

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

“Júlio de Mesquita Filho”

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Câmpus de Rio Claro

EVERLIN CAROLINA FERREIRA DA SILVA

Espectroscopia de Impedância em $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ e $\alpha\text{-MnO}_2$ dopado com cobre

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientadora: Profa. Dra. Lygia Christina de Moura Walmsley

Rio Claro - SP

2016

621 Silva, Everlin Carolina Ferreira da
S586e Espectroscopia de impedância em $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ e $\alpha\text{-MnO}_2$
dopado com cobre / Everlin Carolina Ferreira da Silva. - Rio
Claro, 2016
82 f. : il., figs., gráfs., tabs., fots.

Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista,
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Orientadora: Lygia Christina de Moura Walmsley

1. Física aplicada. 2. Ludwigita homometálica de ferro.
3. Ordenamento de carga. 4. Ondas de densidade de carga.
5. Depinning. 6. Constante dielétrica. I. Título.

Ficha Catalográfica elaborada pela STATI - Biblioteca da UNESP
Campus de Rio Claro/SP

EVERLIN CAROLINA FERREIRA DA SILVA

Espectroscopia de Impedância em $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ e $\alpha\text{-MnO}_2$ dopado com cobre

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Comissão Examinadora

Profa. Dra. Lygia Christina de Moura Walmsley
UNESP - Rio Claro

Prof. Dr. Giovani Gozzi
UNESP – Rio Claro

Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza
USP – São Carlos

Rio Claro, SP 29 de Fevereiro de 2016

*À minha mãe, Eloisa Helena,
em quem sempre vou me espelhar na vida.*

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, gostaria de agradecer a Deus, que me ofereceu esta oportunidade, me dando sabedoria e luz durante toda essa caminhada.

Agradeço também a toda a minha família, mãe, pai, irmão, tios e primos que acreditaram em mim, e sempre estiveram em oração pela minha pessoa. Mas quero agradecer em especial a minha mãe, Eloisa Helena, que foi o meu maior apoio durante mais esta etapa da minha vida. Sem a sua paciência, preocupação, amor, colo e atenção nos momentos mais difíceis, eu não conseguiria chegar aonde cheguei. Foram horas de ligações telefônicas, choros e risadas, mas que compensaram cada segundo desta caminhada. Pode parecer clichê, mas quando eu crescer quero ser sim igual a você, pessoa dedicada ao trabalho e a família, determinada e centrada em tudo o que faz. Te amo pra todo sempre mãe!

Sou também muito grata pela minha orientadora Profa. Dra. Lygia Christina de Moura Walmsley, com a qual tive o prazer de trabalhar desde o meu TCC na graduação. Este trabalho não poderia ser realizado sem a sua ajuda! A senhora sempre me incentivou, me dando as melhores direções a serem seguidas, com as quais aprendi muito durante esta jornada. Agradeço por sempre querer dar o melhor aprendizado, as melhores condições de trabalho, as discussões, as broncas quando foram precisas, mas também os momentos de risadas e descontrações que fizeram parte. Se eu puder ser um terço da pessoa e profissional que a senhora é um dia, saiba que serei então muito feliz! Agradeço de coração por ter me dado esta oportunidade e acreditado na minha capacidade.

Quero agradecer também ao meu amigo e colega de trabalho Ms. Éverton Carvalho dos Santos que além de sempre me ajudar quando precisei, foi quem realizou as montagens dos contatos na amostra de ludwigita, sem o qual, e sem a habilidade e paciência com materiais tão pequenos, seria impossível a execução deste trabalho. Obrigada por me auxiliar e me ensinar a como usar os equipamentos no laboratório, mesmo nos curtos períodos em que estava no Brasil. Muito obrigada por todo o apoio!

Agradeço ao colega de trabalho Ms. Igor Fier, que nos ajudou muito no laboratório, deixando os equipamentos sempre prontos para uso e por desenvolver o software LabWorks, no qual foi feita a primeira sequência de programação para darmos os primeiros passos deste trabalho. Obrigada por todas as dicas e tempo dedicado.

Aos responsáveis pela síntese das amostras de ludwigita, Prof. Dr. João Carlos Fernandes do Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense e Prof. Dr. Múcio

Amado Continentino do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas. Agradeço pela colaboração primordial para a realização deste trabalho.

Aos colaboradores responsáveis pela síntese e fornecimento das amostras de dióxido de manganês dopado com cobre, a Ms. Sara Walmsley Frejlich, o Prof. Dr. Marcelo Calegari e o Prof. Dr. Sérgio Antônio Spinola Machado, todos do Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo (USP).

Aos professores Prof. Dr. Dante Luis Chinaglia e Prof. Dr. Giovani Gozzi, por participarem da minha qualificação e pelas excelentes orientações para o aperfeiçoamento desta dissertação. Em especial ao professor Dante, que gentilmente cedeu seu laboratório e me auxiliou na técnica de evaporação térmica nas amostras de dióxido de manganês dopado com cobre. Muito obrigada por toda a cooperação.

Aos meus professores, por todo o ensinamento e devoção.

A todos os funcionários do campus, mas em especial aos funcionários do Departamento de Física, que sempre nos auxiliaram quando precisamos.

A CAPES, pelo auxílio financeiro durante esses dois anos de trabalho, e a FAPESP pelo auxílio financeiro que possibilitou a minha participação em cursos e workshops, que aumentaram e contribuíram muito para o meu aprendizado.

Enfim, não poderia deixar de registrar a minha gratidão por todos os meus amigos e colegas que me acompanharam durante a graduação e a pós-graduação. Todos, sem exclusão, foram fundamentais nessa jornada. Mas quero agradecer em especial a minha amiga Gisela Armani, e dizer que sua companhia e amizade foram essenciais na minha vida.

A todos, muito obrigada!

“Que os vossos esforços desafiem as impossibilidades, lembrai-vos de que grandes coisas do homem foram conquistadas do que parecia impossível.”

Charles Chaplin

Resumo

A técnica de espectroscopia de impedância foi aplicada para caracterizar um monocristal da ludwigita homometálica $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$, em que uma transição de ordenamento de carga (CO) ocorre em temperatura ambiente (~ 300 K) conforme reportada na literatura. Utilizando diferentes valores de amplitude do sinal AC aplicado, pudemos pelo estudo do comportamento da condutividade AC identificar nessas medidas o fenômeno de soltura de ondas de densidade de carga (CDW) e usamos a teoria de Bardeen, na faixa de temperatura em que foi possível aplicá-la, para obter a razão entre a massa do condensado M_F e a massa m do elétron, da ordem de $10^9 - 10^7$. As características deste material foram comparadas a uma amostra de um sistema sem ordenamento de carga reportada, uma pastilha prensada de α - MnO_2 dopado com cobre. Para ambos os materiais informação sobre o comportamento da constante dielétrica também foi obtido.

Palavras-chave: Espectroscopia de Impedância. Ordenamento de Carga. Ondas de Densidade de Carga. Depinning. Constante Dielétrica.

Abstract

The impedance spectroscopy technique was applied to the characterization of a single crystal of the homometallic ludwigite $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$, in which a charge ordering transition (CO) occurs around room temperature ($\sim 300\text{K}$), as reported in the literature. By using different values of the AC amplitude signal we could study the AC conductivity behavior and identify the depinning of the charge-density wave phenomenon (CDW). Applying the Bardeen theory, in a proper temperature range, to obtain the ratio of the mass of the condensate M_F in relation to that of the electron m , we found a ratio the order of $10^9 - 10^7$. The characteristics of this material were compared with a system without reported charge ordering transition, Cu doped $\alpha\text{-MnO}_2$ pressed pellets. For both materials, information about the behavior of the dielectric constant was also obtained.

Keywords: Impedance Spectroscopy. Charge Ordering. Charge-Density Waves. Depinning. Dielectric Constant.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Mecanismos de polarização que resultam em um dielétrico. Figura extraída da referência [12].	19
Figura 2: Dependência das partes real e imaginária da permissividade em função da frequência. Figura extraída da referência [13].	20
Figura 3: Diagrama de fasores da corrente.	23
Figura 4: Diagrama de Argand-Gauss para o vetor impedância Z^* .	26
Figura 5: Diagrama de Nyquist e seu circuito equivalente associado.	28
Figura 6: Exemplo de um ajuste dos dados experimentais de impedância da amostra de $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ no software <i>ZSimpWin</i> .	31
Figura 7: Boro localizado no interior de triângulos de oxigênio. Figura extraída da referência [21].	32
Figura 8: Representação do íon metálico no centro de octaedros de oxigênio. Figura extraída da referência [21].	33
Figura 9: Estrutura das arestas dos octaedros formando as paredes em forma de ziguezague. Os átomos de oxigênio são representados pelas bolinhas vermelhas. Figura extraída da referência [25].	33
Figura 10: Estrutura cristalina da $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$. Os pontos em azul claro representam os átomos de boro, em azul escuro os íons Fe^{3+} , em vermelho os átomos de oxigênio e em verde os íons Fe^{2+} . (a) ao longo do plano (a,b); (b) ao longo do eixo c ilustrando a escada de três pernas formada pelos íons da tríade. Figura extraída da referência [25].	34
Figura 11: Estrutura cristalina da $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$. Os pontos em azul claro representam os átomos de boro, em azul escuro os íons Fe^{3+} , em vermelho os átomos de oxigênio e em verde os íons Fe^{2+} . (a) ao longo do plano (a,b); (b) ao longo do eixo c ilustrando a escada de três pernas. Figura extraída da referência [25].	34
Figura 12: Estrutura da ludwigita ao longo do eixo c (a) antes (b) e depois da transição estrutural. Figura extraída da referência [21].	36
Figura 13: Variação da distância ente os íons de ferro da tríade com a temperatura. Figura extraída da referência [31].	36
Figura 14: Representação da distribuição eletrônica e dos átomos da rede (a) para um metal; (b) na presença de uma interação elétron-fônon. Figura extraída da referência [6].	37

Figura 15: Resposta da dependência da frequência do modo coletivo (a) sem <i>pinning</i> (b) com <i>pinning</i> e amortecimento. Figura extraída da referência [6].	38
Figura 16: (a) Estrutura cristalina do OMS. Cada octaedro corresponde a uma unidade de MnO_6 . (b) Estrutura de cadeia dupla formada de octaedros MnO_6 ligadas por vértices e bordas. (c) Rede de Mn incluída na estrutura de cadeia dupla. Figura extraída da referência [39].	41
Figura 17: Exemplos de estruturas de peneiras moleculares octaédricas do MnO_2 com túneis ($m \times n$). (a) $m = 1$ e $n = 1$, estrutura $\beta\text{-MnO}_2$. (b) $m = 2$ e $n = 2$, estrutura $\alpha\text{-MnO}_2$. Em roxo são mostrados os átomos de Mn e em vermelho o quadro de oxigênios octaédricos. Figura extraída da referência [38].	42
Figura 18: Estrutura esquemática do $\alpha\text{-MnO}_2$ visualizado a partir do eixo c da célula unitária (paralelo ao túnel), mostrando a localização dos cátions no túnel. Figura extraída da referência [40].	42
Figura 19: Amostras de ludwigita homometálica de ferro. Figura extraída da referência [22].	44
Figura 20: Representação de um monocristal de ludwigita homometálica indicando as direções dos eixos cristalográficos.	44
Figura 21: Esquema da montagem da amostra. Figura extraída da referência [22].	45
Figura 22: Monocristal de $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ (a) no suporte de alumínio; (b) zoom da localização da amostra no suporte.	45
Figura 23: Foto da amostra CuOMS-2 já na forma de pastilha.	47
Figura 24: Esquema da primeira montagem de contatos elétricos na amostra de CuOMS-2 já em forma de pastilha.	48
Figura 25: Amostra CuOMS-2 no porta-amostra de safira com os contatos elétricos prontos para a realização das medidas elétricas.	49
Figura 26: Fluxograma dos passos efetuados para a realização dos experimentos.	50
Figura 27: Resistividade ρ versus f em várias tensões AC aplicadas obtidas em diversas temperaturas (a) 300 K; (b) 250 K; (c) 200 K e (d) 150 K.	51
Figura 28: Constante dielétrica K versus f em várias tensões AC aplicadas obtidas em diversas temperaturas (a) 200 K; (b) 180 K; (c) 150 K e (d) 140 K.	52
Figura 29: Resistividade para diferentes incrementos. (1) lentamente; (2) rapidamente com tensão AC aplicada de valor rms de 1 V.	53
Figura 30: Gráficos de $\ln[\sigma(\omega) - \sigma_{DC}]$ versus $\ln[1/f]$ para (a) 270 K e (b) 255 K.	55

Figura 31: Razão M_F/m em função da temperatura. Repare que após a temperatura de transição $T_s \sim 300$ K a razão é da ordem $10^9 - 10^7$.	57
Figura 32: $\tan\delta$ versus f em várias tensões AC aplicadas obtidas em diversas temperaturas (a) 200 K; (b) 180 K; (c) 150 K e (d) 140 K.	58
Figura 33: Diagramas de Nyquist para várias tensões AC aplicadas obtidas em diversas temperaturas (a) 200 K; (b) 190 K; (c) 180 K e (d) 170 K.	59
Figura 34: Diagrama de Nyquist para temperatura de 200 K com tensão AC de valor rms de 0,5 V. A linha em verde é para mostrar o fenômeno de linearidade que ocorre na curva na região de altas frequências.	60
Figura 35: Ajuste feito pelo software ZSimpWin.	61
Figura 36: Resistividade DC em função da voltagem AC aplicada para as temperaturas de 200 K, 190 K, 180 K e 170 K.	63
Figura 37: Constante dielétrica K em função da voltagem AC para as temperaturas de 200 K a 170 K.	64
Figura 38: Resistividade ρ versus f em diferentes tensões AC aplicadas obtidas em diversas temperaturas (a) 250 K; (b) 200 K; (c) 150 K e (d) 100 K.	65
Figura 39: Resistividade ρ versus f em diferentes tensões AC aplicadas obtidas em diversas temperaturas (a) 110 K; (b) 100 K; (c) 90 K e (d) 80 K.	66
Figura 40: Constante dielétrica K versus f em várias tensões AC aplicadas obtidas em diversas temperaturas (a) 250 K; (b) 200 K; (c) 150 K e (d) 100 K.	67
Figura 41: $\tan\delta$ versus f em várias tensões AC aplicadas obtidas em diversas temperaturas (a) 250 K; (b) 200 K; (c) 150 K e (d) 100 K.	68
Figura 42: Ajuste feito no software ZSimpWin.	69
Figura 43: Diagramas de Nyquist para várias tensões AC aplicadas obtidas em diversas temperaturas (a) 170 K; (b) 160 K; (c) 150 K; (d) 140 K; (e) 130 K; (f) 120 K e (g) 110 K.	70
Figura 44: Resistividade DC em função da temperatura para as tensões 0,3 V e 1 V.	72
Figura 45: Constante dielétrica K em função da temperatura para tensão AC de 1 V.	73
Figura 46: Resistividade DC em função da temperatura para as tensões AC de 0,3 V, 1 V e para as mais altas tensões.	74
Figura 47: Gráficos dos diagramas de Nyquist para: (a) 280 K, (b) 270 K, (c) 260 K e (d) 250 K.	75
Figura 48: Gráfico de $\ln[\sigma(\omega) - \sigma_{DC}]$ versus $\ln[1/f]$ na amostra CuOMS-2 para a temperatura de 280 K para tensões AC de valores rms 0,1 e 0,3 V.	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Circuitos equivalentes, seus respectivos diagramas de Nyquist e exemplos de materiais cujos dados de impedância são modelados pelo circuito. Tabela extraída da referência [19].	29
Tabela 2 - Parâmetros estruturais da ludwigita de ferro a 294 K e a 144 K, mostrando as mudanças estruturais sofridas pelo material a partir da transição. Tabela extraída da referência [30].	35
Tabela 3 - Valores mínimos e máximos para cada uma das dimensões das amostras analisadas. Tabela extraída da referência [22].	45
Tabela 4 - Parâmetros estruturais e parâmetros de rede refinados da estrutura α -MnO ₂ encontrado na literatura, e das amostras dopadas com cobre, CuOMS-2. Dados extraídos da referência [42].	46
Tabela 5 - Composição química da amostra CuMOS-2 determinada pela técnica de energia dispersiva de raios X. Tabela extraída da referência [42].	47
Tabela 6 - Parâmetros obtidos do ajuste dos dados de condutividade <i>versus</i> frequência, para tensões AC de valores rms 3, 1 e 0,7 V.	56
Tabela 7 - Valores dos parâmetros encontrados através dos ajustes teóricos empregando o software <i>ZSimpWin</i> , onde R_{∞} é a resistência para a mais alta frequência (também denominada resistência de contato), R_0 é a resistência para a mais baixa frequência e C a capacitância do capacitor do circuito.	62
Tabela 8 - Variação da temperatura e seus respectivos incrementos e tensões AC aplicadas utilizadas nas medidas da amostra CuOMS-2.	65
Tabela 9 - Valores dos parâmetros encontrados através dos ajustes teóricos empregando o software <i>ZSimpWin</i> , onde R_{∞} é a resistência para a mais alta frequência (também denominada resistência de contato), R_0 é a resistência para a mais baixa frequência e C a capacitância do capacitor do circuito.	71

LISTA DE SÍMBOLOS

2Δ gap no espectro de excitação de partículas livres

a periodicidade da rede

A área entre as placas

AC corrente alternada

C capacitância

D deslocamento elétrico

DC corrente contínua

E campo elétrico

e carga do elétron

E_F energia de Fermi

E_0 campo elétrico de *depinning*

f frequência

$\hbar$ constante de Planck dividido por 2π

I_D corrente de deslocamento

I_0 corrente de condução

I_R corrente no resistor

I_C corrente no capacitor

k_F vetor de onda de Fermi

K constante dielétrica

K' componente real da constante dielétrica

K'' componente imaginária da constante dielétrica

l espessura da amostra

L distância entre as placas do capacitor

M_F massa de Fröhlich ou massa do condensado

m massa do elétron ou de banda

q vetor de onda da distorção da rede

R resistência

R_∞ resistência para a mais alta frequência no diagrama de Nyquist

R_0 resistência para a mais baixa frequência no diagrama de Nyquist

rms valor médio quadrático

S área de contato

T_P temperatura de transição de Peierls

T_S temperatura de transição de fase estrutural

$V(t)$ tensão

v_F velocidade de Fermi

X_C reatância capacitiva

Z impedância

Z^* impedância complexa

Z' componente real da impedância

Z'' componente imaginária da impedância

δ ângulo de fase

ϵ permissividade dielétrica

ϵ^* permissividade dielétrica complexa

ϵ' componente real da permissividade dielétrica complexa

ε'' componente imaginária da permissividade dielétrica complexa

ε_r permissividade relativa

ε_0 permissividade dielétrica do vácuo

λ constante de acoplamento elétron-fônon

Λ densidade de carga do modo coletivo

Λ_0 densidade de carga dos elétrons não acoplados

Λ_1 densidade de carga dos elétrons do condensado

ρ resistividade

ρ^* resistividade complexa

ρ' componente real da resistividade complexa

ρ'' componente imaginária da resistividade complexa

ρ_{DC} resistividade DC

σ condutividade elétrica

σ^* condutividade elétrica complexa

σ' componente real da condutividade elétrica complexa

σ'' componente imaginária da condutividade elétrica complexa

σ_{DC} condutividade elétrica independente da frequência

σ_b condutividade limite de alta frequência

τ tempo de relaxação

φ fase da onda de densidade de carga

ω frequência angular

ω_m frequência angular de pico máximo

ω_0 frequência característica do oscilador amortecido

ω_+ frequência do ramo óptico

ω_- frequência do ramo acústico

ω_{2k_F} frequência do fônon

ω_P frequência de pinning

ω_S frequência de scaling

ω_D frequência de depinning

ϕ_D fluxo do deslocamento elétrico

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	18
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	19
2.1 Dielétricos.....	19
2.2 Definição dos parâmetros de impedância.....	21
3. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA	26
3.1 Circuitos equivalentes e análise do arco de impedância.....	27
4. CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS.....	32
4.1 $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$	32
4.1.1 Transição de ordenamento de carga (CO)	35
4.1.2 Ondas de densidade de carga e transição de Peierls	37
4.1.3 Modelo quântico de tunelamento para ondas de densidade de carga	39
4.2 Dióxido de Manganês	41
5. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	44
5.1 Ludwigita homometálica $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$	44
5.2 Dióxido de manganês na fase alfa dopado com cobre (CuOMS-2)	46
6. METODOLOGIA E RESULTADOS.....	50
6.1 Resultados da amostra de ludwigita homometálica de ferro $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$	51
6.1.1 Análise dos dados de constante dielétrica	57
6.1.2 Análise dos diagramas de Nyquist.....	58
6.2 Resultados da amostra de CuOMS-2.....	64
6.2.1 Análise dos dados de constante dielétrica	67
6.2.2 Análise dos diagramas de Nyquist.....	68
7. CONCLUSÕES.....	77
REFERÊNCIAS	78

1. INTRODUÇÃO

Neste trabalho serão apresentadas medidas de espectroscopia de impedância em um monocristal do oxiborato $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$, no qual uma transição de ordenamento de carga foi observada por diversas técnicas como será discutido nessa dissertação. O estudo dos sistemas que apresentam ordenamento de carga teve um grande desenvolvimento com a descoberta dos ordenamentos de carga nas manganitas $\text{A}_{1-x}\text{B}_x\text{MnO}_3$ ($\text{A} = \text{La, Pr, Nd}$ e $\text{B} = \text{Ca, Sr}$) [1]. Também foram encontrados ordenamentos de carga em condutores orgânicos entre eles os sais de Bechgaard-Fabre [2]. E em alguns outros materiais uma transição para um estado com ordenamento de carga (CO) foi observado, entre os quais podemos citar a magnetita Fe_3O_4 [3] e em Fe_2OBO_3 [4].

