

PROGRAMA DE PÓS – GRADUAÇÃO EM FÍSICA

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Instituto de Geociências e Ciências Exatas

Campus de Rio Claro

ÉVERTON CARVALHO DOS SANTOS

Transporte e características de onda de densidade de carga na ludwigita homometálica

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

RIO CLARO - SP, 2014.

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO
DE MESQUITA FILHO”

Instituto de Geociências e Ciências Exatas – Campus de
Rio Claro

ÉVERTON CARVALHO DOS SANTOS

Transporte e características de onda de densidade de
carga na ludwigita homometálica $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$

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

Área de Concentração: Física da Matéria
Condensada

Orientador: Prof. Dr. Lygia Christina de
Moura Walmsley

Rio Claro - SP

2014

530 Santos, Éverton Carvalho dos
S237t Transporte e características de onda de densidade de carga
na Ludwigita Homometálica $FE_3O_2BO_3$ / Éverton Carvalho
dos Santos. - Rio Claro, 2014
58 f. : il., figs., gráfs., tabs., fots.

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

1. Física. 2. Medidas transporte elétrico. 3. Monocristais.
4. Ludwigita de ferro. 5. Resistividade. 6. Resistência
diferencial negativa. 7. Oscilações autossustentadas. I. Título.

ÉVERTON CARVALHO DOS SANTOS

Transporte e características de onda de densidade de
carga na ludwigita homometálica $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$

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

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Lygia Christina de Moura Walmsley

Prof. Dr. Agnaldo Aparecido Freschi

Prof. Dr. Ervino Carlos Ziemath

Rio Claro – SP, janeiro de 2014.

*Dedico essa dissertação a toda minha família,
em especial ao meu pai que, em maio de 2012,
apesar de sua pouca idade, nos deixou para ir
caminhar entre as estrelas.*

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar gostaria de agradecer a minha família, desde minha mãe, irmãos, tios, tias, primos, avós, etc., que sempre estiveram ao meu lado, compartilhando alegrias e tristezas, oferecendo todo o suporte necessário para que eu seguisse em frente e conquistasse meus objetivos. Quisera eu ter uma pequena porcentagem da criatividade e sensibilidade dos poetas para conseguir expressar, nessas poucas palavras, o quanto eu sou grato a eles, o quanto eu os admiro o quanto eu os amo. Em especial, Emerson, meu sonhador irmão caçula, Evelyn, minha carinhosa irmã, Alzira, minha mãe, o maior de todos os meus exemplos, e Pedro, meu falecido pai, que sempre teve um coração enorme e cuja irreverência era contagiante, saibam que vocês são minha grande motivação, que muito do ser humano que sou hoje é devido a vocês.

Agradeço também a todo apoio, todo carinho, todo o amor que recebo constantemente de Beatriz, minha amada namorada, e sua mãe, Dona Helena, minha querida e também amada sogra. Tive a felicidade ter cruzado meu caminho com o desses dois anjos que prontamente me acolheram em um momento de muitas dúvidas e sempre me ajudaram a seguir em frente. Sou muito grato por terem me recebido em suas vidas de braços abertos, por estarem ao meu lado sempre que precisei e por termos compartilhado inúmeros momentos de alegria. Saibam que vocês são uma parte muito importante de minha vida, que já as considero parte de minha família.

Muito me felicita poder registrar minha gratidão a minha orientadora, Prof. Dr. Lygia Christina de Moura Walmsley. Eis uma situação em que me faltam palavras e sobra o receio de não conseguir expressar a importância dessa pessoa, não só para essa dissertação em si, mas também para minha evolução como profissional e como ser humano. Sempre que reflito um pouco me surpreendo com o quanto eu aprendi com a Prof. Lygia nesses dois anos que temos trabalhado juntos. Sua dedicação incondicional à ciência, a preocupação em disponibilizar as melhores condições para garantir um trabalho de qualidade, as discussões acerca dos mais variados temas, os puxões de orelha quando necessários, os momentos de descontração, enfim, existe uma série de fatores que a tornam um excelente exemplo, não só como profissional, mas também como ser humano. Eu realmente sou muito grato ao destino por ter me proporcionado a oportunidade de trabalhar com uma pessoa tão admirável.

Registro também meus agradecimentos a Igor Fier por ter me auxiliado em várias etapas dessa pesquisa, inclusive por ter me ajudado a dar os primeiros passos dentro do laboratório, atuando praticamente como um co-orientador. Apesar de ser uma pessoa extremamente ocupada, sempre que pôde disponibilizou parte de seu tempo para me auxiliar, apresentando a todo o momento ótimas ideias, contribuindo para a solução dos mais variados tipos problemas. Sinto-me agraciado por ter tido contato com uma pessoa tão agradável, tão competente e que também pode ser considerado um grande exemplo a ser seguido.

Não poderia deixar de expressar minha gratidão aos responsáveis pela síntese, bem como análises estruturais, magnéticas, etc., do objeto de estudo dessa dissertação, especialmente ao Prof. Dr. João Carlos Fernandes, da Universidade Federal Fluminense, e ao Prof. Dr. Múcio Amado Continentino, do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, que nos disponibilizaram amostras com uma qualidade invejável. Deixo registrado que sua contribuição foi fundamental para a realização desse trabalho.

Sou muitíssimo grato a todo corpo docente da física, desde os professores de graduação aos da pós-graduação. Saibam que todos vocês contribuíram bastante para que eu me tornasse o que sou hoje, que vocês são alguns dos gigantes em cujos ombros eu me apoiei para poder enxergar um pouco além. Dentre todos, gostaria especialmente de agradecer ao Prof. Dr. Dante Luis Chinaglia por ter disponibilizado alguns equipamentos de seu laboratório sempre que necessário.

Reservo esta pequena parte dentre os agradecimentos para expressar minha gratidão ao Prof. Dr. Agnaldo Aparecido Freschi que, gentilmente, nos emprestou o osciloscópio da Tektronix TDS 224, que foi tão útil nos estágios finais dessa dissertação.

Também sou grato ao coordenador da pós-graduação Prof. Dr. Edson Denis Leonel por sempre estar acessível para aconselhar, tirar dúvidas, auxiliar com questões burocráticas, etc. A sua clara preocupação com a qualidade do ensino/pesquisa dentro da Física, além de sua competência profissional o torna outro grande exemplo a ser seguido.

Agradeço aos funcionários da UNESP, incluindo os porteiros, jardineiros, equipes de limpeza, o pessoal da administração, enfim, a todos que garantem, com respeitável qualidade, o funcionamento desse complexo sistema que é a UNESP de Rio Claro. Gostaria de tecer agradecimentos especiais aos funcionários da biblioteca e do Departamento da Física, pois além de desempenhar o seu papel com reconhecível competência, são extremamente solícitos e educados, independente de estarem lidando com alunos, professores ou visitantes.

Também agradeço a CAPES pelo tão importante apoio financeiro. Esse apoio garantiu minha dedicação integral ao mestrado, além de proporcionar a participação em congressos, workshops, etc., que muito auxiliaram em meu crescimento profissional.

Por fim, mas não menos importante, para encerrar a seção de agradecimentos com chave de ouro, gostaria de reservar esse pequeno espaço para expressar minha gratidão a todos os amigos que caminharam ao meu lado nesses quase sete anos, tanto de UNESP quanto de Rio Claro. Tanto em momentos de lazer, ou de descontração, quanto em situações mais sérias, tais pessoas me proporcionaram momentos inesquecíveis. Não me atrevo a citar nomes, pois a lista seria demasiado grande, porém deixo claro que minha gratidão se estende a todos que, de uma forma ou de outra estiveram presentes em minha vida nesse período, independentemente de quanto tempo pude dispor de suas companhias.

“Uma experiência nunca é um fracasso, pois sempre vem demonstrar algo.”

Thomas Edison

“A melhor prova é a experiência.”

Francis Bacon

Resumo

Carvalho, E. S. **Transporte e características de onda de densidade de carga na ludwigita homometálica $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$** . 2014 56 p. Dissertação (Mestrado em Física Aplicada) – Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de mesquita Filho”, Rio Claro, 2014.

Este trabalho apresenta um estudo sistemático das propriedades de transporte elétrico DC em monocristais de ludwigita homometálica de ferro, $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$, cuja estrutura é ortorrômbica, pertencente ao grupo espacial *Pbam* em temperatura ambiente. Foram realizadas medidas de resistividade em duas direções perpendiculares do material na faixa de 10 K a 320 K. Experimentos aplicando-se corrente e medindo-se tensão ($V \times I$) apresentam, em ambas as direções, não linearidade característica de sistemas com ordenamento de carga do tipo “onda de densidade de carga” (CDW). Para medidas em uma faixa extensa de corrente observou-se resistência diferencial negativa (NDR) na faixa medida entre 220 K e 320 K. A partir de um circuito RC simples obtiveram-se oscilações autossustentadas na faixa de temperatura e correntes em que se verificou o efeito NDR. Medidas aplicando-se tensão e medindo-se corrente ($I \times V$) apresentam, para tensões superiores a uma dada tensão limite, V_L , acréscimos acentuados nos valores de corrente para pequenos acréscimos nos valores de tensão, porém limitações técnicas impossibilitaram um melhor estudo de tal fenômeno.

Palavras-chave: Resistividade. Ondas de Densidade De Carga. Resistência Diferencial Negativa. Oscilações Autossustentadas.

Abstract

Carvalho, E. S. **Transport and charge density wave characteristics in the homometallic ludwigite $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$** . 2014 56 p. Dissertation (Master in Applied Physics) - Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Rio Claro, 2014.

This work presents a systematic study of the electrical DC transport properties of single crystals of the homometallic iron ludwigite, $\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$, whose structure is orthorhombic, belonging to space group *Pbam* at room temperature. Resistivity measurements were performed in two perpendicular directions of the material in the range of 10 K to 320 K. Experiments applying current and measuring voltage ($V \times I$) shows, in both directions, non-linear characteristics of systems which present charge ordering of the "charge density wave" (CDW) type. Measurements in a wide current range has been performed and negative differential resistance (NDR) has been observed in the range measured between 220 K and 320 K. Using a simple RC circuit, self-sustained oscillations were obtained in the temperature and current ranges showing the NDR effect. Measurements applying voltage and measuring current ($I \times V$) have, for a voltage exceeding a given threshold voltage, V_L , a sharp increase in the current values for small a increase in voltage values, but technical limitations prevented us to perform a more complete study of this phenomenon .

Keywords: Resistivity. Charge density waves. Negative Differential Resistance. Self-sustained oscillations.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Resistência em função do inverso da temperatura medida na direção do eixo c . Figura extraída da referência [1].....	17
Figura 2: Logaritmo da resistividade em função do inverso da temperatura medida na direção do eixo c . Figura extraída da referência [2].....	17
Figura 3: Estrutura cristalina ao longo do plano (a,b) (a) e ao longo do eixo c (b), ilustrando a escada de três pernas. 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 os íons Fe^{2+} . Figura extraída da referência [3].	18
Figura 4: Estrutura cristalina ao longo do plano (a,b) (a) e ao longo do eixo c (b), ilustrando a escada de três pernas formada pelos íons da tríade. 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 os íons Fe^{2+} . Figura extraída da referência [3].....	18
Figura 5: Representação tridimensional da estrutura cristalina das Ludwigitas homometálicas de ferro. Figura extraída da referência [3].....	19
Figura 6: Representação da estrutura da Ludwigita ao longo do eixo c antes (a) e depois (b) da transição estrutural. Figura extraída da referência [2].	19
Figura 7: Variação da distância ente os íons de ferro da tríade com a temperatura. Figura extraída da referência [5].	20
Figura 8: Magnetização em função da temperatura. Figura extraída da referência [1].....	21
Figura 9: Magnetização, em diferentes temperaturas, em função do campo aplicado. Figura extraída da referência [1].....	21
Figura 10: Modelo proposto por Larrea <i>et al</i> para explicar o comportamento da amostra dos pontos de vista magnético e de ordenamento de carga. Figura extraída da referência [4].....	22
Figura 11: Nível de Fermi e esquema representativo da densidade eletrônica e da distribuição dos átomos da rede para o caso de um metal. Figura extraída da referência [6].....	23
Figura 12: Esquema representativo da densidade eletrônica e da distribuição dos átomos da rede quando há interações elétron-fônon. Figura extraída da referência [6].....	23
Figura 13: Modelo clássico representando o efeito e um potencial externo ao potencial de confinamento. Figura extraída da referência [6].....	25

Figura 14: Resistência diferencial e corrente elétrica em função do campo elétrico aplicado a NiSe ₃ em 125 K e 51 K. Figura extraída da referência [6].	25
Figura 15: Curva IxV do Bronze Azul em 4,2 K. O <i>inset</i> apresenta a variação do potencial de <i>threshold</i> em função do comprimento da amostra. Figura extraída da referência [6].	25
Figura 16: Monocristais de ludwigita homometálica de ferro no interior de um recipiente plástico.	28
Figura 17: Representação de um monocristal de ludwigita de ferro indicando as direções do eixo c e perpendicular.	28
Figura 18: Primeiro <i>layout</i> utilizado para montagem das amostras sobre o porta-amostra.	29
Figura 19: Fotografia do conjunto amostra/porta-amostras pronto para a realização dos experimentos.	29
Figura 20: Circuito elétrico utilizado para ponderar a influência de correntes de fuga em medidas de resistência.	30
Figura 21: <i>Layout</i> de montagem das amostras sobre o porta-amostras com a finalidade de evitar correntes de fuga pela mica.	31
Figura 22: Fotografia do conjunto amostra/porta-amostras, pronto para a realização dos experimentos, ao lado de uma moeda de 10 centavos.	31
Figura 23: Esquema representativo utilizado para descrever o modo guarda. Nesse modo o amplificador pré-operacional age anulando a diferença de potencial sobre a isolamento Z_L , fazendo com que a leitura E_0 do instrumento seja exatamente igual ao sinal de entrada E_S . Figura extraída da referência [10].	31
Figura 24: Esquema de ligação dos cabos do eletrômetro para que este possa operar no modo guarda. Figura extraída da referência [10].	32
Figura 25: Fotografia em zoom da amostra sobre uma escala com resolução de 0,5mm.	32
Figura 26: Fotografia do criostato utilizado durante os experimentos.	34
Figura 27: Esquerda: Keithley 2430. Direita: Keithley 617 (em cima) e Controlador de Temperatura (em baixo).	34
Figura 28: Primeira medida de resistividade em função da temperatura realizada durante o mestrado.	35
Figura 29: Características da fonte interna do eletrômetro da Keithley, modelo 617. Figura extraída da referência [10].	35

Figura 30: Medidas de resistividade em função da temperatura realizadas nas amostras 1 e 2 na direção do eixo c medidas a partir de tensões constantes. A curva azul mostra a resistividade obtida durante o resfriamento a uma taxa de 5 K/min, enquanto que para obter as demais curvas não foi feito nenhum tipo de controle sobre a taxa de resfriamento.....	36
Figura 31: Curvas de resistividade em função da temperatura realizadas nas amostras 1 e 2 na direção do eixo c medidas a partir de correntes constantes.....	37
Figura 32: Medidas comparativas entre as resistividades dos eixos c e perpendicular da amostra 10 em função da variação da temperatura.....	37
Figura 33: Curvas de resistividade da amostra 6 em função da temperatura, na direção do eixo c , obtidas durante o aquecimento com diferentes histórias térmicas. Nos três casos resfriou-se a amostra a uma taxa de 1 K/min. Em a e b a amostra permaneceu em 10 K por 1 minuto, enquanto que em c ela permaneceu por 30 minutos. Em a e c a amostra foi aquecida a uma taxa de 1 K/min enquanto que em b a taxa utilizada foi de 5 K/min. O inset (I) apresenta o comportamento das curvas em baixa temperatura (escala linear) enquanto que o inset (II) apresenta as energias de ativação para cada uma das curvas.....	38
Figura 34: Condutividade do TaSe ₃ em função do campo elétrico aplicado em 130 K. O <i>inset</i> apresenta a curva $I \times V$ desse material nessa temperatura. Figura extraída da referência [6]....	39
Figura 35: Curvas $I \times V$ realizadas na amostra 8, na direção do eixo perpendicular, em diferentes temperaturas.....	40
Figura 36: Esquema elétrico utilizado para a avaliação a resistência da amostra, R_s , em função da tensão aplicada, U	41
Figura 37: Curvas de resistência da amostra 12, na direção do eixo c , em função da tensão aplicada sobre a amostra em série com variados resistores.....	42
Figura 38: Curvas $V \times I$ da amostra 8 tomadas em diferentes temperaturas na direção do eixo perpendicular.....	42
Figura 39: Variação do campo de threshold na direção do eixo perpendicular da amostra 8 com a variação da temperatura (esquerda) e zoom próximo de 0 A da curva $V \times I$ em 220 K mostrando, a partir da linha guia em vermelho, I_T e V_T	42
Figura 40: Variação da resistividade da amostra 8, tanto na direção do eixo c quanto perpendicular, em função da corrente aplicada.....	44
Figura 41: Curvas $V \times I$ das amostras 8 e 10, na direção do eixo perpendicular, tomadas sob as mesmas condições experimentais.....	44

Figura 42: Gráficos comparativos entre as curvas $V \times I$ da amostra tomadas nas direções do eixo c e perpendicular em 220 K e 300 K.	45
Figura 43: Curvas $V \times I$ das amostras 8 e 10, realizadas em 300 K, apresentando resistência diferencial negativa tanto na direção do eixo c quanto na direção do eixo perpendicular.....	45
Figura 44: Curva $V \times I$ do NiSe_3 , realizada em 42K, apresentando uma pequena região de NDR em torno de 3,8 A. Figura extraída da referência [11].....	45
Figura 45: Curvas $V \times I$ da amostra 8, tomadas na direção do eixo perpendicular, apresentando regiões de NDR em várias temperaturas.	46
Figura 46: Curvas $V \times I$ realizadas com corrente pulsada no condutor orgânico $\text{TMT-TP}_4\text{PF}_6$ em diferentes temperaturas. Figura extraída da referência [12].....	47
Figura 47: Curva de resistência do SmB_6 em função da temperatura. No <i>inset</i> à direita é apresentado o comportamento da resistência em baixas temperaturas, enquanto que o <i>inset</i> da direita apresenta curvas $V \times I$ desse material em diferentes temperaturas. Figura extraída da referência [13].....	48
Figura 48: Curvas $V \times I$ tomadas aplicando-se pulsos de corrente de diferentes larguras nas direções dos eixos c (esquerda) e perpendicular (direita).....	48
Figura 49: Oscilações autossustentadas pelo SmB_6 em paralelo com um capacitor. Figura extraída da referência [13].	49
Figura 50: Circuito elétrico utilizado para se obter oscilações autossustentadas, tanto na ludwigita de ferro, quanto no SmB_6 (esquerda) e curva $V \times I$ da amostra 8 em 220 K, explicitando a corrente limite, I_L , (direita).....	49
Figura 51: Oscilações autossustentadas obtidas a partir dos processos de carga e descarga de um capacitor sobre a amostra. À direita têm-se oscilações de 0,5 Hz obtidas em 300 K aplicando-se 4,2 V ao circuito a partir da fonte DC e utilizando-se um capacitor de 10 mF. À direita têm-se oscilações de 52 Hz obtidas em 230 K aplicando-se 20 V ao circuito a partir da fonte DC e utilizando-se um capacitor de 5 μF	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Alguns 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 [2].....	19
Tabela 2: Valores máximos e mínimos para cada uma das dimensões dentre as 12 amostras utilizadas.....	27
Tabela 3: Especificações da escala “Ohms” do eletrômetro da Keithley, modelo 617. Tabela extraída da referência [9].....	34

