



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
CURSO DE FÍSICA**

ISAAC TAUMATURGO PINTO

ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA: APLICAÇÃO DE CIRCUITOS RC

**FORTALEZA
2022**

ISAAC TAUMATURGO PINTO

ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA: APLICAÇÃO DE CIRCUITOS RC

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação apresentada à Coordenação da Graduação do Curso de Física, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Bacharel em Física.

Orientador: Prof. Dr. Carlos William de Araujo Paschoal.

FORTALEZA
2022

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

P728e Pinto, Isaac Taumaturgo.

Espectroscopia de Impedância: alicação de circuito RC / Isaac Taumaturgo Pinto. – 2022.
28 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências,
Curso de Física, Fortaleza, 2022.

Orientação: Prof. Dr. Carlos William de Araujo Paschoal.

1. Impedância. 2. Circuito RC. I. Título.

CDD 530

ISAAC TAUMATURGO PINTO

ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA: APLICAÇÃO DE CIRCUITOS RC

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação apresentada à Coordenação da Graduação do Curso de Física, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para a obtenção do Título de Bacharel em Física.

Aprovada em 15/07/2022.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Carlos William de Araujo Paschoal (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Alexandre Rocha Paschoal
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Rodolpho Mouta Mnte Prado
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dedico à minha família. Faltam palavras para
descrever o que sinto por eles.

AGRADECIMENTOS

A Deus pela benção de ter pessoas maravilhosas ao meu redor.

À minha mãe por ter sido minha maior motivadora.

Aos meus tios,avós,irmãos,primos e toda minha família por acreditarem em mim e nos meus sonhos.

Ao meu avô José Pinto,ao meu primo Régis e ao Prof.Assis Brito que não tiveram a oportunidade de compartilhar esse momento comigo,mas sei que estão muito felizes com essa vitória.

Aos meus professores do Ensino Fundamental e Médio, por não deixarem morrer a minha vontade de ser cientista. Me lembrei de vocês em todos os momentos da minha graduação,e trago comigo um pouco de cada um na minha formação.

Aos meus colegas do curso João Pedro, Vinicius, William, Wagner, Bruno , Nadson, Genivaldo, Jackson, Thiago , Ísis e outros pelas inúmeras vezes que me ajudaram com dúvidas e conversas.

Ao Prof. Carlos William por todo suporte e ajuda que ele me ofereceu,desde antes de ser meu orientador até hoje.

RESUMO

Nesta monografia é discutida a impedância de um circuito RC em paralelo e sua aplicação na espectroscopia de impedância. Após discutir a impedância de uma forma geral e para os componentes discretos, calculamos a impedância de um circuito constituído por um resistor e um capacitor em paralelo. São apresentadas as respostas de Bode e Nyquist desse circuito e discutimos como sua impedância está relacionada a outras grandezas elétricas. Depois, aplicamos esse circuito como modelo para determinar as propriedades dielétricas de um monocristal de KH_2PO_4 .

Palavras-chave: impedância; circuito RC; propriedades elétricas.

ABSTRACT

This monograph discusses the impedance of a parallel RC circuit and its application in impedance spectroscopy. After discussing impedance in general and for discrete components, we calculate the impedance of a circuit consisting of a resistor and a capacitor in parallel. The Bode and Nyquist responses of this circuit are presented and we discuss how its impedance is related to other electrical quantities. We then apply this circuit as a model to determine the dielectric properties of a single crystal of KH_2PO_4 .

Keywords: impedance; RC circuit; electrical properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Princípio básico da espectroscopia de impedância.	11
Figura 2 – Exemplo de Representações de Bode para as partes real e imaginária da impedância. R é a resistência e X é a reatância.	12
Figura 3 – Exemplo de Representações de Bode para impedância. No gráfico abaixo, devido ser de outra fonte bibliográfica, o ângulo de fase está denotado por ϕ	13
Figura 4 – Exemplo de Representações de Nyquist para impedância.	13
Figura 5 – Circuito RC em Paralelo.	17
Figura 6 – Gráfico de Bode para as partes real e imaginária da impedância de um circuito RC em paralelo.	19
Figura 7 – Gráfico de Nyquist para impedância de um circuito RC em paralelo.	20
Figura 8 – Gráfico das funções elétricas relacionadas à Admitância. Perceba que, devido ao fato de Y' ser constante, os gráficos de Y' são retas "sem inclinação" . Y'' tem comportamento linear com a frequência.	21
Figura 9 – Gráficos de ϵ'_r e ϵ''_r . Note que $\epsilon' = 1$, ou seja, ao usá-lo como parâmetro em gráficos teremos retas sem inclinação. Perceba que no gráfico ϵ'_r vs ϵ''_r , a curva coincide com o eixo ϵ''_r	21
Figura 10 – Gráficos $-M''$ vs M' , M' e M'' vs frequência . Ao calcular os pontos críticos de M'' temos que esta função tem valor máximo $M'' = 0,5$ e mínimo $M'' = 0$, por isso o semicírculo está "virado".	22
Figura 11 – Estrutura cristalina do KDP a temperatura ambiente.	23
Figura 12 – Diagrama de Nyquist para varias temperaturas obtidos para o KDP.	24
Figura 13 – Resistência do KDP em função da temperatura obtida pelo ajuste do gráfico de Nyquist pelo modelo RC. Inset: Fit linear mostrando comportamento de Arrhenius.	25
Figura 14 – Capacitância do KDP em função da temperatura obtida pelo ajuste do gráfico de Nyquist pelo modelo RC.	25

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Relações entre as quatro grandezas elétricas básicas.	15
--	----

SUMÁRIO

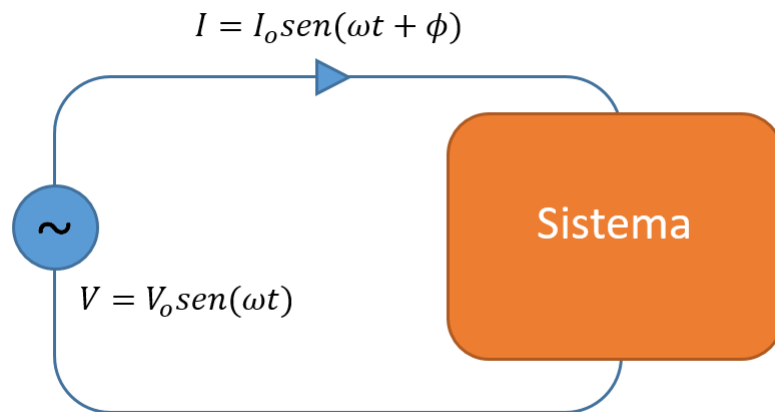
1	INTRODUÇÃO	11
2	RELAÇÕES DA IMPEDÂNCIA COM OUTRAS GRANDEZAS ELÉTRICAS	14
3	IMPEDÂNCIA DE UM CIRCUITO RC PARALELO E OUTRAS GRANDEZAS ELÉTRICAS	16
3.1	Análise do Circuito RC paralelo	17
4	APLICAÇÃO DO MODELO A UM MONOCRISTAL	23
5	CONCLUSÕES	26
	REFERÊNCIAS	27

1 INTRODUÇÃO

A espectroscopia de impedância é uma técnica muito empregada na investigação das propriedades elétricas de materiais, tais como condução e propriedades dielétricas; mas que também pode ser aplicada para investigar transporte de massa, taxas de reação química, corrosão, defeitos, e microestruturas, entre outras propriedades dos materiais [1–6].

