

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Física

Medidas de condutividade A.C. e constante dielétrica na perovskita dupla $\text{Ca}_{1.2}\text{La}_{0.8}\text{FeIrO}_6$

João Roberto Quaglio Borges

Orientador(a): Prof(a).Dr(a). Lygia Christina de Moura Walmsley

Rio Claro (SP)

2015

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
Instituto de Geociências e Ciências Exatas
Câmpus de Rio Claro

JOÃO ROBERTO QUAGLIO BORGES

MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE A.C. E CONSTANTE
DIELÉTRICA NA PEROVSKITA DUPLA $\text{Ca}_{1.2}\text{La}_{0.8}\text{FeIrO}_6$

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas -
Câmpus de Rio Claro, da Universidade
Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, para
obtenção do grau de Bacharel em Física.

Rio Claro - SP

2015

621 Borges, João Roberto Quaglio
B732m Medidas de condutividade A.C. e constante dielétrica na
perovskita dupla $\text{Ca}_{1.2}\text{La}_{0.8}\text{FeIrO}_6$ / João Roberto Quaglio
Borges. - Rio Claro, 2016
40 f. : il., figs., gráfs., tabs., fots.

Trabalho de conclusão de curso (bacharelado - Física) -
Universidade Estadual Paulista, Instituto de Geociências e
Ciências Exatas

Orientador: Lygia Christina de Moura Walmsley

1. Física aplicada. 2. Medidas elétricas. 3. Espectroscopia
de impedância. 4. Efeito Kelvin. 5. Óxido de metais de
transição. I. Título.

JOÃO ROBERTO QUAGLIO BORGES

MEDIDAS DE CONDUTIVIDADE A.C. E CONSTANTE
DIELÉTRICA NA PEROVSKITA DUPLA $\text{Ca}_{1.2}\text{La}_{0.8}\text{FeIrO}_6$

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado
ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas -
Câmpus de Rio Claro, da Universidade
Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, para
obtenção do grau de Bacharel em Física.

Comissão Examinadora

_____ (orientador(a))

Rio Claro, ____ de _____ de _____.

Assinatura do(a) aluno(a)

Assinatura do(a) orientador(a)

Agradecimentos

À minha mãe, Reny Quaglio e minha avó, Ruth Quaglio, pela enorme dedicação e apoio sem os quais não seria possível minha formação.

À minha namorada Lívia Roque, por todos os bons momentos e pelo apoio.

À minha orientadora, Prof^a Dra. Lygia Walmsley, pela oportunidade de realizar este trabalho, e pela paciência e dedicação.

À mestranda Everlin Ferreira, pela ajuda fundamental durante a montagem das amostras e execução das medidas.

Ao ex-mestrando Everton dos Santos, pela ajuda durante as fases iniciais do trabalho.

Ao Dr. Leandro Bufaiçal e Dr. Pascoal Pagliuso, pela concessão das amostras.

Aos amigos e todos aqueles que contribuíram de alguma forma.

Resumo

Este trabalho traz os resultados da realização de espectroscopia de impedância no óxido de metais de transição $\text{Ca}_{1.2}\text{La}_{0.8}\text{FeIrO}_6$. Procurou-se entender o comportamento de uma amostra através de seus espectros de impedância para diferentes valores de tensão e temperatura e se a aplicação de um campo magnético externo à temperatura ambiente ocasionaria alguma mudança no mesmo. Os resultados mostraram que a amostra de $\text{Ca}_{1.2}\text{La}_{0.8}\text{FeIrO}_6$ em altas temperaturas apresenta comportamento condutivo e indutivo e que a resistência aumenta proporcionalmente à frequência do sinal, fenômeno conhecido como efeito Kelvin. Em 150 K, a parte real do espectro deixa de corresponder à previsão teórica do efeito Kelvin, passando a haver influência das tensões utilizadas, condição esta, inexistente na teoria. Em baixas temperaturas (10, 20 e 30 K) observou-se um comportamento resistivo e capacitivo sendo possível nestas condições, associar à amostra um circuito RC paralelo em série com uma resistência de contato, através de um ajuste com o programa ZSim. Este ajuste permitiu obter valores de capacitância, resistência DC e resistência de contato. A aplicação de um campo magnético de 700G à temperatura ambiente não provocou alterações nos espectros.

