\right) \quad (3.7)$$

onde os parâmetros  $T_0$  e  $T_1$  dependem de características como a área e a distância entre as placas paralelas de um capacitor, por exemplo (este capacitor é uma aproximação para as barreiras entre os condutores). Embora esta característica seja diferente para cada junção, os autores argumentam que, para uma distribuição de  $T_0$  e  $T_1$ , a Eq. 3.6 deve descrever bem a resistividade de todo o compósito. Argumentos semelhantes levam a uma equação para a densidade de corrente em função do campo aplicado para campos altos.

## CAPÍTULO 4

### Resultados Experimentais e Discussão

Neste capítulo, apresentaremos o material que utilizamos nesse trabalho (o negro de fumo), a montagem e os procedimentos experimentais do nosso trabalho, os resultados obtidos e a discussão a respeito destes.

#### Seção I: O Negro de Fumo

O objetivo desta seção é apresentar, sucintamente, algumas características do material que usamos neste trabalho: o negro de fumo ou “carbon black”.

Segundo a usual definição introdutória<sup>33,34</sup>, “carbon black” é um nome genérico para um grupo de produtos industriais, constituídos de uma forma primária, as partículas de negro de fumo, que se organizam em cadeias chamados agregados, que por sua vez são as menores unidades na qual o material se dispersa. Estes agregados, por fim, podem se juntar em formações maiores, chamados aglomerados.

Este produto já vem sendo usado há vários séculos. Chineses e indianos já usavam um preliminar deste material como pigmentos para tintas desde o século III a.C.<sup>33</sup>. Além de continuar sendo usado para este fim, o negro de fumo é atualmente usado como pigmento para plásticos, pneus, fibras e borracha, além de outras aplicações<sup>34</sup>. Seu uso industrial está relacionado às suas características, como área superficial específica, tamanho da partícula, estrutura e condutividade.

O negro de fumo pode ser produzido, basicamente, por dois métodos: a combustão incompleta e a decomposição térmica de hidrocarbonetos. A diferença entre estes, respectivamente, é a presença ou não de oxigênio no processo. Estes dois processos são responsáveis pela quase totalidade do negro de fumo produzido no mundo, sendo o processo de combustão incompleta o principal. Cada um destes métodos pode ser subdividido em outros, com diferentes hidrocarbonetos usados. Controlando as condições experimentais da reação, diferentes tipos de negro de fumo, com diferentes características, podem ser produzidos.

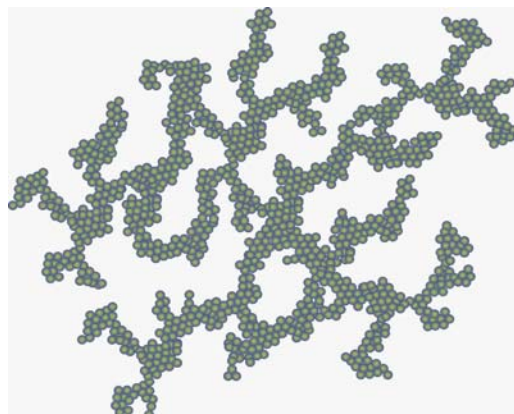
Ao falarmos da estrutura de negro de fumo, estamos nos referindo a microestrutura de cada uma das partículas. Cada partícula tem um formato que pode, geralmente, ser aproximada como esférica, e é formada por planos de grafite, orientados aleatoriamente, formando uma estrutura amorfa. Estas partículas são extremamente pequenas (com diâmetros geralmente menores do que



300 nm), cujo diâmetro pode ser controlado durante a produção, a partir das condições do processo utilizado.

As partículas primárias se unem através de fortes forças eletrostáticas, organizando estruturas maiores, os agregados. Estes agregados podem se ramificar em estruturas tridimensionais complexas, determinando o que chamamos de negro de fumo de altas estruturas. Caso contrário, o negro de fumo é chamado de baixa estrutura.

Para determinar a estrutura deste material usa-se a técnica de absorção de óleo pelo pó. Geralmente, determina-se a quantidade de dibutilftalato (DBP) absorvido por 100 g de negro de fumo. Esse valor determina o grau de ramificação desses agregados: um alto valor de absorção significa que o pó é altamente estruturado, com agregados ramificados. Um baixo valor de absorção significa, pelo contrário, que os agregados são pouco ramificados.



**Figura 4.1:** Figura ilustrativa de um aglomerado de negro de fumo

Aglomerados são compostos de agregados ligados por forças de Van der Waals, ou seja, podem ser dispersos em unidades menores até, no limite, do tamanho de agregados individuais.

O negro de fumo utilizado é o Vulcan XC72R, cedido pela Cabot Corp<sup>34</sup>. É um material muito leve e fofo, de densidade igual a  $1,87 \text{ g/cm}^3$ . Segundo as notas técnicas desta empresa, este material é de fácil dispersão, com absorção de DBP =  $192 \text{ mL}/100 \text{ mg}$ , sendo considerada de média estrutura, com tamanho de partícula média igual a  $30 \text{ nm}$ . O tamanho da partícula primária é obtido a partir de Microscopia Eletrônica de Transmissão, segundo a empresa.

Todas estas informações estão mais detalhadas nas Refs. 33 e 34. Informações adicionais, especificamente sobre este tipo de negro de fumo, estão na Ref. 35.

## Seção II: Metodologia e Aparato Experimental

Como não temos uma matriz polimérica para sustentar mecanicamente o negro de fumo, usamos um porta-amostra para este fim. Este porta-amostra é cilíndrico, feito de material isolante elétrico, e cujas tampas, feitas de cobre, funcionam como contato elétrico. O carbono é pressionado dentro deste porta-amostra, de volume conhecido, com diferentes massas de pó, produzindo assim diferentes densidades volumétricas de negro de fumo. Esta grandeza, a densidade volumétrica, será utilizada como parâmetro para a análise de percolação.

Um esquema do porta-amostra é mostrado abaixo na Fig. 4.2:

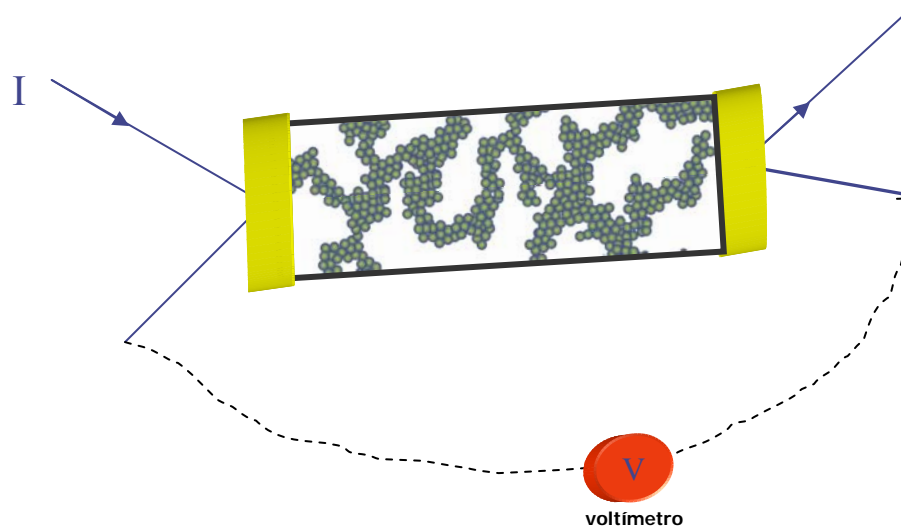


Figura 4.2: Esquema do porta-amostra utilizado

Naturalmente, a densidade de cada amostra é calculada por:

$$d = \frac{m}{V_p}$$

onde a  $m$  é a massa de negro de fumo e  $V_p$  é o volume do porta-amostra.

Para medirmos a resistividade, usamos contatos elétricos na forma de “pseudo-4 pontos”. A palavra *pseudo* é usada aqui porque, efetivamente, existem apenas dois pontos de contato elétrico. No entanto, como fica claro pela figura, conectamos dois fios nestes pontos para aplicarmos corrente elétrica através de uma fonte de corrente e medimos a diferença de potencial usando um multímetro, a partir de outros dois fios, independentes, mas conectados nestas mesmas tampas de cobre.

Poderíamos aplicar corrente e anotar a diferença de potencial usando apenas dois pontos, usando uma fonte de corrente apropriada. Entretanto várias amostras têm resistências muito baixas, da ordem de grandeza da resistência dos fios, o que levaria-nos a um erro experimental. Ao acrescentarmos, na configuração descrita, o multímetro, que tem em seu circuito interno uma resistência muito alta, este problema é eliminado.

Os porta-amostras têm formato cilíndrico, como já foi enfatizado. Se  $A$  é área da seção reta deste cilindro e  $l$  é seu comprimento, a resistividade  $\rho$  de cada amostra é dada por:

$$\rho = \frac{V A}{I l}$$

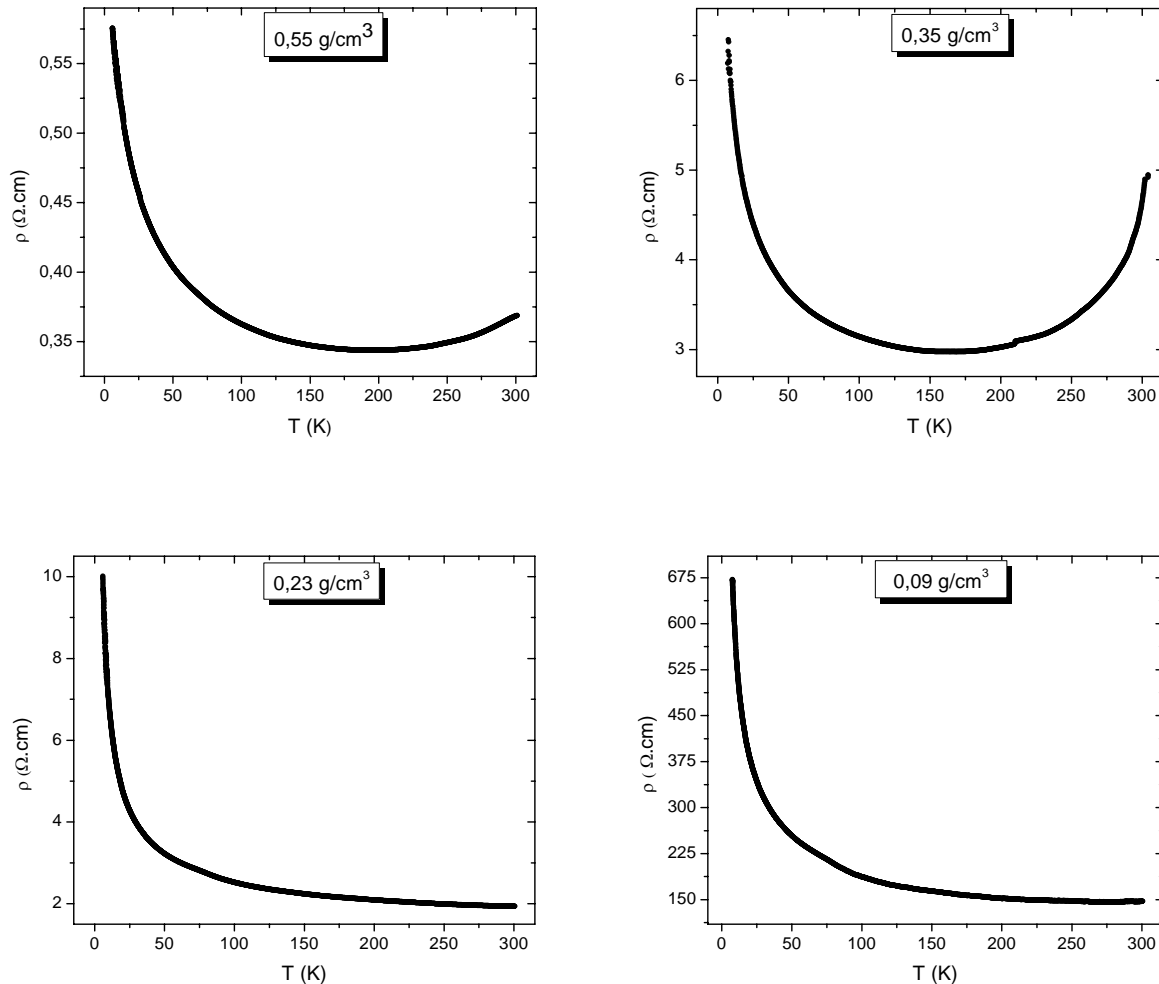
onde  $V$  é a diferença de potencial lida no multímetro e  $I$  é a corrente elétrica aplicada pela fonte de corrente. O volume do porta-amostra, obviamente, é  $V_p = Al$ .