Os fenômenos ordenamento de carga (CO) e onda de densidade de carga (CDW) são basicamente os mesmos, diferindo apenas no tamanho da amplitude da modulação de carga. Usa-se a terminologia CDW se a amplitude da modulação de carga é pequena, e usa-se CO se a amplitude da modulação de carga é grande e em geral comensurável com a rede, como na dimerização [5].

A abordagem teórica da “soltura” (*depinning*) dos domínios de densidade de carga pela aplicação de um campo elétrico existe apenas para os sistemas CDW, e uma revisão inicial do fenômeno pode ser encontrada na referência [6]. Dois tratamentos distintos foram dados, classicamente, como foi introduzido por Fröhlich [7] considerando o acoplamento de elétrons não interagentes com os fônons da rede num modelo tipo “geleia”, ou quanticamente, como proposto por Bardeen, em que a CDW é considerada um estado quântico macroscópico com ordem de longo alcance [8]. A validade dessa última abordagem ganhou reforço com a proposta de observação do efeito Aharonov-Bohm em materiais CDW [9] e a observação dessas oscilações de fluxo magnético com período $h/2c$ através de defeitos tipo coluna em NbSe_3 [10], onde h é a constante de Planck, e é a carga do elétron e c é a velocidade da luz.

Neste estudo os resultados para o $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ foram comparados a uma amostra de um sistema sem ordenamento de carga reportado, uma pastilha prensada de $\alpha\text{-MnO}_2$ dopado com cobre.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Dielétricos

Dielétrico é um isolante elétrico que na presença de um campo elétrico as cargas saem da sua posição de equilíbrio. O campo elétrico produz uma força sobre cada uma das partículas carregadas, e assim as partículas positivas se deslocam no sentido do campo e as partículas negativas no sentido oposto. Diz-se então que o dielétrico está polarizado. O dielétrico polarizado produz campo elétrico no interior do dielétrico e também em pontos exteriores a ele. É por meio da polarização que podemos indicar a capacidade de armazenamento de energia do material [11].

Em dielétricos ideais, a polarização total no dielétrico é o resultado de todas as contribuições no dielétrico dos diferentes mecanismos de polarização: eletrônica, atômica, iônica e dipolar.

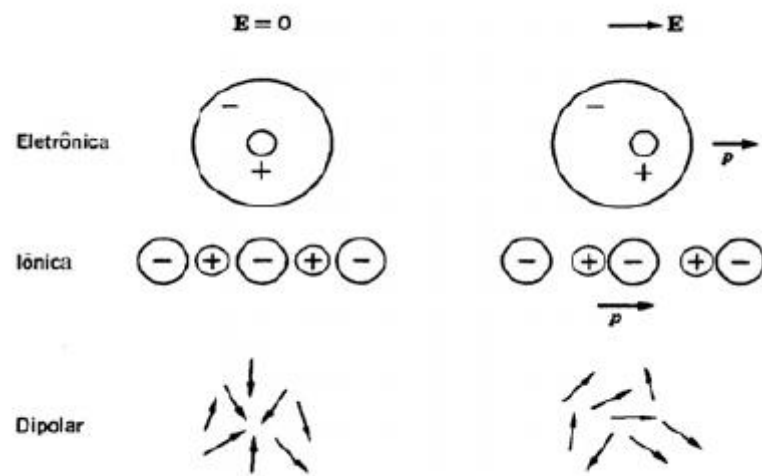


Figura 1: Mecanismos de polarização que resultam em um dielétrico. Figura extraída da referência [12].

Nos três primeiros casos a polarização se dá devido ao deslocamento relativo das partículas participantes, enquanto no último se deve à rotação dos dipolos presentes no material. As contribuições podem ser estudadas através de análises espectroscópicas, submetendo o material a um campo elétrico oscilante. Ao estudar a resposta elétrica em função da frequência é possível acompanhar as contribuições dos mecanismos que ocorrem em certa faixa de frequência, assim como mostrado na Figura 2.

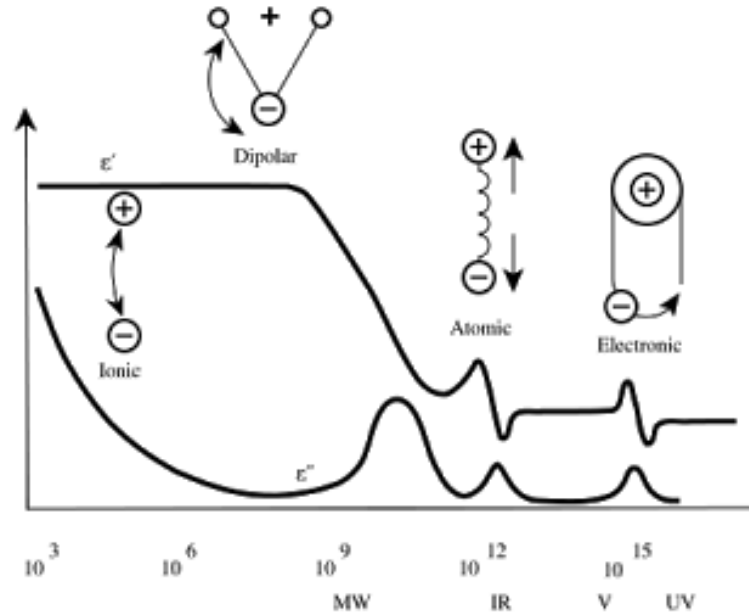


Figura 2: Dependência das partes real e imaginária da permissividade em função da frequência. Figura extraída da referência [13].

As regiões onde a permissividade varia fortemente são chamadas de regiões de dispersão e cada uma está associada com um mecanismo de polarização.

Para levar em conta as perdas dielétricas que ocorrem no material deve-se definir a permissividade como uma função complexa:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (1)$$

onde ε' é a parte real da permissividade associada a constante dielétrica e ε'' é a parte imaginária da permissividade associada as perdas dielétricas devido a dissipação de energia.

O ângulo de fase pode ser obtido através da razão entre as componentes imaginária e real da permissividade dielétrica, e é dada pela seguinte equação:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (2)$$

Esta relação é normalmente conhecida como as perdas dielétricas no material. Essas perdas podem ser resultado do atrito entre os dipolos no processo de reorientação, ou da relaxação das cargas espaciais, e até do movimento de portadores de cargas livres devido a existência de defeitos ou impurezas. Ou seja, as perdas estão relacionadas à presença de

moléculas e defeitos que podem orientar-se espacialmente. Para uma determinada frequência as perdas são importantes, e assim a região de dispersão é observada facilmente [14].

2.2 Definição dos parâmetros de impedância

A corrente total em um material deve ser a soma da corrente de deslocamento, introduzida por Maxwell para correção da lei de Ampère, e da corrente de condução, pelo fato do dielétrico não ser perfeito.

A corrente de deslocamento é definida como:

$$I_D = \frac{\partial \phi_D}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \int_S \vec{D} \cdot \hat{n} da \quad (3)$$

onde ϕ_D é o fluxo do deslocamento elétrico, $\frac{\partial}{\partial t}$ é a derivada parcial em respeito ao tempo, $\vec{D}$ é o deslocamento elétrico, $\hat{n}$ é o vetor unitário de orientação da superfície e da é o elemento diferencial da área a .

Para um capacitor de placas paralelas, temos:

$$I_D = \frac{\partial [DA]}{\partial t} \quad (4)$$

onde A é a área das placas.

Como o deslocamento também pode ser escrito como:

$$D = \varepsilon E = \varepsilon \frac{V(t)}{L} \quad (5)$$

sendo ε a permissividade dielétrica, E o campo elétrico, $V(t)$ a tensão e L a distância entre as placas, a corrente de deslocamento, então, será:

$$I_D = \frac{\partial}{\partial t} \left[\frac{\varepsilon A}{L} \right] V(t) = C \frac{dV(t)}{dt} \quad (6)$$

A corrente de condução é dada por:

$$I_0 = \frac{V(t)}{R} \quad (7)$$

onde R é a resistência do circuito.

Logo, a corrente total, para um circuito RC paralelo, será:

$$I(t) = I_0(t) + I_D(t) = \frac{V(t)}{R} + C \frac{dV(t)}{dt} \quad (8)$$

No caso de sinais periódicos, a tensão $V(t)$ pode ser escrita da forma:

$$V(t) = V_0 \cos(\omega t) \quad (9)$$

onde $\omega = 2\pi f$ é a frequência angular.

Assim,

$$\frac{dV(t)}{dt} = -\omega V_0 \sin(\omega t) = \omega V_0 \cos\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right) \quad (10)$$

E então a corrente total será:

$$I(t) = \frac{V_0}{R} \cos(\omega t) + \omega C V_0 \cos\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right) \quad (11)$$

$$I(t) = \frac{V_0}{R} \cos(\omega t) + \frac{V_0}{X_C} \cos\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right) \quad (12)$$

onde X_C é a reatância capacitiva do material.

O diagrama de fasores da corrente está representado na Figura 3.

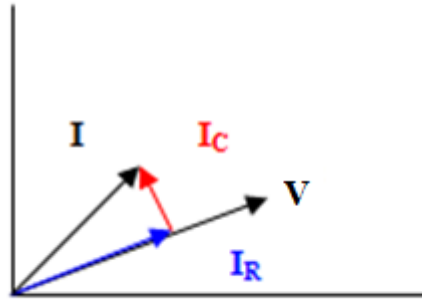


Figura 3: Diagrama de fasores da corrente.

onde $I = I_R + I_C$, com I_R igual a corrente no resistor e I_C a corrente no capacitor.

Esse é o diagrama de fasores para um circuito RC paralelo.

Aplicando o Teorema de Pitágoras, tem-se:

$$|I_{MAX}| = \left(\frac{V_{MAX}^2}{R^2} + \frac{V_{MAX}^2}{X_C^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (13)$$

Assim, obtém-se então:

$$\frac{1}{Z} = \left(\frac{1}{R^2} + \frac{1}{X_C^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (14)$$

sendo Z a impedância do circuito.

Em um circuito elétrico com uma impedância complexa, tem-se:

$$Z^* = Z' + jZ'' \quad (15)$$

onde Z' e Z'' são as impedâncias real e imaginária, respectivamente. Assim, a corrente é dada por:

$$I(t) = \frac{V(t)}{Z^*} \quad (16)$$

E então:

$$\frac{I(t)}{V(t)} = \frac{1}{Z^*} = \frac{1}{Z' + jZ''} = \frac{Z' - jZ''}{Z'^2 + Z''^2} \quad (17)$$

Para a condutividade complexa σ^* tem-se:

$$\frac{I(t)}{V(t)} = \sigma^* \frac{A}{L} = (\sigma' + j\sigma'') \frac{A}{L} \quad (18)$$

Igualando as partes real e imaginária das equações (17) e (18), encontra-se:

$$\sigma' = \frac{L}{A} \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} \quad (19)$$

$$\sigma'' = -\frac{L}{A} \frac{Z''}{Z'^2 + Z''^2} \quad (20)$$

Como a condutividade elétrica é o inverso da resistividade, pode-se definir as componentes real e imaginária da resistividade complexa:

$$\rho' = \frac{1}{\sigma'} = \frac{A}{L} \frac{Z'^2 + Z''^2}{Z'} \quad (21)$$

$$\rho'' = \frac{1}{\sigma''} = -\frac{A}{L} \frac{Z'^2 + Z''^2}{Z''} \quad (22)$$

Relacionando a condutividade complexa com a permissividade dielétrica complexa definida na equação (1), tem-se:

$$\sigma^* = \omega \varepsilon^* \quad (23)$$

Assim, obtém-se para a permissividade dielétrica complexa as relações das suas partes real e imaginária:

$$\varepsilon' = \frac{\sigma'}{\omega} = \frac{L}{A\omega} \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} \quad (24)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\sigma'}{\omega} = \frac{L}{A\omega} \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} \quad (25)$$

Para a permissividade relativa tem-se que:

$$\varepsilon_r = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (26)$$

onde ε é a permissividade do dielétrico e ε_0 é a permissividade dielétrica do vácuo, que possui valor de $8,85 \times 10^{-12}$ F/m.

Logo, as partes real e imaginária da permissividade relativa ou constante dielétrica são:

$$\varepsilon'_r = K' = - \frac{L}{A\omega\varepsilon_0} \frac{Z''}{Z'^2 + Z''^2} \quad (27)$$

$$\varepsilon''_r = K'' = \frac{L}{A\omega\varepsilon_0} \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} \quad (28)$$

3. ESPECTROSCOPIA DE IMPEDÂNCIA

Em circuitos de corrente contínua a resistência é a única grandeza que se opõe a passagem da corrente, diferente de circuitos de corrente alternada, nas quais não só a resistência, mas também a indutância ou a capacitância, caso o circuito contenha bobinas ou capacitores, devem ser levadas em conta.

Assim sendo, a relação entre a tensão e a corrente para um circuito de corrente alternada recebe o nome de impedância, definida como $Z^* = V^*/I^*$, que é a oposição a passagem de corrente AC para uma dada frequência [15]. A impedância é um número complexo e a unidade de medida do seu módulo é dada em Ohm (Ω).

A impedância, $Z^* = Z' + jZ''$, é uma grandeza complexa que pode ser representada em um plano com ambas as coordenadas retangular e polar, como mostrado na Figura 4. Isto define o diagrama de Argand-Gauss, ou plano complexo [16], onde na abscissa tem-se a parte real (Z'), e na ordenada tem-se a parte imaginária (Z'') de Z^* .

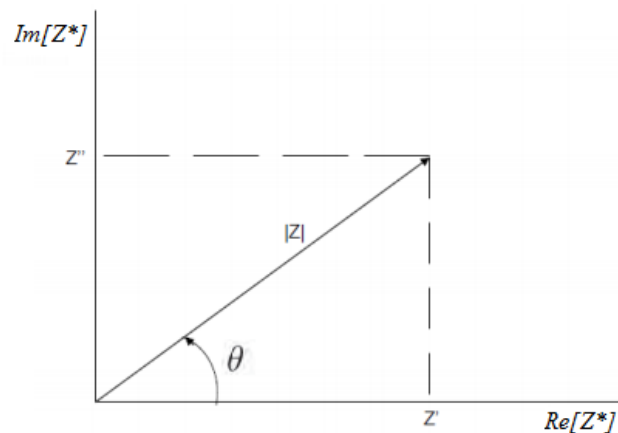


Figura 4: Diagrama de Argand-Gauss para o vetor impedância Z^* .

Na forma polar, Z^* pode ser escrita como $Z^* = |Z^*| \exp(j\theta)$, que pode ser convertida para a forma retangular utilizando a relação de Euler: $\exp(j\theta) = \cos(\theta) + j\sin(\theta)$. É importante ressaltar que esta representação permite analisar pontualmente a impedância que, portanto, pode ser estudada como uma função invariante no tempo [16].

A técnica de espectroscopia de impedância consiste em submeter a amostra a uma tensão alternada de tipo senoidal $V(\omega) = V_0 \exp(j\omega t)$ sobre uma ampla faixa de frequência,

fornecendo como resposta a corrente $I(t) = I_{MAX} \exp j(\omega t + \theta)$, onde θ é o ângulo de fase entre a tensão e a corrente [17]. A partir disto pode-se medir suas componentes real, Z' , e imaginária, Z'' , em função da frequência, e obter, assim, o espectro de impedância da amostra.

3.1 Circuitos equivalentes e análise do arco de impedância

Uma das particularidades importantes da espectroscopia de impedância é o fato de poder ajustar os dados experimentais para possíveis circuitos elétricos equivalentes, formados, normalmente, pela associação de resistores e capacitores em séries ou paralelos. Esses circuitos podem dar informações sobre as características do material em estudo, já que a técnica de espectroscopia de impedância permite separar as contribuições elétrica e dielétrica do grão do material dos diferentes defeitos microestruturais presentes, como contorno de grão, poros, fissuras e segunda fase, e das interfaces entre o material e os eletrodos [17], possibilitando, assim, comparar tais características com o comportamento de um sistema real.

Raramente esses circuitos são únicos, e a escolha é baseada em [18]:

- Modelagem conceitual, tomando como base os conhecimentos prévios sobre o material ou sistema;
- Análise dos dados experimentais para ver se a resposta é consistente com o circuito proposto;
- E inspeção dos valores de resistência e capacitância que são obtidos a fim de verificar se eles são realísticos e que sua dependência com a temperatura, se existir, é razoável.

A partir dos dados experimentais plotados no plano complexo, o negativo da parte imaginária da impedância, $-Z''$, em função da parte real, Z' , obtém-se o diagrama de Nyquist, onde cada ponto representa a impedância para uma dada frequência. A representação do espectro de impedância tem a forma de um arco, também chamado de semicírculo, como o exemplo mostrado na Figura 5.

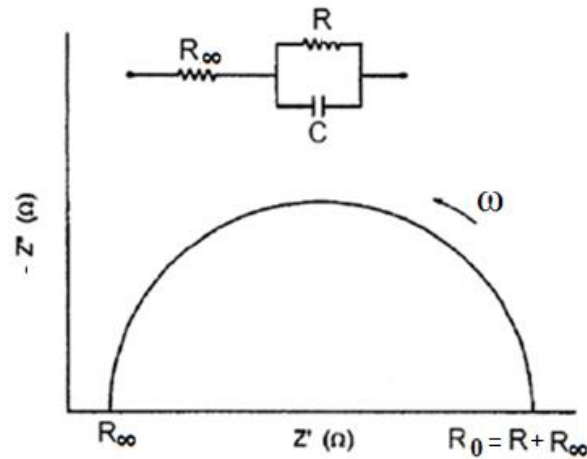


Figura 5: Diagrama de Nyquist e seu circuito equivalente associado.

Para o circuito equivalente exemplificado (que será usado nos nossos estudos), R_∞ e R_0 representam as resistências para a mais alta e a mais baixa frequência, respectivamente, onde R_∞ também é conhecida como a resistência de contato entre o eletrodo e o material em estudo. C é a capacitância do circuito que representa a contribuição do contorno do grão juntamente com R . Os valores de R_∞ e R_0 podem ser obtidos a partir das interseções do arco no eixo referente a parte real da impedância.

É importante saber também que para o semicírculo existe um tempo de relaxação do material dado por $\tau = RC$, onde a frequência angular de pico máximo ω_m , em Z'' no diagrama de Nyquist é dado pela relação:

$$\omega_m \tau = 1 \quad (29)$$

Se a relação acima é satisfeita, a curva completa ou quase completa no diagrama de Nyquist é observada. O produto RC de cada pico é um parâmetro fundamental como é também o valor de ω_m . Isto acontece porque o produto RC é geralmente independente da geometria da região responsável pelo elemento RC [18].

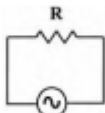
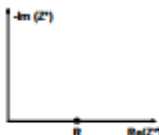
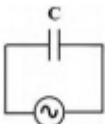
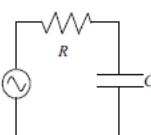
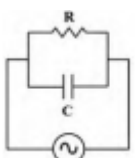
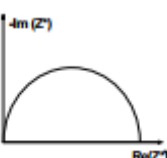
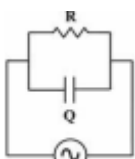
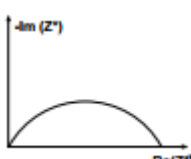
Entretanto, nem sempre os dados experimentais formam um arco completo com o seu centro sobre o eixo real do plano complexo, e isso deve-se a três situações que precisam ser consideradas na análise do diagrama de Nyquist [16]:

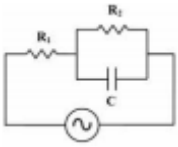
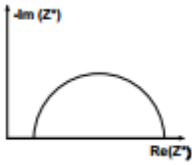
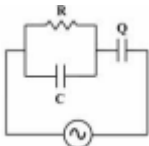
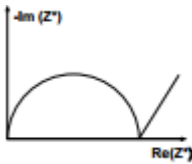
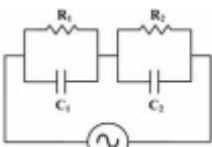
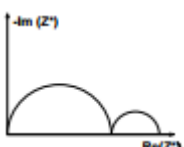
1. Se o arco não passa pela origem, ou é porque existem outros arcos aparecendo em frequências mais altas e/ou porque $R_\infty > 0$.

2. O centro de um semicírculo experimental é frequentemente deslocado abaixo do eixo real devido a distribuição do eletrodo sobre o material.
3. Arcos podem ser distorcidos por outras relaxações cujas constantes de tempo médias estão dentro de duas ordens de grandeza ou menos do que para o arco em análise.

