



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO EM FÍSICA APLICADA

Investigação das Propriedades Físicas de Metais Moleculares, da Terra
Preta de Índio e o Parâmetro de Grüneisen Fonônico

ISYS FERNANDES MELLO

INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS

RIO CLARO

Isys Fernandes Mello

Investigação das Propriedades Físicas de Metais Moleculares, da Terra Preta de Índio e o Parâmetro de Grüneisen Fonônico

Orientador: Prof. Dr. Valdeci Pereira Mariano de Souza

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

Rio Claro
2019

M527i Mello, Isys Fernandes
Investigação das Propriedades Físicas de Metais Moleculares, da Terra Preta de Índio e o Parâmetro de Grüneisen Fonônico / Isys Fernandes Mello. -- Rio Claro, 2019
69 p. : il., tabs., fotos

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro
Orientador: Valdeci Pereira Mariano de Souza

1. Metais moleculares. 2. Efeitos de correlação eletrônica. 3. Constante dielétrica. 4. Frequência de plasma. 5. Ressonância paramagnética eletrônica. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Isys Fernandes Mello

Investigação das Propriedades Físicas de Metais Moleculares, da Terra Preta de Índio e o Parâmetro de Grüneisen Fonônico

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

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Mariano de Souza (orientador)
IGCE/UNESP - Rio Claro, SP

Prof. Dr. Ricardo Egydio de Carvalho
IGCE/UNESP - Rio Claro, SP

Prof. Dr. Marcio Daldin Teodoro
UFSCar - São Carlos, SP

APROVADA

Rio Claro, SP, 01 de Julho de 2019.

À minha mãe, Izabel Fernandes, por abdicar
de sua vida para trabalhar o máximo possível
para que eu estivesse aqui hoje.

Agradecimentos

Primeiramente agradeço imensamente ao meu orientador Prof. Dr. Mariano de Souza por acreditar e abrir as portas do grupo para mim. Eu sempre digo que não há orientador como ele nesse mundo. É inspirador ver o amor e a dedicação dele com a Ciência e eu só tenho a agradecer por todo o aprendizado e confiança proporcionados a mim nesses dois anos de Mestrado. Foram muitas discussões acerca dos diversos aspectos da pesquisa, da Física e da vida acadêmica. Ter esse apoio incondicional no mestrado me proporcionou um crescimento exponencial tanto como física quanto como ser humano. É uma honra para mim ser orientada pelo prof. Mariano.

Agradeço à minha amada mãe Izabel por nunca desistir de mim e acreditar no meu potencial desde que eu era bem pequena. Ela é a razão de eu estar aqui hoje, então, devo a ela este trabalho. A Ciência ainda é complexa para a maioria de nós, mas mamãe fala com orgulho a todos sobre sua filha cientista. À minha amada avó Dayr que mesmo dizendo não entender nada do que eu faço não deixou de me incluir em suas orações um dia sequer. Me enche de alegria ver ela presenciando a realização do meu sonho. Ao meu pai que, em vida, não pode ser tão presente o quanto quis, mas tenho certeza que sonhou esse futuro lindo pra mim. O ceticismo não me permite acreditar que ele esteja aqui assistindo tudo que acontece, mas meu coração diz que ele se enche de orgulho a cada passo que dou. Agradeço também a “tia Valéria” pelos anos de alfabetização e ensino fundamental e principalmente por toda a paciência e atenção em sala de aula com uma aluna “diferente” das demais crianças.

Individualmente agradecerei a alguns professores da graduação, obviamente cada um, à sua maneira, colaborou para que eu estivesse aqui hoje. Primeiramente ao querido Prof. Dr. Marciano Carneiro (INFES-UFF) por me ajudar a encontrar o caminho quando eu achava que a Física não era pra mim. Recordo-me vagamente dele falar que eu tinha potencial. Houveram momentos em que eu não acreditei muito nisso, mas o pouco que pude ouvir de Marciano me levou à Física do Estado Sólido. O conhecimento vence barreiras e hoje eu venço as minhas. Muitos daqueles que eram vistos como “excelentes alunos” no início do curso ficaram nessas barreiras e eu, desacreditada por alguns, cheguei até aqui. Obrigada por todo apoio, Marciano, você nos inspira em muitos aspectos. Ao Prof. Dr. Luciano Medeiros (INFES-UFF) pela orientação na primeira monitoria da minha vida, pelos anos de PIBID que fizeram de mim mais humana e por despertar em mim meu lado professora. Ao coordenador do curso de licenciatura em Física do IFES - Cariacica, prof. José Bohland pelos esforços incansáveis para que eu conseguisse me graduar a tempo de não perder a inscrição no mestrado. Aqui cabe incluir também a secretária Euzanete que contribuiu na resolução das questões burocráticas. Ao Prof. Dr. Cleiton Kenup pelo tempo de iniciação científica que me fizeram ver a beleza da supercondutividade. E por último mas não menos importante ao amado Prof. Dr. Fernando Leal que, mesmo distante, continua sendo minha inspiração, meu professor mais genial. Fernando, muito obrigada por nunca deixar de acreditar e investir em mim. Com você eu aprendi e cresci absurdamente. Sinto falta das discussões sobre Física e as

aulas incríveis tanto sobre TQC, quanto nas disciplinas obrigatórias (Física Moderna I e II, Física Matemática I e II, Teoria Eletromagnética I e II). Essas palavras são pequenas demais perto de toda gratidão e carinho que tenho por você, Fernando.

Ao meu companheiro de vida e namorado Danilo Prado por estar ao meu lado nos dias bons e ruins sendo meu suporte e me dando forças para seguir. O amor veio por acaso no meio do caminho do mestrado e tornou tudo tão positivo e mais leve. Obrigada por toda a paciência, atenção, compreensão e cuidado que você sempre tem comigo. Agradeço também à família de Danilo pelo acolhimento, principalmente a minha sogra Edna e seu marido Vlamir pelo enorme carinho, ter uma família me amparando aqui é extremamente confortante.

Aos meus amigos de graduação Josianne, Wesley Lourenço, Nathanael Nardoto (principalmente), Charles Aguiar e Bernardo Moreira pela amizade e companheirismo que nem a distância separou. A vida nos deu destinos distintos e sinto falta de vocês todos os dias, mas eu sei que em breve nos encontraremos e voltaremos a compartilhar nossas experiências de vida e acadêmicas.

Às minhas meninas físicas Jakeline Rabelo (UFPel), Julie Souza (UFMG), Bárbara Camile (UnB), Júlia Marcolan (UFF) e Carlla Oliveira (UFPR) por compartilhar suas histórias, pesquisas científicas, sonhos e lutas diárias comigo e serem, por muitas vezes um porto seguro. Ser mulher e fazer ciência ainda é difícil, mas estamos aqui para mudar isso. Mulheres, cientistas e guerreiras.

Ao meu querido amigo e companheiro de grupo Lucas Squillante. O destino não coloca as pessoas em nosso caminho por acaso e eu já sabia disso quando conheci o Lucas. Obrigada por estar ao meu lado todo o tempo e pelo apoio incondicional.

Não posso deixar de mencionar aqui também meus colegas de grupo Paulo Menegasso e Cesar Sônego por todo apoio com os aspectos experimentais e pela enorme disponibilidade para esclarecer dúvidas.

À todas as mulheres na história que lutaram para que pudéssemos estudar, ter autonomia, ser o que quisermos. Lugar de mulher é na ciência SIM!

À todos que contribuíram de maneira direta ou indireta na minha formação. Infelizmente não tenho como citar todos aqui, mas a gratidão existe.

Agradeço por fim à Unesp e à CAPES pela bolsa de estudos. O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

*“But she said: ‘Where’d you wanna go?
How much you wanna risk?’
[...] I want something just like this.”
Coldplay*

Resumo

Neste trabalho de Mestrado foram explorados aspectos fundamentais da Física do Estado Sólido através de três frentes de pesquisa. A primeira e principal frente de pesquisa é referente ao estudo da chamada fase ferroelétrica de Mott-Hubbard nos condutores moleculares orgânicos quase-unidimensionais da família $(\text{TMTTF})_2X$, onde TMTTF é a molécula tetrametiltetratíafulvaleno e X é um contra-ânion monovalente. Tal investigação foi realizada através de experimentos de constante dielétrica e o denominado *Positive Up Negative Down* (PUND) a qual permite obter informações acerca da polarização elétrica intrínseca de um sistema ferroelétrico. Os resultados mostram a anisotropia para a constante dielétrica e a presença de polarização intrínseca abaixo de T_{co} . Uma segunda frente é relacionada às oscilações de cargas em sólidos onde foi investigado o quão suscetíveis tais oscilações são às variações de volume. Esta análise foi realizada através do cálculo do parâmetro de Grüneisen fonônico para a frequência de plasma. Os cálculos realizados mostram que as oscilações de carga são fortemente influenciadas por variações de volume e, conseqüentemente de pressão. A última frente de estudo é relacionada ao solo da Amazônia conhecido como Terra Preta de Índio para o qual foram realizadas medidas de ressonância paramagnética eletrônica. Esta permitiu obter informações acerca de propriedades conectadas ao spin eletrônico do sistema. As medidas mostram um possível ordenamento ferromagnético na TPI, o qual pode ser devido à presença de ferro no sistema.

Palavras-chave: Metais moleculares, Efeitos de correlação eletrônica, Constante dielétrica, Frequência de plasma, Ressonância paramagnética eletrônica.

Abstract

In this Master thesis, fundamental aspects of Solid State Physics were explored through three research topics. The first and main research topic is the investigation of the so-called Mott-Hubbard ferroelectric phase in quasi-one-dimensional organic molecular conductors of the $(\text{TMTTF})_2X$ family, where TMTTF is the tetramethyltetrafulvalene molecule and X is a monovalent counter-anion. This investigation was carried out through dielectric constant and the so-called Positive Up Negative Down (PUND) experiments, which enable to obtain physical information about the intrinsic electric polarization of a ferroelectric system. Our results revealed the anisotropy of the dielectric constant and the presence of intrinsic electric polarization below T_{co} . The second topic is related to the charge oscillations in solids, the so-called plasma frequency, where it was investigated how susceptible such frequency is to volume variations. This analysis was performed by calculating the phononic Grüneisen parameter for the plasma frequency. The calculations revealed that the charge oscillations are strongly influenced by changes in volume and, consequently, of pressure. The last research topic is related to the Amazonian soil known as *Terra Preta de Índio*, for which electron spin resonance measurements were performed. This allowed to obtain information about properties connected to the electronic spin of the system. The measurements revealed a possible ferromagnetic ordering in TPI, which may be due to the presence of iron in the system.

Keywords: Molecular metals, Electronic correlation effects, Dielectric constant, Plasma frequency, Electron spin resonance.

Sumário

1	Introdução	10
2	Aspectos Teóricos	14
2.1	Ferroeletricidade	14
2.1.1	Dipolos elétricos e o campo elétrico molecular $\vec{E}_m$	14
2.1.2	A equação de Clausius-Mossotti	16
2.1.3	Ferroeletricidade - Conceitos básicos	17
2.1.3.1	Dipolos elétricos intrínsecos: polarizabilidade orientacional	19
2.1.3.2	Classes de ferroelétricos	21
2.1.3.3	Ordem-desordem	22
2.1.3.4	Deslocamento	22
2.1.3.5	Domínios ferroelétricos	22
2.2	A correlação eletrônica e o modelo de Hubbard	23
3	Condutores Moleculares Orgânicos da Família (TMTTF)₂X	26
3.1	Os condutores moleculares	27
3.2	A transição metal-isolante de Mott (MI) e o ordenamento de carga (CO)	27
4	O Parâmetro de Grüneisen Fonônico e as Oscilações de Carga em Sólidos	32
4.1	A frequência de plasma	32
4.2	O parâmetro de Grüneisen fonônico para a frequência de plasma	36
4.2.1	Elétrons “frios”	39
4.2.2	Elétrons “quentes”	40
5	Aspectos Experimentais	42
5.1	Física de baixas temperaturas	42
5.2	Medidas de polarização elétrica	43
5.3	<i>Positive Up Negative Down (PUND)</i>	46
5.4	Constante dielétrica	47
5.5	Ressonância paramagnética eletrônica	48
6	Resultados Experimentais	50
6.1	Resistividade elétrica	50
6.2	Constante dielétrica	51
6.3	<i>Positive up negative down (PUND)</i>	52
7	A Terra Preta de Índio	55
7.1	Origem e composição da TPI	55
7.2	Resultados experimentais	57
8	Conclusões e perspectivas	61

Apêndice A Teoria fenomenológica para a transição de fase ferroelétrica	62
---	----

Capítulo 1

Introdução

É sabido na literatura que elétrons não interagentes podem ser descritos teoricamente através do modelo de gás de elétrons [1]. Entretanto, quando o regime passa a ser interagente o modelo de gás de elétrons deixa de ser válido e técnicas de muitos corpos sofisticadas precisam ser empregadas para a descrição apropriada do comportamento dos sistema. Um exemplo é o modelo de Hubbard o qual está relacionado à energia de um sistema considerando além da energia cinética de elétrons, a interação entre eles [2].

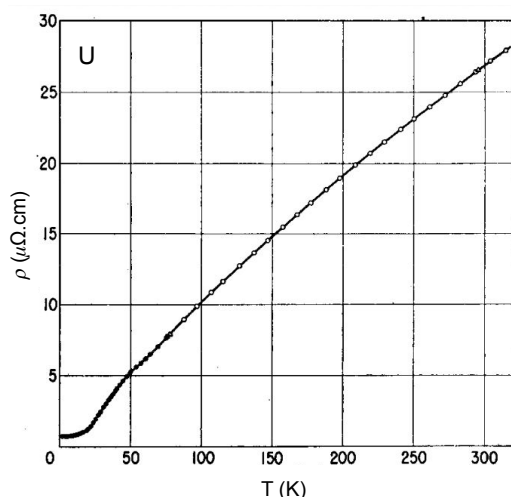


Figura 1.1: Resistividade elétrica *versus* temperatura para o urânio mostrando o comportamento característico de um metal ($d\rho/dT > 0$) [3].

onde dois elétrons interagem por intermédio de um fônon formando um “Par de Cooper” [4]. Podemos citar aqui outras fases como a fase isolante de Mott e a denominada fase de carga-ordenada (CO) [5, 6].

Entre os sistemas explorados atualmente um grande interesse científico é direcionado aos condutores moleculares orgânicos da família $(\text{TMTTF})_2X$, onde TMTTF é tetrametiltetratiafulvaleno e X é um contra-ânion que pode ser $X = \text{AsF}_6$, SbF_6 ou PF_6 [6].

Ocorre que ao se aplicar pressão nestes sistemas, que pode ser química para o caso de se variar o ânion, ou hidrostática, consegue-se alcançar diversas outras fases trazendo à tona um rico diagrama de fases [7]. Assim, estes sistemas possibilitam um estudo de

Do ponto de vista experimental se tomarmos uma amostra do elemento urânio, a resistividade mostrará um comportamento clássico de metais, ou seja, uma curva com a derivada da resistividade em função da temperatura positiva conforme mostra a Figura 1.1.

No entanto, para alguns sistemas tanto a derivada positiva (metais), quanto a derivada negativa (isolantes) são observadas, mostrando que nestes ao se variar a temperatura há uma transição de fase de metal para isolante.

Dentro deste contexto, a Física dos chamados sistemas eletrônicos fortemente correlacionados tem sido tópico de alto interesse da comunidade científica. A forte interação entre elétrons dá origem a fenômenos como a supercondutividade (SC),

diversas fases de interesse no campo dos efeitos de correlação eletrônica.

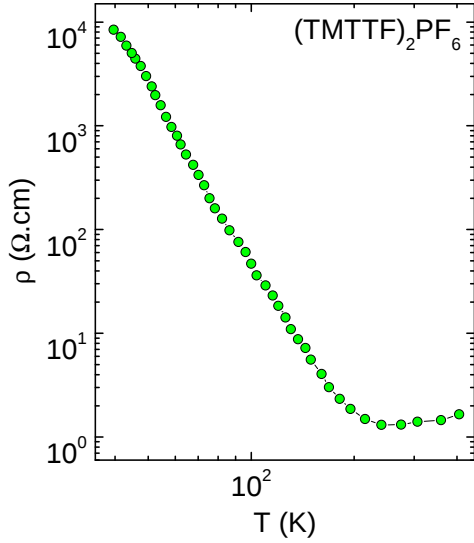


Figura 1.2: Resistividade ρ em função da temperatura T para o sistema $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$. É possível observar que ocorre uma mudança de derivada em $T \sim 240\text{K}$ caracterizando uma transição de metal $d\rho/dT > 0$ para isolante $d\rho/dT < 0$ [8].

Na transição para CO ocorre um rearranjo das cargas [6]. Na temperatura de transição T_{co} , junto com o ordenamento de carga, tem-se uma quebra de simetria fazendo com que haja uma desproporção de cargas entre os sítios, ou seja, se tem moléculas com maior concentração de cargas que as outras, de maneira alternada. Isso leva à formação de dipolos elétricos entre elas, portanto uma polarização finita no eixo cristalográfico referente ao empilhamento das mesmas (eixo a) originando uma fase ferroelétrica.

Buscando compreender melhor aspectos fundamentais desta fase, medidas de constante dielétrica, essenciais em sistemas ferroelétricos, já foram realizadas [9, 10] revelando assinatura em T_{co} para os diversos sais e também o caráter anisotrópico dos sistemas, ou seja, as contribuições referentes aos eixos cristalográficos a e c^* (componente do eixo c) possuem ordens de grandeza distintas [11].

Neste trabalho de Mestrado a principal frente de estudo se concentra na investigação de aspectos fundamentais da chamada fase ferroelétrica de Mott-Hubbard [11].

Ainda, foi dedicado parte deste trabalho a um estudo teórico da frequência de plasma através do parâmetro de Grüneisen fonônico.

Em um sólido ao se considerar uma condutividade variante com o tempo, ou seja, com um campo elétrico oscilante, chega-se à chamada função dielétrica dependente da frequência ω . Surge então a frequência de plasma ω_p que está relacionada às oscilações de carga no sólido.

O parâmetro de Grüneisen é uma relação entre a expansão térmica e o calor específico de um material. Nele, pode-se considerar três contribuições: fonônica, magnética e eletrônica [12], ou seja:

$$\Gamma = \frac{V \sum_i c_i \Gamma_i}{\kappa_T \sum_i \Gamma_i}, \quad (1.1)$$

onde i se refere ao tipo de contribuição, c é o calor específico e κ_T é a compressibilidade

Merece destaque aqui a fase isolante de Mott. Quando a energia de interação coulombiana entre os elétrons se torna comparável ou superior à energia cinética dos mesmos, estes se localizam, ou seja, exibem um comportamento de isolante com *gap* de energia entre as chamadas bandas de Hubbard, uma vez que o fenômeno decorre de interação eletrônica. Sabe-se que medidas de resistividade *versus* temperatura ($\rho \times T$) se mostram distintas para isolantes e condutores [1]. Conforme mencionado aqui, ao se medir um material que apresente transição MI é esperado, portanto, que abaixo da temperatura de transição ocorra uma mudança de derivada nas curvas de resistividade. Tais medidas já foram realizadas nos metais moleculares da família $(\text{TMTTF})_2X$ e demonstram esse caráter 1.2 [8].

Outra fase de interesse a ser explorada neste trabalho é a fase de carga ordenada.

isotérmica.

Levando em consideração o modelo de Debye, tem-se uma frequência ω que é dependente do vetor de onda $\vec{k}$. A frequência tem um valor de corte ω_D , ou seja, um valor máximo de frequência em um sólido e, conseqüentemente, uma temperatura θ_D associada a essa frequência. O parâmetro de Grüneisen referente às vibrações da rede deve portanto, estar ligado à essa temperatura. Assim, para um sólido, dentro da abordagem de Debye tem-se [12, 13]:

$$\Gamma_{ph} = -\frac{\partial \ln \theta_D}{\partial \ln V}, \quad (1.2)$$

que pode ser escrito para cada modo de vibração como:

$$\Gamma_i = -\frac{\partial \ln \omega_i}{\partial \ln V}. \quad (1.3)$$

Assim, o parâmetro de Grüneisen fonônico Γ_{ph} se mostra uma ferramenta adequada para analisar a influência das variações da frequência de interesse em função do volume do sólido.

Buscando compreender melhor a dependência da frequência de plasma com temperatura e volume levando em consideração o modelo de gás de elétrons [1], neste trabalho de Mestrado foi realizado o cálculo de Γ para dois casos:

1. Baixas temperaturas, onde a frequência total do sólido é imperada pela frequência de plasma;
2. Altas temperaturas, que também pode ser visto como um caso geral, onde além das oscilações de carga são consideradas as oscilações térmicas.

Por fim, um outro sistema de interesse neste Mestrado foi a Terra Preta de Índio (TPI) que são na verdade “manchas” presentes no solo da Amazônia de interesse da comunidade científica devido à sua alta fertilidade. Em sua composição encontram-se diversos elementos tais como C, P, Mn, Fe, O, entre outros [14].

Sua origem é ligada aos povos pré-colombianos, possuindo cerca de 7.000 anos. Tem sido proposto que sua origem esteja ligada às atividades humanas no local, pois, também são encontrado artefatos indígenas como cerâmicas, ver por exemplo [14, 15].

Diversos estudos foram realizados buscando entender a sua composição e formação, entre eles podemos citar: espectroscopia Raman, *Scanning Transmission Electron Microscopy* (STEM), *Energy Dispersive X-Ray* (EDX) [14], *Electron Energy Loss Spectroscopy* (EELS) [16], *Nuclear Magnetic Resonance* (NMR) [17]. Tais experimentos mostram que a estrutura da TPI é formada por uma partícula de carbono, ao redor da qual outros elementos se aglomeram, conforme mostram os resultados de EDX [14].

Entretanto, um estudo mais profundo do magnetismo ainda é, de certa forma escasso na literatura, estando por vezes atrelado apenas à medidas de susceptibilidade magnética com o objetivo de estimar compostos ali presentes [18]. Assim, um estudo através de ressonância paramagnética eletrônica (ESR) [19] foi realizado buscando investigar aspectos físicos deste solo.

Esta dissertação de Mestrado está organizada da seguinte forma:

- Capítulos 2 e 3: Uma discussão teórica baseada na literatura para a ferroeletricidade e os condutores moleculares orgânicos visando proporcionar um embasamento teórico para a compreensão dos aspectos físicos relacionados à fase ferroelétrica de Mott-Hubbard, bem como fenômenos decorrentes de correlação eletrônica. Serão apresentados também resultados da literatura para tais sistemas;

- Capítulo 4: Seção dedicada à frente teórica explorada neste trabalho de Mestrado. Aqui será discutida a frequência de plasma, mostrando sua origem e finalizando com a análise realizada para ω_p através do parâmetro de Grüneisen fonônico;
 - Capítulo 5 e 6: Apresentação e discussão dos aspectos experimentais relevantes para a realização das medidas nos sistemas orgânicos. No capítulo 5 também fazem-se presentes aspectos fundamentais do experimento de ressonância paramagnética eletrônica, utilizado para a investigação da TPI. No capítulo 6 serão mostrados e discutidos os resultados obtidos das medidas nos metais moleculares para este trabalho;
 - Capítulo 7: Aspectos relacionados à Terra Preta de Índio (TPI) serão apresentados, incluindo uma revisão da literatura. Por fim, serão apresentados e discutidos os resultados referentes a esta frente de pesquisa;
 - Capítulo 8: Conclusões dos tópicos estudados neste trabalho e perspectivas são apresentadas.
-

Capítulo 2

Aspectos Teóricos

2.1 Ferroeletricidade

Nesta seção segue uma discussão baseada em textos clássicos de Eletromagnetismo [20,21] e Física do Estado Sólido [1] principalmente sobre dielétricos, polarização elétrica e ferroeletricidade. Este é um embasamento teórico fundamental para a construção deste trabalho de Mestrado.