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	16
1.1. Motivação e objetivos	16
1.2. Características estruturais	17
1.3. Medidas magnéticas e espectroscopia mossbauer	21
1.4. Ondas de densidade de carga	23
2. METODOLOGIA E RESULTADOS EXPERIMENTAIS	28
2.1 Preparo das amostras.....	28
2.2. Possíveis fontes de erro e meios para contorná-los.....	29
2.3. Medidas de resistividade	33
2.4. Medidas IxV e VxI.....	39
2.4.1 Medidas IxV	40
2.4.2 Medidas VxI	42
3. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	52
REFERÊNCIAS	56

1. INTRODUÇÃO

1.1. Motivação e objetivos

A principal motivação dessa dissertação de mestrado reside no fato de não existir na literatura, até então, um estudo sistemático sobre o comportamento da ludwigita homometálica de ferro do ponto de vista do transporte de carga elétrica. Na literatura constam apenas duas medidas de transporte de carga, sendo a primeira delas uma medida de resistência em função da temperatura, realizada entre 300 K e 150 K (figura 1) [1], enquanto que a segunda é uma medida de resistividade em função da temperatura realizada entre 200 K e 360

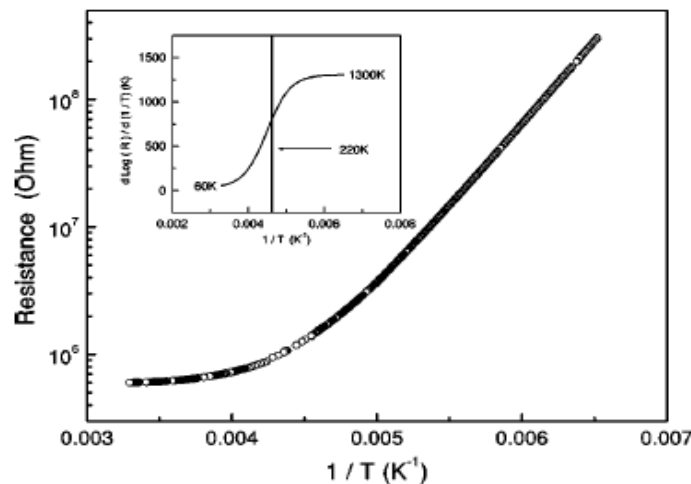


Figura 1: Resistência em função do inverso da temperatura medida na direção do eixo c da ludwigita. Figura extraída da referência [1].

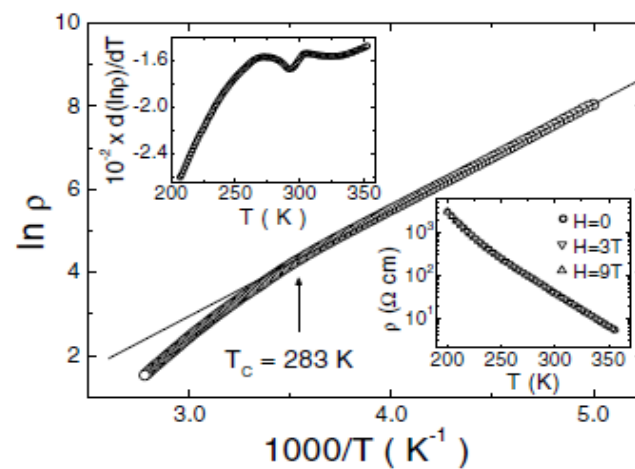


Figura 2: Logaritmo da resistividade em função do inverso da temperatura medida na direção do eixo c da ludwigita. Figura extraída da referência [2].

K (figura 2) [2]. Além do fato de tais medidas terem ocorrido em uma faixa restrita de temperatura, elas foram realizadas apenas na direção de um eixo específico (eixo c).

Desse modo, este trabalho concentra-se exclusivamente no estudo das propriedades de transporte elétrico em corrente contínua (estudo DC) de monocristais de ludwigitas homometálicas de ferro, cujos principais objetivos foram:

- Estudar o comportamento da resistividade do material em, pelo menos, dois eixos diferentes, em uma faixa de temperatura mais ampla do que a encontrada na literatura;
- Efetuar as caracterizações $I \times V$ e $V \times I$ do material em diferentes temperaturas em, pelo menos, dois eixos diferentes;
- Contribuir, a partir das medidas de transporte elétrico, para um melhor entendimento das propriedades elétricas do material de maneira geral;

1.2. Características estruturais

Ludwigitas são compostos pertencentes à família dos boratos anidridos com alta anisotropia estrutural cuja composição química é dada pela fórmula $M_2M'O_2BO_3$, onde M_2 e M' são dois metais de transição 3d. Quando $M = M'$ a ludwigita é dita “homometálica”. Nesses materiais o boro localiza-se no interior de triângulos de oxigênio, formando grupos aniônicos ortoboratos $(BO_3)^{3-}$, enquanto que os íons metálicos localizam-se no interior de octaedros de oxigênio. Por possuírem dois íons de oxigênio por fórmula química não ligados a átomos de boro esses materiais também são conhecidos como oxi-boratos. Graças à presença de metais de transição 3d em sua composição as ludwigitas podem apresentar uma série de propriedades interessantes, como ondas de densidade de carga (CDW)¹ e de spin (SDW)², cadeias magnéticas desordenadas, coexistência entre paramagnetismo e ordem magnética, entre outras [3].

¹ Sigla para “*Charge Density Wave*”;

² Sigla para “*Spin Density Wave*”;

Do ponto de vista estrutural, a ludwigita homometálica de ferro possui estrutura ortorrômbica, pertencente ao grupo espacial $Pbam$ em temperatura ambiente. Uma maneira de se analisar sua estrutura é dividi-la em duas subestruturas, sendo ambas formadas por íons de ferro no interior de octaedros de oxigênio, crescendo ao longo do eixo c na forma de escadas de três pernas (3LL)³. Na primeira subestrutura, formada pelos íons Fe^{2+} nos sítios 3-1-3

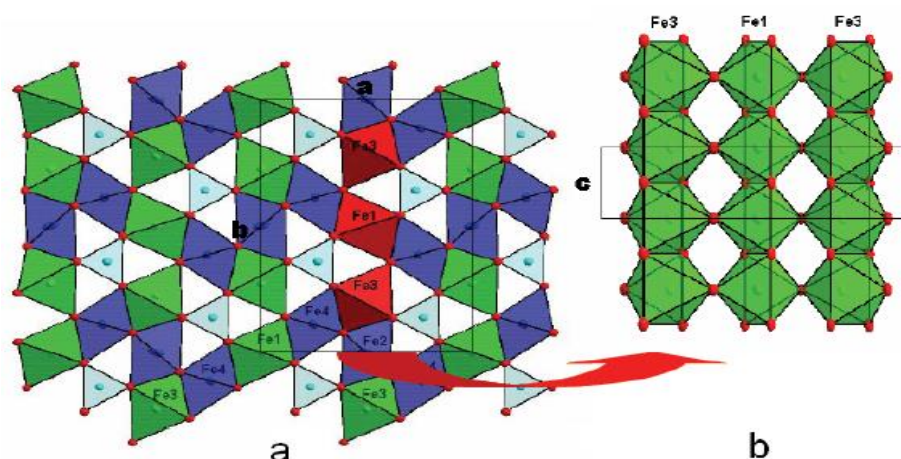


Figura 3: Estrutura cristalina ao longo do plano (a,b) (a) e ao longo do eixo c (b), ilustrando a escada de três pernas. Os pontos em azul claro representam os átomos de boro, em azul escuro os íons Fe^{3+} , em vermelho os átomos de oxigênio e em verde os íons Fe^{2+} . Figura extraída da referência [3].

(figura 3), os octaedros estão ligados por um vértice, enquanto que na segunda, formada por íons Fe^{3+} , nos sítios 4-2-4, que compartilham um elétron entre si (figura 4), os octaedros

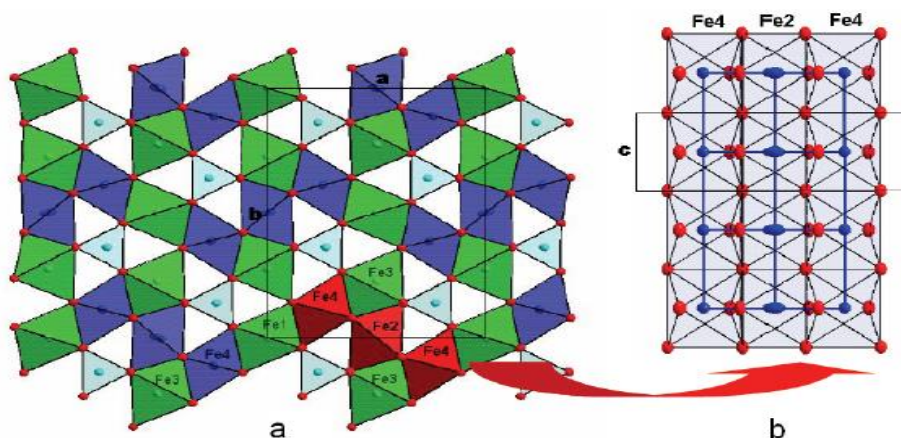


Figura 4: Estrutura cristalina ao longo do plano (a,b) (a) e ao longo do eixo c (b), ilustrando a escada de três pernas formada pelos íons da triade. Os pontos em azul claro representam os átomos de boro, em azul escuro os íons Fe^{3+} , em vermelho os átomos de oxigênio e em verde os íons Fe^{2+} . Figura extraída da referência [3].

³ Sigla, oriunda do termo “three leg ladders”, utilizada em alguns artigos na língua inglesa para se referir às escadas de três pernas.

possuem uma aresta em comum. Em ambas as estruturas os átomos de boro, no interior de triângulos de oxigênio, são responsáveis pela conexão entre as 3LL adjacentes. No plano (*a*, *b*) os octaedros possuem arestas em comum, formando uma estrutura em ziguezague ao longo deste plano, crescendo na forma de uma parede ao longo do eixo *c* (figura 5). O conjunto de

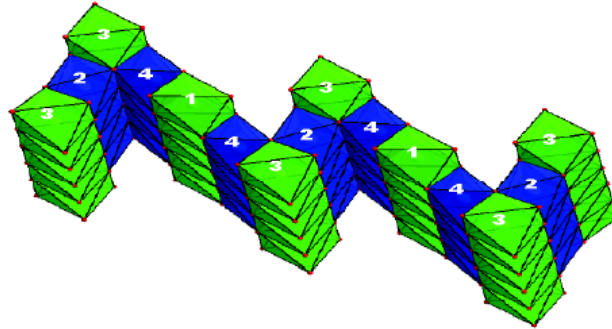


Figura 5: Representação tridimensional da estrutura cristalina das Ludwigita homometálicas de ferro. Figura extraída da referência [3].

íons nos sítios 4-2-4, juntamente com o elétron que tais íons compartilham, é chamado de tríade [2,3]. Medidas magnéticas, elétricas e espectroscópicas levam a concluir que a dinâmica do elétron compartilhado pelos íons da tríade é fundamental para o comportamento elétrico e magnético do material [4].

Medidas de difração de raios-x mostram que esse material sofre uma transição estrutural próxima à temperatura ambiente⁴ na qual ocorre uma espécie de transformação em ziguezague nas 3LL formadas pelas tríades (figura 6). Nessa transição os parâmetros

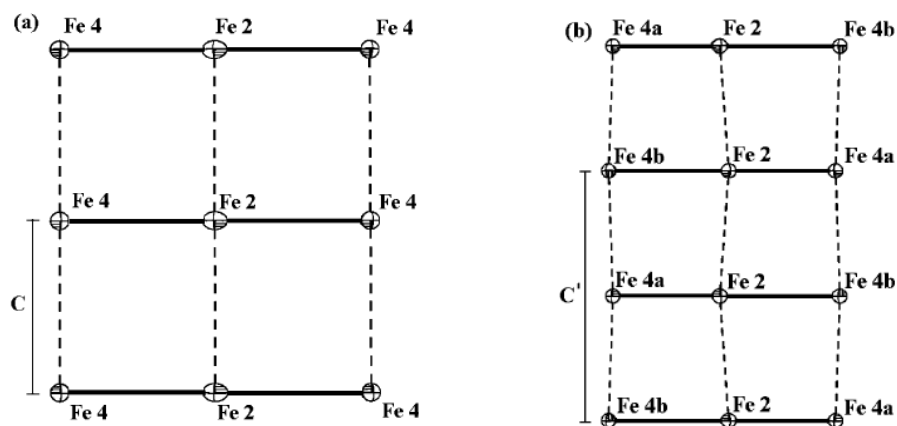


Figura 6: Representação da estrutura da ludwigita ao longo do eixo *c* antes (a) e depois (b) da transição estrutural. Figura extraída da referência [2].

⁴ Técnicas diferentes detectam a transição estrutural em temperaturas diferentes. Medidas com difração de raios-x detectaram essa transição por volta de 283 K enquanto que em medidas de espectroscopia Mossbauer essa transição é encontrada em torno de 300 K.

Tabela 1: Alguns 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 [2].

Structure at 294 K	Structure at 144 K
Space group: $Pbam(N^0 55)$	Space Group: $Pbnm(N^0 62)$
$a = 9.462(2) \text{ (\AA)}$	$a = 9.4490(2) \text{ (\AA)}$
$b = 12.308(2) \text{ (\AA)}$	$b = 12.2823(3) \text{ (\AA)}$
$c = 3.075(1) \text{ (\AA)}$	$c = 6.1502(1) \text{ (\AA)}$
$V = 358.11(15) \text{ (\AA)}^3$	$V = 713.76(3) \text{ (\AA)}^3$
$Z = 4$	$Z = 8$
615 independent reflections	1133 independent reflections
$\theta_{\max} = 30.0$	$\theta_{\max} = 30.0$
$R(F) = 0.0335$	$R(F) = 0.0363$
$wR(F_2) = 0.0948$	$wR(F_2) = 0.1328$
$S = 1.233$	$S = 1.233$

estruturais a e b permanecem praticamente inalterados, enquanto que o parâmetro c dobra seu valor, como pode ser verificado na tabela 1. Após a transição, a estrutura do material permanece ortorrômbica, porém passando a pertencer ao grupo espacial $Pbmn$ [2,3]. Na verdade, essa transição estrutural marca o início de um processo de dimerização, pois os íons do sítio 2 passam a se aproximar dos íons do sítio 4a e se afastar dos íons do sítio 4b, levando à localização do elétron compartilhado na tríade entre os íons dos sítios 2 e 4a (figura 7). Em torno de 112 K o processo de dimerização é finalizado, coincidindo com significativas mudanças apresentadas pelo material em medidas elétricas e magnéticas [2,3,5]. Tais mudanças serão discutidas posteriormente.

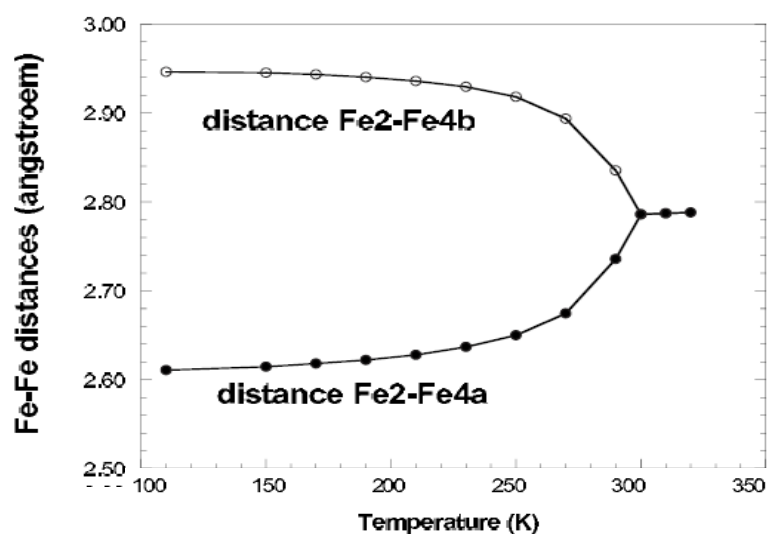


Figura 7: Variação da distância ente os íons de ferro da tríade com a temperatura. Figura extraída da referência [5].

1.3. Medidas magnéticas e espectroscopia Mössbauer

Medidas de magnetização (figuras 8 e 9) e de espectroscopia Mössbauer em função da temperatura indicam a existência de três temperaturas características para o comportamento

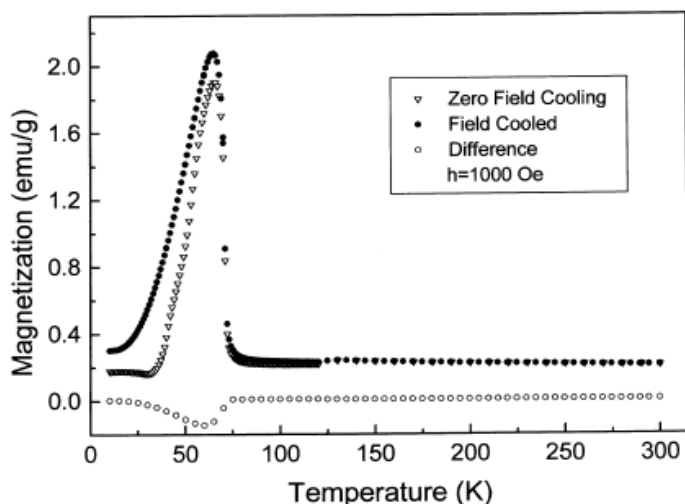


Figura 8: Magnetização em função da temperatura. Figura extraída da referência [1].