Na Tabela 1 é mostrado outros tipos de associações e seus respectivos diagramas de Nyquist, que podem ser encontrados na literatura.

Tabela 1 - Circuitos equivalentes, seus respectivos diagramas de Nyquist e exemplos de materiais cujos dados de impedância são modelados pelo circuito. Tabela extraída da referência [19].

Circuito Equivalente	Diagrama de Nyquist	Exemplos de Material
		Elemento Puramente Resistivo
		Elemento Puramente Capacitivo
		RC em série
		Líquidos Polares, polímeros
		Colóides, material biológico

		Cerâmicas, polímeros
		Cerâmicas e óleos
		Suspensões e cerâmicas

Neste trabalho, a modelagem dos dados experimentais de espectroscopia de impedância para circuitos equivalentes foram obtidos através de ajustes teóricos utilizando o software *ZSimpWin* [20]. Os circuitos determinam os parâmetros físicos do material, resistência de contato, resistência, capacitância, etc, no qual o ajuste é próximo dos dados experimentais.

O ajuste teórico utilizado pelo software é baseado na minimização da função χ^2 definida como a soma dos quadrados dos resíduos, até que seja atingido o mínimo global da função.

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{[(a_i - Z'(\omega_i; \vec{p}))^2 + (b_i - Z''(\omega_i; \vec{p}))^2]}{\beta_i^2} \quad (30)$$

Onde:

- $[\omega_i, a_i, b_i]$ são pontos dos dados experimentais;
- $\vec{p} = (p_1, p_2, p_3, \dots, p_m)$ são os parâmetros;
- $\beta_i = B \sqrt{a_i^2 + b_i^2}$ é a ponderação em módulo, sendo B o número de medidas realizadas;
- E n é o número de pontos de dados.

O método consiste em fazer uma estimativa inicial dos parâmetros do circuito, obtendo um mínimo local. Entretanto, é provável que este valor seja diferente do mínimo global, sendo necessárias várias tentativas para encontrar uma estimativa inicial adequada.

O software *ZSimpWin* possui um recurso em que ele próprio entra com uma estimativa inicial grosseira, eliminando este trabalho ao usuário, onde o ponto inicial é a iteração de número 0. A cada iteração é encontrado um valor do mínimo local, sendo este valor menor do que o encontrado na iteração anterior. Essas iterações são repetidas até que o valor do mínimo local não seja mais baixo que o da iteração anterior. Quando isso acontece, este valor é então o mínimo global, e o melhor ajuste do diagrama de Nyquist para o circuito equivalente selecionado é logo encontrado.

O software também dá a opção do usuário simular o diagrama de Nyquist entrando com valores experimentais dos parâmetros do circuito equivalente selecionado, e somente após esta simulação o ajuste da função χ^2 é realizado, atingindo, assim, um ajuste mais preciso dos dados experimentais.

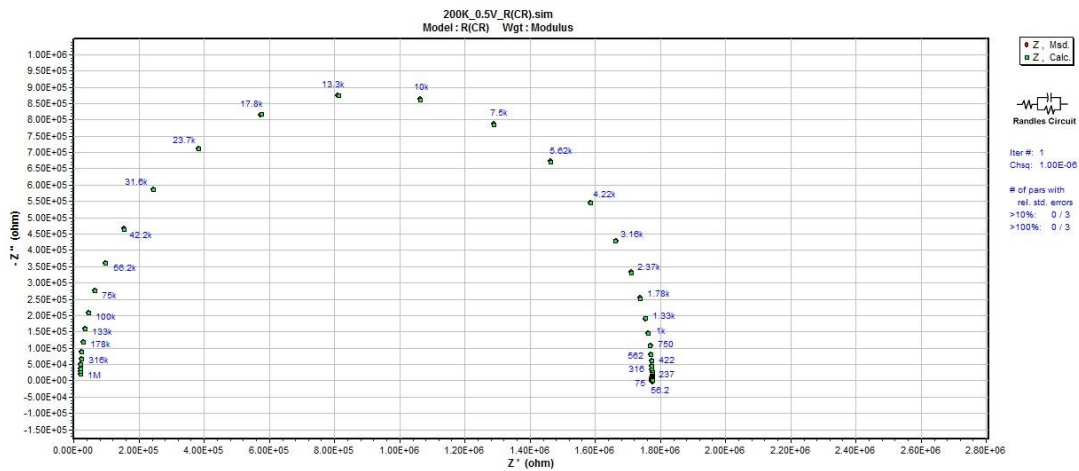


Figura 6: Exemplo de um ajuste dos dados experimentais de impedância da amostra de $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ no software *ZSimpWin*.

Na Figura 6 um exemplo de ajuste no software para a amostra $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ com tensão AC aplicada de valor médio quadrático (rms) 0,5 V e temperatura de 200 K, para um circuito RC paralelo em série com um resistor.

4. CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS

4.1 $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$

Os oxiboratos anidros com metais de transição 3d têm apresentado nos últimos anos uma ampla variedade de propriedades estruturais, magnéticas e de transporte de carga definida pela combinação de correlações fortes e efeito de baixa dimensionalidade, além de possuírem alta anisotropia estrutural [21]. Em sua estrutura o boro localiza-se no interior de triângulos de oxigênio (Figura 7), formando grupos aniônicos ortoboratos $(\text{BO}_3)^{-3}$ [22]. Como possuem um ou dois íons de oxigênio por fórmula química não ligados ao boro, recebem este nome [23].

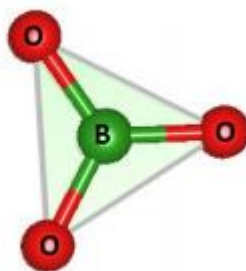


Figura 7: Boro localizado no interior de triângulos de oxigênio. Figura extraída da referência [21].

A ludwigita é uma espécie de oxiborato pertencente ao grupo espacial $Pbam$ a temperatura ambiente (~ 300 K) e possui estrutura ortorrômbica que apresenta quatro sítios cristalográficos não equivalentes correspondentes aos íons metálicos [21]. Ela tem fórmula química geral $\text{M}_2^{2+}\text{M}'^{3+}\text{O}_2\text{BO}_3$, na qual M e M' representam os íons metálicos de metais de transição 3d, que estão situados no centro de octaedros de oxigênio (Figura 8). Quando $\text{M} = \text{M}'$ a ludwigita é dita homometálica [24]. No caso da ludwigita homometálica de ferro a fórmula química é $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$.

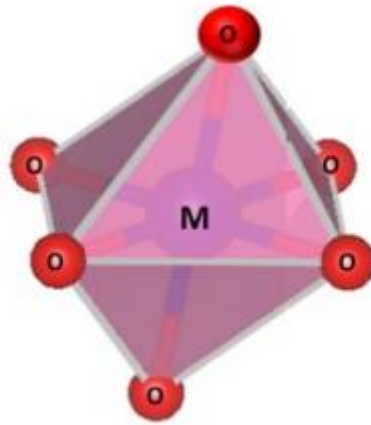


Figura 8: Representação do íon metálico no centro de octaedros de oxigênio. Figura extraída da referência [21].

Como os octaedros de oxigênio possuem arestas em comum, formam paredes na forma de ziguezague que se estendem ao longo do eixo cristalográfico c (ver Figura 9).

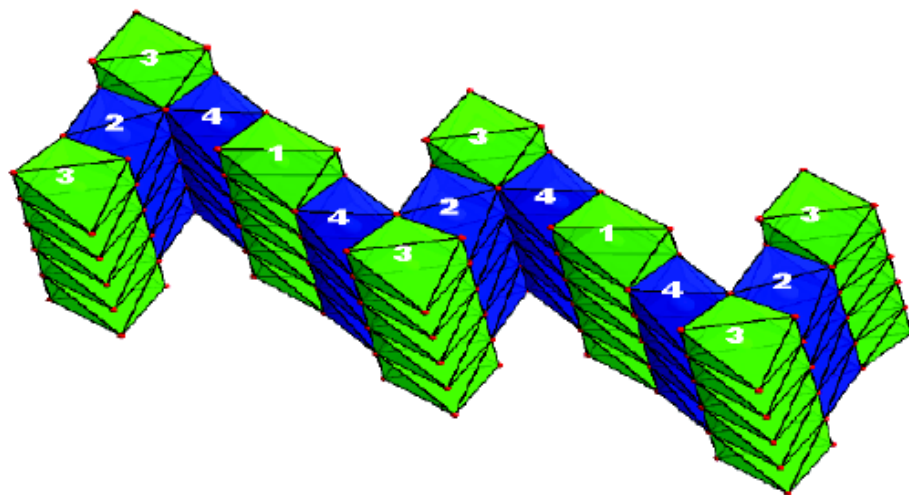


Figura 9: Estrutura das arestas dos octaedros formando as paredes em forma de ziguezague. Os átomos de oxigênio são representados pelas bolinhas vermelhas. Figura extraída da referência [25].

A ludwigita homometálica de ferro possui em sua estrutura subunidades na forma de escada de três pernas (3LL, do inglês *three leg ladders*) formadas por íons de ferro dentro dos octaedros, chamadas de sítios 4-2-4 e 3-1-3, direcionadas ao longo do eixo c [26,27].

4.1.1 Transição de ordenamento de carga (CO)

A escada 4-2-4 possui um elétron adicional por degrau que “passeia” entre os íons do degrau, mas está localizado principalmente no sítio 2. Estudos de raios X mostram que próximo a temperatura ambiente (~ 283 K) ocorre um ordenamento estrutural na escada 4-2-4, na qual os íons Fe2 se deslocam alternadamente de suas posições ao longo de cada degrau fazendo com que o sítio 4 se transforme em dois sítios distintos chamados agora de 4a e 4b (Figura 12). Este processo é denominado dimerização. Assim, pode-se observar que o parâmetro de rede c da escada dobra de valor (ver Tabela 2). De fato, essa mudança estrutural foi observada por medidas de espectroscopia Mössbauer e resistividade [28,29] em torno de 300 K. Após esse ordenamento estrutural, em que o deslocamento do sítio 2 tem o seu máximo em torno de 140 K, o grupo espacial passa a ser $Pbnm$. Verifica-se, após o processo de dimerização, que a densidade de carga eletrônica é maior entre os íons mais próximos [27].

Tabela 2 - Parâmetros estruturais da ludwigita de ferro a 294 K e a 144 K, mostrando as mudanças estruturais sofridas pelo material a partir da transição. Tabela extraída da referência [30].

Estrutura a 294 K	Estrutura a 144 K
grupo espacial: $Pbam$ (n° 55)	grupo espacial: $Pbnm$ (n° 62)
$a = 9,462(2) \text{ \AA}$	$a = 9,4490(2) \text{ \AA}$
$b = 12,308(2) \text{ \AA}$	$b = 12,2823(3) \text{ \AA}$
$c = 3,075(1) \text{ \AA}$	$c = 6,1502(1) \text{ \AA}$
$V = 358,11(15) \text{ \AA}^3$	$V = 713,76(3) \text{ \AA}^3$
$Z = 4$	$Z = 8$
densidade = $4,792 \text{ g/cm}^3$	densidade = $4,809 \text{ g/cm}^3$

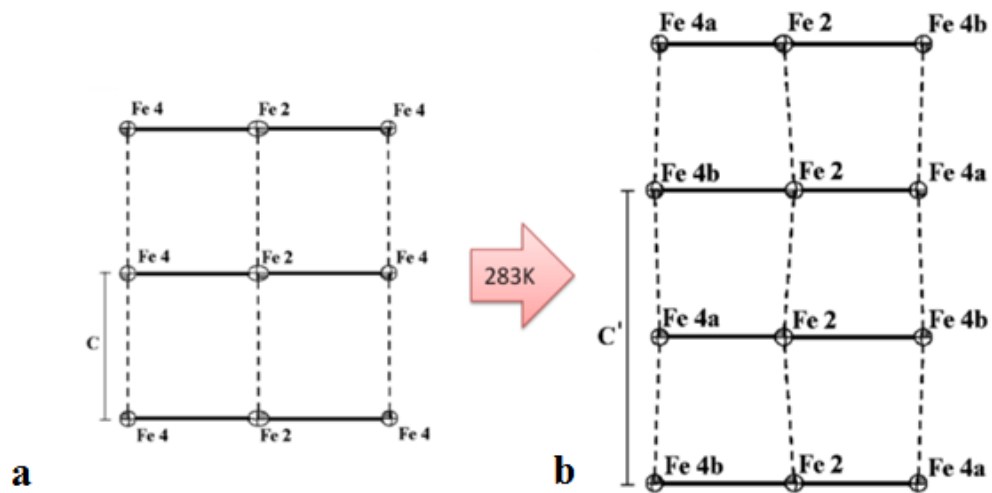


Figura 12: Estrutura da ludwigita ao longo do eixo c (a) antes (b) e depois da transição estrutural. Figura extraída da referência [21].

O processo de dimerização é finalizado em torno de 112 K (ver Figura 13).

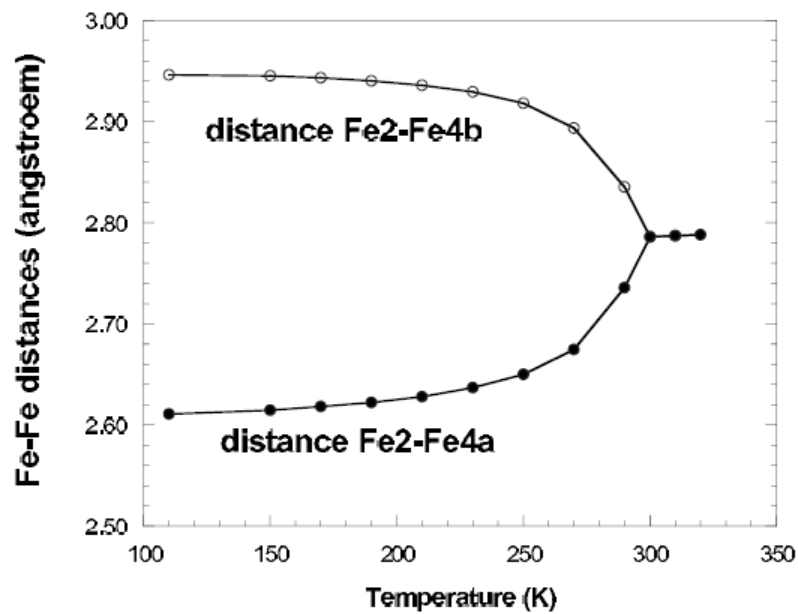


Figura 13: Variação da distância entre os íons de ferro da tríade com a temperatura. Figura extraída da referência [31].

4.1.2 Ondas de densidade de carga e transição de Peierls

Considerando um metal unidimensional em $T = 0$ K que possui cadeia atômica periódica, na ausência de interação elétron-elétron ou elétron-fônon, a configuração do sistema será igual ao mostrado na Figura 14a. Estados abaixo do nível da energia de Fermi (E_F) serão ocupados por elétrons, com vetor de onda menor que k_F , enquanto estados acima dessa energia continuarão vazios, levando a formação de uma banda de energia de elétrons de condução. Entretanto, a presença de interações do tipo elétron-fônon, leva a uma distorção da rede periódica, alterando a sua periodicidade de a para $2a$, induzindo uma modulação na densidade de elétrons (Figura 14b). Tal modulação é acompanhada da abertura de um *gap* de energia na região de $k = \pm k_F$. Ou seja, o material, que era metálico, passa a ter comportamento isolante. Em temperaturas finitas, elétrons excitados através do *gap* blindam a interação elétron-fônon, reduzindo a magnitude da distorção da rede e levando a transição metal-semicondutor para a chamada temperatura de transição de Peierls, T_P , com um *gap* dependente da temperatura $2\Delta(T)$.

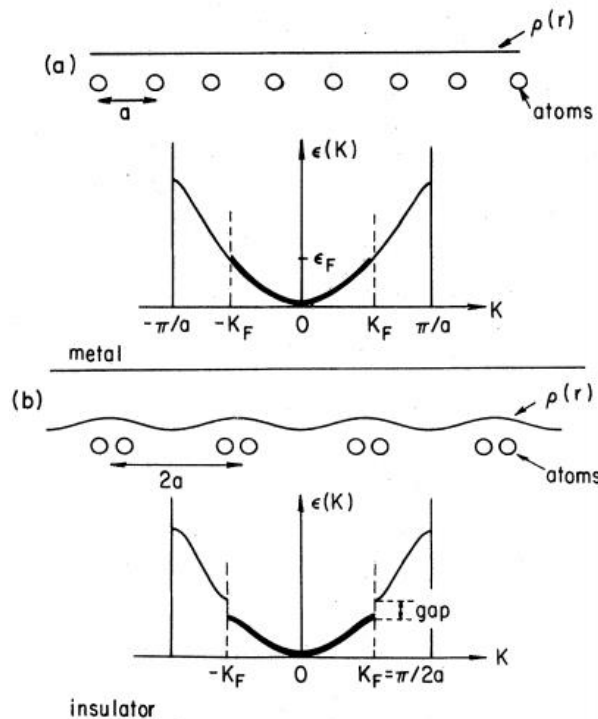


Figura 14: Representação da distribuição eletrônica e dos átomos da rede (a) para um metal; (b) na presença de uma interação elétron-fônon. Figura extraída da referência [6].

Nesse semicondutor, várias propriedades são determinadas pela excitação dos portadores de carga através do *gap* de partícula simples. A resistividade DC, devido a essas excitações, exibe uma dependência exponencial com a temperatura. Além dessa contribuição de partícula simples, o sistema elétron-fônon acoplado pode contribuir para o transporte, com a CDW movendo-se rigidamente, enquanto os íons envolvidos na distorção periódica da rede executam apenas um movimento oscilatório. Devido ao *gap* 2Δ no espectro de excitação de partículas livres, a resposta dependente de ω por causa dos processos da partícula livre também exibe um *gap* resultando em $\sigma(\omega) = \sigma_{CDW}(\omega) + \sigma_{partícula livre}(\omega)$, como mostrado na Figura 15.

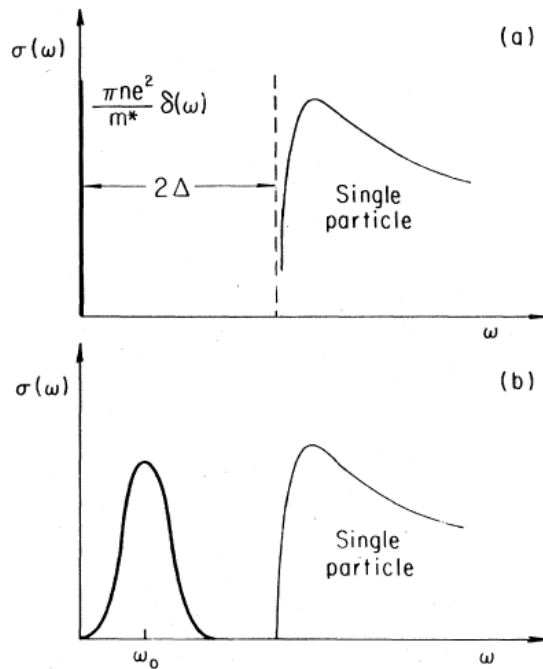


Figura 15: Resposta da dependência da frequência do modo coletivo (a) sem *pinning* (b) com *pinning* e amortecimento. Figura extraída da referência [6].

A aparência do *gap* da partícula livre junto ao modo coletivo em frequência zero faz lembrar a supercondutividade. O modo $\omega = 0$, como visto na Figura 15a, corresponde a translação invariante da CDW, que na ausência de amortecimento, leva a uma supercorrente. Várias interações entre a CDW e a rede subjacente, entretanto, removem a invariância translacional que leva ao *pinning* (prendimento) da fase do condensado. Tal *pinning* é provocado pelas distorções locais do condensado, e levam a uma condutividade dependente da frequência abaixo do infravermelho, faixa de frequência acima da qual a condutividade

varia com a frequência num condutor metálico (ver Figura 2). Um diagrama esquematizado pode ser visto na Figura 15b.

A interação com os fônons no condensado CDW se dá para ambos os ramos, óptico e acústico, com frequências dadas por [32]:

$$\omega_+^2 = \lambda \omega_{2k_F}^2 + \frac{4}{3} \left(\frac{m}{M_F} \right) (v_F q)^2 \quad (31)$$

$$\omega_-^2 = \left(\frac{m}{M_F} \right) (v_F)^2 |q|^2 \quad (32)$$

onde ω_+ e ω_- são as frequências dos ramos ópticos e acústicos, respectivamente, λ é a constante de acoplamento elétron-fônon, ω_{2k_F} é a frequência do fônon, M_F é a massa de *Fröhlich*, m é a massa do elétron, v_F é a velocidade de Fermi e $q = 2k_F$ é o vetor de onda da distorção da rede.

4.1.3 Modelo quântico de tunelamento para ondas de densidade de carga

Como foi ressaltado primeiramente por Lee, Rice e Anderson [32], a fase do condensado CDW é “presa” (*pinning*) à rede através da interação com as impurezas (que são muitas e estão distribuídas aleatoriamente pela rede), imperfeições da rede, contornos de grão e etc. Levando tais pontos em consideração, Bardeen propôs que o processo de condução elétrica via CDW seria como um sistema quântico macroscópico, no qual o termo “macroscópico” foi usado por considerar que o tunelamento da CDW ocorre através de grandes distâncias ($\sim 10 \mu\text{m}$) [8]. Assim como encontrado na supercondutividade, o modelo quântico macroscópico se baseia na quantização de parâmetros que possuem ordem de grandeza muito maiores do que as dimensões atômicas. No caso de materiais que possuem comportamento CDW, tal parâmetro seria a fase da CDW, que determina a sua posição em relação ao deslocamento desta na rede.