Basicamente, na espectroscopia de impedância, aplicamos um sinal de tensão de entrada no sistema e medimos a corrente elétrica oriunda da resposta do sistema. Usualmente, essa tensão é senoidal, o que implica em uma corrente também senoidal, mas cuja fase e magnitude carrega a informação do sistema. A Figura (1) mostra o princípio da espectroscopia de impedância.

Figura 1 – Princípio básico da espectroscopia de impedância.



Fonte: Autor.

Assim, no limite de baixas amplitudes de tensões, a impedância $Z(\omega)$ de um sistema é definida como sendo a relação entre a tensão aplicada ao sistema e a corrente que circula por ele devido à aplicação da tensão, ou seja

$$V(\omega) = Z(\omega)I(\omega) \quad (1.1)$$

onde $V(\omega)$ e $I(\omega)$ são a tensão harmônica aplicada e a corrente devido a essa, respectivamente, e ω é a frequência angular da tensão/corrente. Portanto, quando variamos a frequência da tensão de entrada, variamos a corrente-resposta de acordo com os constituintes microscópicos do sistema. Observe que a impedância tem a mesma unidade que resistência, o Ω .

Além de efeitos condutivos ou resistivos do sistema, a impedância envolve também efeitos de acumulo de cargas ou correntes. Assim, a modelagem mais comum em espectroscopia de materiais envolve o uso de circuitos elétricos baseados em elementos discretos como resistores, indutivos e capacitivos. Observe que tanto capacitores quanto indutores induzem uma defasagem entre a corrente e a tensão aplicada, sendo representadas por reatâncias pura-

mente imaginárias. Portanto, a impedância pode ser escrita em uma forma complexa, tal que na forma cartesiana para números complexos, a impedância de um sistema pode ser escrita como

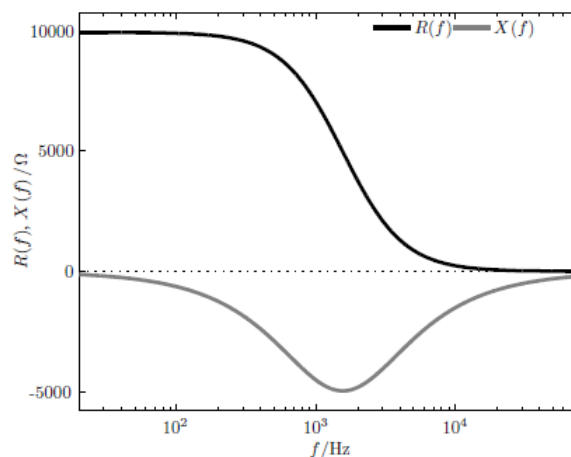
$$Z(\omega) = Z'(\omega) + jZ''(\omega) \quad (1.2)$$

onde $j = \sqrt{-1}$ é o imaginário complexo puro. Ou na forma polar, obtida através da relação de Euler, $e^{j\theta} = \cos\theta + j\sin\theta$, tal que [1]:

$$Z = |Z|e^{j\theta} \quad (1.3)$$

O termo espectroscopia, então, advém do fato de investigarmos a resposta do sistema em função da frequência da tensão de entrada. Como são números complexos, usualmente estudamos o comportamento das partes real e imaginária da impedância em função da frequência. É a representação mais simples, sendo bastante útil na análise dos tempos de relaxação, como pode ser visto na Figura(2)

Figura 2 – Exemplo de Representações de Bode para as partes real e imaginária da impedância. R é a resistência e X é a reatância.



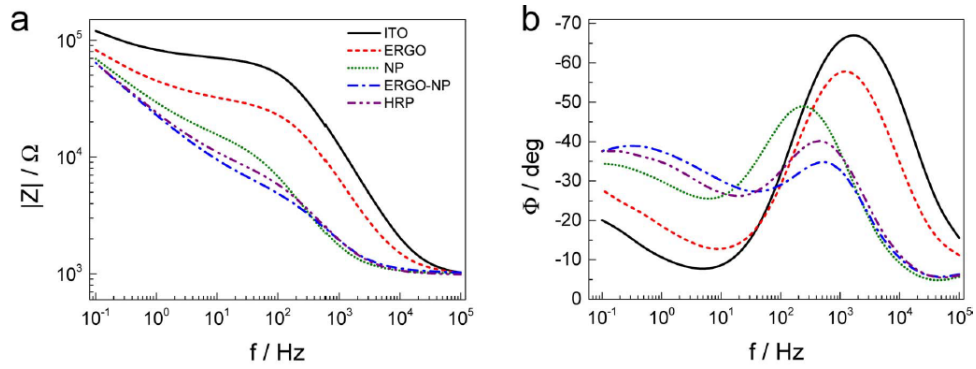
Fonte: Retirada da Referência [7]

Podemos estudar a impedância e qualquer uma de suas funções oriundas em função da frequência. Este tipo de representação é chamada de gráfico de Bode. A principal vantagem dessa representação é que a dependência da frequência é visível e nenhuma informação é perdida. A principal desvantagem é a pouca sensibilidade à mudanças no sistema. A Figura (3) mostra um exemplo de um gráfico de Bode.

Entretanto, na Impedância de Espectroscopia é muito comum investigarmos a dependência da parte imaginária com a parte real, ou seja, tratando a frequência como uma variável paramétrica. Esse tipo de representação é chamada de gráfico de Nyquist. É o gráfico com eixos Z' e $-Z''$. Muito mais rebuscado que a Representação de Bode, tem como vantagem, por exemplo, a maior sensibilidade à mudança de frequência. A Figura (4) mostra um exemplo de gráfico de Nyquist.

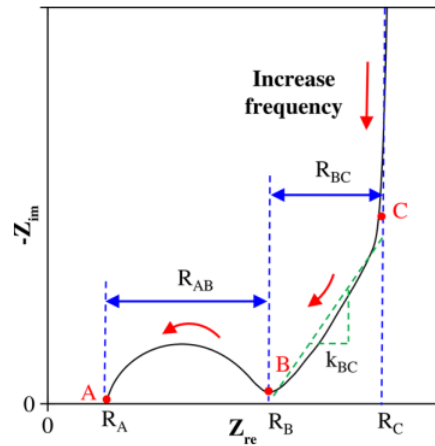
Nesta monografia teremos o estudo da impedância de um circuito RC em paralelo

Figura 3 – Exemplo de Representações de Bode para impedância. No gráfico abaixo, devido ser de outra fonte bibliográfica, o ângulo de fase está denotado por ϕ .