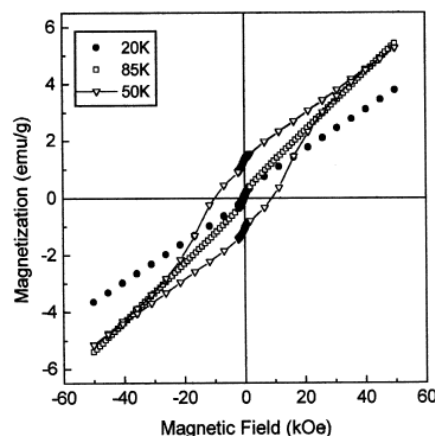


Figura 9: Magnetização, em diferentes temperaturas, em função do campo aplicado. Figura extraída da referência [1].

magnético das ludwigitas de ferro, sendo estas aproximadamente 112 K, 70 K e 50 K. Segundo tais medidas, o material é paramagnético a altas temperaturas, passando a apresentar ordenamento de curto alcance com a diminuição da temperatura. Em torno de 112 K ocorre uma transição antiferromagnética parcial, a partir da qual os íons das tríades acoplam-se antiferromagneticamente entre si, porém não há nenhum tipo de acoplamento magnético entre as 3LL vizinhas. Entre 70 K e 50 K o material apresenta um arranjo magnético extremamente complexo, onde há evidências da existência de ferromagnetismo fraco. Nessa faixa de temperatura ocorre um estado de transição entre o antiferromagnetismo parcial, apresentado entre 112 K e 70 K, e um antiferromagnetismo total, apresentado abaixo de 50 K. Sendo assim, abaixo de 50 K o material apresenta um ordenamento antiferromagnético completo no qual, além das tríades estarem antiferromagneticamente acopladas entre si, as 3LL vizinhas também apresentam acoplamento antiferromagnético (figura 10). Além disso, medidas de magnetização em função do campo aplicado apresentam histerese magnética em torno de 50 K (figura 9) [1,4].

Do ponto de vista do ordenamento de carga, dados de espectroscopia Mössbauer em conjunto com dados de difração de raios-x também indicam a existência de temperaturas características. Acima de, aproximadamente, 300 K o material não apresenta ordenamento de

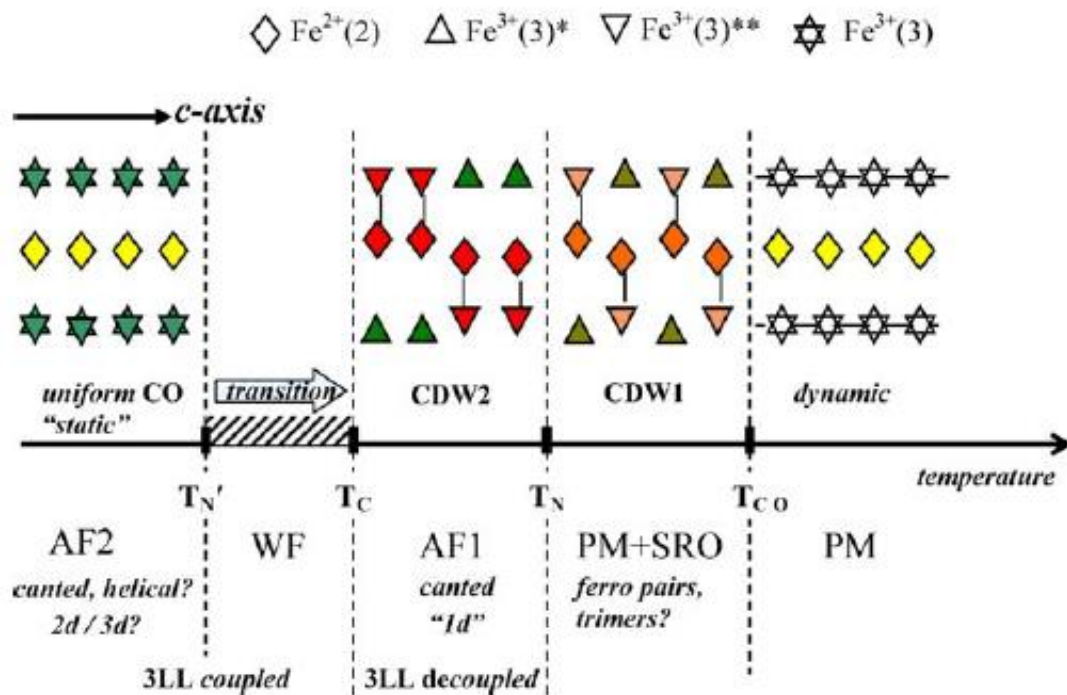


Figura 10: Modelo proposto por Larrea *et al.* para explicar o comportamento da amostra dos pontos de vista magnético e de ordenamento de carga. Figura extraída da referência [4].

carga, visto que, por estar em um estado metálico, as cargas se encontram em um estado dinâmico. A partir da transição estrutural e do início do processo de dimerização, em torno de 300 K, a ludwigita passa a apresentar um ordenamento de carga que pode ser descrito por um comportamento CDW. Esse ordenamento permanece inalterado até o fim do processo de dimerização, que ocorre em torno de 112 K, quando o ordenamento de carga é alterado, porém o melhor modelo para explicá-lo continua sendo o comportamento CDW. Entre aproximadamente 70 K e 50 K não é possível identificar ordenamento de carga, enquanto que para temperaturas inferiores a 50 K o material apresenta um ordenamento de carga completamente estático (figura 10) [4].

Tais resultados mostram que tanto o comportamento magnético quanto o ordenamento de carga estão extremamente vinculados aos processos de localização e delocalização do elétron extra, compartilhado pelos íons da tríade. Em altas temperaturas tal elétron fica “saltando” entre tais íons, apesar de passar a maior parte do tempo no íon central, enquanto que em baixas temperaturas ele permanece completamente localizado no íon central [4,5].

1.4. Ondas de densidade de carga

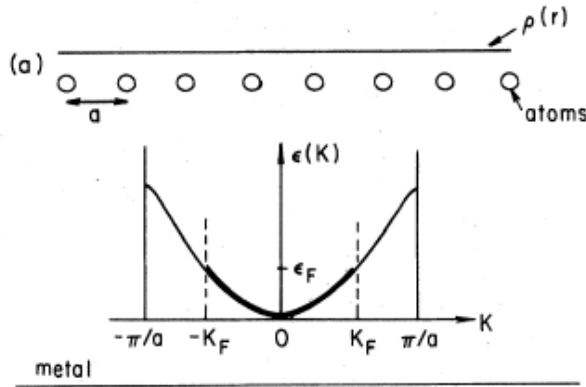


Figura 11: Nível de Fermi e esquema representativo da densidade eletrônica e da distribuição dos átomos da rede para o caso de um metal. Figura extraída da referência [6].

determinados materiais, como alguns metais de baixa dimensionalidade, modulações da densidade de elétrons são estáveis sob certas condições, como, por exemplo, na presença de interações do tipo elétrons-fônons. Esse tipo de interação leva a uma leve diminuição da energia cinética dos elétrons mais energéticos. Esse efeito se torna cada vez mais pronunciado com a diminuição da temperatura, até que, a partir de certa temperatura T_P , a energia coulombiana não é mais forte o suficiente para impedir distorções na rede. Sendo assim, T_P é, na verdade, a temperatura na qual ocorre uma transição oriunda de interações elétrons-fônons

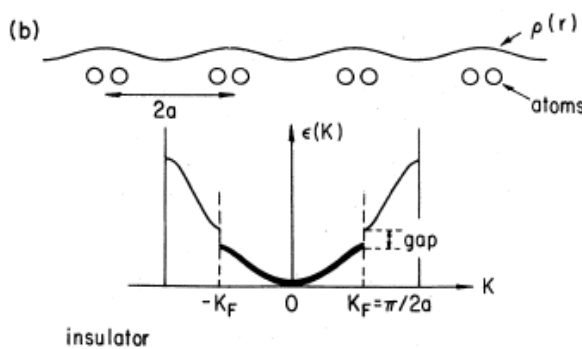


Figura 12: Esquema representativo da densidade eletrônica e da distribuição dos átomos da rede quando há interações elétron-fônon. Figura extraída da referência [6].

Em um metal onde não há interações elétron-elétron ou elétron-fônon a densidade de elétrons é altamente uniforme. A posição dos íons forma uma estrutura perfeitamente periódica, com constante de rede a e com os elétrons ocupando estados eletrônicos acima do nível de Fermi (figura 11). Nesse caso, mudanças na densidade eletrônica são extremamente suprimidas pela energia coulombiana. Entretanto, em

a partir da qual o material, que era metálico, passa a apresentar comportamento isolante⁵ [6].

A transição metal-isolante leva a distorções na rede, alterando sua periodicidade de a para $2a$, levando a uma modulação na densidade de elétrons, que é chamada de Onda de Densidade de Carga (CDW). Tal distorção da rede propicia o

⁵ Essa transição é também conhecida como transição metal-isolante ou Transição de Peirls (homenagem a Peirls que, em 1955, apontou que certos metais com baixa dimensionalidade não são estáveis a baixa temperatura).

surgimento de acoplamentos elétrons-buracos e de um *gap* no nível de Fermi, cuja representação pode ser vista na figura 12. Sendo assim, o estado fundamental desse tipo de sistema é caracterizado por um *gap* no espectro de excitação de partículas livres e por um modo coletivo formado por pares acoplados elétron-buraco envolvendo o número de onda $q = 2k_f$, com $k_f = |\vec{k}_f|$. Nesse caso, a densidade de carga associada com o modo coletivo $\rho(r)$ é dada pela soma da densidade de elétrons não acoplados (ρ_0) com a densidade de elétrons da CDW (ρ_1) (equação 1):

$$\rho(\vec{r}) = \rho_0 + \rho_1 \cos(2\vec{k}_f \cdot \vec{r} + \varphi) \quad (1)$$

onde φ é a fase do condensado e $\vec{r}$ é o seu vetor de posição no espaço real. A fase é de fundamental importância, pois suas derivadas espacial (equação 2) e temporal (equação 3) estão relacionadas, respectivamente, com a densidade do condensado n_c e a densidade de corrente J_{CDW} transportada por ele [6].

$$n_c = \frac{e}{\pi} \frac{d\varphi}{dx} \quad (2)$$

$$J_{CDW} = \frac{e}{\pi} \frac{d\varphi}{dt} \quad (3)$$

onde e é a carga elementar.

As medidas de difração de raios-x, bem como os resultados de espectroscopia Mössbauer, além das medidas de transporte elétrico apresentadas nessa dissertação indicam que a transição estrutural apresentada pela ludwigita de ferro próxima à temperatura ambiente é, na verdade, a transição metal-isolante, ou transição de Peirls, a partir da qual o material passa a apresentar comportamento CDW (figura 6) [7].

Uma das características mais importante das CDW é que, quando em movimento, elas podem transportar corrente elétrica, porém campos eletrostáticos devido a impurezas, efeitos de borda, efeitos de superfície, contatos elétricos, dentre outros, são responsáveis pelo confinamento⁶ do condensado. Campos externos podem levar à liberação do condensado e, na ausência de confinamento, o movimento da CDW pode levar à supercondutividade [8].

Para amostras com pequenas dimensões ou que apresentam um centro de confinamento dominante, a fase do condensado pode ser tomada como uma grandeza clássica.

⁶ “Pinning” é o termo utilizado na literatura para confinamento.

Como a densidade de carga é modulada, dirigida pelo vetor de onda $2\vec{k}_f$, a energia de interação entre o centro de confinamento e o modo coletivo pode ser descrita por um potencial periódico clássico $V(\varphi)$, do tipo

$$V(\varphi) = \omega_0^2 \sin \varphi \quad (4)$$

onde ω_0 é a frequência de vibração do centro de massa da CDW no interior do potencial

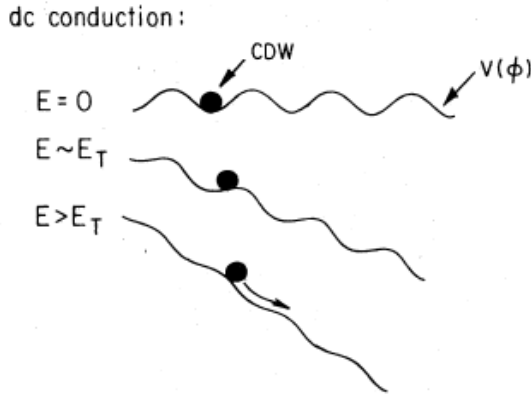


Figura 13: Modelo clássico representando o efeito de um potencial externo ao potencial de confinamento. Figura extraída da referência [6].

confinante. A existência de V implica na existência de uma energia ε que confina a CDW dentro do potencial. Campos externos (chamados de E na figura 13) levam à distorção do potencial de confinamento de modo que, para campos externos cuja energia seja superior a ε o condensado pode se mover livremente pelo material (figura 13). O valor de campo externo, a partir do qual o condensado passa a se mover

livremente é chamado de campo de *threshold* (E_T) [6].

No caso de um potencial de confinamento clássico V , a equação de movimento do condensado é dada por

$$\frac{1}{\tau} \frac{d\varphi}{dt} + \omega_0^2 \sin \varphi = \frac{2k_f e E}{m^*} \quad (5)$$

onde m^* é a massa efetiva do condensado e τ é seu tempo de relaxação. A equação 5 pode ser resolvida tanto para campos constantes (equação 6) quanto para densidades de correntes constantes (equação 7) [6].

$$\langle J(t) \rangle = \begin{cases} \sigma_N E + \frac{n_{CDW} e^2 \tau}{m^*} (E^2 - E_T^2)^{1/2}, & E > E_T \\ \sigma_N E, & E < E_T \end{cases} \quad (6)$$

$$\langle E(t) \rangle = \frac{J}{\sigma_N} - \frac{\left(\frac{n_{CDW} e^2 \tau}{m^*} \right) E_T}{\sigma_N + \frac{n_{CDW} e^2 \tau}{m^*}} \left[\left(\frac{J}{J_T} \right)^2 - 1 \right]^{1/2} \quad (7)$$

Nas equações 6 e 7, $\langle J(t) \rangle$ é o valor esperado da densidade de corrente, $\langle E(t) \rangle$ é o valor esperado do campo, n_{CDW} é a densidade de elétrons no estado CDW, σ_N é a condutividade devido a elétrons livres e λ é o período da distorção na rede. Em ambos os casos E_T é dado pela equação 8 [6].

$$E_T = \frac{\lambda}{2\pi} \frac{m^* \omega_0^2}{e} \quad (8)$$

Uma simples análise das equações 6 e 7 nos leva a uma das principais características do transporte de corrente elétrica pelo condensado, que é a não linearidade na condução para campos superiores a E_T . Essa não linearidade não é exclusiva de sistemas CDW, porém, os campos necessários para que esse efeito seja observado em outros materiais são muito superiores aos campos necessários para se observar tal efeito em sistemas CDW. Para se ter uma ideia, em semicondutores, com *gaps* na faixa de 0,1 eV a 1 eV, os potenciais externos necessários para se observar não linearidade são da ordem de kV [6]. Uma análise um pouco mais bem elaborada das equações mostra que aplicar corrente ou potencial em materiais com comportamento CDW podem resultar em comportamentos completamente diferentes. Experimentos, incluindo os experimentos desse trabalho de mestrado em si, mostram significativas diferenças entre tais procedimentos [6,9].

Assim como no caso da maioria dos materiais que apresentam ordenamento de carga do tipo CDW, as equações 6,7 e 8 não descrevem os resultados experimentais obtidos nesse trabalho. Isso se deve, provavelmente, ao fato de que os mecanismos de confinamento da CDW na ludwigita não são bem descritos pelo potencial utilizado para escrever a equação de movimento do condensado (equação 4). Inclusive, entender os mecanismos de confinamento e encontrar o potencial correto para descrevê-los é um dos grandes desafios, talvez o maior, do estudo de materiais com ordenamento de carga do tipo CDW.

É possível encontrar na literatura uma série de materiais que apresentam comportamento CDW. Outros compostos da família do amplamente estudado NiSe_3 , como o NiSe_2 , apresentam tal comportamento, além do $\text{K}_{0,3}\text{MoO}_3$ (bronze azul), de alguns compostos da família do TaSe, como TaSe_2 e TaSe_3 , entre outros. A figura 14 apresenta as curvas características $I \times V$ do NiSe_3 em 125 K e 51 K, enquanto que na figura 15 podemos ver as curvas características $I \times V$ do bronze azul. Uma grande desvantagem do Bronze Azul, dos compostos da família do TaSe e do NiSe em relação à ludwigita de ferro é o fato de que a

transição metal-isolante para aqueles materiais ocorre apenas em baixas temperaturas [6], enquanto que no caso da ludwigita tal transição ocorre em temperatura ambiente [7]. Além disso, a Ludwigita de ferro apresenta algumas outras características, que são apresentadas e discutidas mais adiante, que a tornam extremamente interessante tanto do ponto de vista científico quanto do tecnológico.

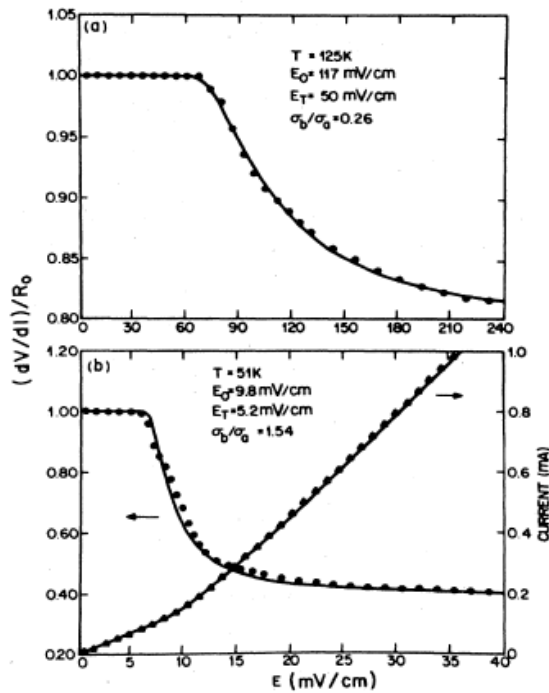


Figura 14: Resistência diferencial e corrente elétrica em função do campo elétrico aplicado a NiSe_3 em 125 K e 51 K. Figura extraída da referência [6].

