



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

11/2/93  
2eg.

**EFFECTO DE LA ESTRUCTURA EN LA  
CONDUCCION EN POLIMEROS IONICOS**

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
**F I S I C O**  
P R E S E N T A :  
FERNANDO BLAS FRANCO

MEXICO, D. F.

VERANO DEL 93

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## INDICE

### RESUMEN

INTRODUCCIÓN	1
--------------	---

CAPITULO I GENERALIDADES	4
--------------------------	---

1.1 Motivación y antecedentes.	5
1.2 Curvas de dispersión para el formalismo de la impedancia Z.	7
1.3 Circuitos equivalentes.	11
1.4 Técnica de espectroscopia de corriente alterna	13
1.5. Analizador de impedancias complejas	15
1.6 Conductividad térmica activada.	16
1.7 Conductividad iónica	18
1.8 Características de la conducción en sólidos desordenados	20

CAPITULO II PARTE EXPERIMENTAL	22
--------------------------------	----

2.1 Preparación de las muestras	24
2.2 Colocación de los electrodos a las muestras.	27
2.3 Descripción de la celda de medición y demás instrumentos necesarios para las mediciones.	28
2.4 Mediciones dieléctricas.	32

CAPITULO III RESULTADOS Y DISCUSION	33
-------------------------------------	----

3.1 Gráficas obtenidas en el plano de impedancias complejas.	35
3.2 La conductividad en función de la temperatura.	39
3.3 Relación entre la conductividad y la presión de compactación.	42
3.4 Interpretación de nuestros datos experimentales en base al modelo de Dyre.	45

CAPITULO IV CONCLUSIONES	63
--------------------------	----

4.1 Conclusiones generales	64
----------------------------	----

REFERENCIAS	65
-------------	----

## RESUMEN

En este trabajo se presentan mediciones de la relajación dieléctrica, la relación entre la presión de compactación con la conductividad iónica y demostramos que nuestros datos experimentales de un poli ( N-óxido ) derivado del ácido metacrílico y neutralizado con hidróxido de sodio, se apegaron al modelo de Dyre, el cual describe un modelo de conducción en sólidos desordenados.

Las mediciones fueron realizadas por la técnica de Espectroscopia de Corriente Alterna, y el análisis fue hecho através de las curvas de Impedancia compleja. La dependencia de la conductividad con la temperatura siguió un comportamiento tipo Arrhenius. Los estudios de relajamiento dieléctrico incluye el análisis de la parte real e imaginaria de la impedancia como función de la frecuencia en el intervalo de 5 Hz a 13 MHz; los resultados muestran un comportamiento tipo cuasi-Debye en el intervalo de temperaturas de  $-5^{\circ}\text{C}$  a  $100^{\circ}\text{C}$ . En cuanto a la presión de compactación contra la conductividad, los resultados muestran que el polímero fue un conductor iónico, con una dependencia substancial de la conductividad con respecto a la presión. Se propone la existencia de una distancia crítica entre sitios preferenciales en la conducción.

## INTRODUCCION

La idea de que un polímero sea un conductor de electricidad, podría parecer absurdo a la mayoría de la gente, al menos a la gente de hace 30 años, ya que los polímeros son generalmente bien caracterizados por ser aislantes. Sin embargo, en la actualidad, los nuevos materiales combinan las propiedades eléctricas de los metales con las ventajas de los polímeros.

Para que un polímero sea un conductor de electricidad, requiere de un cierto tratamiento que consiste en implantar pequeñas cantidades de ciertos compuestos químicos. A este proceso se le conoce usualmente con el nombre de "doping".

Actualmente las condiciones energéticas y económicas a nivel mundial requieren de mejores materiales conductores específicos que puedan sustituir a los actuales en aplicaciones especiales, por lo cual, en este trabajo damos unos pasos más en este intento al proponernos los siguientes objetivos:

- 1.- Estudiar la relación que existe entre la presión de compactación de un polímero y su conductividad, tratando de descubrir que tipo de conducción muestra el polímero .
- 2.- Hacer un análisis de la relajación dieléctrica del mismo, en el plano de impedancias complejas.
- 3.- Encontrar la influencia y el comportamiento de la temperatura a lo largo del experimento.
- 3.- Al final hacer una comparación de nuestros datos experimentales con el modelo de Dyre<sup>[1]</sup>, con la finalidad de encontrar alguna relación entre teoría y experimento.

Para lograr este objetivo se ha dividido el presente trabajo en cuatro capítulos, donde cada uno de ellos consiste en lo siguiente:

En el Capítulo I se presenta de una forma sencilla y breve las bases y fundamentos que sustentarán ó refutarán los resultados del capítulo III, haciendo énfasis en lo referente a los modelos de saltos que describen la conducción en sólidos desordenados.

En el Capítulo II se describe de una forma detallada toda la parte experimental, desde el material empleado, la preparación de las muestras (polímero) para su medición, hasta la realización de las mediciones dielécticas, pasando por la descripción de la celda de medición, condiciones de medición, la técnica de análisis e instrumentación.

El capítulo III está dividido en cuatro partes, en cada uno de ellos se hace un análisis de nuestros datos obtenidos experimentalmente, por medio de los cuales mostramos el comportamiento y la regularidad del polímero bajo determinadas condiciones de compactación y temperatura.

Este análisis se hace de una forma descriptiva, proponiendo al final de cada subtema una explicación a priori del comportamiento mostrado por la muestra bajo estudio.

Al final del capítulo III se da una correlación entre nuestros datos obtenidos experimentalmente y el modelo de barrera de energía libre al azar propuesto por J. Dyre.<sup>(1)</sup>

En el capítulo IV se presentan las conclusiones del trabajo.

Debemos hacer notar que en este trabajo sólo hacemos el análisis en en plano de impedancias complejas " $Z(\omega) = Z'(\omega) - iZ''(\omega)$ ". En este caso no hacemos análisis de la permitividad dieléctrica, módulo eléctrico ni de admitancias. Más aún, en la discusión del modelo de Dyre seguimos su tendencia en cuanto a la nomenclatura de los semiconductores, empleando a la conductividad como la forma de presentar nuestros datos experimentales. " $[\sigma(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega)]$ ".

# CAPITULO I

## GENERALIDADES

## GENERALIDADES

El objetivo de este capítulo es plantear las ideas que nos llevaron a realizar este trabajo y exponer de una forma muy breve los conocimientos básicos necesarios para el desarrollo del mismo.

Este capítulo está dividido en las siguientes partes:

- 1.1. - Motivación y antecedentes.
- 1.2. - Curvas de dispersión para el formalismo de la impedancia  $Z$ .
- 1.3. - Circuitos equivalentes.
- 1.4. - Técnica de Espectroscopia de Corriente Alterna
- 1.5. - Analizador de impedancias complejas
- 1.6. - Conductividad térmica activada.
- 1.7. - Conductividad iónica.
- 1.8. - Características de la conducción en sólidos desordenados.



## 1.1. - MOTIVACIÓN Y ANTECEDENTES.

Teniendo en mente la idea de que un polímero sea un mejor conductor, nos hemos preguntado que pasaría si a un polímero iónico lo comprimimos a diferentes presiones; esperaríamos que hubiera una dependencia en la conductividad con respecto a la presión de compactación de la muestra. Esta idea nos condujo a la realización de este trabajo.

El efecto de la presión en el comportamiento de la relajación dieléctrica de polímeros ha sido estudiado recientemente sobre varios sistemas, tales como Fluoruro de polivinilideno ( PVDF ) y cristales líquidos. Algunos otros polímeros presentan una dependencia de la conductividad eléctrica con respecto a la presión. [2,3]

Por ejemplo, las mediciones dieléctricas realizadas con el PVDF a diferentes presiones, muestran una gran dependencia de la presión y de la temperatura, la cual es atribuida a la compactación de las cadenas, que reduce el volumen libre e incrementan la interacción entre las más cercanas, impidiendo de este modo el movimiento y la orientación de éstas. [2]

En la preparación de las muestras de los polímeros para estudios de la conductividad, el polímero es normalmente obtenido en forma de polvo, que al ser presionado se obtienen en forma de pastillas. Este procedimiento modifica la microestructura de la muestra, cambiando las propiedades de la conductividad. [3]

Con base en la literatura, se ha encontrado que un gran número de publicaciones interesadas en el campo, tanto del tipo teórico como experimental, están orientados hacia el esclarecimiento de los mecanismos de conducción, donde éstos hacen énfasis en los mecanismos de transporte en corriente alterna ( AC ) para sólidos desordenados.

Una de las características más importantes de la conducción eléctrica en corriente alterna (AC) para los sólidos desordenados, es que tienen una gran dispersión de la conductividad. A bajas frecuencias se observa una conductividad constante, mientras que a altas frecuencias la conductividad es altamente dependiente de la frecuencia.

Este comportamiento es observado en una gran variedad de sólidos desordenados no metálicos y ha sido estudiado ampliamente durante los últimos 30 años. La clase de sólidos desordenados investigados incluye semiconductores amorfos, conductores iónicos, polímeros que conducen por electrones y iones, semiconductores orgánicos, etc..

Todos los sólidos desordenados muestran un comportamiento similar de dependencia con respecto a la temperatura y la frecuencia en AC.

En cuanto a la temperatura, se observa una alta dependencia entre ésta y la conductividad. En corriente directa (DC), la dependencia sigue la ecuación de Arrhenius<sup>[4]</sup>, mientras que la conductividad AC tiene una dependencia mucho menor sobre la temperatura y resulta casi independiente de ésta cuando la temperatura tiende a  $\infty$ .<sup>[1]</sup>

Este comportamiento uniforme de  $\sigma = \sigma(\omega, T)$  para diferentes sólidos ha sido observado desde hace varios años, pero aún no ha sido totalmente comprendido. El hecho de que la conducción iónica y electrónica en los sólidos muestre un comportamiento similar es completamente sorprendente. Por lo tanto, es importante la comprensión adecuada de la conducción en AC para llegar a una predicción correcta del mecanismo de transporte en DC. Esto es debido a que la conducción en AC y DC son llevados a cabo por los mismos mecanismos.<sup>[1]</sup>

## 1.2.- CURVAS DE DISPERSIÓN PARA EL FORMALISMO DE LA IMPEDANCIA Z

Una de las técnicas más frecuentemente usadas, en la última década, para caracterizar el comportamiento iónico de los electrolitos sólidos es el conocido método AC.<sup>(5)</sup> El método AC es el estudio de las propiedades iónicas de una gran variedad de materiales a través de su respuesta a un campo eléctrico senoidal de frecuencia variable  $E=E_0 \sin(\omega t)$ .

Por otro lado, una combinación de elementos RC en paralelo, sujetos a un campo eléctrico alterno, producirá una curva de dispersión semicircular en el plano de impedancias complejas. En la figura 1.1 cada punto de la curva representa la impedancia instantánea a una frecuencia particular. Matemáticamente es fácil visualizar esto. Para el circuito RC en paralelo tenemos que:

$$Z^* = R \left[ \frac{1}{1+(\omega RC)^2} \right] - jR \left[ \frac{\omega RC}{1+(\omega RC)^2} \right] \quad (1)$$

donde

$$j = \sqrt{-1}, \quad Z' = \frac{R}{1+(\omega RC)^2} \quad \text{y} \quad Z'' = R \frac{\omega RC}{1+(\omega RC)^2}$$

y además para un circuito RC, R es la resistencia, C la capacitancia y  $\omega$  la frecuencia angular del sistema respectivamente.

