

16º Congresso de Inovação, Ciência e Tecnologia do IFSP - 2025

Tempos de relaxação e a condutividade elétrica: uma abordagem matemática.

MARIA CLARA S. BOAVENTURA ¹, SAULO PORTES DOS REIS ²

¹ Graduando em Engenharia Civil, Bolsista PIBIFSP, IFSP, Câmpus Votuporanga, m.boaventura@aluno.ifsp.edu.br.

² Doutorado em Ciência dos Materiais, UNESP, Faculdade de engenharia de Ilha Solteira, spdreis@ifsp.edu.br.

Área de conhecimento: 3.01.00.00-3 Engenharia Civil

Área de conhecimento (Tabela CNPq): 1.05.07.15-9 Materiais Dielétricos e Propriedades Dielétricas

RESUMO: Este trabalho apresenta uma discussão teórica e matemática da técnica de análise de propriedades elétricas denominada espectroscopia de impedância. De início apresenta-se a definição formal de impedância e então sua aplicação a sistemas e circuitos equivalentes. Uma proposta de equação que aborde a distribuição dos tempos de relaxação é apresentada, de modo a corroborar com a já estabelecida fórmula de Jonscher. Por fim, uma aplicação a um conjunto de dados experimentais é dada de modo a corroborar nosso estudo.

PALAVRAS-CHAVE: impedância; relaxação; admitância; permissividade .

Relaxation times and electrical conductivity: a mathematical approach.

ABSTRACT: This paper presents a theoretical and mathematical discussion of the properties of the electrical properties analysis technique called impedance spectroscopy. The formal definition of impedance is presented first, followed by its application to equivalent systems and circuits. A proposed equation that addresses the distribution of relaxation times is presented, corroborating the already established Jonscher formula. Finally, an application to a set of experimental data is presented to corroborate our study.

KEYWORDS: impedance; relaxation; admittance; permittivity

INTRODUÇÃO

Caracterizações elétricas têm sido usadas para entender melhor os mecanismos por trás da corrente de fuga em diversos filmes finos, os quais são produzidos por diferentes técnicas, e compreender efeitos da temperatura e do campo elétrico sobre essas propriedades.

A combinação de espectroscopia de impedância complexa e módulo elétrico tem se mostrado uma ferramenta poderosa para estudar as relaxações dielétricas em cerâmicas de filmes finos para inferir sobre a influência de diversos defeitos, dentre os quais destacamos a corrente de fuga [1] e os efeitos da substituição iônica nas propriedades elétricas [2].

Normalmente, a relaxação não-Debye em filmes finos [3] ou materiais policristalinos [4] é descrita em termos do modelo experimental de Cole-Cole [5], e generalizações subsequentes para revelar as contribuições do grão, contorno de grão e eletrodos. No entanto, um modelo mais realista pode ser usado alternativamente para descrever os efeitos da inhomogeneidade cerâmica em termos de distribuições de probabilidade [6], uma vez que o modelo Cole-Cole não é capaz de ajustar dados em frequências mais baixas. Neste caso, alguns efeitos, os quais não são distinguidos pelo modelo Cole-Cole no diagrama de Nyquist, e outras representações podem ser reveladas usando um tratamento estatístico [7].

Essas abordagens indicam a importância da caracterização elétrica como ferramenta investigativa para examinar a relaxação dielétrica e a condutividade ac de filmes finos. A espectroscopia de impedância é uma técnica amplamente utilizada na análise de propriedades elétricas de cerâmicas, ferroelétricos e condutores mistos [8].

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nessa seção iremos discutir os aspectos teóricos envolvidos na espectroscopia de impedância. A técnica consiste em colocar a amostra entre dois eletrodos, formando um capacitor, então aplica-se uma tensão elétrica variável $V(t)$ e mede-se a corrente elétrica obtida ($I(t)$) e seu atraso em relação a $V(t)$.

Para extrair parâmetros físicos relevantes, como a condutividade e permissividade elétrica da amostra, é essencial propor um circuito equivalente, formado por resistores e capacitores, que seja capaz de descrever os dados experimentais obtidos para a amostra em questão [9]. Para fazer isso, acreditamos que uma boa compreensão matemática do processo é necessária para uma análise dos dados de impedância.