Para estudarmos percolação, medimos a resistividade de várias amostras com diferentes densidades. É interessante, também, estudarmos este comportamento em várias temperaturas. Para isso, o experimento foi realizado em um criostato Oxford de imersão em atmosfera de hélio. Assim, uma terceira variável de nosso problema é a temperatura, o que nos permite avaliar como esta interfere nos parâmetros percolativos.

Cada amostra, com uma densidade dada, é resfriada de  $T = 300$  K até  $T = 10$  K. A resistividade é medida durante este processo a partir de um programa de aquisição de dados feito em *Labview*. A taxa de resfriamento foi de 2 K/min. O controle de temperatura foi feito por um controlador de temperatura ITC503 da Oxford. Usamos uma fonte de tensão Keithley modelo 220 e o multímetro digital usado, também da Keithley, é o modelo 196.

As amostras foram mantidas no dessecador, para tentar evitar efeitos da umidade absorvida pelo carbono. Inicialmente, usamos um porta-amostra cujo cilindro era feito de nylon, ou seja, um material um pouco flexível. Ao realizarmos as primeiras medidas de resistividade versus temperatura, observamos um comportamento muito semelhante ao observado em compósitos<sup>35</sup>, onde a resistividade diminui durante o resfriamento até um valor mínimo, onde o processo se inverte e a resistividade passa a aumentar com a diminuição de temperatura.

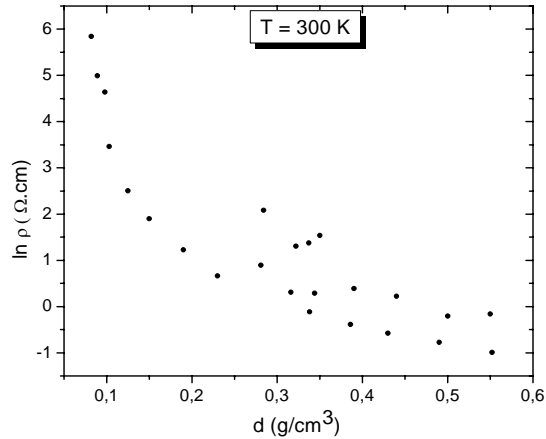
Este comportamento não era constante para todas as densidades, sendo que para algumas, sequer existia. Na Fig. 4.3 observamos alguns exemplos disto.



**Figura 4.3:** Gráficos da resistividade versus temperatura para amostras de negro de fumo em porta-amostra de nylon com diferentes densidades.

Na literatura, este fenômeno em compósitos é conhecido<sup>36</sup> como efeito fusível: à medida que a temperatura diminui, o polímero sofre contração. Neste processo, os aglomerados de negro de fumo se aproximam, o que favorece a condução elétrica entre eles. Há uma certa temperatura mínima onde a condução passa a ser dominada pelo tunelamento, termicamente ativado, entre aglomerados seguindo alguma lei do tipo *hopping*<sup>27,28</sup> ou *Sheng et al*<sup>32</sup>. A concorrência entre estes dois fenômenos explica tal comportamento da resistividade.

Temos, agora, um problema: se o polímero é responsável pelo efeito fusível, por que as medidas em negro de fumo apresentam este mesmo comportamento, mesmo sem ser mantido em alguma rede polimérica? Antes de responder esta questão, é interessante observar a curva de percolação do negro de fumo a  $T = 300 \text{ K}$ :



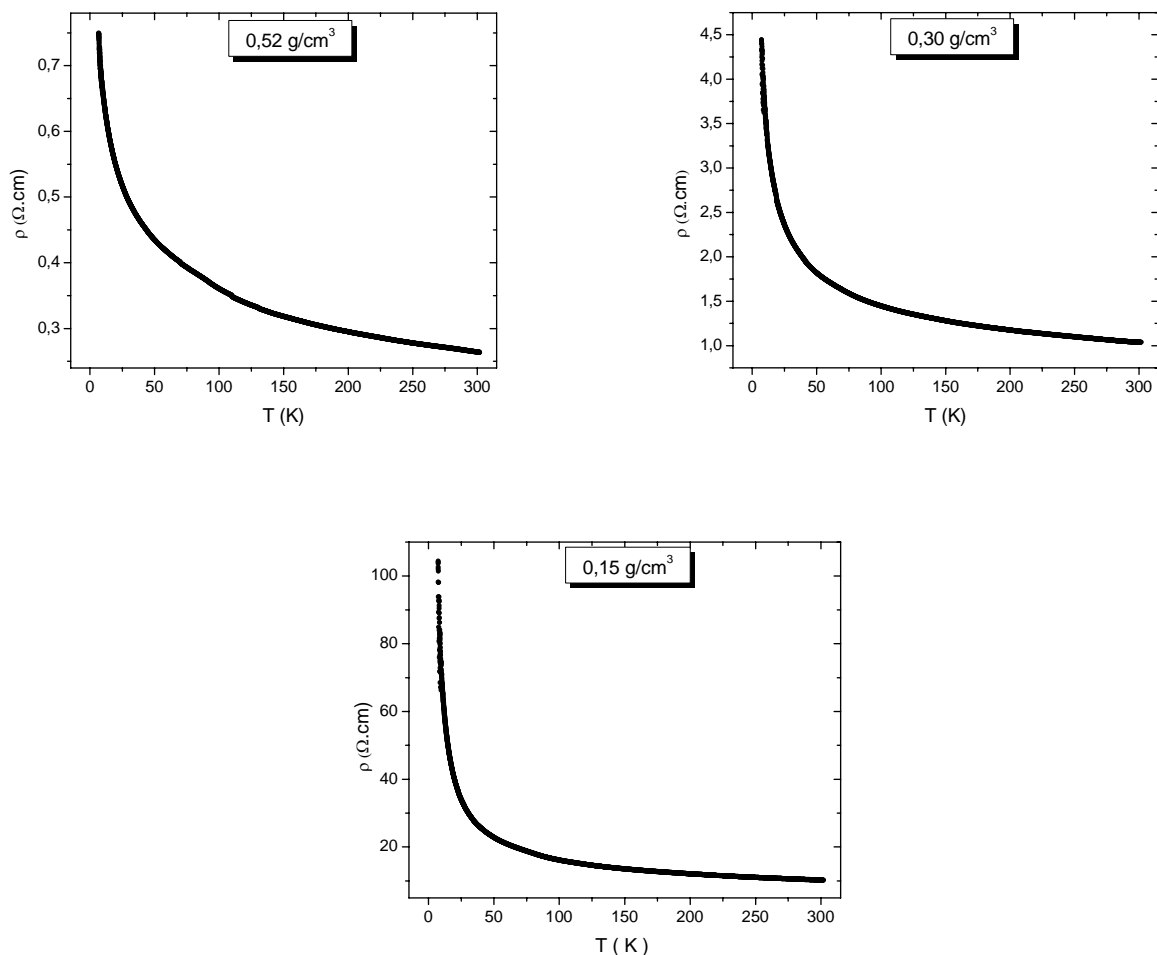
**Figura 4.4:** Logaritmo da resistividade versus densidade volumétrica  $d$  para amostra de negro de fumo em porta-amostra de nylon a  $T = 300\text{ K}$

Naturalmente, esta curva não apresenta um bom “aspecto”. Observamos uma grande dispersão dos dados, o que nos leva a pensar se não estaríamos cometendo algum tipo de erro experimental.

Para esclarecermos esta dúvida, decidimos usar um material diferente para fabricarmos o porta-amostra: quartzo. E neste porta-amostra, o efeito fusível em negro de fumo não foi observado.

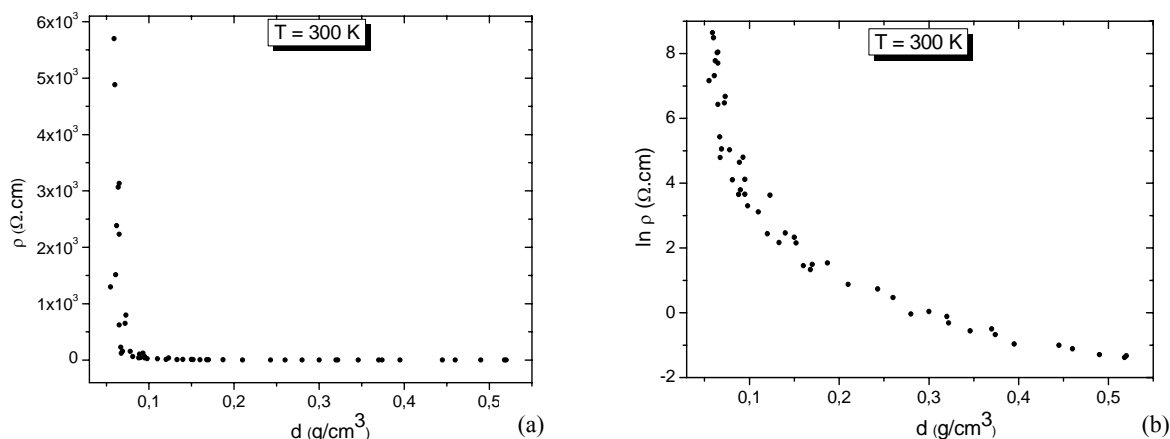
Isto pode ser explicado por argumentos simples: o quartzo, por ser muito mais rígido do que o nylon, não sofre deformação sob altas pressões, que deve ter sido a causa da dispersão dos dados na curva de percolação. Além do mais, o quartzo sofre uma contração volumétrica muito menor do que o nylon, o que nos leva a pensar que a variação volumétrica deste material sob resfriamento tenha colaborado para o efeito observado inicialmente para o negro de fumo, uma vez que os grãos ficam mais próximos, diminuindo a resistividade da amostra. Esta seria, portanto, uma evidência de que o efeito fusível em compósitos seja realmente provocado pelo fenômeno da dilatação térmica.

Sendo assim, todas as amostras usadas para nossa análise foram medidas em porta-amostras de quartzo. Observamos que, em todas estas, a resistividade aumenta com a diminuição da temperatura. Na Fig. 4.5, observamos alguns exemplos:



**Figura 4.5:** Exemplos da variação da resistividade versus temperatura para diferentes amostras com densidades volumétricas diversas de negro de fumo.