En la parte real ( $Z'$ ) e imaginaria ( $Z''$ ) de la Eq.(1) existe el término ( $\omega C$ ), el cual se puede sustituir en  $Z''$  obteniendo

$$Z'' = R \left( \frac{R}{Z'} - 1 \right)^{1/2} \quad (2)$$

ahora, elevando al cuadrado ambos términos de la Eq.(2) y completando el cuadrado del binomio, resulta que

$$(Z'')^2 + (Z' - R/2)^2 = (R/2)^2 \quad (3)$$

La ecuación (3) define un semicírculo en el plano  $Z^{\circ}$  (plano de impedancias complejas), con centro en  $R/2$ , sobre el eje  $Z'$  (eje real del plano de impedancias complejas).

Es común definir  $RC = 1/\omega_{\max} = \tau$  como la constante de tiempo de Maxwell para el circuito;  $\tau$  mide la rapidez de descarga exponencial del capacitor  $C$  a través de la resistencia  $R$  y describe básicamente un tiempo de relajación del sistema  $RC$ .

Para el caso del arreglo electrodo/electrolito sólido/electrodo, la impedancia total vendrá dada por:

$$Z^{\circ}_{\text{total}} = Z^{\circ}_{\text{granos}} + Z^{\circ}_{\text{fronteras de grano}} + Z^{\circ}_{\text{electrodos}}$$

que de una forma matemática queda representada por

$$Z^{\circ} = \left[ \frac{1}{R_g} + j\omega C_g \right]^{-1} + \left[ \frac{1}{R_{fg}} + j\omega C_{fg} \right]^{-1} + \left[ \frac{1}{R_{el}} + j\omega C_{el} \right]^{-1} \quad (4)$$

donde ahora  $R_g$  es la resistencia de grano,  $R_{fg}$  es la resistencia de frontera de grano,  $R_{el}$  es la resistencia del electrodo. El significado de  $C_g, C_{fg}$  y  $C_{el}$  es el valor de la capacitancia de grano, de frontera de grano y del electrodo respectivamente.

En el tercer término se toma en cuenta los dos electrodos del sistema. Poniendo esta expresión en la forma

$$Z^* = \left[ \frac{R_g}{1+(\omega R_g C_g)^2} + \frac{R_{fg}}{1+(\omega R_{fg} C_{fg})^2} + \frac{R_{el}}{1+(\omega R_{el} C_{el})^2} \right] - j \left[ \frac{\omega C_g R_g^2}{1+(\omega R_g C_g)^2} + \frac{\omega R_{fg}^2}{1+(\omega R_{fg} C_{fg})^2} + \frac{\omega R_{el}^2 C_{el}}{1+(\omega R_{el} C_{el})^2} \right] \quad (5)$$

se observa que la ecuación define una superposición de tres semicircunferencias, cuyos radios dependerían básicamente de los valores de las resistencias involucradas. Sin embargo, debido a que los puntos de las gráficas quedarán como función de la frecuencia, los valores de las capacitancias podrían volverse significativos dependiendo de los valores de la frecuencia. Este hecho puede ayudar a identificar los elementos predominantes en una malla RC a diferentes frecuencias. Por ejemplo, a bajas frecuencias la impedancia de un capacitor es muy elevada y el elemento resistivo será despreciable.

Por otra parte si los electrodos son idealmente polarizables, el término  $1/R_{el}$  tenderá a cero y los electrodos quedarán descritos por  $-j/\omega C_{el}$ .

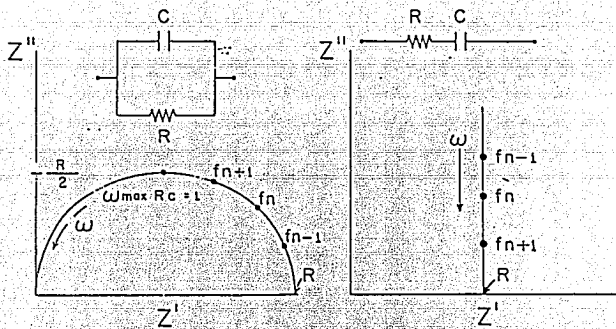


Figura 1.1 Curvas de dispersión para el formalismo  $Z'$ , para el caso de RC en serie y paralelo.

### 1.3.- CIRCUITOS EQUIVALENTES.

En la discusión anterior se han considerado únicamente combinaciones en serie de mallas RC en paralelo, (modelo de Voigt) Es posible, sin embargo, utilizar combinaciones en paralelo de las mallas RC en paralelo<sup>[5]</sup> (modelo de Maxwell) Figura 1.2. Estos dos modelos serán matemáticamente equivalentes con una selección apropiada de valores de R y C. Representarán los mismos valores de impedancia, a las frecuencias correspondientes, en todo el plano  $Z^*$ .

A este respecto la dificultad reside en que cuanto mayor sea el número de mallas RC en paralelo, más difícil será la transformación de un modelo en otro.

Vale la pena señalar que los dos modelos no siempre muestran el mismo poder de interpretación respecto a un mismo proceso físico. Así, la selección de uno u otro dependerá, en general, de la naturaleza particular del sistema bajo investigación. No obstante, puede decirse que al usar el modelo de Maxwell es preferible manejar el plano de admitancias complejas  $Y^*$ ; en tanto que podría obtenerse más información en el plano de impedancias al usar el modelo de Voigt. Este último es un modelo muy utilizado en el estudio de electrolitos sólidos.

También conviene hacer notar que el análisis de resultados puede complementarse utilizando la permitividad compleja  $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$  y/o el módulo complejo  $M^* = \epsilon^{-1} = M' + jM''$ . Estos están relacionados con  $Z^*$  y  $Y^*$  por  $M^* = j\omega C_0 Z^*$  y  $\epsilon^* = -jY^*/\omega C_0$ , con  $C_0$  representando la capacitancia en el vacío y  $\omega$  la frecuencia angular.

Estos cuatro formalismos  $Z^*$ ,  $M^*$ ,  $Y^*$  y  $\epsilon^*$  pueden considerarse como la base analítica de la información obtenible a través de mediciones AC<sup>[5]</sup>. La representación gráfica de  $\epsilon^*$  y  $M^*$  es semejante a la de  $Z^*$  y  $Y^*$ . La obtención de los parámetros de los circuitos eléctricos equivalentes podrán hacerse con cualquiera de estos formalismos<sup>[6]</sup>.

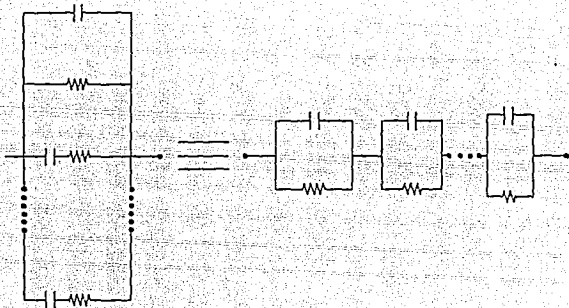


Figura 1.2 Esta figura muestra la equivalencia entre los modelos Voigt, a la izquierda, y de Maxwell, a la derecha.



#### 1.4.- TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA DE CORRIENTE ALTERNA

Una de las características más importantes de esta técnica, como instrumento, para investigar propiedades eléctricas y electroquímicas de sistemas sólidos, y aún líquidos, es la conexión directa que frecuentemente existe entre el comportamiento de un sistema real, y el comportamiento de un modelo idealizado de circuitos eléctricos con componentes básicos discretos.

El principio básico de la técnica de espectroscopia de impedancias, descansa en el análisis de la respuesta eléctrica del sistema, frente a un estímulo eléctrico dependiente del tiempo. El intervalo de frecuencias que llega a usarse en estos estudios, puede ser muy amplio (  $10^{-3}$ Hz -  $10^{12}$ Hz ) dependiendo del interés particular.

El estudio de las propiedades dieléctricas de una gran variedad de materiales a través de su respuesta a un campo eléctrico sinusoidal de frecuencia variable  $V=V_0 \text{ Sen}(\omega t)$ , donde  $\omega$  es la frecuencia angular y  $t$  el tiempo, representa lo que actualmente se conoce como método de análisis por espectroscopia de impedancias<sup>(7)</sup>.

En general, se sabe que el comportamiento eléctrico de un material cerámico de una sola fase cristalina puede describirse matemáticamente por una función compleja, tal como la impedancia  $Z$  ó la admitancia  $Y$ . Esto significa que el proceso físico que tendrá lugar en un sistema " electrodo/material/electrodo ", al aplicarle un campo eléctrico, puede representarse por un circuito eléctrico análogo o equivalente. Dicho de otra manera, si  $Z'$  y  $Z''$  son las partes compleja y real de la impedancia, la observación de la respuesta eléctrica de un material cerámico de una sola fase exhibe, en un plano  $Z''$  Vs  $Z'$ , las mismas características que un circuito formado por elementos resistivos y capacitivos combinados en diversas formas. Esta circunstancia sugirió la posibilidad de analizar aspectos fenomenológicos del proceso de conducción en materiales sólidos empleando circuitos equivalentes.

Este esquema puede ser extendido a sistemas policristalinos, como se verá enseguida.

Una vez que el electrolito sólido ha sido conformado como paralelepípedo ó como pastilla, entonces es necesario colocarle, en caras planas opuestas, algún material que funcione como electrodo, que puede ser plata, oro, platino, etc., dependiendo de las características propias de cada material. La configuración final sería

" electrodo/material/electrodo "

En el esquema de circuitos equivalentes, un sólido policristalino puede modelarse pensando en que una resistencia (R) representa una trayectoria de conducción, bien a través de los granos o a través de las fronteras de grano. Así, una resistencia (R) en particular podría explicar la conductividad del cristal o bien alguna transición química y/o cristalográfica.

## 1.5.-ANALIZADOR DE IMPEDANCIAS COMPLEJAS.

El analizador de impedancias complejas basa su funcionamiento en el puente de Wheatstone para mediciones de corriente alterna.

Este cuenta con un software desarrollado en el Departamento de Materiales Metálicos y Cerámicos del Instituto de Investigaciones en Materiales IIM-UNAM por el Fis. Esteban Amano Toyomoto, instalado en una HP-85, con el cual se pueden hacer gran variedad de mediciones dieléctricas y magnéticas. Para ser breves haremos una descripción del puente universal de impedancias que realiza las mismas funciones.

En el puente universal de impedancias, varias de las configuraciones del puente Wheatstone se combinan en un solo instrumento capaz de medir resistencias en DC y AC, inductancias y sus factores de calidad (Q).