Fonte: Retirada da Referência [8]

Figura 4 – Exemplo de Representações de Nyquist para impedância.



Fonte: Retirada da Referência [9]

e como são suas representações (resposta elétrica) de Bode e Nyquist para sua impedância. Também correlacionamos sua impedância com outras grandezas elétricas, como admitância, constante dielétrica e módulo elétrico, com suas respectivas representações. Finalmente, aplicamos esse modelo para estudar a impedância de um monocristal.

2 RELAÇÕES DA IMPEDÂNCIA COM OUTRAS GRANDEZAS ELÉTRICAS

Ao estudarmos Espectroscopia de Impedância nos deparamos com inúmeras funções derivadas da natureza dos componentes do circuito analisado. Devido ao uso recorrente dessas funções, convém nomear as mais recorrentes. A admitância é o inverso da impedância. Heaviside cunhou esse termo em 1887 [1], e nesta monografia será denotada por Y . Logo

$$Y = \frac{1}{Z} \quad (2.1)$$

A unidade do SI da Admitância é o Siemens (S). Como a impedância Z é um número complexo, a admitância também o é, ou seja, podemos escrever Y como sendo

$$Y = Y' + jY'' \quad (2.2)$$

onde, normalmente, Y' é chamada de condutância e Y'' de susceptância, e assim como a admitância são medidas em Siemens

A capacitância de um capacitor "vazio" (com vácuo entre suas placas) é multiplicada por um fator ao se inserir um dielétrico entre as placas. Esse fator depende do dielétrico em questão e é denominado de constante dielétrica, usualmente denotada por ϵ_r . A relação entre a constante dielétrica e a impedância é dada por:

$$\epsilon_r = \frac{1}{j\omega Z C_o} \quad (2.3)$$

onde C_o é a capacitância de um capacitor vazio. A constante dielétrica é, portanto, um número complexo, tal que

$$\epsilon_r = \epsilon_r' - j\epsilon_r'' \quad (2.4)$$

Usamos o sinal negativo para evitar trabalhar com valores negativos. Em textos voltados para outras áreas pode-se encontrar com o sinal positivo.

Outra grandeza elétrica interessante é a função módulo elétrico, definida como o inverso da constante dielétrica, ou seja

$$M = \frac{1}{\epsilon_r} \quad (2.5)$$

tal que

$$M = \frac{1}{\epsilon_r} = M' + jM'' \quad (2.6)$$

A função módulo oferece uma abordagem alternativa na análise da resposta elétrica de materiais e é bastante útil ao lidar com os efeitos da granulação de materiais em altas temperaturas.

As várias relações entre essas grandezas elétricas é sumarizada na Tabela (1) [1].

Tabela 1 – Relações entre as quatro grandezas elétricas básicas.

	M	Z	Y	ϵ_r
M	M	μZ	μY^{-1}	ϵ_r^{-1}
Z	$\mu^{-1} M$	Z	Y^{-1}	$\mu^{-1} \epsilon_r^{-1}$
Y	μM^{-1}	Z^{-1}	Y	$\mu \epsilon_r$
ϵ_r	M^{-1}	$\mu^{-1} Z^{-1}$	$\mu^{-1} Y$	ϵ_r

$\mu \equiv i\omega C_o$, onde C_o é a capacitância da célula vazia

Fonte: Elaborada pelo autor.

3 IMPEDÂNCIA DE UM CIRCUITO RC PARALELO E OUTRAS GRANDEZAS ELÉTRICAS

Como discutimos antes, é comum em espectroscopia de impedância usarmos um circuito elétrico constituído de componentes discretos. O componente elétrico mais básico é o resistor. A corrente em um resistor de resistência R é calculada a partir da tensão em seus terminais através da Lei da Resistência $V = IR$, tal que, comparando com a Eq. (1.1), temos que a impedância de um resistor é justamente sua própria resistência, sendo também chamada de impedância resistiva, ou seja:

$$Z_r = R \quad (3.1)$$

Veja assim que, como a impedância resistiva é puramente real, não há modificação da fase da corrente em relação à tensão. Logo, por definição, assumimos que o ângulo de fase nos resistores é nulo, ou seja, a corrente está em fase com a diferença de potencial.

Entretanto, capacitores e indutores tendem a defasar/adiantar a corrente em relação à tensão que chega em seus terminais. Assim, como em um capacitor ideal de capacitância C temos que

$$q = CV \quad (3.2)$$

onde q é a carga no capacitor e V a tensão em seus terminais. Assumindo uma tensão complexa da forma $V = V_0 e^{j\theta}$, diferenciando ambos os lados da equação acima, temos que a corrente I_c no capacitor será

$$\frac{dq}{dt} = I_c = \frac{d}{dt}(CV) = C \frac{dV}{dt} = j\omega CV \quad (3.3)$$

ou, de forma mais detalhada, a impedância do capacitor ideal ou, como é comumente chamada, a reatância capacitiva Z_c é dada por

$$Z_c = \frac{V}{I} = \frac{-j}{\omega C} = \frac{e^{-\pi j/2}}{\omega C} \quad (3.4)$$

Com isso, temos que

$$|Z_c| = \frac{1}{\omega C} \quad (3.5)$$

$$\theta_C = \pi/2 \quad (3.6)$$

onde θ_C é a fase da corrente no capacitor. Assim, a corrente é adiantada de 90° no capacitor, ou que em um capacitor a fase da voltagem está atrasada em um quarto de ciclo em relação à corrente.

Por outro lado, em um indutor ideal de indutância L , a diferença de potencial entre os terminais devido uma corrente I_L é dada por

$$V = L \frac{dI_L}{dt} \quad (3.7)$$

Integrando ambos os lados em relação ao tempo, e considerando novamente uma tensão complexa, obtemos

$$I_L = \frac{1}{L} \int V dt = \frac{1}{j\omega L} V \quad (3.8)$$

Tal que, comparando novamente com a Eq. (1.1), obtemos para a impedância indutiva Z_L (ou reatância indutiva)

$$|Z_L| = \omega L \quad (3.9)$$

$$\theta_L = -\pi/2 \quad (3.10)$$

Ou seja, a fase da voltagem está um quarto de ciclo adiantada em relação à corrente.

Como os materiais são constituídos de moléculas, íons e elétrons, com cada respondendo de forma diferente a um campo elétrico (devido à tensão elétrica aplicada), temos usualmente uma impedância cuja fase indica uma associação de componentes discretos, visto que a defasagem da corrente, usualmente, não é 90° .