A melhora dos resultados, utilizando-se os porta-amostras de quartzo, pode ser percebida também pelos gráficos de resistividade versus densidade do negro de fumo abaixo:



**Figura 4.6:** (a) Resistividade versus densidade volumétrica e (b) Logaritmo da resistividade versus densidade para o negro de fumo a  $T = 300 \text{ K}$ .

Este comportamento, qualitativamente, é fácil de ser explicado: à medida que a densidade volumétrica média aumenta, os grãos de carbono ficam mais próximos, o que favorece a condução elétrica. Entretanto, mesmo sendo simples, seria interessante comparar este gráfico a outros apresentados na literatura. Neste ponto, observamos que existem poucos trabalhos neste sentido. Uma razão para isso, talvez, seja a grande dificuldade experimental de se determinar a região crítica.

Os poucos trabalhos que encontramos na literatura propõem-se a medir a condutividade do pó simultaneamente à sua compactação. Desta forma, a mesma quantidade de negro de fumo é pressionada a partir de altas até baixas densidades volumétricas, e ao mesmo tempo é medida a resistividade. Embora com este processo seja realmente mais rápido de efetuar o experimento, este aparato não permite que seja variada a temperatura da amostra. De fato, até o momento, não encontramos na literatura nenhum trabalho neste sentido no qual o comportamento percolativo é avaliado sob diferentes temperaturas. Todos estudam a compactação do pó a temperatura ambiente.

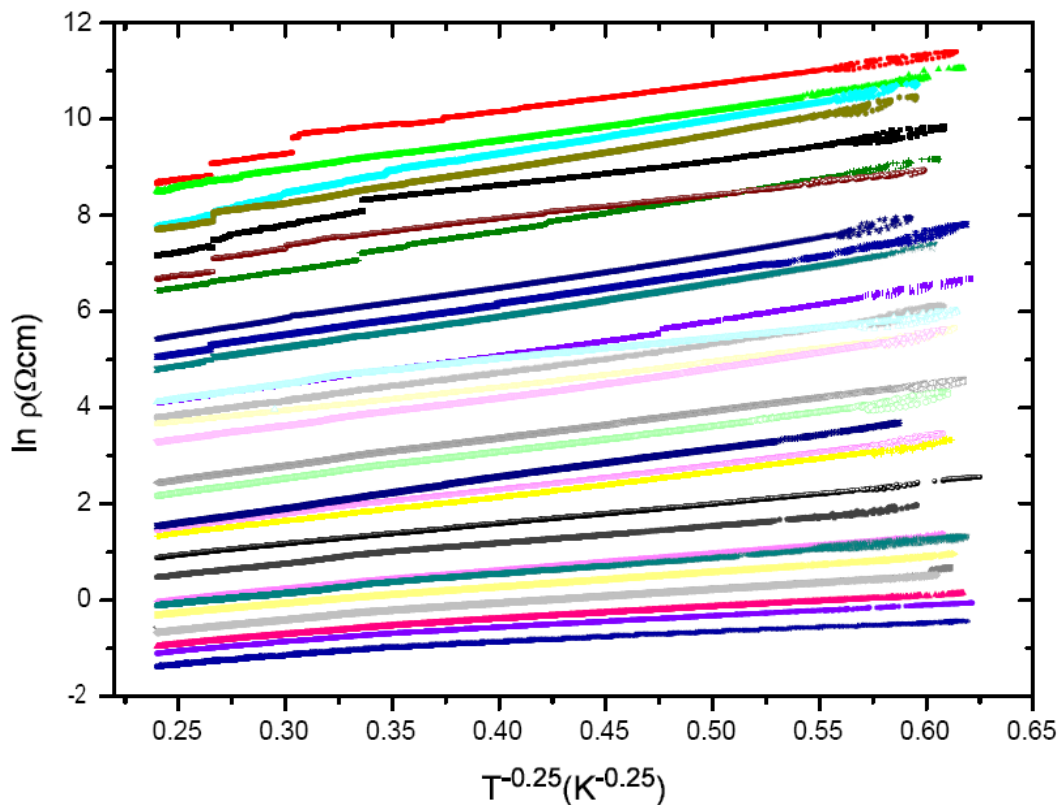
Alguns destes trabalhos não avaliam a região crítica<sup>37</sup>. Estudam a condutividade e outras grandezas, como a energia necessária para a compressão e a variação do volume da amostra com a pressão aplicada para diferentes amostras de negro de fumo com diferentes estruturas.

Entre os demais, apenas um artigo<sup>38</sup> aplica a teoria de percolação à seus resultados experimentais. Os demais usam a teoria de meio efetivo para tratar a variação da resistividade com a compactação do negro de fumo e outros materiais de carbono<sup>39-41</sup>. Independente dessas análises e de quão próximos seus resultados experimentais estão próximos da região crítica, porém, a resistividade obtida por todos estes autores aumenta com a diminuição da ocupação volumétrica do negro de fumo, como ocorre com nossos resultados experimentais.

### **Seção III: Análise das curvas de resistividade versus temperatura**

Analisamos os resultados da resistividade em função da temperatura para várias amostras com diferentes densidades. A análise foi feita à luz dos modelos discutidos no Cap.3, ou seja, “hopping” de alcance variável ( $\rho = \rho_o \exp(T/T_o)^\nu$ ) de Mott ( $\nu = 1/4$ ) ou de Efros-Shklovskii ( $\nu = 1/2$ )<sup>27,28</sup>, modelo de Sheng *et al*<sup>32</sup> para barreiras moduladas termicamente ( $\rho = \rho_o \exp\left(\frac{T_o}{T_1 + T}\right)$ ) ou para materiais granulares<sup>30</sup> (igual a Efros-Shklovskii mas em altas

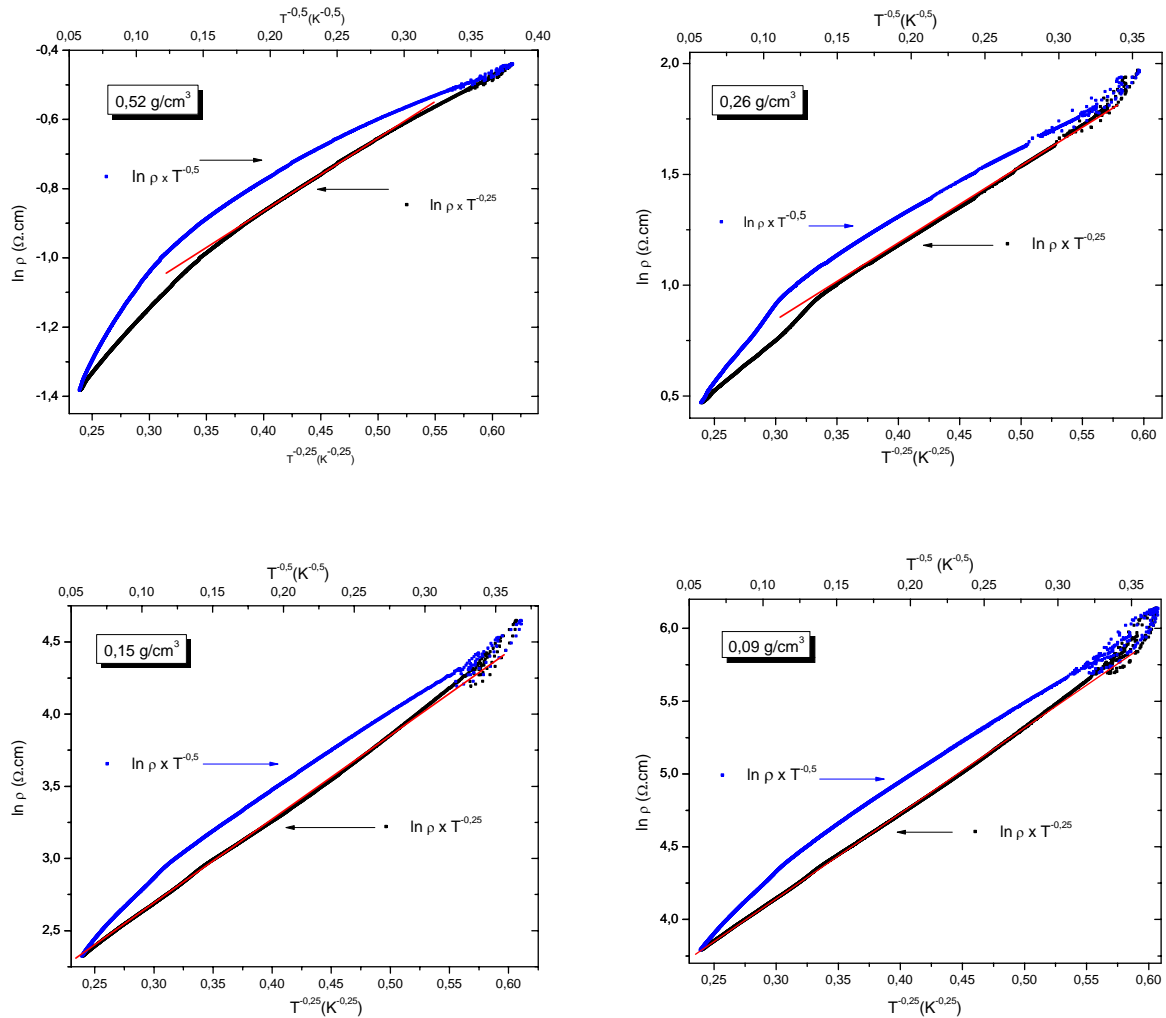
temperaturas). Embora o modelo de Sheng para barreiras moduladas termicamente possa ser usado a baixas temperaturas, percebemos que o modelo de Mott é o mais apropriado por se estender a uma faixa maior de temperaturas. Na Fig. 4.7 observamos toda a série de curvas experimentais do logaritmo da resistividade em função de  $T^{-0.25}$  para várias densidades volumétricas (veja Eq. 3.4). Note que, a baixas densidades, as curvas são ruidosas. Isto é explicado tanto pela dificuldade de se obter repetitividade de amostras nesta faixa, uma vez que o pó dentro do porta-amostra está quase totalmente livre, sem nada para mantê-lo firme, quanto pela alta dispersão de qualquer grandeza física devido a pequenas variações da densidade. Assim, qualquer perturbação pode alterar o valor da medida, e um arranjo diferente dos grãos, mesmo na mesma densidade, poderia levar a resultados diferentes.



**Figura 4.7:** Variação da resistividade com a temperatura do negro de fumo para várias amostras. No gráfico, observamos amostras com densidade que variam entre  $0.52 \text{ g/cm}^3$  (menor resistividade) e  $0.06 \text{ g/cm}^3$  (maior resistividade), aproximadamente.

Na Fig. 4.8 observamos algumas dessas amostras, de altas, médias e baixas densidades, onde notamos a possível transição de dois para um regime de condução elétrica. Para efeito de comparação, também apresentamos os gráficos do logaritmo da resistividade em função de  $T^{-0.5}$ .