El puente universal consiste de cuatro circuitos básicos de puente, junto con los interruptores convenientes, detectores de AC y DC, generadores de AC y DC y patrones de impedancia<sup>[6]</sup>. El circuito del puente de Wheatstone se usa para la medición de resistencias tanto en DC como en AC. La capacitancia se mide en términos de un condensador estándar y resistencias de precisión en las cuatro ramas con medios para determinar las pérdidas en el condensador desconocido. La configuración de Maxwell se usa para la medición de inductancias de bajo Q, donde Q es el factor de calidad de una bobina, y el puente de Hay para la medición de inductancias con una Q por encima de diez. El intervalo para un Q medio es " $1 < Q < 10$ ". Para la medición de resistencias en DC, se usa un galvanómetro de suspensión con una sensibilidad de corriente de  $0.5 \mu\text{A}$  por división. Un amplificador opera un tubo de rayos electrónicos que se emplea como indicador de cero para todas las mediciones de AC. Se suministran terminales para la conexión de detectores de cero de AC y DC. Audifonos de alta impedancia también se pueden conectar y usar como un detector de AC. El generador de DC es una fuente de potencia de DC. El generador de AC consiste de un oscilador que emplea una red RC para la selección de frecuencia, con una frecuencia de 10 KHz como patrón.

## 1.6.- CONDUCTIVIDAD TÉRMICA ACTIVADA.

La conducción en los materiales iónicos ocurre por el movimiento de todos los iones, puesto que la banda de energía es demasiado grande como para que los electrones alcancen la banda de conducción. Por esto, la mayoría de los materiales iónicos se comportan como aislantes.

En los materiales iónicos, la movilidad de los iones y la conductividad son

$$\mu = \frac{ZqD}{KT} \quad (6)$$

$$\sigma = nZq\mu \quad (7)$$

donde D es el coeficiente de difusión, K es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta, q es la carga y Z es la valencia del ion. La movilidad es mucho menor que la movilidad de los electrones, por lo que la conductividad es muy pequeña.

Las impurezas y las vacantes incrementan la conductividad; las vacantes son necesarias para la difusión en los tipos sustitucionales de estructuras cristalinas, y las impurezas incrementan la conductividad debido a que se incrementa la velocidad de difusión. La conductividad en los materiales iónicos fundidos puede ser mucho mayor que lo normal, debido a la mayor movilidad de los iones en el líquido<sup>[9]</sup>.

En la determinación de las propiedades eléctricas de los materiales en general, es práctica común medir la conductividad de los materiales como una función de la temperatura. De las ecuaciones (6) y (7) podemos definir a la conductividad como

$$\sigma = cq\mu \quad (8)$$

donde  $c=nZ$  y es equivalente a la concentración de los iones móviles.

Puesto que  $q$  varía poco entre electrolitos sólidos,  $\sigma$  será, fundamentalmente, función de  $c$  y  $\mu$ . Si  $\mu$  la movilidad es activada térmicamente, ésta estará expresada por una ecuación del tipo Arrhenius<sup>(4)</sup>.

$$\mu = \frac{d^2 q v_0}{KT} \exp \left[ - \frac{\Delta G_m}{KT} \right] \quad (9)$$

donde  $q$  es la carga del ion,  $d$  la escala de longitud de las barreras de potencial entre sitios conductores de la red,  $v_0$  la frecuencia vibracional del ion en su sitio de la red,  $\Delta G_m$  la barrera de energía libre para migración de iones y  $K$  la constante de Boltzmann.

Por otro lado, la movilidad  $\mu$  está relacionada al coeficiente de difusión iónico  $D$  por la ecuación de Nerst-Einstein<sup>(5)</sup>

$$\sigma = \frac{v_0 d^2 q^2 C}{KT} \exp \left[ - \frac{\Delta G_m}{KT} \right] \quad (10)$$

Esta es la ecuación que seguiría un proceso de conducción iónica térmicamente activado.

### 1.7.- CONDUCTIVIDAD IÓNICA

Como se mencionó en la sección (1.6), la conductividad iónica puede ser considerada como el producto de tres términos: Los transportadores de carga (q), la concentración, considerada como el número de partículas por unidad de volumen (n) y la movilidad, es decir la velocidad promedio de un transportador debido a un campo eléctrico aplicado por unidad de longitud ( $\mu$ )

En la conducción iónica existe una relación entre la constante dieléctrica " $\epsilon$ " y la conductividad " $\sigma$ ", la relación se establece entre las fuerzas coulombianas y los iones en un medio dieléctrico muy alto y constante. Esto da como resultado, que la energía de disociación de un compuesto iónico sea inversamente proporcional a la constante dieléctrica estática " $\epsilon_s$ ".

Para entender mejor la conducción iónica, consideremos la siguiente reacción de disociación:



donde la concentración original del compuesto iónico es  $n_0$  y su grado fraccional de disociación "f" esta en equilibrio. Aplicando la ley de acción de masas, podemos definir una constante de equilibrio "K" en términos de la concentración de los productos de la siguiente forma:

$$K = \frac{[A^+][B^-]}{[AB]} = \frac{f^2 n_0}{1-f} \quad (12)$$

El equilibrio será gobernado por el cambio en la energía libre  $\Delta G$  para la reacción, así que

$$K \propto \exp \left( - \frac{\Delta G}{RT} \right) = K_0 \exp \left( - \frac{\Delta W}{\epsilon_s RT} \right) \quad (13)$$

donde  $\Delta W$  es la energía requerida para separar los iones en un medio de unidad dieléctrica constante, y los términos de la entropía están incluidos en la constante  $K_0$ . Si AB es sólo la especie presente ionizable, la conductividad será:

$$\sigma = fn_0e(\mu_+ + \mu_-) \quad (14)$$

donde  $\mu_+$ ,  $\mu_-$  son las movlidades de los iones positivos y negativos respectivamente, y  $e$  es la magnitud de la carga del electrón<sup>(4)</sup>.

## 1.8.- CARACTERÍSTICAS DE LA CONDUCCIÓN EN SÓLIDOS DESORDENADOS

Como ya se ha mencionado con anterioridad, la mayoría de los trabajos referentes a la conducción en AC y en DC, están orientados hacia el esclarecimiento de los mecanismos de conducción en ambos casos.

Recopilando la información de los experimentos realizados en casi todo tipo de sólidos desordenados, éstos han revelado un comportamiento uniforme, que podríamos listar y considerar para construir un modelo teórico que pudiera explicar todas las características de la conducción AC y DC, aproximándonos a un modelo teórico y universal para la conducción<sup>[10,11,12]</sup>.

Las características y/o datos encontrados experimentalmente son:

1.- para  $\sigma'(\omega)$  se observa que a altas frecuencias existe una ley de potencia  $\sigma'(\omega) \propto \omega^s$  aproximadamente con un exponente (s) menor o igual a uno. Si alguna desviación de la ley de potencia es observada, ésto corresponde a un ligero incremento del exponente en función de la frecuencia ( $\omega^s$ ).

2.- A bajas frecuencias existe una gradual transición, en la cual la conductividad se torna dependiente de la frecuencia. La transición se observa alrededor de la frecuencia donde se encuentra la máxima pérdida dieléctrica. ( $\omega_m$ ). (Máximo de  $\epsilon''$ )

3.- En cualquier lugar donde la conductividad DC es medible, existe siempre una pérdida dieléctrica máxima. La frecuencia  $\omega_m$  donde se da esta pérdida, satisface la relación:

$$\sigma(\omega) = P \Delta \epsilon \epsilon_0 \omega_m \quad (15)$$

donde P es un valor constante que sólo depende de la temperatura,  $\Delta \epsilon$  es la máxima pérdida dieléctrica,  $\epsilon_0$  es la permitividad en el vacío y  $\omega_m$  es la frecuencia donde se encuentra la máxima pérdida dieléctrica. Cuando la conductividad en DC no es medible, el exponente es muy cercano a uno.



4.- Con respecto a la dependencia con la temperatura  $\sigma(0)$  y  $\omega_m$  son usualmente del tipo Arrhenius, con la misma energía de activación. Existen ocasionalmente una dependencia con la temperatura más complicada, sobre todo en semiconductores amorfos.

5.- La forma de la pérdida dieléctrica máxima es independiente de la temperatura.

6.- La conductividad en AC es mucho menos dependiente de la temperatura que en DC. Para "s" cercanos a uno la conductividad AC es prácticamente independiente de la temperatura.

7.- El exponente "s" incrementa cuando la temperatura disminuye i.e  $s \rightarrow 1$ ,  $T \rightarrow 0$ . En otras palabras la conductividad en AC es independiente de la temperatura cuando la temperatura tiende a cero.

8.- Aún cuando  $\sigma'(0)$  pueda variar por algunos órdenes de magnitud, la conducción en AC variará relativamente poco ( uno o dos órdenes de magnitud), para diferentes sólidos y diferentes temperaturas.

En la parte de resultados y discusiones regresaremos a algunos de estos puntos, cuando analicemos nuestros resultados experimentales.

## CAPITULO II

### PARTE EXPERIMENTAL

## PARTE EXPERIMENTAL

El objetivo de este capítulo es describir las técnicas, los materiales e instrumentación empleados en este trabajo.

Este capítulo está dividido en las siguientes partes:

- 2.1. - Preparación de las muestras.
- 2.2. - Colocación de los electrodos a las muestras.
- 2.3. - Descripción de la celda de medición y demás instrumentos necesarios para las mediciones.
- 2.4. - Mediciones dieléctricas.

## 2.1.- PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.

Como material se utilizó el poli ( N-óxido ) derivado del ácido metacrílico y neutralizado con hidróxido de sodio, el cual fue sintetizado por la Dra. J. Cardoso y colaboradores en el Instituto de Investigaciones en Materiales IIM-UNAM<sup>[3]</sup>. Este material fue secado previo a su uso en un horno de vacío y almacenado en un desecador hasta su utilización. La figura 2.0 nos muestra la estructura del polímero utilizado.

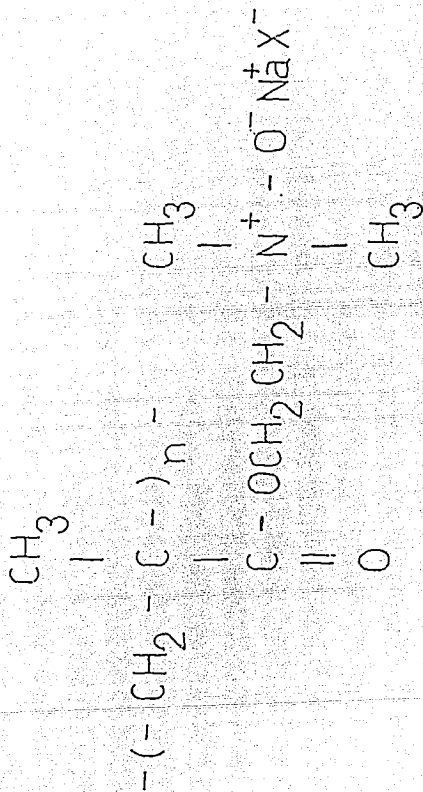
El polímero fue dividido en pequeñas muestras de 200 mg de peso cada una. El material en forma de polvo se colocó en un pastillador provisto de vacío el cual fue compactado a diferentes presiones. La pastilladora utilizada fue hecha en el IIM-UNAM con un diámetro exterior de 5cm , ésta está provista con un cilindro cuyo diámetro exterior es de 1cm. La pastilladora tiene un límite de compactación de 10 toneladas aproximadamente.