2.1.1 Dipolos elétricos e o campo elétrico molecular $\vec{E}_m$

Um dipolo elétrico é constituído de uma extremidade positivamente carregada e outra negativamente carregada. Um modelo mais simples é explorado principalmente nos cursos básicos de graduação contendo uma carga positiva e uma carga negativamente carregada, como mostra a Figura 2.1. Um caso mais de acordo com a realidade seria, por exemplo, representado por moléculas, uma carregada negativamente e outra com excesso de carga positiva e, portanto, carregada positivamente.

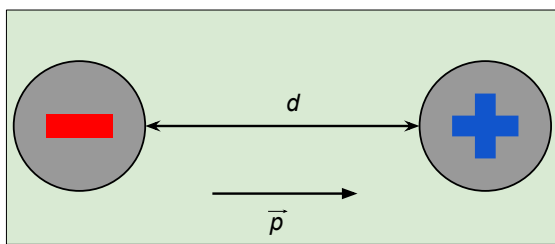


Figura 2.1: Representação simples esquemática de um dipolo elétrico formado por uma carga positiva e outra negativa. Tem-se então um momento de dipolo elétrico $\vec{p}$, representado aqui pelo vetor [22].

elétricos e do campo elétrico aplicado. Esta análise é dita macroscópica por considerar uma quantidade N de dipolos elétricos distribuídos em um volume total V , conforme exemplo dado na Figura 2.2. É fundamental, então, uma análise microscópica que nos permita acessar informações acerca do campo elétrico referente à um único dipolo elétrico. Este campo elétrico é denominado Campo Elétrico Molecular $\vec{E}_m$ e é descrito pela soma do campo elétrico aplicado $\vec{E}$, do campo elétrico referente aos dipolos elétricos relativamente distantes do ponto de referência $\vec{E}_P$ e do campo elétrico referente aos dipolos elétricos

Ao se aplicar campo elétrico em um meio dielétrico podem-se ter dois casos: *i)* O material possui dipolos elétricos intrínsecos que se orientarão na direção do campo elétrico, minimizando a energia total; *ii)* O material não possui dipolos elétricos intrinsecamente, no entanto, forma dipolos elétricos induzidos a partir da aplicação deste campo elétrico. O campo elétrico no meio dielétrico será uma soma do campo elétrico referente aos dipolos

mais próximos do ponto de referência $\vec{E}_{prox}$ [20]. Portanto,

$$\vec{E}_m = \vec{E} + \vec{E}_P + \vec{E}_{prox}. \quad (2.1)$$

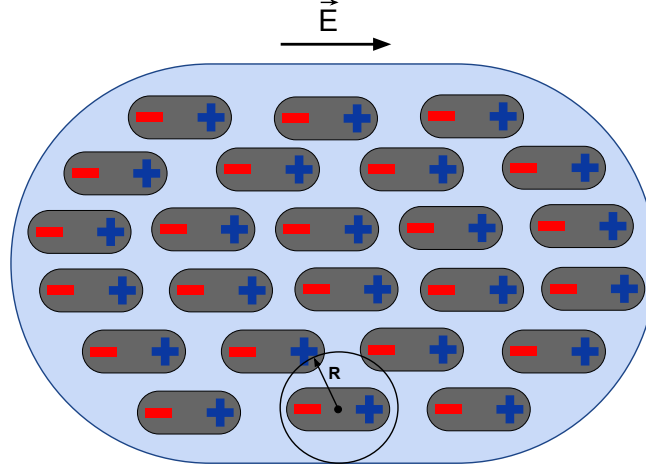


Figura 2.2: Meio dielétrico composto por diversos dipolos elétricos (elipses menores) orientados na direção de um campo elétrico $\vec{E}$ aplicado. O círculo com raio R é a região considerada para o cálculo de $\vec{E}_m$ cf. Equação 2.1 [20].

Ainda, para simplificar os cálculos, pode-se considerar os dipolos elétricos distantes como uma densidade superficial de carga de polarização σ_P . Assim, $\vec{E}_P$ será descrito como [20]:

$$\vec{E}_P = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \oint \sigma_P \frac{\vec{r} - \vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} dA, \quad (2.2)$$

onde, $\vec{r} = 0$, ou seja, toma-se a origem no centro do círculo, $|\vec{r}'| = |-\vec{r}'| = R$, o elemento de área para raio fixo é $dA = R^2 \sin\theta d\theta d\varphi$ e ϵ_0 é a permissividade do vácuo. Ainda,

$$\begin{aligned} \sigma_P &= \vec{P} \cdot \hat{n} \\ \sigma_P &= -P \cos\theta, \end{aligned} \quad (2.3)$$

onde, $\vec{P}$ é a polarização elétrica do sistema. Tendo que $\vec{P}$ se alinhará com o campo elétrico aplicado e resolvendo a integral, tem-se:

$$\vec{E}_P = \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}. \quad (2.4)$$

Substituindo a Equação (2.4) na Equação 2.1, tem-se:

$$\vec{E}_m = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0} + \vec{E}_{prox}. \quad (2.5)$$

Considerando um material isotrópico, sem impurezas e defeitos, temos que $\vec{E}_{prox} = 0$, ou seja, não haverão dipolos elétricos próximos interagindo com o dipolo elétrico de referência. Portanto o campo elétrico molecular $\vec{E}_m$ será:

$$\vec{E}_m = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}. \quad (2.6)$$

Na subseção seguinte a Equação de Clausius-Mossotti é discutida.

2.1.2 A equação de Clausius-Mossotti

Macroscopicamente sabe-se que a polarização elétrica é diretamente proporcional ao campo elétrico aplicado [20], de maneira que

$$\vec{P} = \chi \vec{E}, \quad (2.7)$$

onde,

$$\chi = \varepsilon - \varepsilon_0, \quad (2.8)$$

ou seja, χ é a diferença entre a permissividade do material e a permissividade do vácuo.

Lembrando que a constante dielétrica relativa ϵ é escrita como:

$$\epsilon = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}. \quad (2.9)$$

No entanto, a polarização elétrica é definida também levando-se em conta os momentos de dipolo elétrico através da relação:

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{p}_i, \quad (2.10)$$

onde, $\vec{p}_i$ é o momento de dipolo elétrico e V é o volume do sistema.

Ainda, tendo N dipolos elétricos por unidade de volume V , tem-se:

$$\vec{P} = \frac{1}{V} n \vec{p} = N \vec{p}, \quad (2.11)$$

onde o momento de dipolo elétrico está relacionado através das cargas e da distância entre as mesmas pela relação bem conhecida [21]:

$$\vec{p} = q \vec{l}. \quad (2.12)$$

Microscopicamente, também pode-se expressar o momento de dipolo elétrico proporcionalmente ao campo elétrico molecular, ou seja:

$$\vec{p} = \eta_m \vec{E}_m, \quad (2.13)$$

onde η_m é uma grandeza denominada polarizabilidade molecular [20].

Tendo a Equação 2.5 onde $\vec{E}_{prox} = 0$, a mesma pode ser reescrita utilizando a Equação 2.13, então temos:

$$\vec{p} = \eta_m \left(\vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\varepsilon_0} \right). \quad (2.14)$$

Multiplicando ambos os lados da Equação acima por N , tem-se:

$$N \vec{p} = N \eta_m \left(\vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\varepsilon_0} \right). \quad (2.15)$$

Mas, $\vec{P} = N \vec{p}$, logo,

$$\begin{aligned} \vec{P} &= N \eta_m \vec{E} + N \eta_m \frac{\vec{P}}{3\varepsilon_0} \\ N \eta_m \vec{E} &= \vec{P} - N \eta_m \frac{\vec{P}}{3\varepsilon_0} \\ N \eta_m \vec{E} &= \vec{P} \left(1 - N \eta_m \frac{1}{3\varepsilon_0} \right) \\ N \eta_m \vec{E} &= \vec{P} \left(\frac{3\varepsilon_0 - N \eta_m}{3\varepsilon_0} \right) \end{aligned} \quad (2.16)$$

$$\vec{P} = \frac{3N\eta_m\vec{E}\varepsilon_0}{(3\varepsilon_0 - N\eta_m)}. \quad (2.17)$$

Substituindo as Equações 2.8 e 2.7 na Equação 2.17,

$$\begin{aligned} \varepsilon - \varepsilon_0 &= \frac{3N\eta_m\varepsilon_0}{(3\varepsilon_0 - N\eta_m)} \\ (3\varepsilon_0 - N\eta_m)(\varepsilon - \varepsilon_0) &= 3N\eta_m\varepsilon_0 \\ 3\varepsilon_0 \left(1 - \frac{N\eta_m}{3\varepsilon_0}\right) (\varepsilon - \varepsilon_0) &= 3N\eta_m\varepsilon_0 \\ 3\varepsilon_0(\varepsilon - \varepsilon_0) &= N\eta_m\varepsilon + 3N\eta_m\varepsilon_0 - N\eta_m\varepsilon_0 \\ 3\varepsilon_0(\varepsilon - \varepsilon_0) &= N\eta_m(\varepsilon - \varepsilon_0 + 3\varepsilon_0) \\ 3\varepsilon_0(\varepsilon - \varepsilon_0) &= N\eta_m(\varepsilon + 2\varepsilon_0) \end{aligned} \quad (2.18)$$

$$\eta_m = \frac{3\varepsilon_0(\varepsilon - \varepsilon_0)}{N(\varepsilon + 2\varepsilon_0)}. \quad (2.19)$$

Reescrevendo a Equação 2.19 em termos da constante dielétrica relativa ϵ :

$$\begin{aligned} \eta_m &= \frac{3\varepsilon_0(\epsilon\varepsilon_0 - \varepsilon_0)}{N(\epsilon\varepsilon_0 + 2\varepsilon_0)} \\ \eta_m &= \frac{3\varepsilon_0^2(\epsilon - 1)}{N\varepsilon_0(\epsilon + 2)} \end{aligned} \quad (2.20)$$

$$\eta_m = \frac{3\varepsilon_0(\epsilon - 1)}{N(\epsilon + 2)}. \quad (2.21)$$

A Equação 2.21 é a chamada equação de Clausius-Mossotti que nos permite obter informações sobre a polarizabilidade molecular à partir de uma grandeza macroscópica. Em outras palavras, a partir da constante dielétrica relativa de um material é possível se obter informações acerca de um dipolo elétrico daquele meio [1, 20].

2.1.3 Ferroeletricidade - Conceitos básicos

Na seção anterior, foi mostrada uma equação para o campo elétrico molecular:

$$\vec{E}_m = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\varepsilon_0}.$$

A principal característica de um sistema ferroelétrico é a presença de polarização elétrica $\vec{P}_0$ com valor finito mesmo na ausência de um campo elétrico aplicado, ou seja, há momento de dipolo elétrico finito de maneira intrínseca no material. Tal polarização intrínseca também é conhecida como polarização elétrica espontânea.

Assim, esses sistemas apresentarão campo elétrico molecular não nulo mesmo se $\vec{E} = 0$. Portanto:

$$\vec{E}_m = \frac{\vec{P}_0}{3\varepsilon_0}. \quad (2.22)$$

Lembrando que

$$\vec{p} = \eta_m\vec{E}_m,$$

e, ainda,

$$\vec{P} = N\vec{p},$$

logo,

$$\vec{P} = N\eta_m \vec{E}_m. \quad (2.23)$$

Pode-se concluir, então que

$$\vec{P}_0 = N\eta_m \frac{\vec{P}_0}{3\epsilon_0}. \quad (2.24)$$

Como $\vec{P}_0 \neq 0$, a única forma da equação acima ter validade é se:

$$\frac{N\eta_m}{3\epsilon_0} = 1. \quad (2.25)$$

Portanto,

$$\eta_m = \frac{3\epsilon_0}{N}. \quad (2.26)$$

Tem-se então uma condição para que um material seja ferroelétrico, a polarizabilidade é inversamente proporcional ao número de dipolos elétricos por volume.

Ainda, tendo a Equação 2.21, pode-se escrever isoladamente a constante dielétrica ϵ

$$\begin{aligned} \eta_m &= \frac{3\epsilon_0(\epsilon - 1)}{N(\epsilon + 2)} \\ N\eta_m &= 3\epsilon_0 \frac{(\epsilon - 1)}{(\epsilon + 2)} \\ \frac{N\eta_m}{3\epsilon_0} &= \frac{(\epsilon - 1)}{(\epsilon + 2)} \\ \frac{N\eta_m\epsilon}{3\epsilon_0} + \frac{2N\eta_m}{3\epsilon_0} &= \epsilon - 1 \\ \frac{N\eta_m\epsilon}{3\epsilon_0} + \frac{2N\eta_m}{3\epsilon_0} + 1 &= \epsilon \\ \frac{2N\eta_m}{3\epsilon_0} + 1 &= \epsilon - \frac{N\eta_m\epsilon}{3\epsilon_0} \\ \frac{2N\eta_m}{3\epsilon_0} + 1 &= \epsilon \left(1 - \frac{N\eta_m}{3\epsilon_0} \right) \\ \epsilon &= \frac{\left(1 + \frac{2N\eta_m}{3\epsilon_0} \right)}{\left(1 - \frac{N\eta_m}{3\epsilon_0} \right)}. \end{aligned} \quad (2.27)$$

Conforme discutido acima, para um material ferroelétrico na ausência de campo elétrico aplicado temos a condição exposta na Equação 2.26. Ao substituí-la na Equação 2.28, conclui-se que $\epsilon \rightarrow \infty$, para campo elétrico aplicado nulo $\vec{E} = 0$.

Outra característica de um material ferroelétrico é o comportamento peculiar da polarização elétrica ao se aplicar campo elétrico, conforme Figura 2.3.

A transição ferroelétrica segue a teoria de transições de fase de segunda ordem de Landau [1], tendo como parâmetro de ordem a polarização elétrica. O caráter ferroelétrico, então, é exibido apenas abaixo de uma temperatura crítica ou temperatura de Curie T_c , que será diferente para cada material. Cabe aqui uma analogia com o magnetismo, onde tem-se os ferromagnetos com a magnetização como parâmetro de ordem [1]. Resultados de polarização elétrica para um material real podem ser observados na Figura 2.4.

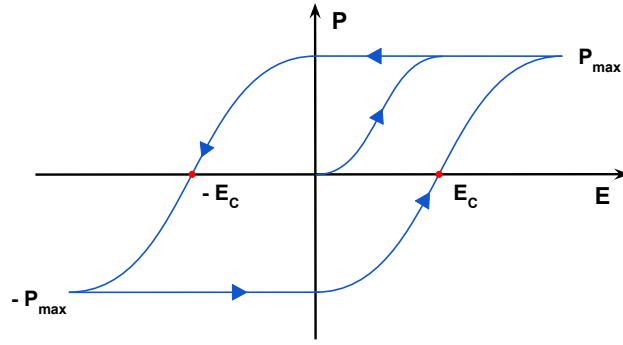


Figura 2.3: Curva esquemática de histerese para um material ferroelétrico. Ao se aumentar continuamente o campo elétrico aplicado E a polarização elétrica P aumenta até um valor máximo P_{max} . Ao se retirar o campo elétrico não se reduz a polarização elétrica. Um comportamento análogo é alcançado ao se inverter o campo elétrico, onde a polarização elétrica alcança também um valor de saturação $-P_{max}$ sendo igual em módulo ao anterior. Figura adaptada de [20].

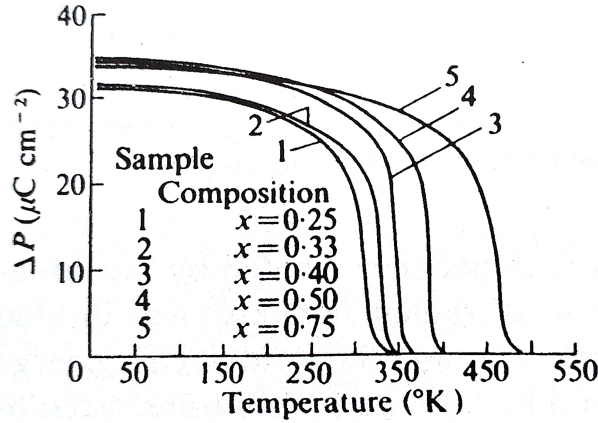


Figura 2.4: Curva experimental da variação da polarização elétrica *versus* temperatura T para o sistema $\text{Sr}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Nb}_2\text{O}_6$ variando a concentração de Sr e Ba. É observado um comportamento do tipo parâmetro de ordem, ou seja, tem-se polarização elétrica finita abaixo de T_c e polarização nula acima desta [23].

2.1.3.1 Dipolos elétricos intrínsecos: polarizabilidade orientacional

Pode-se analisar um caso específico para a polarizabilidade, onde o momento de dipolo elétrico vem exclusivamente de dipolos elétricos intrínsecos e não depende da aplicação de campo elétrico externo para tal, conforme mencionado anteriormente. Aqui, tem-se uma dependência com a temperatura e pode-se utilizar a distribuição de Maxwell-Boltzmann para se estimar o valor médio de dipolos elétricos com uma dada energia, ou seja, numa dada configuração orientacional considerando para tanto o campo elétrico molecular $\vec{E}_m$.

Genericamente, um dipolo elétrico com momento de dipolo elétrico $\vec{p}$ sujeito à um campo elétrico $\vec{E}$ tem um energia potencial U da forma:

$$U = -\vec{p} \cdot \vec{E}. \quad (2.29)$$

Fisicamente a Equação 2.29 nos mostra que o sistema terá energia mínima ao se alinhar os dipolos elétricos ao campo elétrico $\vec{E}$, portanto ao se aplicar um campo elétrico no sistema, o mesmo buscará esta configuração.

No entanto, conforme mencionado acima aqui considera-se apenas o campo elétrico

molecular, portanto:

$$U = -pE_m \cos \theta. \quad (2.30)$$

Ainda, pela distribuição de Maxwell-Boltzmann a probabilidade B de se encontrar um dipolo elétrico com uma dada energia U é dada pela relação:

$$B(U) = Ce^{-\beta U}, \quad (2.31)$$

tendo que C é uma constante de normalização e $\beta = \frac{1}{k_B T}$, onde k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura.

Pode-se então calcular o valor médio:

$$\langle p \cos \theta \rangle = \frac{\int (p \cos \theta) e^{\beta p E_m \cos \theta} \sin \theta d\theta d\varphi}{\int e^{\beta p E_m \cos \theta} \sin \theta d\theta d\varphi}, \quad (2.32)$$

em coordenadas esféricas devido à dependência angular resultante do produto escalar entre $\vec{p}$ e $\vec{E}$ da Equação 2.29, observando que como não há dependência das grandezas na integral com a parte radial r , a integral em r será igual tanto no numerador quanto no denominador, por isso a parte radial se encontra ausente na Equação 2.32.

Reconhecendo aqui a chamada função de Langevin [20],

$$x = \beta E_m p, \quad (2.33)$$

e resolvendo a integral, tem-se o resultado:

$$\langle p \cos \theta \rangle = p \left[\coth x - \frac{1}{x} \right]. \quad (2.34)$$

Tendo que o momento de dipolo elétrico é pequeno, podemos tomar o limite $x \ll 1$, de maneira que é possível analisar e simplificar o termo $\coth x$ ao se expandir os termos exponenciais. Assim, tem-se que

$$\coth x \approx \frac{1}{2x} (2 + x^2) \left(1 + \frac{x^2}{6} \right)^{-1}. \quad (2.35)$$

E ainda, o último termo da Equação 2.35 pode ser expandido em série binomial, onde:

$$\left(1 + \frac{x^2}{6} \right)^{-1} = 1 - \frac{x^2}{6} + \frac{x^4}{36}. \quad (2.36)$$

Portanto,

$$\coth x \approx \frac{1}{2x} (2 + x^2) \left(1 - \frac{x^2}{6} \right) \quad (2.37)$$

$$\begin{aligned} &\approx \frac{1}{2x} \left[2 - \frac{2x^2}{6} + x^2 - \frac{x^4}{6} \right] \\ &\approx \frac{1}{2x} \left[2 + \frac{4x^2}{6} \right] \\ &\approx \frac{1}{x} + \frac{x}{3}. \end{aligned} \quad (2.38)$$

Logo,

$$\langle p \cos \theta \rangle = p \left[\coth x - \frac{1}{x} \right]$$

$$\langle p \cos \theta \rangle = \frac{px}{3}. \quad (2.39)$$

Tendo a Equação 2.33 e substituindo na Equação 2.39, conclui-se que

$$\langle p \cos \theta \rangle = \frac{p^2 E_m}{3k_B T}. \quad (2.40)$$

E, por fim, vetorialmente

$$\vec{p} = \frac{p^2}{3k_B T} \vec{E}_m, \quad (2.41)$$

onde $\vec{p}$ é o momento de dipolo elétrico efetivo referente aos dipolos elétricos intrínsecos. Este é um tratamento clássico para tal grandeza levando em conta a orientação destes dipolos elétricos com o campo elétrico molecular. A dependência com a temperatura mostra que de fato apenas agitações térmicas influenciam nos dipolos elétricos intrínsecos. Isto é visto em medidas de corrente de despolarização onde há uma assinatura na temperatura de transição. Assim, ao integrar a curva de corrente de despolarização e observar o comportamento da polarização elétrica do sistema verifica-se que ele se torna nula a partir de T_c . Este tratamento não dá acesso, no entanto, as informações acerca da transição de fase ferroelétrica. Características como o parâmetro de ordem e um tratamento quântico podem ser feitos através da teoria fenomenológica, também conhecida como teoria de transição de fase de Landau. Esta teoria é brevemente discutida no Apêndice A deste trabalho.

2.1.3.2 Classes de ferroelétricos

De uma maneira geral, em um cristal a ferroeletricidade é dada por um deslocamento dos íons, o que permite que estes se aproximem de ponto com excesso de cargas e haja a formação de dipolos elétricos, conforme mostra a Figura 2.5. Embora esse tipo de comportamento possa ser causado em paraelétricos sob a aplicação de campo elétrico (e suprimido com a retirada deste campo elétrico), em ferroelétricos esse deslocamento ocorre de maneira intrínseca ao se variar temperatura. Em outras palavras, ao se reduzir a temperatura para $T < T_c$, há o deslocamento e, portanto, a formação dos dipolos elétricos mesmo na ausência de campo elétrico. Assim, um campo elétrico não é capaz de destruir esses dipolos elétricos ditos intrínsecos. Estes só poderão ser desfeitos por agitações térmicas.

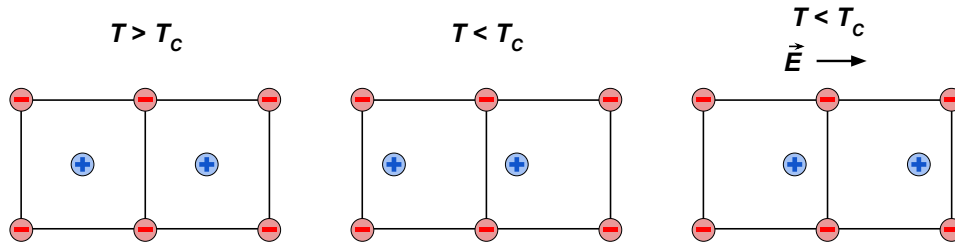


Figura 2.5: Figura esquemática demonstrando a organização dos íons (esferas com sinal positivo) e cargas negativas (esferas com sinal negativo) antes da transição (centro-simétrica - $T > T_c$). Na fase ferroelétrica, a simetria é quebrada, ou seja, há deslocamento de íons ($T < T_c$) levando a formação de dipolos elétricos. Ainda, com aplicação de campo elétrico com sentido oposto ao deslocamento intrínseco da fase haverá um deslocamento dos íons no sentido do campo elétrico aplicado. Figura adaptada de [23].