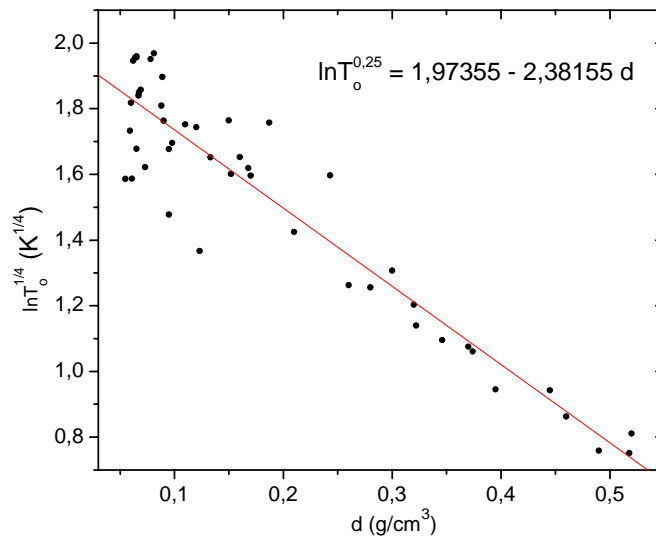


**Figura 4.8:** Dependência do logaritmo da resistividade com  $T^{-0.25}$  e com  $T^{-0.5}$  para amostras de negro de fumo com diferentes densidades

Para várias amostras de maior densidade observamos duas faixas de temperatura com diferentes regimes: em temperaturas intermediárias, onde o expoente  $\nu = 0.25$  é o melhor ajuste; e a altas temperaturas, onde há um regime que não determinamos com precisão. Entretanto, a extensão destas faixas varia entre as amostras. Aparentemente, amostras de alta densidade apresentam uma maior “zona de transição” entre estes dois regimes. Já para algumas amostras de menor densidade, observamos apenas um regime. Além disso, algumas amostras de baixas densidades apresentam vários “saltos” no gráfico da dependência com a temperatura da resistividade, provocados pelo rearranjo dos grãos dentro do porta-amostra. Quando ocorrem estas discontinuidades, a inclinação da curva varia levemente. Outras amostras, porém, apresentam um pequeno desvio deste comportamento linear à altas temperaturas. Todos estes fatos não

permitiram que acompanhássemos com segurança a transição entre os dois regimes destas amostras.

Além disso, embora a temperatura mais baixa atingida no experimento foi cerca de  $T = 10$  K, em temperaturas mais baixas parece haver uma transição do regime de Mott para o de Efros-Shklovskii, pois algumas amostras indicam isso. Contudo, podemos afirmar que, até a temperatura de 300 K, o modelo de Sheng e Klafter<sup>30</sup> para *hopping* em materiais granulares não se aplica ao nosso sistema uma vez que esse modelo prevê o expoente  $\nu = 0.50$  a altas temperaturas. Portanto, analisaremos apenas temperaturas intermediárias, onde o ajuste de Mott é consistente para todas as amostras. É interessante verificar que o parâmetro  $T_0$  tem um comportamento linear com a densidade:



**Figura 4.9:** Variação do parâmetro  $T_0$  da equação de *hopping* no regime de Mott com densidade volumétrica

De acordo com o ajuste da Fig. 4.9, temos que, aproximadamente:

$$\ln T_0^{0.25} = 1.97 - 2.38 d$$

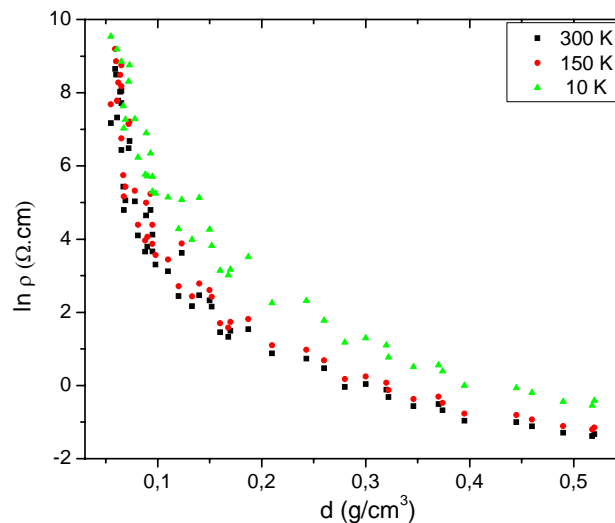
Como observamos na Eq. 3.5 do Cap. 3, o parâmetro  $T_0$  é inversamente proporcional ao cubo do raio de localização e à densidade de estados do sistema, ou seja,  $T_0 \propto 1/N(E)a^3$ . Assim, comparando com o ajuste obtido, temos que:

$$N(E)a^3 = c \exp(9,52d)$$

onde  $d$  é a densidade volumétrica e  $c$  é uma constante. Portanto, temos uma descrição do número de estados de energia por energia num determinado volume definido pelo raio de localização. É de se esperar, portanto, que à medida que a densidade volumétrica aumenta, esse número de estados também aumenta. A baixas densidades volumétricas observamos uma dispersão dos pontos, característicos dos sistemas percolativos.

#### Seção IV – Análise do Comportamento Percolativo da Resistividade

Já mostramos na Fig. 4.6, para  $T = 300\text{K}$ , que a resistividade apresenta um comportamento tipo percolativo com a densidade do negro de fumo. Mostraremos nessa seção que a temperatura exerce um papel relevante nesse comportamento, como mostra a Fig.4.10. Vimos que o parâmetro  $T_o$ , do modelo de Mott, apresenta dependência com a densidade. Podemos esperar que o mecanismo de condução por *hopping* também influencie os parâmetros da fórmula de percolação, que podem assim depender da temperatura. Assim estudaremos a variação dos parâmetros percolativos  $\rho_o$  e  $t$  com temperatura.



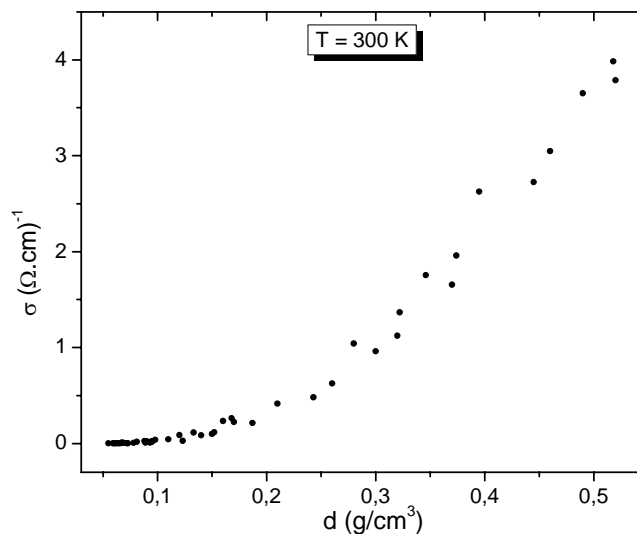
**Figura 4.10:** Dependência do logaritmo da resistividade com a densidade do negro de fumo para  $T = 300\text{ K}$ ,  $150\text{ K}$  e  $10\text{ K}$ .

Vamos separar esta seção em duas partes: na primeira, utilizaremos a hipótese de que os dados contêm dois regimes distintos, um onde as leis de potência do modelo de percolação seriam aplicadas e outro onde deveria se usar o de meio efetivo. Na segunda, analisaremos a curva inteira como um único regime. Depois disso, compararemos os resultados para verificar se é possível optar por um ou por outro.

### VI.a) Análise do gráfico da resistividade versus densidade em dois regimes – Modelos de percolação e meio efetivo

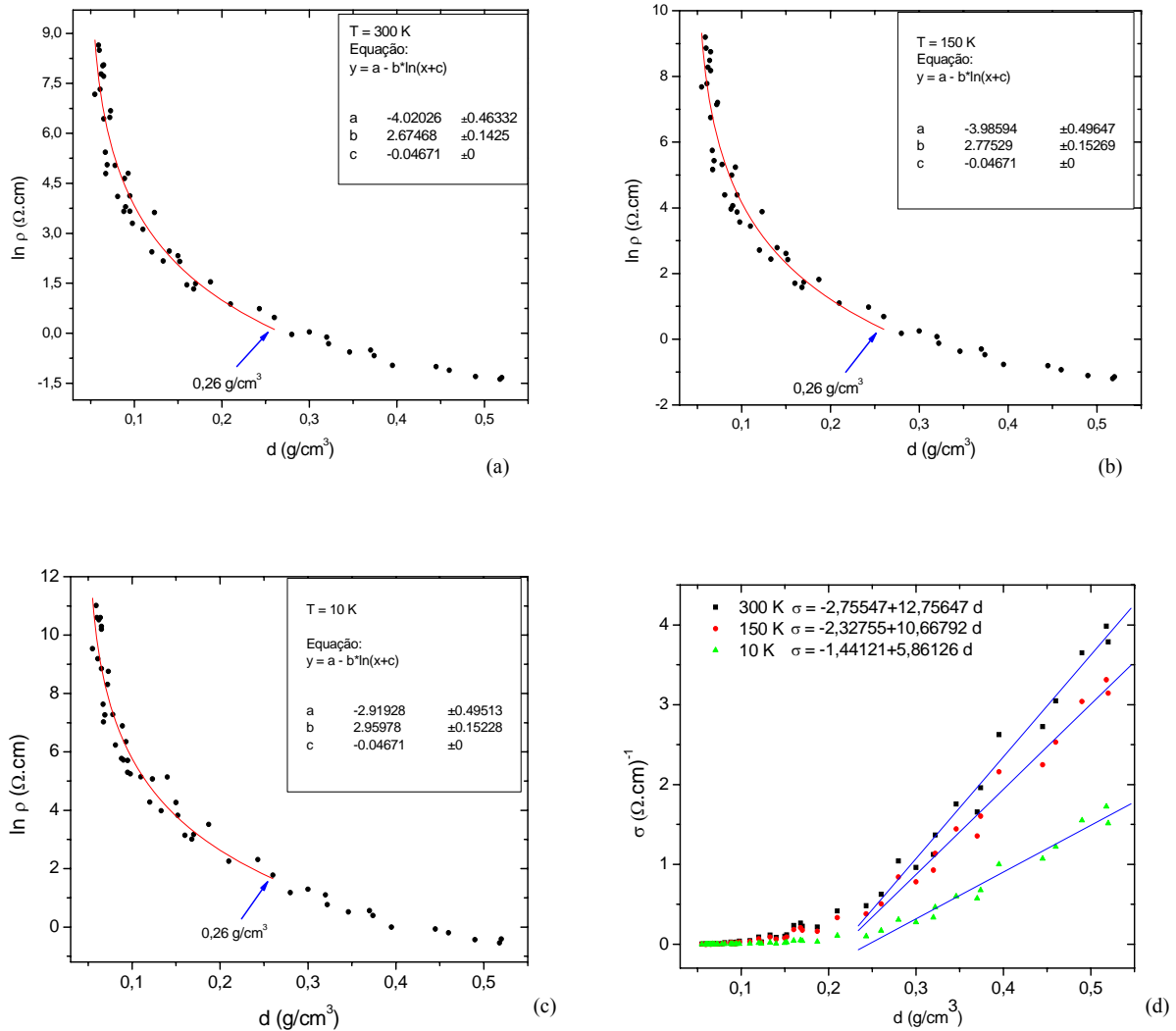
Para iniciarmos a análise, observe o gráfico da condutividade versus densidade volumétrica, onde observamos um comportamento linear a altas densidades. A partir desse fato, podemos considerar que, nesta faixa, seria válida uma das teorias de meio efetivo com expoente  $t = 1$ . No caso, esta região seria simulada por uma rede de resistores aleatórios, como proposto por Kirkpatrick<sup>11,12</sup>. Também poderia ser usada a teoria de meio efetivo geral proposto por McLachlan<sup>5-8</sup> para esta região. Entretanto, como veremos, há uma dependência com a temperatura da densidade crítica, que é mais facilmente explicada pelo modelo anterior.