La pastilla se obtuvo haciendo vacío al pastillador y a diferentes valores de la presión ( P ), durante 20 minutos para cada una. La presión fue medida en Toneladas/cm<sup>2</sup> ( Ton/cm<sup>2</sup> ) y los valores de la presión se localizaron entre 2 y 8 Ton/cm<sup>2</sup> a intervalos de 1 y 1.5 Ton/cm<sup>2</sup>.

Para comprimir la pastilla se utilizó una máquina Instron Universal de pruebas mecánicas 1125 con una celda de 10 toneladas. ( Ver diagramas 2.1 y 2.2 ).

Las propiedades dieléctricas del sistema fueron obtenidas por la técnica de espectroscopia de Corriente Alterna (ACS) , cuyos resultados se darán posteriormente.

Las pastillas así preparadas tenían 13 mm de diámetro y 1.28 mm de espesor aproximadamente. Su factor geométrico definido como la razón del grosor al área de la pastilla fue de 0.13 cm<sup>-1</sup> en promedio.



donde:  $\text{X} = \text{OH}^-$ ,  $\text{CH}_3 - \text{COO}^-$

Figura 2.0 Estructura del polímero poli ( N-óxido ) neutralizado con hidróxido de sodio, donde  $\text{X}^-$  puede ser un  $(\text{OH}^-)$  ó un  $(\text{CH}_3 - \text{COO}^-)$ .



fig. 2.1 Máquina Instron 1125 con una celda de 10 toneladas

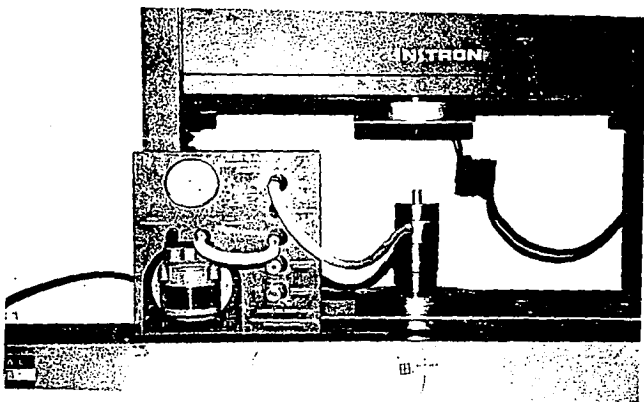


fig. 2.2 Pastilladora montada en la máquina Instron con el sistema de vacío.

## 2.2.- COLOCACIÓN DE LOS ELECTRODOS A LAS MUESTRAS.

La pastilla obtenida anteriormente se cubrió por sus dos caras con pasta de plata del tipo electroconductiva ( D-550 de la marca Dolite ) y se emplearon laminillas de oro adheridas a la muestra con pasta de plata adicional, las cuales fueron finalmente sujetados a los alambres de platino de la celda con electrodos de oro y ayuda de la pasta de plata. ( Ver fotografía 2.3 )

El arreglo de la celda dieléctrica puede describirse de la siguiente forma:

plata / polímero / plata



Figura 2.3 Muestra empastillada con los electrodos de oro y la pasta de plata.

### 2.3. - DESCRIPCIÓN DE LA CELDA DE MEDICIÓN Y DEMÁS INSTRUMENTOS NECESARIOS.

En el estudio del comportamiento dieléctrico de los materiales es común obtener la información de las cantidades específicas en función de la temperatura. En este sentido es fácil darse cuenta de la necesidad de un buen control de la temperatura y, frecuentemente, de la atmósfera en la cual debe estar inmersa la muestra bajo estudio.

De aquí la necesidad de contar con una celda o portamuestras, con la versatilidad necesaria para un buen control de la temperatura y de la atmósfera a la que esté expuesta la muestra durante el experimento. En el diagrama 2.4 mostramos la descripción completa de la celda.<sup>[13]</sup>

Las características de la celda empleada son tales que permiten el intercambio de gases o el mantenimiento de condiciones de vacío, en la cámara que alberga la muestra. La celda está construida de vidrio pyrex. La parte principal es una estructura que termina en un vástago, al final del cual se monta la muestra que va a ser caracterizada. La estructura sirve de sostén para dos electrodos y un termopar, el cual está colocado a una distancia no mayor de 10 milímetros de la muestra. La cápsula de vidrio, o contenedor, que forma la celda tiene dos llaves de paso a través de las cuales se hace el intercambio de gases, o el vacío, dentro del contenedor. Los electrodos son dos alambres de cobre unidos a dos pequeños trozos de platino u oro ( $\approx 3$  cm de largo y  $\approx 0.5$  mm de diámetro) que atraviezan la pared del vástago y sirven de contactos para colocar los electrodos de la muestra. La longitud de la celda es de aproximadamente 30 cm ( Ver fotografía 2.5 ).



La celda se introduce en un horno horizontal con control de temperatura de  $\pm 1^{\circ}\text{C}$ . El horno fue diseñado para ser empleado en el estudio de estos materiales. Consiste de un tubo de vidrio pyrex totalmente cubierto con una lámina de aluminio de 0.2 mm de espesor. El tubo esta cerrado por tapas de madera que sirven de sostén a la celda y al elemento calefactor, que es un foco de 250 Watts. El controlador de temperatura que se utilizó es una versión modificada del controlador diseñado por E. Cabrera<sup>[14]</sup> y colaboradores.

El diagrama completo del sistema empleado en éste trabajo se muestra en la figura 2.6..

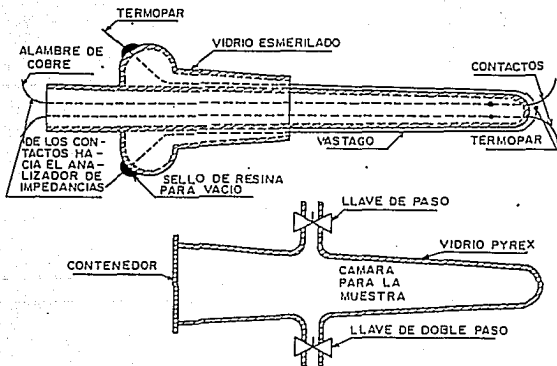


fig. 2.4 Diagrama completo de la celda de mediciones dieléctricas.

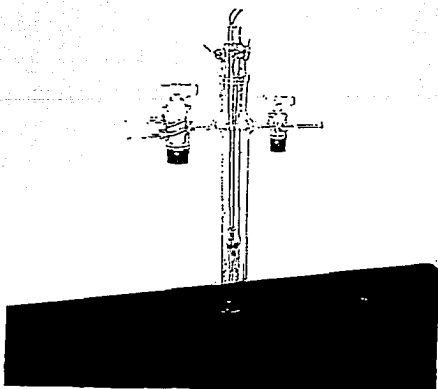


fig.2.5 Fotografía de la celda empleada en el experimento

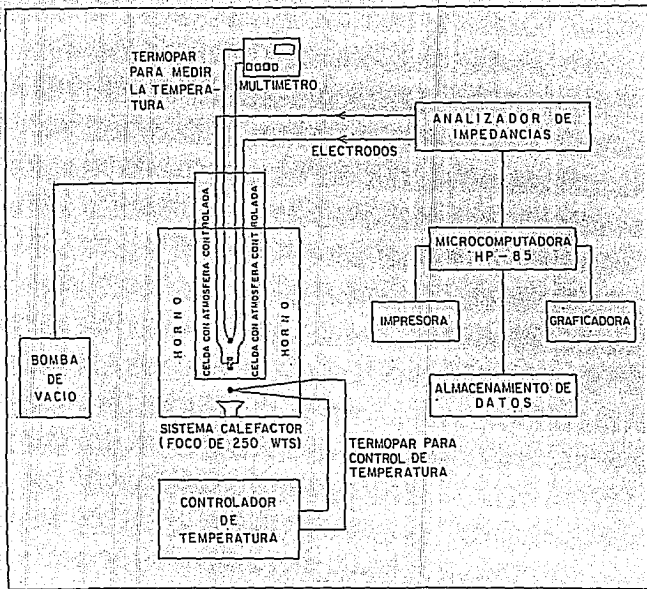


Fig. 2.6 Diagrama del sistema empleado en el trabajo

#### 2.4.- MEDICIONES DIELECTRICAS.

Para realizar las mediciones dieléctricas las muestras fueron primero tratadas térmicamente, dejándolas en el sistema descrito con anterioridad, aproximadamente 6 hrs. en vacío y a temperatura ambiente, para eliminar la humedad que pudieron absorber durante su montaje. Las mediciones dieléctricas se realizaron en un analizador de mediciones de impedancia Hewlett Packard HP-4192A, acoplado a una computadora HP-85, a un graficador y a una impresora. Las mediciones se obtuvieron en un intervalo de frecuencia de 5 Hz a 13 MHz, y el intervalo de temperatura fue de  $-5^{\circ}\text{C}$  a  $100^{\circ}\text{C}$ .

Las mediciones fueron realizadas después de dejarlas estabilizarse térmicamente, lo cual se alcanzó en un tiempo de 20 a 30 minutos para cada medición, y éstas fueron hechas en vacío empleando una bomba mecánica que produjo un vacío de  $10^{-2}$  Torr. El voltaje empleado fué de 0.5 V en todos los casos.

**CAPITULO III**  
**RESULTADOS Y DISCUSIONES**

## RESULTADOS Y DISCUSIONES

El objetivo de este capítulo es describir y analizar los resultados obtenidos en la parte experimental. Al final de éste hacemos una comparación e interpretación de nuestros datos experimentales con el modelo de Dyre.

En este capítulo se analizan y discuten los siguientes temas:

- 3.1.- Gráficas obtenidas en el plano de impedancias complejas.
- 3.2.- La conductividad en función de la temperatura.
- 3.3.- Relación entre la conductividad y la presión de compactación.
- 3.4.- Interpretación de nuestros datos experimentales en base al modelo de Dyre.

### 3.1.- ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LAS GRÁFICAS OBTENIDAS EN EL PLANO DE IMPEDANCIAS COMPLEJAS.

Casi toda la información obtenida y tratada en este trabajo, ha sido obtenida a través de la técnica de espectroscopia de impedancias complejas. La principal fuente de información de la cual hemos obtenido los valores de la resistencia  $R$ , la capacitancia  $C$ , el tiempo de relajación dieléctrica  $\tau$ , etc. han sido las gráficas del plano de impedancias complejas. ( $Z''$  Vs  $Z'$ ) Después de haber realizado más de 15 corridas de la muestra en los intervalos de  $-5^{\circ}\text{C}$  a  $100^{\circ}\text{C}$  para la temperatura y de 2 a 8  $\text{Ton/cm}^2$ , para la presión, tomaremos sólo una de ellas, la más representativa, y de la cual haremos un análisis detallado para tratar de obtener la mayor información de los procesos físicos de la muestra bajo ciertas condiciones de presión y temperatura. Como ya se mencionó, el aspecto más atractivo de ésta técnica, como un instrumento para investigar propiedades eléctricas y electroquímicas de sistemas sólidos, y aún líquidos, es la conexión directa que frecuentemente existe entre el comportamiento de un sistema real y el comportamiento idealizado de circuitos consistentes de componentes eléctricos discretos.