Para entender a fase da CDW, vale recorrer a definição da densidade de carga do modo coletivo, expressa pela equação:

$$\mathcal{A} = \mathcal{A}_0 + \mathcal{A}_1 \cos[2k_F x + \varphi(x, t)] \quad (33)$$

onde $\mathcal{A}_0$ é a densidade dos elétrons não acoplados, $\mathcal{A}_1$ é a densidade de elétrons do condensado, k_F é o vetor de onda de Fermi na direção do condensado, x é a direção de propagação da CDW e $\varphi(x, t)$ é a fase, que varia lentamente no espaço e no tempo.

A presença das impurezas distribuídas aleatoriamente ao longo da cadeia atômica causa a formação de potenciais eletroestáticos. Se não existissem tais potenciais, a CDW se propagaria naturalmente através da cadeia, porém ela fica presa (*pinning*) ao se deparar com as barreiras de potencial.

Entretanto, aplicando no material campos elétricos da ordem do campo elétrico de *depinning* (campo de ativação para ocorrer o tunelamento), E_0 , que desprende a CDW, verifica-se a probabilidade da CDW se soltar e atravessar, assim, a barreira de potencial. Esse é o processo proposto por Bardeen para a condução por tunelamento CDW [33].

O campo elétrico de *depinning* é expresso por:

$$E_0 = \frac{M_F \hbar \omega_p^2}{m \pi v_F e} \quad (34)$$

onde M_F é a massa do condensado elétron-fônon, também chamada de massa de *Fröhlich*, m é a massa do elétron, ω_p é a frequência de *pinning*, $\hbar$ é a constante de Planck dividida por 2π , v_F é a velocidade de Fermi e e é a carga do elétron. A relação entre a massa do condensado e a massa do elétron caracteriza a intensidade da interação elétron-fônon presente no sistema do material [6].

Na equação (35), Bardeen sugere a possível aplicação da teoria de Tucker de tunelamento assistido por fônons *phonon-assisted tunneling* (PAT) derivada para a aplicação de junções supercondutoras. Haveria então um *scaling* entre a condutividade $\sigma(\omega) \times \omega$ e a condutividade DC *versus* campo elétrico, de forma que a condutividade AC teria a expressão [33]:

$$\sigma(\omega) = \sigma_{DC} + \sigma_b \exp\left(-\frac{\omega_S}{\omega}\right) \quad (35)$$

onde σ_{DC} é a condutividade elétrica que independe da frequência, σ_b é a condutividade limite de alta frequência e ω_S é a frequência *scaling*. A frequência de *pinning*, ω_p , está relacionada com a frequência *scaling*, ω_S , através da relação apresentada na equação (36) [8]:

$$\omega_P = \sqrt{\frac{M_F}{m}} \omega_S \quad (36)$$

4.2 Dióxido de Manganês

O dióxido de manganês é um material muito interessante merecendo atenção devido as suas diversas aplicações como em sensores, baterias, processos de oxidação e catálise [34-37]. O manganês pode formar óxidos de diferentes estequiometrias devido ao fato do Mn ser multivalente. Na sua fase MnO_2 o estado de oxidação é Mn^{4+} . A sua fase de equilíbrio com temperatura e pressão padronizadas é a fase $\beta\text{-MnO}_2$, porém outras fases meta estáveis são também conhecidas [38].

Sua estrutura é formada de peneiras moleculares octaédricas (OMS, do inglês *octahedral molecular sieve*) que consistem de cadeias duplas de octaedros MnO_6 que são ligados por vértices e bordas, formando diversas estruturas OMS que diferem quanto ao tama-

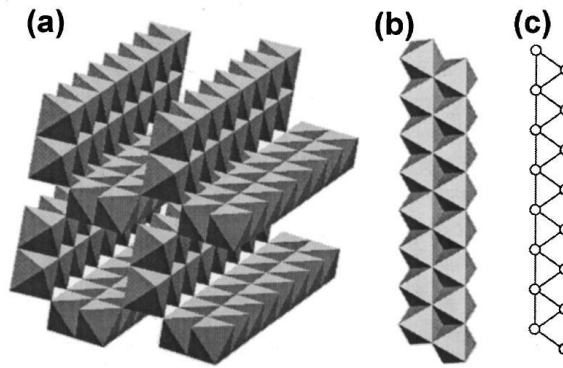


Figura 16: (a) Estrutura cristalina do OMS. Cada octaedro corresponde a uma unidade de MnO_6 . (b) Estrutura de cadeia dupla formada de octaedros MnO_6 ligadas por vértices e bordas. (c) Rede de Mn incluída na estrutura de cadeia dupla. Figura extraída da referência [39].

nho ($m \times n$) dos túneis em sua estrutura. No caso de $m = 1$ e $n = 1$, a estrutura é a $\beta\text{-MnO}_2$ (Figura 17a). Quando $m = 2$ e $n = 2$ chamamos a fase de $\alpha\text{-MnO}_2$ (Figura 17b). Neste último caso, cátions ou moléculas de água podem ocupar os túneis, fazendo com que a estrutura se

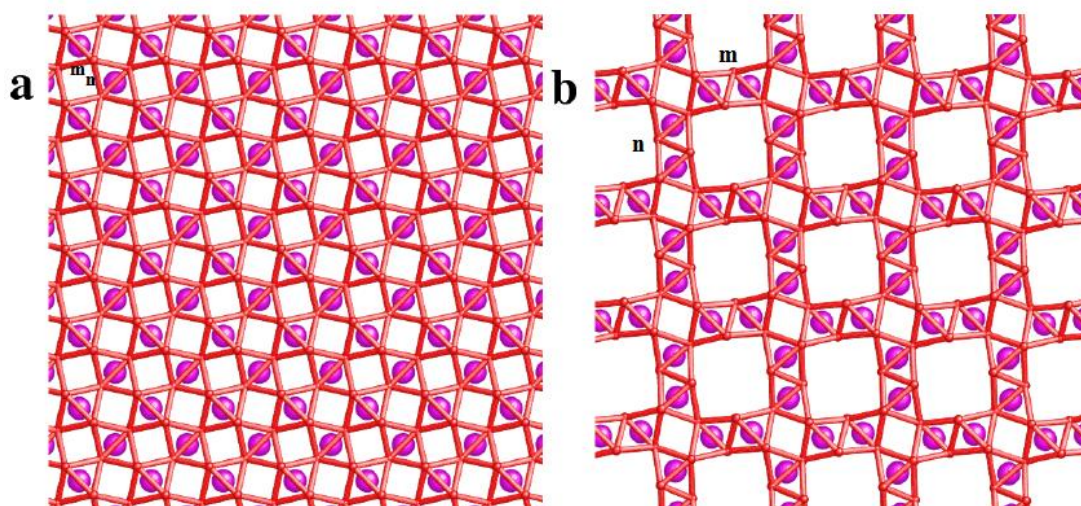


Figura 17: Exemplos de estruturas de peneiras moleculares octaédricas do MnO_2 com túneis ($m \times n$). (a) $m = 1$ e $n = 1$, estrutura $\beta\text{-MnO}_2$. (b) $m = 2$ e $n = 2$, estrutura $\alpha\text{-MnO}_2$. Em roxo são mostrados os átomos de Mn e em vermelho o quadro de oxigênios octaédricos. Figura extraída da referência [38].

torne mais estável e que se tenha um maior domínio sobre as suas propriedades (ver Figura 18). Assim a fase estrutural passa a ter nomes diferentes: no caso do cátion K^+ inserido no túnel, dá-se o nome de criptomelana, e quando o cátion é o Ba^{2+} , é chamado holandita.

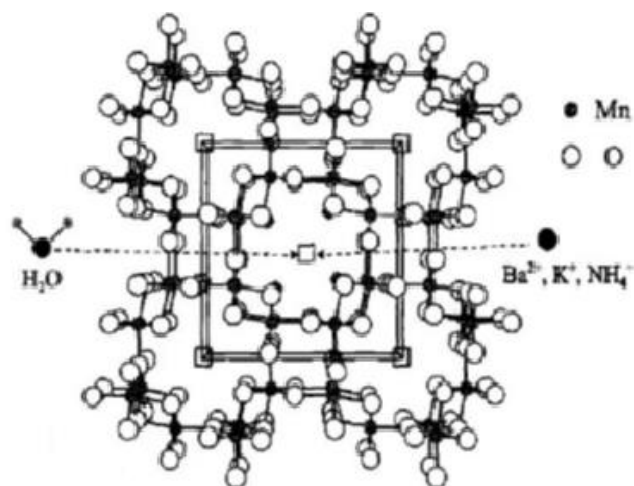


Figura 18: Estrutura esquemática do $\alpha\text{-MnO}_2$ visualizado a partir do eixo c da célula unitária (paralelo ao túnel), mostrando a localização dos cátions no túnel. Figura extraída da referência [40].

A estrutura do $\alpha\text{-MnO}_2$ tipo holandita tem simetria tetragonal com grupo espacial $I4/m$, com parâmetros de rede dados por $a = 9,777(2)$ Å e $c = 2,8548(5)$ Å. Quando a quantidade de cátions dentro dos túneis é muito pequena a estrutura pode sofrer uma distorção para ser monoclinica ($I2/m$) [41].

Em nossas análises trabalhamos com as amostras dopadas com cobre chamada de CuOMS-2, que foram sintetizadas e analisadas no trabalho de referência [42].

5. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

5.1 Ludwigita homometálica $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$

Os monocristais de ludwigita homometálica $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ analisados foram sintetizados pelo nosso colaborador Prof. Dr. João Carlos Fernandes no Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense, cedida para estudo pelo colaborador Prof. Dr. Múcio Amado Continentino do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas.

Sua síntese ocorre a partir do aquecimento de uma mistura estequiométrica de FeO , Fe_2O_3 e B_2O_3 em Bórax sob uma atmosfera de argônio até 1120°C . Esse processo leva à formação de dois compostos, sendo eles a ludwigita ($\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$) e um óxido ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$), que são separados magneticamente [22].



Figura 19: Amostras de ludwigita homometálica de ferro. Figura extraída da referência [22].

As amostras possuem formatos aproximados a um paralelepípedo, onde a maior aresta corresponde à direção do eixo c cristalográfico da amostra (ver Figura 20), direção verificada pela difração de raios X. As dimensões das amostras são da ordem de mm (ver Tabela 3). Nas nossas análises apenas medidas na direção do eixo c cristalográfico foram realizadas.

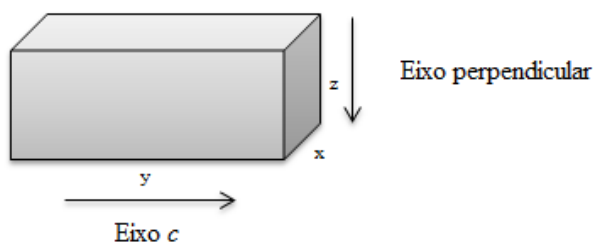


Figura 20: Representação de um monocristal de ludwigita homometálica indicando as direções dos eixos cristalográficos.

Tabela 3 - Valores mínimos e máximos para cada uma das dimensões das amostras analisadas. Tabela extraída da referência [22].

Lado	Mínimo	Máximo
x	0,18 mm	0,38 mm
y	0,50 mm	1,56 mm
z	0,18 mm	0,32 mm

Na montagem dos contatos elétricos, fios de ouro (com 0,025 mm de diâmetro) foram conectados à amostra com tinta prata condutora de eletricidade (Electrolube SCP03B). A fim de efetuar as medidas elétricas, a amostra foi montada numa folha de mica e posteriormente colocada sob um suporte de alumínio (Figura 22a).

A posição da amostra na montagem sob a folha de mica, como visto na Figura 21, foi escolhida como melhor alternativa para evitar o aparecimento de correntes de fuga no circuito, já que desta forma apenas um dos terminais tem contato com a mica, e assim não existe passagem de corrente elétrica através dela.

Todo o procedimento está especificamente detalhado na referência [22].

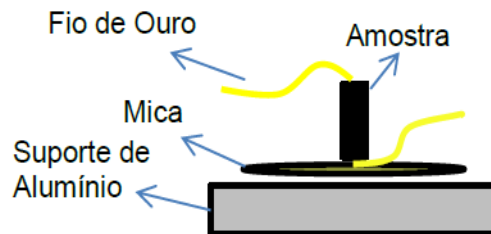


Figura 21: Esquema da montagem da amostra. Figura extraída da referência [22].

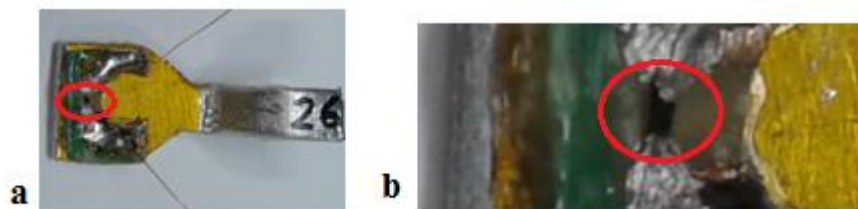


Figura 22: Monocristal de $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ (a) no suporte de alumínio; (b) zoom da localização da amostra no suporte.

5.2 Dióxido de manganês na fase alfa dopado com cobre (CuOMS-2)

As amostras de dióxido de manganês dopado com cobre foram sintetizadas pela aluna Sara Walmsley Frejlich no Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo (USP), cedidas para estudo pelo colaborador Prof. Dr. Marcelo Calegaro.

Uma solução composta de 5,89 g de KMnO_4 em 100 mL de H_2O foi adicionada à uma solução contendo 8,8 g de $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em 30 mL de H_2O e 3 mL de HNO_3 concentrado. Em seguida, uma solução de CuSO_4 foi então adicionada à mistura anterior até que a concentração de Cu^{2+} atingisse o valor de $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. As soluções foram mantidas em refluxo durante 24 horas, em seguida filtradas, lavadas exaustivamente com água e secas a 120°C [42]. O material recebeu a denominação de CuOMS-2. Para mais detalhes específicos da preparação das amostras ver a referência [42].

Para a amostra de dióxido de manganês na fase alfa dopado com cobre análises por difração de raios X mostraram que as amostras possuem a mesma simetria tetragonal e grupo espacial da estrutura tipo holandita, como visto na Tabela 4.

Tabela 4 - Parâmetros estruturais e parâmetros de rede refinados da estrutura $\alpha\text{-MnO}_2$ encontrado na literatura, e das amostras dopadas com cobre, CuOMS-2. Dados extraídos da referência [42].

Catalisador	Sistema	Grupo Espacial	Parâmetros de Rede/Å		Tamanho médio de cristalito/nm
			$a = b$	c	
$\alpha\text{-MnO}_2$	Tetragonal	$I4/m$	9,7847	2,8630	7,3
CuOMS-2	Tetragonal	$I4/m$	9,7394	2,9131	7,1

A determinação da composição química das amostras dopadas com cobre foi feita pela técnica de EDX (energia de dispersão de raios X), na qual os resultados obtidos foram feitos da média geométrica de três pontos distintos na amostra. Os dados da Tabela 5 são uma estimativa das quantidades percentuais de cada elemento presente na amostra [42].

Tabela 5 - Composição química da amostra CuOMS-2 determinada pela técnica de energia dispersiva de raios X. Tabela extraída da referência [42].

Óxido	% atômica			
	O	Mn	S	Cu
CuOMS-2	67,08	30,30	2,38	0,23

A quantidade da dopagem feita na amostra é pequena, como visto na Tabela 5. Assim, são baixas as quantidades de cobre, inserido em forma de cátion dentro do túnel (2 x 2) da estrutura do dióxido de manganês tipo α .

Utilizando a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET), observou-se que a amostra pura é formada de nanopartículas na forma de bastões com dimensões que variam entre 50 e 100 nm, dimensões e características morfológicas parecidas com as apresentadas no trabalho de Chen e colaboradores [42].

Para a realização das medidas elétricas, o material em forma de pó foi colocado num pastilhador e prensado aplicando-se 500 kgf. As pastilhas possuem diâmetro de 3 mm e espessuras que variaram entre 1,55 e 2,85 mm.



Figura 23: Foto da amostra CuOMS-2 já na forma de pastilha.

Em uma primeira tentativa os contatos elétricos foram feitos colando fios de cobre com tinta prata condutora (Electrolube SCP03B/7) em ambos os lados da pastilha, esperando 30 minutos para que cada lado secasse. Esse arranjo, amostra/contatos elétricos, foi colocado sob um pedaço de folha de mica, usado como porta-amostra. Os fios de cobre foram fixados nas extremidades da mica com cera, a fim de evitar o desprendimento dos contatos quando os fios fossem manipulados (ver Figura 24).

Entretanto, após algumas medidas realizadas em temperatura ambiente, e refeito os contatos elétricos várias vezes, percebeu-se que a amostra foi se “contaminando” com a tinta prata, pois os valores de resistência se tornaram da ordem de 1 M Ω à temperatura ambiente

(que deveria ser da ordem de 1 k Ω). Posteriormente a essa verificação, passou-se a fazer apenas uma vez os contatos na amostra, sendo que se algum contato soltasse, uma nova pastilha era preparada para colocar os novos contatos e assim realizar as medidas.

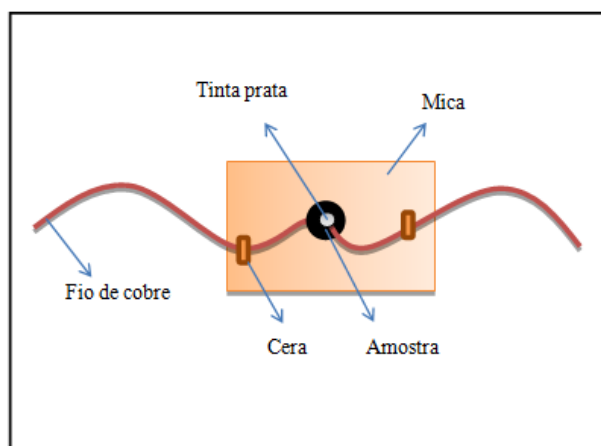


Figura 24: Esquema da primeira montagem de contatos elétricos na amostra de CuOMS-2 já em forma de pastilha.

Quando iniciou-se as medidas nas quais a temperatura variava, ao tirar a amostra do criostato, a mica (porta-amostra) estava despedaçando e quebrando facilmente, além de que a resistência de contato aumentava absurdamente (da ordem de 1 M Ω) a partir de 280 K (deveria ser da ordem de 1 k Ω), o que significava que o contato não estava bom. Tal feito fazia aparecer nos diagramas de Nyquist dois semicírculos. Com isso, o porta-amostra foi trocado por um de safira que possui comportamento térmico melhor que a mica.

Os problemas com os contatos elétricos colados com tinta prata condutora ainda permaneciam, pois quando a resistência era medida com o multímetro diretamente na amostra os valores eram da ordem de 1 k Ω , porém, quando medida nos fios do contato a resistência era da ordem de 1 M Ω .

Para sanar o problema uma nova pastilha foi preparada, com diâmetro de 3 mm e espessura de 1,70 mm, na qual foi depositado em sua superfície finas camadas de ouro (~ 100 nm). O processo foi feito através de evaporação térmica, utilizando uma evaporadora Edwards (Auto 306 Evaporation System) instalada no laboratório de Medida Elétrica, com a ajuda e colaboração do Prof. Dr. Dante Luis Chinaglia. Fios de cobre também foram colocados na evaporadora para receberem uma camada de ouro para a montagem do novo contato.

Assim, os contatos elétricos foram feitos colando o fio de cobre, com o lado que tinha a camada de ouro virada sob a amostra, com o auxílio ainda da tinta prata condutora, porém desta vez o fio e a tinta não tinham contato direto com a amostra. Depois de feitos os contatos,

a amostra foi fixada sob o porta-amostra (safira) com cera, para evitar que o contato soltasse ao manipular os fios (ver Figura 25).

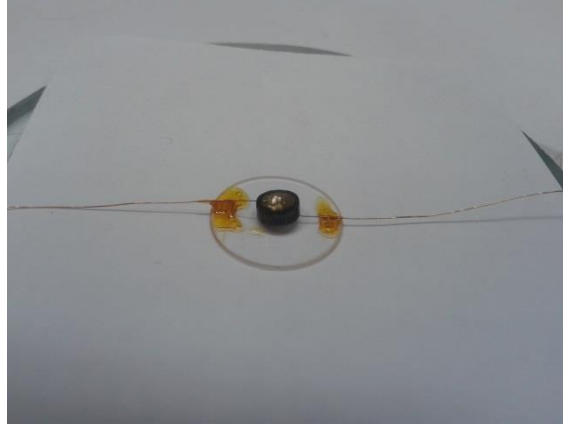


Figura 25: Amostra CuOMS-2 no porta-amostra de safira com os contatos elétricos prontos para a realização das medidas elétricas.