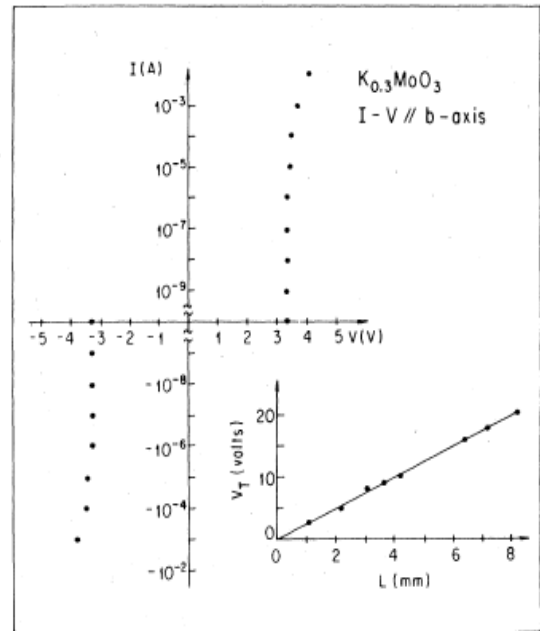


Figura 15: Curva $I \times V$ do Bronze Azul em 4,2 K. O inset apresenta a variação do potencial de *threshold* em função do comprimento da amostra. Figura extraída da referência [6].

Por fim, vale ressaltar que os processos de confinamento e liberação do condensado são determinantes do ponto de vista do transporte elétrico de carga. Diferentes condições experimentais podem levar a resultados completamente diferentes, visto que os mecanismos de confinamentos dependem de um conjunto de diferentes fatores [6]. Isso eleva bastante o grau de dificuldade do estudo desses materiais, sendo necessário o emprego de cuidadosas técnicas experimentais e análises criteriosas a fim de se obter resultados suficientemente confiáveis e reproduzíveis.

2. METODOLOGIA E RESULTADOS EXPERIMENTAIS

2.1 Preparo das amostras

As amostras utilizadas nesse estudo foram sintetizadas no Instituto de Física da Universidade Federal Fluminense (UFF). 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



Figura 16: Monocristais de ludwigita homometálica de ferro no interior de um recipiente plástico.

1120 °C. O bórax, além de facilitar a formação dos cristais, age como um fundente do material, enquanto que a atmosfera de argônio evita contaminações por possíveis agentes contaminantes presentes em uma atmosfera não controlada. Esse procedimento leva à formação de dois compostos, sendo eles a ludwigita ($\text{Fe}_3\text{O}_2\text{BO}_3$) e um óxido ($\text{FeO}.\text{Fe}_2\text{O}_3$), que são separados magneticamente. Na figura 16 temos uma fotografia de vários monocristais de ludwigita [1,3].

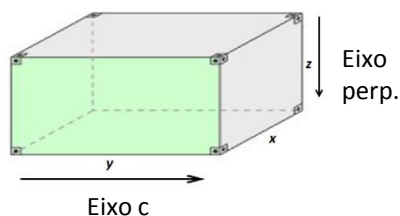


Figura 17: Representação de um monocristal de ludwigita de ferro indicando as direções do eixo c e perpendicular.

Os monocristais de ludwigita de ferro possuem o formato aproximado de um paralelepípedo (figura 17), sendo que a maior aresta corresponde ao eixo c do material. Durante esta pesquisa não foram encontradas informações suficientes que nos permitissem afirmar se alguma das outras arestas corresponde exatamente a algum dos outros dois eixos do material. Ao todo, durante o trabalho, utilizaram-se 12 amostras diferentes, nas quais foram realizados experimentos tanto ao longo do eixo c quanto de um dos eixos perpendiculares a c , como indicado na figura 17. Na tabela 2 são apresentadas as dimensões máximas e mínimas das amostras utilizadas.

Tabela 2: Valores máximos e mínimos para cada uma das dimensões dentre as 12 amostras utilizadas.

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

Como o material em estudo apresenta resistência elétrica relativamente alta, mesmo em temperatura ambiente, considerou-se desnecessário o uso de medidas

elétricas de quatro pontos, pois a resistência elétrica dos fios utilizados nos experimentos é desprezível em relação à resistência das amostras. Sendo assim, com o auxílio de tinta prata condutora de eletricidade (Electrolube SCP03B), foram conectados fios de ouro (com 0.025 mm de diâmetro) às extremidades dos eixos c e/ou perpendicular do material a fim de se realizar as medidas elétricas, como pode ser visto no *layout* de montagem das amostras na figura 18. Nesse ponto destaco que, antes de se conectar os fios de ouro às amostras por meio de tinta prata, efetuou-se a limpeza da superfície das mesmas utilizando-se acetona. O conjunto amostra/fios de ouro foi então cuidadosamente montado sobre uma folha de mica que, por sua vez, é colocada sobre o porta-amostras de alumínio, como exposto na figura 19.

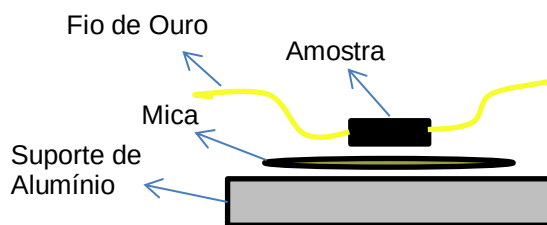


Figura 18: Primeiro *layout* utilizado para montagem das amostras sobre o porta-amostra

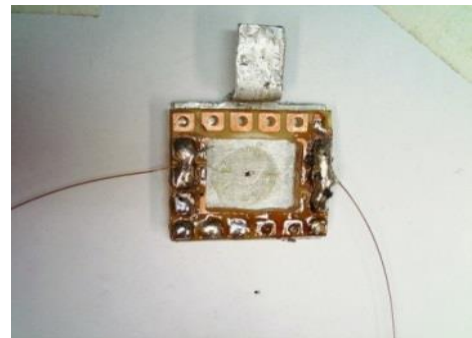


Figura 19: Fotografia do conjunto amostra/porta-amostras pronto para a realização dos experimentos.

2.2. Possíveis fontes de erro e meios para contorná-los

Existem duas maneiras de medir resistência elétrica de materiais, que são aplicar uma corrente constante ao material e medir a queda de tensão sobre o mesmo, ou aplicar uma tensão constante sobre o material e medir a corrente elétrica que circula pelo mesmo. Em ambos os casos a resistência elétrica é obtida a partir da Lei de Ohm (equação 9).

$$R = \frac{U}{i} \quad (9)$$

onde U é a diferença de potencial elétrico aplicado ao material e i a corrente que circula pelo mesmo. A maioria dos instrumentos de medida encontrada no mercado funcionam de acordo com o segundo método (aplicando-se uma tensão constante sobre o material). Em ambos os

métodos a relação entre as impedâncias de entrada do instrumento e a resistência do material que está sendo analisado é determinante para a obtenção de medidas precisas. Além disso, correntes de fuga através da isolação dos cabos, isolação dos instrumentos, entres outros, podem imprimir erros consideráveis às medidas, principalmente quando se está medindo

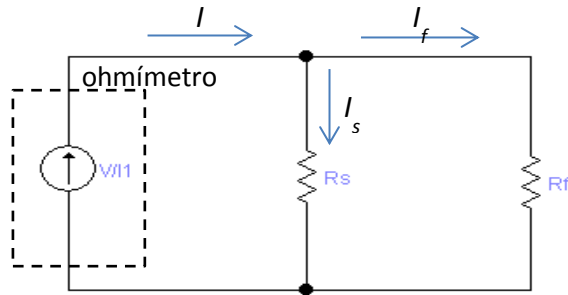


Figura 20: Circuito elétrico utilizado para ponderar a influência de correntes de fuga em medidas de resistência.

materiais muito resistivos [10]. Para entender melhor o papel das correntes de fuga analisemos o circuito exposto na figura 20.

Seja $V/I1$ a fonte de tensão ou de corrente interna de um ohmímetro, R_s a resistência do material que está sendo analisado e R_f a resistência de isolação do

circuito. Independente de estarmos utilizando uma fonte de tensão ou de corrente, teremos uma corrente total I que parte dessa fonte e se divide entre a corrente que passa pela amostra I_s e a corrente de fuga I_f , que passa através da isolação do circuito. Tomando a resistência total do circuito R como a associação em paralelo entre as resistências de isolação e a resistência da amostra, o valor de R medido pelo ohmímetro será

$$R = \frac{R_s R_f}{R_s + R_f} \quad (10)$$

Utilizando a lei de Ohm (equação 9) na equação acima chegamos a

$$R = \frac{U}{I_f + I_s} \quad (11)$$

onde utilizamos o fato de que a diferença de potencial U sobre a amostra e sobre a isolação são iguais, pois ambas encontram-se ligadas em paralelo. Uma análise cuidadosa desse resultado nos mostra que, no caso em que a resistência de isolação do circuito é muito maior que a resistência do material sob análise a corrente de fuga é muito menor que a corrente sobre a amostra, tornando o erro devido à esse tipo de corrente perfeitamente desprezível, porém quando se está analisando materiais muito resistivos, os erros devido à correntes de fuga passam a se tornar consideráveis.

Como poderá ser visto nas seções posteriores, a ludwigita homometálica de ferro torna-se extremamente resistiva em baixas temperaturas e isso pode contribuir para o surgimento de correntes de fuga através da mica, podendo adicionar consideráveis erros às medidas de resistência, como discutido anteriormente. Com a finalidade de evitar o

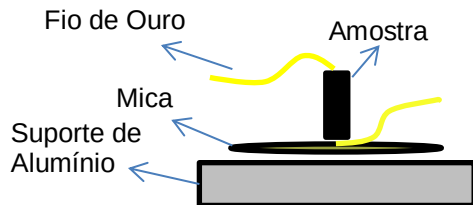


Figura 21: Layout de montagem das amostras sobre o porta-amostras com a finalidade de evitar correntes de fuga pela mica.

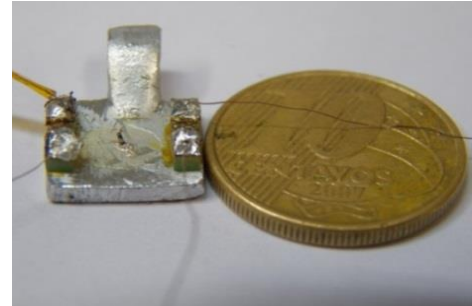


Figura 22: Fotografia do conjunto amostra/porta-amostras, pronto para a realização dos experimentos, ao lado de uma moeda de 10 centavos.

surgimento de tais correntes de fuga, no decorrer da pesquisa o layout de montagem das amostras sobre a folha de mica foi alterado (figura 21). Nesse novo layout não há possibilidade de circular corrente através da mica, visto que esta se encontra em contato com apenas um dos terminais ligados à amostra, ou seja, não há um circuito pelo qual possa circular corrente elétrica através da mica.

Quanto às correntes de fuga através da isolamento dos cabos, do criostato e dos instrumentos de medida, uma alternativa encontrada para minimizar esse tipo de erro no caso de medidas $I \times V$ foi o uso do modo guarda, que é uma alternativa oferecida por alguns

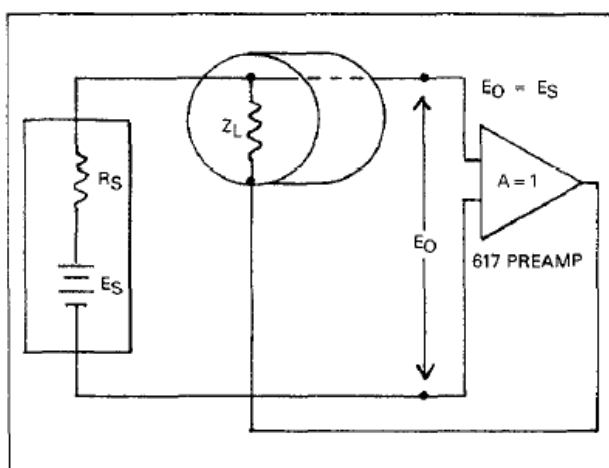


Figura 23: Esquema representativo utilizado para descrever o modo guarda. Nesse modo o amplificador pré-operacional age anulando a diferença de potencial sobre a isolamento Z_L , fazendo com que a leitura E_O do instrumento seja exatamente igual ao sinal de entrada E_S . Figura extraída da referência [10].

equipamentos. Para operar no modo guarda é necessário colocar a amostra no interior de uma espécie de invólucro metálico, o qual é conectado à entrada de baixa impedância do instrumento (figura 23). A partir do uso de um amplificador pré-operacional de ganho unitário com alta impedância de entrada e baixa impedância de saída, a saída de baixa impedância do instrumento é mantida no mesmo potencial que o sinal aplicado sobre a amostra, fazendo com que a

diferença de potencial sobre a isolação do circuito fora do invólucro metálico seja praticamente nula, minimizando possíveis correntes de fuga através da isolação (figura 24). Ressalta-se que, devido às especificidades do modo guarda, essa alternativa só pode ser utilizada para medir diferenças de potencial, ou seja, em medidas nas quais aplica-se corrente elétrica ao material e mede-se a diferença de potencial sobre o mesmo [10].

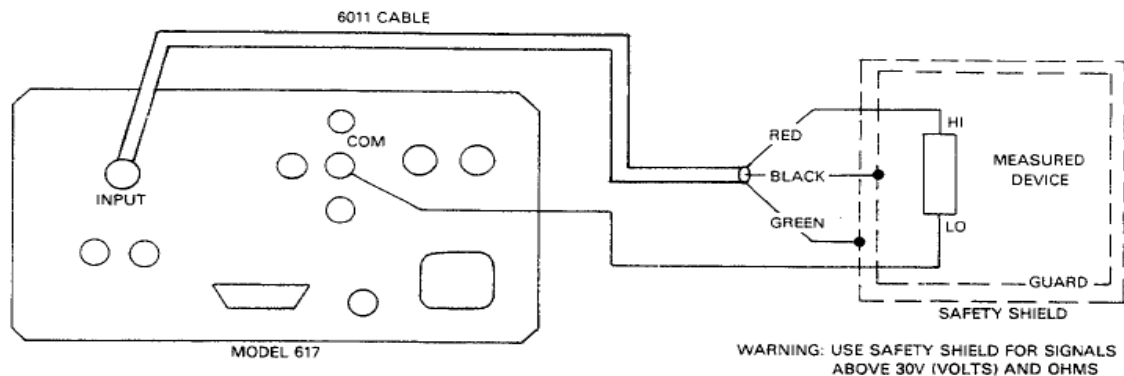


Figura 24: Esquema de ligação dos cabos do eletrômetro para que este possa operar no modo guarda. Figura extraída da referência [10].

Por apresentar comportamento isolante abaixo de T_p , existe a possibilidade de cargas elétricas se acumularem na superfície do material. A descarga de tais cargas elétricas através dos contatos colocados no material se apresenta como outra possível fonte de erro. A fim de evitar esse problema, adotou-se o procedimento de manter os contatos ligados à amostra curto-circuitados por alguns minutos antes da realização de qualquer experimento. Isso garante a eliminação de possíveis cargas acumuladas na superfície das amostras, evitando esse tipo de erro experimental.

Por fim, a maior incerteza experimental obtida nesse trabalho deve-se à determinação



Figura 25: Fotografia em zoom da amostra sobre uma escala com resolução de 0,5mm.

das dimensões das amostras estudadas. Devido às reduzidas dimensões das amostras é extremamente difícil manuseá-las, de modo que o uso dos micrômetros disponíveis em nosso laboratório tornou-se completamente inviável. Como a determinação desses dados é de fundamental importância para o cálculo da resistividade do material, foi necessário encontrar um modo de determinar as

dimensões das amostras com a menor incerteza possível, dentro de nossas limitações técnicas. O meio encontrado para isso foi a partir do uso de um microscópio óptico portátil, com *zoom* máximo de 300X, com o qual as amostras foram fotografadas ao lado de uma escala com resolução de 0,5mm (figura 25). As dimensões das amostras foram então determinadas por meio de relações de proporção utilizando-se as fotografias das amostras em *zoom*.

Estima-se que a incerteza devido ao método de determinação das dimensões das amostras gire em torno de 30%, sendo esta a maior fonte de incerteza de todo o trabalho. Devido a seu caráter sistemático, visto que tal método foi aplicado para determinar as dimensões de todas as amostras, essa incerteza não se apresenta como um grande problema do ponto de vista qualitativo, que é o principal interesse dessa pesquisa. Mesmo uma análise quantitativa não deixa o composto menos interessante que os demais materiais encontrados na literatura que também apresentam comportamento CDW, pois, mesmo considerando uma incerteza de 30%, os campos e as densidades de corrente encontradas para a ludwigita de ferro em estudos $I \times V$ ou $V \times I$, apesar de serem relativamente diferentes dos campos encontrados em outros compostos com comportamento CDW, estão de acordo com os valores esperados para materiais que apresentam esse tipo de ordenamento. Além disso, vale lembrar que o comportamento CDW ocorre apenas nos íons das tríades, de modo que o restante da ludwigita é nada mais que um isolante comum [2-5]. Sendo assim, é de se esperar que os campos e densidades de correntes encontrados no caso da ludwigita apresentem certas mudanças nesses parâmetros em relação a outros materiais do tipo CDW, visto que a parte CDW da ludwigita está envolta por uma camada isolante.

2.3. Medidas de resistividade

As medidas de resistência em função da temperatura foram realizadas entre 10 K e 320 K utilizando-se um criostato de ciclo fechado de hélio Janis CCS – 150 (figura 26) acoplado a um controlador de temperatura da Lakeshore, modelo 330 (figura 27). Todas as medidas elétricas foram realizadas utilizando-se o Eletrômetro da Keithley, modelo 617, e/ou a fonte/medidor de tensão/corrente contínua/pulsada da Keithley, modelo 2430 (figura 27). Além disso, todos os experimentos foram remotamente controlados com o uso do software Labworks, desenvolvido pelo, então aluno do Programa de Pós – Graduação em Física do Departamento de Física da UNESP de Rio Claro, Sr. Igor Fier. Depois de as amostras terem

sido montadas sobre os porta-amostras, os passos tomados para a realização das medidas de resistências foram basicamente os seguintes:

- 1º Montagem do conjunto amostra/porta-amostras dentro do criostato, efetuando as respectivas conexões entre os terminais da amostra e os terminais do criostato;
- 2º Fechamento do criostato, colocando a amostra em vácuo com o auxílio de uma bomba de vácuo;
- 3º Curto-circuito dos contatos da amostra (através dos terminais externos do criostato) durante o processo de vacuolização do interior do criostato;
- 4º Criação da sequência de programação no Labworks, definindo as taxas de resfriamento e/ou aquecimento, bem como os parâmetros de medida e de aquisição de dados;
- 5º Conexão dos terminais da amostra (através dos terminais externos do criostato) aos terminais do Keithley 617 e/ou 2430 para a realização dos experimentos;
- 6º Realização das medidas;



Figura 26: Fotografia do criostato utilizado durante os experimentos.



Figura 27: Esquerda: Keithley 2430. Direita: Keithley 617 (em cima) e Controlador de Temperatura (em baixo).