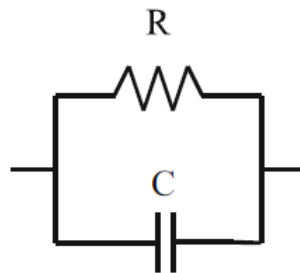
Em materiais não metálicos, usualmente não temos indução, logo as respostas são resistivas e capacitivas. Assim, os circuitos RC em série e paralelo são muito empregados para análise da resposta elétrica de materiais. Como discutimos antes, o objetivo desta monografia é explorar o circuito RC em paralelo. Para isso, precisamos discutir a impedância da associação de diferentes componentes elétricos.

Novamente, temos outra similaridade entre os conceitos de impedância e resistência, ou seja, em circuitos com combinação de várias impedâncias devemos aplicar as leis de Kirchoff, tal que a impedância resultante é similar aquela da combinação de resistores, respeitadas as defasagens.

3.1 Análise do Circuito RC paralelo

Consideremos então um circuito RC em paralelo composto por um resistor de resistência R e um capacitor de capacitância C como o da Figura (5).

Figura 5 – Circuito RC em Paralelo.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Considerando então as leis de Kirchoff, temos que a impedância Z é:

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{Z_R} + \frac{1}{Z_C} \quad (3.11)$$

Tal que, substituindo os valores de impedância resistiva e capacitiva temos

$$\frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + \frac{1}{\frac{1}{j\omega C}} \quad (3.12)$$

de onde obtemos

$$Z = \frac{R}{1 + j\omega RC} \quad (3.13)$$

Tomando o produto pelo conjugado do denominador complexo obtemos

$$Z = \frac{R}{1 + \omega^2 R^2 C^2} - j \frac{\omega R^2 C}{1 + \omega^2 R^2 C^2} \quad (3.14)$$

Logo, as partes real e imaginária da impedância de um circuito RC são

$$Z' = \frac{R}{1 + \omega^2 R^2 C^2} \quad (3.15)$$

$$Z'' = -\frac{\omega R^2 C}{1 + \omega^2 R^2 C^2} \quad (3.16)$$

A Figura (6) mostra os gráficos de Bode para as partes real e imaginária da impedância de um circuito RC em paralelo. Vamos então interpretar a resposta em frequência das partes real e imaginária da impedância. Das equações acima, temos que para baixas frequências a parte real da impedância é constante com valor $Z_R = R$, enquanto a parte imaginária é nula no limite quando $\omega \rightarrow 0$. Isso era esperado visto que para baixas frequências o circuito RC age como um resistor, visto que a reatância capacitiva é muito alta. Para altas frequências ($\omega \rightarrow \infty$) a parte real da impedância se anula e a parte imaginária também. Isso também era esperado, visto que para altas frequências o valor da reatância capacitiva se anula, tal que o capacitor funciona como um curto-circuito, implicando que a impedância se aproxima de zero.

É importante observar também que a parte imaginária (de fato, o negativo dela) apresenta um máximo. Derivando a parte imaginária e igualando a zero, percebemos que a frequência para o qual ocorre o máximo é dada pela relação

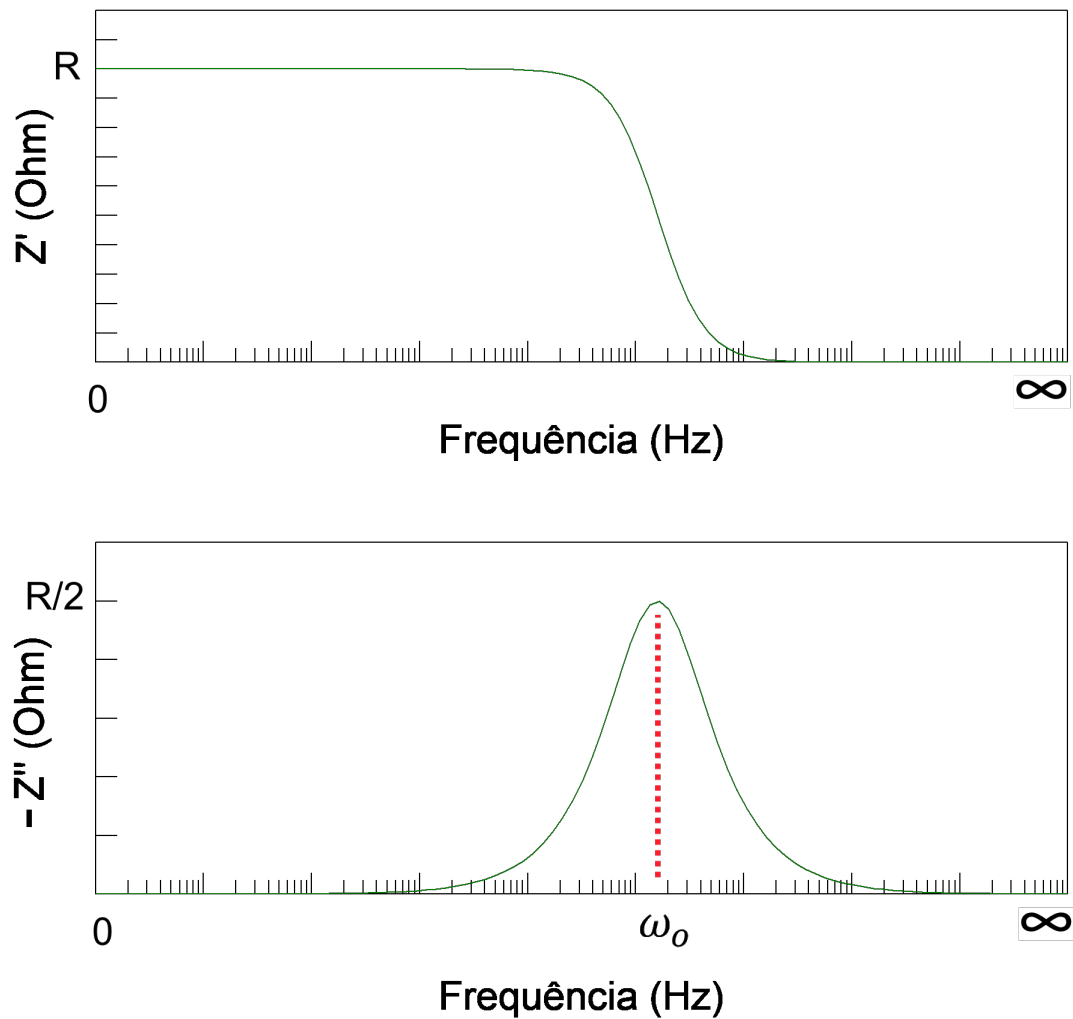
$$\omega_o = \frac{1}{RC} \quad (3.17)$$

O fator RC é chamado de tempo de relaxação ou ainda *constante do circuito RC* e será denotado por τ . O valor da parte imaginária para ω_o é $Z'' = R/2$. Observe que

$$\omega_o \tau = 1 \quad (3.18)$$

Para obtermos o gráfico de Nyquist da impedância de um circuito RC em paralelo,

Figura 6 – Gráfico de Bode para as partes real e imaginária da impedância de um circuito RC em paralelo.