Considerando $V(t)$ a tensão aplicada e $I(t)$ a corrente medida, a impedância complexa (Z^*) e admitância complexa (Y^*) são definidos por:

$$Z^* = \frac{F\{V(t)\}}{F\{I(t)\}} \quad e \quad Y^* = \frac{F\{I(t)\}}{F\{V(t)\}}, \quad (1)$$

no qual $F\{\}$ denota o operador transformada de Fourier. Partindo da equação (1) obtém-se que a impedância de um resistor com uma resistência R e um capacitor de capacitância C são dadas respectivamente por: $Z_R^* = R$ e $Z_C^* = \frac{1}{i\omega C}$, sendo a frequência angular do sinal aplicado e $i^2 = -1$.

A grande vantagem de definir impedância através de transformadas de Fourier está na linearidade do operador, a qual impõe que a associação de impedância tenha as mesmas regras que as associações de resistores.

Processos de difusão não localizada podem ser descritos por um circuito construído por uma associação em paralelo entre um resistor e um capacitor [10], de modo que a impedância e a admitância desses processos são dadas respectivamente por:

$$Z^* = \frac{R}{1 + i\omega RC} \quad e \quad Y^* = \frac{1}{R} + i\omega C, \quad (2)$$

sendo que o produto RC é denominado como tempo de relaxação representado por τ .

Considerando os parâmetros geométricos, tais como área e espessura, equações acima indicam que a condutividade elétrica e a permissividade são constantes, ou seja, não dependem de ω .

Contudo, a representação dada acima não é precisa quando os processos dinâmicos que atuam no sistema em questão, uma vez que o sistema apresenta vários tempos de relaxação.

Essa distribuição dos tempos de relaxação é indicativa da inhomogeneidade da amostra, e indicam que há uma dispersão tanto na condutividade quanto na permissividade. Neste caso devemos considerar uma distribuição de tempos de relaxação [10].

É comumente reconhecido que a resposta de impedância de um determinado material pode ser simulada por mais de um circuito elétrico equivalente. Dessa forma, de modo a descrever suas diferentes contribuições, normalmente atribuídas aos grãos e contorno de grão, os pesquisadores tendem a usar o circuito mais apropriado para explicar seus resultados em um cenário realista sem inconsistências [11]. Para representar diferentes processos de condutividade em um determinado material, pode-se utilizar como circuito equivalente uma série de circuitos RC em série, ou seja, cada região será representada por um sistema composto por um resistor e um capacitor em paralelo.

Neste caso, cada componente do circuito possui um tempo de relaxação característico, $\tau_k = R_k C_k$. Assim, a impedância e a admitância equivalente desse sistema serão dadas por:

$$Z^* = \sum_{k=1}^n \frac{R_k}{1 + i\omega\tau_k} \quad e \quad Y^* = \left[\sum_{k=1}^n \frac{1}{\frac{1}{R_k} + i\omega C_k} \right]^{-1}, \quad (3)$$

Agora, ao se tratar de uma distribuição contínua de tempos de relaxação faz-se necessário a utilização do cálculo integral. Mais ainda, o caso contínuo requer uma função de densidade que represente a distribuição dos valores de resistência e capacitância. Neste caso, equação da impedância é dada por:

$$Z^* = \int_0^\infty \frac{G(\tau)}{1 + i\omega\tau} d\tau, \quad (4)$$

no qual $G(\tau)$ representa a resistência total ao longo de um intervalo de tempo de relaxação $d\tau$. A solução desta integral pode ser difícil de obter mesmo para funções simples [7]. Como a equação (4) representa um somatório de n circuitos RC , ou seja, envolve n tempos de relaxação distintos, busca-se uma expressão matemática mais concisa, de modo a representar toda essa distribuição dos tempos de relaxação.

Dessa forma, recorre-se a um artifício matemático denominado Constant Phase Element (CPE), o que seria uma generalização de um capacitor, capaz de contabilizar a distribuição nos tempos de relaxação. A impedância de um CPE é dada por:

$$Z_{CPE}^* = (i\omega A)^{-n} \text{ e } Y_{CPE}^* = (i\omega A)^n, \quad (5)$$

a qual representa os afastamentos da idealidade de cada componente, descrevendo a distribuição dos tempos de relaxação através dos parâmetros A e n , conforme proposto por Cole-Cole [5].