A partir dos valores de resistência R obtidos ao final do procedimento enumerado acima, obtêm-se os valores de resistividade ρ do material a partir de suas dimensões, como exposto na equação 12:

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (12)$$

onde l é o comprimento da amostra e A é a área de contato entre os eletrodos e a amostra.

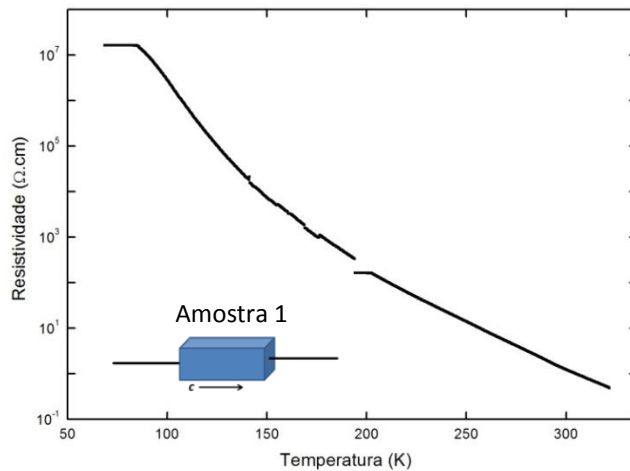


Figura 28: Primeira medida de resistividade em função da temperatura, na direção do eixo *c*, realizada durante o mestrado.

A primeira medida de resistividade foi realizada na direção do eixo *c*, utilizando-se a escala comum de medida de resistência do eletrômetro. Nessa escala uma pequena corrente de teste é aplicada sobre a amostra e, a partir da queda de tensão desenvolvida sobre a mesma, o aparelho calcula sua resistência.

Com tais valores de resistência, sabendo-se as dimensões da

amostra e com o auxílio da equação 12 calcula-se então a resistividade do material em função da temperatura. O resultado dessa primeira medida exploratória (figura 28) nos mostrou que em baixa temperatura a resistência do material ultrapassa o valor máximo de resistência medido pelo eletrômetro em sua escala comum de resistência (tabela 3), obrigando-nos a buscar alternativas para efetuar essas medidas.

Tabela 3: Especificações da escala “Ohms” do eletrômetro da Keithley, modelo 617. Tabela extraída da referência [10].

OHMS		
ACCURACY (1 Yr.)*		
18°-28°C		
RANGE	RESOLUTION	± (% rdg + counts)
2 k Ω	100 m Ω	0.20 + 4
20 k Ω	1 Ω	0.15 + 1
200 k Ω	10 Ω	0.25 + 1
2 M Ω	100 Ω	0.25 + 1
20 M Ω	1 k Ω	0.25 + 1
200 M Ω	10 k Ω	0.30 + 1
2 G Ω	100 k Ω	1.5 + 1
20 G Ω	1 M Ω	1.5 + 1
200 G Ω	10 M Ω	1.5 + 1

As duas alternativas encontradas foram utilizar uma fonte de tensão externa para aplicar tensões constantes sobre a amostra e, a partir dos valores de correntes medidos, calcular a resistividade do material, ou utilizar uma fonte externa de corrente para aplicar correntes constantes sobre a amostra e, a partir das quedas de tensão medidas, calcular a

resistividade do material. A princípio, a partir da fonte interna de tensão do eletrômetro, cujas especificações podem ser vistas na figura 29, foi realizada uma série de medidas de

V/I MODE: Used with V-source, displays resistance (5×10^4 to $10^{11} \Omega$) calculated from measured current. V/I Ohms accuracy equal to accuracy of V-Source plus accuracy of selected Amps range.

VOLTAGE SOURCE
OUTPUT: -102V to $+102\text{V}$ in 50mV steps.
ACCURACY (1 Yr., $18^\circ\text{--}28^\circ\text{C}$): $\pm(0.2\% + 50\text{mV})$.

Figura 29: Características da fonte interna do eletrômetro da Keithley, modelo 617. Figura extraída da referência [10].

resistividade no modo VxI na direção do eixo *c*. Porém, os resultados obtidos nesses experimentos não foram em nada satisfatórios, visto que as variações nos valores de resistividade obtidos em baixas temperaturas eram muito grandes (figura 30), comprometendo

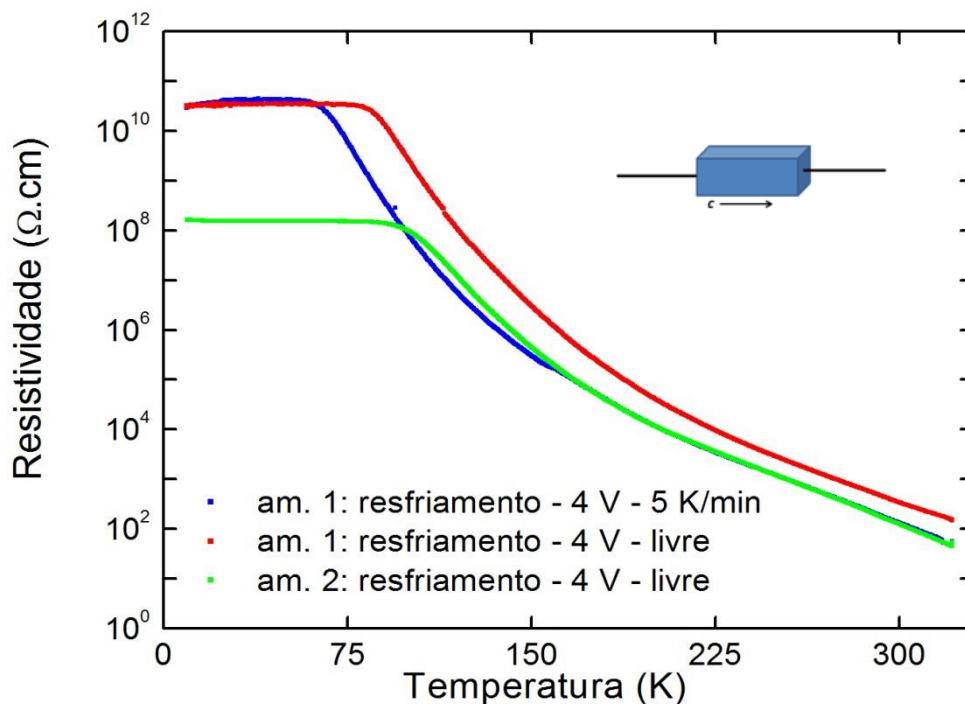


Figura 30: Medidas de resistividade em função da temperatura realizadas nas amostras 1 e 2 na direção do eixo *c* medidas a partir de tensões constantes. A curva azul mostra a resistividade obtida durante o resfriamento a uma taxa de 5 K/min, enquanto que para obter as demais curvas não foi feito nenhum tipo de controle sobre a taxa de resfriamento.

a reprodutibilidade dos experimentos. Do ponto de vista da reprodutibilidade, medidas aplicando-se corrente constante na amostra a partir do Keithley 2430 se tornaram muito mais promissoras, como pode ser visto na figura 31. Além das medidas de resistividade a partir da aplicação de correntes constantes sobre a amostra terem minimizado bastante as flutuações

nos resultados obtidos, elas permitiram medidas no modo guarda que, como discutido anteriormente, garante resultados mais confiáveis, visto que suprime possíveis erros devido a correntes de fuga. De qualquer maneira, é possível constatar, tanto a partir das medidas aplicando-se tensões constantes quanto das medidas aplicando-se correntes constantes, que os valores de resistividade obtidos dependem claramente dos valores de tensão ou corrente aplicados.

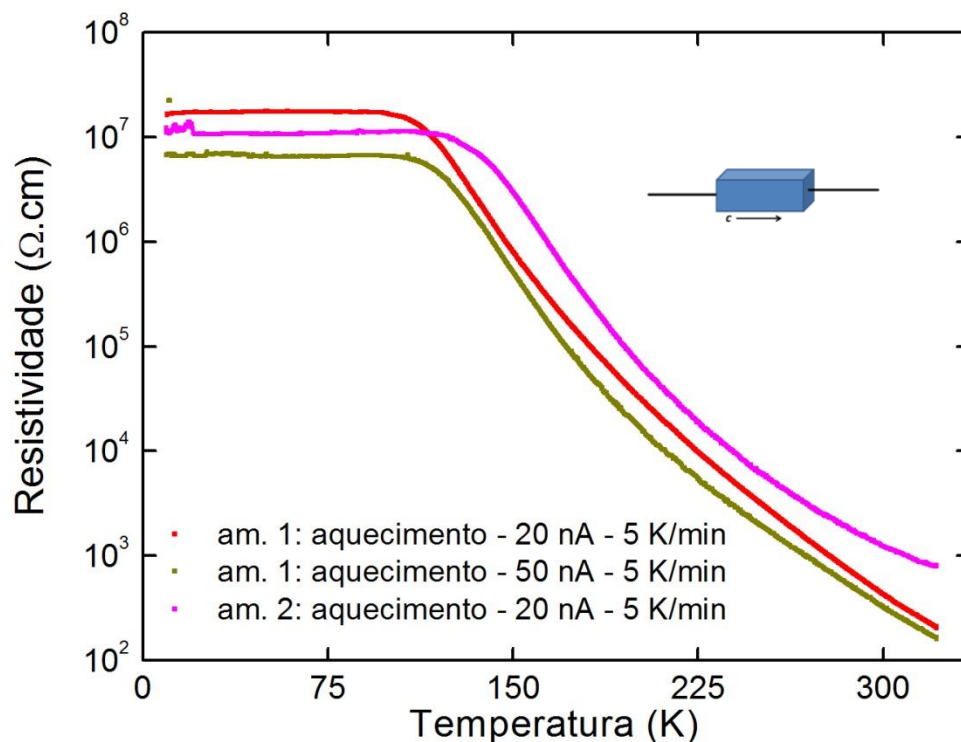


Figura 31: Curvas de resistividade em função da temperatura realizadas nas amostras 1 e 2 na direção do eixo c medidas a partir de correntes constantes.

Comparando os resultados obtidos para a resistividade em função da temperatura entre os eixos c e perpendicular observa-se que o eixo c é claramente mais resistivo que o eixo perpendicular (figura 32), principalmente em baixas temperaturas. Observa-se ainda que, em ambos os eixos há uma acentuada mudança na inclinação da curva aproximadamente na temperatura na qual ocorre o fim do processo de dimerização, a partir da qual a resistividade passa a apresentar uma espécie de pseudo patamar⁷. Processos de aquecimento ou resfriamento fazem com que o material apresente, respectivamente, comportamento

⁷ Na verdade a resistividade do material nessa faixa de temperatura não chega a apresentar exatamente um patamar, pois uma leve inclinação é observada de acordo com a história térmica aplicada. Esse é o motivo pelo qual o termo “pseudo patamar” foi utilizado.

levemente metálico ou levemente isolante nesse pseudo patamar. Medidas no eixo c apresentam ainda evidências da transição metal-isolante discutida anteriormente, como pode ser visto na figura 32.

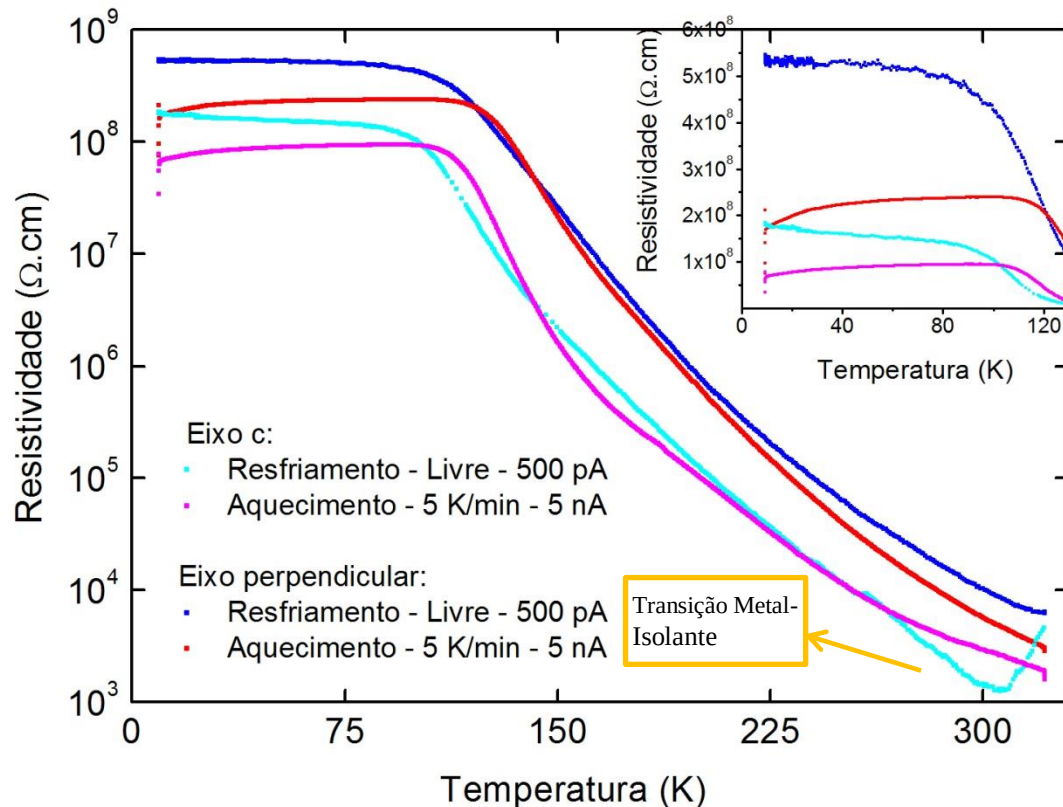


Figura 32: Medidas comparativas entre as resistividades dos eixos c e perpendicular da amostra 10 em função da variação da temperatura

Várias medidas foram efetuadas com diferentes histórias térmicas com o objetivo de estudar se tais histórias térmicas influenciam no comportamento do material, dentre as quais se destacam as três curvas apresentadas na figura 33. Nos três casos a amostra foi resfriada a uma taxa constante de 1 K por minuto e as medidas foram realizadas durante o processo de aquecimento, com diferentes taxas, aplicando-se uma corrente constante de 5 nA. Nas curvas em amarelo e azul (curvas a e b) a amostra permaneceu em 10 K por aproximadamente 1 min com seus contatos curto-circuitados, enquanto que na curva em verde (curva c) a amostra permaneceu em 10 K com os contatos curto-circuitados por aproximadamente 30 min. Nas curvas a e c a medida de resistividade foi realizada durante o aquecimento a uma taxa de 1 K por minuto, enquanto que na curva b essa medida ocorreu durante o aquecimento a uma taxa de 5 K por minuto. Uma simples análise das curvas de resistividade obtidas durante esses três procedimentos mostram que diferentes histórias térmicas resultam em diferentes

comportamentos, fato esse que é reforçado pelo cálculo das energias de ativação, E_A , das curvas a partir da equação de Arrhenius (equação 13)

$$\rho = \rho_0 e^{(E_A/k_B T)} \quad (13)$$

onde ρ e ρ_0 representam, respectivamente, a resistividade do material em uma dada temperatura, T , e em temperatura ambiente e k_B é a constante de Boltzmann. Os valores de E_A obtidos para cada curva estão explícitos no *inset* II da figura 33.

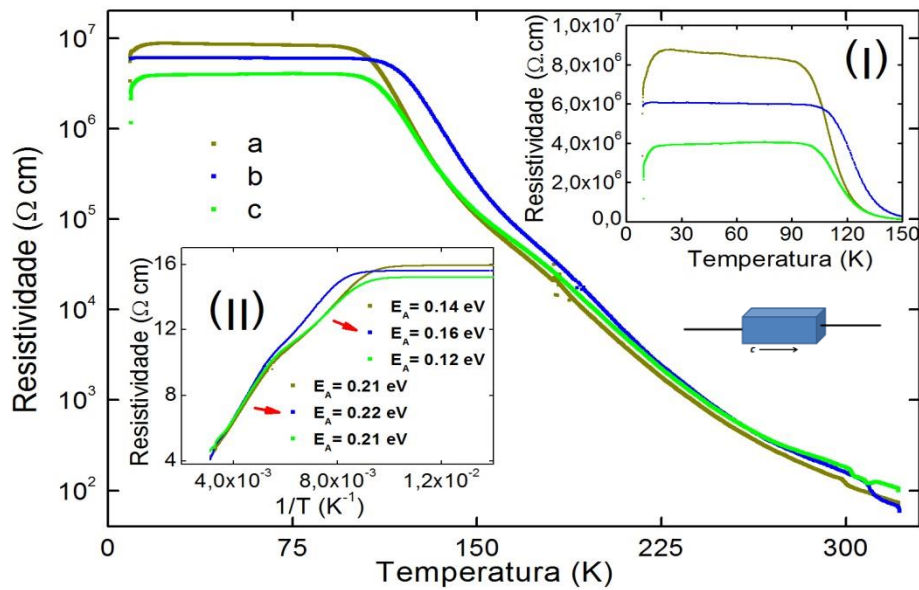


Figura 33: Curvas de resistividade da amostra 6 em função da temperatura, na direção do eixo c , obtidas durante o aquecimento com diferentes histórias térmicas. Nos três casos resfriou-se a amostra a uma taxa de 1 K/min. Em **a** e **b** a amostra permaneceu em 10 K por 1 minuto, enquanto que em **c** ela permaneceu por 30 minutos. Em **a** e **c** a amostra foi aquecida a uma taxa de 1 K/min enquanto que em **b** a taxa utilizada foi de 5 K/min. O *inset* (I) apresenta o comportamento das curvas em baixa temperatura (escala linear) enquanto que o *inset* (II) apresenta as energias de ativação para cada uma das curvas.

2.4. Medidas IxV e VxI

Tanto as medidas IxV como as VxI foram realizadas utilizando-se a fonte/medidor de tensão/corrente contínua/pulsada da Keithley, modelo 2430. Assim como no caso das medidas de resistividade, todos os experimentos IxV ou VxI foram remotamente controladas com o uso do software Labworks. No caso de experimentos em temperaturas inferiores ou superiores à temperatura ambiente também se utilizou o criostato e o controlador de temperatura utilizados nas medidas de resistência. O procedimento para a realização as medidas IxV ou VxI é basicamente o mesmo utilizados nas medidas de resistividade, exceto para o caso de experimentos em temperatura ambiente, nos quais algumas medidas foram feitas com a

amostra fora do criostato. A principal diferença entre tais procedimentos é que as medidas de resistividade são realizadas com a temperatura variando continuamente, enquanto que as curvas $V \times I$ ou $I \times V$ são tomadas em temperaturas fixas.