Fonte: Elaborada pelo autor.

vamos manipulando as expressões de Z' e Z'' para obtermos a dependência de Z'' em função de Z' . Em outras palavras, vamos eliminar a variável paramétrica ω . Assim, tomando o quadrado da parte real

$$Z'^2 = \frac{R^2}{(1 + \omega^2 \tau^2)^2} \quad (3.19)$$

e da parte imaginária

$$Z''^2 = \frac{R^2 \omega^2 \tau^2}{(1 + \omega^2 \tau^2)^2} \quad (3.20)$$

temos que

$$Z'^2 + Z''^2 = \frac{R^2(1 + \omega^2 \tau^2)}{(1 + \omega^2 \tau^2)^2} \quad (3.21)$$

ou

$$Z'^2 + Z''^2 = \frac{R^2}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (3.22)$$

Tal que

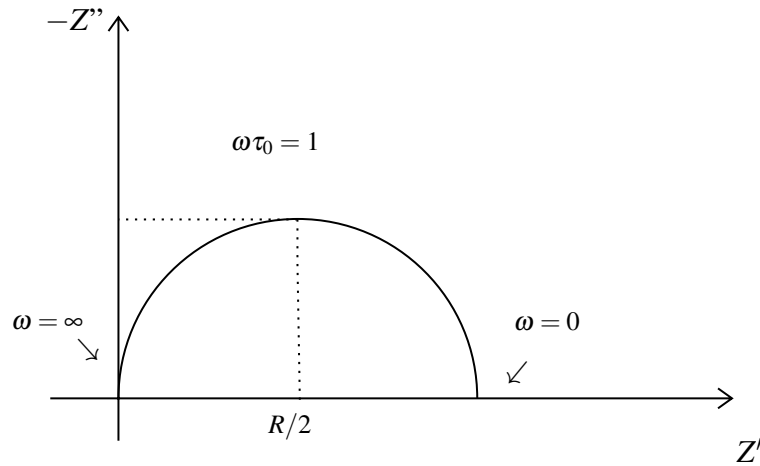
$$Z'^2 + Z''^2 = R \frac{R}{1 + \omega^2 \tau^2} = RZ' \quad (3.23)$$

ou, de forma mais elegante

$$\left(Z' - \frac{R}{2}\right)^2 + Z''^2 = \left(\frac{R}{2}\right)^2 \quad (3.24)$$

Portanto, o gráfico de Nyquist para a impedância de um circuito RC em paralelo é uma semicircunferência centrada em no ponto $(R/2, 0)$ e de raio igual a $R/2$ como mostra a Figura (7). O máximo da circunferência ocorre em $Z' = R/2$ e implica em $\omega_0 \tau = 1$.

Figura 7 – Gráfico de Nyquist para impedância de um circuito RC em paralelo.



Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir das relações sumarizadas na Tabela (1) podemos obter as demais grandezas elétricas para o circuito RC em paralelo. Quanto à admitância, temos que

$$Y = \frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + j\omega C \quad (3.25)$$

Tal que as partes real e imaginária da admitância são

$$Y' = \frac{1}{R} \quad (3.26)$$

$$Y'' = \omega C \quad (3.27)$$

Assim, as respostas em frequência da admitância são dadas na Figura (8).

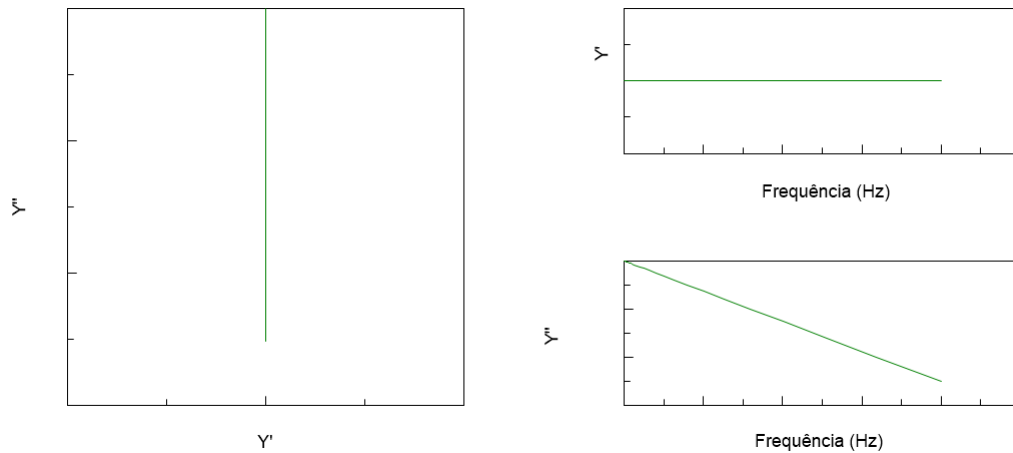
Por outro lado constante dielétrica é dada por

$$\epsilon_r = \frac{1}{j\omega C} Y = \frac{1}{j\omega C} \left(\frac{1}{R} + j\omega C \right) \quad (3.28)$$

tal que

$$\epsilon_r = 1 - \frac{j}{\omega \tau_0} = \epsilon'_r - j\epsilon''_r \quad (3.29)$$

Figura 8 – Gráfico das funções elétricas relacionadas à Admitância. Perceba que, devido ao fato de Y' ser constante, os gráficos de Y' são retas "sem inclinação". Y'' tem comportamento linear com a frequência.



Fonte: Elaborada pelo autor.