Uma vez que uma resposta ideal (do tipo Debye) nunca foi obtida, a resposta de impedância não pode ser tratada em termos de elementos RC paralelos simples. Assim, a inclusão do elemento CPE é abrangente para se adequar à dependência da frequência experimental da condutividade real. Sendo assim, o elemento CPE é um artifício matemático que descreve, com muita precisão, a chamada lei de Jonscher [13] relacionada a uma "universalidade das respostas dielétricas".

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{dc} + A\omega^n, \quad (6)$$

no qual σ_{dc} é a condutividade do sistema para frequência nula. Mais ainda, note que a condutividade cresce indefinidamente no limite de altas frequências.

Em resumo, o elemento CPE, quando considerado em paralelo com um circuito RC , pode ser usado para descrever a impedância de materiais policristalinos, substituindo a necessidade do cálculo das integrais dadas pela Equação (4). A manipulação da equação da admitância de um elemento CPE, nos conduz a:

$$Y_{CPE}^* = A^n \omega^n \cos\left(\frac{n\pi}{2}\right) + iA^n \omega^n \sin\left(\frac{n\pi}{2}\right). \quad (7)$$

Deve-se notar que a parte real da equação acima está na forma proposta por Jonscher [12]. Mais ainda, essa equação está de acordo com o que foi discutido no caso discreto, pois a condutividade elétrica converge em baixas frequências. Além disso, o termo A contido no CPE é responsável por contabilizar a dispersão tanto da resistência (condutividade) quanto da capacitância (permissividade) de uma amostra, confirmando assim que o CPE simplifica as expressões contendo os termos quadráticos da permissividade elétrica e condutividade elétrica.

Embora a utilização do CPE ajuste bem os dados experimentais, ele carece de uma explicação fenomenológica. Não existe um consenso na literatura sobre o significado físico do CPE, sendo propostas diversas explicações na tentativa de uma interpretação física para ele.

Não é o objetivo do presente trabalho a uma discussão fenomenológica do CPE, contudo, desenvolveremos, a partir das equações (4), uma expressão que nos permita explicar o resultado experimental mostrado pela equação (7).

DESENVOLVIMENTO MATEMÁTICO

O sistema que apresente uma impedância como a dada pela equação (3) irá apresentar n valores distintos para o tempo de relaxação. Ora, uma vez que $\tau_k = R_k C_k$, temos que o sistema apresentará n diversas regiões distintas, cada uma apresentando uma permissividade e uma condutividade característica. Em outras palavras, a distribuição dos tempos de relaxação indica uma distribuição nos valores das condutividades e permissividades.

Sabe-se que as equações da resistência e capacitância são dadas por:

$$R = \frac{1}{\sigma} \frac{\ell}{S} \text{ e } C = \varepsilon_0 \varepsilon \frac{S}{\ell}, \quad (8)$$

sendo S e ℓ parâmetros geométricos do sistema, σ a condutividade, ε a permissividade relativa do sistema e ε_0 a permissividade do vácuo. Com isso, podemos reescrever as equações da admitância:

$$Y^* = \left[\sum_{k=1}^n \frac{1}{\frac{1}{\frac{1}{\sigma_k} \frac{\ell}{S}} + i\omega \varepsilon_0 \varepsilon \frac{S}{\ell}} \right]^{-1} \Rightarrow \frac{\ell}{S} Y^* = \left[\sum_{k=1}^n \frac{1}{\sigma_k + i\omega \varepsilon_0 \varepsilon_k} \right]^{-1}. \quad (9)$$

No desenvolvimento da equação (10) iremos omitir as notações dos índices nos somatórios. Dessa forma, desenvolvendo-se a equação (9), temos

$$\frac{\ell}{S} Y^* = \frac{1}{\Sigma\left(\frac{1}{\sigma_k + i\omega \varepsilon_0 \varepsilon_k}\right)} = \frac{1}{\Sigma\left(\frac{\sigma_k}{\sigma_k^2 + \omega^2 \varepsilon_0^2 \varepsilon_k^2}\right) - i\omega \Sigma\left(\frac{\varepsilon_k}{\sigma_k^2 + \omega^2 \varepsilon_0^2 \varepsilon_k^2}\right)}. \quad (10)$$