Na Fig. 4.11 apresentamos o gráfico da condutividade  $\sigma$  para analisarmos os dados experimentais usando o modelo de Kirkpatrick:



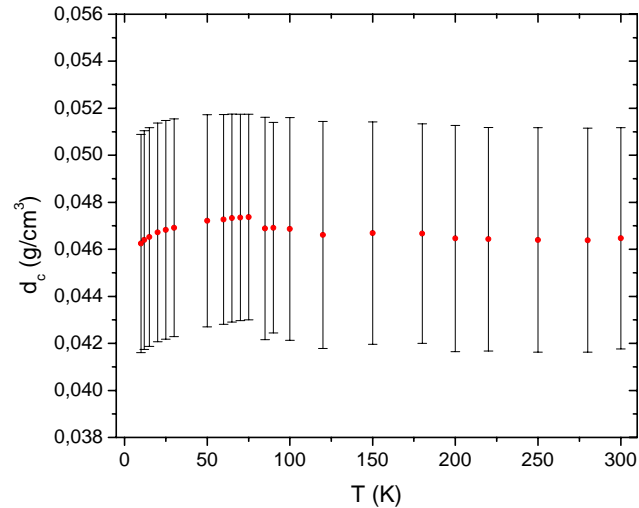
**Figura 4.11:** Dependência da condutividade com a densidade volumétrica do negro de fumo a  $T = 300 \text{ K}$ .

Assim, podemos analisar esta reta a partir de um certo valor de densidade, e, para densidades menores, o modelo de percolação seria válido. Teríamos, portanto, resolvido o problema da determinação clara de onde este modelo teria validade. Vamos fazer a análise desses dois regimes aparentes para comprovar esta afirmação, ajustando a equação de percolação  $\ln \rho = \ln \rho_0 - t \ln(d - d_c)$ , onde  $d$  é a densidade e  $d_c$  é a densidade crítica onde a resistividade diverge, na curva de resistividade versus densidade para baixas densidades; e uma reta, para altas densidades, na curva de condutividade.



**Figura 4.12:** Dependência do logaritmo da resistividade com a densidade volumétrica do negro de fumo para: (a)  $T = 300 \text{ K}$ , (b)  $T = 150 \text{ K}$  e (c)  $T = 10 \text{ K}$ . (d) Dependência da condutividade com a densidade volumétrica para  $T = 300 \text{ K}$ ,  $150 \text{ K}$  e  $10 \text{ K}$ .

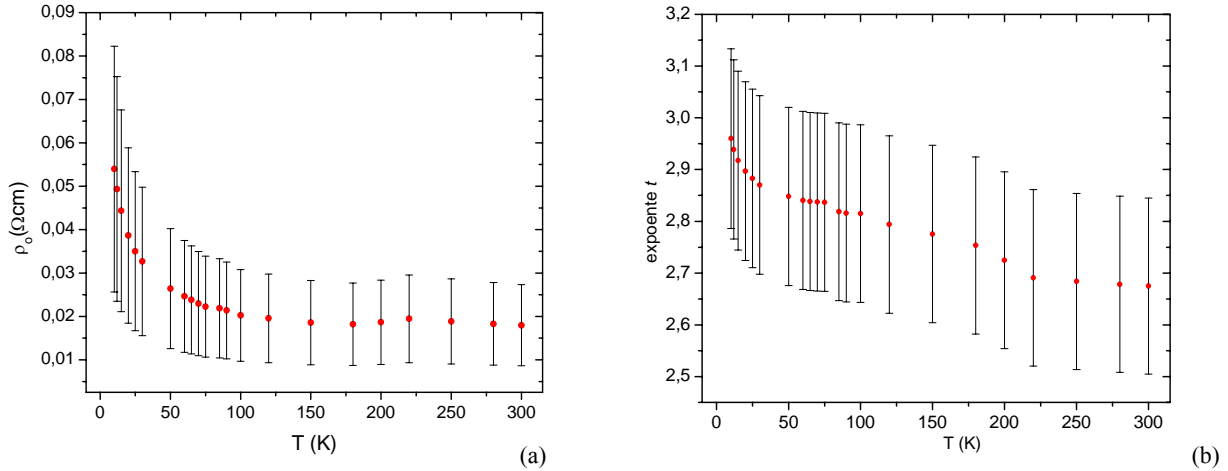
Note que os ajustes de percolação, considerando-se que tanto a densidade crítica como os outros parâmetros  $\rho_o$  e  $t$  variam com a temperatura, mostram que a variação da densidade crítica pode ser desprezada, como se vê na Figura 4.13.



**Figura 4.13:** Variação da densidade crítica com a temperatura para o ajuste a baixas densidades

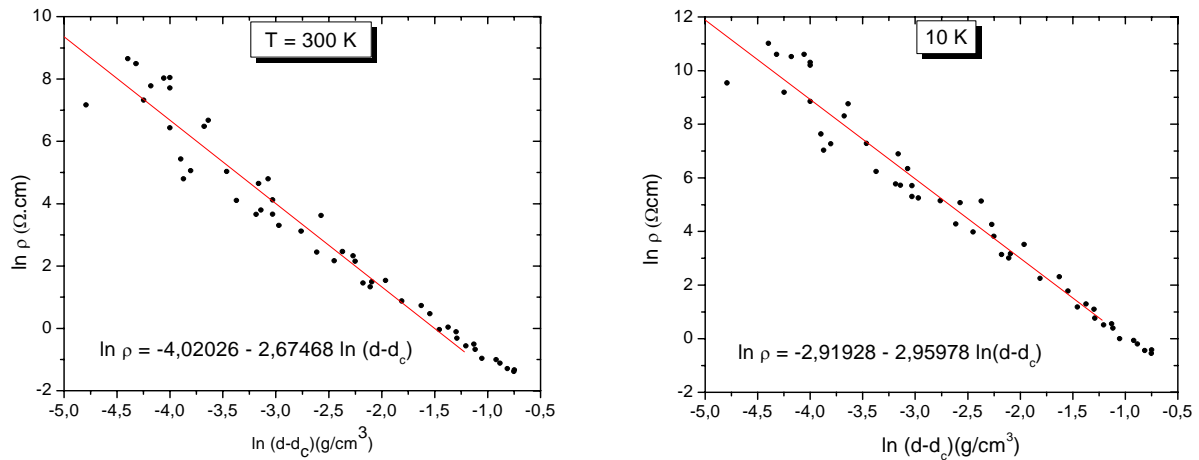
Os erros experimentais, mostrados na barra de erros, foram obtidos a partir de cada gráfico do logaritmo da resistividade em função da densidade, como mostrados na Fig. 4.12, porém permitindo que todos os parâmetros flutuassem. O programa para o tratamento de imagens usado foi o *Origin*.

Dessa forma, usamos o valor de  $d_c$  constante e igual a aproximadamente  $0,047 \text{ g/cm}^3$  e toda a dependência com a temperatura é concentrada nos outros parâmetros  $\rho_o$  e  $t$ . Observe que o expoente, mesmo dentro dos erros experimentais, apresenta uma variação clara com a temperatura, o que não é previsto por nenhum modelo teórico. O expoente, nesse caso, apresenta o valor  $t \approx 2,67$  para  $T = 300 \text{ K}$ , e  $t \approx 2,96$  para  $T = 10 \text{ K}$ . A baixas temperaturas o expoente se aproxima do valor  $t = 3$ , que é determinado por teoria de percolação em rede de Bethe<sup>18</sup>. Valores iguais a três já foram encontrados na literatura, mas a temperatura ambiente<sup>42</sup>. A altas temperaturas, o valor também é superior a valores já estabelecidos para outros modelos, como o de “queijo suíço” e “queijo suíço invertido”, por exemplo. As dependências com a temperatura do pré-fator  $\rho_o$  e do expoente  $t$  são mostradas na Fig. 4.14.



**Figura 4.14:** Dependência dos parâmetros percolativos com a temperatura: (a) pré-fator  $\rho_0$  e (b) expoente  $t$ .

Na Fig. 4.15 mostramos um gráfico  $\ln \rho \times \ln(d - d_c)$  que explicita o fato de, a baixas densidades, haver uma grande dispersão experimental, como mencionado anteriormente. Esta dispersão de dados a baixas densidades volumétricas já era prevista e estimada por Straley<sup>24</sup> na Eq. 2.36.

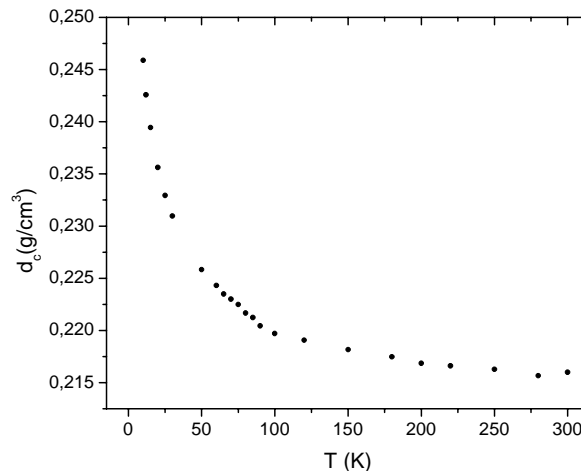


**Figura 4.15:** Dependência do logaritmo da resistividade com o logaritmo da diferença entre a densidade volumétrica e a densidade crítica para  $T = 300\text{ K}$  e  $10\text{ K}$ . O ajuste é feito considerando apenas baixas densidades.

Embora essa análise seja bastante interessante, pois determina uma região de validade para o modelo de percolação, esta pode ser alvo de uma crítica: em compósitos, podemos ir de uma concentração  $p = 0\%$  até  $100\%$  de negro de fumo. No nosso sistema, seria o mesmo que ir de uma densidade volumétrica igual a 0 até uma densidade igual ao do “bulk” da partícula de carbono usada, ou seja,  $d = 1,87\text{ g/cm}^3$ . Como nossas medidas experimentais não ultrapassam

$d = 0,52 \text{ g/cm}^3$ , não podemos afirmar que o comportamento da curva de condutividade com expoente igual a um realmente se mantém a densidades mais altas. Assim a região do gráfico que estamos ajustando como linear pode até pertencer à região crítica, seguindo o comportamento  $(d - d_c)^t$ , e o comportamento linear previsto por Kirkpatrick então começaria em densidades mais altas do que as que usamos.

Como já relatamos, o ajuste a mais altas densidades foi feito usando o modelo de resistores aleatórios de Kirkpatrick<sup>12</sup>. Neste ajuste, observamos que a densidade crítica apresenta uma variação considerável, diferente do modelo a baixas densidades. Isso pode ser explicado pois, neste modelo, a concentração crítica de resistores é  $p_c = 2/z$ , onde  $z$  é número de coordenação da rede. No nosso caso, a medida que a temperatura diminui, diminui a distância efetiva de tunelamento, ou seja, diminui o número de grãos vizinhos disponíveis para se receber um elétron. Assim, a medida que a temperatura aumenta,  $d_c$  diminui.