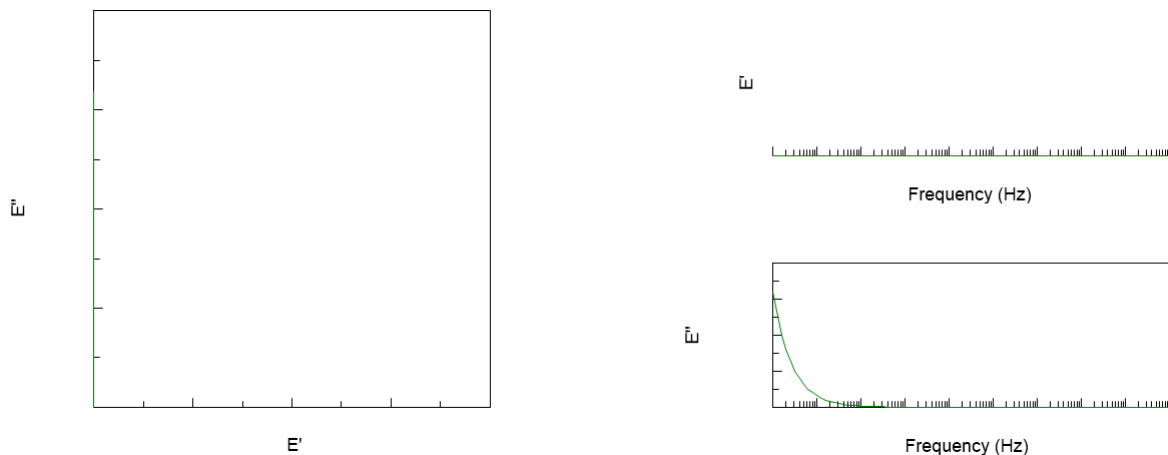
Portanto, as partes real e imaginária da constante dielétrica são:

$$\epsilon' = 1 \tag{3.30}$$

$$\epsilon'' = \frac{1}{\omega\tau_0} \tag{3.31}$$

Assim, as respostas em frequência da constante dielétrica são como as mostradas na Figura (9).

Figura 9 – Gráficos de ϵ'_r e ϵ''_r . Note que $\epsilon' = 1$, ou seja, ao usá-lo como parâmetro em gráficos teremos retas sem inclinação. Perceba que no gráfico ϵ'_r vs ϵ''_r a curva coincide com o eixo ϵ''_r .



Fonte: Elaborada pelo autor.

Finalmente a função módulo é dada por

$$M = \frac{1}{\epsilon} = \frac{1}{1 - \frac{j}{\omega\tau_0}} \tag{3.32}$$

tal que

$$M = \frac{(\omega\tau_0)^2}{1 + (\omega\tau_0)^2} + j \frac{\omega\tau_0}{1 + (\omega\tau_0)^2} \quad (3.33)$$

Assim, as partes real e imaginária da função módulo são

$$M' = \frac{(\omega\tau_0)^2}{1 + (\omega\tau_0)^2} \quad (3.34)$$

$$M'' = \frac{\omega\tau_0}{1 + (\omega\tau_0)^2} \quad (3.35)$$

Analogamente à impedância, a função módulo tem nas suas partes real e imaginária um vínculo parecido com a Equação (3.24). Podemos explicitar esse comportamento da seguinte forma

$$M'' = \frac{\omega\tau_0}{1 + (\omega\tau_0)^2} = \frac{M'}{\omega\tau_0} \quad (3.36)$$

ou seja

$$M'^2 + M''^2 = M'^2 \frac{(1 + \omega^2\tau_0^2)}{\omega^2\tau_0^2} \quad (3.37)$$

tal que

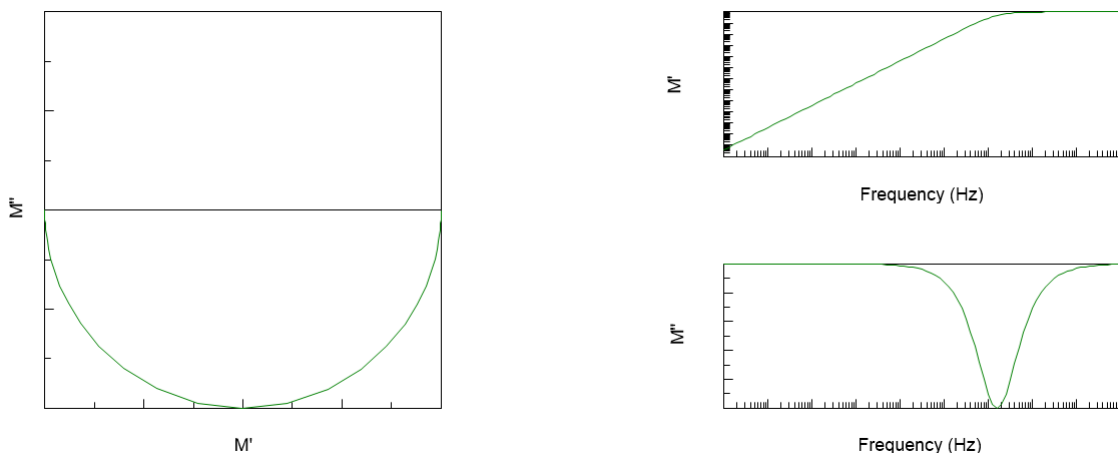
$$M'^2 + M''^2 = M' \quad (3.38)$$

ou de forma mais elegante

$$\left(M' - \frac{1}{2}\right)^2 + M''^2 = \left(\frac{1}{2}\right)^2 \quad (3.39)$$

ou seja, uma semicircunferência centrada em $(1/2,0)$ de raio $1/2$. O comportamento da função módulo é dada na Figura (10).

Figura 10 – Gráficos $-M''$ vs M' , M' e M'' vs frequência .Ao calcular os pontos críticos de M'' temos que esta função tem valor máximo $M''= 0,5$ e mínimo $M''=0$,por isso o semicírculo está "virado".



Fonte: Elaborada pelo autor.

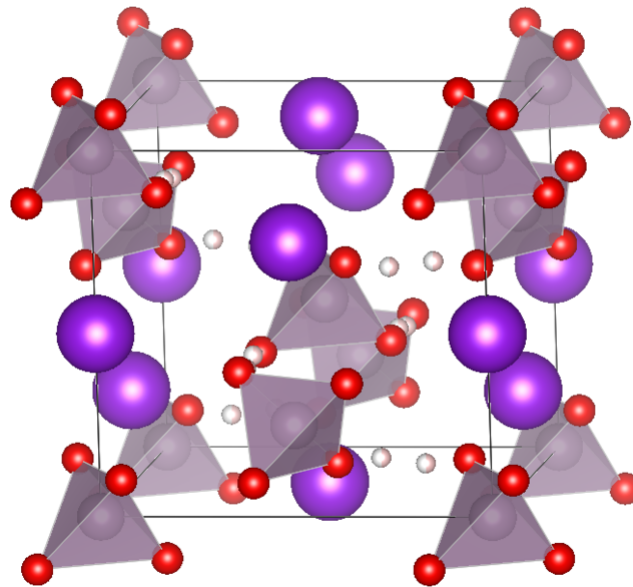
4 APLICAÇÃO DO MODELO A UM MONOCRISTAL

Neste capítulo aplicaremos a análise da impedância de um monocristal de KH_2PO_4 . As medidas foram realizadas ao longo do eixo principal do cristal na forma de capacitor de placas paralelas, e foram gentilmente cedidas pelo Prof. Waldeci Paraguassu da Universidade Federal do Pará.