Para cada lado da pastilha foi medida a área de contato elétrico sob a amostra, a fim de se encontrar a razão geométrica S/l , onde S é a área de contato e l a espessura da amostra, usada para encontrar os valores de resistividade, constante dielétrica, capacitância e condutividade. Através desta geometria os valores de resistividade são determinados com exatidão, já que os valores de resistividade são altos em relação à razão geométrica.

6. METODOLOGIA E RESULTADOS

As medidas de espectroscopia de impedância foram realizadas utilizando um impedâncímetro Solartron modelo 1260A, variando a frequência de 1 MHz a 100 Hz. O criostato utilizado foi um Janis modelo CCS-150 de circuito fechado de Hélio, acoplado a um medidor de temperatura Lakeshore modelo 330. Todas as medidas foram feitas em vácuo.

Para obter os dados experimentais, o equipamento Solartron 1260A foi ligado a um computador, no qual através do software LabWorks todas as medidas foram controladas. Os passos dos experimentos realizados seguem no fluxograma da Figura 26.

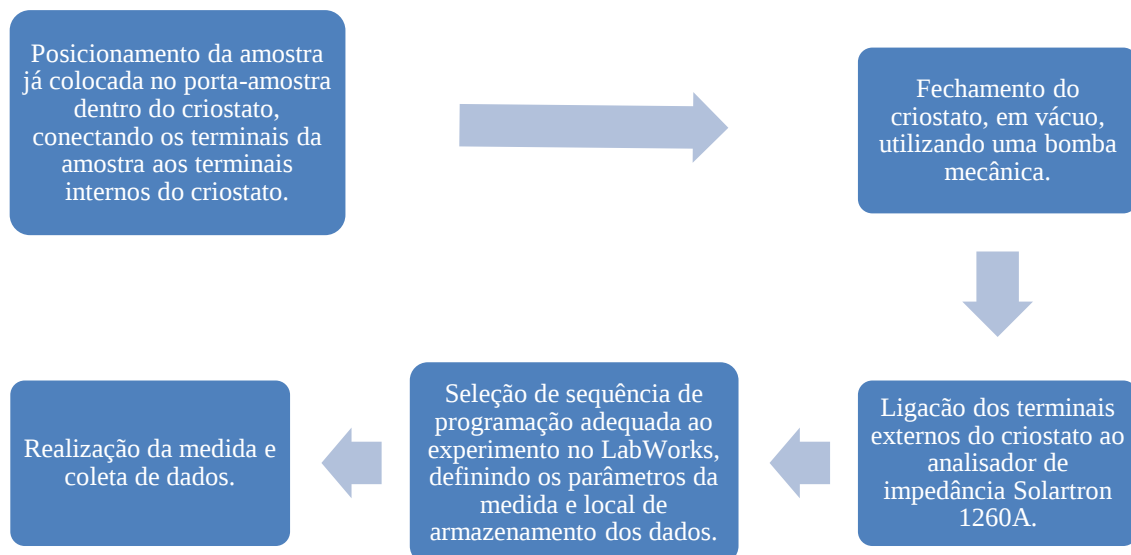


Figura 26: Fluxograma dos passos efetuados para a realização dos experimentos.

A partir dos valores obtidos da parte real e imaginária da impedância com variação da frequência, pudemos obter as informações necessárias para a análise dos dados em relação à resistividade, constante dielétrica, diagramas de Nyquist, resistividade DC, que estão mostrados na seção seguinte.

6.1 Resultados da amostra de ludwigita homometálica de ferro $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$

Como já dito anteriormente na seção 5.1, as medidas na amostra de ludwigita de ferro foram realizadas na direção do eixo c cristalográfico. Todas as medidas foram feitas em apenas uma amostra, pois a reprodutibilidade já havia sido estabelecida no trabalho de referência [22]. Variou-se a temperatura de 300 K até 100 K, com uma taxa de resfriamento de 6 K/min, onde a temperatura medida de 300 a 200 K teve incremento de -5 K, e de 190 a 100 K o incremento foi de -10 K. Para todas as temperaturas as medidas foram feitas com aplicação de tensão AC com os seguintes valores médio quadrático (rms): 3 V, 2 V, 1 V, 0,9 V, 0,8 V, 0,7 V, 0,6 V e 0,5 V.

Para os gráficos de resistividade em função da frequência (resultados exibidos na Figura 27), verificou-se uma dependência térmica, em que a amostra fica mais resistiva com a diminuição da temperatura, sugerindo o comportamento de um semiconductor. É observado também uma dependência da resistividade com a tensão AC aplicada, onde a amostra mostrou-se mais resistiva para menores valores de tensão.

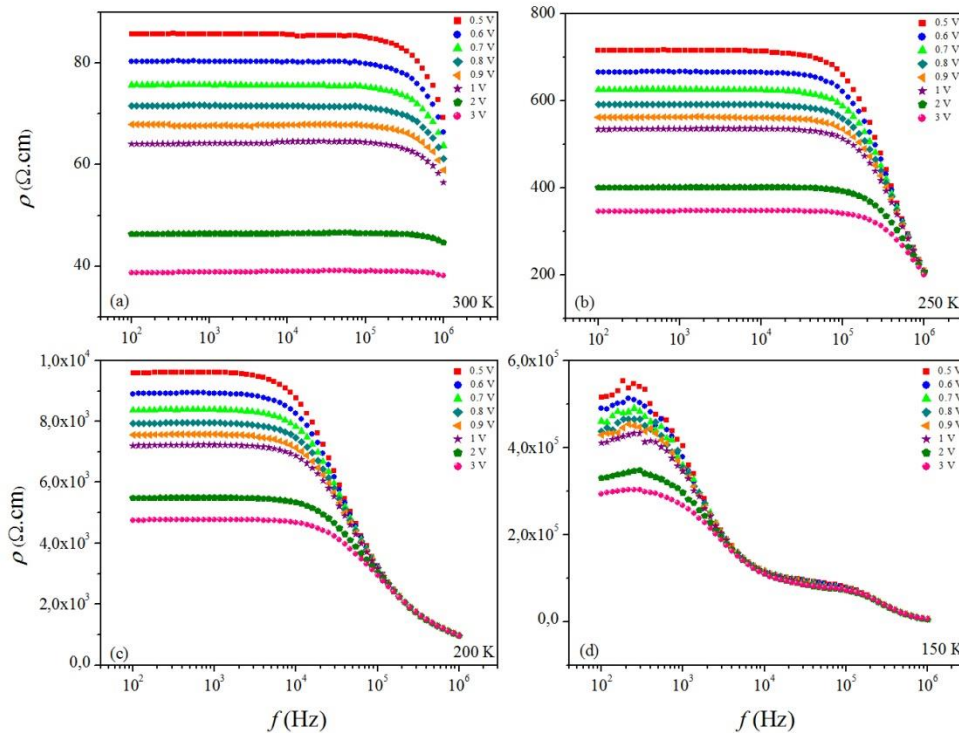


Figura 27: Resistividade ρ versus f em várias tensões AC aplicadas obtidas em diversas temperaturas (a) 300 K; (b) 250 K; (c) 200 K e (d) 150 K.

A tensão AC também influencia na dependência da resistividade com a frequência. Quanto maior a magnitude da tensão, menor é a dependência da curva da resistividade com a frequência, sugerindo um comportamento independente da frequência apenas para 300 K. Para temperaturas mais baixas observa-se que esta dependência com a tensão AC ocorre apenas na região de baixas frequências.

Para os gráficos de constante dielétrica em função da frequência também notou-se uma dependência térmica, em que a capacitância, devido ao caráter dielétrico da amostra, diminui com o decréscimo da temperatura.

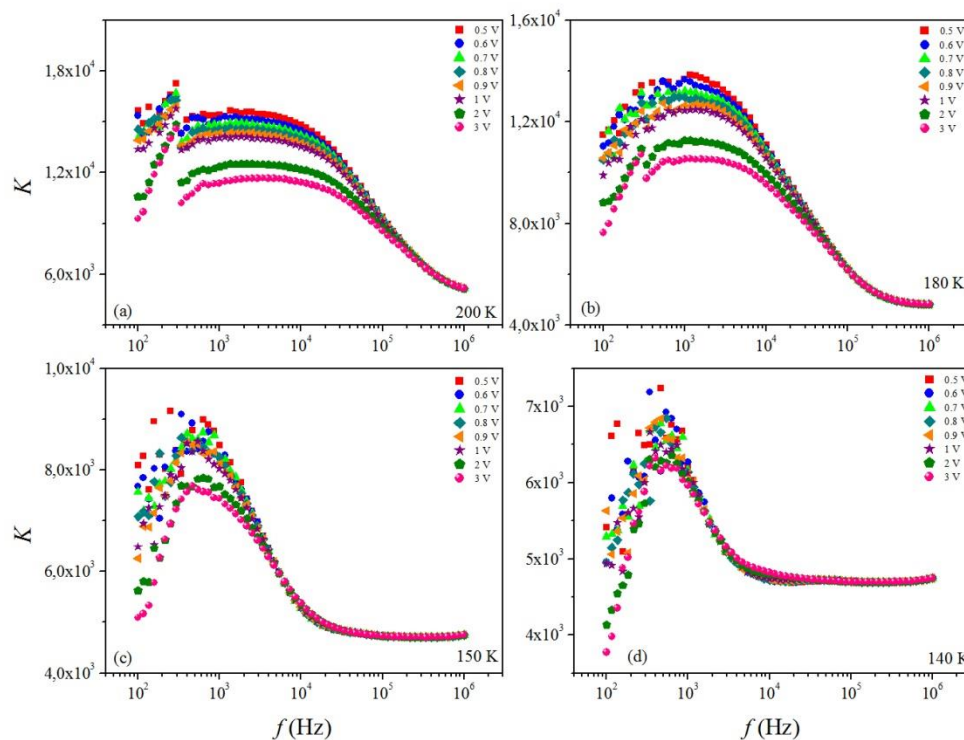


Figura 28: Constante dielétrica K versus f em várias tensões AC aplicadas obtidas em diversas temperaturas (a) 200 K; (b) 180 K; (c) 150 K e (d) 140 K.

Existe também a dependência com a tensão AC aplicada, na qual os valores da constante dielétrica são maiores para menores valores de tensão, e observa-se uma tendência para comportamento independente da frequência na região de altas frequências, como mostrado na Figura 28. Um ponto máximo é observado nas curvas de constante dielétrica na região de baixas frequências, indicando a presença do fenômeno de polarização específico, como polarização de dipolos. Esses valores de constante dielétrica são muito elevados.

Observa-se também que abaixo de 140 K, a constante dielétrica continua decrescendo com a temperatura, e diminui mais, para baixas frequências.

Outra medida realizada na amostra de ludwigita de ferro foi variando a temperatura de 300 a 100 K, com a mesma taxa de resfriamento de 6 K/min, porém com um incremento maior de -20 K. As tensões AC aplicadas foram as mesmas.

Para comparar os resultados obtidos com a medida feita anteriormente, adotou-se a tensão AC de valor rms de 1 V para análise. A dependência térmica e a dependência com a tensão continuam a existir, porém quando o incremento é maior (identificado pelo índice (2) na Figura 29), a resistividade é maior. Essa é uma característica de um sistema tipo CDW, onde a história térmica tem influência nas propriedades.

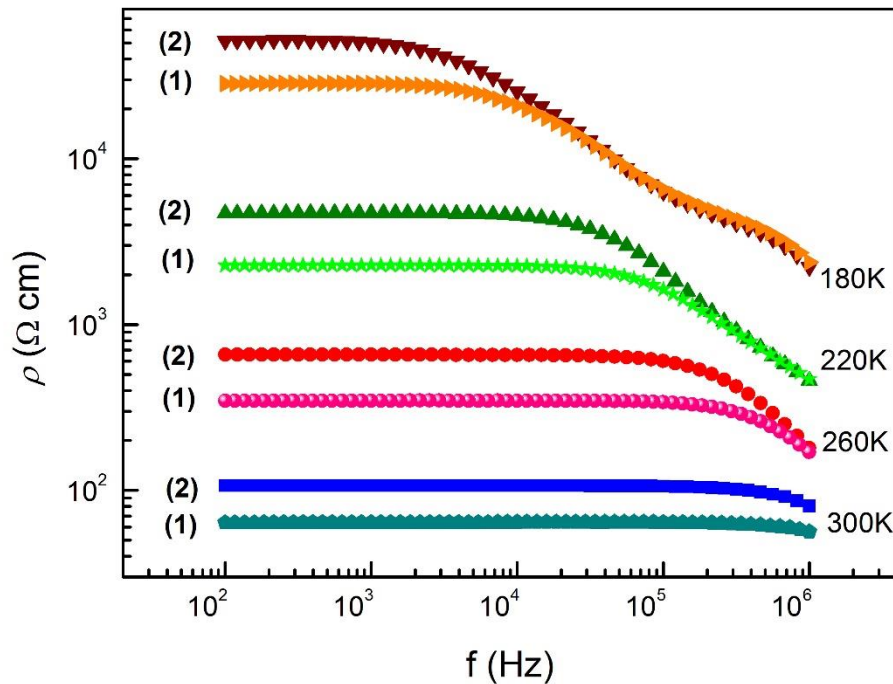


Figura 29: Resistividade para diferentes incrementos. (1) lentamente; (2) rapidamente com tensão AC aplicada de valor rms de 1 V.

Porém, é melhor analisar os dados experimentais através da condutividade em função da frequência, $\sigma(\omega)$. Observou-se que na faixa de temperatura de 295 K a 255 K a amostra revela um comportamento em que podemos aplicar o modelo quântico de tunelamento para ondas de densidade de carga proposto por John Bardeen, com a aplicação da teoria de Tucker de *phonon-assisted tunneling* (PAT), já visto na equação (35):

$$\sigma(\omega) = \sigma_{DC} + \sigma_b \exp\left(-\frac{\omega_S}{\omega}\right)$$

Graficamos os dados em curvas de $\ln[\sigma(\omega) - \sigma_{DC}]$ versus $\ln[1/f]$ (Figura 30), e percebeu-se que na região de baixo $1/f$ o comportamento exponencial proposto por Bardeen foi obtido. Nessa faixa próxima a temperatura de transição $T_S \sim 300$ K, é onde se espera que a teoria seja válida. Fizemos o estudo para todos os valores de tensão AC. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 6.

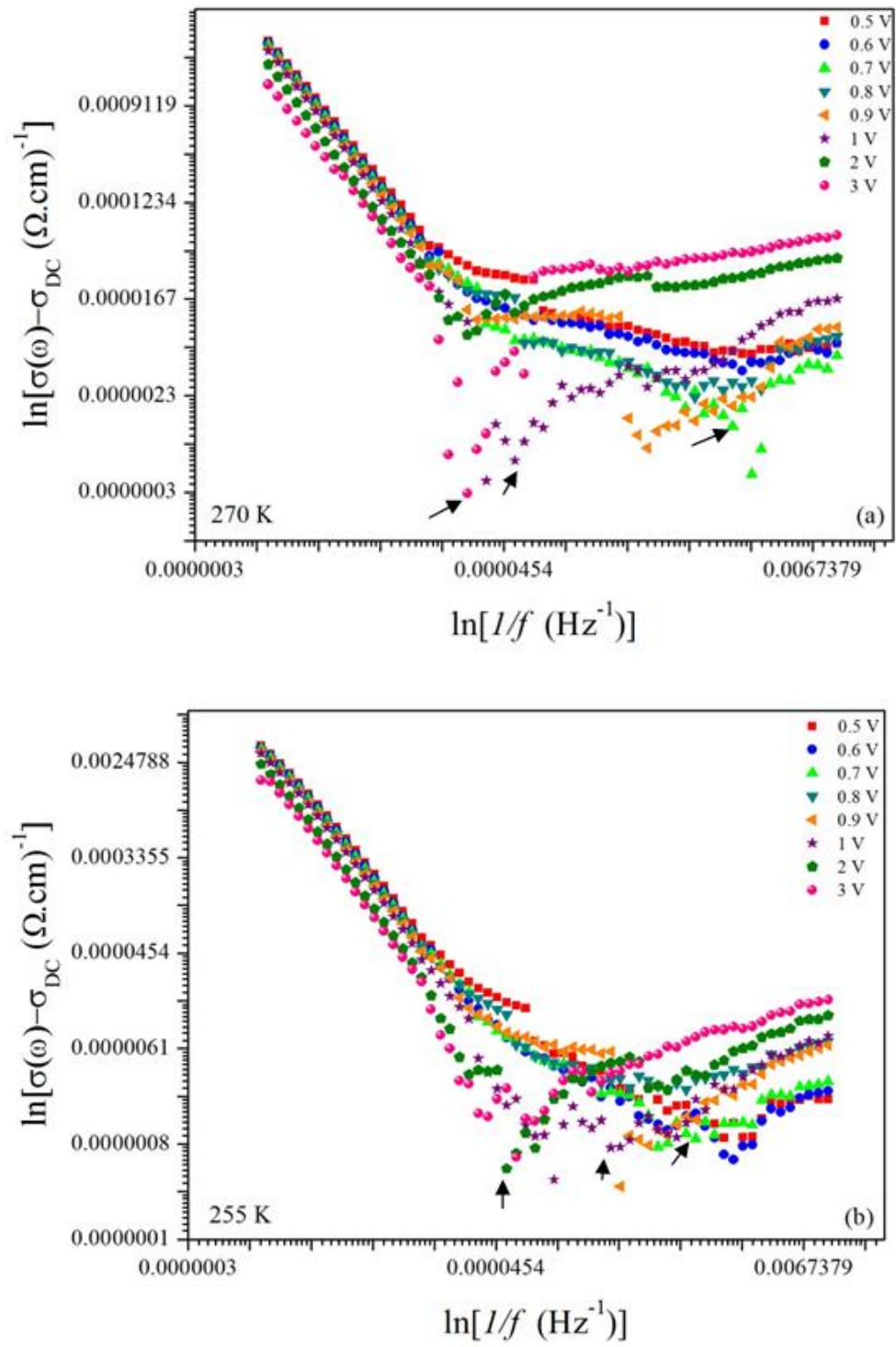


Figura 30: Gráficos de $\ln[\sigma(\omega) - \sigma_{DC}]$ versus $\ln[I/f]$ para (a) 270 K e (b) 255 K.

Tabela 6 - Parâmetros obtidos do ajuste dos dados de condutividade versus frequência, para tensões AC de valores rms 3, 1 e 0,7 V.

Temperatura (K)	Tensão AC (Volts)	$\frac{\omega_s}{2\pi}$ (Hz)	$\frac{\omega_p}{2\pi}$ (Hz)	$\ln\sigma_b$
295	3	1,5	63001	-28,3±0,4
295	1	1,6	24575	-28,1±0,2
295	0,7	1,6	395,3	-27,5±0,2
290	3	1,6	61630	-28,7±0,5
290	1	1,6	21430	-28,6±0,1
290	0,7	1,6	624,4	-27,7±0,2
285	3	1,7	61630	-29,9±0,4
285	1	1,7	21430	-29,4±0,2
285	0,7	1,6	683,5	-28,3±0,1
270	3	1,6	39880	-29,2±0,2
270	1	1,7	18236	-29,3±0,01
270	0,7	1,7	531,3	-28,5±0,1
255	3	1,7	15902	-30,1±0,1
255	1	1,8	3415	-29,9±0,2
255	0,7	1,6	841,4	-27,3±0,2

A partir dos dados obtidos na Tabela 6, encontramos a partir da equação (36) a relação $\frac{M_F}{m}$, porém, ao invés de usarmos a frequência de *pinning*, utilizamos a frequência de *depinning* encontradas diretamente nos gráficos (na Figura 30 as frequências de *depinning* são sinalizadas por uma seta). Observa-se que após a temperatura de transição de fase estrutural $T_S \sim 300$ K, a razão é da ordem de $10^9 - 10^7$ (ver Figura 31).

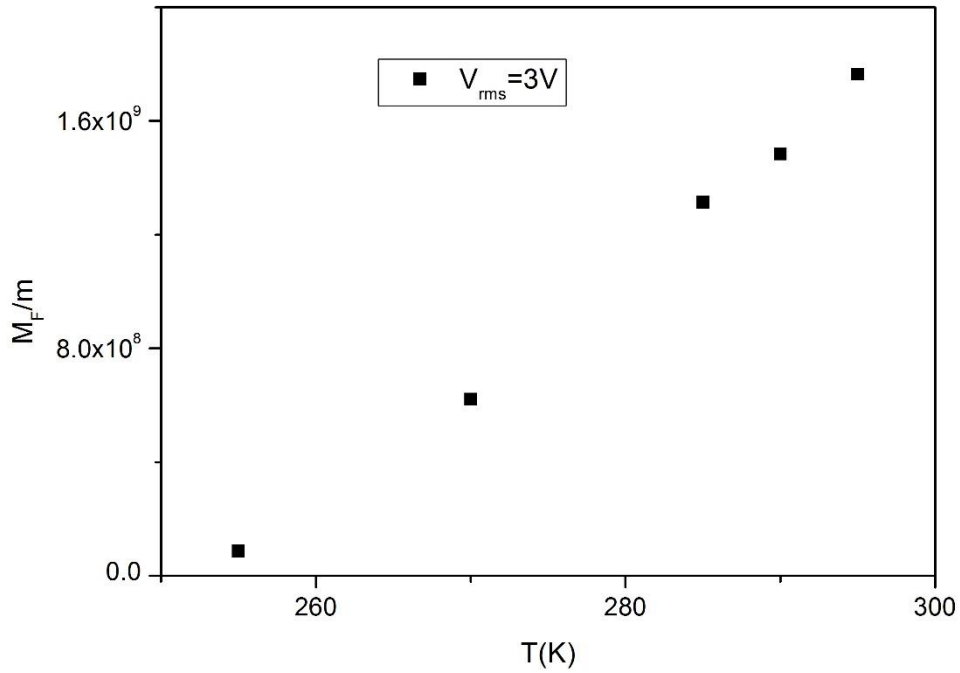


Figura 31: Razão M_F/m em função da temperatura. Repare que após a temperatura de transição $T_s \sim 300$ K a razão é da ordem $10^9 - 10^7$.