Multiplicando-se pelo conjugado do denominador, temos:

$$\frac{\ell}{S} Y^* = \frac{\Sigma\left(\frac{\sigma_k}{\sigma_k^2 + \omega^2 \varepsilon_0^2 \varepsilon_k^2}\right) + i\omega \Sigma\left(\frac{\varepsilon_k}{\sigma_k^2 + \omega^2 \varepsilon_0^2 \varepsilon_k^2}\right)}{\left[\Sigma\left(\frac{\sigma_k}{\sigma_k^2 + \omega^2 \varepsilon_0^2 \varepsilon_k^2}\right)\right]^2 + \omega^2 \left[\Sigma\left(\frac{\varepsilon_k}{\sigma_k^2 + \omega^2 \varepsilon_0^2 \varepsilon_k^2}\right)\right]^2} \quad (11)$$

Passando o limite quando ω tende a zero, obtemos:

$$\frac{\ell}{S} Y^* = \frac{\Sigma\left(\frac{\sigma_k}{\sigma_k^2}\right)}{\left[\Sigma\left(\frac{\sigma_k}{\sigma_k^2}\right)\right]^2} = \frac{1}{\Sigma\left(\frac{1}{\sigma_k}\right)} \quad (12)$$

Com isso percebemos que a admitância é um número real puro. Mais ainda, podemos reescrever a equação acima em termos das resistências, bastando multiplicar ambos os lados por $\frac{S}{\ell}$. Desse modo:

$$Y^* = \frac{1}{\Sigma\left(\frac{S}{\ell \sigma_k}\right)} = \frac{1}{\Sigma R_k} \quad (13)$$

Assim, obtemos que a condutividade a baixas frequências converge para um valor fixo, o que corrobora com as equações (7) e (8).

A análise matemática do comportamento para frequências altas é mais laboriosa, contudo, podemos partir da equação (9). Iniciaremos multiplicando o numerador e o denominador por ω^2 .

$$\frac{\ell}{S} Y^* = \frac{\omega^2 \Sigma\left(\frac{\sigma_k}{\sigma_k^2 + \omega^2 \varepsilon_0^2 \varepsilon_k^2}\right) + \omega^2 i\omega \Sigma\left(\frac{\varepsilon_k}{\sigma_k^2 + \omega^2 \varepsilon_0^2 \varepsilon_k^2}\right)}{\omega^2 \left[\Sigma\left(\frac{\sigma_k}{\sigma_k^2 + \omega^2 \varepsilon_0^2 \varepsilon_k^2}\right)\right]^2 + \omega^2 \omega^2 \left[\Sigma\left(\frac{\varepsilon_k}{\sigma_k^2 + \omega^2 \varepsilon_0^2 \varepsilon_k^2}\right)\right]^2}, \quad (14)$$

prossequindo,

$$\frac{\ell}{S} Y^* = \frac{\omega^2 \Sigma\left(\frac{\sigma_k}{\sigma_k^2 + \omega^2 \varepsilon_0^2 \varepsilon_k^2}\right) + i\omega^3 \Sigma\left(\frac{\varepsilon_k}{\sigma_k^2 + \omega^2 \varepsilon_0^2 \varepsilon_k^2}\right)}{\left[\omega \Sigma\left(\frac{\sigma_k}{\sigma_k^2 + \omega^2 \varepsilon_0^2 \varepsilon_k^2}\right)\right]^2 + \left[\omega^2 \Sigma\left(\frac{\varepsilon_k}{\sigma_k^2 + \omega^2 \varepsilon_0^2 \varepsilon_k^2}\right)\right]^2} \quad (15)$$

Nesse caso temos dois limites distintos, o da parte real e o da parte imaginária. Realizando os dois limites, temos:

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \text{Re} \left(\frac{\ell}{S} Y^* \right) = \frac{\Sigma\left(\frac{\sigma_k}{\varepsilon_0^2 \varepsilon_k^2}\right)}{\left[\Sigma\left(\frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_k}\right)\right]^2} \quad e \quad \lim_{\omega \rightarrow \infty} \text{Im} \left(\frac{\ell}{S} Y^* \right) =$$

$+\infty$.