2.4.1 Medidas $I \times V$

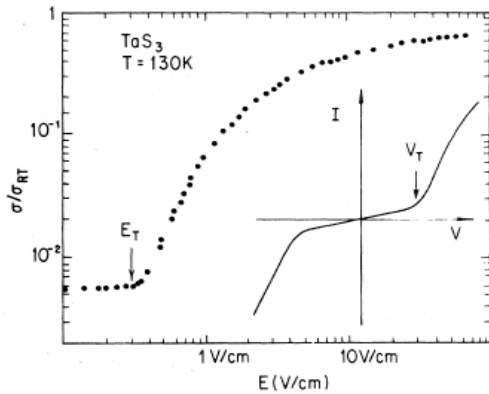


Figura 34: Condutividade do TaSe_3 em função do campo elétrico aplicado em 130 K. O *inset* apresenta a curva $I \times V$ desse material nessa temperatura. Figura extraída da referência [6].

Experimentos realizados aplicando-se tensão e medindo-se corrente apresentam resultados equivalentes a alguns encontrados na literatura, como no caso do bronze azul (figura 15) e do TaSe_3 (figura 34), inclusive com tensões características parecidas, diferindo apenas no fato de que a ludwigita de ferro apresenta tais características em temperaturas muito superiores às do bronze azul ou do TaSe_3 .

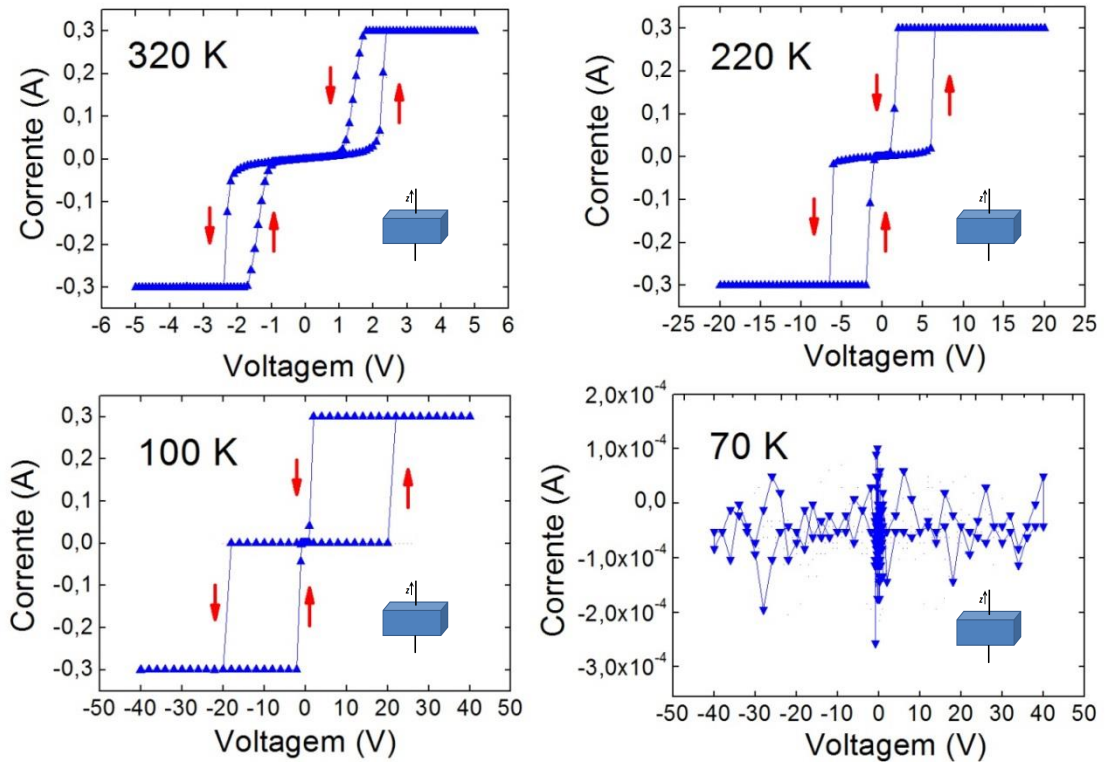


Figura 35: Curvas $I \times V$ realizadas na amostra 8, na direção do eixo perpendicular, em diferentes temperaturas.

[6]. Através de uma simples análise dos gráficos $I \times V$ apresentados na figura 35 pode-se verificar que, além de apresentar não linearidade para tensões próximas do zero, a partir de uma certa tensão limite V_L pequenos acréscimos no valor de tensão aplicada resultam em grandes mudanças na corrente elétrica que circula pela amostra, indicando que a resistência do material cai abruptamente a partir de V_L . Observa-se ainda que, uma vez nesse estado condutor, é preciso abaixar a tensão para valores consideravelmente menores que V_L para que a amostra retorne ao seu estado mais resistivo. Ressalta-se que os limites máximos de correntes apresentados nos gráficos da figura 35 são, na verdade, os limites máximos de corrente configurados no instrumento de medida (chamado de “*compliance*” do aparelho), de modo que não temos como saber qual seria o valor de corrente que circularia pela amostra caso um *compliance* não tivesse sido definido.

Medidas $I \times V$ em diferentes temperaturas (figura 35) mostram que o valor de V_L aumenta conforme a temperatura diminui, provavelmente devido ao comportamento isolante da amostra. Para temperaturas inferiores a 100 K a não linearidade e a diminuição abrupta da resistência não foram mais observados. Não sabemos se o comportamento do material muda para baixas temperaturas, não apresentando mais as características citadas anteriormente, ou se limitações experimentais nos impediram de obter tais características nesse limite tão resistivo.

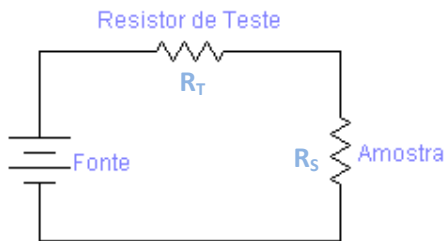


Figura 36: Esquema do circuito elétrico utilizado para a avaliação da resistência da amostra, R_S , em função da tensão aplicada, U .

Com o objetivo de se determinar o valor da resistência da amostra a partir de V_L foram realizadas medidas $V \times I$ da amostra, em temperatura ambiente, em série com resistores de diferentes valores. A partir da análise do circuito apresentado na figura 36, conclui-se que a resistência da amostra é dada por

$$R_S = \frac{U}{I} - R_T \quad (14)$$

onde R_S é a resistência da amostra, R_T é a resistência do resistor de teste colocado em série com a amostra com o objetivo de limitar a corrente I que passa pelo circuito e U é a tensão fornecida pela fonte. A partir das curvas de resistência da amostra em função da tensão aplicada ao circuito para R_T de diversos valores (figura 37), verifica-se que quanto menor é o valor de R_T , menor será a resistência da amostra. Isso sugere que limitando a corrente que circula através do circuito, estamos impedindo a amostra de atingir seu estado de

condutividade máxima, ou seja, estamos limitando a quantidade de corrente transportada pela CDW. Com base nos dados obtidos não é possível ponderar o quanto o aquecimento do material influencia no transporte de corrente elétrica. Além disso, limitações experimentais nos impediram de realizar um estudo mais aprofundado da condutividade em função das tensões aplicadas, de modo que, supondo que para tensões superiores a V_L o condensado encontra-se totalmente livre, não pudemos verificar a afirmação de Frölich, de que a liberação

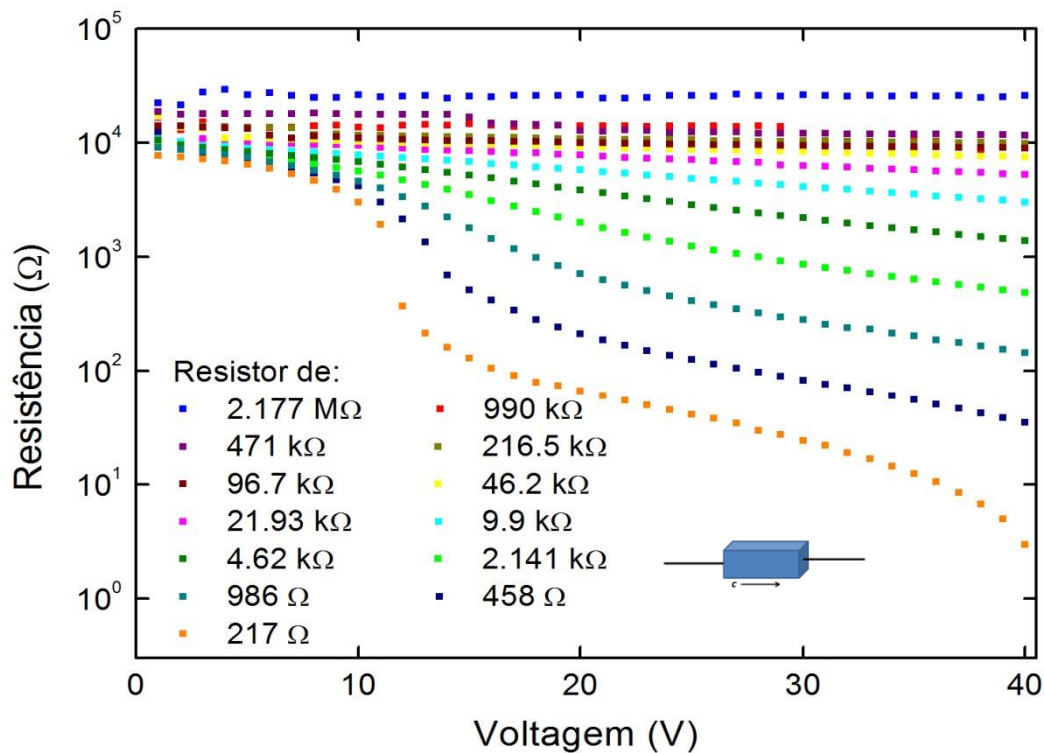


Figura 37: Curvas de resistência da amostra 12, na direção do eixo c , em função da tensão aplicada sobre a amostra em série com variados resistores.

do condensado pode levar o material a um estado supercondutor.

2.4.2 Medidas $V \times I$

Foram realizadas várias medidas aplicando-se corrente e medindo tensão em diferentes amostras, diferentes temperaturas e com diferentes faixas de corrente, tanto no eixo c quanto no eixo perpendicular. Como esperado, os resultados obtidos (figura 38) são completamente diferentes daqueles obtidos nas medidas $I \times V$ e isso deve-se ao fato de que em medidas do tipo

V_{xI} é exercido um controle eficiente sobre a corrente que flui através da amostra, impedindo que ela sofra qualquer alteração mais pronunciada, como ocorre no caso das medidas I_{xV} .

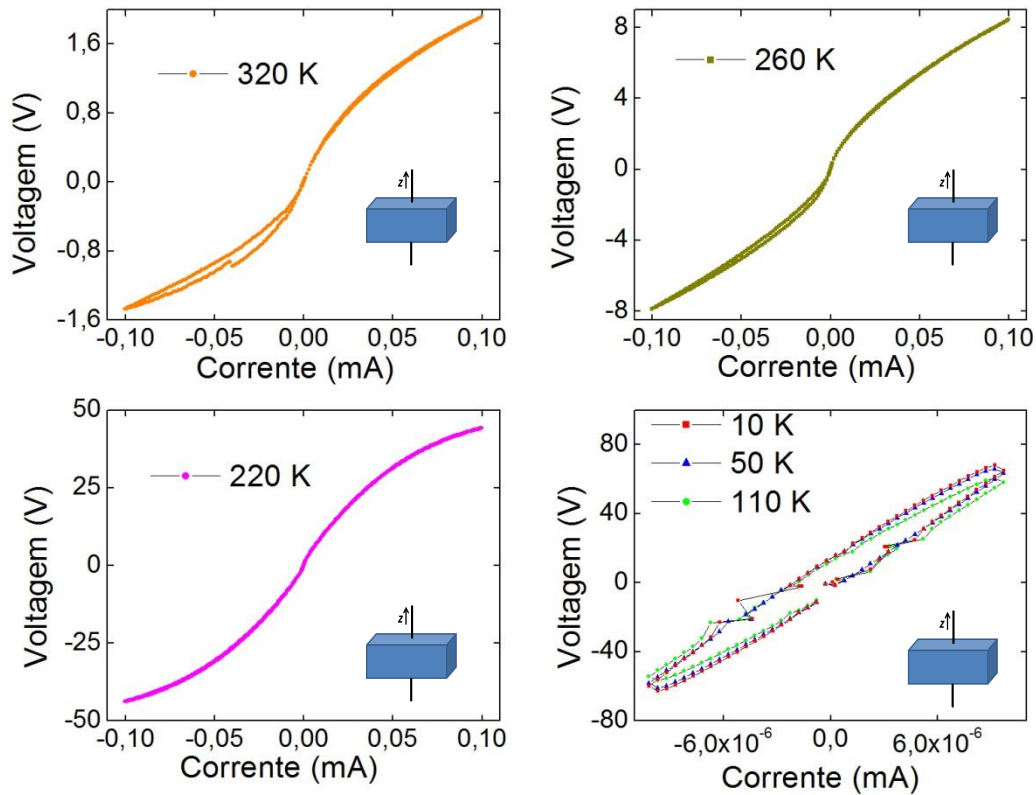


Figura 38: Curvas V_{xI} da amostra 8 tomadas em diferentes temperaturas na direção do eixo perpendicular.

Sob o ponto de vista do comportamento geral do material em medidas V_{xI} , os resultados apresentam uma região linear em torno do zero, seguida de uma evidente não linearidade, como pode ser observado na figura 38. O valor de corrente a partir do qual se inicia a não linearidade é chamado de corrente de *threshold* (I_T) (figura 39). Esse comportamento foi verificado desde 320 K até 120 K no caso do eixo c e até 140 K no caso do eixo perpendicular. Para temperaturas inferiores a 140 K no caso do eixo perpendicular e inferiores a 120 K no caso do eixo c a não linearidade não é mais observada. Não é possível afirmar se esse é um comportamento intrínseco do material, ou se limitações experimentais devido à alta resistividade das amostras nessa faixa de temperatura nos impediram de verificar a existência de uma possível não linearidade.

A corrente I_T causa uma diferença de potencial V_T sobre a amostra (figura 39), que, por sua vez, é responsável pelo surgimento de um campo E_T sobre a mesma. Calculou-se o campo E_T sobre a amostra a partir das curvas $V \times I$ em algumas temperaturas, verificando-se que E_T aumenta com a diminuição da temperatura (figura 39). Além disso, a partir dos dados

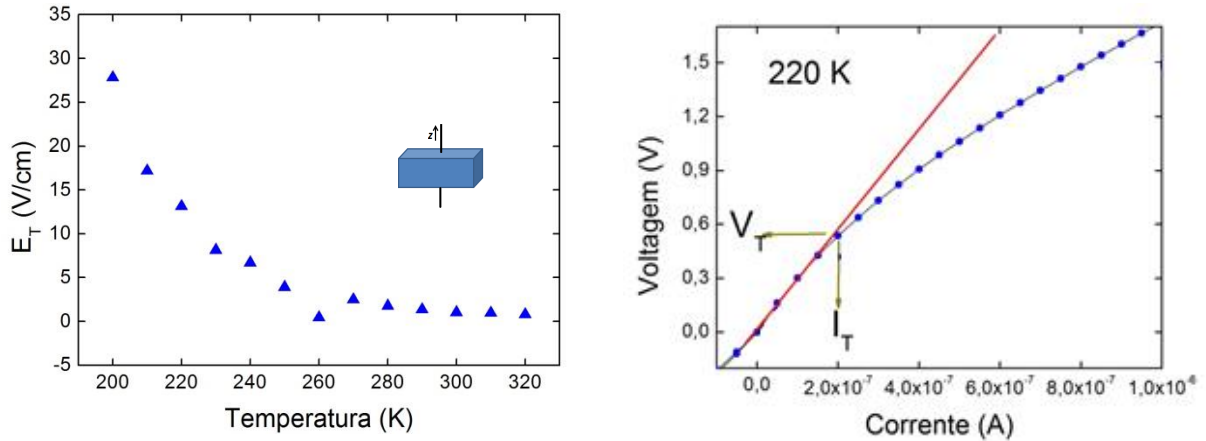


Figura 39: Variação do campo de *threshold* na direção do eixo perpendicular da amostra 8 com a variação da temperatura (esquerda) zoom próximo de 0 A da curva $V \times I$ em 220 K mostrando, a partir da linha guia em vermelho, I_T e V_T .

de tensão e corrente obtidos das curvas $V \times I$ em determinadas temperaturas calculou-se a resistividade do material. Através do gráfico de resistividade em função da corrente aplicada (figura 40) verifica-se que a resistividade do material diminui em algumas ordens de grandeza, principalmente em baixas temperaturas, com o aumento da corrente aplicada sobre a amostra.

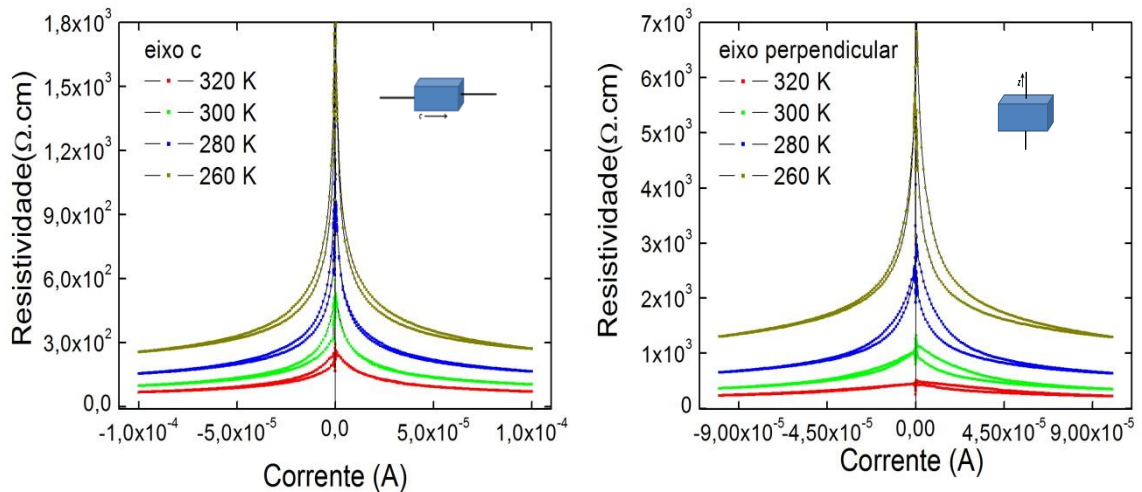


Figura 40: Variação da resistividade da amostra 8, tanto na direção do eixo c quanto perpendicular, em função da corrente aplicada.