6.1.1 Análise dos dados de constante dielétrica

A fim de analisarmos melhor os grandes valores obtidos de constante dielétrica e seus significados, fizemos o gráfico da tangente do ângulo de fase em função da frequência (Figura 32), onde sua expressão é dada pela equação (2).

Verifica-se, para baixas frequências, que os valores do ângulo de fase são próximos de 90° . Isso significa, de acordo com a equação (2), que $\varepsilon'' \gg \varepsilon'$, ou seja, que as perdas dielétricas predominam sobre a polarização do material. À medida que a temperatura diminui a contribuição da polarização aumenta.

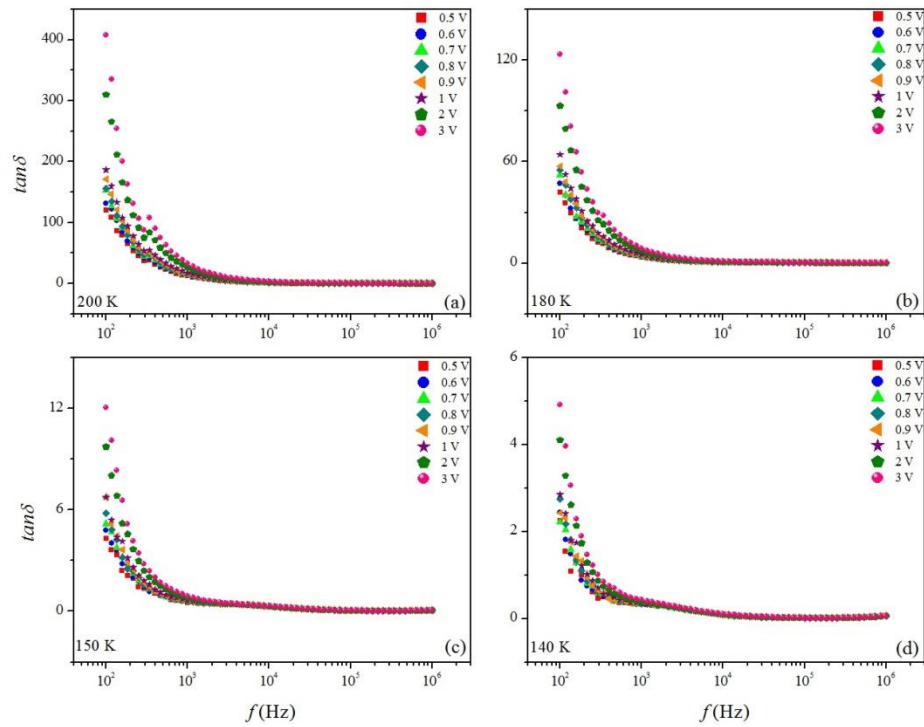


Figura 32: $\tan\delta$ versus f em várias tensões AC aplicadas obtidas em diversas temperaturas (a) 200 K; (b) 180 K; (c) 150 K e (d) 140 K.

6.1.2 Análise dos diagramas de Nyquist

Os melhores resultados obtidos nos planos de impedância foram os que se encontraram entre as temperaturas de 200 K a 170 K, nos quais foi possível observar os semicírculos completos nos diagramas de Nyquist para todas as tensões aplicadas. Isto significa que o intervalo de frequências escolhido foi grande o suficiente, em torno de $\omega_m\tau = 1$, como comentado anteriormente na seção 3.1.

Um dos objetivos deste trabalho foi investigar a influência das diferentes tensões AC aplicadas no comportamento elétrico da amostra. Na Figura 33 são apresentados os diagramas de Nyquist, mostrando o comportamento dos semicírculos para as diferentes tensões aplicadas.

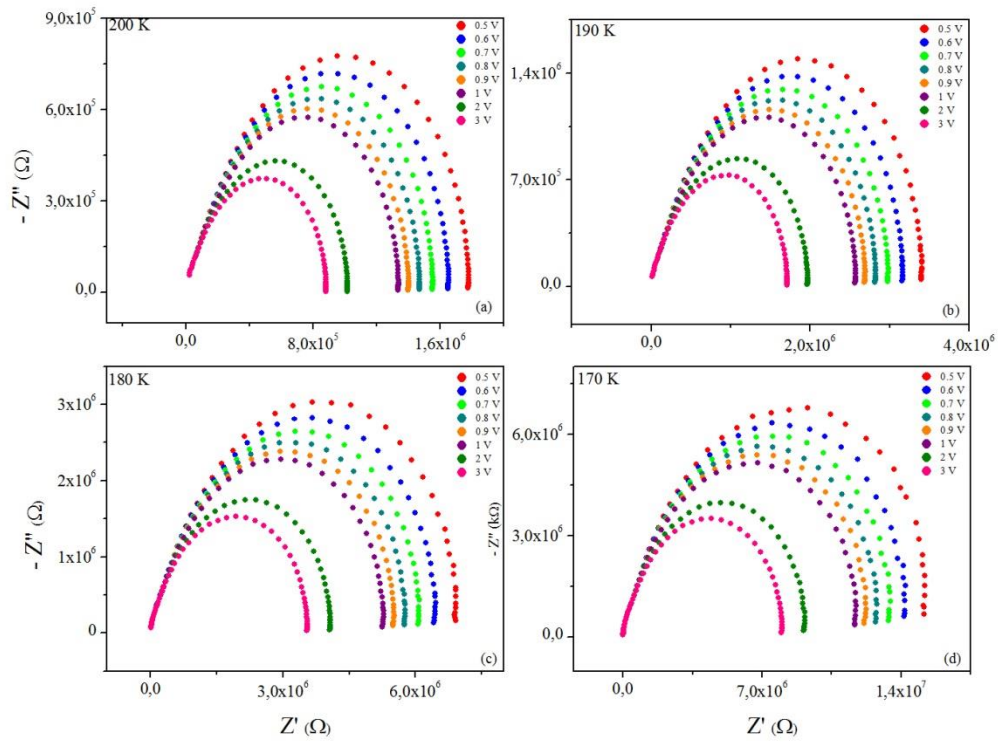


Figura 33: Diagramas de Nyquist para várias tensões AC aplicadas obtidas em diversas temperaturas (a) 200 K; (b) 190 K; (c) 180 K e (d) 170 K.

Os resultados indicam uma clara variação da resposta elétrica da amostra em função das tensões aplicadas. A variação nos tamanhos dos semicírculos está relacionada à tensão AC, sendo que quanto menor o valor da tensão, maior será o tamanho do semicírculo.

Um fato que chamou muita atenção nos gráficos da Figura 33 foi a presença de uma certa linearidade na região de altas frequências (visto melhor na Figura 34).

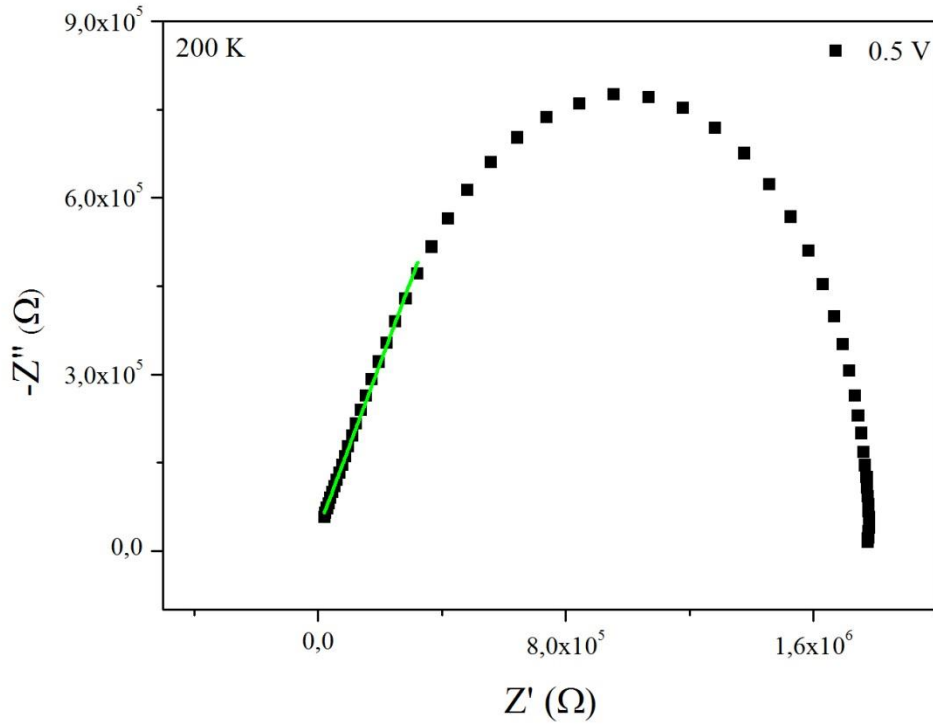


Figura 34: Diagrama de Nyquist para temperatura de 200 K com tensão AC de valor rms de 0,5 V. A linha em verde é para mostrar o fenômeno de linearidade que ocorre na curva na região de altas frequências.

Fernandes *et al.* mostraram em seu trabalho [27] medidas de condutividade AC em monocristais de $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ em diferentes frequências e temperaturas, com aplicação de campo elétrico oscilante perpendicular à direção da escada de três pernas (eixo c). Eles encontraram que abaixo da temperatura de transição de fase estrutural, a condutividade dependente da frequência pode ser descrita por um modelo de oscilador amortecido com frequência característica ω_0 :

$$\sigma'(\omega) = \frac{ne^2\tau}{M_F} \frac{\omega^2/\tau^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2/\tau^2} \quad (37)$$

$$\sigma''(\omega) = \frac{ne^2\tau}{M_F} \frac{(\omega_0^2 - \omega^2) \omega/\tau}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \omega^2/\tau^2} \quad (38)$$

onde n é o número de osciladores por unidade de volume, M_F é a massa do oscilador e τ é o tempo de relaxação da amostra. Para $\omega \ll \omega_0$:

$$\frac{[\sigma'(\omega) - \sigma'(0)]}{\sigma''(\omega)} = \omega\tau_R \quad (39)$$

equação utilizada para o ajuste dos dados experimentais, onde $\sigma'(\omega)$ e $\sigma''(\omega)$ são as partes real e imaginária da condutividade complexa, respectivamente, e $\tau_R = 1/\omega_0^2\tau$ é o tempo de relaxação da amostra, neste caso, da ordem de $\sim 10^{-10}$ s. Esse ajuste linear é obtido para frequências de medida na faixa de $10^5 - 10^6$ Hz. Obtiveram, então, com valores de frequência característica do oscilador na faixa de $10^8 - 10^9$ Hz, valores da razão M_F/m ficando na faixa de $10^9 - 10^7$. Pode-se verificar a partir das equações (19) e (20), que a razão expressa na equação (39) de fato implica numa relação linear entre $-Z''$ e Z' para as maiores frequências do diagrama de Nyquist, e que, portanto, essa linearidade está relacionada à observação do modo óptico de frequência ω_+ descrito pela equação (31) interagindo com o modo ω_- .

Embora tendo essa linearidade nos dados de alta frequência, foi possível ajustar os arcos de impedância a um circuito equivalente usando o software *ZSimpWin* (Figura 35). A partir desse ajuste obteve-se os valores da resistência para a mais alta frequência R_∞ (também chamada de resistência de contato) e da resistência para a mais baixa frequência (R_0 , para $\omega \rightarrow 0$) para as temperaturas de 200 K a 170 K para todas as tensões AC aplicadas. O resultado pode ser visualizado na Tabela 7. O circuito equivalente escolhido, RC paralelo em série com um resistor, é o mesmo da Figura 5.

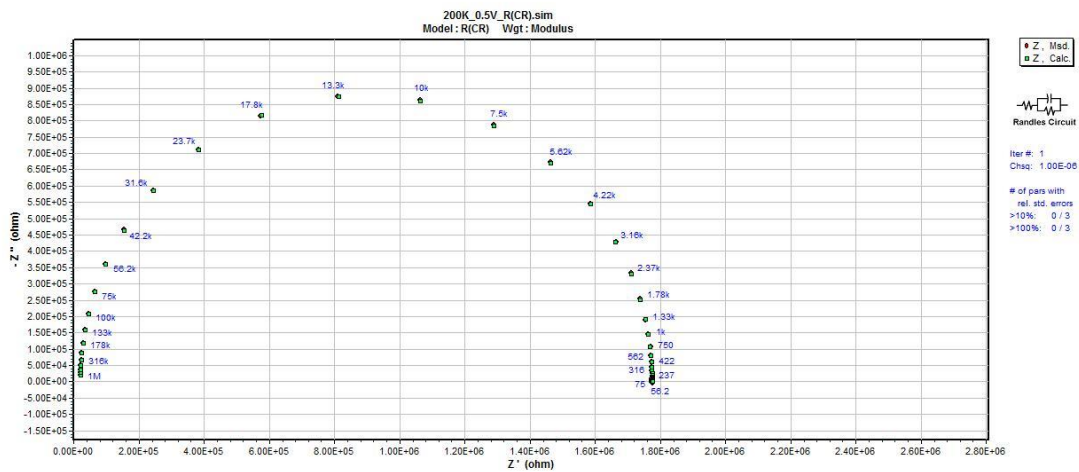


Figura 35: Ajuste feito pelo software *ZSimpWin*.

Verificou-se que bons ajustes foram obtidos, devido ao fato de que para todos os ajustes os valores da função χ^2 foram muito menores que 1. Os valores variaram de $9,97 \times 10^{-7}$ a $1,0 \times 10^{-6}$.

Tabela 7 - Valores dos parâmetros encontrados através dos ajustes teóricos empregando o software *ZSimpWin*, onde R_∞ é a resistência para a mais alta frequência (também denominada resistência de contato), R_0 é a resistência para a mais baixa frequência e C a capacitância do capacitor do circuito.

	200 K			190 K			180 K			170 K		
Tensão AC (V)	R_∞ (k Ω)	R_0 (k Ω)	C (pF)	R_∞ (k Ω)	R_0 (k Ω)	C (pF)	R_∞ (k Ω)	R_0 (k Ω)	C (pF)	R_∞ (k Ω)	R_0 (k Ω)	C (pF)
0,5	20,74	1755	7,50	15,57	3381	6,50	10,61	6895	4,6	7,274	15160	5,00
0,6	20,75	1628	7,40	15,59	3144	6,35	10,61	6409	5,35	7,281	14130	5,00
0,7	20,76	1528	7,35	15,60	2958	6,30	10,63	6050	5,15	7,300	13360	4,40
0,8	20,74	1446	7,20	15,60	2801	6,20	10,62	5743	5,0	7,307	12710	4,10
0,9	20,74	1377	7,20	15,60	2668	6,13	10,60	5478	5,0	7,281	12140	4,10
1	20,76	1313	7,05	15,61	2550	6,11	10,62	5240	4,8	7,303	11680	4,00
2	20,74	994,1	6,55	15,61	1948	5,75	10,61	4045	4,70	7,290	9092	3,45
3	20,84	859,4	5,90	15,72	1692	5,60	10,69	3528	4,65	7,318	7970	3,44

Analisando os gráficos dos diagramas de Nyquist e utilizando os valores de resistência quando $\omega \rightarrow 0$, tem-se a resistência R_0 , que é a resistência para corrente contínua, da qual pode-se obter um novo valor para resistividade, denominada ρ_{DC} , que pode ser calculada através da equação (40):

$$\rho_{DC} = R_0 \frac{S}{l} \quad (40)$$

onde R_0 é o valor da resistência DC, S é a área de contato e l a espessura da amostra.

Os resultados obtidos são mostrados na Figura 36.

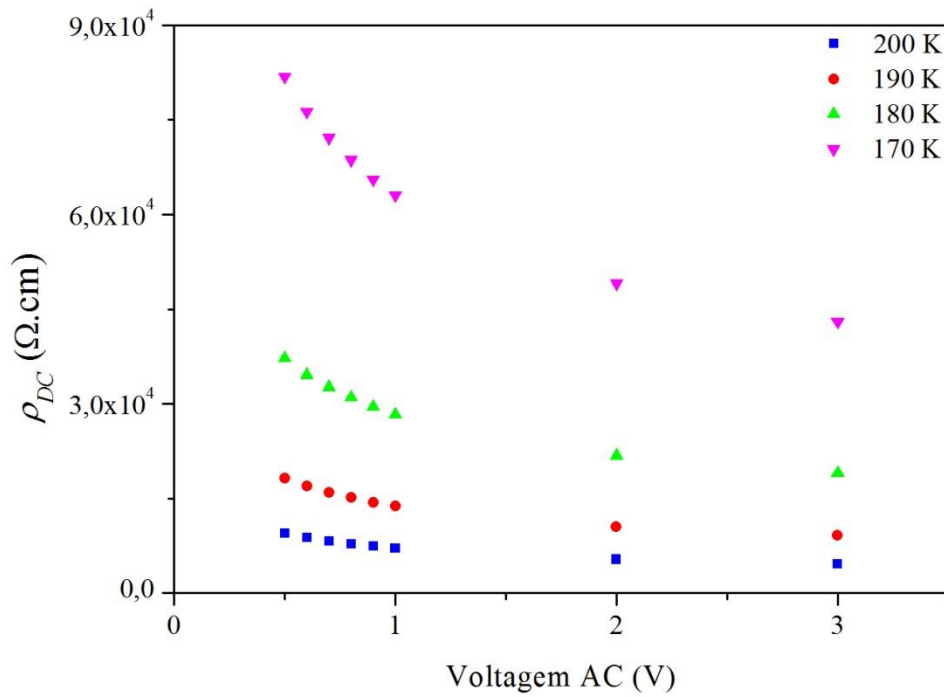


Figura 36: Resistividade DC em função da voltagem AC aplicada para as temperaturas de 200 K, 190 K, 180 K e 170 K.

Verifica-se que ocorre uma diminuição da resistividade em função da tensão aplicada, característica da “soltura” da CDW.

Os valores da constante dielétrica DC, K , foram obtidos a partir dos valores de capacitância retirados dos ajustes teóricos da Tabela 7.

$$K = \frac{C l}{\varepsilon_0 S} \quad (41)$$

onde C é a capacitância do capacitor, l a espessura da amostra, S a área de contato e ε_0 a permissividade elétrica do vácuo.

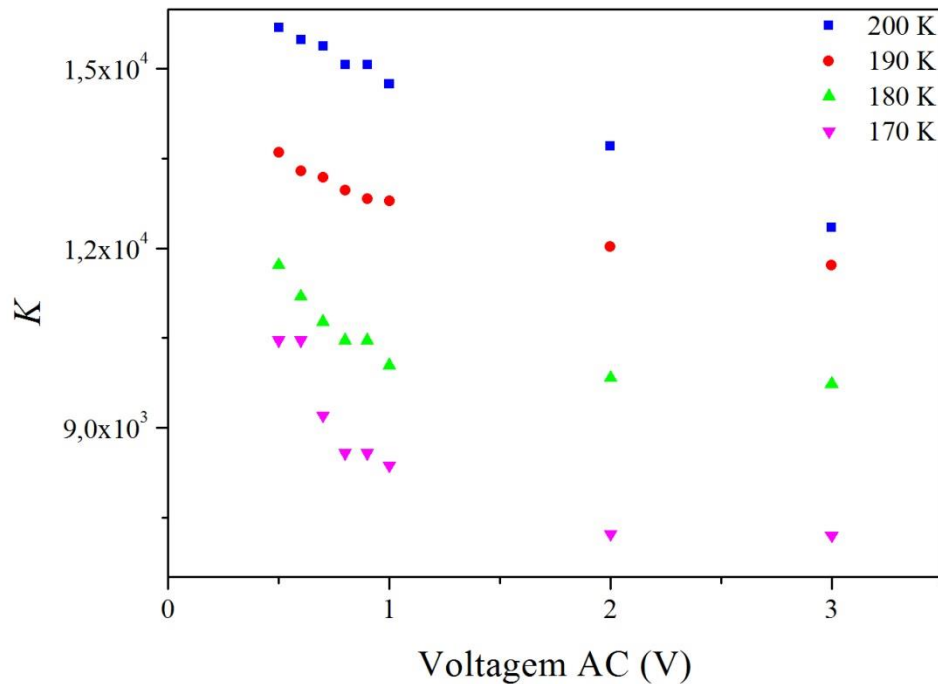


Figura 37: Constante dielétrica K em função da voltagem AC para as temperaturas de 200 K a 170 K.