La gráfica 3.1 que representa el plano de impedancias compleja ( $Z''$  Vs  $Z'$ ), muestra la parte real e imaginaria de la impedancia a una temperatura de  $46^{\circ}\text{C}$  y una presión de  $P = 7.9 \text{ Ton/cm}^2$ .

La figura 3.1 muestra los resultados obtenidos en el plano de impedancias complejas. Como se puede observar, la gráfica muestra dos semicírculos, el primer semicírculo (lado izquierdo ó a bajas frecuencias) puede ser representado por un capacitor del orden de  $\text{ipF/cm}$  en todos los casos ( para casi todas las corridas a diferentes presiones y temperaturas ), y esto significa que los valores obtenidos en este semicírculo son producto de la respuesta de la muestra.

Por otro lado a bajas frecuencias, la impedancia (  $Z'$  ) muestra un comportamiento que corresponde a la resistencia de los electrodos, lo cual implica que las muestras son conductoras del tipo iónico. Los valores típicos de la capacitancia en la región de bajas frecuencias fueron del orden de  $1 \mu\text{F}$ .

En la figura 3.1 la forma del semicírculo, nos muestra una aparente desviación del comportamiento dieléctrico tipo Debye, que se caracteriza por la no interacción de dipolos. En este caso el centro del semicírculo no está sobre el eje real, manifestando un grado de interacción entre los grupos N-O del polímero.

Con el propósito de cuantificar la desviación del modelo de Debye, se utiliza el factor  $\beta$  propuesto por el modelo de Cole-Cole, el cual tiene la forma

$$Z = R \frac{1}{1 + ((\omega RC)^2)^\beta} - jR \frac{\omega RC}{1 + ((\omega RC)^2)^\beta} \quad (16)$$

dnde  $\beta$  es el ángulo de fase, el cual mide la desviación del centro de arco del eje real (  $Z'$  ), de las gráficas del plano de impedancias complejas. La figura 3.0 nos muestra la curva de impedancias en el plano complejo, donde se observa el factor de  $\beta$ . La tabla I, nos muestra los valores obtenidos de  $\beta$  en función de la temperatura, para el polímero compactado a 7 toneladas.

Ya que es posible hacer una analogía entre el comportamiento de un sistema real y el comportamiento idealizado de circuitos consistentes de componentes eléctricos discretos, la figura 3.2 nos da una interpretación del comportamiento de la muestra en términos de circuitos equivalentes.



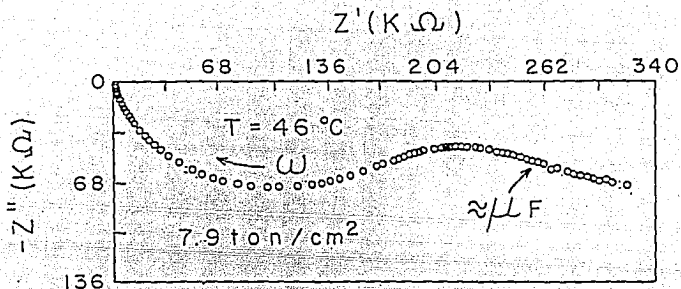


Figura 3.1 Gráfica típica que representa el plano de impedancias complejas.

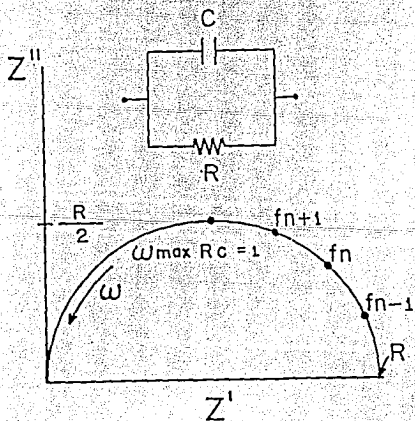


figura3.2 Diagrama idealizado de circuitos equivalentes, que representan el comportamiento físico de la muestra.

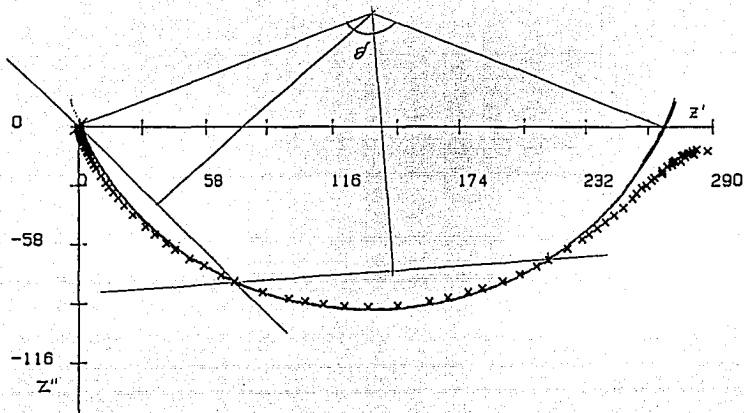


Figura 3.0 Curva de Impedancias complejas, donde se observa el factor  $\beta$ .

TEMPERATURA °C	$\beta$
5	0.89
13	0.80
20	0.80
30	0.76
40	0.76
45	0.78
49	0.75
54	0.75
59	0.76
70	0.76
79	0.78

TTABLA I Valores obtenidos de  $\beta$  en función de la temperatura, para el polímero compactado a 7 toneladas.

### 3.2 LA CONDUCTIVIDAD EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA.

En la sección anterior 3.1 , tomamos solamente una gráfica típica obtenida en el plano de impedancias complejas, para una temperatura y una presión dada. ( 46°C y 7.9 Ton/cm<sup>2</sup> ). Esta es sólo una de más de 100 gráficas obtenidas, ya que se tomaron ≈ 10 temperaturas diferentes para una presión dada. Sin embargo, de ésta sola no podemos deducir nada respecto al comportamiento de la conductividad en función de la temperatura.

Al graficar el logaritmo de la conductividad ( log σ ) en función del inverso de la temperatura ( 1000/T ), para diferentes presiones y temperaturas, encontramos la gráfica 3.3. De ésta se observa una relación de la conductividad σ con la temperatura T, del tipo Arrhenius, en una región en la que se excluyen altas temperaturas, donde existen efectos de degradación.

La conductividad fue calculada através de la expresión

$$\sigma = \frac{fg}{R} \quad ( 17 )$$

donde R es la resistividad obtenida de las gráficas de Z''Vs Z' y fg es una constante, la cual depende sólo de la geometría de la muestra; la temperatura fue medida directamente durante la corrida de la muestra, en un intervalo de ± 1°C.

De la gráfica 3.3 se observa que a bajas temperaturas, la conductividad es casi lineal con el inverso de la temperatura, con una pendiente que corresponde a la energía de activación ( Ea ).

La temperatura en el punto de inflexión de la gráfica 3.3, está muy relacionada con la temperatura de descomposición de la muestra, lo cual se verificó por Análisis termogravimétrico (TGA).

En la Tabla II se muestra la temperatura de descomposición de la muestra y la energía de activación para varios valores de la presión.

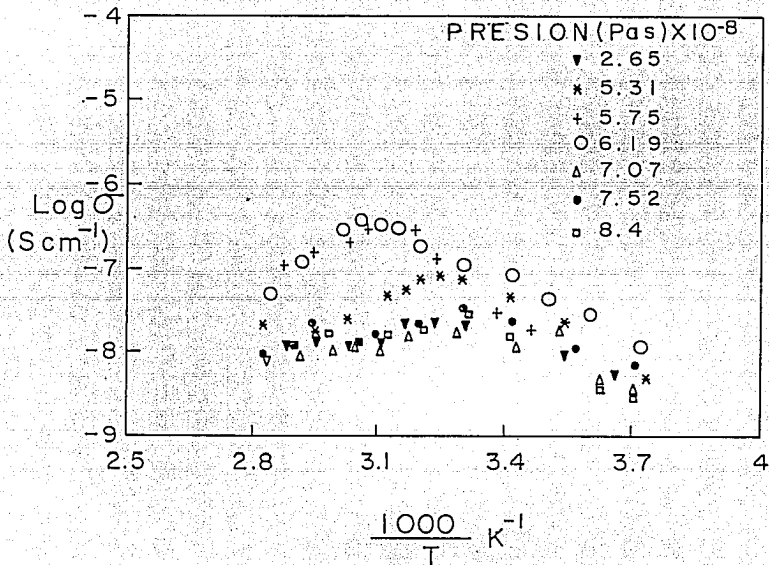


fig. 3.3 Variación del logaritmo de la conductividad  $\log \sigma$ , con la temperatura, para varios valores de presión de compactación.

$P \text{ (Pa)} \times 10^{-8}$	$T_D (^{\circ} \text{C})$	$E_a \text{ (e V)}$
8.40	51.72	1.00
7.96	48.66	1.00
7.52	37.00	0.39
7.07	30.54	0.37
6.19	45.00	0.48
5.75	46.15	0.46
5.31	35.57	0.44
2.65	36.51	0.32

Tabla II temperatura de descomposición y energía de activación para diferentes presiones.

### 3.3 RELACIÓN ENTRE LA CONDUCTIVIDAD Y LA PRESIÓN DE COMPACTACIÓN.

Como se ha podido observar de las secciones 3.1 y 3.2, realmente existe una relación entre la presión de compactación, la conductividad y la temperatura.

Ahora analizaremos la relación que existe entre la presión de compactación de la muestra con la conductividad a una temperatura constante.

La gráfica 3.4 nos muestra la relación de la conductividad con la presión (  $\sigma$  Vs P ), a una temperatura de 20°C. Esta nos muestra que los mecanismos de la conducción iónica, son afectados substancialmente por los cambios morfológicos ocasionados por la presión de compactación al realizar las muestras. Es muy probable que los caminos de conducción ó trayectorias iónicas y la interacción dipolar presenten cambios cuando se modifica la estructura por efectos de compactación. Sin embargo es posible que exista un valor crítico de la distancia entre sitios preferenciales que conducen a un máximo en la conductividad, donde el transporte iónico es optimo.

Como se ha mencionado, de la gráfica 3.4, puede existir una relación con los cambios en la estructura interna, ocasionados al aplicar la presión de compactación al realizar las muestras. De aquí que la conductividad esta asociada con las interacciones moleculares y la movilidad de las cargas, además estos cambios internos pueden depender en gran medida sobre la distribución espacial de los sitios iónicos, y por lo tanto sobre la morfología de la muestra específica.

Estudios anteriores han hecho énfasis, que la conductividad iónica se lleva a cabo en las regiones amorfas del polimero, y que las partes cristalinas actuan como barreras de potencial.<sup>[15]</sup>

Por otro lado la morfología de los polímeros iónicos, revelan la presencia de arreglos conglomerados ( Clousters ), [16] y el contenido de cristalinidad es mayor al 95% en los polímeros N-óxidos, lo cual es muy probable que la acción de la presión en la preparación de las muestras, modifique la distribución espacial de los conglomerados, y consecuentemente la magnitud de polarización y dirección.