Note que a parte imaginária da admitância não se anula, indicando que em altas frequências fenômenos capacitivos deverão interferir. Mais ainda, os resultados indicam que a parte real da admitância (ou seja, a condutividade) não tende para o infinito, em contraste com a equação (6), e que o valor limite é influenciado pela permissividade.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os resultados apresentados pelas equações (16) indicam que a Equação de Jonsher (6) apresenta limitações, uma vez que a equação prevê a possibilidade de uma condutividade infinita. Para uma verificação experimental da validade dessas equações, os resultados foram comparados com dados experimentais obtidos para filmes finos de Ferrita de Bismuto ($BiFeO_3$).

Para a obtenção das medidas elétricas dos filmes finos, eletrodos circulares de ouro (0.3 mm de diâmetro) foram depositados sobre os filmes cristalizados formando uma matriz de 10×10 eletrodos. Esse depósito foi feito por meio da pulverização catódica (ou sputtering) de ouro, utilizando-se o equipamento Scancoat Boc Edwards, com corrente mantida em 20 mA, tensão de 30 kV e vácuo da ordem de 10 mtorr.

Cada eletrodo foi tratado como um capacitor real de placas planas e paralelas. Aplicou-se uma tensão alternada do tipo senoidal, com tensão de pico de 300mV, utilizando-se o equipamento analisador de impedâncias (impedancímetro) E4991A Agilent e foram coletados 17 pontos (frequências) no intervalo de frequências de 100Hz a 1 MHz, com medidas na faixa de temperaturas entre 300K e 420K. Realizou-se o controle da temperatura em sistema fechado, com vácuo da ordem de 5 mtorr, utilizando-se o equipamento Displex ARS CSW-202, com taxa de 0,3K/min. Entre todos os eletrodos produzidos, foram escolhidos aqueles representativos com base em testes de medidas da perda dielétrica e da capacitância, ambos em 100kHz na temperatura ambiente. O impedancímetro forneceu as medidas de

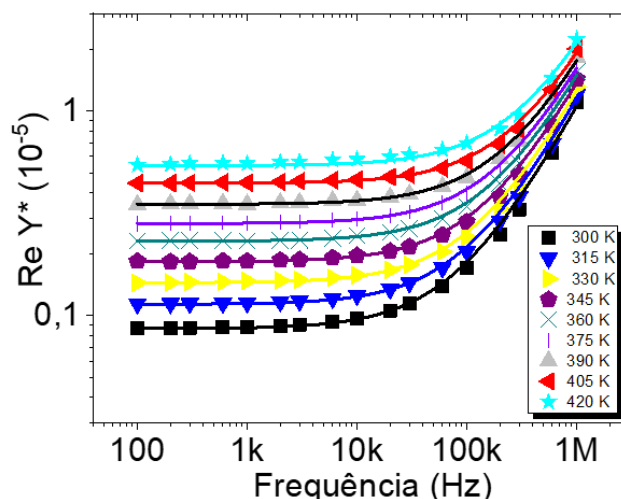
condutância (parte real da admitância) e susceptância (parte imaginária da admitância) para cada uma das 17 frequências na faixa estudada.

De posse dos dados, utilizou-se o *software* Microsoft Origin para plotar os gráficos. A equação teórica foi implementada no programa, no caso utilizamos a equação da admitância dada por (4), contabilizando 15 valores possíveis de resistência e capacitância. De posse dos dados experimentais e da equação teórica, fez-se o ajuste das curvas pela função *fitting* do *software*.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O gráfico da figura 1 mostra os dados experimentais bem como os ajustes teóricos.

Figura 1: Gráfico dos ajustes teóricos da parte real da admitância.



Fonte: Autoria própria.

As “linhas” cheias do gráfico da figura 1 ilustram os ajustes teóricos obtidos pelas equações desenvolvidas. Note que os ajustes se adequam aos dados experimentais de modo satisfatório, dado a simplicidade do modelo proposto.

Tais ajustes, entretanto, não nos permitem estimar o valor de convergência da parte real da admitância para altas frequências. Uma análise do gráfico pode nos induzir a acreditar que há uma divergência para altas frequências, fato que não faz sentido fenomenológico, uma vez que a parte real da admitância está relacionada diretamente com a condutividade.