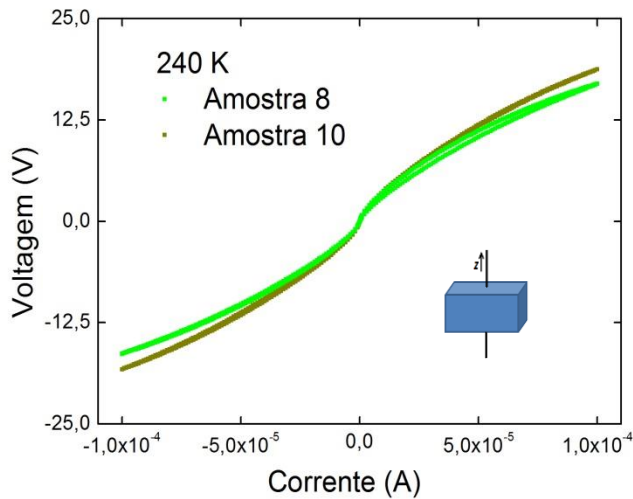


Figura 41: Curvas $V \times I$ das amostras 8 e 10, na direção do eixo perpendicular, tomadas sob as mesmas condições experimentais.

Foram observadas algumas diferenças comparando-se curvas $V \times I$ medidas no mesmo eixo em temperaturas fixas, porém em amostras diferentes (figura 41). Apesar de isso parecer estranho, pode-se considerar um resultado esperado, pois é perfeitamente possível que amostras diferentes, com diferentes dimensões e diferentes contatos elétricos, apresentem pequenas diferenças em seus mecanismos de

confinamento da CDW, que por sua vez resultariam em pequenas diferenças nas medidas $V \times I$. Comparando-se os resultados dos eixos c e perpendicular de uma mesma amostra observa-se uma considerável diferença entre ambas, do ponto de vista quantitativo, em baixas temperaturas (figura 42). Atribui-se esse fato principalmente às diferenças de resistividade entre os eixos c e perpendicular. De qualquer maneira, o comportamento geral das curvas $V \times I$ em ambos os eixos é bem similar, apresentando tanto a pequena região linear em torno do zero quanto a não linearidade a partir de uma determinada I_T .

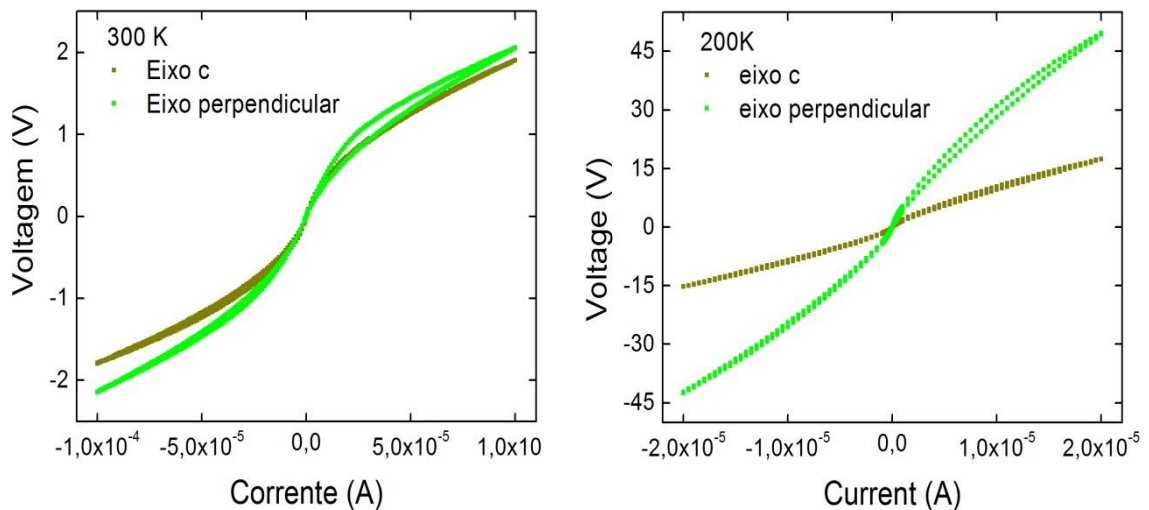


Figura 42: Gráficos comparativos entre as curvas $V \times I$ da amostra 10 tomadas nas direções do eixo c e perpendicular em 220 K e 300 K.

Estendendo-se um pouco mais a faixa de corrente aplicada durante as medidas V_xI observa-se que a partir de um certo valor de corrente limite I_L o valor da queda de tensão sobre a amostra passa a diminuir com o aumento da corrente (figura 43). Nesse caso diz-se

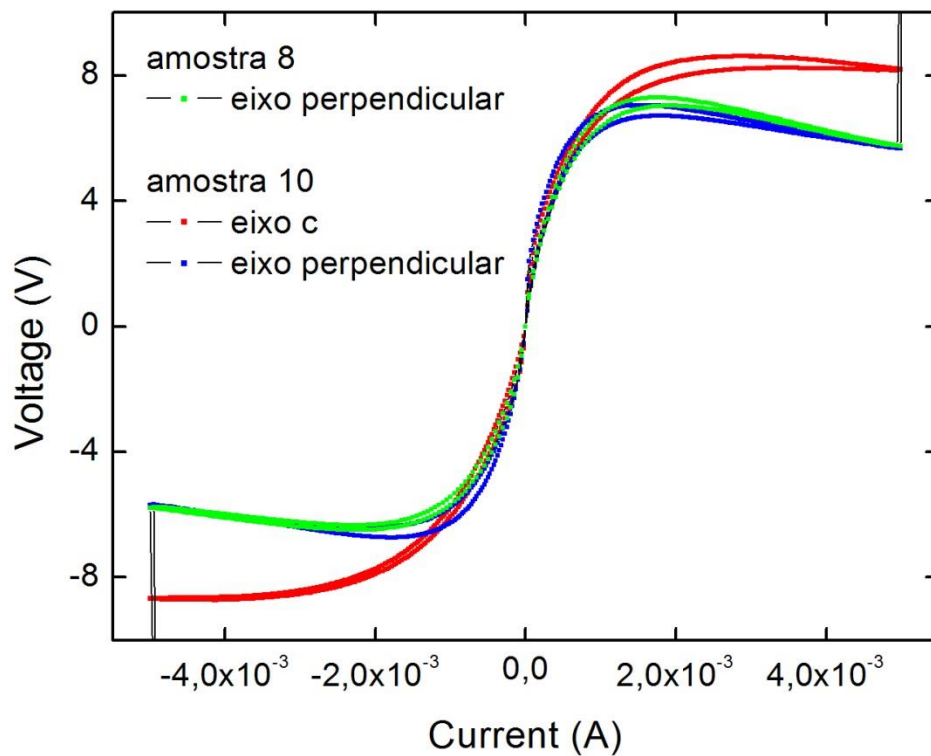


Figura 43: Curvas V_xI das amostras 8 e 10, realizadas em 300 K, apresentando resistência diferencial negativa tanto na direção do eixo c quanto na direção do eixo perpendicular.

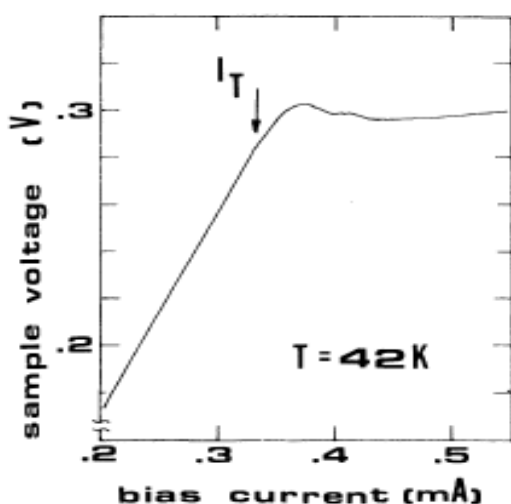


Figura 44: Curva V_xI do NiSe_3 , realizada em 42 K, apresentando uma pequena região de NDR em torno de 3,8 A. Figura extraída da referência [11].

que o material apresenta “resistência diferencial negativa” (NDR)⁸, pois a derivada da curva na região em que o material apresenta comportamento NDR possui valor negativo. Apesar de não ser um resultado esperado, ele não é estranho, pois comportamento NDR já foi verificado em outros materiais com onda de densidade de carga, como foi observado em 1984 no NiSe_3 , que, como pode ser visto na figura 44, em 42

⁸ Sigla oriunda do termo em inglês para resistência diferencial negativa (*differential negative resistance*);

K apresenta resistência diferencial negativa em uma pequena região de sua curva $V \times I$ [11]. Medidas realizadas em diferentes temperaturas mostram que a diminuição da tensão com o aumento da corrente na região NDR da ludwigita de ferro é muito maior em baixas temperaturas do que em altas, como pode ser constatado na figura 45.

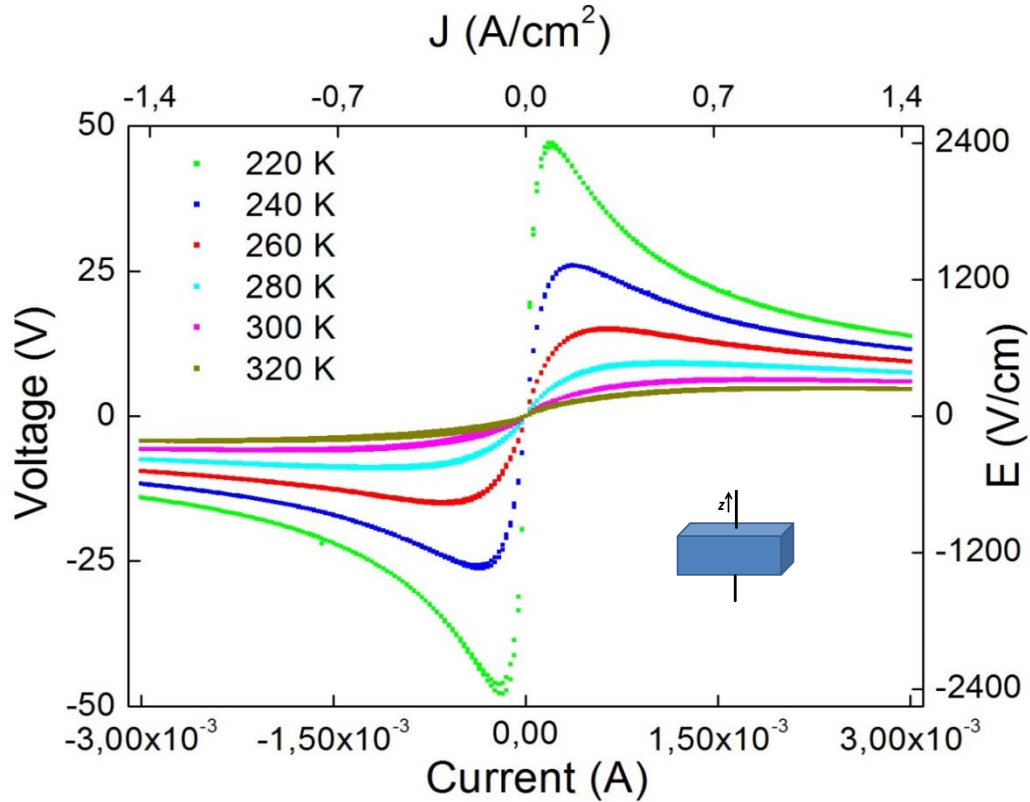


Figura 45: Curvas $V \times I$ da amostra 8, tomadas na direção do eixo perpendicular, apresentando regiões de NDR em várias temperaturas.

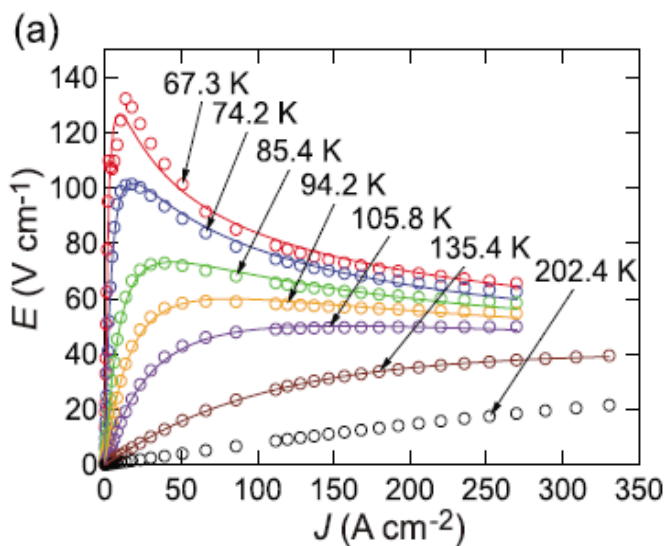


Figura 46: Curvas $V \times I$ realizadas com corrente pulsada no condutor orgânico TMET - TTP_4PF_6 em diferentes temperaturas. Figura extraída da referência [12].

Recentemente foram publicados resultados apresentando curvas $V \times I$ realizadas com correntes pulsadas no condutor orgânico TMET - TTP_4PF_6 que apresenta regiões de NDR, como pode ser visto na figura 46 [12]. Outra publicação recente com esse tipo de comportamento são as curvas $V \times I$ do isolante Kondo topológico SmB_6 , que também apresenta regiões com NDR em

suas curvas $V \times I$, além de sua resistividade apresentar um comportamento muito similar ao da ludwigita de ferro, como pode ser visto na figura 47 [13]. Isso mostra que uma grande

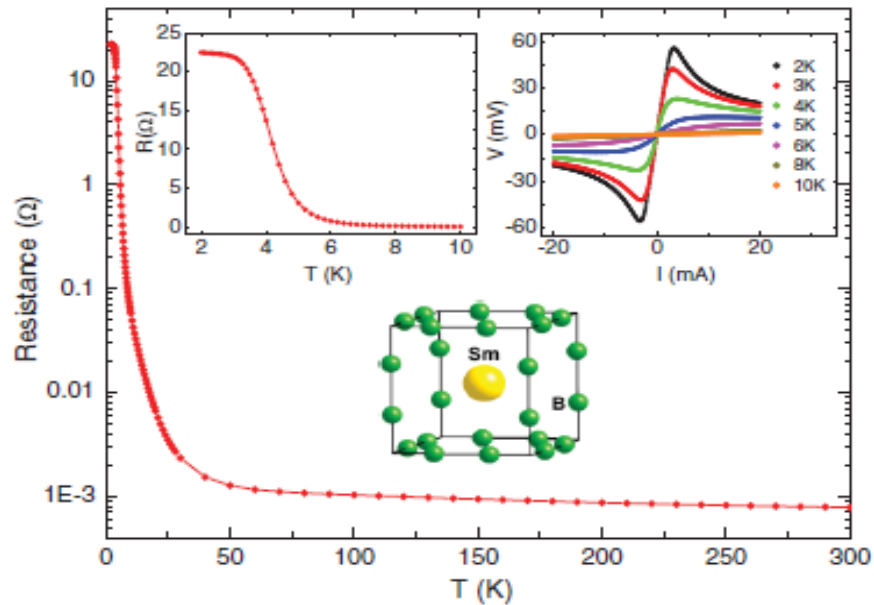


Figura 47: Curva de resistência do SmB_6 em função da temperatura. No *inset* à esquerda é apresentado o comportamento da resistência em baixas temperaturas, enquanto que o *inset* da direita apresenta curvas $V \times I$ desse material em diferentes temperaturas. Figura extraída da referência [13].

variedade de sistemas pode apresentar resistência diferencial negativa, como ocorre em alguns supercondutores, plasmas, manganitas, semicondutores, entre outros, e em cada tipo de material há um mecanismo específico responsável pelo comportamento NDR. Para se ter uma ideia, no caso de plasmas os mecanismos responsáveis pelo NDR podem ser ionização ou aquecimento, enquanto que em alguns semicondutores NDR pode ser induzido por transporte não linear de elétrons, sobreaquecimento ou tunelamento[9,14]. No caso de semicondutores, existem alguns dispositivos, como diodos *gunn*, cujo funcionamento baseia-se na existência de uma região de temperatura na qual se observa o efeito NDR [15].

A fim de melhor entender a influência do aquecimento no comportamento do material do ponto de vista do transporte de carga, foram realizadas medidas em temperatura ambiente com correntes pulsadas, utilizando-se diferentes durações de pulsos. Os resultados mostram que há uma relação entre o comportamento NDR e a largura do pulso (figura 48), indicando que o aquecimento da amostra afeta no mecanismo responsável pelo surgimento do efeito NDR, porém não exclui a possibilidade de existência de outros mecanismos, como, por exemplo, o processo de liberação da CDW.

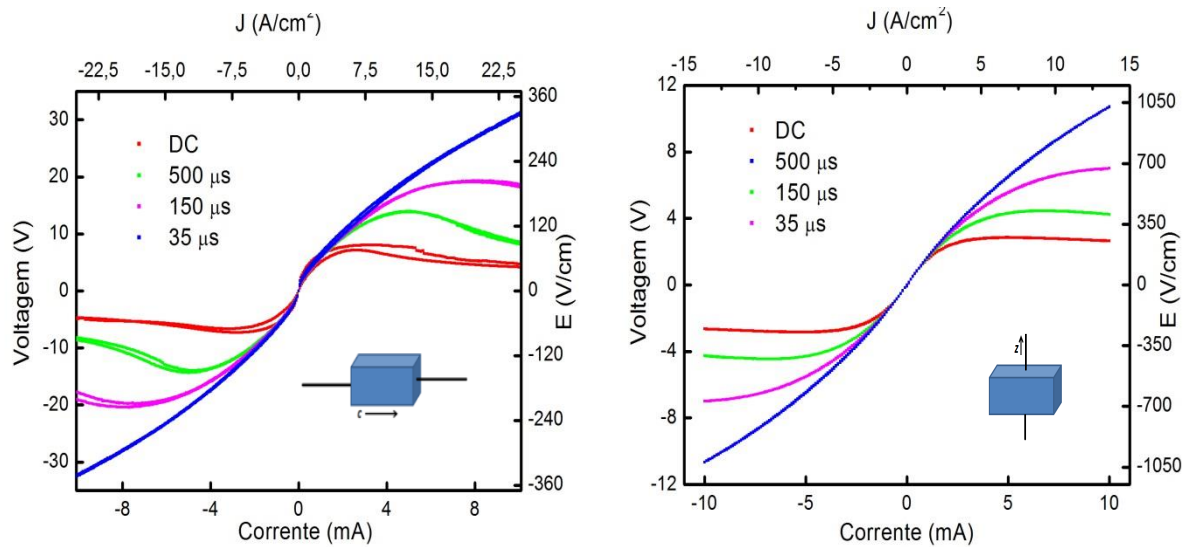


Figura 48: Curvas $V \times I$ tomadas em temperatura ambiente aplicando-se pulsos de corrente de diferentes durações nas direções dos eixos c (esquerda) e perpendicular (direita).