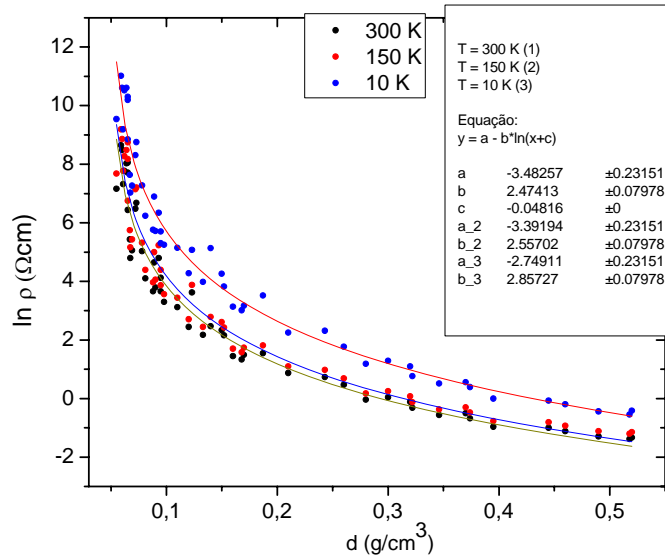
**Figura 4.16:** Variação da densidade crítica com a temperatura, obtida pelo ajuste da teoria de meio efetivo para altas densidades.

#### **IV.b) Análise do gráfico da resistividade versus densidade com um único regime**

Vamos repetir todo o processo anterior, ajustando os resultados experimentais para toda a faixa de densidades volumétricas, considerando apenas um regime. Ao obtermos os parâmetros percolativos, iremos analisá-los desta mesma maneira, e compararemos os métodos.

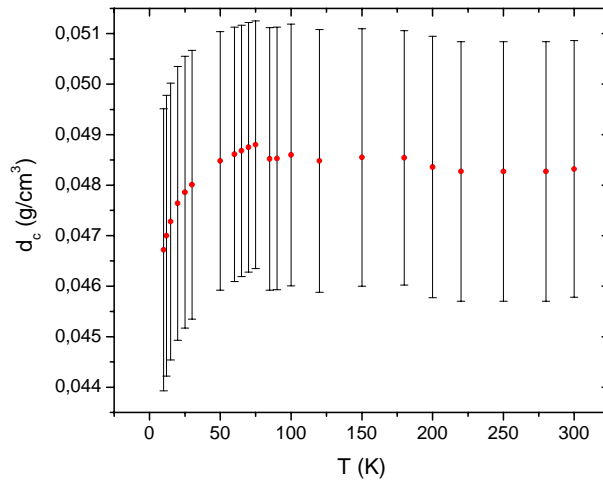
Dessa forma, na Fig. 4.17, apresentamos o ajuste para três temperaturas diferentes:





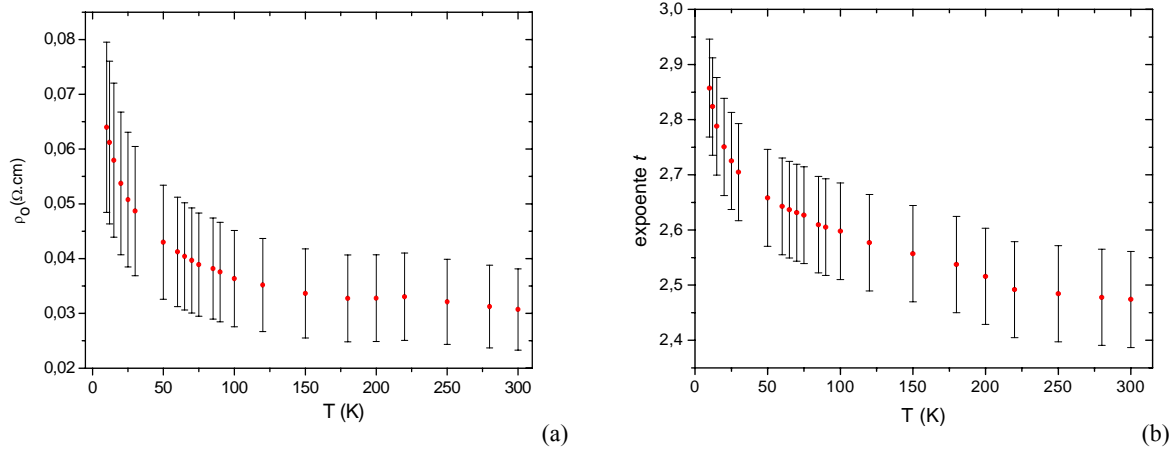
**Figura 4.17:** Ajustes da curva de percolação, considerando toda a curva experimental

Novamente, ao analisarmos os gráficos, usamos a equação de percolação:  $\ln \rho = \ln \rho_0 - t \ln(d - d_c)$ . Observe que voltamos a manter a dependência com a temperatura nos parâmetros  $t$  e  $\rho_0$ , e considerar que a densidade crítica é independente da temperatura. Como anteriormente, esta suposição se baseia no fato de, ao ajustarmos esta equação para diversas temperaturas e admitindo dependência com a temperatura para todos os parâmetros, observamos que  $d_c$  varia muito pouco entre  $T = 300 K$  e  $10 K$ . Isto fica claro no gráfico da Fig. 4.18. Observamos que, de  $T = 300 K$  até  $80 K$ , aproximadamente,  $d_c$  é constante, e abaixo desta temperatura há uma pequena variação deste parâmetro. Como esta variação é também muito pequena, do ponto de vista experimental, pode ser considerada desprezível. Além do mais, ao fixarmos este parâmetro, obtemos uma maior precisão no ajuste dos outros parâmetros em função da temperatura.



**Figura 4.18** : Variação da densidade crítica  $d_c$  com a temperatura, considerando toda a curva experimental da Fig. 4.17

Assumindo então um valor constante e aproximadamente igual a  $0,048 \text{ g/cm}^3$ , a variação do expoente  $t$  e do pré-fator  $\rho_0$  com a temperatura é mostrada na Fig. 4.19:



**Figura 4.19**: Dependência com a temperatura do pré-fator (a) e do expoente crítico (b), considerando o ajuste de percolação para toda a curva experimental da Fig. 4.17.

A Fig. 4.19(b) mostra que o expoente  $t$  apresenta valores sempre maiores que dois. Valores não-universais já são amplamente conhecidos na literatura, obtidos a partir dos mais diversos sistemas, como compósitos<sup>35</sup>. No estudo de percolação em negro de fumo, foram obtidos valores universais para materiais mais e menos estruturados do que este<sup>38</sup>. Já nos trabalhos onde o modelo de meio efetivo foi usado, um valor menor que dois para o expoente do negro de fumo foi encontrado<sup>40</sup>. Embora estes trabalhos analisem seus resultados com estes dois modelos (percolação e meio efetivo), todos estes ajustaram seus resultados analisando toda a curva experimental.

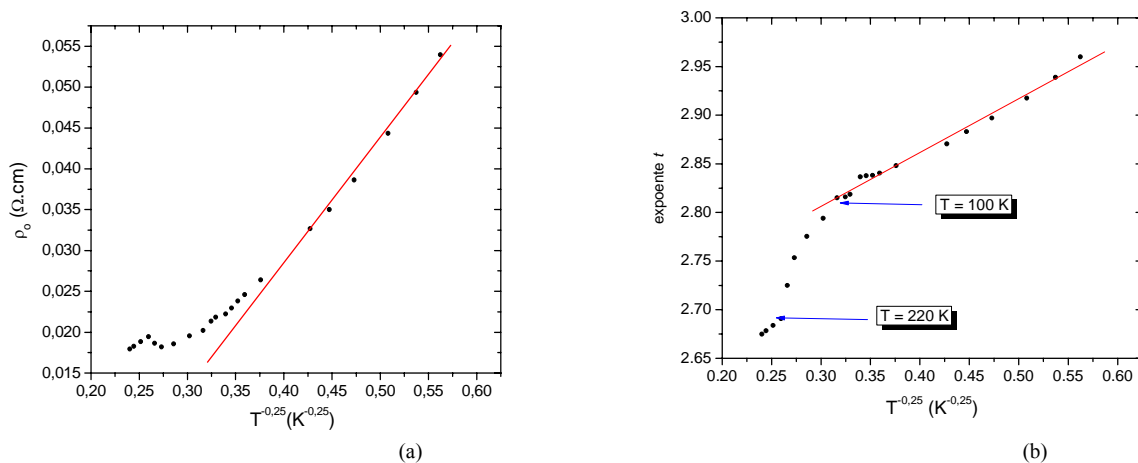
Também fica evidente que o expoente  $t$  varia com a temperatura, assumindo o valor  $t \approx 2,47$  a  $T = 300$  K e  $t \approx 2,86$  a  $T = 10$  K. A temperatura ambiente, o sistema apresenta um valor para  $t$  que foi previsto pelo modelo de “queijo suíço”. A baixas temperaturas, como nos ajustes feitos subseção anterior, o expoente parece tender ao valor determinado pela rede de Bethe.

Vale ressaltar que das idéias de teoria de meio efetivo, além do modelo de Kirkpatrick<sup>12</sup> avaliado no início deste capítulo, o modelo fenomenológico de McLachlan<sup>5-8</sup> poderia ser usado na análise de toda a curva, uma vez que este analisa os resultados experimentais em toda a faixa de densidades. Entretanto, como visto no Cap. 2, o expoente deste modelo está relacionado apenas às dimensões euclidiana e fractal, o que significa que, a princípio, não há forma de explicar, a partir dessas grandezas, a variação do expoente  $t$ .

#### IV.c) Análise dos parâmetros percolativos obtidos

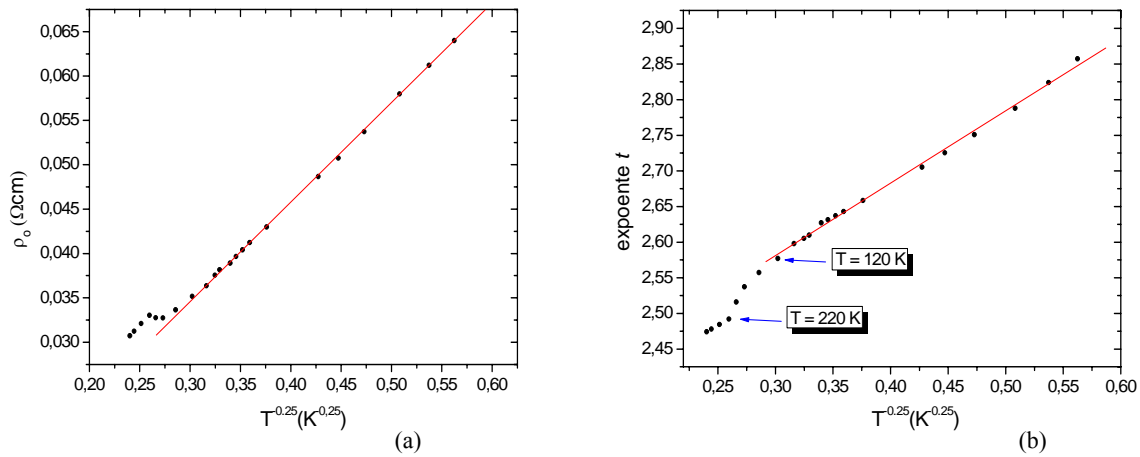
É bastante interessante, observar a variação dos parâmetros percolativos em função de  $T^{-0,25}$ , ou seja, uma dependência semelhante à lei de Mott para *hopping* de alcance variável, dentro da faixa de temperaturas onde o ajuste das curvas de resistividade se mostrou consistente neste modelo.