La muestra deformada presenta un arreglo de conglomerados interconectados, generados en las regiones cristalinas. Estas regiones son implantadas en la matrix amorfa del polímero, donde es precisamente el sitio de las trayectorias de conducción. Conforme la presión es aplicada al realizar las muestras, el sistema entero es modificado conduciendo a la deformación de los conglomerados en la región cristalina y la polarización original debe ser cambiada. Una presión mayor, modifica grandemente la distribución espacial de los sitios iónicos, hasta que finalmente las trayectorias de conducción son obstruidas y la conducción decrece.

Las evidencias de los cambios morfológicos en la parte cristalina, han sido observados por la técnica de WAXS. [3] La gráfica 3.4 muestra una gran influencia de la presión de compactación aplicada a la muestra, sobre la conductividad. La conductividad presenta un máximo bajo condiciones isotérmicas (  $T = 20^{\circ}\text{C}$  ) localizada alrededor de  $6 \times 10^{+8}$  Pa de presión.

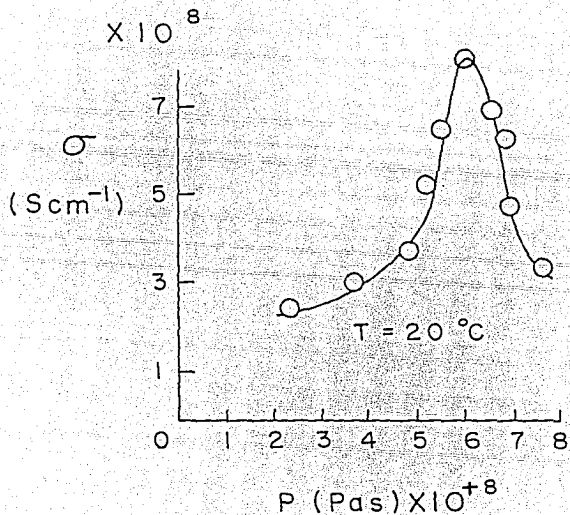


fig. 3.4 Gráfica de la conductividad  $\sigma$  en función de la presión de compactación  $P$ . Esta muestra un máximo alrededor de  $6 \times 10^8$  Pa.



### 3.4 INTERPRETACIÓN DE LOS DATOS OBTENIDOS EXPERIMENTALMENTE CON EL MODELO DE DYRE.

En las secciones anteriores hemos descrito los resultados experimentales obtenidos de la relación entre la presión de compactación de las muestras y la conductividad, mencionando en cada sección una propuesta a "priori" para explicar los hechos observados.

Ahora nos proponemos ir un poco más allá en cuanto a las explicaciones dadas de los resultados experimentales relativos a la conductividad, por lo cual hemos tomado la idea de algunos modelos para explicar los mecanismos de conducción en sólidos desordenados. En particular elegimos el modelo propuesto por Jeppe C. Dyre, el cual propone un modelo de barrera de energía libre al azar en conducción AC para sólidos desordenados.

Para introducirnos en este modelo empezaremos por hacer un poco de historia de los modelos de saltos de portadores de carga, hasta llegar al modelo de Dyre, y con éste, compararemos y analizaremos nuestros datos experimentales. Se debe hacer notar que de todas las corridas realizadas en nuestros experimentos, sólo analizamos los datos de 7 toneladas de presión de compactación de la muestra, recorriendo un intervalo de temperaturas de  $-5^{\circ}\text{C}$  a  $100^{\circ}\text{C}$  y un intervalo en la frecuencia de 5Hz a 13MHz.

Recordemos que existen dos escuelas que se distinguen por la forma de presentar los datos observados experimentalmente. La primera es la de los dieléctricos, que emplean la nomenclatura de  $\epsilon$  ó permitividad dieléctrica en la forma

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) \quad (18)$$

y la de los semiconductores, que emplean la conductividad  $\sigma$  para presentar sus datos de la forma

$$\sigma(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega) \quad (19)$$

De aquí en adelante seguiremos la nomenclatura de los semiconductores " $\sigma(\omega)$ ", que es la planteada por el modelo de Dyre.

Aunque los primeros estudios referentes al campo fueron antes de 1960, nosotros empezaremos con los estudios realizados por Pollak y Geballe<sup>[17]</sup> en 1961, de la escuela de los semiconductores. Ellos midieron las propiedades conductoras en AC de diferentes cristales dopados a bajas temperaturas, encontrando una aproximada ley de potencia para la conductividad en AC; esta ley encontrada se expresa como

$$\sigma'(\omega) \propto \omega^s \quad (20)$$

con el exponente "s" cercano a 0.8.

En 1969 Austin y Mott<sup>[18]</sup> generalizan la idea de Pollak y Geballe a través del efecto tunel.

Después de varios modelos y experimentos se encuentra que el valor para "s" no es universalmente 0.8, sino que S tiende a uno (S - 1) cuando la temperatura tiende a cero grados Kelvin. (OK)

Modelos más refinados fueron surgiendo a fines de 1970 y comienzos de 1980 cuando se introdujo la idea, de que, en los modelos de saltos los portadores de carga realizaban un proceso de percolación, con una variación en la frecuencia de saltos entre sitios determinados; éstos se realizaban en el espacio de una forma al azar. La aproximación fue desarrollada por Sher y Lax<sup>[19]</sup> en 1973, procurando convertirlo en un proceso Marcoffiano denominado CTRW, donde sugieren, que una quasi-partícula se mueve de una forma azarosa en el espacio continuo.

En la actualidad sabemos que un modelo completo para la conductividad en cristales iónicos no existe.

El hecho de que los mecanismos de conducción en AC y DC son realizados por los mismos mecanismos de conducción es explicado de la forma más simple a través de los modelos de saltos bajo ciertas condiciones, como:

- a) Todos los sitios de energía libre son iguales ( principio de balance de frecuencia de saltos).
- b) La conducción en AC debe de alguna forma ser realizada bajo la consideración de una distribución de barreras de energía.

c) Los saltos se dan en cualquier dirección, pero sólo con los vecinos más cercanos.

d) La conducción iónica ocurre principalmente por el movimiento de todos los iones, puesto que la banda de energía es demasiado grande como para que los electrones alcancen la banda de conducción.

En la figura 3.5 damos una representación pictórica del modelo de saltos, donde se pueden ver tres diferentes formas de conducción y localización de la partícula.

En (a) la primera se muestra la función de onda sometida al pozo de potencial. Los puntos corresponden a las posiciones de los átomos ionizados o iones, para una pequeñísima región cristalina.

En (b) se ve que la probabilidad de encontrar una partícula no está localizada en un solo lugar, y se puede considerar como una partícula clásica con suficiente energía para moverse.

En (c) que es el caso de un sólido desordenado, la partícula está localizada, ya que la función de onda decrece exponencialmente a uno y otro lado del lugar de localización, esperando una fluctuación en la energía del sólido para poder realizar un salto al siguiente pozo más cercano. Debemos hacer notar que aunque no se ilustre en el caso (C) los pozos de potencial son variables tanto en profundidad, ancho, y distancia entre uno y otro.

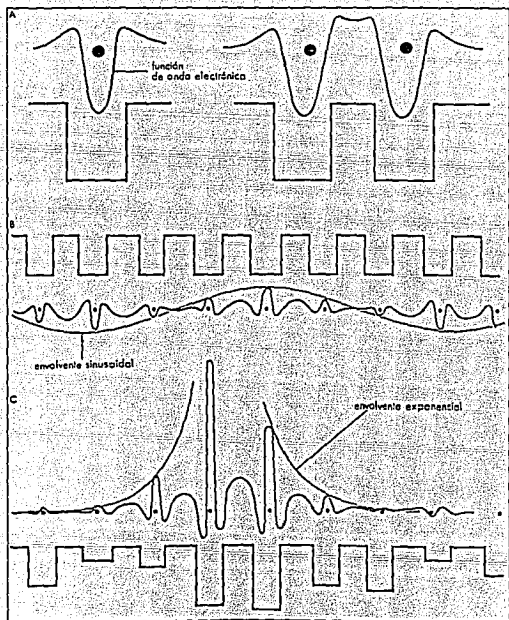


Figura 3.5 Representación pictórica del modelo de saltos, donde se pueden ver tres diferentes formas de conducción y localización de las partículas.

Ahora explicaremos el modelo de Dyre, sus consideraciones y la comparación de nuestros datos experimentales con dicho modelo. La idea original, considerando la ecuación de movimiento estocástico para una cuasi-partícula, que normalmente se conoce con el nombre de "La ecuación maestra", la cual se expresa como

$$\frac{\partial P(s, t)}{\partial t} = -\gamma P(s, t) + \sum_s \Gamma(s' \rightarrow s) P(s', t) \quad (21)$$

donde  $P(s, t)$  es la probabilidad de encontrar a la partícula en un sitio "s" dado al tiempo "t",  $\Gamma(s' \rightarrow s)$  es la frecuencia de saltos para los cambios de posición de "s'" a "s" y

$$\gamma = \sum_s \Gamma(s \rightarrow s') \quad (22)$$

Para simular el desorden en el sólido, la  $\Gamma$ 's se consideran como variables estocásticas, variando azarosamente de acuerdo a la distribución de probabilidad  $P(\Gamma)$ . El problema de calcular  $\sigma(\omega)$  de  $P(\Gamma)$  no es fácil, por lo que se debe hacer una aproximación adecuada.

En la actualidad la aproximación de CTRW ( Continuous Time Random Walk ) es reconocida como el medio mas simple y no trivial de aproximar el cálculo de  $\sigma(\omega)$ . Introduciendo la aproximación del CTRW para  $\sigma(\omega)$ , en un sistema de unidades apropiadas, llegamos a que

$$\frac{1}{6 \sigma(\omega) + \omega} = \left\langle \frac{1}{\gamma + \omega} \right\rangle \quad (23)$$

Para poder definir las características del modelo de Dyre, es necesario hacer nuestra primera comparación con los datos teóricos y nuestros datos experimentales. Las gráficas 3.6 y 3.7 nos representan los datos teóricos y experimentales respectivamente para la conducción.

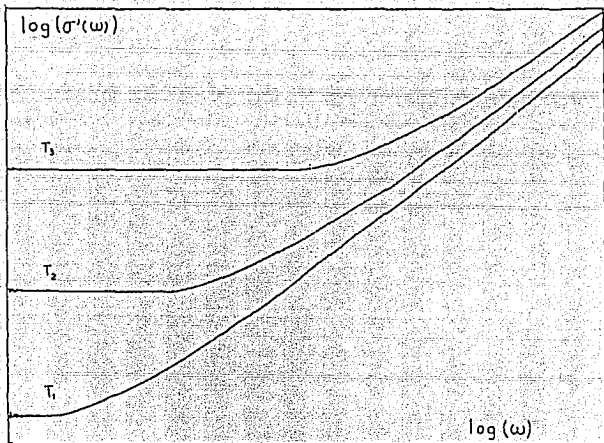


Figura 3.6 Gráfica teórica de LOG ( $\sigma$ ) Vs LOG ( $\omega$ ) para tres diferentes temperaturas, donde  $T_1 < T_2 < T_3$ . A bajas frecuencias la conductividad es una constante y a frecuencias mayores la conductividad obedece una ley de potencia ( $\sigma \propto \omega^n$ ) como lo predicen los modelos de saltos.