Por outro lado, os ajustes corroboram com o fato de que há uma convergência nos valores da condutividade para baixas frequências. Esse fato é um indicativo de que, mesmo de modo simplificado, o modelo aqui proposto é capaz de descrever de maneira satisfatória fenômenos observados experimentalmente.

CONCLUSÃO

Espectroscopias de impedância complexa foram utilizadas para investigar as propriedades elétricas de filmes finos de BiFeO_3 . Considerando os objetivos estabelecidos para o presente trabalho pode-se concluir que todos foram atingidos com êxito.

Conforme o desenvolvimento sugere, um amplo estudo das técnicas e da conceituação teórica de espectroscopia de impedância foi realizado. Dessa forma, as análises aqui contidas são aprofundadas e com amplo respaldo da matemática envolvida no processo. As demonstrações das equações aqui apresentadas não são encontradas na literatura (pelo menos não facilmente), e as equações foram desenvolvidas nesse trabalho e não foi encontrada nenhuma abordagem parecida na literatura aqui apresentada.

O circuito equivalente proposto se ajustou perfeitamente aos dados experimentais. Destacamos que é comum encontrarmos na literatura propostas de circuitos equivalentes, similares aos aqui utilizados, entretanto, os ajustes teóricos apenas se aproximam dos experimentais. No presente trabalho, a qualidade dos ajustes é atestada tanto por parâmetros estatísticos quanto pela observação dos plot's, sejam em escala linear ou em escala logarítmica.

REFERÊNCIAS

- [1] LI, Y. *et al.* Oxygen-vacancy-related dielectric relaxation in BiFeO₃ films grown by pulsed laser deposition. **Journal of Physics D: Applied Physics**, IOP Publishing, v. 41, n. 21, p. 215403, 2008.
- [2] PRADHAN, D. K. *et al.* Studies on structural, dielectric, and transport properties of Ni_{0.65}Zn_{0.35}Fe₂O₄. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 115, n. 24, p. 243904, 2014.
- [3] SCHMIDT, R. *et al.* Impedance spectroscopy of epitaxial multiferroic thin films. **Physical Review B**, APS, v. 75, n. 24, p. 245111, 2007.
- [4] ORTEGA, N. *et al.* Impedance spectroscopy of multiferroic PbZr_xTi_{1-x}O₃/CoFe₂O₄ layered thin films. **Physical Review B**, APS, v. 77, n. 1, p. 014111, 2008.
- [5] COLE, R. H.; COLE, K. S. Dispersion and absorption in dielectrics. **Journal of Chemical Physics**, v. 9, p. 341, 1941.
- [6] VOLLMANN, M.; HAGENBECK, R.; WASER, R. Grain-boundary defect chemistry of acceptor-doped titanates: inversion layer and low-field conduction. **Journal of the American Ceramic Society**, Wiley Online Library, v. 80, n. 9, p. 2301–2314, 1997.
- [7] SONG, S.; PLACIDO, F. The influence of phase probability distributions on impedance spectroscopy. **Journal of Statistical Mechanics: Theory and Experiment**, IOP Publishing, v. 2004, n. 10, p. P10018, 2004.
- [8] SINCLAIR, D. C.; WEST, A. R. Impedance and modulus spectroscopy of semiconducting BaTiO₃ showing positive temperature coefficient of resistance. **Journal of Applied Physics**, American Institute of Physics, v. 66, n. 8, p. 3850–3856, 1989.
- [9] ABRAM, E.; SINCLAIR, D.; WEST, A. A strategy for analysis and modelling of impedance spectroscopy data of electroceramics: doped lanthanum gallate. **Journal of Electroceramics**, Springer, v. 10, n. 3, p. 165–177, 2003.
- [10] CAO, W.; GERHARDT, R. Calculation of various relaxation times and conductivity for a single dielectric relaxation process. **Solid State Ionics**, Elsevier, v. 42, n. 3–4, p. 213–221, 1990.
- [11] REIS, S. P. dos; MINUSSI, F. B.; ARAÚJO, E. B. Thermally activated processes and bias field effects on the electrical properties of BiFeO₃ thin films. **Nanomaterials Science & Engineering**, v. 2, n. 1, p. 25–34, 2020.
- [12] JONSCHER, A. K. Dielectric relaxation in solids. **Journal of Physics D: Applied Physics**, IOP Publishing, v. 32, n. 14, p. R57, 1999.