Assim, duas classes de ferroelétricos podem ser definidas, os denominados ferroelétricos de ordem-desordem e os causados por deslocamento.

2.1.3.3 Ordem-desordem

Este grupo é composto principalmente pelos chamados *Sais de Rochelle* e pelos di-hidrogenados, como por exemplo KH_2PO_4 [24]. Ocorre aqui uma transição de uma fase paraelétrica (desordenada) para uma fase ferroelétrica (ordenada) governada pelo movimento individual dos íons. Tomando como exemplo os compostos di-hidrogenados acima de T_c tem-se uma ligação de hidrogênio e portanto uma distribuição simétrica de maneira que um átomo de hidrogênio se ligue à dois átomos de oxigênio, ou seja, sem uma direção preferencial. Ao se reduzir a temperatura e alcançar T_c os átomos de hidrogênio tomam um direção preferencial da ligação passando a se ter uma fase ordenada no sistema. Por consequência tem-se a formação de dipolos intrínsecos.

O átomo de hidrogênio é composto por 1 elétron e 1 próton em sua estrutura, mas existem ainda os isótopos do hidrogênio, ou seja, formas alteradas deste átomo. Um dos isótopos do hidrogênio é o Deutério que também possui 1 elétron e 1 próton, mas é acrescido de 1 nêutron em seu núcleo. Isto aumenta a massa de aproximadamente $m = (1.67 \times 10^{-27})$ kg para $m = (3.3484 \times 10^{-27})$ kg, ou seja, seu valor dobra. Embora a massa do hidrogênio/deutério corresponda a um percentual pequeno do sistema di-hidrogenado, a troca causa alterações nas propriedades ferroelétricas do material, como por exemplo em T_c e na constante dielétrica ε conforme indicado na Tabela 2.1, este é chamado efeito isotópico [1, 24].

Sistema	T_c (K)
KH_2PO_4	123
KD_2PO_4	213
KH_2AsO_4	96
KD_2AsO_4	162

Tabela 2.1: Compostos di-hidrogenados e suas respectivas temperaturas de transição para a fase ferroelétrica. Observa-se que T_c aumenta significativamente ao se trocar hidrogênio por deutério [1].

2.1.3.4 Deslocamento

Outra classe de ferroelétricos é composta principalmente por estruturas do tipo perovskita [1]. A estrutura mais básica destes compostos apresenta a forma ABO_3 , como por exemplo o sistema BaTiO_3 que acima de T_c possui estrutura semelhante ao cloreto de sódio NaCl . Ao se reduzir a temperatura para abaixo de T_c tem-se o deslocamento dos íons de Ba e Ti, enquanto que o oxigênio se mantém fixo, ver Figura 2.6. Essa “deformação” na estrutura resulta na formação de dipolos elétricos e caracterizam assim uma fase ferroelétrica no sistema.

2.1.3.5 Domínios ferroelétricos

Considera-se um cristal ideal um sólido sem efeitos de borda e defeitos, ou seja, um cristal infinito. Assim tem-se uma polarização uniforme em todo o material. No entanto, um caso real inclui um sistema com dimensões bem definidas e, por mais “puro” que o mesmo seja, haverá impurezas e defeitos nos quais a polarização espontânea certamente será distinta da presente em outras regiões do sólido. Desta forma, não se tem polarização espontânea uniforme o que implica na redução da densidade de carga do sistema [23]. Seja,

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}, \quad (2.42)$$

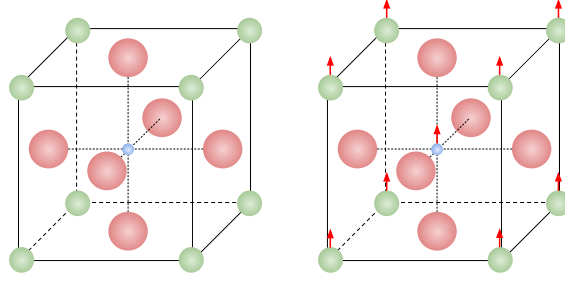


Figura 2.6: Célula unitária do sistema BaTiO₃, onde as esferas em vermelho representam O, as esferas em verde representam Ba e a esfera em azul no centro representa o átomo de Ti. As setas em vermelho correspondem ao deslocamento abaixo de T_c . Figura adaptada de [1].

onde $\vec{D}$ é o vetor deslocamento elétrico, ϵ_0 é a permissividade no vácuo, $\vec{E}$ é o campo elétrico e $\vec{P}$ é a polarização elétrica. Tendo que,

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho, \quad (2.43)$$

onde ρ é a densidade de cargas livres do sistema. Ou ainda, tendo um meio dielétrico com permissividade ϵ ,

$$\vec{D} = \epsilon \vec{E} + \vec{P}_S, \quad (2.44)$$

sendo $\vec{P}_S$ a polarização espontânea do sistema.

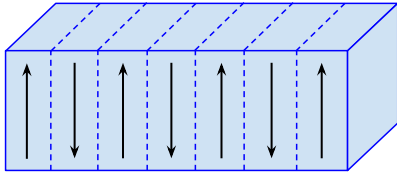


Figura 2.7: Esquema mostrando domínios ferroelétricos. As setas representam a direção da polarização espontânea $\vec{P}_S$. As áreas formadas pelas linhas tracejadas representam as chamadas paredes de domínio e separam as regiões com orientações distintas. Figura adaptada de [23].

Para obter informações sobre a densidade de cargas do sistema, segue-se a Equação de Poisson tomando-se o divergente do campo elétrico. Assim,

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{1}{\epsilon} (\nabla \cdot \vec{D} - \nabla \cdot \vec{P}_S), \quad (2.45)$$

ou seja, o termo referente à $\vec{P}_S$ age como um campo de despolarização reduzindo a densidade de cargas do sistema ferroelétrico.

Este campo de despolarização está relacionado a uma energia, assim, se no caso ideal com polarização elétrica uniforme este termo é nulo, então tem-se o mínimo desta energia. Em um caso não ideal o sistema apresenta regiões com orientações diferentes de polarização buscando minimizar a energia. Essas regiões são os chamados domínios ferroelétricos. Um esquema de domínios ferroelétricos é mostrado na Figura 2.7.

2.2 A correlação eletrônica e o modelo de Hubbard

A teoria de bandas [1] permite distinguir muito bem metais e isolantes. Enquanto em metais tem-se os elétrons livres que como o próprio nome diz podem “transitar” livremente no material, em isolantes os elétrons estão bem localizados, respeitando o princípio da incerteza, de maneira que a banda de condução é vazia e não pode ser ocupada devido ao *gap* de energia que a separa da banda de valência (Figura 2.8). Esta teoria é válida quando elétrons não interagem entre si, e portanto, perde sua validade no estudo de fases decorrentes de correlação eletrônica.

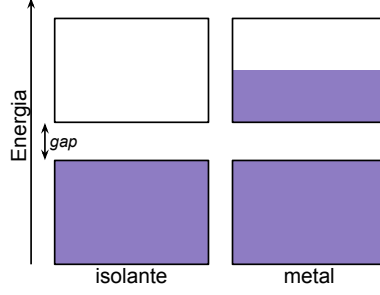


Figura 2.8: Bandas de valência e condução para um isolante e para um metal. No isolante tem-se uma banda totalmente preenchida e outra vazia de maneira que o *gap* de energia é grande o suficiente para que não seja possível ocupar a banda vazia. Já para o metal tem-se a banda de condução parcialmente preenchida [1].

Em trabalho publicado em 1978 [2], J. Hubbard mostra um hamiltoniano que considera além do termo de energia cinética referente ao movimento de elétrons outros dois termos relacionados à interação Coulombiana [2].

$$H = t \sum_{i\sigma} (c_{i+1,\sigma}^\dagger c_{i,\sigma} + c_{i,\sigma}^\dagger c_{i+1,\sigma}) + \frac{1}{2} \sum_i V_{i-j} n_i n_j + \frac{1}{2} \sum_{i,\sigma} U n_{i\sigma} n_{i,-\sigma}. \quad (2.46)$$

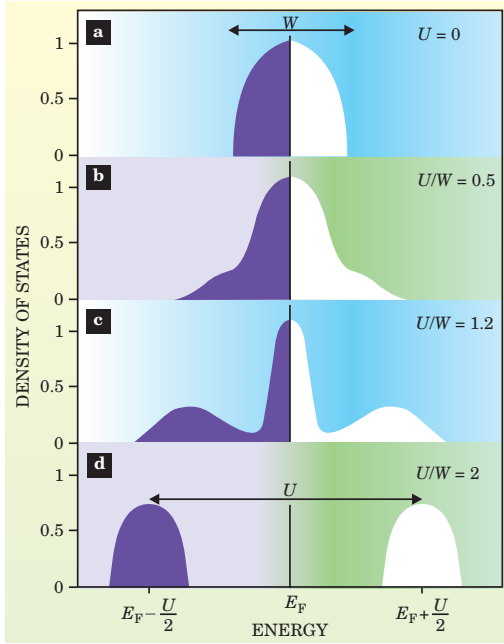


Figura 2.9: Gráfico de densidade de estados *versus* energia, tendo como centro a energia de Fermi E_F . No primeiro caso (a) não há interação entre os elétrons $U = 0$. Percebe-se que a densidade de estados tem apenas um máximo localizado em E_F e, portanto, não há *gap* de energia, caracterizando uma fase metálica. Ao aumentar um pouco a interação Coulombiana U é observado um alargamento que ocorre de maneira simétrica em relação à E_F (b), até que a densidade de estados se distribui de maneira a se ter três pontos de máximo (c). Aumentando-se ainda mais U ocorre a separação das bandas com *gap* de energia U caracterizando assim uma fase isolante [28].

O primeiro termo de H é associado à energia cinética dos elétrons, por isso a presença de operadores aniquilação e criação, ou seja, um elétron é destruído em um sítio e criado em um outro sítio vizinho. Já no segundo termo V refere-se à interação Coulombiana entre dois sítios vizinhos enquanto que n_i e n_j representam o operador que quantifica o número de elétrons em cada sítio. Agora para o último termo U está relacionado à interação entre dois elétrons em um mesmo sítio e $n_{i\sigma}$ representa o número de elétrons com spin σ enquanto que $n_{i,-\sigma}$ se refere ao número de elétrons com spin oposto. O aumento da interação Coulombiana, dependendo do tipo (mesmo sítio ou sítios distintos) traz à tona principalmente dois fenômenos: a transição metal-isolante de Mott e o ordenamento de carga.

Em altas temperaturas o termo t relativo à energia cinética é maior que a repulsão Coulombiana, ou seja, respeitando o princípio de exclusão de Pauli, os elétrons se movem de um sítio a outro caracterizando um estado metálico. Ao se reduzir a temperatura

t e U se tornam comparáveis até que em $t \sim U$ os elétrons se localizam caracterizando uma fase isolante. Os chamados isolantes de Mott podem ser explicados através das chamadas bandas de Hubbard mostradas na Figura 2.9.

Agora vamos analisar o termo de repulsão Coulombiana entre sítios vizinhos V . Considerando um aumento gradativo de V observa-se que à partir de um valor crítico V_C [29] a repulsão Coulombiana entre sítios será expressiva de maneira que elétrons em sítios vizinhos se tornam perceptíveis. Desta maneira, os mesmos tenderão a se afastar, ocasionando um deslocamento entre os sítios. Haverá agora então uma desproporção de carga a qual é dependente da repulsão entre sítios e, pois ocorre devido ao V expressivo.

Capítulo 3

Condutores Moleculares Orgânicos da Família $(\text{TMTTF})_2X$

Transições de fase estão presentes a todo momento no cotidiano, um exemplo clássico disso é a água que se solidifica ao atingir a temperatura de 0°C ($\sim 273\text{ K}$) no nível do mar. Além deste exemplo bem conhecido, a mudança de temperatura de um sistema pode trazer à tona novas fases.

Se pensar do ponto de vista da interação entre elétrons, dentro do campo dos chamados sistemas eletrônicos fortemente correlacionados a supercondutividade (SC) possui grande destaque na comunidade científica. Segundo a teoria formulada por John Bardeen, Leon Cooper e John Schrieffer a qual ficou conhecida como teoria BCS e deu aos três pesquisadores o prêmio Nobel em Física em 1972, a supercondutividade surge da formação de pares de elétrons intermediados por fônons (pares de Cooper) [4]. Assim, abaixo da temperatura de transição tem-se a formação dos pares e a queda abrupta da resistividade do material para zero. Do ponto de vista tecnológico, a ocorrência de supercondutividade em temperatura ambiente se mostra uma enorme inovação devido à diversas aplicações possíveis. Desta forma, compreender aspectos fundamentais da fase supercondutora e buscar a supercondutividade em altas temperaturas se tornou um grande interesse da comunidade científica.

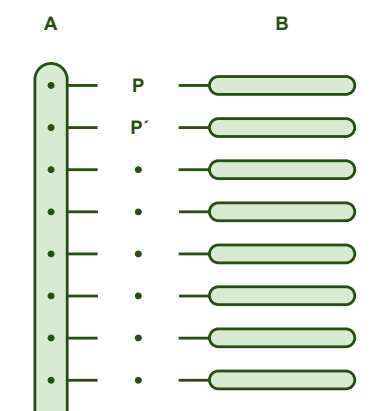


Figura 3.1: Esquema proposto por Little composto por uma “espinha” (A) e cadeias laterais ligadas à esta espinha nos pontos centrais (P, P', ...) [25].

Neste contexto, em 1964, William Little propôs um mecanismo para que se pudesse alcançar SC acima da temperatura ambiente [25]. Um exemplo simples de funcionamento deste mecanismo é mostrado na Figura 3.1. Considere uma molécula composta por uma “espinha” e cadeias laterais altamente polarizáveis. Ao se mover um elétron por esta espinha, uma carga é induzida na cadeia lateral. Esta, por sua vez pode atrair um segundo elétron e assim ter a formação de “pares” de elétrons, característica de um sistema supercondutor. Ou seja, ao invés de uma interação entre elétrons intermediada por fônons, teria-se a polarização elétrica fazendo este papel. Desde então, teve-se uma busca por sistemas que se adequassem a essa configuração. Um sistema orgânico em particular

se assemelha bastante a estrutura proposta por Little, os chamados sais de Fabre da série (TMTTF)₂X.

3.1 Os condutores moleculares

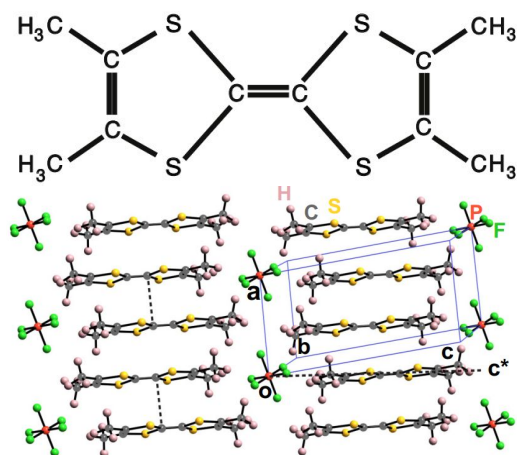


Figura 3.2: Molécula de TMTTF mostrando a organização dos átomos na mesma com estrutura simétrica possuindo no centro uma ligação dupla entre dois átomos de carbono e grupos metileno em suas extremidades [6]. Abaixo, a estrutura de (TMTTF)₂X indicando o empilhamento das moléculas-base, a posição dos contra-ânions nas cavidades formadas pelos seis grupos metileno e a célula unitária triclinica (em azul) do sistema [9].

O empilhamento ocorre em zig-zag e de maneira que haja duas distâncias distintas entre moléculas de maneira alternada. Isso significa que as moléculas se organizam em pares formando dímeros [6]. Além disso, essa organização ao longo do eixo *a* causa uma sobreposição de orbitais que origina o caráter unidimensional do sistema, ou seja, há uma condutividade elétrica maior ao longo deste eixo, ver por exemplo Figura 3.4 [6, 7, 26].

3.2 A transição metal-isolante de Mott (MI) e o ordenamento de carga (CO)

No capítulo anterior foi feita uma breve descrição do modelo de Hubbard onde, através da inclusão de termos referentes à interação Coulombiana é possível se explicar as fases isolante de Mott e o ordenamento de carga e se mostra adequado para explicar fenômenos decorrentes de forte correlação eletrônica. Da Equação 2.46 tem-se além do termo referente à cinética dos elétrons, dois termos relacionados às interações Coulombianas.

Ao se reduzir a temperatura para o sistema (TMTTF)₂SbF₆, por exemplo, na temperatura de transição $T=154$ K ocorre a transição metal-isolante de Mott, devido à localização dos elétrons. Para este contra-ânion as transições de ordenamento de carga e metal-isolante ocorrem simultaneamente, portanto $T_\rho = T_{co}$, no entanto para os demais contra-ânions as temperaturas de transição metal-isolante T_ρ variam e são distintas de T_{co} . Para $X = \text{AsF}_6$ e PF_6 , por exemplo, T_ρ se mostra superior à mencionada anteriormente. A transição metal-isolante de Mott é observada para os diversos sistemas através de medidas

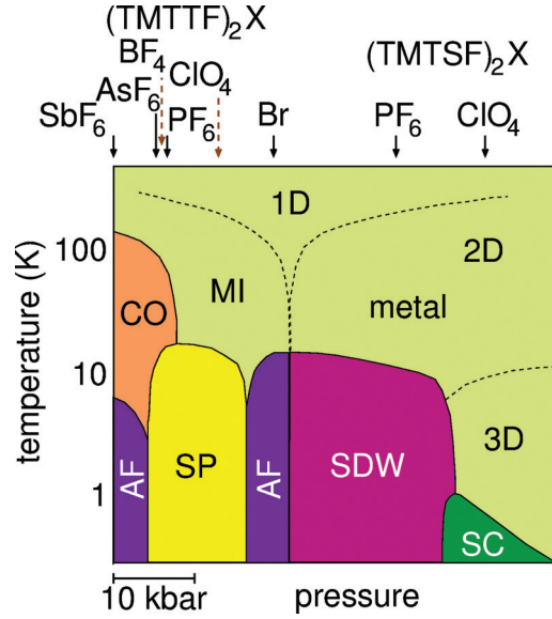


Figura 3.3: Diagrama temperatura *versus* pressão para os sistemas moleculares $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ e $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ indicando a presença das fases de ordenamento de carga (CO), antiferromagnética (AF), spin-Peierls (SP), isolante de Mott (MI), *spin density wave* (SDW) e supercondutora (SC) [7].

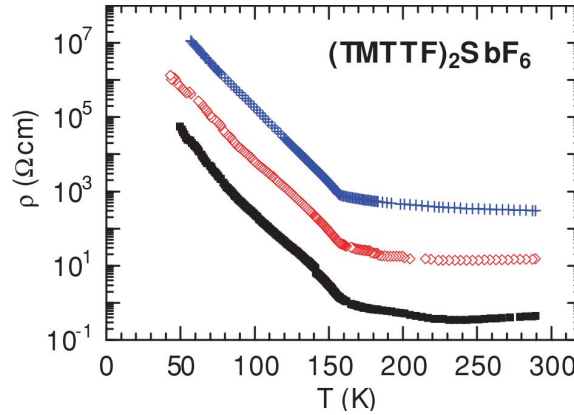


Figura 3.4: Resistividade elétrica para o sistema $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ medida para os eixos a (quadrado preto preenchido), b' (losango vermelho) e c^* (cruz azul) mostrando uma maior condutividade ($\sigma = 1/\rho$) para o eixo a , conforme esperado e mencionado no texto [30].

de resistividade em função da temperatura, conforme mostrado na Figura 3.5. O ponto de inversão da curva indica a temperatura de transição T_ρ .

Ainda, ao observar o diagrama de fases mostrado na Figura 3.3 verifica-se que esses sistemas também estão sujeitos à ordenamento de carga. Para os sais de Fabre a transição ocorre dentro da fase de Mott, ou seja, abaixo de T_{co} há uma desproporção de carga no sistema. Na estrutura do sistema, Figura 3.2, é possível visualizar que no contra-ânion há um centro de inversão de simetria, de maneira que existem duas distâncias curtas entre um átomo de flúor (contra-ânion) e um átomo de enxofre (TMTTF). Na fase de carga ordenada há uma quebra de simetria onde ocorre um deslocamento do plano de contra-ânions fazendo com que se tenham moléculas com maior densidade de carga e outras com menor densidade de carga [6]. A Figura 3.6 mostra possíveis configurações ao

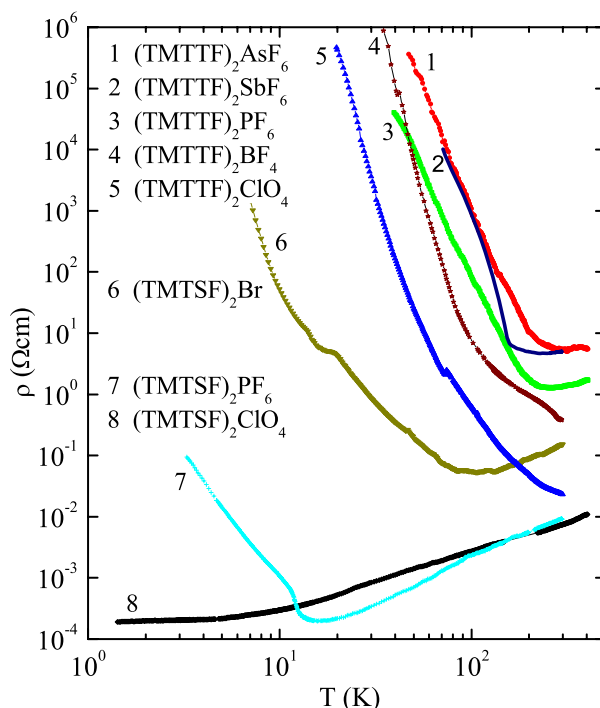


Figura 3.5: Resistividade *versus* temperatura para os sistemas (TMTTF)₂X e (TMTSF)₂X. A resistividade diminui com a redução da temperatura exibindo um caráter metálico até T_ρ onde há uma mudança de derivada e a resistividade passa a aumentar de maneira expressiva com a redução de T , indicando um comportamento isolante de Mott [8].

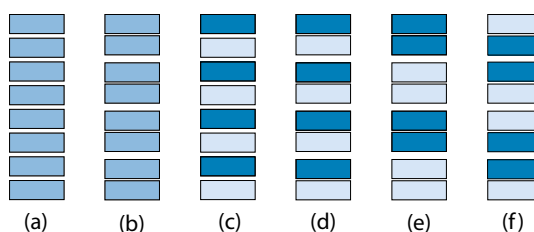


Figura 3.6: Moléculas (retângulos) empilhadas nas seguintes condições: (a) igualmente espaçadas e com a mesma densidade de cargas; (b) Com duas distâncias distintas se alternando, ou seja, com formação de pares (dímeros); (c) Com desproporção de cargas, ou seja, com moléculas mais carregadas (retângulo azul escuro) e outras menos carregadas (retângulo azul claro) organizadas de maneira alternada tendo a mesma distância entre elas; (d), (e) e (f) Possibilidades para o caso onde tem-se dimerização e desproporção de cargas ocorrendo no sistema [8].

se ter desproporção de carga e dimerização, tanto simultaneamente quanto tendo apenas um desses. Pelo modelo de Hubbard, conforme discutido no capítulo anterior, tem-se que o ordenamento de carga ocorre quando a repulsão Coulombiana entre sítios vizinhos alcança um valor crítico. Nos sistemas em questão esse aumento de V vêm, portanto, acompanhado da quebra de inversão de simetria levando à um ordenamento das cargas que ocorrerá de maneira desproporcional. Acima de T_{co} , como já mencionado, a banda é parcialmente preenchida e a concentração de carga é a mesma entre as moléculas. A desproporção de carga δ se dará de maneira que as moléculas passarão a ter alternadamente $\rho = (0,5e + \delta)$ e $\rho = (0,5e - \delta)$ onde e representa a carga elementar do elétron $e = (1,6 \times 10^{-19})$ C, levando à formação de dipolos elétricos e, portanto, dando origem a chamada fase ferroelétrica de Mott-Hubbard [6].