O fosfato de monopotássio, de fórmula KH_2PO_4 , é um composto inorgânico usado como fertilizante, aditivo alimentar, fungicida e agente tamponador. Neste artigo será denotado pela sigla KDP. Na forma de cristal tem propriedades ópticas não-lineares, sendo incorporado a sistemas de laser para geração de segundos harmônicos e mudança optoeletrica. É viável para uso de lasers de alta abertura devido ao crescimento de cristais de largo tamanho.

Existem vários polimorfos do KDP [10]. Em temperaturas menores que $-150^\circ C$ são ferroelétricos e tem estrutura ortorrômbica, e em temperaturas ligeiramente acima desta passam por uma transição de fase e se torna material paraelétrico (comportamento padrão à temperatura ambiente) com estrutura tetragonal (ver Figura (11) [11][12][13][14][15]).

Figura 11 – Estrutura cristalina do KDP a temperatura ambiente.

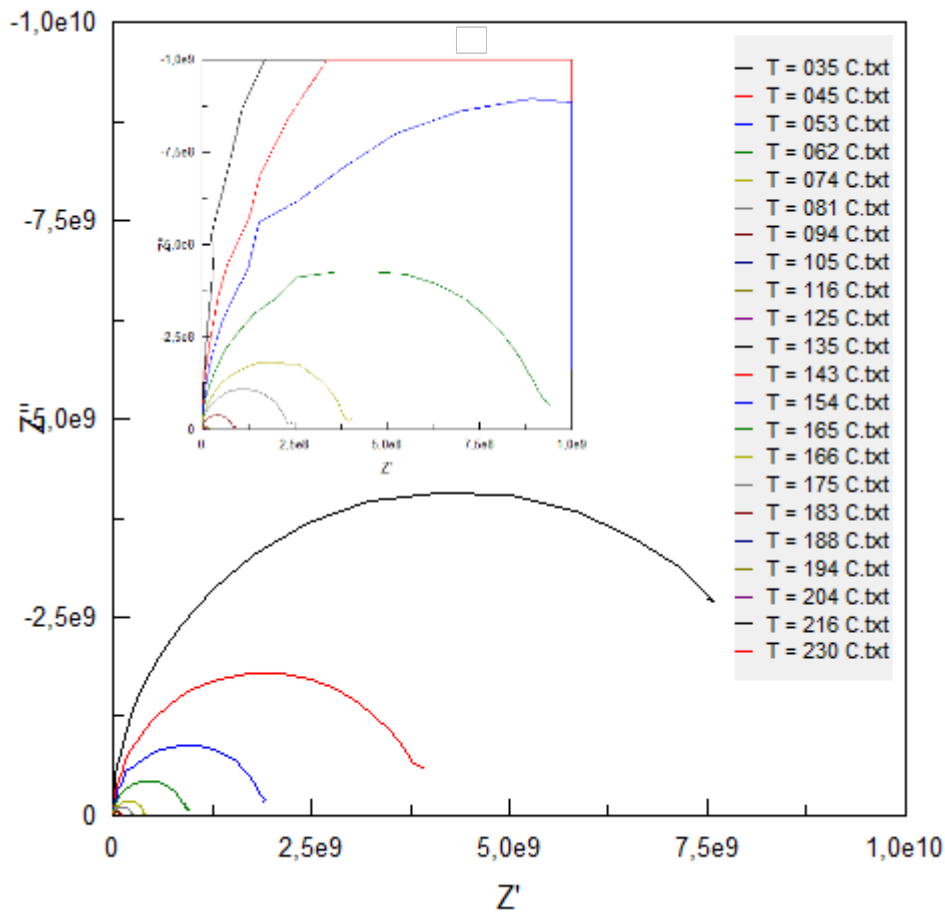


Fonte: Adaptada do site <https://commons.wikimedia.org/>

Quando submetido a temperaturas acima de $180^\circ C$ sofre outra mudança de fase, passando a ter estrutura monoclinica e alteração considerável na medida da constante dielétrica. Essa mudança de fase foi objeto de estudo por várias técnicas, como Raio-X por exemplo [12].

A Figura (12) mostra o diagrama de Nyquist obtido para o KDP para diferentes temperaturas acima da temperatura ambiente. Como podemos ver, o espectro é um semicírculo, tal que podemos ajustá-lo através de um circuito RC. Nesse caso, obteremos as resistência e capacitância resultantes do ajuste. Os valores iniciais para obter os ajustes foram palpites oriundos de experimentos prévios. Fazendo isso para cada curva em cada temperatura, podemos

Figura 12 – Diagrama de Nyquist para varias temperaturas obtidos para o KDP.

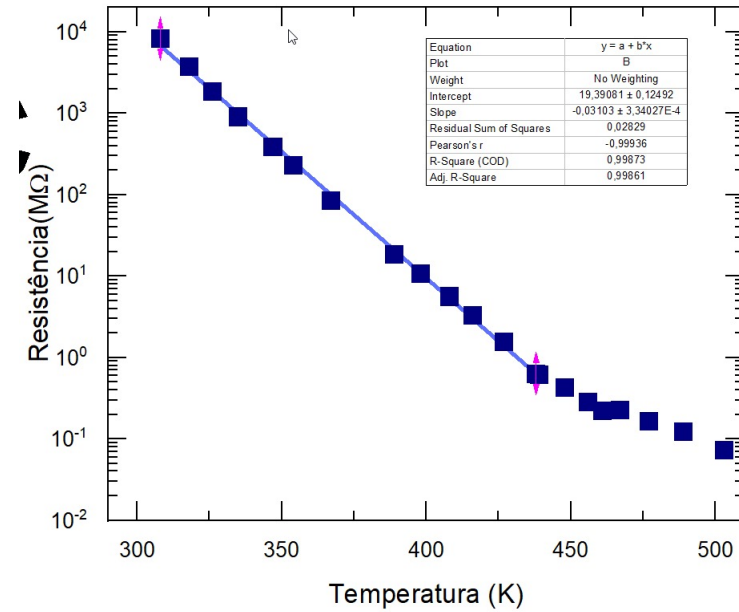


Fonte: Elaborada pelo autor.

então observar o comportamento dessa resistência e capacitância em função da temperatura (por simplicidade, focaremos somente nessas duas grandezas). Esse comportamento é mostrado nas Figuras (13) e (14).