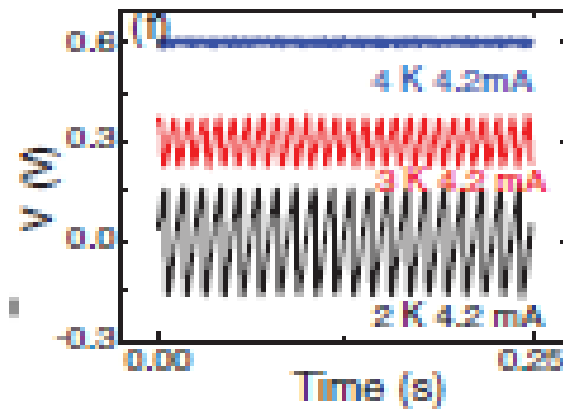


Figura 49: Oscilações de tensão autossustentadas no SmB_6 associado em paralelo com um capacitor. Figura extraída da referência [13].

Um resultado interessante obtido para o SmB_6 em baixas temperaturas [13] (figura 49) e reproduzido com amostras de ludwigita de ferro durante essa pesquisa de mestrado (figura 52) é a geração de oscilações de baixas frequências autossustentadas a partir de um circuito elétrico extremamente simples (figura 50). Para entender o surgimento dessas

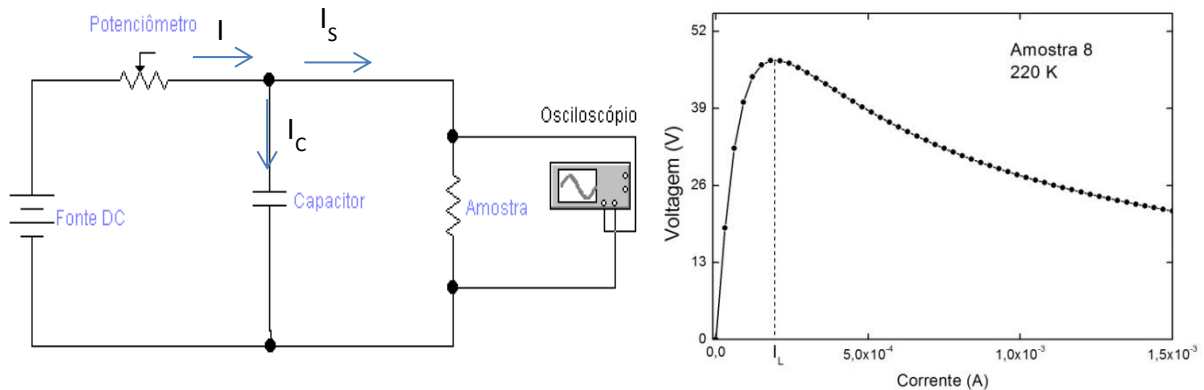


Figura 50: Circuito elétrico utilizado para se obter oscilações autossustentadas, tanto na ludwigita de ferro, quanto no SmB_6 (esquerda) e curva $V \times I$ da amostra 8 em 220 K, explicitando a corrente limite, I_L , (direita).

oscilações autossustentadas é necessário analisar o circuito elétrico da figura 50 em conjunto com uma curva $V \times I$. Nesse circuito, a corrente elétrica I , que sai da fonte, divide-se entre a corrente I_C , que é a corrente de carga do capacitor, e a corrente I_S , que é a corrente que circula pela amostra. Conforme o capacitor se carrega, I_C diminui e I_S aumenta. Assumindo que I seja superior à corrente limite I_L , a partir da qual a amostra entra no estado NDR, temos que, em um dado momento, I_S ultrapassará o valor de I_L , visto que no instante em que o capacitor estiver completamente carregado I_S será igual a I , que é superior a I_L . Assim que o valor de I_S ultrapassar o valor de I_L a diferença de potencial sobre a amostra irá diminuir, pois ela terá entrado na região NDR, na qual acréscimos de corrente levam a decréscimos de tensão. Como a diferença de potencial sobre a amostra passará a ser inferior à diferença de potencial sobre o capacitor, este iniciará um processo de descarga sobre a amostra, fazendo com que a tensão sobre a mesma diminua ainda mais. Depois de descarregado o capacitor entrará novamente em um processo de carga, dividindo mais uma vez a corrente I entre as correntes I_C e I_S , fazendo com que I_S seja inferior a I_L , retirando a amostra da região em que ocorre o efeito NDR e reiniciando o processo descrito acima. Como resultado temos oscilações autossustentadas induzidas pelo processo de carga e descarga do capacitor, além da entrada e saída da amostra da região NDR. Nesse caso, a frequência de oscilação é determinada pelo tempo de carga e descarga do capacitor nesse circuito.

No caso da ludwigita de ferro, a partir da escolha correta do capacitor, foram obtidas oscilações estáveis desde 220 K até 300 K, como pode ser visto na figura 52. Apesar de tais

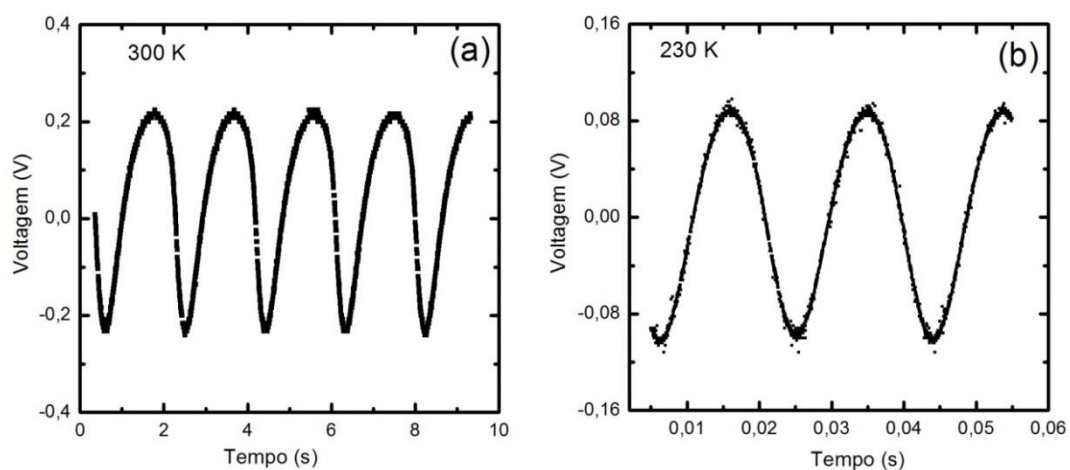


Figura 51: Oscilações autossustentadas obtidas a partir dos processos de carga e descarga de um capacitor sobre a amostra. À direita têm-se oscilações de 0,5 Hz obtidas em 300 K aplicando-se 4,2 V ao circuito a partir da fonte DC e utilizando-se um capacitor de 10 mF. À direita têm-se oscilações de 52 Hz obtidas em 230 K aplicando-se 20 V ao circuito a partir da fonte DC e utilizando-se um capacitor de 5 μ F.

oscilações serem positivas os dados foram adquiridos no modo “AC *Coupling*”, do osciloscópio digital de quatro canais da Tektronix, modelo TDS 224, resultando em curvas centradas em 0 V. Verificou-se que para maiores temperaturas são necessários maiores valores de capacitância para que o circuito oscile e que os períodos de tais oscilações estão diretamente ligados a essas capacitâncias. Para se ter uma ideia, em 230 K foram obtidas oscilações de aproximadamente 52 Hz utilizando um capacitor de 5 μF , enquanto que em 300 K a oscilação só ocorreu a partir da utilização de uma capacitância de 10 mF, com uma frequência aproximada de 0,5 Hz. Observou-se ainda que, em cada temperatura, as oscilações só ocorrem em uma faixa específica de capacitância, ou seja, existem limites máximos e mínimos de capacitância para que as oscilações ocorram. Infelizmente não houve tempo hábil para estudar melhor esse fenômeno e determinar todos os parâmetros relacionados a ele com precisão durante este trabalho, porém isso não deixa de ser um excelente resultado comparado ao obtido no SmB_6 , pois, enquanto que no SmB_6 tal fenômeno foi verificado em temperaturas inferiores a 5 K, nós conseguimos observá-lo em temperatura ambiente.

3. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Uma das principais propostas do trabalho, que era a realização de um estudo sistemático do comportamento da resistividade das ludwigitas homometálicas de ferro em uma faixa mais ampla de temperatura do que a encontrada na literatura e na direção de pelo menos dois eixos diferentes foi cumprida. Como discutido nas seções anteriores, efetuar medidas em um material tão resistivo demandou certa dedicação e atenção a uma série de detalhes para que fosse possível atingir resultados confiáveis e reproduzíveis, dentro de uma margem de erro aceitável. A partir das diferentes medidas de resistividade realizadas em diferentes amostras, sob diferentes condições, inferem-se algumas importantes características, abaixo pontuadas, a respeito do comportamento da resistividade desse material em função da variação da temperatura.

- Tanto no eixo c quanto no perpendicular a resistividade aumenta em várias ordens de grandeza com a diminuição da temperatura, passando a apresentar um pseudo patamar a partir de certa temperatura (algo entre 100 K e 120 K), sendo que o surgimento de tal pseudo patamar coincide aproximadamente com o fim do processo de dimerização.
- Existe uma dependência da resistividade com a tensão e corrente aplicados, mas isso é esperado devido à contribuição da CDW.
- Medidas comparativas entre os eixos c e perpendicular mostram que o eixo perpendicular é consideravelmente mais resistivo, fato esse que fica bem mais evidente em baixas temperaturas.
- Evidências da transição metal-isolante foram verificadas apenas em algumas medidas de resistividade na direção do eixo c .
- Diferentes histórias térmicas aplicadas durante as medidas de resistência podem resultar em curvas de resistividade consideravelmente diferentes. Isso sugere a existência de estados metaestáveis.

Medidas $I \times V$ e $V \times I$ apresentam claras evidências da existência de um ordenamento de carga do tipo CDW, assim como previsto pelas medidas de espectroscopia Mössbauer. A comparação das curvas $I \times V$ e $V \times I$ da ludwigita de ferro com resultados encontrados na literatura reforçam o fato de que esse material apresenta esse tipo de ordenamento de carga.

Do ponto de vista da caracterização IxV do material, o estudo realizado nos permite fazer as seguintes considerações:

- As curvas IxV são não lineares em torno do zero até que, a partir de uma tensão limite, pequenos acréscimos nos valores de tensão aplicadas resultam em grandes acréscimos no valor da corrente que circula pela amostra. Isso é observado desde 320 K até 100 K, sendo que para temperaturas inferiores as curvas IxV obtidas passaram a ser totalmente diferentes.
- Após o material ter atingido seu estado mais condutor, ele só retorna para seu estado mais resistivo quando a tensão aplicada sobre o mesmo é diminuída a valores inferiores à V_L . Isso pode ser uma evidência de que a partir de V_L o material passa a apresentar condutividade diferencial negativa (equivalente à NDR, porém em curvas do tipo IxV), no qual não é feito um controle sobre a corrente que circula pela amostra, permitindo que esta se eleve a valores que, por limitações técnicas, não puderam ser determinados.
- Curvas IxV em diferentes temperaturas mostram que o valor de V_L aumenta conforme a temperatura diminui. Isso se deve provavelmente ao fato de que a resistividade da ludwigita torna-se cada vez maior com a diminuição da temperatura.

De qualquer forma, pode-se afirmar que os objetivos da caracterização IxV não foram totalmente atingidos, visto que limitações experimentais nos impediram, até então, de avaliar de maneira mais precisa o valor de condutividade do material quando esse se encontra em seu estado mais condutor.

A partir da caracterização VxI dos monocristais de ludwigita de ferro conclui-se que:

- As curvas VxI visivelmente apresentam uma pequena região linear, em torno do zero, seguida por um comportamento não linear a partir de uma certa corrente I_T , evidenciado a existência de um comportamento CDW, como previsto pelas medidas de espectroscopia Mössbauer. Tal comportamento é observado tanto no eixo c quanto no perpendicular, desde 320 K até 120 K no caso do eixo c e 140 K no caso do eixo perpendicular.
- O valor do campo E_T , relacionado à corrente I_T a partir da qual a curva VxI passa a ser não linear, aumenta com a diminuição da temperatura.

- Medidas $V \times I$ no eixo c são relativamente diferentes às mesmas medidas no eixo perpendicular, o que se deve, provavelmente, à diferença de resistividade entre tais eixos.
- Curvas $V \times I$ obtidas em amostras diferentes sob as mesmas condições experimentais também podem apresentar resultados relativamente diferentes. Isso é atribuído ao fato de que amostras diferentes podem apresentar mecanismos de confinamento levemente diferentes, o que inevitavelmente resulta em curvas $V \times I$ relativamente diferentes.
- A partir de certo valor de corrente limite as curvas $V \times I$ passam a apresentar uma região de resistência diferencial negativa. Tal comportamento foi observado em várias temperaturas, desde 320 K até 220 K. Não foram realizadas medidas para observar a existência ou não de NDR a temperaturas inferiores a 220 K.
- Medidas efetuadas utilizando-se pulsos de corrente com diferentes larguras indicam que o aquecimento do material pode ser um dos responsáveis pela região NDR, porém não exclui a possibilidade de existirem outros, como por exemplo, a liberação da CDW. Infelizmente essa medida não nos permite avaliar o quanto o aquecimento contribui para o surgimento da região NDR.
- Assim como no caso do SmB_6 , graças à região de resistência diferencial negativa foi possível obter um estado oscilatório autossustentável empregando-se um circuito elétrico bem simples, com a grande vantagem de se conseguir observar esse comportamento em temperatura ambiente.

Infelizmente a partir das medidas elétricas não foi possível determinar a origem da CDW. Análises comparativas entre as temperaturas características obtidas a partir de medidas magnéticas, espectroscopia Mössbauer, difração de raios x e as medidas elétricas indicam que sua origem pode ter uma componente magnética, porém nossos resultados não nos permitem ir além das suposições. Espera-se que estudos futuros possam elucidar essa questão.

Vale ressaltar que essa ludwigita pode estar inaugurando uma nova classe de materiais, pois, além de apresentar características interessantíssimas do ponto de vista magnético, apresenta comportamentos surpreendentes do ponto de vista do transporte de carga. Encontrar um material que apresente uma transição metal-isolante em uma temperatura

tão alta, resultando em um ordenamento de carga do tipo CDW, além de apresentar resistência diferencial negativa em altas temperaturas, é algo espetacular e um fato completamente inédito dentro da Física de Materiais. Isso evidencia o enorme potencial científico (e quiçá tecnológico) da ludwigita homometálica de ferro, abrindo um leque enorme de possibilidades, principalmente pelo fato de tais fenômenos serem facilmente observados em temperatura ambiente.

Como esse trabalho concentrou-se unicamente no estudo de transporte de carga elétrica DC, ainda falta toda a caracterização AC do material. Mesmo dentro do estudo DC, ainda restam realizar estudos mais detalhados do comportamento $I \times V$ a fim de se analisar, entre outras coisas, a condutividade do material quando a tensão aplicada sobre o mesmo ultrapassa V_L e os mecanismos responsáveis pelo efeito de NDR. Além disso, pouquíssimo se sabe a respeito dos mecanismos de confinamento das ondas de densidade de carga. Sendo assim, apesar desse trabalho de mestrado apresentar uma importante contribuição para o entendimento do comportamento da ludwigita homometálica de ferro, ainda há muito que se estudar acerca tanto desse composto, quanto do fenômeno de transporte coletivo de carga em si.

REFERÊNCIAS

- [1] GUIMARÃES, R. B. *et al*; **Cation-mediated interaction and weak ferromagnetism in Fe₃O₂BO₃**. *Physical Review B*, v. 60, p. 6617, 1999.
- [2] MIR, M. *et al*; **Structural transition and pair formation in Fe₃O₂BO₃**. *Physical Review Letters*, v. 87, n.14, p. 147201, 2001.
- [3] SILVA, D. C.; **Ludwigita homometálica de cobalto: síntese, magnetismo e estrutura cristalina**. 2007. 83 f. Dissertação - Instituto de Física, Universidade Federal Fluminense, Niterói, Rio de Janeiro, 2007.
- [4] LARREA J. J. *et al.*; **Influence of Electron Delocalization on the Magnetic Properties of Iron Ludwigite Fe₃O₂BO₃**. *Hiperfine Interactions*, v. 161, p. 237, 2005.
- [5] BORDET, P.; SUARD, E.; **Magnetic structure and charge ordering in Fe₃BO₅: A single –crystal x-ray and neutron powder diffraction study**. *Physical Review B*, v. 79, p. 144408, 2009.
- [6] GRÜNER G. **The dynamics of charge – density waves**. *Reviews of Modern Physics*, v. 60, n. 4, 1988.
- [7] LATGÉ, A.; CONTINENTINO, M. A.; **Transverse charge density waves in ladder systems**. *Physical Review B*, v. 66, p. 094113, 2002.
- [8] FRÖHLICH, H.; **On the Theory of Superconductivity: The One-Dimensional Case**. *Proceedings of the Royal Society A*, v. 223, pg. 296, Londres, 1954.
- [9] MISKO, V. R. *et al.*; **Negative differential resistivity in superconductors with periodic arrays of pinning sites**. *Physical Review B*, v. 75, p. 024509 2007.
- [10] KEITHLEY INSTRUMENTS, INC.; **Model 617 Programmable Electrometer Instruction Manual**. *Test Instrumentation Group*, Cleveland, Ohio, U.S.A., *Document Number: 617-901-01*, Rev. C, 1984.
- [11] Hall, R. P.; Sherwin, M.; Zettl, A.; **Negative Differential Resistance and Instability in NbSe₃**. *Physical Review Letters*, v. 52, p. 25, 1984.
- [12] MORI, T.; OSAWA, T.; **Nonlinear dynamics of conduction electrons in organic conductors**. *Physical Review B*, v. 79, p. 115108, 2009.
- [13] KIM, D. J.; GRANT, T.; FISK, Z.; **Limit Cycle and Anomalous Capacitance in the Kondo Insulator SmB₆**. *Physical Review Letters*, v. 109, p. 096601, 2012.
- [14] SZE, S. M.; KWOK, K. N.; **Physics of semiconductor devices**. Publicado por John Wiley & Sons Inc., Hoboken, New Jersey, 3ª edição, 2007.

[15] INTERNATIONAL SOCIETY FOR OPTICS AND PHOTONICS; **THz Sources: Field Guide to Terahertz Sources, Detectors, and Optics - Gunn Diodes**. Disponível em: <http://spie.org/samples/FG28.pdf>. Acesso em 20 nov. 2013.