Espera-se, então, que haja uma polarização elétrica espontânea $\vec{P}$ abaixo de T_{co} . A ocorrência de $\vec{P}$ pode ser verificada através de medidas já discutidas anteriormente, como por exemplo na constante dielétrica ϵ' tendo como característica a existência de um máximo em T_{co} ao se medir $\epsilon' \times T$. A divergência segue a lei de Curie-Weiss, de maneira que:

$$\epsilon' = \frac{A}{|T - T_{co}|}. \quad (3.1)$$

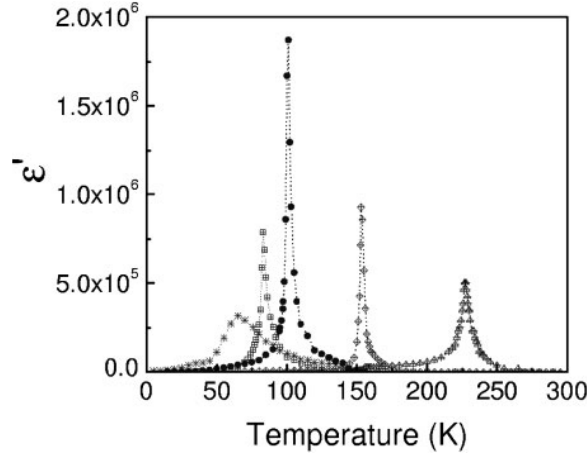


Figura 3.7: Constante dielétrica *versus* temperatura medida em $\nu = 100$ kHz ao longo do eixo a para $X = \text{SbF}_6$ (diamantes), PF_6 (estrelas), BF_4 (quadrados), AsF_6 (círculos) e ReO_4 (triângulos). Os máximos observados indicam a transição para fase de carga ordenada para os sistemas mencionados [31].

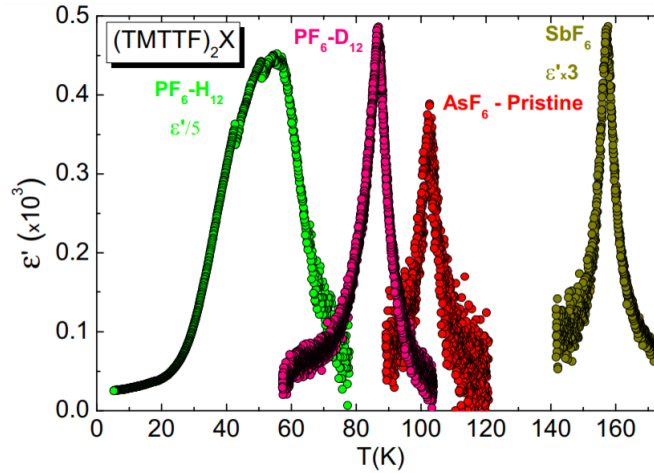


Figura 3.8: Constante dielétrica *versus* temperatura medida em $\nu = 1\text{kHz}$ ao longo do eixo c^* , referente à contribuição iônica para $X = \text{SbF}_6$, $\text{PF}_6 - \text{H}_{12}$, $\text{PF}_6 - \text{D}_{12}$ e AsF_6 . Os máximos observados indicam a transição para fase de carga ordenada para os sistemas mencionados e tem-se valores cerca de três ordens de grandeza menores que os encontrados para o eixo a . Estes resultados foram obtidos pela primeira vez no *Solid State Physics Lab* da Unesp - Rio Claro, ver Ref. [9].

O acesso às diferentes contribuições é obtido através da aplicação de campo elétrico AC com frequências distintas para cada. Enquanto que para a contribuição iônica frequências da ordem de 1kHz são adequadas para a contribuição eletrônica são necessárias frequências maiores [1]. Espera-se, portanto uma resposta expressiva na constante dielétrica ao se medir cristais de TMTTF ao longo do eixo a (polarização eletrônica), no qual tem-se

o empilhamento das moléculas e portanto a formação de dipolos elétricos abaixo de T_{co} , conforme resultados mostrados na Figura 3.7 [31]. Além disso, é prevista uma contribuição menos expressiva referente aos íons, na direção cristalográfica c^* . Esta seria cerca de três ordens de grandeza menor que a polarização eletrônica [11]. Medidas da chamada contribuição iônica foram realizadas pela primeira vez pelo *Solid State Physics Lab* corroborando com a previsão teórica e são mostradas na Figura 3.8.

No corpo deste trabalho de mestrado medidas ao longo de ambos os eixos foram realizadas e serão mostradas e discutidas em seção futura.

Capítulo 4

O Parâmetro de Grüneisen Fonônico e as Oscilações de Carga em Sólidos

4.1 A frequência de plasma

O eletromagnetismo é regido pelas bem conhecidas quatro equações de Maxwell, aqui mostradas em sua formulação macroscópica na forma diferencial [21]:

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho_f;$$

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0; \quad (4.1)$$

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}; \quad (4.2)$$

$$\nabla \times \vec{H} = \vec{J}_f + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}, \quad (4.3)$$

onde, $\vec{D}$ é o vetor deslocamento elétrico, ρ_f representa a densidade de cargas livres, $\vec{J}_f$ é a densidade de corrente das cargas livres e $\vec{B}$, $\vec{E}$ e $\vec{H}$ são respectivamente os campos magnético, elétrico e auxiliar (também chamado de indução magnética).

O vetor deslocamento elétrico surge ao considerarmos um meio dielétrico, ou seja, um meio polarizável. Ele está relacionado às chamadas cargas livres ρ_f e cargas ligadas ρ_b . Enquanto as cargas ligadas são as cargas induzidas na polarização do sistema, as livres estão relacionadas à condução elétrica, ou seja, às cargas externas. Se pensarmos na forma microscópica para a Lei de Gauss, temos:

$$\nabla \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\varepsilon_0}, \quad (4.4)$$

onde ε_0 é a constante de permissividade dielétrica no vácuo e ρ se refere à densidade de carga total no material ($\rho = \rho_f + \rho_b$). Ainda,

$$\nabla \cdot \vec{P} = -\rho_b. \quad (4.5)$$

A Equação (4.4) pode ser escrita como:

$$\begin{aligned}
 \nabla \cdot \vec{E} &= \frac{(\rho_b + \rho_f)}{\varepsilon_0} \\
 \nabla \cdot (\vec{E}\varepsilon_0) &= (\rho_b + \rho_f) \\
 \nabla \cdot (\varepsilon_0 \vec{E}) &= -\nabla \cdot \vec{P} + \rho_f. \\
 \nabla \cdot (\varepsilon_0 \vec{E}) + \nabla \cdot \vec{P} &= \rho_f. \\
 \nabla \cdot (\varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}) &= \rho_f.
 \end{aligned} \tag{4.6}$$

Mas,

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho_f,$$

Assim,

$$\nabla \cdot (\varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}) = \nabla \cdot \vec{D}, \tag{4.7}$$

E, portanto,

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}. \tag{4.8}$$

Se o sistema não está polarizado ($\vec{P} = 0$):

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E}.$$

Agora, ampliando essa situação para um meio qualquer, temos:

$$\vec{D} = \varepsilon \vec{E},$$

onde ε é a permissividade do meio considerado.

A razão entre as permissividades de um meio qualquer e do vácuo nos dá uma nova grandeza física denominada constante dielétrica relativa ϵ :

$$\epsilon = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}. \tag{4.9}$$

Agora, podemos reescrever o vetor deslocamento elétrico como uma função da constante dielétrica da seguinte forma:

$$\nabla \cdot \vec{D} = \nabla \cdot (\epsilon \varepsilon_0 \vec{E}). \tag{4.10}$$

Se ao invés de um campo elétrico constante no tempo, tomarmos a solução em ondas planas, ou seja, um campo elétrico oscilante no tempo teremos uma função dielétrica que dependerá da frequência ω e do vetor de onda $\vec{k}$ [1]. Reescrevendo $\vec{D}$, temos:

$$\nabla \cdot \vec{D}(\vec{k}) = \nabla \cdot [\epsilon(\vec{k}) \varepsilon_0 \vec{E}(\vec{k})]. \tag{4.11}$$

Para se obter um caso geral é necessário considerar todas as contribuições em $\vec{k}$, desta forma, o campo elétrico pode ser definido como:

$$\vec{E} = \sum \vec{E}(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}. \tag{4.12}$$

Assim, a Equação (4.11) se torna:

$$\nabla \cdot \vec{D} = \nabla \cdot \left[\sum \epsilon(\vec{k}) \vec{E}(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \right] = \frac{\rho_f}{\varepsilon_0}. \tag{4.13}$$

E, ainda,

$$\nabla \cdot \vec{E} = \nabla \cdot \left[\sum \vec{E}(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \right] = \frac{\rho}{\varepsilon_0}. \quad (4.14)$$

Dividindo (4.13) por (4.14), temos:

$$\frac{\nabla \cdot \vec{D}}{\nabla \cdot \vec{E}} = \frac{\rho_f}{\rho} \quad (4.15)$$

$$\frac{\nabla \cdot [\sum \epsilon(\vec{k}) \vec{E}(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}]}{\nabla \cdot [\sum \vec{E}(\vec{k}) e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}]} = \frac{\rho_f}{\rho}$$

$$\epsilon(\vec{k}) = \frac{\rho_f}{\rho}. \quad (4.16)$$

Mas,

$$\begin{aligned} \rho(\vec{k}) &= \rho_f(\vec{k}) + \rho_b(\vec{k}) \\ \rho_f(\vec{k}) &= \rho(\vec{k}) - \rho_b(\vec{k}). \end{aligned} \quad (4.17)$$

Substituindo em (4.16):

$$\epsilon(\vec{k}) \varepsilon_0 = 1 - \frac{\rho_b(\vec{k})}{\rho(\vec{k})}. \quad (4.18)$$

Ao se tomar o caso extremo para grandes comprimentos de onda, ou seja, $k \rightarrow 0$ e portanto $\epsilon(\omega, 0)$, vamos considerar o movimento de um elétron livre.

Seu movimento se dá apenas devido à força elétrica, assim, podemos aplicar a 2ª Lei de Newton no sistema (imaginando um caso unidimensional) em questão, obtendo:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -eE, \quad (4.19)$$

onde, $\vec{F} = -e\vec{E}$, considerando apenas a direção x . Assumindo aqui que x possui solução dependente do tempo $x(t)$ e de uma frequência ω , temos:

$$x(t) = e^{i\omega t}. \quad (4.20)$$

Ao tomarmos a primeira e a segunda derivada de x em relação a t , obtemos:

$$\begin{aligned} \dot{x} &= i\omega e^{i\omega t} \\ \ddot{x} &= i^2 \omega^2 e^{i\omega t} \\ &= -\omega^2 e^{i\omega t}. \end{aligned} \quad (4.21)$$

Logo,

$$\begin{aligned} m(-\omega^2 e^{i\omega t}) &= -eE \\ -\omega^2 m x &= -eE. \end{aligned} \quad (4.22)$$

Multiplicando ambos os lados pela carga fundamental e , temos:

$$\begin{aligned} -\omega^2 m e x &= -e^2 E \\ -e x &= \frac{-e^2 E}{\omega^2 m}. \end{aligned} \quad (4.23)$$

Lembrando do Eletromagnetismo que o momento de dipolo elétrico pode ser escrito como:

$$p = -ex. \quad (4.24)$$

Já a polarização por volume é dada pela soma de todos os momentos de dipolo elétrico. Se temos um sistema com n elétrons, então

$$\begin{aligned} P &= n(-ex) \\ P &= -nex. \end{aligned} \quad (4.25)$$

Voltando agora à equação (4.23) e multiplicando ambos os lados da mesma por n , obtemos:

$$\begin{aligned} -nex &= \frac{-ne^2 E}{\omega^2 m} \\ P &= -\frac{ne^2 E}{\omega^2 m}. \end{aligned} \quad (4.26)$$

Ou seja, aqui se tem uma polarização elétrica como função da frequência de um sólido. Vimos anteriormente que,

$$D = \epsilon \epsilon_0 E, \quad (4.27)$$

e, portanto,

$$\epsilon = \frac{D}{\epsilon_0 E}. \quad (4.28)$$

Considerando agora a dependência com a frequência, podemos reescrever a Equação (4.28) substituindo a Equação (4.8). Toma-se agora então:

$$\begin{aligned} \epsilon(\omega) &= \frac{D(\omega)}{\epsilon_0 E(\omega)} \\ \epsilon(\omega) &= \frac{\epsilon_0 E(\omega) + P(\omega)}{\epsilon_0 E(\omega)}. \end{aligned} \quad (4.29)$$

Portanto,

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{P(\omega)}{\epsilon_0 E(\omega)}. \quad (4.30)$$

Utilizando a Equação (4.26), temos:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{1}{\omega^2} \frac{ne^2}{m\epsilon_0}, \quad (4.31)$$

em unidades do SI ou

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{4\pi ne^2}{m\omega^2}, \quad (4.32)$$

em unidades gaussianas (CGS).

Aqui, $\epsilon(\omega)$ é a chamada função dielétrica. As constantes presentes na equação podem ser agrupadas definindo uma nova grandeza física denominada frequência de plasma ω_p , relacionada às oscilações de carga no sólido, ver Figura 4.1 [1]:

$$\begin{aligned} \omega_p^2 &= \frac{ne^2}{m\epsilon_0} \quad (\text{SI}) \\ \omega_p^2 &= \frac{4\pi ne^2}{m} \quad (\text{CGS}). \end{aligned} \quad (4.33)$$

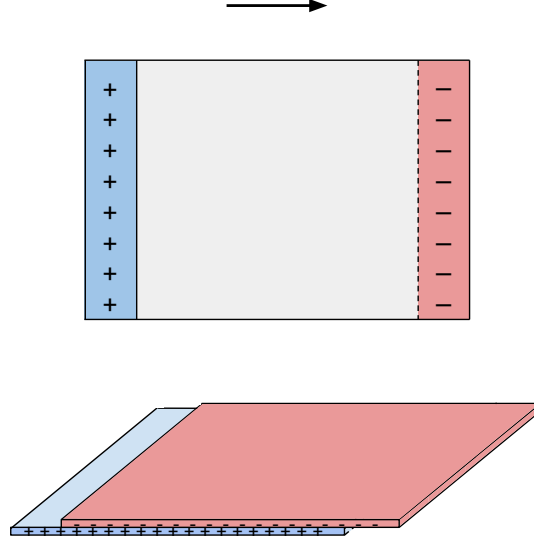


Figura 4.1: Modelo simples mostrando uma oscilação de plasma. Aqui tem-se um plano onde há um deslocamento do gás de elétrons para a direita ultrapassando uma distância da posição fixa dos íons. Tem-se assim uma densidade de cargas superficial negativa à direita (em vermelho) e outra positiva à esquerda (em azul). No entanto, há uma força restauradora resultante da atração dos íons carregados positivamente tendendo a trazer os elétrons de volta a sua posição inicial. Figura adaptada de [13].

4.2 O parâmetro de Grüneisen fonônico para a frequência de plasma

Grandezas termodinâmicas são extremamente importantes em Física do Estado Sólido, principalmente por permitirem detectar transições de fase, tanto clássicas quanto quânticas. Por exemplo, assinatura em medidas de c_v versus T [1, 13]. Essas grandezas podem ser determinadas matematicamente através da conhecida energia livre de Helmholtz F [13], definida como:

$$F = U - TS, \quad (4.34)$$

onde, U é a energia interna do sistema, T é a temperatura e S a entropia. Ainda, a energia interna e a entropia estão atreladas através da relação [13]:

$$T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V. \quad (4.35)$$

O que nos permite chegar à uma expressão para a entropia S :

$$S = \int_0^T \frac{1}{T'} \frac{\partial U(T', V)}{\partial T'} dT'. \quad (4.36)$$

Agora, a energia interna U , considerando a aproximação harmônica, ou seja em um regime de pequenas oscilações, é definida como [13]:

$$U = U_{eq} + \sum_{\vec{k}s} \frac{1}{2} \hbar \omega_s(\vec{k}) + \sum_{\vec{k}s} \frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{k})} - 1}, \quad (4.37)$$

onde, U_{eq} é a energia no ponto de equilíbrio, ω_s é a frequência angular referente ao ramo s , $\vec{k}$ é o vetor de onda e β é uma relação envolvendo a constante de Boltzmann k_B e a temperatura T definida como $\frac{1}{k_B T}$.

Derivando a energia livre em relação ao volume podemos determinar a pressão do sistema:

$$P = - \left(\frac{\partial F}{\partial V} \right)_T. \quad (4.38)$$

Podemos substituir na Equação (4.34) as equações para a entropia e para a energia interna e determinar através da Equação (4.38) a pressão em um cristal dentro da aproximação harmônica:

$$P = - \frac{\partial}{\partial V} \left[U_{eq} + \sum_{\vec{k}s} \frac{1}{2} \hbar \omega_s(\vec{k}) \right] + \sum_{\vec{k}s} \left(- \frac{\partial}{\partial V} \right) \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{k}) - 1}}. \quad (4.39)$$

Ainda, sabendo que a expressão para o coeficiente de expansão térmica é dada como [13]:

$$\alpha = \frac{1}{3B} \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right), \quad (4.40)$$

em que B é:

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T. \quad (4.41)$$

E, reconhecendo que:

$$n_s = \frac{1}{e^{\beta \hbar \omega_s(\vec{k})}}, \quad (4.42)$$

onde, n_s é o número médio de excitações do modo normal $\vec{k}s$ relacionado a uma determinada temperatura T . Dentro da aproximação harmônica e levando em conta as vibrações da rede, temos a expressão para o calor específico c_v em um dado $\vec{k}$, ou seja, a contribuição de um determinado modo normal $\vec{k}$ em um ramo s para c_v :

$$c_{vs}(\vec{k}) = \frac{\hbar \omega_s(\vec{k})}{V} \frac{\partial n_s(\vec{k})}{\partial T}. \quad (4.43)$$

Agora, tomando a derivada logarítmica da frequência angular relativa a um modo em relação ao volume podemos definir uma grandeza denominada parâmetro de Grüneisen [13]:

$$\Gamma_{\vec{k}s} = - \frac{\partial \ln \omega_s(\vec{k})}{\partial \ln V}. \quad (4.44)$$

Aqui, pode-se ainda tomar a média ponderada e reescrever a expressão para a expansão térmica como:

$$\alpha = \frac{\Gamma c_v}{3B}. \quad (4.45)$$

Aqui observa-se a importância do parâmetro de Grüneisen, onde o mesmo se mostra como ferramenta para se observar transições de fase, pois está intimamente ligado a grandezas como o coeficiente de expansão térmica e o calor específico.

Dentro do modelo de Debye, tendo-se a chamada frequência de corte ω_D , temos a mesma expressão para Γ , ou seja:

$$\Gamma_{\vec{k}s} = - \frac{\partial \ln \omega_D}{\partial \ln V}, \quad (4.46)$$

uma vez que todas as frequências de modo normal irão variar de maneira linear com ω_D [13], pois [1]:

$$\omega = vk, \quad (4.47)$$

onde v é a velocidade do som, e,

$$K_D = \frac{\omega_D}{v}, \quad (4.48)$$

sendo, K_D o vetor de onda de corte, portanto,

$$\omega = \frac{\omega_D}{K_D} k \quad (4.49)$$

De uma maneira mais geral ainda, Γ leva em conta não apenas contribuições fonônicas como discutido acima, mas também eletrônicas e magnéticas, estabelecidas pela relação já mencionada anteriormente [12]:

$$\Gamma = \frac{V \sum_i c_i \Gamma_i}{\kappa_T \sum_i \Gamma_i},$$

No corpo deste trabalho, a importância é enfatizada na análise da influência das oscilações de carga em sólidos. Para isso, nos é extremamente útil a expressão fonônica para Γ , considerando a chamada frequência de plasma ω_p demonstrada e explicada anteriormente.

Vimos na última seção que a frequência de plasma é definida como:

$$\omega_p^2 = \frac{ne^2}{m\varepsilon_0}. \quad (4.50)$$

Ao se estudar um sólido tem-se o modelo do gás de elétrons onde consideram-se elétrons livres e não interagentes [1] sendo adequado, portanto, para descrever metais. Neste modelo, temos que a energia do gás é descrita pela seguinte relação [1]:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{N3\pi^2}{V} \right)^{\frac{2}{3}}, \quad (4.51)$$

onde, N é o número de elétrons, V é o volume e $\hbar$ é uma relação envolvendo a constante de Planck h definida como:

$$\frac{h}{2\pi} = \frac{6.626 \times 10^{-34}}{2\pi}. \quad (4.52)$$

Podemos ainda reescrever a Equação(4.51) da seguinte forma:

$$N = \frac{V}{3\pi^2} \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}. \quad (4.53)$$

No entanto, como a frequência de plasma é escrita em termos do número de elétrons por volume, n , é conveniente reescrevermos a relação acima a fim de se obter uma relação que possua explicitamente uma dependência com n [1].

$$\begin{aligned} n &= \frac{N}{V} \\ n &= \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}}. \end{aligned} \quad (4.54)$$

Substituindo a Equação (4.54) na Equação (4.50),

$$\begin{aligned}
 \omega_p^2 &= \frac{ne^2}{m\varepsilon_0} \\
 \omega_p^2 &= \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{e^2}{m\varepsilon_0} \\
 \omega_p^2 &= \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2mE}{\hbar m^{\frac{2}{3}}} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{e^2}{\varepsilon_0} \\
 \omega_p^2 &= \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m^{\frac{1}{3}}E}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{e^2}{\varepsilon_0} \\
 \omega_p^2 &= \frac{m^{\frac{1}{2}}}{3\pi^2} \left(\frac{2E}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{e^2}{\varepsilon_0}.
 \end{aligned} \tag{4.55}$$

E, por fim,

$$\omega_p = \frac{1}{(3\pi^2)^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{4}} \frac{e}{(m\varepsilon_0)^{\frac{1}{2}}} E^{\frac{3}{4}}. \tag{4.56}$$

Agora, temos para o Parâmetro de Grüneisen fonônico a relação:

$$\Gamma = -\frac{\partial(\ln \omega)}{\partial(\ln V)}. \tag{4.57}$$

Pela regra da cadeia, temos:

$$\partial(\ln \omega) = \frac{1}{\omega} \partial \omega, \tag{4.58}$$

e,

$$\partial(\ln V) = \frac{1}{V} \partial V. \tag{4.59}$$

Assim,

$$\Gamma = -\frac{V}{\omega} \frac{\partial \omega}{\partial V}. \tag{4.60}$$

E, lembrando que ω é função da energia E e do volume V . Assim, a derivada de ω em relação à V será dada pela expressão:

$$\frac{\partial \omega}{\partial V} = \frac{\partial \omega}{\partial E} \frac{\partial E}{\partial V}. \tag{4.61}$$

Daqui analisaremos duas situações, uma em regimes de baixas temperaturas onde as oscilações de carga predominam e o termo referente às oscilações térmicas é desprezível e, ainda, o caso em que essas oscilações não podem ser desprezadas, portanto, considerando este termo [1]. O primeiro caso será denominado “elétrons frios” e o segundo “elétrons quentes”.