Observa-se na Figura 37 que os valores de constante dielétrica diminuem com o aumento da voltagem AC. Esse resultado é curioso, porque parece sugerir que aumentando mais a condutividade com o aumento da voltagem, isso não se reflete num aumento da constante dielétrica e sim numa diminuição. Se pudermos admitir a existência de uma polarização no material, esse resultado poderia sugerir que maiores tensões AC contribuem para uma maior despolarização.

6.2 Resultados da amostra CuOMS-2

As medidas de espectroscopia de impedância para a amostra de dióxido de manganês dopado com cobre foram realizadas com variação de temperatura de 315 K até 10 K, com uma taxa de resfriamento de 6 K/min, onde o incremento e as tensões AC utilizadas para obter-se as melhores curvas seguem na Tabela 8.

Tabela 8 - Variação da temperatura e seus respectivos incrementos e tensões AC aplicadas utilizadas nas medidas da amostra CuOMS-2.

Variação da temperatura	Incremento	Tensões AC aplicadas (valores rms)
315 a 245 K	-5 K	0,1 V e 0,3 V
240 a 200 K	-5 K	0,3 V e 1 V
190 a 110 K	-10 K	0,3 V e 1 V
100 a 90 K	-10 K	0,3 V e 2 V
80 K	-10 K	0,3 V e 3 V

O fato de realizar as medidas com duas tensões AC diferentes teve dois objetivos: o primeiro foi evidenciar que o comportamento com a tensão AC do $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ era de fato característico desse material, e o segundo encontrar a tensão AC mais adequada para diferentes temperaturas, como pode ser visto na Figura 38. Maiores valores de tensão AC levam a maiores valores da parte real da impedância, provavelmente porque medem com mais precisão. Isso também pode ser observado na dependência com a frequência na Figura 38, que mostra uma resistividade independente da frequência nas baixas frequências em altas temperaturas, mais de acordo com sistemas mais condutivos.

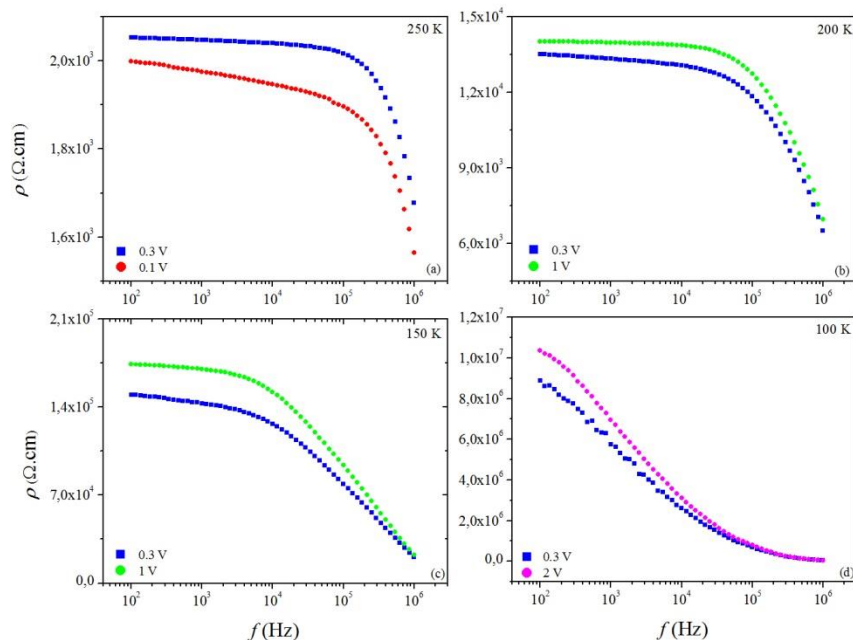


Figura 38: Resistividade ρ versus f em diferentes tensões AC aplicadas obtidas em diversas temperaturas (a) 250 K; (b) 200 K; (c) 150 K e (d) 100 K.

Para baixas temperaturas ocorre o contrário, o comportamento independente acontece na região de altas frequências, como mostrado na Figura 39.

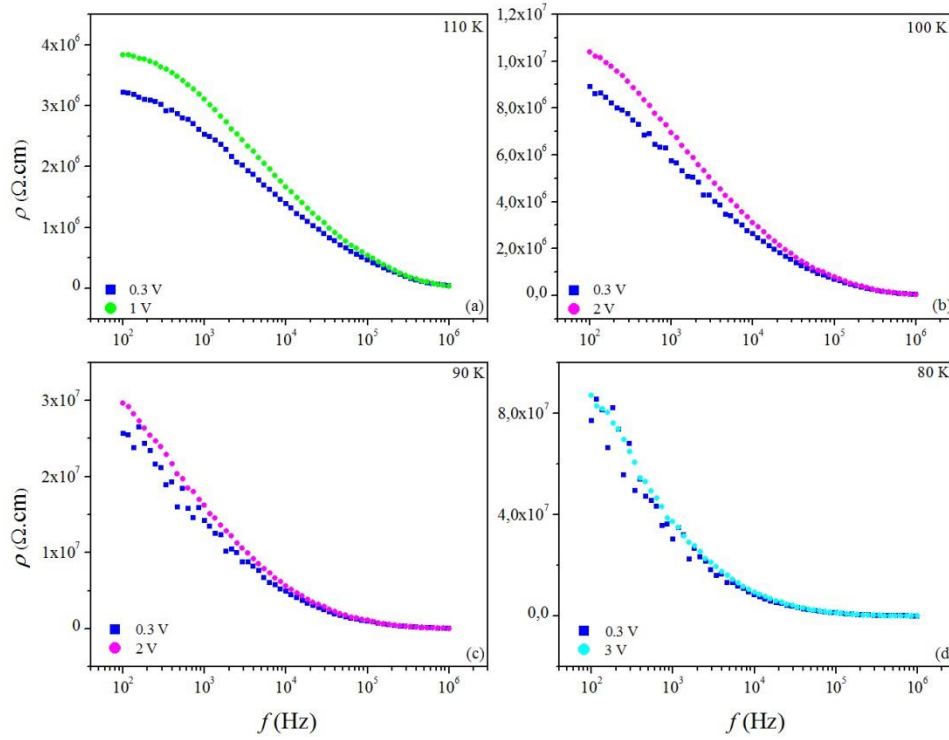


Figura 39: Resistividade ρ versus f em diferentes tensões AC aplicadas obtidas em diversas temperaturas (a) 110 K; (b) 100 K; (c) 90 K e (d) 80 K.

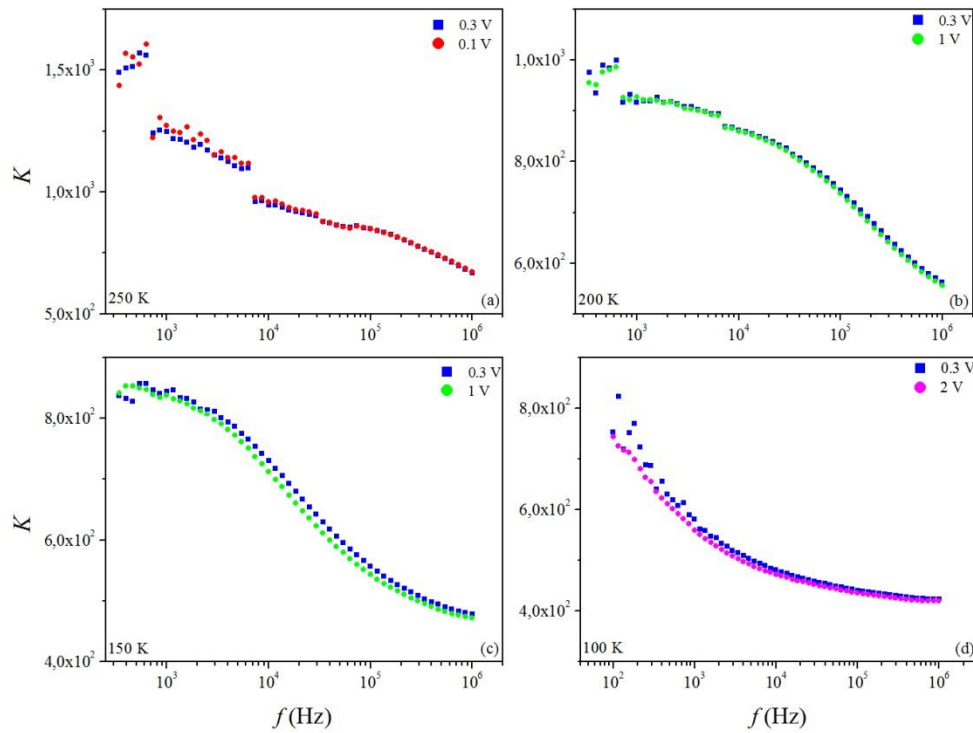


Figura 40: Constante dielétrica K versus f em várias tensões AC aplicadas obtidas em diversas temperaturas (a) 250 K; (b) 200 K; (c) 150 K e (d) 100 K.

A constante dielétrica é praticamente independente da tensão AC aplicada e observa-se uma tendência para comportamento independente da frequência para altas frequências, como mostrado na Figura 40.

6.2.1 Análise dos dados de constante dielétrica

Para analisarmos melhor os grandes valores obtidos de constante dielétrica e seus significados na amostra de dióxido de manganês dopado com cobre, também fizemos o gráfico da tangente do ângulo de fase em função da frequência (Figura 41), dada pela equação (2).

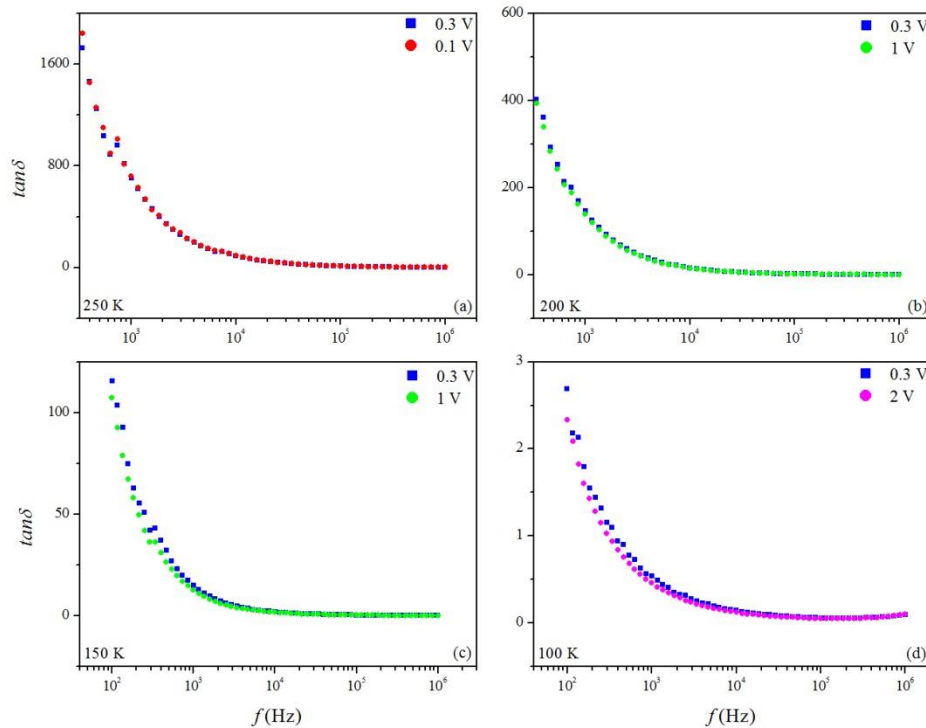


Figura 41: $\tan\delta$ versus f em várias tensões AC aplicadas obtidas em diversas temperaturas (a) 250 K; (b) 200 K; (c) 150 K e (d) 100 K.

Verifica-se através dos gráficos que os valores do ângulo de fase são próximos de 90° para menores valores de frequência. Logo, observa-se também que para $\epsilon'' \gg \epsilon'$ as perdas dielétricas predominam sobre a polarização do material.

6.2.2 Análise dos diagramas de Nyquist

As melhores curvas no diagrama de Nyquist para a amostra CuOMS-2 são observadas nas temperaturas de 170 K a 110 K, garantindo que o intervalo de frequência nessa região de temperatura foi grande o suficiente para observar os semicírculos completos. A Figura 43 mostra o comportamento dos semicírculos para diferentes valores de tensão AC aplicada. Verifica-se que o tamanho do semicírculo é maior para o maior valor de tensão, ao contrário da amostra de ludwigita homometálica de ferro.

Os arcos de impedância também foram ajustados a um circuito equivalente empregando-se o software *ZSimpWin* (Figura 42). A partir desse ajuste obteve-se os valores da resistência para a mais alta frequência R_∞ (também chamada de resistência de contato) e da

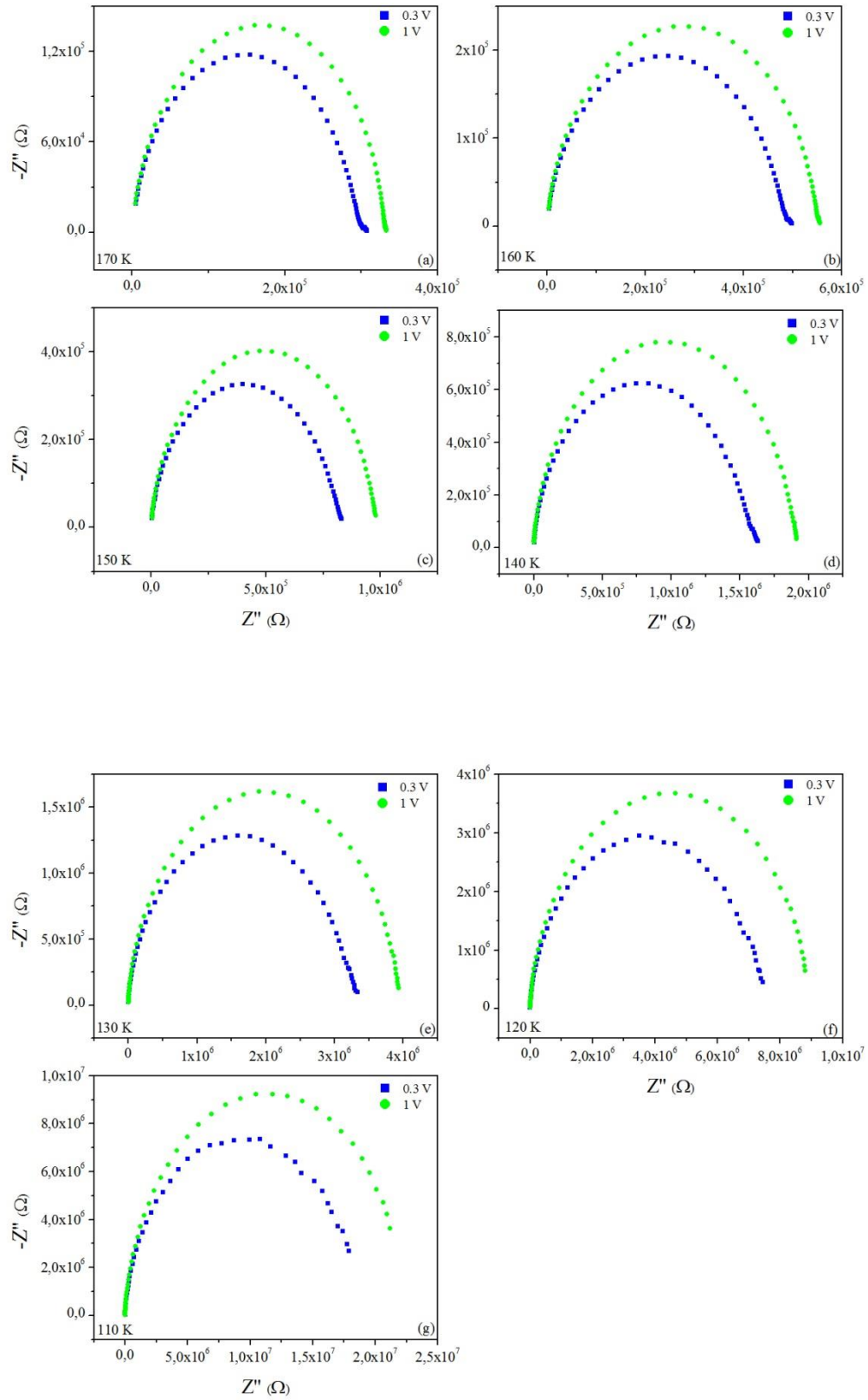


Figura 43: Diagramas de Nyquist para várias tensões AC aplicadas obtidas em diversas temperaturas (a) 170 K; (b) 160 K; (c) 150 K; (d) 140 K; (e) 130 K; (f) 120 K e (g) 110 K.

Tabela 9 - Valores dos parâmetros encontrados através dos ajustes teóricos empregando o software *ZSimpWin*, onde R_{∞} é a resistência para a mais alta frequência (também denominada resistência de contato), R_0 é a resistência para a mais baixa frequência e C a capacitância do capacitor do circuito.

Temperatura (K)	Parâmetros	Tensão AC rms (V)	
		0,3	1
170	R_{∞} (k Ω)	4,947	4,663
	R_0 (k Ω)	302,6	328,2
	C (F)	$2,1 \times 10^{-11}$	$1,6 \times 10^{-11}$
160	R_{∞} (k Ω)	4,297	4,076
	R_0 (k Ω)	494,7	551,7
	C (F)	$1,62 \times 10^{-11}$	$1,43 \times 10^{-11}$
150	R_{∞} (k Ω)	3,789	3,579
	R_0 (k Ω)	848,7	985,9
	C (F)	$1,38 \times 10^{-11}$	$1,25 \times 10^{-11}$
140	R_{∞} (k Ω)	3,322	3,159
	R_0 (k Ω)	1628	1910
	C (F)	$11,13 \times 10^{-11}$	$1,05 \times 10^{-11}$
130	R_{∞} (k Ω)	2,966	2,846
	R_0 (k Ω)	3328	3928
	C (F)	1×10^{-11}	1×10^{-11}
120	R_{∞} (k Ω)	2,694	2,611
	R_0 (k Ω)	7434	8807
	C (F)	$1,3 \times 10^{-11}$	$1,1 \times 10^{-11}$
110	R_{∞} (k Ω)	2,510	2,474
	R_0 (k Ω)	17910	21170
	C (F)	$1,05 \times 10^{-11}$	$9,5 \times 10^{-12}$

Analisando os dados da Tabela 9 e utilizando os valores da resistência R_0 , que é a resistência para corrente contínua, obtém-se o valor da resistividade DC, ρ_{DC} , calculada através da equação (40). Os resultados obtidos são mostrados na Figura 44.

Verifica-se um decaimento da resistividade DC com o aumento da temperatura, no qual os valores são maiores para a tensão de 1 V.

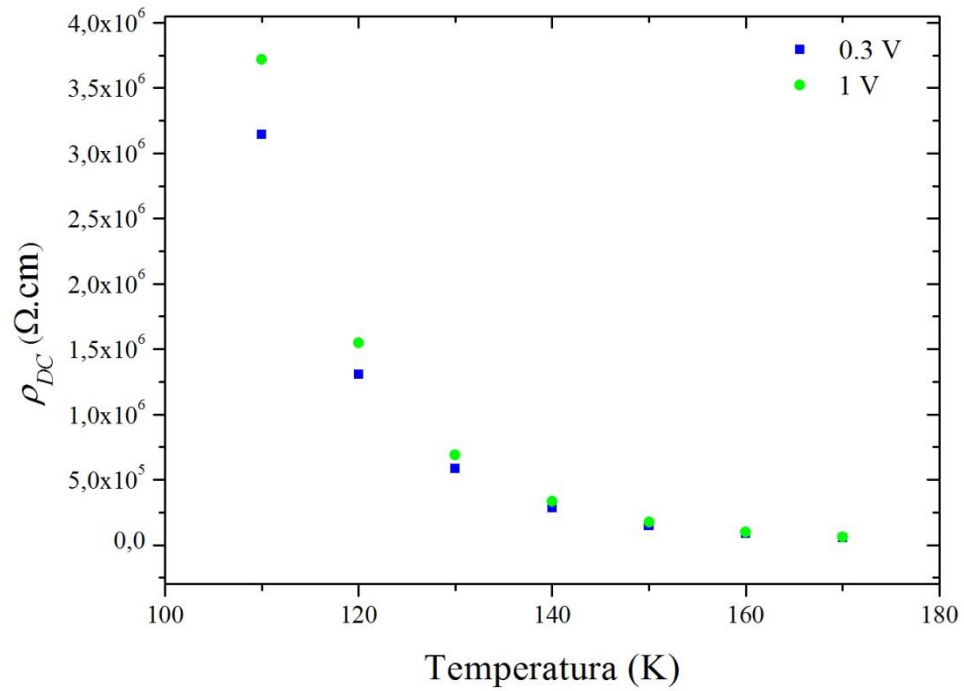


Figura 44: Resistividade DC em função da temperatura para as tensões 0,3 V e 1 V.

Também obtivemos os valores de constante dielétrica através dos dados de capacitância retirados dos ajustes teóricos da Tabela 9, através da equação (41).

Os valores foram graficados para a tensão de 1V, como mostrado na Figura 45.