Na Fig. 4.20 mostramos a dependência com  $T^{-0,25}$  do pré-fator  $\rho_0$  e do expoente  $t$  para o ajuste da curva experimental a baixas densidades. O expoente  $t$  é aparentemente linear em baixas temperaturas, exceto entre  $T = 120$  K e  $T = 220$  K, onde há uma transição para outro regime que, pela pouca quantidade de pontos nessa região, não é possível identificar.



**Figura 4.20:** (a) Dependência do pré-fator  $\rho_0$  com  $T^{-0,25}$  e (b) Dependência do expoente  $t$  com  $T^{-0,25}$  para o ajuste da curva experimental a baixas densidades

Os parâmetros percolativos, na análise em toda a curva experimental, também apresentam uma dependência com a temperatura semelhante à lei de Mott para *hopping* de alcance variável, como mostrado na Fig. 4.21. Essa dependência também é seguida a baixas temperaturas, exceto entre  $T = 150$  K e  $T = 220$  K, onde novamente há uma transição para outro regime que não é possível identificar devido a pouca quantidade de pontos nessa região. Como, independente da faixa ajustada, este comportamento se repete, somos levados a supor que esta é realmente uma característica deste sistema.



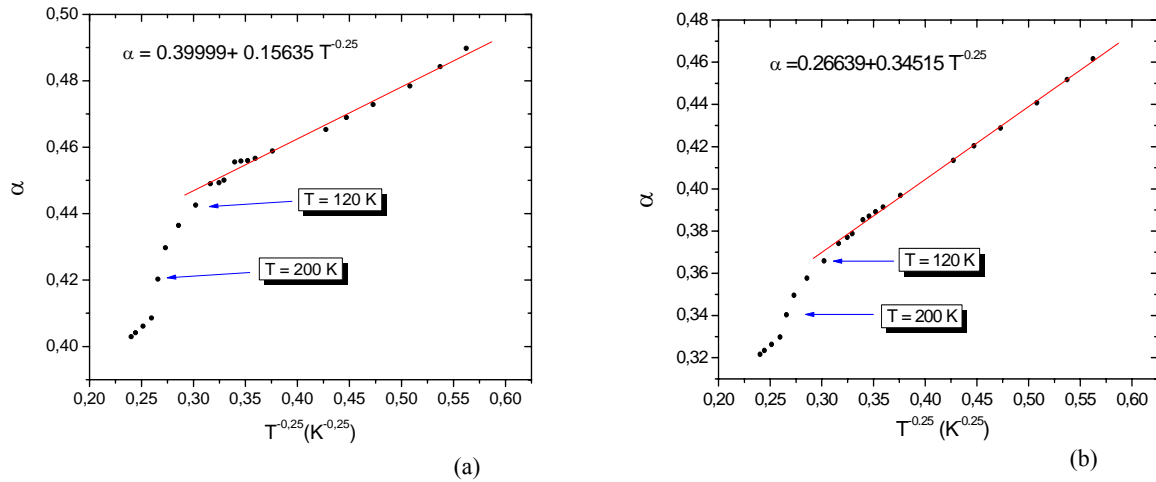
**Figura 4.21:** Dependência do pré-fator de percolação  $\rho_0$  (a) e do expoente  $t$  (b) com  $T^{-0.25}$  obtidos no ajuste em toda a curva experimental

Uma vez observados os ajustes da equação de percolação para baixas densidades ou para todo o regime, o passo seguinte é tentar explicar esse comportamento e verificar se algum dos dois métodos de ajuste se encaixa melhor nos modelos.

Primeiro, vamos voltar a observar as curvas do expoente  $t$  em função de  $T^{-0.25}$ , nas Figs. 4.20b e 4.21b. Observamos que a primeira, proveniente do ajuste apenas a baixas densidades, tem um ajuste pior do que a segunda, obtido quando se ajusta toda a curva. (Na verdade, a Fig. 4.20b também apresenta um bom ajuste segundo o modelo de Efros-Shklovskii, entretanto, consideraremos que o modelo de Mott é o mais adequado devido aos ajustes de condutividade.). Na Fig. 4.21b, a princípio, o comportamento quase linear do expoente  $t$ , seguindo uma lei semelhante a de Mott, indica que  $t \propto T^{-0.25}$ , exceto entre aproximadamente 150 K e 220 K, onde há uma transição para outro regime, que aparentemente também segue uma lei tipo Mott. Na Fig. 4.20b, o comportamento linear segue exceto entre 120 K e 220 K, além de parecer que a mais

baixas temperaturas há um desvio desse comportamento, que pode ser devido a uma transição para o regime de Efros-Shklovskii.

Entretanto, ao observarmos a dependência do expoente  $\alpha$ , da hipótese de Kogut e Straley<sup>13</sup>, que leva a não-universalidade do expoente  $t$  definida na Eq. 2.29 e que está relacionado com este por  $\alpha = (t - 2)/(t - 1)$ , notamos que este expoente também tem um comportamento linear, ou seja,  $\alpha \propto T^{-0,25}$ . Na Fig. 4.22, mostramos esse comportamento. Note que a baixas temperaturas (abaixo de  $T = 120$  K) esse regime é mantido para ambos os métodos de análise de percolação. Acima de  $T = 200$  K há outro regime, aparentemente linear, mas que não pode ser definido pela pouca quantidade de pontos nessa região.



**Figura 4.22:** (a) Variação do expoente  $\alpha$  com  $T^{-0,25}$  para o ajuste da curva experimental em baixas densidade e (b) para ajuste em toda a curva experimental

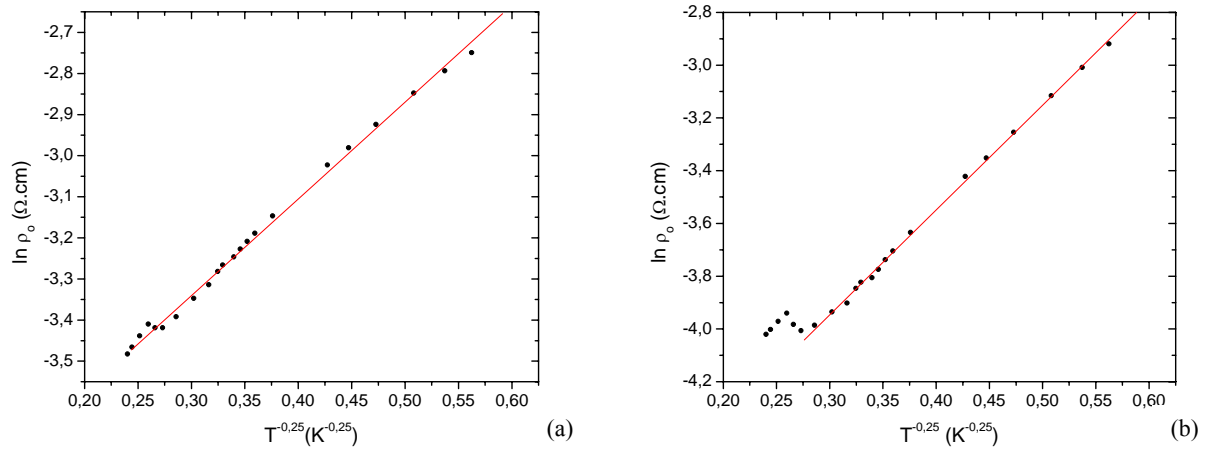
Se considerarmos, portanto, que  $\alpha$  ao invés de  $t$  é proporcional a  $T^{-0,25}$ , podemos então obter uma expressão para a variação do expoente de percolação  $t$ . Partindo do fato de que o expoente universal, para um sistema tridimensional, é igual a dois, e que  $\alpha = \alpha_o/T^{0,25} + \alpha_1$ , então, pela Eq. 2.29 tem-se:

$$t = 2 + \frac{\alpha_o + \alpha_1 T^{0,25}}{(1 - \alpha_1) T^{0,25} - \alpha_o} \quad (4.1)$$

De acordo com a hipótese de Kogut e Straley<sup>13</sup>, devemos ter  $0 < \alpha \leq 1$ , o que deve ficar garantido dentro da faixa de temperaturas em que foram feitas as medidas. A partir da fórmula de  $\alpha$ , e considerando o ajuste para baixas densidades, obtém-se da Fig. 4.22a  $\alpha_o \approx 0,16$  e  $\alpha_1 \approx 0,40$ .

Vamos agora considerar os ajustes para toda a faixa de densidades. Pela Fig. 4.22b, temos que  $\alpha_o \approx 0,34$  e  $\alpha_1 \approx 0,27$ . Assim, ao considerarmos que o expoente  $t$  segue a Eq. 4.1, e substituindo  $\alpha_o$  e  $\alpha_1$  obtidos em ambos os processos, o gráfico do expoente  $t$  obtido em cada um dos respectivos procedimentos é ajustado.

Na Fig. 4.23, apresentamos as curvas do logaritmo do pré-fator com  $T^{-0,25}$ , para ambas as abordagens:



**Figura 4.23:** Dependência do Logaritmo do pré-fator com  $T^{-0,25}$  para (a) o ajuste em toda a curva experimental e (b) para baixas densidades.

Depois de toda essa discussão, na qual ajustamos as equações de percolação em duas faixas de densidades volumétricas diferentes, observamos que, qualitativamente, o comportamento dos parâmetros é o mesmo, não contribuindo para escolher qual das análises é a melhor. Contudo, assumindo que o ajuste experimental das curvas de percolação a baixas densidades é válido, teríamos uma evidência para determinação da região crítica, que é até hoje um importante problema experimental.

Por fim, devemos encontrar alguma justificativa física para argumentar que  $\alpha = \alpha_o/T^{0,25} + \alpha_1$ . Pelas idéias de Balberg, onde processos de tunelamento podem levar a não-universalidade discutidos no Cap. 2, a distribuição de condutâncias tem um comportamento do tipo  $g^{\frac{r}{a}-1} \equiv g^{-\alpha}$ , para valores pequenos da condutância microscópica  $g$ , onde  $r$  é a distância característica de tunelamento e  $a$  é a distância média entre partículas. Como já foi discutido, essa distribuição divergente de condutâncias leva a não-universalidade do expoente crítico.

No Cap. 3 vimos que a distância média de *hopping*, no modelo de Mott, deve seguir uma lei do tipo  $r \propto \left(\frac{T_o}{T}\right)^{\frac{1}{4}}$ . Portanto, para pequenos valores de  $g$ , podemos ver que a distribuição de condutâncias será determinado por um expoente dado por  $\alpha = \alpha_o/T^{0,25} + \alpha_1$ , que é o comportamento observado na Fig. 4.22.

Assim, se supomos  $r = r_o + r_1 T^{-0,25}$ , onde  $r_o$  e  $r_1$  são constantes com unidades apropriadas, teríamos:

$$\alpha = \frac{r_o + r_1 T^{-0,25}}{a} - 1 = \frac{r_1}{a} T^{-0,25} + \left(\frac{r_o}{a} - 1\right)$$

Naturalmente, a discussão feita aqui é incompleta. Ainda é necessário determinar a distribuição de condutâncias, uma vez que encontramos apenas seu comportamento para baixas temperaturas. Entretanto, fica evidente que o processo de condução elétrica tem um papel fundamental na determinação dos parâmetros percolativos, e que a distribuição de condutâncias deve ter alguma dependência semelhante.