4.2.1 Elétrons “frios”

Aqui a frequência será dada unicamente pela frequência de plasma [1]. Agrupando termos constantes, temos:

$$\begin{aligned}
 \omega_p &= \frac{1}{(3\pi^2)^{\frac{1}{2}}} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{4}} \frac{e}{(m\varepsilon_0)^{\frac{1}{2}}} E^{\frac{3}{4}} \\
 \omega_p &= C_1 E^{\frac{3}{4}}.
 \end{aligned} \tag{4.62}$$

Tomando a derivada:

$$\frac{\partial \omega}{\partial E} = C_1 \frac{3}{4} E^{-\frac{1}{4}}. \quad (4.63)$$

Lembrando que a energia é dada por:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{\frac{2}{3}}. \quad (4.64)$$

Mais uma vez, separando as constantes a fim de facilitar os cálculos,

$$E = C_2 V^{-\frac{2}{3}}. \quad (4.65)$$

Derivando a energia, temos:

$$\frac{\partial E}{\partial V} = -\frac{2}{3} C_2 V^{-\frac{5}{3}}. \quad (4.66)$$

Substituindo as derivadas na expressão para Γ , obtemos:

$$\Gamma = \frac{V^{-\frac{2}{3}}}{2E} (3\pi^2 N)^{\frac{2}{3}} \frac{\hbar^2}{2m}. \quad (4.67)$$

Observa-se então que o parâmetro de Grüneisen não é suscetível à variações de temperatura neste caso, conforme sugere o termo “elétrons frios”. Existe, no entanto, uma dependência com o volume e também com a energia. Podemos concluir então que as oscilações de carga são extremamente vulneráveis a aplicação de pressão no sistema.

4.2.2 Elétrons “quentes”

Aqui temos temperaturas consideráveis, de maneira que a relação de dispersão precisa incluir o termo referente às oscilações térmicas [1], conforme comentado anteriormente. Temos, então a relação de dispersão:

$$\omega^2 = \omega_p^2 + v^2 k^2 \quad (4.68)$$

$$\omega^2 = \omega_p^2 + \frac{2E}{m} k^2 \quad (4.69)$$

$$\omega^2 = \omega_p^2 + \frac{3k_B T}{m} k^2, \quad (4.70)$$

onde, k_B é a chamada constante de Boltzmann e tem valor $k_B = (1,38 \times 10^{-23}) \text{ m}^2 \text{ kg s}^{-2} \text{ K}^{-1}$, T é a temperatura do sistema, m é a massa do elétron e k o chamado número de onda. Podemos reescrever a Equação (4.70) como:

$$\omega^2 = \frac{Ne^2 + 3k_B T k^2 V \varepsilon_0}{Vm \varepsilon_0}. \quad (4.71)$$

A relação para a energia é a mesma citada anteriormente, na Equação (4.51). Substituindo a Equação 4.54 e tomando a raiz quadrada, temos:

$$\omega = \left[\frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2mE}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^2 + 3k_B T k^2 \varepsilon_0 \right]^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{m \varepsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (4.72)$$

A derivada para a energia em função do volume também já foi calculada acima e é dada por:

$$\frac{\partial E}{\partial V} = -\frac{2}{3} C_2 V^{-\frac{5}{3}}. \quad (4.73)$$

Já a derivada relativa à frequência ω será:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \omega}{\partial E} &= \frac{\partial}{\partial E} \left[\frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^2 E^{\frac{3}{2}} + 3k_B T k^2 \varepsilon_0 \right]^{\frac{1}{2}} \left(\frac{1}{m\varepsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} \\ &= \frac{\partial}{\partial E} \left[\frac{\frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} e^2 E^{\frac{3}{2}}}{m\varepsilon_0} + \frac{3k_B k^2 \varepsilon_0 T}{m\varepsilon_0} \right]^{\frac{1}{2}} \\ &= \frac{1}{2} \left[C_3 E^{\frac{3}{2}} + C_4 T \right]^{-\frac{1}{2}} \frac{3}{2} C_3 E^{\frac{1}{2}}, \end{aligned} \quad (4.74)$$

onde, novamente C_3 e C_4 são termos referentes ao agrupamento das constantes para facilitar os cálculos. Substituindo as constantes para obter Γ , temos:

$$\Gamma = \frac{V^{-\frac{2}{3}} C_3 E^{\frac{1}{2}} C_2}{2(C_3 E^{\frac{1}{2}} + C_4 T)}. \quad (4.75)$$

Ao se tomar os limites $T \rightarrow 0$ e $T \rightarrow \infty$ podemos analisar o comportamento Γ ao se variar a temperatura. Para o primeiro caso, temos:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Gamma = \frac{V^{-\frac{2}{3}} C_3 E^{\frac{1}{2}} C_2}{2C_2 E^{\frac{3}{2}}}. \quad (4.76)$$

Substituindo as constantes, concluímos que:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Gamma = \frac{V^{-\frac{2}{3}}}{2E} (3\pi^2 N)^{\frac{2}{3}} \frac{\hbar^2}{2m}. \quad (4.77)$$

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \Gamma = 0. \quad (4.78)$$

Assim, vemos que em baixíssimas temperaturas voltamos ao caso de elétrons frios, o que já era esperado. E, quando $T \rightarrow \infty$, $\Gamma \rightarrow 0$. Por fim, substituindo as constantes temos uma expressão final para Γ :

$$\Gamma_{ph} = \frac{\frac{1}{2} V^{-\frac{2}{3}} E^{\frac{1}{2}}}{\left[\frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{e^2}{m\varepsilon_0} E^{\frac{3}{2}} + \frac{3k_B k^2 T}{m} \right]} \left[(3\pi^2 N)^{\frac{2}{3}} \frac{\hbar^2}{2m} \right] \left[\frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \frac{e^2}{m\varepsilon_0} \right]. \quad (4.79)$$

Esta equação pode ser considerada uma forma geral para ambos os casos.

Através deste resultado é possível observar que com o aumento da temperatura, os efeitos referentes à frequência de plasma se tornam desprezíveis. Tendo o parâmetro de Grüneisen como uma grandeza que mostra como a frequência varia com o volume, é possível concluir que a frequência se torna constante com o volume, ainda considerando altas temperaturas. Uma análise referente à influência da energia nos permite concluir que, para o caso de elétrons frios, valores muito pequenos de E implicam em uma divergência no referido parâmetro. A energia para os elétrons vem das oscilações de carga, $E = \hbar\omega_p$, portanto uma redução na energia implica diretamente em uma redução em ω_p . Ainda, tendo a Equação (4.60), observa-se que Γ é inversamente proporcional à frequência, que no caso de elétrons frios é oriunda exclusivamente de ω_p . Portanto, já é esperado que tal divergência ocorra para $\omega_p \rightarrow 0$, e assim, para $E \rightarrow 0$. Por fim, analisando as variações abruptas de volume, nota-se que ao se reduzir drasticamente V a divergência é observada em ambos os casos. Isso significa que ao se reduzir o volume do sólido um aumento na frequência ocorre drasticamente de maneira a causar a divergência em Γ . Conforme colocado para elétrons frios, fica claro aqui para um caso geral que as oscilações de carga são altamente suscetíveis à pressurização.

Capítulo 5

Aspectos Experimentais

5.1 Física de baixas temperaturas

Diversas fases da matéria como a fase isolante de Mott e a supercondutividade são alcançadas apenas em temperaturas demasiadamente inferiores à temperatura ambiente ($T \sim 300\text{K}$). Assim, pode-se dizer que a temperatura é um parâmetro crucial e determinante em propriedades da matéria. Um dos maiores exemplos conforme citado aqui é a supercondutividade.

Em 1911, Kamerlingh Onnes observou que em torno de 4,2 K a resistividade do mercúrio caía abruptamente. Onnes foi contemplado com o prêmio Nobel de Física em 1913 como reconhecimento à sua pesquisa de propriedades da matéria em baixas temperaturas e a liquefação do Hélio.

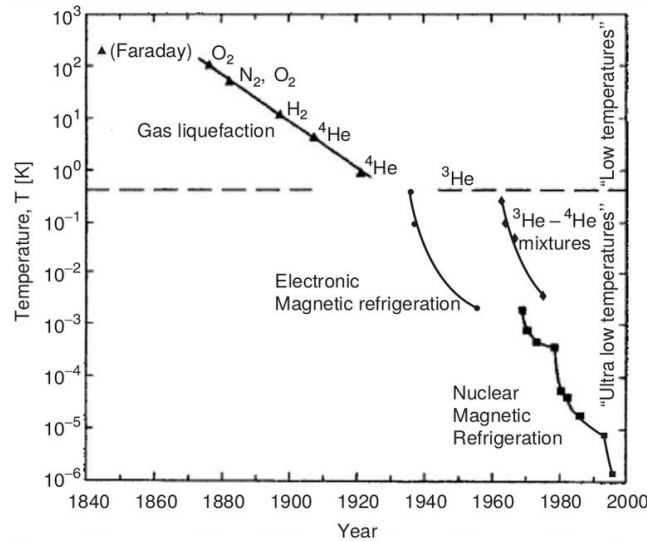


Figura 5.1: Evolução dos métodos de refrigeração ao longo dos anos. A linha tracejada faz a separação entre baixas temperaturas $T \sim 1\text{ K}$ e ultra baixas temperaturas $1\text{ K} < T < 10^{-6}\text{ K}$ [33]

A necessidade de se investigar fases exóticas da matéria levou ao interesse da comunidade em alcançar temperaturas cada vez mais baixas. Isso levou ao desenvolvimento de outros métodos e modelos de criostatos (Figura 5.1). Atualmente é possível se alcançar temperaturas da ordem de 10^{-6} K através da chamada desmagnetização adiabática [33].

O *Solid State Physics Lab*, mostrado na Figura 5.2, possui um criostato de ^4He , ciclo fechado e tubo pulsado Teslatron-PT da Oxford instruments podendo alcançar até 1,4 K. Modelos como este se destacam por não haver a necessidade de injeção nem perda de hélio. Através de compressão/expansão de gás hélio é possível o resfriamento destes sistemas [33].

Compartimentos do tipo Dewar já são conhecidos por permitir, por exemplo, transporte/armazenamento de nitrogênio líquido. Nestes há uma camada de isolamento com vácuo para que trocas de calor com o ambiente sejam minimizadas ao máximo e há ainda paredes espelhadas para que não haja nenhum tipo de absorção de radiação que ocasione em aquecimento do sistema. Criostatos também necessitam de tal cuidado, de maneira que é necessária, antes do primeiro resfriamento, a conexão de uma bomba de vácuo de maneira a deixar o vácuo no sistema o mínimo possível, em geral, 10^{-7} mbar. Há ainda linhas criogênicas as quais, conectadas à uma bomba de circulação permitem a circulação do hélio, responsável pelo resfriamento do sistema.

Vale ressaltar ainda que o criostato contém um magneto supercondutor através do qual é possível através da aplicação de corrente no mesmo atingir campos magnéticos de até 12 T. O laboratório foi construído com recursos Fapesp através do projeto No. 2011/22050-4.



Figura 5.2: *Solid State Physics Lab* presente na Unesp - Rio Claro. O laboratório consta de um criostato Teslatron-PT e uma estrutura que permite medidas de transporte elétrico e expansão térmica de altíssima resolução com equipamentos como nanovoltímetro, fonte de corrente, eletrômetro e ponte de capacitância. Além disso dispõe também de microscópio e instrumentos que permitem a realização de contatos elétricos em amostras com dimensões de ordem inferior à milímetros.

5.2 Medidas de polarização elétrica

Em um sistema ferroelétrico a polarização elétrica é a principal grandeza física a demonstrar esse caráter. Ciclos de histerese obtidos através de dados de polarização elétrica *versus* campo elétrico e temperatura, bem como medidas de constante dielétrica são capazes de nos fornecer informações como a temperatura de transição do sistema. No entanto, esse tipo de medida não é algo trivial de ser realizado. A literatura traz que o chamado “circuito Sawyer-Tower” [32] se mostra adequado para a realização de tais medidas. Neste, um capacitor auxiliar é conectado em série com a amostra, conforme configuração indicada na Figura 5.3. Por estarem ligados desta forma, a carga armazenada

nos dois será igual e isso possibilita o cálculo da polarização na amostra, bem como o valor de tensão na mesma. Para isto, um gerador de sinais e um osciloscópio são utilizados. Este último nos fornecerá os valores da tensão aplicada e da tensão no capacitor auxiliar.

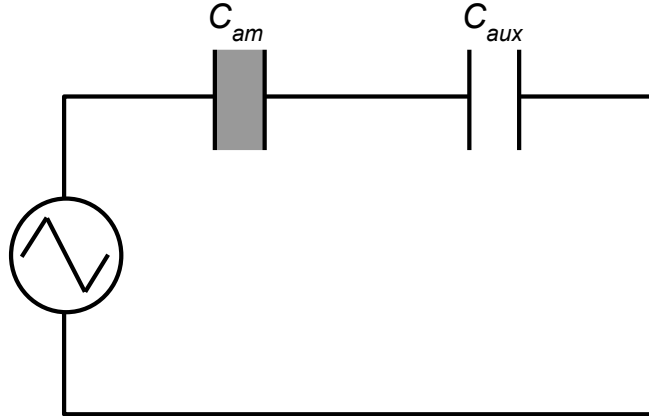


Figura 5.3: Circuito Sawyer-Tower com a amostra e um capacitor auxiliar de valor conhecido conectados em série e sob aplicação de tensão. Um gerador de sinais é utilizado para aplicar a tensão no sistema como um sinal triangular conforme indicado no esquema colocado acima.

O gerador de sinais permite que um campo elétrico seja aplicado, retirado e invertido através de um sinal bem definido. Neste caso, é definido um sinal triangular para que a variação de tensão seja constante durante todo o ciclo.

O circuito apesar de simples exige cuidados extremos, pois a polarização elétrica, por exemplo, no sistema $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ é da ordem de alguns $\mu\text{C}/\text{cm}^2$, conforme Ref. [34]. Circuitos montados de maneira grosseira com fios convencionais e placas convencionais estão sujeitos a fuga, tais como acúmulos de cargas, capacitância parasita, entre outros. Ainda, vários ciclos de carga e descarga também podem colaborar para uma “camuflagem” nos resultados. Ciclos de histerese característicos destas fugas de carga são mostrados na literatura e um exemplo é mostrado na Figura 5.4.

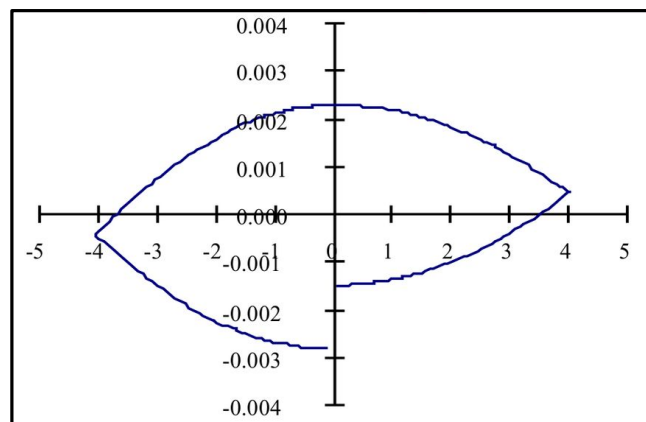


Figura 5.4: Curva esquemática de uma histerese (polarização elétrica *versus* campo elétrico) resultante de fuga resistiva em um circuito [35]. Em um primeiro momento pode se confundir com uma histerese ferroelétrica, no entanto esta não apresenta, por exemplo, polarização elétrica de saturação.

Para que seja possível realizar tais medidas nos sistemas é necessária a realização de contatos elétricos nestes. Amostras com faces paralelas e dimensões apropriadas são selecionadas visando a simulação de um capacitor de placas paralelas. Para isto, duas faces paralelas são cobertas por uma camada homogênea de tinta condutora (eletrodos), podendo ser tinta carbono ou prata, por exemplo. Esse tipo de contato elétrico permitiu realizar as medidas citadas no corpo deste trabalho de mestrado.

Após realizados os contatos elétricos a amostra é fixada em um soquete constituído de material isolante para que não haja nenhuma interferência nas medidas. Este soquete permite uma adaptação ao porta-amostras inserido no criostato. Vale ressaltar a dificuldade em realizar tais contatos pois as amostras aqui estudadas possuem dimensões inferiores a 1mm, assim, é necessária a utilização de fios de ouro extremamente finos (espessura indicada na Figura 5.5). Os contatos elétricos dos fios nos pinos da soquete são realizados utilizando-se tinta condutora. Além disso os fios são também fixados na máscara utilizando um verniz isolante e capaz de suportar variações de temperatura. Isso permite que a amostra permaneça suspensa e reduz a possibilidade de haver rompimento dos contatos, bem como que o “stress” sobre a amostra seja reduzido.

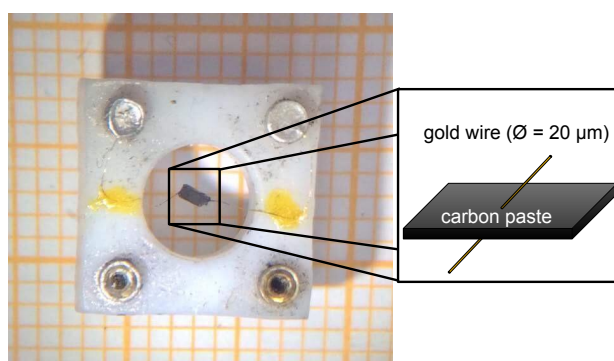


Figura 5.5: Amostra de $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6 - \text{D}_{12}$ com contatos realizados para medidas ao longo do eixo cristalográfico c^* . Ampliado, tem-se um esquema dos contatos mostrando mais detalhes como a fixação e dimensão dos fios de ouro.

Cautela nos contatos elétricos também são necessários, uma vez que um acúmulo de cargas superficiais também pode interferir nos resultados. Se faz essencial, portanto, a realização de curto-circuito antes de cada medida.

Ainda, conforme mencionado no início desta seção medidas de polarização elétrica *versus* temperatura são fundamentais para se obter informações referentes à transição de fase, principalmente temperatura crítica. Também como colocado na subseção 2.1.3.2 e representado na Figura 2.5 ao se aplicar um campo elétrico os íons se deslocarão em sua direção, portanto ao se aplicar um campo elétrico inverso é esperado que haja uma inversão da polarização elétrica.

Assim, para este experimento um campo elétrico constante é aplicado ainda na fase paraelétrica até baixas temperaturas, já na fase ferroelétrica. Para evitar o acúmulo de cargas superficiais mencionado anteriormente, é dado um curto-circuito no sistema em baixas temperaturas. Na fase ferroelétrica os dipolos elétricos intrínsecos serão desfeitos apenas por energia térmica e, portanto, curtos-circuito não causarão nenhuma interferência na polarização elétrica espontânea P_S do sistema.

Após este procedimento inicia-se a medida de P_S de maneira indireta em aquecimento. A polarização pode ser determinada por duas maneiras:

1. Medida da variação de tensão na amostra.

Lembrando que

$$C = \frac{Q}{V}, \quad (5.1)$$

onde C representa a capacitância, Q a carga e V a tensão de um capacitor. Tendo os dados de capacitância e tensão se torna possível obter a carga do sistema, ou seja,

$$Q = CV. \quad (5.2)$$

Ainda, tendo que

$$P = \frac{Q}{A}, \quad (5.3)$$

onde A é a área das placas do capacitor, conclui-se que

$$\frac{Q}{A} = \frac{CV}{A} \Rightarrow P = \frac{CV}{A}. \quad (5.4)$$

Um nanovoltímetro é conectado à amostra e inicia-se a medida de tensão desta até temperaturas superiores à temperatura de transição de fase do sistema. De posse dos dados obtém-se a polarização através da equação (5.4).

2. Medida de corrente de despolarização i_D .

Ainda, tem-se que

$$Q = \int_{t_0}^t i dt, \quad (5.5)$$

onde, i é a corrente elétrica e t é o tempo. Assim,

$$\frac{Q}{A} = \frac{\int_{t_0}^t i dt}{A} \Rightarrow P = \frac{\int_{t_0}^t i dt}{A}. \quad (5.6)$$

Desta maneira, um eletrômetro capaz de realizar medidas de correntes relativamente baixas, da ordem de pA, é conectado à amostra e inicia-se a medida da corrente também até acima da temperatura de transição. Tendo os dados de corrente é possível determinar a polarização por meio de integração.

5.3 Positive Up Negative Down (PUND)

Uma alternativa ao sinal simples triangular é o chamado *Positive Up Negative Down PUND*. Alguns aspectos precisam ser levados em conta, como a minimização dos efeitos de fuga e o alinhamento dos domínios ferroelétricos com o campo elétrico. Desta forma, este tipo de sinal permite avaliar melhor efeitos intrínsecos do sistema [36, 37]. Primeiramente é acrescentado um pré-tratamento, ou seja, um pulso positivo e outro negativo em seguida, para que os domínios sejam alinhados.

Conforme mencionado algumas vezes neste trabalho, um aspecto importante dos ferroelétricos é que a formação de seus dipolos elétricos espontâneos ocorre independentemente da aplicação de campo elétrico. No entanto, ao se aplicar campo elétrico não se pode garantir que não haverão os efeitos de fuga por não se tratar de um circuito ideal. Uma alternativa para separar o que é intrínseco é a aplicação de dois pulsos de mesmo sinal consecutivamente (Figura 5.6). A diferença entre as respostas para os dois pulsos representa o que de fato não pode ser desfeito sob aplicação de campo elétrico. Seguindo, são aplicados dois pulsos opostos para se verificar inversão da polarização elétrica [36].

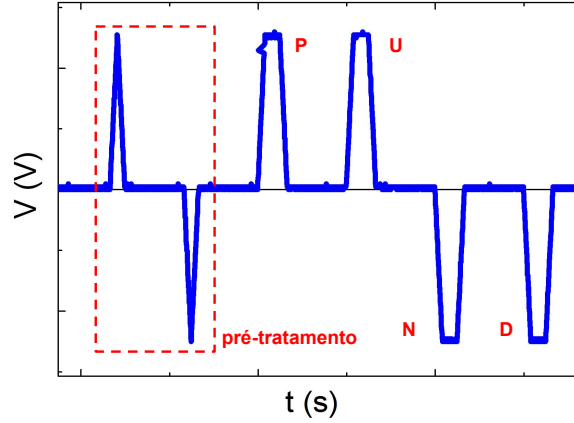


Figura 5.6: Exemplo de um sinal *PUND*. Primeiramente tem-se o pré-tratamento, seguido de dois pulsos positivos, *positive* representado pela letra *P* e *up* pela letra *U* ambas em vermelho. Após dois outros pulsos são aplicados, porém negativos, *negative* e *down* representados pelas letras *N* e *D*, respectivamente, também indicadas em vermelho [37].

Através de um circuito Sawyer-Tower é possível realizar as medidas de tensão do sistema e pelas relações matemáticas bem estabelecidas na seção anterior obter informações sobre a polarização. Abaixo da temperatura de transição T_c é esperado que a diferença entre os pulsos seja não nula, de maneira que esta aumente com a redução de T .