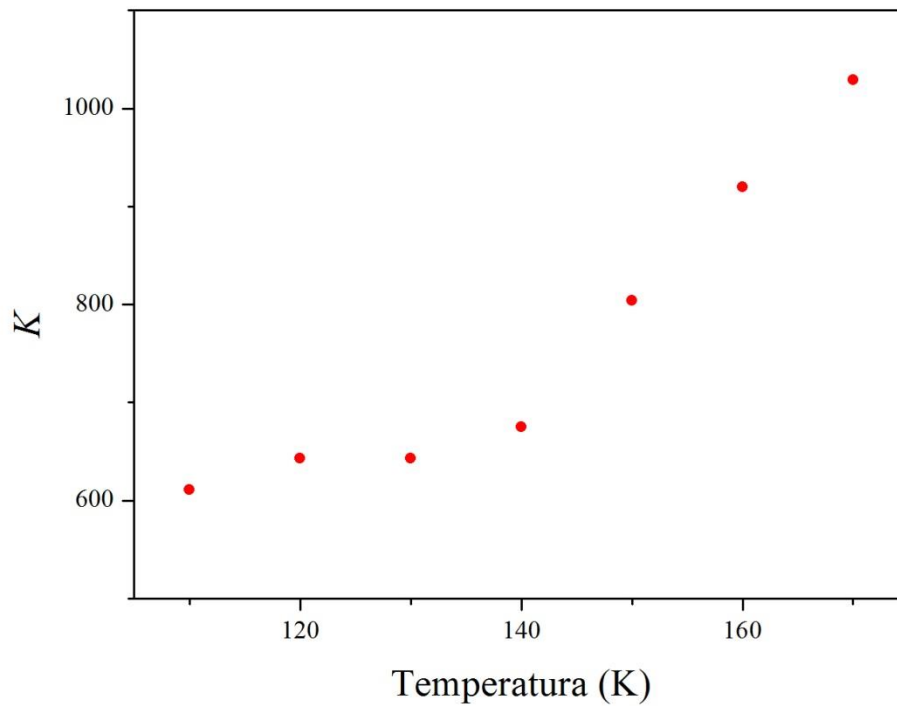


Figura 45: Constante dielétrica K em função da temperatura para tensão AC de 1 V.

Como em altas temperaturas e para as maiores tensões a resistividade apresenta um comportamento independente da frequência na região de baixas frequências, considerou-se uma aproximação da resistividade DC os valores de resistividade para a menor frequência aplicada, no caso 100 Hz. O comportamento da resistividade DC com a temperatura pode ser visto na Figura 46.

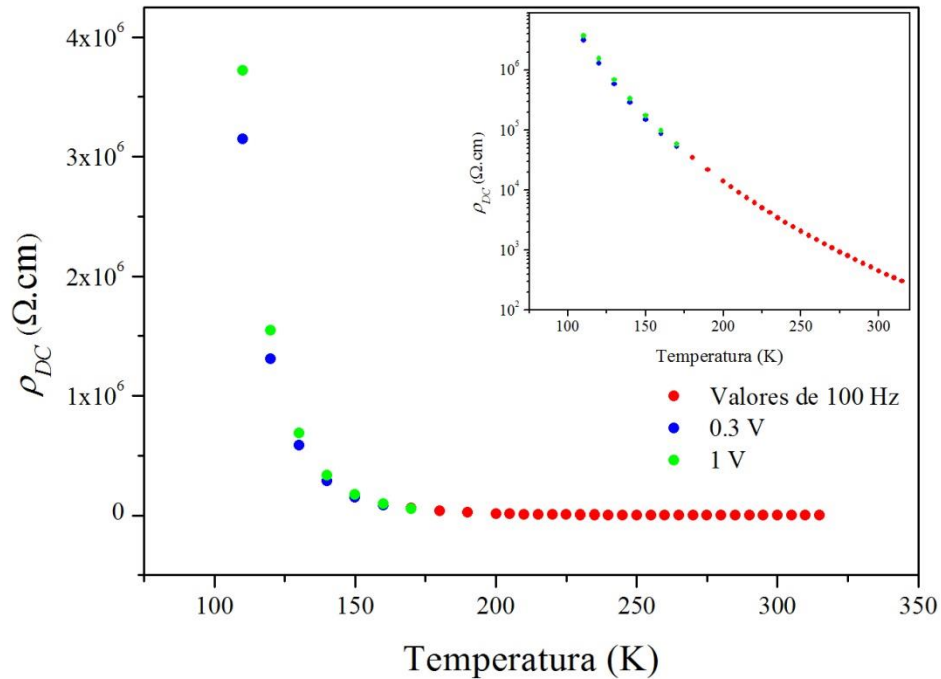


Figura 46: Resistividade DC em função da temperatura para as tensões AC de 0,3 V, 1 V e para as mais altas tensões. Inset: Mesmos dados graficados em escala logarítmica.

Ainda em relação aos diagramas de Nyquist da amostra CuOMS-2, observou-se para algumas temperaturas um rebaixamento do arco de impedância para menores valores de tensão, melhor visualizado na região de altas temperaturas (Figura 47). Tal rebaixamento do arco se deve a um fenômeno de relaxação, envolvendo uma distribuição de tempos de relaxação, previsto pelo formalismo de Cole-Cole. Espera-se que quanto maior a amplitude da distribuição de tempos de relaxação, maior seja o grau de rebaixamento dos semicírculos [17].

Outra observação feita nesses gráficos é a presença de um conjunto de dados experimentais quase paralelos ao eixo das abscissas na região de baixas frequências, conhecido comumente como cauda (“tail” em inglês), que não sabemos ao certo o seu real significado. A cauda normalmente está associada a um componente regular do contorno do grão devido a eventual distribuição de características de contorno de grão, como orientação do grão, tensão da rede, etc [17].

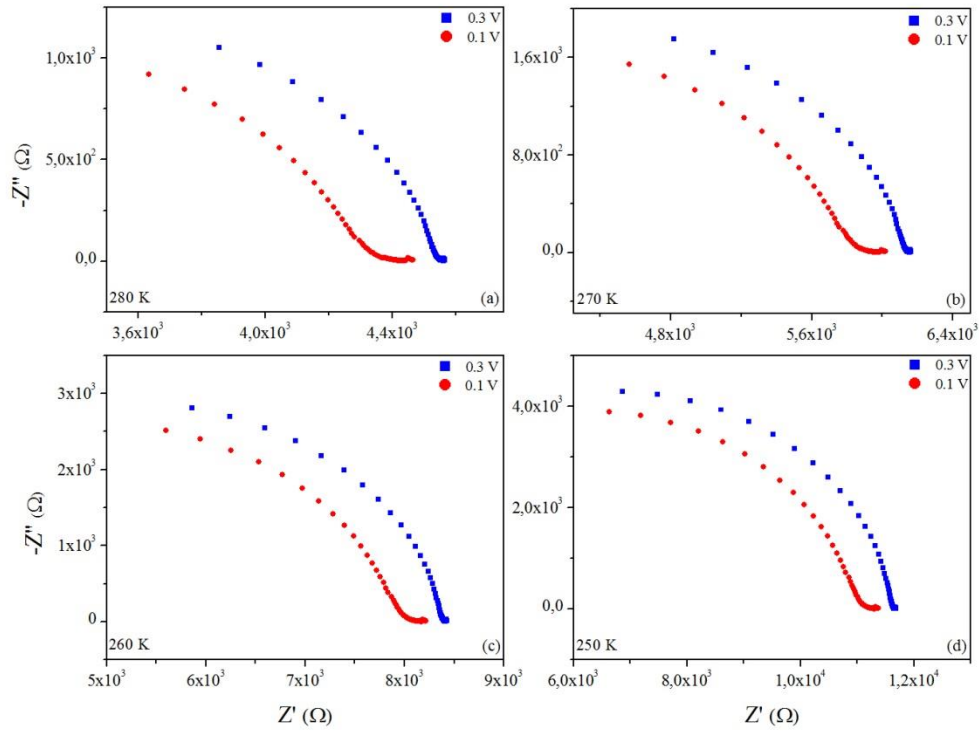


Figura 47: Gráficos dos diagramas de Nyquist para: (a) 280 K, (b) 270 K, (c) 260 K e (d) 250 K.

Como o comportamento previsto pela teoria de “*depinning*” de ondas de densidade de carga de Bardeen-Tucker foi observado na amostra $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$, que possui transição de ordenamento de carga reportada na literatura, novamente com o intuito de comparar o comportamento da amostra com o de $\alpha\text{-MnO}_2$ dopado com cobre, que não possui tal comportamento reportado, também graficamos para esta última, para toda a faixa de temperatura, $\ln[\sigma(\omega) - \sigma_{DC}]$ versus $\ln[1/f]$. Na Figura 48, o comportamento pode ser visto para 280 K, porém em nenhuma temperatura obtivemos gráficos como os da Figura 30.

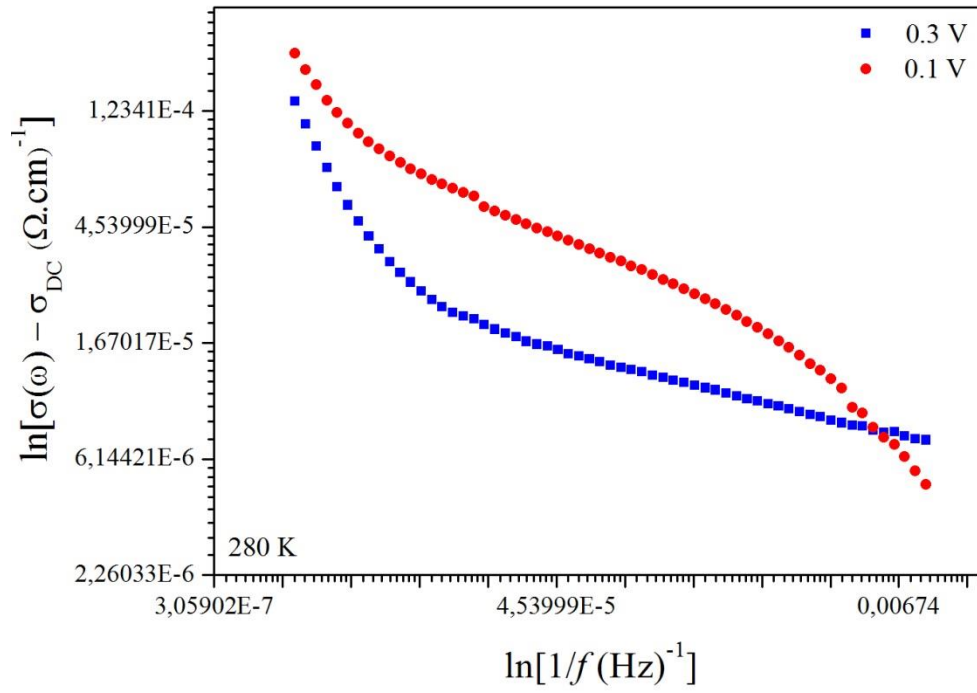


Figura 48: Gráfico de $\ln[\sigma(\omega) - \sigma_{DC}]$ versus $\ln[1/f]$ na amostra CuOMS-2 para a temperatura de 280 K para tensões AC de valores rms 0,1 e 0,3 V.

7. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi utilizada a técnica de espectroscopia de impedância para estudar o comportamento resistivo e dielétrico de um monocristal de $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ e de uma pastilha prensada de $\alpha\text{-MnO}_2$ dopado com cobre.

As medidas no monocristal de $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ foram realizadas na faixa de temperatura de 300 K a 100 K com diferentes valores de tensão AC aplicada. Na pastilha de $\alpha\text{-MnO}_2$ dopado com cobre, variamos a temperatura de 315 K a 80 K. Abaixo dessas temperaturas, a resposta do aparelho não permitiu uma boa análise dos dados.

Pudemos perceber no $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ a soltura da onda de densidade de carga com o aumento da tensão AC aplicada, e analisamos nossos dados usando a teoria de “*depinning*” de ondas de densidade de carga de Bardeen-Tucker. A partir dela, obtivemos valores para a razão M_F/m da ordem de $10^9 - 10^7$. Tendo em vista as baixas frequências que pudemos obter, acreditamos que se trata do modo associado aos fônons acústicos (ω_-) que, portanto, é aquele cujo “*depinning*” pode levar à supercorrente. Essa razão de massas está de acordo com a obtida na referência [27], que está associada à interação com os fônons ópticos (ω_+).

Os valores de constante dielétrica obtidos também são dependentes da tensão AC aplicada, sugerindo também que existe influência do ordenamento de carga sobre a constante dielétrica. Os altos valores, além de terem influência da condução, podem ser influenciados pela polarização decorrente do condensado de ordenamento de carga.

REFERÊNCIAS

- [1] RAO , C.N.R., ARULRAJ ,A., CHEETAM, A.K., RAVEAU, B. **Charge ordering in the rare earth manganates: the experimental situation.** J. Phys. Condens. Matter 12, R83-R106 (2000).

- [2] DRESSEL, M. **Spin-charge separation in quasi one-dimensional organic conductors.** Naturwissenschaften 90, 337-344 (2003).

- [3] WRIGHT, J.P., ATTFIELD, J.P., RADAELLI, P.G. **Long Range Charge Ordering in Magnetite Below the Verway Transition.** Phys. Rev. Lett. 87, 266401 (2001).

- [4] ATTFIELD, J.P., BELL, A.M.T., RODRIGUEZ-MARTINEZ, L.M., GRENECHE J.M., CERNIK, R.J., CLARKE, J.F., PERKINS, D.A. **Electrostatic driven charge-ordering in Fe_2OBO_3 .** Nature 398 (1998) p. 655-658.

- [5] KHOMSKII, D.I. **Transition metal compounds.** Cambridge University Press (2014).

- [6] GRÜNER, G. **The dynamics of charge – density waves.** Reviews of Modern Physics, v. 60, n. 4, 1988.

- [7] FRÖHLICH, H. **On the theory of superconductivity: the one-dimensional case.** Proc. Roy. Soc. A 223, 296-305 (1954).

- [8] BARDEEN, J. **Depinning of charge-density waves by quantum tunneling.** Physica 143 B, Amsterdam, p. 14-18, Nov. 1986.

- [9] BOGACHEK, E.N., KRIVE, I.V., KULIK, I.O., ROZHAVSKY, A.S. **Instanton Aharonov-Bohm effect and macroscopic quantum coherence in charge-density wave systems.** Phys. Rev. B 42, 7614-7617 (1990).

- [10] LATYSHEV, Y. I., LABORDE, O., MONCEAU, P., KLAUMÜNZER S. **Aharonov-Bohm Effect on Charge-density-wave (CDW) Moving through Columnar Defects in NbSe₃**. Phys. Rev. Lett. 78, 919-922 (1997).
- [11] REITZ, J. R., MILFORD, F. J., CHRISTY, R. W. **Fundamentos da Teoria Eletromagnética**, 20ª Reimpressão. Rio de Janeiro: Elsevier, 1982.
- [12] SANTOS GUERRA, J. **Dispersão dielétrica em materiais ferroelétricos**. 2005. 125 p. Tese de doutorado. UFSCar, São Carlos, 2005.
- [13] WIKIPEDIA. Dielectric spectroscopy. 2015. Disponível em: <https://en.wikipedia.org/wiki/Dielectric_spectroscopy>. Acesso em: 13 dez. 2015.
- [14] HIPPEL, A.V. **Dielectric material and applications**. The technology press of MTI: John Wiley & Sons Inc., New York, Chapman & Hall LTD, London (1954).
- [15] COURTEILLE, P. W. **Apostila do Laboratório de Eletricidade e Magnetismo: Circuitos de Corrente Alternada I**. Instituto de Física de São Carlos, 2010.
- [16] BARSOUKOV, E., MACDONALD, J. R. **Impedance Spectroscopy: Theory, Experiment and Applications**. 2. ed., John Wiley & Sons, New Jersey, 2005.
- [17] LANFREDI, S. *et al.* **Comportamento elétrico a alta temperatura de termistor cerâmico alfa-Fe₂O₃ com coeficiente de temperatura negativo**. Cerâmica 54 (2008) 443-450.
- [18] SINCLAIR, D. C., WEST, A. R. **Impedance and modulus spectroscopy of semiconducting BaTiO₃ showing positive temperature coefficient of resistance**. J. Appl. Phys. 66 (8), 15 October 1989.
- [19] BELLUCCI, F. S. **Caracterização dielétrica de partículas nanométricas e nanoestruturadas de óxido de niobato da família tetragonal tungstênio bronze com estequiometria K₂Sr₂Nb₅O₁₅**. 2009. 152 f. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente, 2009.

- [20] EChem Software. **ZSimpWin - Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) Data Analysis Software – Contents**. AMETEK - Princeton Applied Research, Oak Ridge, Tennessee, USA, (2014).
- [21] MEDRANO, C. P. C; **Propriedades Estruturais e Magnéticas da ludwigita $\text{Co}_5\text{Sn}(\text{O}_2\text{BO}_3)_2$** . 2013. 112 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense, Niterói, Rio de Janeiro, 2013.
- [22] SANTOS, E. C.; **Transporte e características de onda de densidade de carga na ludwigita homometálica $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$** . 2014. 58 f. Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro, 2014.
- [23] CONTINENTINO, M. A. *et al.* “**Frontiers in Magnetic Materials**”, (2005) Ed: A. V. Nalika, Publisher: Spronger (Berlin, Heidelber), 385-413, ISBN-103-540-24512-X.
- [24] CONTINENTINO, M. A. *et al.* **Specific heat and magnetization studies of Fe_2OBO_3 , Mn_2OBO_3 , and MgScOBO_3** . Physical Review B, Volume 64, 014406, pp. 1-6, 2001.
- [25] SILVA, D. C.; **Ludwigita homometálica de cobalto: síntese, magnetismo e estrutura cristalina**. 2007. 83 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense, Niterói, Rio de Janeiro, 2007.
- [26] LARREA, J. J. *et al.*; **Influence of Electron Delocalization on the Magnetic Properties of Iron Ludwigite $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$** . Hyperfine Interactions, v. 161, p. 237, 2005.
- [27] FERNANDES, J. C. *et al.* **Transport properties of the transverse charge-density-wave system $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$** . Physical Review B **72**, 075133 (2005).
- [28] LARREA, J.J. *et al.* (2004). **Magnetism and charge ordering studied by ^{57}Fe Mössbauer spectroscopy**. Phys. Rev. B **70** (2004), p. 174452.

- [29] SANTOS, E.C. *et al.* **Current controlled negative differential resistance behavior in $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$ and $\text{Co}_2\text{FeO}_2\text{BO}_3$ single crystals.** Journal of Physics and Chemistry of Solids, 90 (2016) 65-68.
- [30] MIR, M. *et al.* **Structural Transition and Pair Formation in $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$.** Physical Review Letters, Volume 87, Number 14, 1 October 2001.
- [31] BORDET, P., SUARD, E. **Magnetic structure and charge ordering in Fe_3BO_5 : A single-crystal x-ray and neutron powder diffraction study.** Physical Review B, v. 79, p.144408, 2009.
- [32] LEE, P.A., RICE, T.M., ANDERSON, P.W. **Conductivity from charge and spin density waves.** Solid State Communications 14 (1974) 703-709.
- [33] BARDEEN, J. **Basis for tunneling theory of charge-density wave depinning.** Zeitschrift Fur Physik B, New York, v. 67, n. 4, p. 427-433, 1987.
- [34] WANG, X., LI, J. CHEM. Eur J. 9 (2003) 300-306.
- [35] HILL, L. I., VERBAERE, A., GUYOMARD, D. 2003 J. Power Sources, 119, 226.
- [36] LAHA, S., LUTHY, R. G. **Oxidation of aniline and other primary aromatic amines by manganese dioxide.** Environ. Sci. Technol. 1990, 24, 363-373.
- [37] ANDREOZZI, R. *et al.* **The use of manganese dioxide as a heterogeneous catalyst for oxalic acid ozonation in aqueous solution.** Applied Catalyst A: General 138 (1996) 75-81.
- [38] ECOCKAYNE, E., LI, L. **First-principles DFT+U studies of the atomic, electronic, and magnetic structure of $\alpha\text{-MnO}_2$ (cryptomelane).** Chemical Physics Letters, Volume 544, 20 August 2012, Pages 53–58.
- [39] SATO, H., ENOKI, T., YAMAURA, J., YAMAMOTO, N. **Charge localization and successive magnetic phase transitions of mixed-valence manganese oxides**

$K_{1.5}(H_3O)_xMn_8O_{16}(0 < x < 0.5)$. Physical Review B, Volume 59, Number 20, 15 May 1999 – II.

[40] JOHNSON, C. S. *et al.* **Stabilized α -MnO₂ electrodes for rechargeable 3 V lithium batteries.** Journal of The Electrochemical Society, Vol. 144, pp. 2279-2283, ISSN 0013-4651.

[41] KIJIMA N. *et al.* **Crystal structure of an open-tunnel oxide α -MnO₂ analyzed by Rietveld refinements and MEM-based pattern fitting.** Journal of Solid State Chemistry 177 (2004) 1258-1267.

[42] FREJLICH, S. W. **Estudo das propriedades eletrocatalíticas de óxidos de manganês puros ou modificados com cobre e bismuto para reação de redução de oxigênio em meio alcalino.** 2015. 48 f. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos (2015).