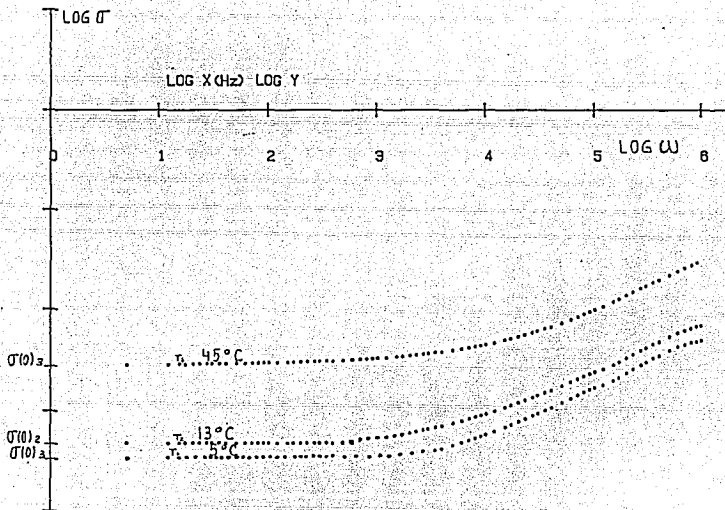


Figura 3.7 Gráfica que muestra nuestros datos experimentales para tres diferentes temperaturas, 5°C, 13°C y 45°C, donde se observa el comportamiento similar al comportamiento teórico propuesto por Dyre, representado en la gráfica anterior ( 3.6)

La gráfica 3.6, como ya se mencionó, sugiere que la conducción debe ser realizada bajo la consideración de una distribución de barreras de energía. El modelo de saltos es apropiado para éste caso, el cual considera que los saltos de una cuasi-partícula son térmicamente activados para traspasar la barrera de energía. Aquí se realiza la primera consideración del modelo, al hablar de barreras de energía libres, matemáticamente expresada como

$$\Gamma = \Gamma_0 \exp \left( - \frac{\Delta F}{k_B T} \right) \quad ( 24 )$$

Donde :

$\Gamma_0$  = es la frecuencia de prueba

$\Delta F$  = a la barrera de energía libre.

$\Delta F = \Delta E - T\Delta S$ , donde

$\Delta E$  = la barrera de energía

$\Delta S$  = la barrera de entropía

Continuando con la idea de modelar un sólido desordenado, la consideración mas simple es que todas las barreras de energía tienen la misma probabilidad, lo cual implica que

$$P(\Gamma) = P(\Delta F) \left( \frac{d\Delta F}{d\Gamma} \right) \quad ( 25 )$$

de donde se obtiene

$$P(\Gamma) \propto \Gamma^{-1} \quad ( 26 )$$

El modelo definido por la ecuación anterior (26), es a lo que Dyre denomina modelo con barrera de energía libre al azar.



Para resolver esta ecuación con la aproximación CTRW [Eq.23], la distribución de  $\gamma$ 's necesita ser calculada. Recordemos que la  $\gamma$  es la suma de  $\Gamma$ 's. [Eq.22], y el cálculo puede ser realizado a través de  $P(\gamma)$  y  $P(\Gamma)$ . El resultado es una función muy complicada, a partir de la cual podemos aproximar  $P(\gamma)$  simplemente por  $\gamma^{-1}$ .

substituyendo en la ecuación [Eq.23] resulta que

$$\sigma(\omega) = \frac{1}{6} \left( -i\omega + \frac{i\omega \ln\lambda}{\ln \left[ \frac{(1+i\omega/\gamma_{\min})}{(1+i\omega/\gamma_{\max})} \right]} \right) \quad (27)$$

donde los límites han sido introducidos, y

$$\lambda = \frac{\gamma_{\max}}{\gamma_{\min}} \quad (28)$$

Ahora, cuando  $\gamma_{\max}$  tiende a infinito el segundo término de la [Eq.27] predomina, y para frecuencias  $\omega \ll \gamma_{\max}$  resulta que

$$\sigma(\omega) = \frac{1}{6} \left( \frac{i\omega \ln\lambda}{\ln(1+i\omega\tau)} \right) \quad (29)$$

donde  $\tau = \gamma_{\min}^{-1}$ , y además  $\sigma(0) = \ln\lambda/6\tau$ , donde  $\sigma(0)$  es una constante que corresponde a la conductividad evaluada en  $\omega=0$ . Sustituyendo esto último en la [Eq.29] finalmente obtenemos

$$\sigma(\omega) = \sigma(0) \left( \frac{i\omega\tau}{\ln(1+i\omega\tau)} \right) \quad (30)$$

La ecuación (30) es de similar forma a la ecuación (19). Tomando su parte real  $\sigma'(\omega)$ , y dividida entre  $\sigma(0)$  tenemos

$$\frac{\sigma(\omega)}{\sigma(0)} = \frac{\omega\tau \tan^{-1}(\omega\tau)}{\left(\frac{1}{2} \ln(1+(\omega\tau)^2)\right)^2 + \left(\tan^{-1}(\omega\tau)\right)^2} \quad (31)$$

donde

$\omega$  = a la frecuencia angular

$\tau$  = tiempo de relajación

$\sigma(0)$  = a un valor constante, que corresponde a la conductividad valuada en  $\omega = 0$ .

Además  $\omega$ ,  $\tau$ ,  $\sigma(0)$  y  $\sigma(\omega)$  dependen de la temperatura, como se ha mostrado anteriormente.

Aquí introduciremos nuestra segunda comparación al graficar la [Eq.31], que es una de las consecuencias del el modelo con barrera de energía libre al azar propuesto por Dyre, con nuestros datos experimentales, para la muestra de 7toneladas y cinco diferentes temperaturas. La gráfica 3.8 nos muestra la gran semejanza entre los datos teóricos marcados con la línea continua y los diferentes símbolos para las diferentes temperaturas.

La pendiente de la parte lineal de la ecuación (31) es 0.8 como lo dice la teoría, y la tendencia de nuestros datos experimentales es hacia una parte lineal con una pendiente de 0.8 aproximadamente. De la gráfica 3.8 se observa evidentemente esta tendencia.

De la gráfica 3.8 podemos observar que existe una región donde los puntos estan ligeramente por encima de los datos teóricos, y en particular los de 45°C.

La explicación que podemos dar a la ligera desviación de esos puntos, es que, para la muestra de 7 toneladas la temperatura de descomposición del material esta alrededor de  $45^{\circ}\text{C}$  como se puede ver de la tabla II, por lo que si el material esta sufriendo un cambio de degradación, es posible que otros factores intervengan en la conducción. Uno de los primeros cambios que pueden afectar a la conducción del polímero es que éste comienza a ser mas blando, sus fronteras de grano desaparecen y quizas adquiere una viscosidad mucho mayor cambiando las propiedades de la conducción antes de que el material se degrade por completo.

Con el fin de cuantificar el error experimental, hemos tomado todas las pendientes en la parte lineal de la gráfica 3.8, y se ha calculado el promedio de éstas, el cual fue de 0.70 como se puede ver en la gráfica 3.9, considerando éste valor como muy acertado con la teoría.

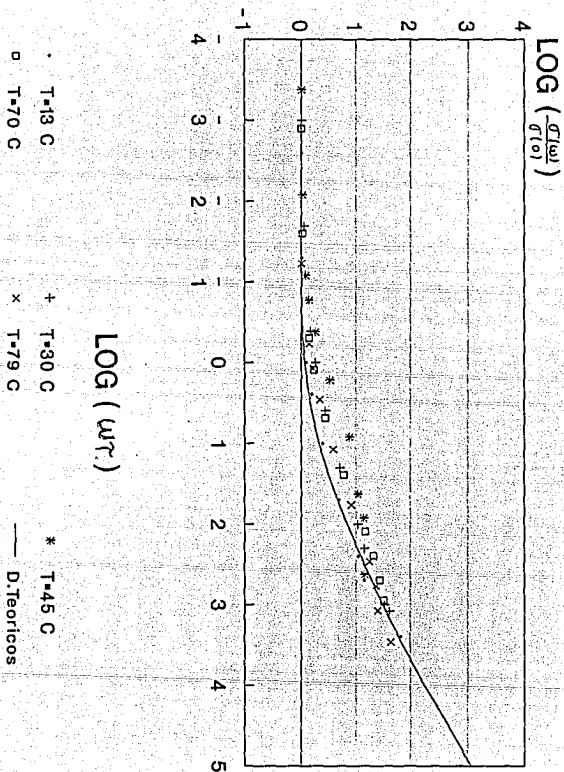


Figura 3.8 Gráfica de  $\text{LOG} \frac{\sigma(\omega)}{\sigma(0)}$  Vs  $\text{LOG} (\omega\tau)$ , para cinco diferentes temperaturas a una presión de 7 toneladas. La curva continua representa el modelo teórico con una pendiente de 0.8. Los símbolos son los datos experimentales con una clara tendencia a la misma pendiente teórica en su parte lineal.

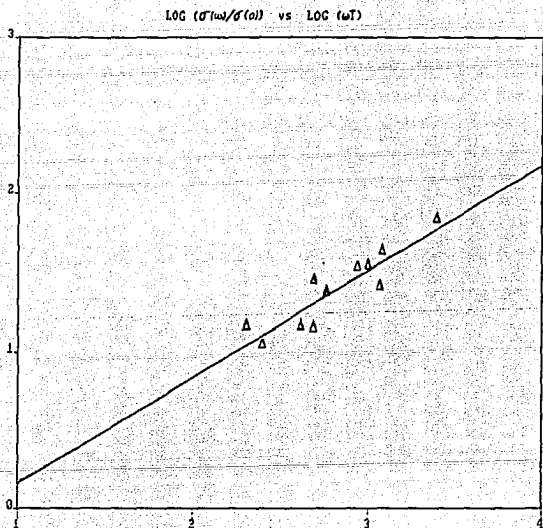


Figura 3.9. Esta gráfica nos representa la parte lineal de la gráfica 3.8  $\text{LOG} (\sigma(\omega)/\sigma(0))$  Vs.  $\text{LOG} (\omega\tau)$ ; donde se han tomado todas las pendientes experimentales y promediado, obteniendo un valor promedio de 0.70 para la pendiente.

La teoría predice que se encuentran exponentes  $\approx 0.8$  para el intervalo de  $\omega\tau \cdot 10^3 < \omega\tau < 10^6$ . Por otro lado, si  $\omega\tau \gg 1$  el exponente está dado por

$$s = 1 - \frac{2}{\ln \omega\tau} \quad (32)$$

Este resultado es fácil de demostrar al considerar  $\omega\tau \gg 1$  en la ecuación (30), obteniendo la proporcionalidad

$$\sigma'(\omega) \propto \frac{\omega\tau}{\ln^2 \omega\tau} \quad (33)$$

El exponente no es universalmente 0.8 sino que este puede variar entre 0.7 y 1. Estos valores están en función de la temperatura.