5.4 Constante dielétrica

Ao sair de uma fase paraelétrica para uma ferroelétrica, nas vizinhanças de T_c inicia-se uma “distorção” da rede de maneira a formar os dipolos elétricos. Esta pode ser pelo deslocamento de toda uma camada de íons ou pelo movimento preferencial em uma direção de íons individuais. Já nas proximidades de T_c tem-se portanto um aumento na variação da energia.

Pela teoria de transições de fase de Landau espera-se aqui um aumento substancial da constante dielétrica ϵ' . Portanto esta se mostra uma medida de grande importância no estudo de sistemas que apresentem ferroeletricidade. A constante dielétrica ϵ' matematicamente representa a relação entre as permissividades do sistema em questão e do vácuo, ou seja, $\epsilon' = \frac{\epsilon}{\epsilon_0}$, onde ϵ indica a permissividade do material e ϵ_0 a permissividade do vácuo. Ao se aproximar da temperatura de transição observa-se um aumento de ϵ' de maneira que uma assinatura se faz presente em T_c . Assim, ao se medir ϵ' em função de T para um sistema ferroelétrico espera-se um aumento de ϵ' já nas vizinhanças de T_{co} , pois ali já existem flutuações de energia da nova fase. É possível determinar ϵ' através de medidas de capacitância C em função da temperatura. Sabendo que [20]:

$$C = \frac{\epsilon A}{d}, \quad (5.7)$$

onde ϵ é a permissividade do meio dielétrico, A é a área das placas do capacitor e d é a distância entre as placas, podemos escrever uma expressão para a constante dielétrica ϵ'

em função da capacitância da amostra. Logo,

$$\begin{aligned}\varepsilon &= \frac{Cd}{A} \\ \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} &= \frac{Cd}{A\varepsilon_0} \\ \varepsilon' &= \frac{Cd}{A\varepsilon_0}.\end{aligned}\tag{5.8}$$

Para realizar os experimentos uma ponte de capacitância de alta precisão Andeen-Hagerling AH2500A, capaz de medir capacitâncias da ordem de 10^{-6} pF na frequência fixa de 1 kHz foi utilizada.

É preciso destacar aqui a dificuldade em se realizar estes experimentos devido principalmente ao *loss* dielétrico ou *loss* de Debye. Essa perda pode ser relacionada à “fricção” entre as partículas, espalhamento, etc, as quais levam à um aquecimento, como o característico para efeito Joule [38]. Assim, parte da energia armazenada pelo sistema na forma de um capacitor é perdida, dificultando as medidas de capacitância.

Nos sistemas moleculares, esse efeito merece destaque pois se tratam de sistemas que apresentam caráter metálico, o que os distancia de um capacitor ideal levando a altíssimos valores de *loss*, principalmente em altas temperaturas. Para reduzir este efeito, pode ser realizada uma associação em série com um capacitor convencional de maneira a reduzir o *loss* e tornar possível a medida de capacitância.

Matematicamente o *loss* pode ser associado à parte imaginária da função dielétrica [38], tendo em vista a dependência da mesma com um campo elétrico do tipo onda plana, cf. Equação (4.12).

Por fim, vale destacar também que a geometria da amostra também influencia nas medidas, visto a dependência da mesma nas equações discutidas acima.

5.5 Ressonância paramagnética eletrônica

O spin é uma característica intrínseca do elétron e até o advento da mecânica quântica uma entidade desconhecida na Física. A partir dos resultados de Stern e Gerlach, sua existência estava, de certa forma, demonstrada, mesmo não havendo ainda na época o conceito formado de tal grandeza. Hoje, sabemos que o magnetismo está ligado intimamente ao seu ordenamento. É preciso que se tenha elétrons desemparelhados, ou seja, spin total $\vec{S}$ não nulo para que haja magnetismo. A partir deste ponto de vista podemos citar aqui duas principais propriedades magnéticas da matéria: diamagnetismo e paramagnetismo. O primeiro vem unicamente do momento angular orbital do elétron $\vec{L}$, ou seja, neste caso $\vec{S} = 0$.

A característica principal do paramagnetismo é o alinhamento de spins com campo magnético $\vec{B}$ aplicado, ou seja, aplicando por exemplo, $\vec{B}$ na direção z , $\vec{S}$ apontará nessa mesma direção, conforme Figura 5.7. Assim, para que haja tal fenômeno é preciso que $\vec{S} \neq 0$ [20]. A espectroscopia ESR, como o próprio nome se refere, é uma técnica utilizada para análise de substâncias paramagnéticas. A mesma se utiliza deste alinhamento para, através de transições eletrônicas obter informações acerca do fator giromagnético g do sistema em análise [19]. O equipamento funciona da seguinte maneira: a amostra contida em uma ampola de quartzo é situada em um campo magnético que será variado. A energia relacionada à esse campo magnético é descrita pela relação:

$$E_m = g\mu_B m_S B.\tag{5.9}$$

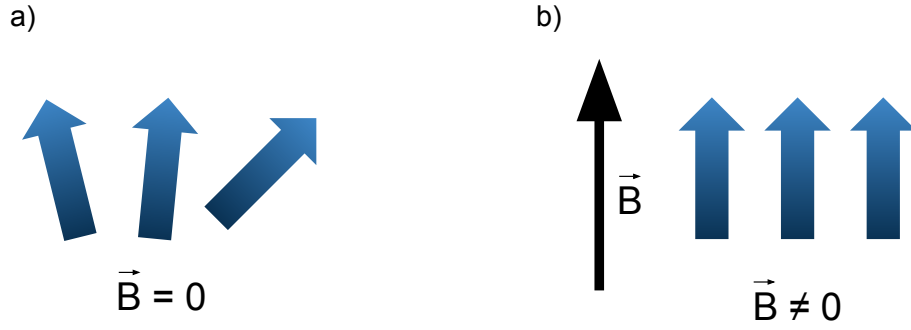


Figura 5.7: Esquema meramente demonstrativo ilustrando o alinhamento de spins (indicados por setas) de elétrons desemparelhados com campo magnético externo $\vec{B}$ aplicado. Em (a) não há campo magnético aplicado $\vec{B}$, portanto, os spins estão desalinhados. Ao se aplicar um campo magnético finito $\vec{B}$, os spins se alinharão com $\vec{B}$ e haverá, portanto, magnetização no sistema a qual, em um sistema paramagnético, terá mesma direção e sentido que $\vec{B}$ [21].

A Equação 5.9 é bem conhecida para o chamado Efeito Zeeman, ou seja, o desdobramento de linhas espectrais devido à incidência de campo magnético [39].

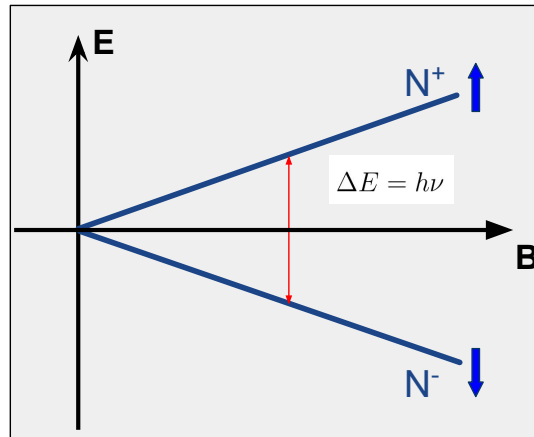


Figura 5.8: Gráfico de energia E versus campo magnético B mostrando o desdobramento (*splitting*) de energia dos estados possíveis de ocupação decorrente da aplicação de campo [19].

Conforme mostrado na Figura 5.8, para o caso de um elétron temos dois possíveis valores de energia, pois, $m_s = \pm\frac{1}{2}$. Portanto, a diferença de energia entre os dois estados, ou seja, a energia necessária para que um elétron seja promovido para o nível mais energético será:

$$\Delta E_m = g\mu_B B \quad (5.10)$$

Ao mesmo tempo, uma energia E estará sendo fornecida ao sistema utilizando frequências específicas e fixas da ordem de gigahertz. Ao variar-se o B haverá um valor de energia em que ΔE_m ser igual à E , correspondendo a uma ressonância. Quando isso ocorrer, o elétron absorverá a energia da microonda e será promovido ao nível superior. E, portanto, quando retornar, emitirá energia eletromagnética com mesmo comprimento de onda. Esta, por sua vez, será detectada indicando que para aquele valor de B , há portanto, uma absorção de energia por parte do elétron.

Capítulo 6

Resultados Experimentais

Neste capítulo são apresentados os resultados experimentais obtidos em medidas realizadas principalmente na variante 97,5% deuterada do sistema (TMTTF)₂PF₆. No total, cerca de 26 amostras foram medidas, embora os resultados aqui apresentados sejam para as três indicadas na Tabela 6.1. As amostras foram fornecidas pelos pesquisadores Dr. Jean-Paul Pouget e Dra. Pascale Foury-Leilekian (Orsay - França) e suas dimensões, bem como medidas realizadas são indicadas na Tabela 6.1.

Amostra	Experimentos Realizados	Eixo contactado	Área (mm ²)	Espessura (mm)
1	$\epsilon'(T), \rho(T)$	a	(1,0 x 0,4)	3,0
2	$\epsilon'(T), \rho(T)$	c^*	(2,0 x 0,3)	0,2
3	$PUND$	a	(0,5 x 0,2)	2,8

Tabela 6.1: Informações acerca das amostras contactadas para os experimentos realizados, também indicados, e suas dimensões em milímetros. $\epsilon'(T)$ refere-se à experimentos de constante dielétrica *versus* temperatura e $\rho(T)$ indica resistividade *versus* temperatura.

6.1 Resistividade elétrica

Já é bem estabelecido na literatura, através de medidas de resistividade, o caráter quase-unidimensional dos condutores moleculares orgânicos da família (TMTTF)₂X [30]. Espera-se, e isso é de fato observado na Ref. [30] para $X = \text{AsF}_6, \text{SbF}_6$ e PF_6 , que a resistência ao longo de um dos eixos cristalográficos seja inferior à medida nos demais, caracterizando uma maior condução ao longo do referido eixo. Nestes sistemas isso se deve a sobreposição de orbitais (*overlap*) ao longo do eixo de empilhamento das moléculas [6]. Neste trabalho de Mestrado medidas foram realizadas ao longo de dois eixos (a e c^*) de maneira a demonstrar essa característica mencionada acima. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 6.1.

Vale destacar aqui a dificuldade em realizar contatos elétricos para medidas ao longo do eixo a (Figura 6.2) devido às dimensões reduzidas (da ordem de 0,1 mm²). Ainda, conforme destacado no capítulo anterior, os contatos elétricos foram realizados utilizando-se fios de ouro e tinta condutora à base de carbono seguindo o modelo detalhado anteriormente.

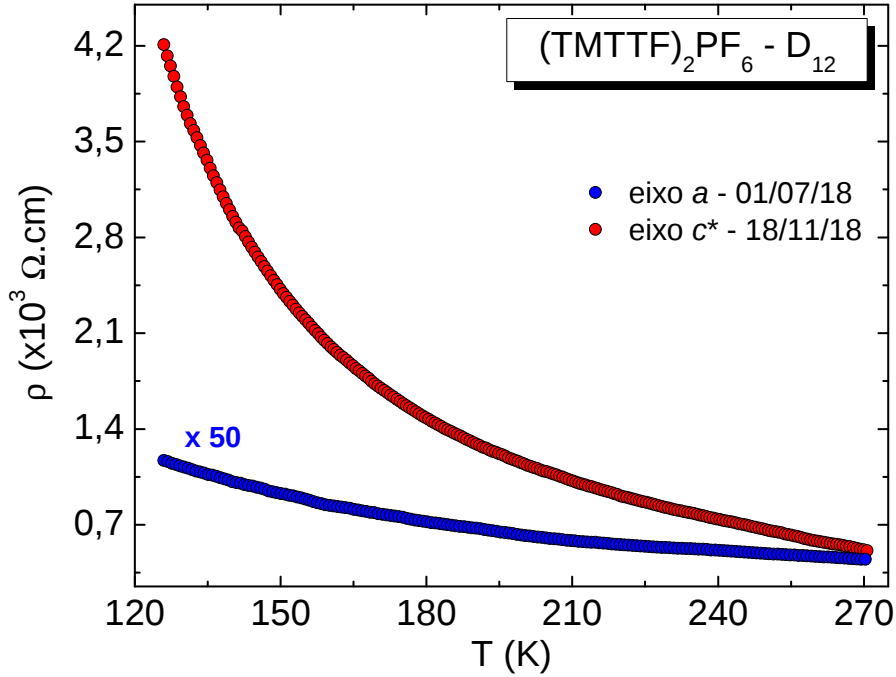


Figura 6.1: Dados de resistividade ρ versus temperatura T obtidos para o sistema $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6 - \text{D}_{12}$ para $125 \text{ K} < T < 270 \text{ K}$ em duas amostras distintas. As medidas foram realizadas ao longo dos eixos a , aqui multiplicada por 50 para melhor visualização, e ao longo do eixo c^* . É possível observar, além da diferença entre os valores obtidos que o sistema se apresenta na fase isolante de Mott, caracterizada aqui pelo aumento substancial da resistividade com a redução da temperatura. A taxa de variação de temperatura utilizada para tais medidas foi de $\frac{dT}{dt} = -6 \text{ K/h}$.

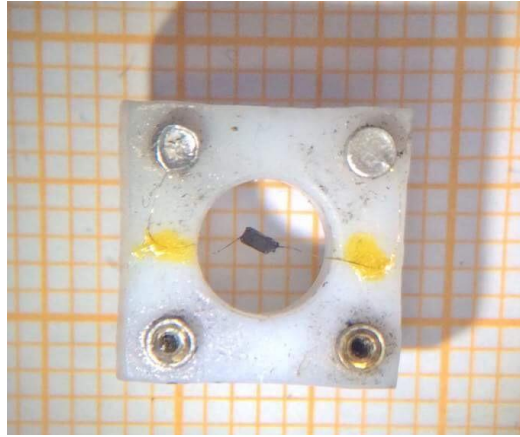


Figura 6.2: Amostra do sistema $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ 97,5% deuterada com contatos de dois pontos realizados sobre camada de tinta carbono para realização de medidas ao longo do eixo cristalográfico a .

6.2 Constante dielétrica

Conforme discutido na Ref. [11], é previsto que a constante dielétrica ϵ , é claro, a polarização elétrica, se apresentem de maneira anisotrópica nos condutores moleculares. Enquanto ao longo do eixo a temos acesso a polarização eletrônica devido à desproporção de carga presente nas moléculas de TMTTF abaixo de T_{co} , ao longo do eixo c^* há uma contribuição denominada contribuição iônica relacionada à polarização elétrica entre o plano de moléculas TMTTF e o plano de contra-ânions, sendo cerca de 3 ordens de

grandeza inferior à primeira. Medidas da contribuição eletrônica para a polarização elétrica já eram bem estabelecidas na literatura, ver, por exemplo, Ref. [31]. No entanto, resultados da contribuição iônica não. Estes foram obtidos pela primeira vez no *Solid State Physics Lab* e constam na Ref. [9]. Tais resultados confirmam a predição teórica feita por Brazovskii [11]. Para tais medidas uma ponte de capacitância com resolução de $C = 10^{-6}$ pF foi utilizada, seguindo o método experimental já explicitado no capítulo anterior. Através das medidas de ε' é possível obter informações acerca da transição ferroelétrica, como por exemplo a temperatura de transição, aqui denominada T_{co} fazendo referência a fase de ordenamento de carga. O aumento expressivo em ε' é associado às flutuações de energia decorrentes da transição de fase e segue o modelo de transições de Landau, tendo um comportamento do tipo Curie-Weiss, mencionado no capítulo anterior:

$$\varepsilon' = \frac{A}{|T - T_c|}.$$

Neste trabalho, foi medida ε' ao longo de ambos os eixos cristalográficos (a e c^*) para comparar as ordens de grandeza das mesmas e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 6.3. As medidas ao longo do eixo a não possuem boa resolução devido a pequena área considerada para os experimentos, o que trouxe a necessidade da realização de medidas utilizando-se um capacitor em série ($C \sim 107$ pF). Embora o capacitor tenha tornado possível a realização da medida, é possível notar efeitos do mesmo como uma leve translação da temperatura de transição e um *background* o qual impede que a constante dielétrica se torne nula fora de T_{co} . No entanto, é perceptível o efeito da transição de ordenamento de carga e principalmente os efeitos da contribuição eletrônica para a constante dielétrica, vista aqui muitas ordens de grandeza maior que a contribuição iônica.

6.3 Positive up negative down (PUND)

A investigação da polarização elétrica pode ser realizada através de experimentos de P versus T , no qual, para um sistema ferroelétrico observa-se o comportamento do tipo parâmetro de ordem, pode também ser feita através da obtenção de histerese ferroelétrica, ou seja P versus E , ou ainda em experimentos do tipo PUND (*Positive Up Negative Down*). Neste último através da observação da variação da tensão medida no sistema ferroelétrico ao se aplicar, retirar e inverter campo elétrico. Conforme destacado diversas vezes anteriormente, dipolos elétricos intrínsecos podem ser desfeitos apenas por oscilações térmicas. Assim sendo, ao se aplicar e retirar campo elétrico por vezes consecutivas é possível observar uma tensão “residual”, a qual pode ser identificada como proporcional à polarização elétrica do sistema em estudo,

$$P = \frac{Q}{A} = \frac{C.V}{A}.$$

De posse dessas informações foram realizadas medidas utilizando um sinal *PUND* indicado anteriormente na Figura 5.6. Para o sistema $X = \text{PF}_6 - \text{D}_{12}$, após diversas tentativas com sinais distintos, foi observado que a melhor resposta ocorria para $\nu = 100$ Hz. O sistema em questão foi contactado no eixo cristalográfico a e tendo um circuito Sawyer-Tower com um capacitor auxiliar conectado em série com a amostra, onde o sinal é aplicado utilizando um gerador de sinais Rigol - DG1022 e osciloscópio eletrônico Tektronix TBS1072B, buscou-se obter informações acerca da contribuição eletrônica para a polarização elétrica. A análise foi então realizada considerando duas temperaturas $T = 50$ e 120 K, abaixo e acima de T_{co} respectivamente. Os resultados obtidos são mostrados a seguir.

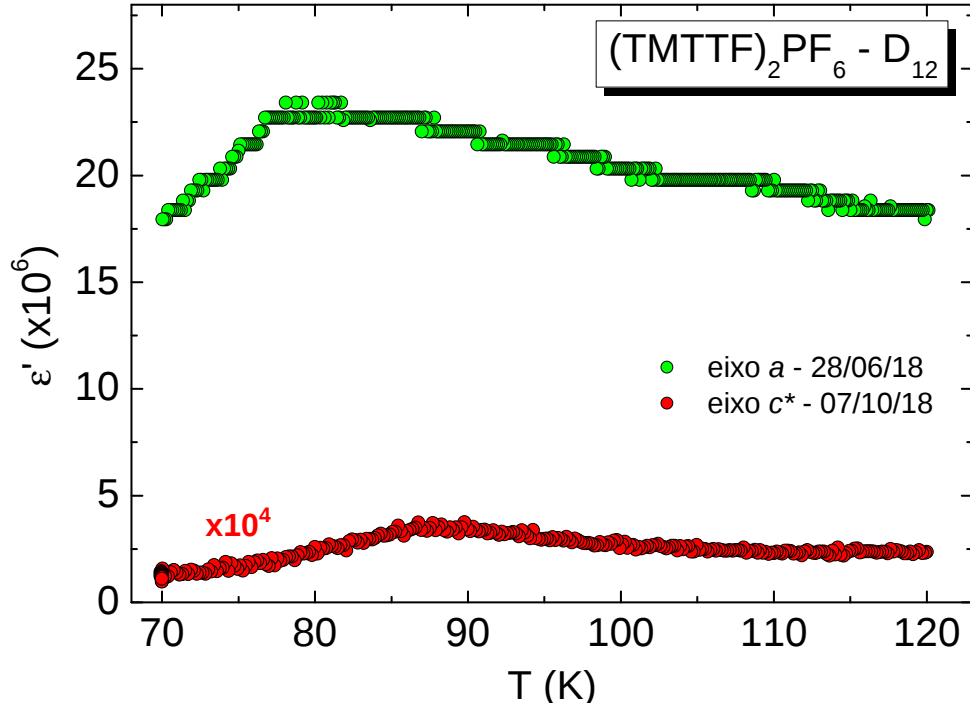


Figura 6.3: Resultados de constante dielétrica relativa ϵ' versus temperatura T obtidos ao longo dos eixos a e c^* para a variante 97,5% deuterada do sistema $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ na faixa de $70 \text{ K} < T < 120 \text{ K}$. É possível observar aqui também uma diferença drástica entre os eixos, cf. [9, 11, 31]. A curva referente ao eixo a foi obtida utilizando-se um capacitor auxiliar em série devido aos altos valores de loss . É possível observar ainda a temperatura de transição para a fase de ordenamento de carga, ocorrendo em $T \sim 87 \text{ K}$. A taxa de variação de temperatura utilizada para tais medidas foi de $\frac{dT}{dt} = -6 \text{ K/h}$.

Em $T = 50 \text{ K}$ (Figura 6.4), o valor máximo de tensão medido na amostra é reduzido do primeiro para o segundo pulso aplicado, sendo $V = 7,0 \text{ V}$ para o primeiro pulso e $V = 6,8 \text{ V}$ para o segundo. Ainda, como mostrado nos gráficos, os valores mínimos (pulsos negativos) correspondentes a esses dois primeiros pulsos não variam, apresentando o mesmo valor, $V = -5,6 \text{ V}$. As medidas foram realizadas em $\nu = 100 \text{ Hz}$, uma vez que nesta frequência é obtido um tempo adequado para carga/descarga do sistema amostra-capacitor auxiliar (circuito Sawyer-Tower [32]).

Em $T = 120 \text{ K}$ (Figura 6.5) a tensão é expressivamente menor que a medida em $T = 50 \text{ K}$, no entanto, os valores máximo e mínimo na tensão da amostra são os mesmos para todos os pulsos, assim, tem-se toda a polarização elétrica sendo desfeita através de campo elétrico, ou seja, de fato, não há mais polarização elétrica intrínseca no sistema.

Conforme observado, para o sistema $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6 - \text{D}_{12}$, abaixo da temperatura de transição de ordenamento de carga T_{co} há um aumento expressivo na tensão medida na amostra, além de um aumento na diferença significativa entre os pulsos positivos. Esta diferença, no entanto, não foi observada acima de T_{co} . Conforme discutido tanto neste capítulo quanto no anterior, a polarização elétrica intrínseca só pode ser desfeita sob agitações térmicas, não sendo removida, portanto, sob aplicação de campo elétrico. Tal característica pode ser verificada nos resultados apresentados nos levando a conclusão de que estes nos mostram um comportamento do tipo parâmetro de ordem para uma transição ferroelétrica, ou seja, abaixo da temperatura de transição existe uma polarização elétrica intrínseca que passa a não existir em $T > T_{co}$.