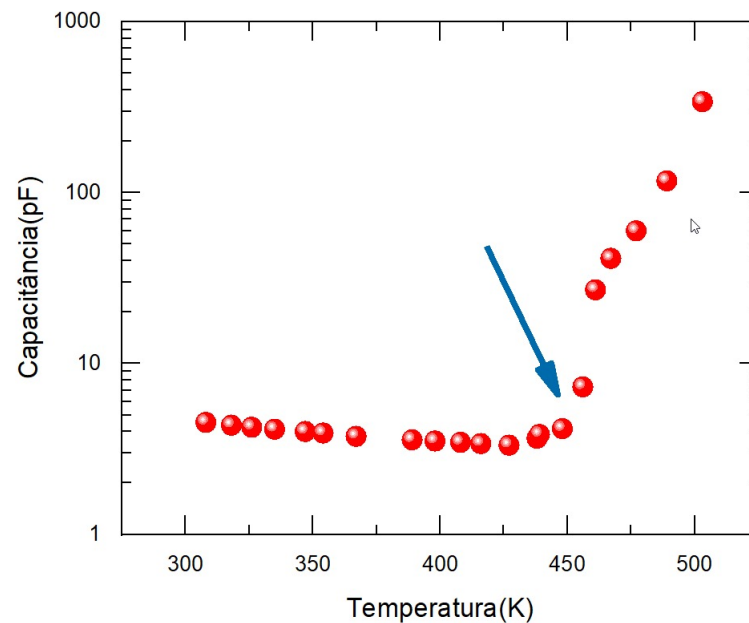
Como podemos ver, a resistência exibe o comportamento esperado de um dielétrico, cuja resistência cai com a temperatura. No caso, ela segue uma lei tipo Arrhenius, ou seja, em escala logarítmica, a resistência cai linearmente com a temperatura, algo compatível com materiais dielétricos, como mostra os dados de um fit linear exibido no inset da Figura. Esse comportamento segue até 450 K, aproximadamente, quando a reta muda de inclinação. Para essa temperatura, observamos uma anomalia na capacitância, que fica aproximadamente constante até 450 K, quando cresce abruptamente. Esse resultado mostra que conseguimos observar a transição de fase estrutural que o KDP exibe em 450 K, visto que usualmente transições de fase estruturais levam a anomalias nas propriedades elétricas.

Figura 13 – Resistência do KDP em função da temperatura obtida pelo ajuste do gráfico de Nyquist pelo modelo RC. Inset: Fit linear mostrando comportamento de Arrhenius.



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 14 – Capacitância do KDP em função da temperatura obtida pelo ajuste do gráfico de Nyquist pelo modelo RC.



Fonte: Elaborada pelo autor.

5 CONCLUSÕES

Nesta monografia discutimos a impedância de um circuito RC e como aplicar tal modelo em espectroscopia de impedância. Também relacionamos a impedância desse circuito a outras grandezas elétricas, nominalmente, a admitância, a constante dielétrica e o módulo elétrico. Discutimos como as propriedades elétricas dos sistemas podem ser analisadas em termos das representações de Nyquist e de Bode.

Como discutimos, para esse circuito, o diagrama de Nyquist é um semicírculo, centrado sobre o eixo real da impedância, com centro em $(R/2,0)$. O arco tem raio $R/2$ e seu máximo ocorre quando a frequência é igual a $\omega_0 = (RC)^{-1}$. O termo $\tau = RC$ é chamado de tempo de relaxação. Para essa frequência, a parte imaginária apresenta um máximo pronunciado. Finalmente, em termos da frequência, a parte real da impedância é constante, decaindo e indo zero para altas frequências. Para esse modelo, o módulo elétrico também é representado por um semicírculo, enquanto a constante dielétrica e admitância são retas. Esse modelo é aplicado quando temos sistemas que possui um único tempo de relaxação.

Esse modelo foi aplicado para estudar as propriedades elétricas de um cristal de KDP em função da temperatura. Um ajuste simples pelo modelo RC conseguiu mostrar o poderio da técnica de espectroscopia de impedância, sendo capaz de identificar o comportamento da resistência e capacitância do cristal em função da temperatura, mas também identificar uma transição de fase estrutural que esse composto exibe em 450 K.

REFERÊNCIAS

- [1] BARSOUKOV, E.; MACDONALD, J. R. (Ed.). *Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment, and Applications*. 1. ed. [S.l.]: Wiley, 2005.
- [2] SALMAN, F. Complex impedance analysis and relationships with electrical conductivity, and dielectric constants. *The Arab Journal of Scientific Research*, v. 2, n. 2, p. 1–4, 2018. ISSN 2537-0367.
- [3] HAUFF, E. von. Impedance spectroscopy for emerging photovoltaics. *The Journal of Physical Chemistry C*, American Chemical Society (ACS), v. 123, n. 18, p. 11329–11346, mar. 2019.
- [4] IRVINE, J. T. S.; SINCLAIR, D. C.; WEST, A. R. Electroceramics: Characterization by impedance spectroscopy. *Advanced Materials*, Wiley, v. 2, n. 3, p. 132–138, mar. 1990.
- [5] COŞKUN, M. et al. The electrical modulus and other dielectric properties by the impedance spectroscopy of LaCrO_3 and $\text{LaCr}_{0.90}\text{Ir}_{0.10}\text{O}_3$ perovskites. *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry (RSC), v. 8, n. 9, p. 4634–4648, 2018.
- [6] LVOVICH, V. F. *Impedance spectroscopy: applications to electrochemical and dielectric phenomena*. Hoboken, N.J.: Wiley, 2012.
- [7] ORAZEM, M. E.; TRIBOLLET, B. *Electrochemical impedance spectroscopy*. Hoboken, N.J.: Wiley, 2008. OCLC: 264714633.
- [8] YAGATI, A. K. et al. Electrosynthesis of ergo-np nanocomposite films for bioelectrocatalysis of horseradish peroxidase towards H_2O_2 . *Journal of The Electrochemical Society*, v. 164, p. G133–G140, 2014.
- [9] MEI, B.-A. et al. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 122, n. 1, 2018.
- [10] SUBRAMONY, J.; LOVELL, S.; KAHR, B. Polymorphism of potassium dihydrogen phosphate. *Chemistry of Materials - CHEM MATER*, v. 10, 07 1998.
- [11] MOREIRA, S. G. C.; MELO, F. E. A.; FILHO, J. M. Phase transition in potassium dihydrogen phosphate induced by an applied static electric field. *Physical Review B*, American Physical Society (APS), v. 54, n. 9, p. 6027–6030, set. 1996.
- [12] BLINC, R. et al. High-temperature phase transition in KH_2PO_4 . *The Journal of Chemical Physics*, AIP Publishing, v. 49, n. 11, p. 4996–5000, dez. 1968.
- [13] CHEN, D. et al. Morphological analysis of KDP-crystal workpiece surfaces machined by ultra-precision fly cutting. *Materials*, MDPI AG, v. 13, n. 2, p. 432, jan. 2020.

- [14] ITOH, K. et al. X-ray study of high-temperature phase transitions in kh_2po_4 . *Journal of the Physical Society of Japan*, Physical Society of Japan, v. 39, n. 3, p. 843–844, set. 1975.
- [15] SLATER, J. C. Theory of the transition in kh_2po_4 . *Ferroelectrics*, Informa UK Limited, v. 71, n. 1, p. 25–42, jan. 1987.