Na literatura, como já foi relatado<sup>16,43,44</sup>, vários trabalhos teóricos e experimentais tentam explicar a não-universalidade em sistemas onde o tunelamento entre as partículas condutoras do sistema, relacionando estas duas características. No presente trabalho, mostramos que o expoente  $\alpha$  que determina a não-universalidade apresenta uma dependência com a temperatura semelhante a *hopping* de alcance variável, que envolve tunelamento entre partículas, fazendo mais uma conexão entre não-universalidade e processo de tunelamento na condução elétrica.

## CAPÍTULO 5

### Conclusões

Neste trabalho, estudamos as propriedades de transporte elétrico e comportamento percolativo em negro de fumo. Usando um porta-amostra adequado, medimos a resistividade deste material entre  $T = 300$  K e  $T = 10$  K para amostras com diferentes densidades volumétricas. A partir dessas medidas, concluímos que há uma ligação evidente entre o mecanismo de condução e os parâmetros percolativos:

- Para todas as amostras observamos que o modelo de hopping de alcance variável de Mott<sup>27,28</sup> é válido a baixas temperaturas, em faixas que variam de amostra para amostra. Em mais altas temperaturas há uma transição para um outro regime que não foi possível identificar. À medida que a densidade diminui, o regime de Mott parece se estender a mais altas temperaturas. Entretanto, a mais baixas temperaturas, várias amostras parecem apresentar uma transição para o modelo de Efros-Shklovskii<sup>27,28</sup>. Isto não pôde ser verificado, já que seriam necessários dados experimentais a temperaturas ainda mais baixas.
- Fazendo, portanto, o ajuste da equação de Mott para temperaturas intermediárias, o parâmetro  $T_0$  apresenta uma clara dependência linear com a densidade volumétrica para altas densidades.
- Considerando que os parâmetros obtidos na análise do transporte elétrico são influenciados pelo caráter percolativo do sistema, então o inverso deve ser verdade. Para verificar isso, estudamos as curvas de resistividade  $\rho$  versus densidade volumétrica  $d$  dessas amostras, onde observamos o clássico comportamento percolativo, que é ajustado pela equação  $\rho = \rho_0 (d - d_c)^{-t}$  quando a densidade volumétrica tende para um valor de densidade crítica  $d_c$ . Entretanto, notamos que, para mais altas densidades, há um comportamento linear. Isso fora previsto pelo modelo de resistores aleatórios proposto por Kirkpatrick<sup>12</sup>, sendo um modelo de meio efetivo. Assim, podemos separar as curvas de resistividade versus densidade em duas regiões: a de mais altas densidades, onde a teoria de meio efetivo seria válida; e a de baixas densidades, onde a equação de percolação acima teria validade. Como não existe a certeza de que este comportamento prossegue em altas densidades, fizemos a análise também para toda a faixa de densidades.



- Fizemos as duas abordagens para diferentes temperaturas. E em ambas, a densidade crítica  $d_c$  se mostrou aproximadamente constante, e o expoente  $t$  mostrou-se não-universal, o que já fora previsto e observado na literatura. As abordagens diferem apenas por uma pequena variação do valor do expoente  $t$  e um erro experimental maior ao analisarmos os resultados apenas a baixas densidades, devido a grande dispersão dos pontos nessa região. Esta dispersão é característica dos sistemas percolativos, próximo à transição, e já foi prevista por Straley<sup>24</sup> e observada anteriormente em outros experimentos. Também, nas duas análises, o expoente  $t$  apresenta uma dependência com a temperatura, o que ainda não foi explicado teoricamente.
- O expoente  $t$  apresenta uma dependência com  $T^{-0,25}$ . A não-universalidade foi prevista por Kogut e Straley<sup>13</sup>, supondo que sistemas que apresentarem uma alta probabilidade de conter conexões com baixa condutância, o expoente  $t$  deveria ser diferente de dois. Se a função de distribuição  $h(g)$  de condutâncias  $g$  diverge segundo  $h(g) \propto g^{-\alpha}$ , onde  $\alpha$  é uma constante tal que  $0 < \alpha \leq 1$ , então temos  $t = 2 + \frac{\alpha}{1 - \alpha}$ . Observamos que o gráfico de  $\alpha$ , assim como o expoente  $t$ , apresenta um comportamento linear com  $T^{-0,25}$ , ou seja, semelhante ao regime de *hopping* no modelo de Mott. Balberg mostrou que, para baixas condutâncias, o processo de tunelamento pode levar a  $\alpha = \frac{r}{a} - 1$ , onde  $r$  é a distância característica de tunelamento e  $a$  é a distância média entre os grãos. Como no modelo de Mott,  $r \propto T^{-1/4}$ , isto explica o comportamento do parâmetro  $\alpha$ . Este comportamento, portanto, é uma evidência de que processos de tunelamento realmente levam a não-universalidade e que este pode explicar a variação com a temperatura deste expoente.
- Como, qualitativamente, o comportamento dos parâmetros percolativos é semelhante em ambas as abordagens (ajuste para toda a curva ou a baixas densidades), não é possível determinar qual é a mais adequada. Concluimos, porém, que como nessas duas análises o expoente varia linearmente com  $T^{-1/4}$ , é razoável supor que o mecanismo da lei de Mott (*hopping* de alcance variável) esteja envolvido nos processos de condução e que influa nos parâmetros da lei tipo percolação.

- Como há possibilidade de interpretação da curva da resistividade versus densidade considerando um ou dois regimes, um dos objetivos futuros é determinar e estudar a região crítica em sistemas percolativos para definir qual abordagem é correta. Como experimentalmente isto ainda não é completamente entendido na literatura e neste presente trabalho, procuraremos por um critério que determine corretamente essa região.

## Referências Bibliográficas:

1. R. Landauer. *J. Appl. Phys.* **23**, 779 (1952)
2. R. Landauer. In: Garland J C, Tanner D B, editors. *AIP Conf. Proc.* N° 40, New York: American Institute of Physics, pg. 2 (1978)
3. N. W. Aschcroft, N. D. Mermin. *Solid State Physics*: Ithaca, USA, Thonsom Learnig (1976)
4. J. D. Jackson. *Classical Electrodynamics*, 3<sup>rd</sup> Ed.:California, USA, Jonh Wiley & Sons, Inc (1998)
5. D. S. McLachlan. *J. Phys. C: Solid State Phys.*,**18** 1891 (1985)
6. D. S. McLachlan. *J. Phys. C: Solid State Phys.*,**19** 1339 (1986)
7. D. S. McLachlan. *Solid State Commun.*, **60** [10] 821 (1986); D. S. McLachlan. *J. Phys. C: Solid State Phys.*,**20** 865 (1987)
8. D. S. McLachlan, M. Blaszkiewicz, R. E. Newnhan. *J. Am.Ceram. Soc.*, **73** [8] 2187 (1990)
9. D. Stauffer, A Aharony. *Introduction to Percolation Theory*: London, United Kingdom, Taylor & Fancis (1992)
10. B. J. Last, D. J. Thouless. *Phys. Rev. Lett.* **27** [25] 1719 (1971)
11. S. Kirkpatrick. *Phys. Rev. Lett.* **27** [25] 1722 (1971)
12. S. Kirkpatrick. *Rev. Mod. Phys.* **45** [4] 574 (1973)
13. P. M. Kogut, J. P. Straley. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **12** 2151 (1978)
14. B. I. Halperin, S. Feng, P. N. Sen. *Phys. Rev. Lett.* **54** [22] 2391 (1985)
15. S. Feng, B. I. Halperin, P. N. Sen. *Phys. Rev. B* **35** [1] 197 (1987)
16. I. Balberg. *Phys. Rev. Lett.* **59** [12] 1305 (1987)
17. I. Balberg. *Phys. Rev. B* **57** [21] 13351 (1998)
18. J. P. Straley. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **15** 2333 (1982)
19. J. P. Straley. *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **15** 2343 (1982)
20. B. P. Watson, P. L. Leath. *Phys. Rev. B* **9** [11] 4893 (1974)
21. P. G. de Gennes. *J. Physique Lett.* **38** L-355 (1977)
22. M. E. Levinshtein. *J. Phys. C.* **10** 1895 (1977)
23. J. P. Straley. *Phys. Rev. B* **15** [12] 5733 (1977)
24. J. P. Straley. In: Garland J C, Tanner D B, editors. *AIP Conf. Proc.* N° 40. New York: American Istitute of Physics, pg. 118 (1978)

25. M. A. Dubson, J. C. Garland. *Phys. Rev. B* **32** [11] 7621 (1985)
26. K. H. Han, J. O. Lee, Sung-Ik Lee. *Phys. Rev. B* **44** [13] 6791 (1991)
27. N. F. Mott. *Conduction in Non-Crystalline Materials*, 2<sup>nd</sup> Ed: Cambridge, United Kingdom; Oxford University Press (1993)
28. B. I. Shklovskii, A. L. Efros. *Electronic Properties of Doped Semiconductors*: New York, United States; Springer-Verlag ( Springer series in solid-state sciences: 45) (1984)
29. Ping Sheng, B. Abeles, Y. Arie. *Phys. Rev. Lett.* **31** [1] 44 (1973)
30. Ping Sheng, J. Klafter. *Phys. Rev. B* **27** [4] 2583 (1983)
31. A. Aharony, Y. Zhang, M. P. Sarachik. *Phys. Rev. Lett.* **68** [26] 3900 (1992)
32. Ping Sheng, E. K. Sichel, J. I. Gittleman. *Phys. Rev. Lett.* **40** [18] 1197 (1978); E.K. Sichel, J. I. Gittleman, Ping Sheng. *Phys. Rev. B* **18** [10] 5712 (1978)
33. *Carbon Black: Science and Technology*, 2<sup>nd</sup> Ed. revised and expanded, edited by Jean-Baptiste Donnet, Rood Chand Bansal and Meng-Jiao Wang: New York, USA; Marcel Dekker, Inc (1993)
34. *Carbon Black for Plastics Applications*, Cabot Corp, CD - Catálogo de Produtos (2006); site: [www.cabot-corp.com](http://www.cabot-corp.com)
35. L. G. N. Coelho. *Modelo de Percolação e Condutividade Elétrica em Compósitos de Poliuretana-Negro de Fumo*. Dissertação de Mestrado: Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte (2004).
36. Veja, por exemplo, L. Lamagnère, F. Carmona, D. Sornette. *Phys. Rev. Lett.* **77** [13] 2738 (1996)
37. N. Probst, E. Grivei. *Carbon* **40** 201 (2002); J. Sanches-González, A. Macías-García, M. F. Alexandre-Franco, V. Gómez-Serrano. *Carbon* **43** 741 (2005)
38. F. Ehrburger-Dolle, J. Lahaye, S. Misono. *Carbon* **32** 1363 (1994)
39. N. Deprez, D. S. McLachlan. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **21** 101 (1988)
40. A. Celzard, J. F. Marêché, F. Payot. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33** 1556 (2000)
41. A. Celzard, J. F. Marêché, F. Payot, G. Furdin. *Carbon* **40** 2801 (2002)
42. M. B. Heaney. *Phys. Rev. B* **52** [17] 12477 (1995)
43. Z. Rubin, S. A. Sunshine, M. B. Heaney, I. Bloom, I. Balberg. *Phys. Rev. B* **59** [19] 12196 (1999)
44. C. Grimaldi, I. Balberg. *Phys. Rev.Lett.* **96** 066602 (2006)