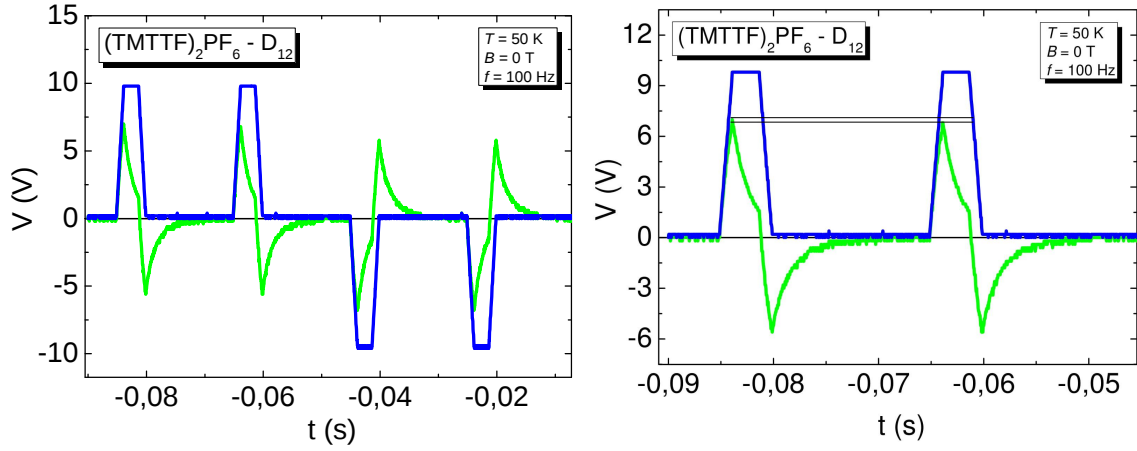


Figura 6.4: Medidas de *PUND* (tensão V versus tempo t) para o sistema $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6 - \text{D}_{12}$ em $T = 50 \text{ K}$, $\nu = 100 \text{ Hz}$ e tensão máxima $V_p = 9,6 \text{ V}$. A linha azul representa o sinal aplicado e a verde a resposta de tensão da amostra. É possível observar que há uma diferença entre a resposta nos dois primeiros pulsos, mostrada mais claramente na imagem ampliada à direita.

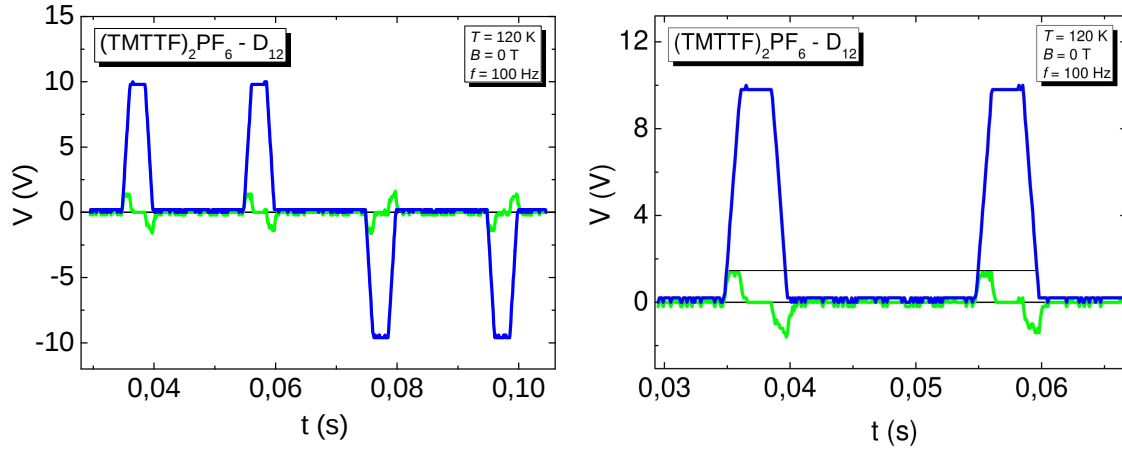


Figura 6.5: Medidas de *PUND* para o sistema $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6 - \text{D}_{12}$ em $T = 120 \text{ K}$, $\nu = 100 \text{ Hz}$ e tensão máxima $V_p = 9,6 \text{ V}$. A linha azul representa o sinal aplicado e a verde a resposta de tensão da amostra. Aqui é possível verificar que, além dos valores de tensão serem inferiores aos observados em $T = 50 \text{ K}$, não há diferença entre a resposta nos dois primeiros pulsos.

Capítulo 7

A Terra Preta de Índio

7.1 Origem e composição da TPI

A Terra Preta de Índio (TPI) ou *Amazonian Dark Earth* é um solo de coloração escura encontrado principalmente na Amazônia, podendo também ser observado em outras regiões da América do Sul e até mesmo da África [14].

Obviamente nem toda Amazônia é formada por este solo, apenas algumas regiões. Assim, pode-se dizer que se trata de manchas, pois apresentam em média 350 hectares com cerca de 2 metros de profundidade, conforme observado na Figura 7.1 [15]. Estima-se que a TPI possua cerca de 7000 anos e que tenha se formado sob locais de habitação indígena o que associa sua origem à atividade deste povo naquele local [14,15]. Ao se escavar a TPI é possível encontrar artefatos indígenas, restos de cerâmica e até mesmo ossos humanos, o que mostra que de fato houve habitação deste povo nas referidas regiões [40]. A TPI possui uma alta concentração de carbono, cerca de 70 vezes mais que os demais solos da Amazônia (Argissolos e Latossolos) [14]. Possui alta fertilidade que se mantém mesmo após séculos de cultivo. Tal característica pode ser associada à grande quantidade de materiais à base de carbono presente neste solo (Figura 7.2) [14,15]. Aqui, o carbono se apresenta, principalmente, sob a forma de *Black Carbon* (BC), uma forma de carbono impura derivada de combustão [16]. Por possuir também elevados teores de matéria orgânica [40], pode-se ligar a formação da TPI à restos de comida, fezes e fogo [15].

Experimentos como *Scanning Electron Microscopy* (SEM), *Transmission Electron Microscopy* (TEM), *Scanning Transmission Electron Microscopy* (STEM) e *Energy Dispersive X-Ray* (EDX) [14] realizados mostram como se compõe a TPI, revelando que o BC é cercado por elementos que se aglomeram em sua superfície. Assim, podemos encontrar na TPI diversos elementos tais como P, Ca, Mg, Fe, Ti, entre outros [14,16]. A Figura 7.3 mostra a presença de diversos elementos na TPI. Apesar de se possuir informações acerca dos elementos que compõem a TPI, não se pode estimar de maneira geral a concentração destes elementos na mesma, pois esta dependerá do local onde a mesma foi encontrada conforme exemplo mostrado na Tabela 7.1 [14]. Isso se mostra fundamentado na afirmação de que a origem do solo está intimamente ligada às atividades indígenas (origem antropogênica), conforme mencionado anteriormente e discutido nas Refs. [14–16,41].

No corpo deste trabalho de Mestrado, uma investigação através de medidas de *Electron Spin Resonance* (ESR) foi realizada. As amostras foram fornecidas pelo Dr. Newton Falcão e os experimentos de ESR foram realizados em cooperação com o Prof. Dr. Ricardo Urbano - IFGW/Unicamp e o aluno de doutorado M.Sc. Paulo Menegasso.

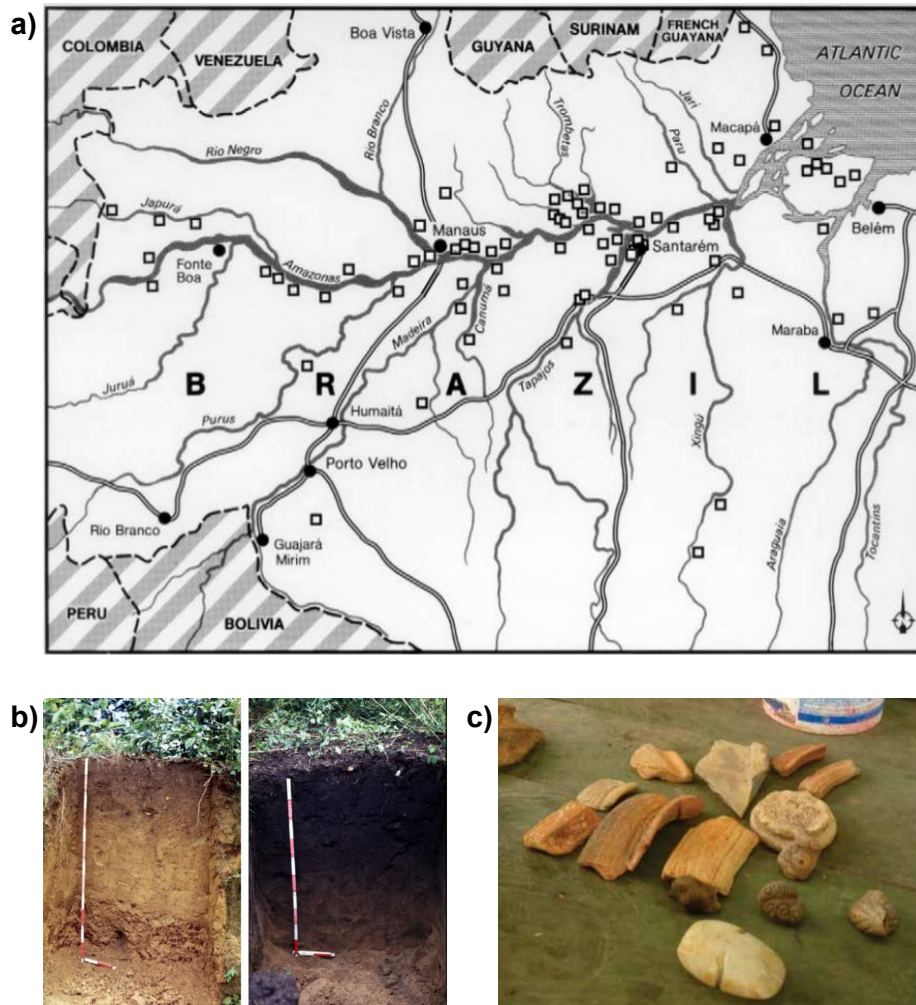


Figura 7.1: (a) Mapa mostrando sítios (indicados por quadrados não preenchidos) onde foi encontrada TPI. (b) Diferença entre um solo comum da Amazônia (à esquerda) e a TPI (à direita), deixando explícito que se trata de uma mancha ao mostrar a profundidade da mesma [41]. (c) Restos de cerâmica encontrados juntamente com a TPI [15].

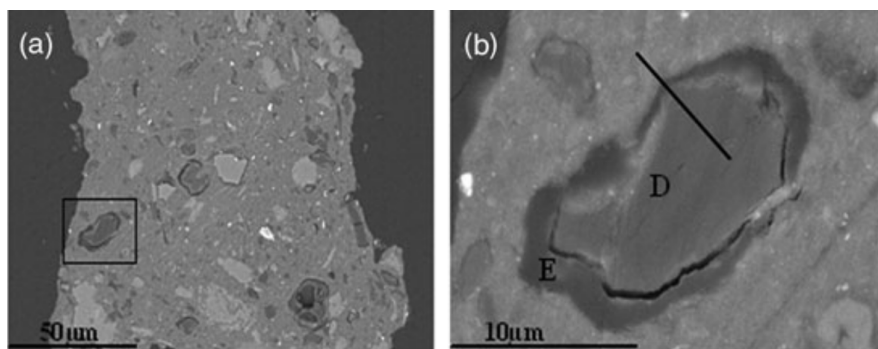


Figura 7.2: (a) Imagem obtida via *Scanning Electron Microscopy* (SEM) de uma amostra de TPI. Os pontos mais escuros são regiões enriquecidas com carbono (BC). Em (b) tem-se uma visão ampliada de uma região indicada em (a) [16].

Uma explicação detalhada do experimento já foi apresentada e os resultados obtidos são apresentados a seguir.

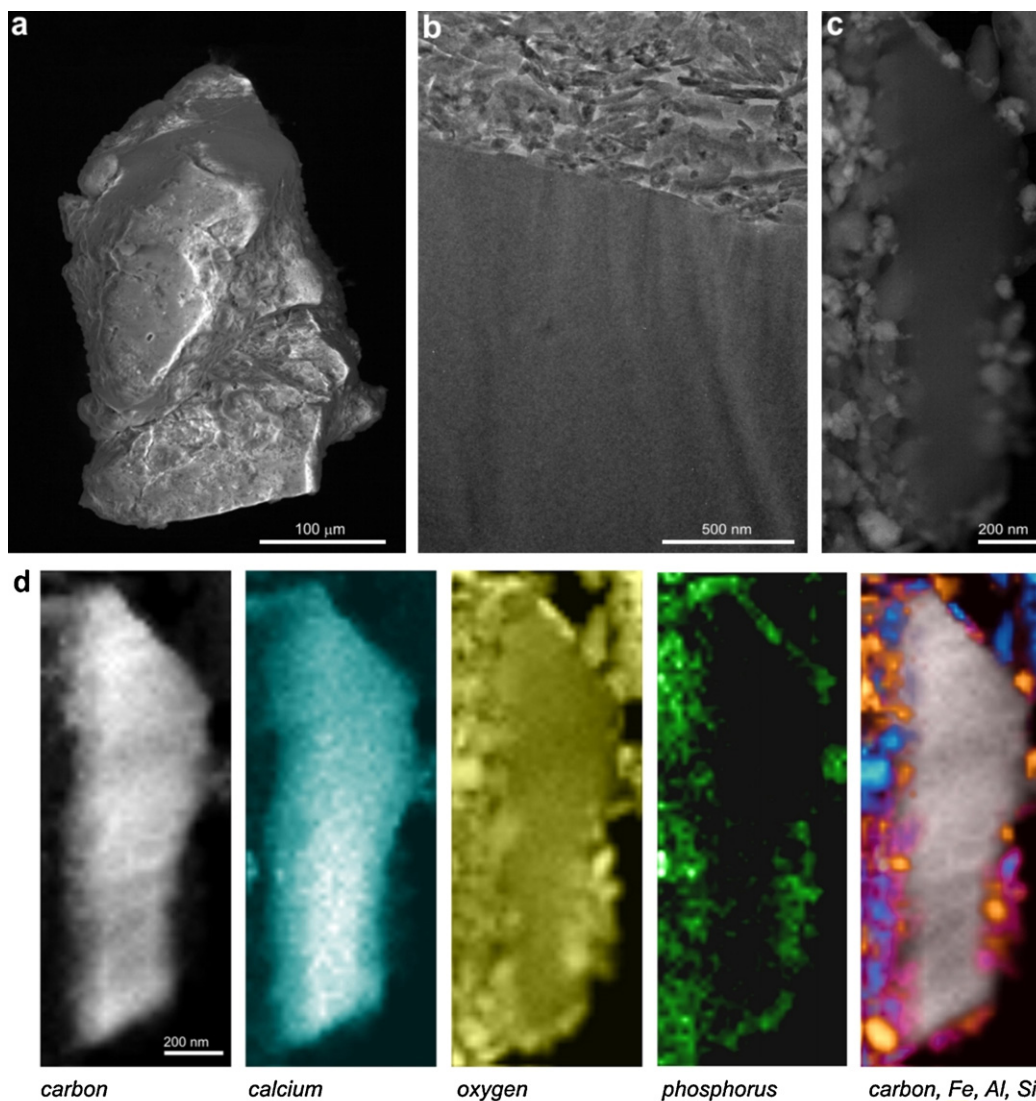


Figura 7.3: (a) Imagem de um aglomerado de TPI obtida através de medidas de SEM, conforme a Figura 7.2. (b) Seção transversal deste “grão” obtida através de TEM mostrando uma região porosa neste. (c) Nanopartícula de carbono mostrada através de STEM. (d) Note que existem elementos aglomerados à essa nanopartícula, estes foram determinados através de experimentos de EDX [14].

7.2 Resultados experimentais

As medidas de ESR foram realizadas em um espectrômetro Eleksys E500 equipado com criostato Janis de fluxo de hélio ou nitrogênio e magneto que permite variação de campo magnético até $B = 2,1$ T. O sistema conta com múltiplas pontes de microondas para experimentos em banda X (9,3 GHz), Q (34,1 GHz), L (1,1 GHz) e S (4,0 GHz). Este equipamento faz parte do Laboratório de Propriedades Ópticas e Magnéticas de Sólidos - IFGW/Unicamp e os experimentos foram realizados em colaboração com o Prof. Dr. Ricardo Urbano e o aluno de doutorado Paulo Menegasso. Para tais medidas foi utilizada a banda X, temperaturas fixas selecionadas entre $3,5 < T < 155$ K e campo magnético $0 < B < 2$ T. Os resultados obtidos podem ser observados na Figura 7.4.

Para análise dos resultados foi realizado o cálculo de g considerando cada uma das absorções para as várias temperaturas. Foi considerado nos cálculos o campo magnético

Sites	pH H ₂ O	pH KCl	K (Cmolckg ⁻¹)	Ca	Mg	Al	t ^a	S ^b	Fe (mg kg ⁻¹)	Zn	Mn	Cu	P	V ^c (%)	M ^d
Serra Baixa (Irاندوبا)	5.77	4.43	0.10	3.06	0.51	0.15	3.82	3.67	59.00	15.90	72.90	5.00	214.00	96.07	3.93
Costa Laranjal (Manacapuru)	5.52	5.23	0.17	9.38	1.30	0.05	10.89	10.84	63.20	292.30	843.30	8.00	285.76	99.54	0.46

^a t: effective cation exchange capacity (sum of K⁺, Ca²⁺, Mg and Al).

^b S: basis sum (K, Ca and Mg).

^c V: basis saturation percentage for effective cation exchange capacity.

^d M: Al saturation percentage for effective cation exchange capacity.

Tabela 7.1: Composição detalhada da TPI para dois locais distintos, Serra Baixa (Irاندوبا) e Costa Laranjal (Manacapuru). É observada a diferença de concentração de cada elemento para sítios distintos [14].

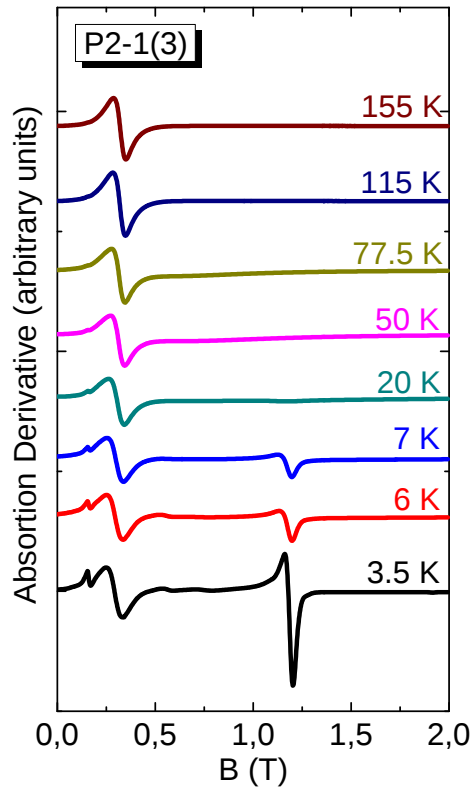


Figura 7.4: Curvas de derivada da absorção para TPI retirada do *batch* P2-1(3) onde foi utilizada com frequência $\nu = 9,488077$ GHz nas temperaturas indicadas em cada curva. Com a redução da temperatura observa-se o aparecimento de novas absorções indicando que para aquele valor de campo magnético há ressonância. O fator giromagnético para cada absorção será determinado a seguir.

de ressonância, ou seja o campo magnético para o máximo na absorção, determinado nos resultados através da média entre o campo magnético máximo e o mínimo mostrados nas curvas de derivada da absorção. O objetivo foi observar o comportamento das absorções com a variação de T , portanto, foi selecionada a absorção e analisado o comportamento do fator giromagnético referente a ela para cada temperatura. Foram consideradas então cinco absorções conforme destacado na Figura 7.5. Tendo da Equação 5.10 é possível reescreve-la sabendo que $\Delta E_m = h\nu$, obtendo:

$$h\nu = g\mu_B B. \quad (7.1)$$

Portanto,

$$g = \frac{h\nu}{\mu_B B}, \quad (7.2)$$

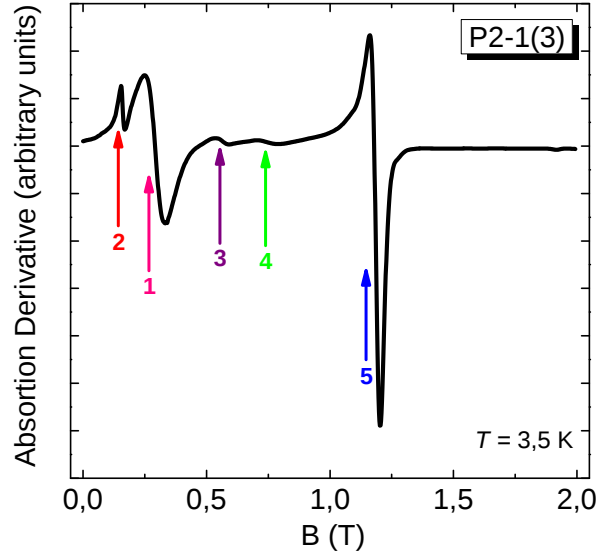


Figura 7.5: Derivada da absorção da energia da microonda pelo sistema em função do campo magnético $\vec{B}$ para $T = 3,5$ K considerada na análise de g mostradas nas Figuras 7.6 e 7.7. Os números em cores as relacionam com as curvas obtidas para g versus T . A linha 5) corresponde a absorção do quartzo do qual é composto o tubo utilizado no experimento.

onde B será o campo magnético de ressonância, $\mu_B = 9.27 \times 10^{-24}$ J/T e $h = (6,62607004 \times 10^{-34})$ m² kg/s.

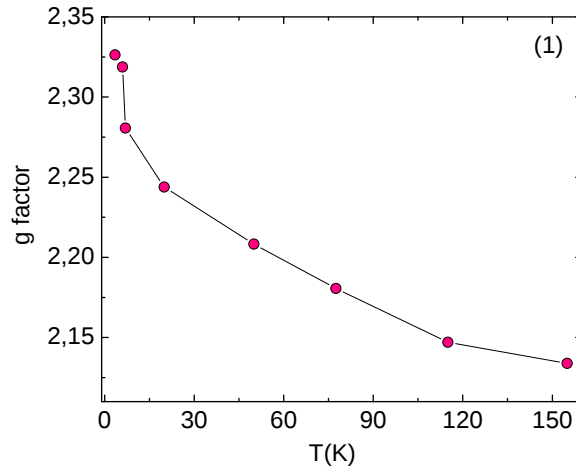


Figura 7.6: Fator g determinado para a absorção (1). Tal absorção foi observada em todas as temperaturas medidas ($T = 3,5, 6, 7, 20, 50, 77,5, 115$ e 155 K), no entanto houve um aumento de g com a redução de T .

O momento magnético μ pode ser escrito como

$$\mu = g\mu_B m_S. \quad (7.3)$$

Os valores de g obtidos são mostrados nas Figuras 7.6 e 7.7. É possível observar que para uma das absorções há uma variação significativa de g com a redução da temperatura, enquanto para as demais g permanece aproximadamente constante. Tendo isso, podemos concluir que ao se reduzir a temperatura tem-se um aumento do momento magnético, e, portanto da magnetização do sistema. Isso pode significar um caráter ferromagnético da TPI e é, de certa forma, esperado visto a presença de ferro em sua composição.