Se puede demostrar que de la ecuación (24),  $\tau = 2\varepsilon_0 \Delta c / \sigma(0)$  y otros términos se puede llegar a

$$s = 1 - \frac{T}{T_0} \quad (34)$$

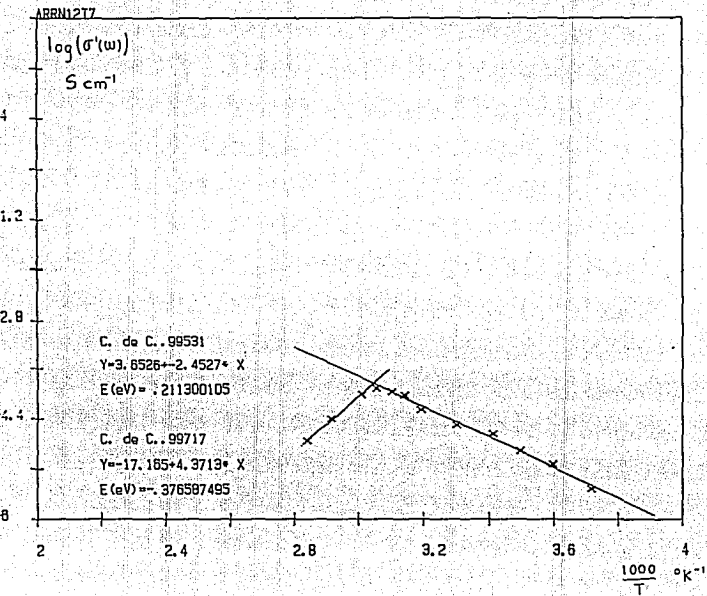
de donde es evidente, que al tomar el límite cuando  $T$  tiende a cero, el exponente  $s$  tiende a uno.

En cuanto a la temperatura para la misma muestra, de la gráfica 3.10 ( LOG( $\sigma$ ) Vs 1000/T ) se puede observar una relación lineal hasta antes del punto de degradación de la muestra, dando un comportamiento tipo Arrhenius, como lo predice la teoría y los datos de la sección 1.6 de este mismo trabajo.

T (C)	1000/T	Ln S <sub>g</sub>	Ln S <sub>f</sub>	Ln(S <sub>g</sub> T)	Ln(S <sub>f</sub> T)
-4	3.7175	-7.9528	-1	-5.3251	1.4298
5	3.5971	-7.5852	-1	-5.1242	1.444
13	3.4955	-7.3741	-1	-4.9178	1.4564
20	3.413	-7.1052	-1	-4.6333	1.4667
30	3.3503	-6.9759	-1	-4.4944	1.4814
40	3.1947	-6.7377	-1	-4.2422	1.4955
45	3.1447	-6.5232	-1	-4.0208	1.5024
47	3.1056	-6.4744	-1	-3.9885	1.5077
54	3.0331	-6.4278	-1	-3.9153	1.5145
57	3.012	-6.5335	-1	-4.0124	1.5211
70	2.9158	-5.9268	-1	-4.3875	1.5353
77	2.8409	-7.3111	-1	-4.7565	1.5465

TABLA III. Datos experimentales de la gráfica 3.9 (Arrhenius)

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

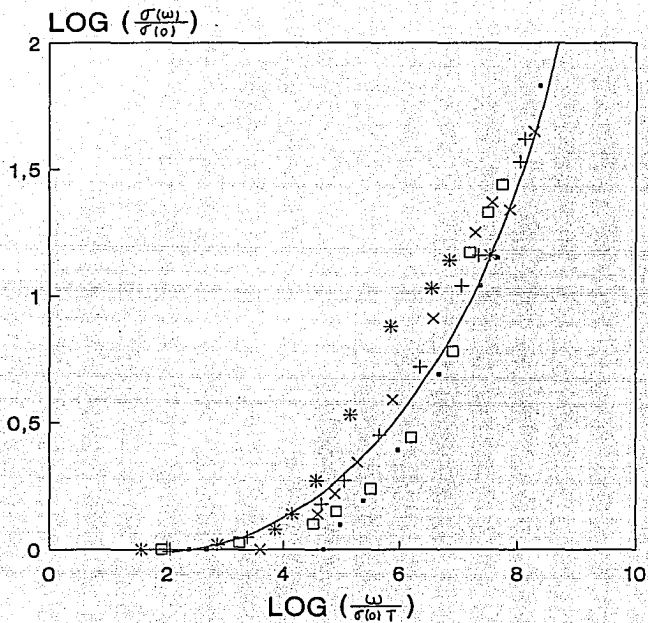


Gráfica 3.10 Gráfica de LOG ( $\sigma$ ) Vs  $1000/T$  (Arrhenius) mostrando una linealidad hasta antes del punto de degradación de la muestra.



Por último tenemos la gráfica de  $\text{LOG } \sigma(\omega)/\sigma(0)$  Vs.  $\text{LOG } (\omega/\sigma(0)T)$  la cual nos muestra que la conductividad relativa a  $\sigma(0)$  es sólo función de  $\omega T$ . La gráfica 3.11 es una representación de la misma muestra a 7 toneladas variando la frecuencia y la temperatura, la cual nuevamente concuerda con el modelo de Dyre.

Debemos hacer notar que nuestros datos experimentales no concuerdan exactamente con los del modelo debido a los intervalos de frecuencia y temperatura, así como el valor de referencia de  $\sigma(0)$  de nuestros datos, pero la tendencia es clara y notoria hacia los valores esperados de la teoría.



Gráfica 3.11 Gráfica de  $\text{LOG}(\sigma(\omega)/\sigma(0))$  Vs  $\text{LOG}(\omega/\sigma(0)T)$  para la misma muestra a 7 toneladas y a diferentes valores de la frecuencia y temperatura.

## CAPITULO IV

## CONCLUSIONES

#### 4.1 CONCLUSIONES GENERALES

- La regularidad mostrada en el plano de impedancias complejas, presentó un comportamiento cuasi-Debye, debido a la existencia de una interacción entre dipolos, ésta se da entre los grupos N-O del polímero.
- El factor  $\beta$  que determinó la desviación del comportamiento de Debye fue de 0.78 en promedio.
- La conducción fue del tipo iónico, ya que los valores de la capacitancia, así lo reflejaron.
- El comportamiento térmico fue del tipo Arrhenius, mostrando una linealidad hasta antes del punto de degradación del polímero.
- Existe una relación entre la presión de compactación, la temperatura de degradación y la energía de activación.
- A una presión de  $6 \times 10^8$  Pa se encontró en máximo en la gráfica de  $\sigma$  Vs. P, mostrando que a esta presión se da una máxima conducción en el polímero.
- Se encontró un valor de 0.7 en promedio, para el exponente S en la comparación con el modelo de Dyre.
- Se observó la relación del inverso de la temperatura, siguiendo el comportamiento de la ley de Curie.
- Los datos experimentales del polímero, satisficieron el modelo propuesto por Dyre.

## REFERENCIAS

- 1.- Jeppe C. Dyre, J. Appl. Phys., Vol.64, No.51, 1, (1981)2456
- 2.- G.A. Samara, Jour., Polym., Phys., 27, 39 (1989).
- 3.- Cardoso J., Montiel R., Gonzalez L., Huanosta A. y Manero O. The influence of pressure induced structural changes on the ionic conductivity of zwitterionic polymers., Journal of polymers sci. Poly. Phys., en prensa.
- 4.- A.R. Blythe " Electrical Properties of Polymers ", Cambridge University, press ( Cambridge 1979 ).
- 5.- A. Huanosta Rev., Mex., Fis., No.2, Vol.34, (1988)279-295.
- 6.- J. Cardoso. Tesis doctoral 1990, Facultad de Química. "Síntesis, caracterización y propiedades de polímeros y copolímeros zwitteriónicos".
- 7.- A. Huanosta Tesis doctoral 1992, Facultad de Ciencias "Electrolitos sólidos: características, aplicaciones y una técnica de análisis".
- 8.- William David Cooper "Instrumentación electrónica y mediciones", Prentice Hall.
- 9.- Donald R. Askeland " La ciencia e ingeniería de los materiales ", Grupo Editorial Iberoamérica.

- 10.- A. Mansingh, J. M. Reyes, and M. Sayer, *J. Non-Crist. Solids* 7, 4, (1972).
- 11.- A.R. Long, J. McMillan, N. Balkan, and Summerfield, *Philos. Mag. P* ( to be published).
- 12.- S. Summerfield, *Philos. Mag. B* 52, 9 (1985).
- 13.- Cardoso, J. y Huanosta, A. "Celda para caracterización dieléctrica de materiales de bajo punto de fusión en atmósfera controlada", *Instrumentación y desarrollo*, No.2, (1990).
- 14.- E. Cabrera, R. Espejel y R. Tocca, *Rev., Mex., Fis.*, No.26, (1980).
- 15.- J. Cardoso, A. Huanosta y O. Manero, *Polym. Bull* 26, 565 (1991).
- 16.- V. Castaño, A. González, J. Cardoso, O. Manero, y V.M. Monroy, *Jour. Mat. Res.* 5, 654 (1990).
- 17.- M. Pollak y T. Geballe, *Phys. Rev.* 122, 1742 (1961).
- 18.- I.G. Austin y N.F. Mott, *Adv. Phys.* 18, 41 (1969).
- 19.- H. Scher y M. Lax, *Phys. Rev.* B7, 4491 (1973); *ibid.* 7, 4502 (1973).
- 20.- Mac. Diarmid, G. Kaner, "Plastics that conduct electricity" *American Scientific* (1990).
- 21.- J.J. Moura-Ramos and G. Williams, *polymer* 32, 909, (1991).

- 22.- A. Huanosta, Rev. Mex. de Fis. No. 4, Vol.38 (1992)
- 23.- Billmeyer Fred W. Ciencia de los polimeros, Barcelona, (1975).
- 24.- A.J. Diefenderfer 2<sup>a</sup> ed. Instrumentación electrónica, Interamericana.
- 25.- Reitz/Milford/Christy, Fundamentos de la teoría electromagnética, Interamericana.
- 26.- Rose R.M., Wulff J., Propiedades Electromagnéticas, ed. Limusa.
- 27.- Malvino, 3<sup>a</sup>ed. Principios de electrónica, McGraw-Hill.
- 28.- Ehrenreich H. "Electronic theory for materials science" Science, Vol.235, (1987).
- 29.- Ureta E. "Polimeros: estructura, propiedades y aplicaciones" Ed. Limusa-Noriega.
- 30.- Mundo científico No.115, Vol.11 pág. 709-715 (1991).
- 31.- C. Kittel, "Introducción al estado sólido" (1992) Ed. Reverté.
- 32.- H. Overhof, Hopping conductivity of disordered solids (1976).
- 33.- R. Zallen, The Physics of amorphous solids, Wiley, (1983).

34.- J.M. Ziman, "Models of disorder", Cambridge University, (1979).

35.- Electrical transport and optical properties of inhomogeneous media, AIP Conference Proceedings No.40, editado por J.C. Garland y D.B. Tanner, American Institute of Physics, 1978.

36.- R.W. Chan, M.W. Thompson, "Electrical properties of polymers", Cambridge Solid State Science Series.