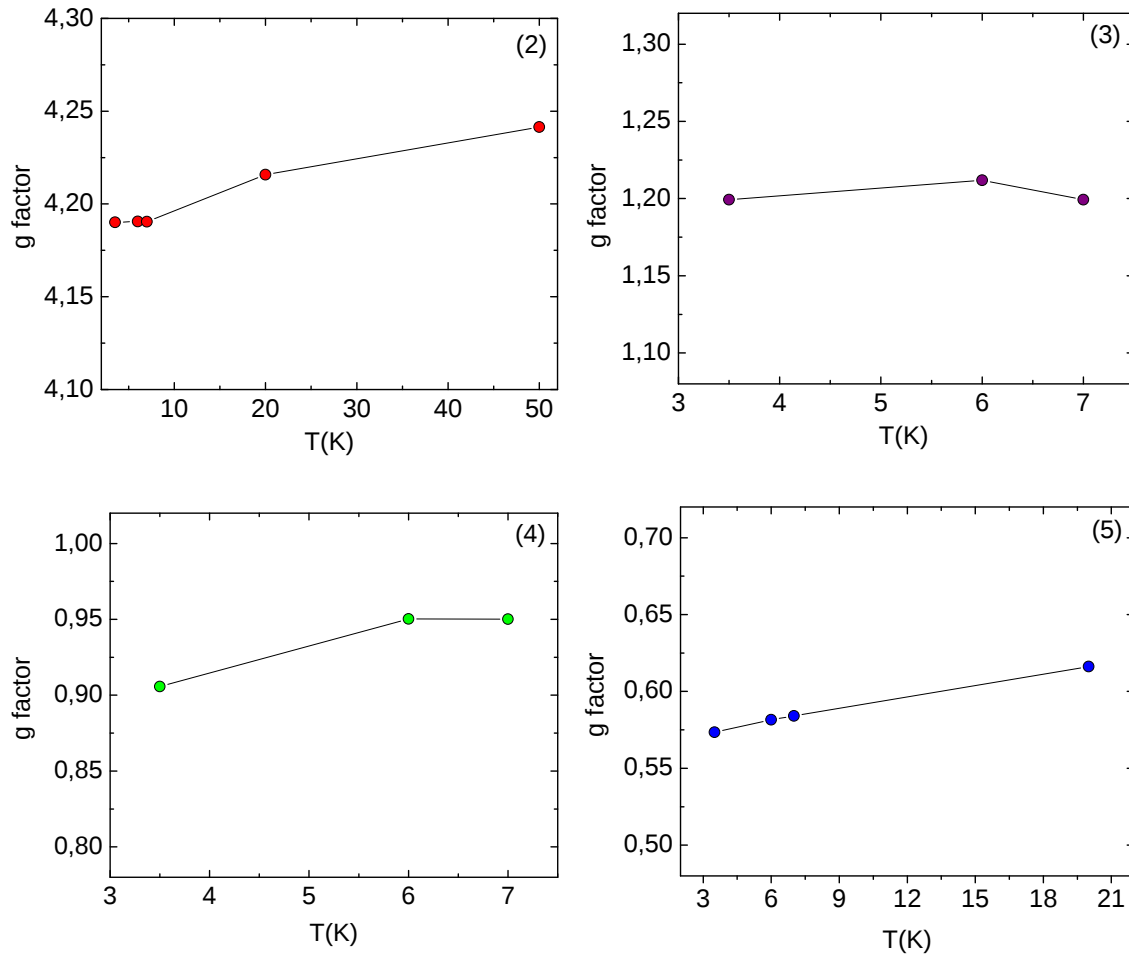


Figura 7.7: Curvas para o fator g para as demais absorções: (2) em vermelho, (3) em roxo, (4) em verde e (5) em azul. Diferentemente da absorção (1) para as demais não houve variação significativa em g com a redução da temperatura. Essas absorções não foram observadas em toda a faixa medida, surgindo apenas abaixo de $T = 50$ K (absorção 2), $T = 20$ K (absorção 5) e $T = 7$ K (absorções 3 e 4).

Capítulo 8

Conclusões e perspectivas

Diante dos resultados obtidos e apresentados, bem como as discussões feitas acerca dos aspectos presentes na literatura podemos destacar as conclusões abaixo para os três tópicos de interesse investigados neste trabalho de Mestrado.

Fase ferroelétrica de Mott-Hubbard em metais moleculares:

Foram realizadas medidas ao longo de dois eixos cristalográficos (a e c^*) mostrando um caráter anisotrópico também para a variante deuterada, o que já era esperado cf. Ref. [11] e como mostrado nas Refs. [9, 31]. As medidas de resistividade em função da temperatura corroboram com os resultados apresentados na Ref. [30], mostrando o mesmo comportamento anisotrópico para o sistema $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6 - \text{D}_{12}$. A análise com o *PUND* nos permitiu observar o comportamento tipo parâmetro de ordem de Landau, onde acima de T_{co} tem-se uma polarização elétrica intrínseca muito próxima de zero e abaixo de T_{co} uma polarização elétrica intrínseca expressiva. Estes resultados são preliminares e perspectivas futuras nesta frente incluem aperfeiçoamento da técnica, realização deste experimento para os demais sistemas e medidas sob aplicação de campo magnético para investigação de possível caráter multiferroico destes sais.

Oscilações de carga e o parâmetro de Grüneisen fonônico:

Através da frequência de plasma foi possível analisar o comportamento das oscilações em um sólido ao se variar volume e temperatura. Para os denominados “elétrons frios” claramente não há dependência com a temperatura. Analisando em relação ao volume, observa-se que ω_p se torna constante com o aumento do volume e com a redução do volume, ω_p aumenta expressivamente mostrando que as oscilações de carga são muito suscetíveis à pressão. Esta análise é pertinente também para os “elétrons quentes”, assim como a análise referente a energia, para a qual há divergência para valores muito pequenos. Isso vai de acordo com a teoria, tendo que a energia pode ser descrita pela relação $E = \hbar\omega_p$. Por fim, tomando o limite de altas temperaturas os efeitos relacionados à frequência de plasma tornam-se desprezíveis, passando-se a ter o domínio das oscilações térmicas. Já ao se tomar o limite para T muito pequeno, retornamos ao caso de “elétrons frios”.

Terra preta de índio:

Neste trabalho de Mestrado foi realizada uma análise do spin eletrônico da TPI através de ESR. Ao se variar a temperatura foi observado o surgimento de novas absorções, no entanto apenas para uma verificou-se um aumento substancial do fator g , indicando um possível ordenamento ferromagnético no sistema. É de pleno conhecimento a presença de ferro na TPI, indicada inclusive nos resultados de literatura mostrados neste trabalho cf. Ref. [14], sendo assim, podemos associar o comportamento associado aos minerais com presença de ferro na TPI.

Apêndice A

Teoria fenomenológica para a transição de fase ferroelétrica

No corpo deste trabalho foi mencionado diversas vezes que a transição de fase ferroelétrica segue um comportamento do tipo parâmetro de ordem de segunda ordem. Nesta seção, esta teoria será brevemente discutida baseada na Ref. [23].

Primeiramente, é preciso analisar as grandezas físicas que governam um sistema polarizável. As já mencionadas equações de Maxwell na forma macroscópica levam em consideração o vetor deslocamento elétrico $\vec{D}$:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon \vec{E} + \vec{P},$$

onde pode-se observar que $\vec{D}$ e $\vec{E}$ são variáveis conjugadas.

É necessário assumir que a equação de estado para o sistema ferroelétrico pode ser descrita aqui por uma função polinomial, de maneira que esta seja válida tanto acima quanto abaixo da transição de fase. Ainda, esta função será descrita em termos do vetor deslocamento elétrico, também associado à polarização elétrica.

Aqui será levado em conta também que o vetor deslocamento elétrico é restringido a uma única direção e, portanto, como a polarização elétrica espontânea tem o mesmo sentido de $\vec{D}$ estará restrita a essa mesma direção.

Assim, temos uma expressão para a energia livre da seguinte forma [23]:

$$G = \frac{\alpha}{2} D^2 + \frac{\gamma}{4} D^4 + \dots, \quad (\text{A.1})$$

onde, α e γ em geral dependem da temperatura e a ordem da transição de fase irá depender do sinal de γ .

Derivando a energia livre descrita pela Equação (A.1) em relação à D , temos:

$$\frac{\partial G}{\partial D} = \alpha D + \gamma D^3 \quad (\text{A.2})$$

$$E = \alpha D + \gamma D^3, \quad (\text{A.3})$$

onde a derivada representa o módulo do campo elétrico E .

Observando a Figura A.1 e analisando graficamente observa-se que para $\alpha > 0$ tem-se um único ponto de mínimo, enquanto que para $\alpha < 0$ tem-se dois pontos de mínimo. Os pontos de mínimos são interpretados matematicamente como os pontos em que se a derivada se anula, portanto, $\frac{\partial G}{\partial D} = 0$.

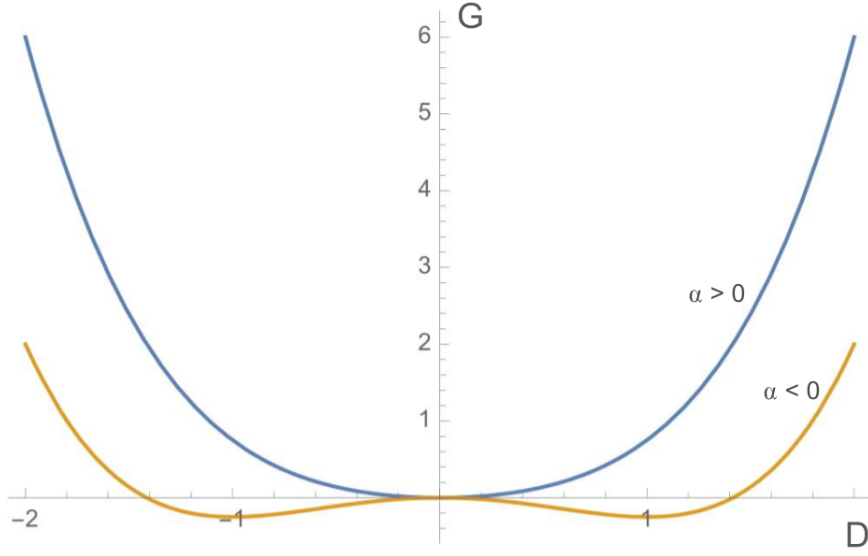


Figura A.1: Curva esquemática para a energia livre G versus vetor deslocamento elétrico D considerando $\alpha > 0$ (azul) e $\alpha < 0$ (laranja).

Uma vez que

$$\frac{\partial G}{\partial D} = E, \quad (\text{A.4})$$

podemos concluir que os pontos de mínimo descrevem a polarização elétrica espontânea como uma função da temperatura.

Focando a análise próximo a temperatura de transição T_c , tem-se que α dependerá de T de maneira linear, dado pela relação [23]:

$$\alpha = \beta(T - T_c), \quad (\text{A.5})$$

onde β é uma constante positiva. Ainda, nos pontos de mínimo

$$\alpha D + \gamma D^3 = 0 \quad (\text{A.6})$$

$$(\alpha + \gamma D^2)D = 0. \quad (\text{A.7})$$

Considerando o caso onde $D \neq 0$,

$$\alpha + \gamma D^2 = 0. \quad (\text{A.8})$$

E, como não há campo elétrico aplicado, ou seja, $E=0$,

$$D = P_S.$$

Logo,

$$\alpha + \gamma P_S^2 = 0 \quad (\text{A.9})$$

$$\alpha = -\gamma P_S^2 \quad (\text{A.10})$$

$$P_S^2 = -\frac{\alpha}{\gamma}. \quad (\text{A.11})$$

Assim, substituindo a Equação (A.5) na Equação (A.11), temos:

$$P_S^2 = -\frac{\beta(T - T_c)}{\gamma} \quad (\text{A.12})$$

$$P_S^2 = \frac{\beta(T_c - T)}{\gamma}. \quad (\text{A.13})$$

Obtém-se então a curva teórica da polarização elétrica espontânea em função da temperatura,

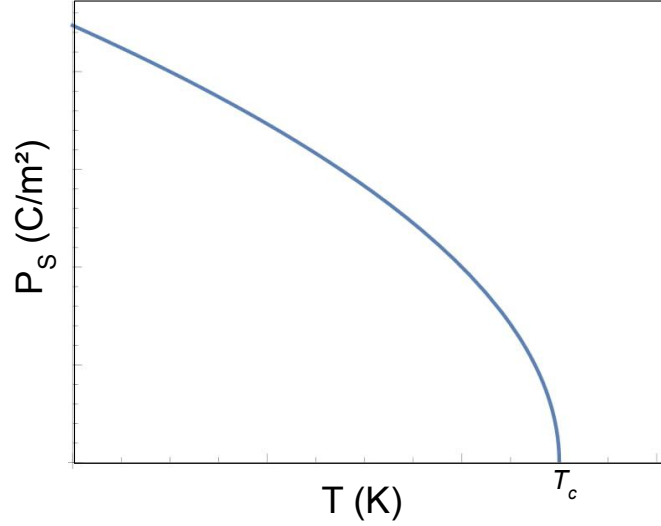


Figura A.2: Polarização elétrica espontânea P_S versus temperatura T obtida através da Equação (A.13) oriunda da teoria fenomenológica para a transição ferroelétrica. Acima de T_c tem-se a ausência de P_S , caracterizando a transição para a fase paraelétrica.

disponibilizada na Figura A.2, concluindo que a polarização é o parâmetro de ordem em uma transição ferroelétrica. Tendo, ainda, de acordo com a Ref. [23]

$$\kappa = \beta(T - T_c) + 3\gamma P_S^2, \quad (\text{A.14})$$

onde $\kappa \propto \frac{1}{\varepsilon}$.

Substituindo a Equação (A.11) na Equação (A.14), obtemos:

$$\kappa = 2\beta(T_c - T). \quad (\text{A.15})$$

E,

$$\frac{1}{\varepsilon} = 2\beta(T_c - T) \rightarrow \varepsilon = \frac{1}{2\beta} \frac{1}{(T_c - T)}. \quad (\text{A.16})$$

Portanto, uma transição de fase ferroelétrica, além de possuir a polarização elétrica espontânea como parâmetro de ordem ($D = P_S$, na ausência de campo elétrico aplicado) mostra uma singularidade na constante dielétrica na temperatura de transição.

Por fim, embora não seja aprofundado neste trabalho, vale destacar aqui também o limite de Curie-Weiss [23] onde:

$$\frac{1}{\varepsilon} \propto \beta(T - T_c), \quad T > T_c \quad (\text{A.17})$$

$$\frac{1}{\varepsilon} \propto 2\beta(T_c - T), \quad T < T_c. \quad (\text{A.18})$$

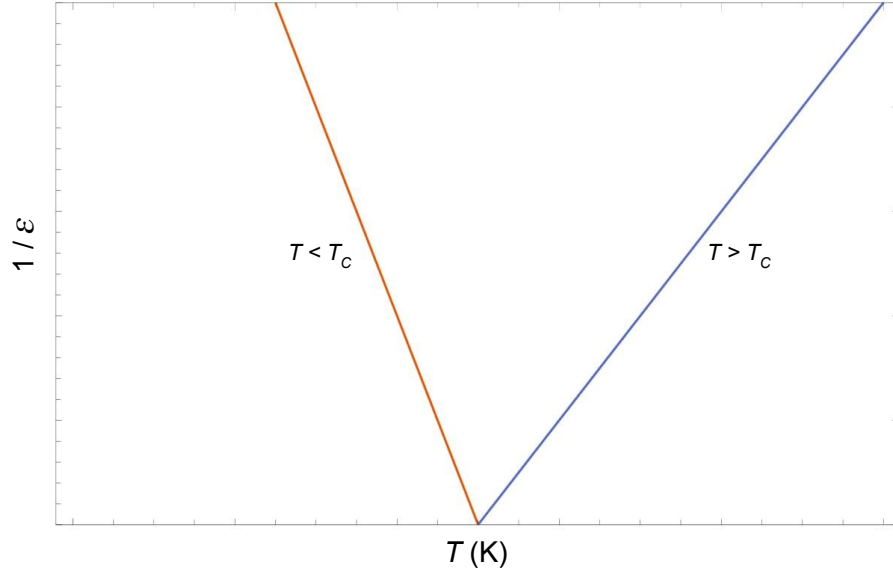


Figura A.3: Curva esquemática para o inverso da constante dielétrica $1/\varepsilon$ versus temperatura T considerando $T < T_c$ (azul) e $T > T_c$ (laranja). As regiões acima e abaixo de T_c são descritas por funções distintas caracterizadas principalmente por um fator dois o qual altera a inclinação da reta.

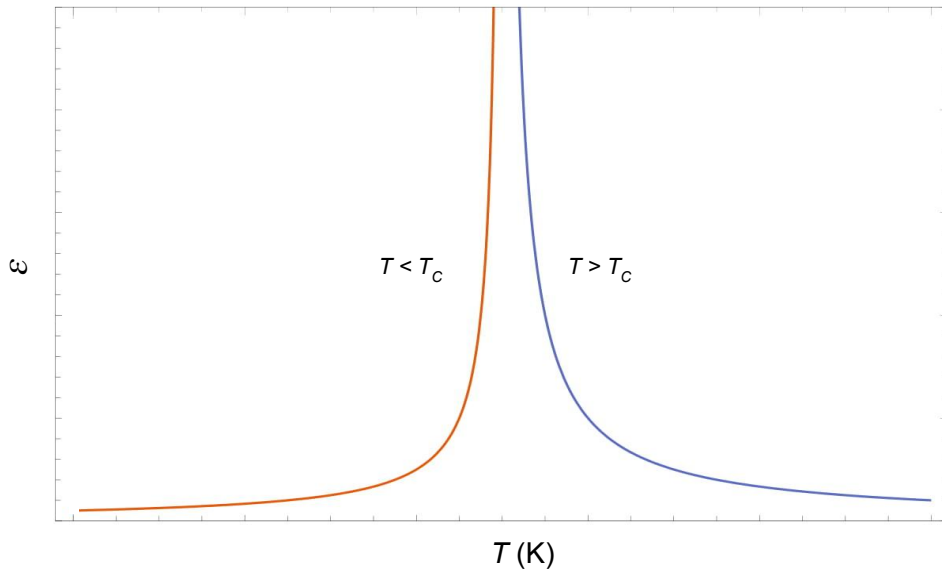


Figura A.4: Curva esquemática para o inverso da constante dielétrica ε versus temperatura T considerando $T > T_c$ (azul) e $T < T_c$ (laranja). Devido à diferença na função que descreve o comportamento da constante dielétrica é observado que as curvas acima e abaixo de T_c não apresentam simetria.

As curvas para ε e $\frac{1}{\varepsilon}$ decorrentes dos critérios de Curie-Weiss são mostradas na Figuras A.3 e A.4.

Por isso nos resultados de constante dielétrica para o eixo c^* apesar de $\varepsilon \rightarrow 0$ abaixo da temperatura crítica não foi possível visualizar tal comportamento no intervalo medido acima de T_c . Seria necessário medir até um valor maior de temperatura para a visualização do ponto em que ε se torna mais próximo de zero.

Publicações e participações em eventos

- XL Encontro Nacional de Física da Matéria Condensada, Búzios - RJ, 2017.
- Curso de Verão em Física - IFGW/UNICAMP, Campinas - SP, 2018.
- Encontro de Outono 2018, apresentação de pôster sob o título *“Investigation of the Physical Properties of Amazonian Dark Earth (ADE) Employing ESR Spectroscopy”*, Foz do Iguaçu - PR, 2018.
- XVI Escola Brasileira de Estrutura Eletrônica, apresentação de pôster sob o título *“Exploring the Mott-Hubbard Ferroelectric Phase in the Fabre-salts Employing Electric Polarization Measurements”*, Santa Maria - RS, 2018.

Estágios docente

- Laboratório avançado de Física II - Segundo semestre de 2017 (bolsa Capes);
- Laboratório de Física II - Primeiro semestre de 2018 (voluntário).

Referências Bibliográficas

- [1] C. Kittel, *Introdução à Física do Estado Sólido*, Guanabara Dois, 1978.
- [2] J. Hubbard, *Physical Review B* **17**, 494 (1978).
- [3] S. Arajs e R. V. Colvin, *Journal of the Less Common Metals* **7**, 54 (1964).
- [4] L. N. Cooper, *Physical Review* **104**, 1189 (1956).
- [5] N. Mott, *Metal-insulator transitions*, CRC Press, 1990.
- [6] M. de Souza, J.-P. Pouget, *Journal of Physics: Condensed Matter* **25**, 343201 (2013).
- [7] A. C. Jacko, H. Feldner, E. Rose, F. Lissner, M. Dressel, R. Valentí, H. O. Jeschke, *Physical Review B* **87**, 155139 (2013).
- [8] M. Dressel, *Naturwissenschaften* **94**, 527 (2007).
- [9] M. de Souza, L. Squillante, C. Sônego, P. Menegasso, P. Foury-Leylekian, J.-P. Pouget, *Physical Review B* **97**, 045122 (2018).
- [10] P. Monceau; F. Ya. Nad; S. Brazovskii, *Physical Review Letters* **86**, 4080 (2001).
- [11] A. G. Lebed, *The physics of organic superconductors and conductors*, Berlin: Springer, 2008.
- [12] M. de Souza, P. Menegasso, R. Paupitz, A. Seridonio e R. E. Lagos, *European Journal of Physics*, **37**, 055105 (2016).
- [13] N. W. Ashcroft e N. D. Mermin, *Física do Estado Sólido*, Cengage Learning, 2011.
- [14] A. Jorio *et al.*, *Soil Tillage Research* **129**, 61 (2012).
- [15] J. Lins, *Agriculturas* **12**, 37 (2015).
- [16] C. H. Chia *et al.*, *Journal of Microscopy* **245**, 129 (2011).
- [17] E. H. Novotny *et al.*, *Environmental Science & Technology* **41**, 400 (2007).
- [18] M. Arroyo-Kalin e E. G. Neves, *Amazonian Dark Earths: Wim Sombroek's Vision*. Springer, 2009.
- [19] A. Lund, M. Shiotani, S. Shimada, *Principles and Applications of ESR Spectroscopy*, Springer, 2011.
- [20] K. D. Machado, *Teoria do Eletromagnetismo*, UEPG, 2007.
- [21] D. J. Griffiths, *Eletrodinâmica*, Pearson Addison Wesley, 2011.
- [22] D. Halliday, R. Resnick, J. Walker, *Fundamentos de Física: Eletromagnetismo*, LTC Editora, 2007.

- [23] M. E. Lines e A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*, Oxford University Press, 2001.
 - [24] B. M. Tareev, *Physics of dielectric material*, Mir publishers, 1975.
 - [25] W. A. Little, *Physical Review* **134**, A1416 (1964).
 - [26] D. Jérôme, *Science* **252**, 1509 (1991).
 - [27] H. Fukuyama, *Journal of the Physical Society of Japan* **75**, 051001 (2006).
 - [28] G. Kotliar e D. Vollhardt, *Physics today* **57**, 53 (2004).
 - [29] H. Seo e H. Fukuyama, *Journal of the Physical Society of Japan* **66**, 1249 (1997).
 - [30] B. Köhler, E. Rose, M. Dumm, G. Untereiner e M. Dressel, *Physical Review B* **84**, 035124 (2011).
 - [31] F. Nad e P. Monceau, *Journal of the Physical Society of Japan* **75**, 051005 (2006).
 - [32] C. B. Sawyer e C. H. Tower, *Physical Review* **35**, 269 (1930).
 - [33] F. Pobell, *Matter and methods at low temperatures*, Berlin etc: Springer, 1996.
 - [34] G. Giovannetti *et al.*, *Physical Review B* **91**, 125130 (2015).
 - [35] J. J. T. Evans, *The Relationship between Hysteresis and PUND Responses*, Radiant Technologies, Inc, 2008.
 - [36] S. M. Feng, *et al.*, *New Journal of Physics* **12**, 073006 (2010).
 - [37] K. Kobayashi, *et al.*, *Physical Review Letters* **108**, 237601 (2012).
 - [38] V. L. Gurevich e A. K. Tagantsev, *Advances in Physics* **40**, 719 (1991).
 - [39] D. J. Griffiths, L. Freitas, *Mecânica quântica*, Pearson Prentice Hall, 2011.
 - [40] N. P. S. Falcão, L. F. Borges, *Acta Amazônica* **36**, 401 (2006).
 - [41] B. Glaser, J. J. Birk. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **82**, 39. (2012).
-