Abstract

This work introduces the results from the performing of impedance spectroscopy on the transition metals oxide $\text{Ca}_{1.2}\text{La}_{0.8}\text{FeIrO}_6$. It was sought to understand the behavior of one sample from its impedance spectra for different AC voltages and temperature values and if an applied external magnetic field at room temperature would cause some change on it. The results revealed that the $\text{Ca}_{1.2}\text{La}_{0.8}\text{FeIrO}_6$ at high temperatures shows conductive and inductive behavior and that the resistance increases with frequency, phenomenon known as Kelvin effect. At 150 K, the spectrum real part no longer consists with the theoretical prediction of Kelvin effect, starting to be influenced by the utilized voltages, condition that inexists on theory. At low temperatures (10, 20, 30 K) it was observed resistive and capacitive behavior, being possible on these conditions, associate to the sample a parallel RC circuit in series with a contact resistance with a fitting from the ZSim software. This fitting allowed the obtaining of capacitance, DC resistance and contact resistance values. The application of a 700G magnetic field at room temperature didn't cause changes on the spectra.

SUMÁRIO

1 - INTRODUÇÃO	07
2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	08
2.1 - Circuitos A.C.	08
2.1.1 - Elementos de Circuitos	08
2.1.2 - Circuito RLC	08
2.1.3 – Condutividade e Constante Dielétrica	11
2.1.4 – Efeito Kelvin	13
2.2 - Condutividade em Condutores e Não Condutores	18
2.3 - Propriedades Magnéticas dos Materiais	18
2.3.1 - Paramagnetismo	18
2.3.2 - Diamagnetismo	19
2.3.3 - Ferromagnetismo	19
3 - MÉTODOS EXPERIMENTAIS	22
3.1 - Espectroscopia de Impedância	22
3.2 – Montagem das Amostras	22
3.3 – Equipamentos e Programas	22
4 - RESULTADOS	25
4.1 – Altas Temperaturas	25
4.2 – Temperaturas Intermediárias	29
4.3 – Baixas Temperaturas	31

4.4 – Resistividade e Constante Dielétrica.....	34
5 - CONCLUSÕES.....	37
6 – REFERÊNCIAS.....	39
7 – BIBLIOGRAFIA.....	39

1-INTRODUÇÃO

Os óxidos de metais de transição têm sido tema de grande interesse científico devido à suas propriedades físicas interessantes e possíveis aplicações tecnológicas. Pode ser citada a supercondutividade em cupratos à altas temperaturas como também o interesse da indústria de gravação magnética no efeito de magnetorresistência gigante nas manganitas. Os elementos de transição nestes materiais são suscetíveis a variações em suas estruturas eletrônicas, o que resulta em diversos estados de spin, e como consequência, o surgimento de propriedades magnéticas e transições do tipo metal-isolante.

O $\text{Ca}_{1,2}\text{La}_{0,8}\text{FeIrO}_6$ é um exemplo destes óxidos, e sua estrutura cristalina pertence ao grupo das perovskitas duplas, com fórmula $\text{AB}'\text{B}''\text{O}_6$. Os cátions A são representados pelas esferas azuis e os cátions B' e B'' estão dentro dos octaedros de oxigênio, de forma alternada conforme a figura 1.

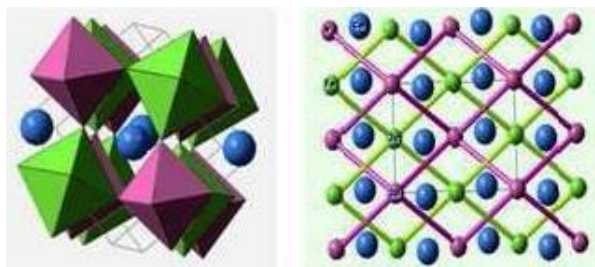
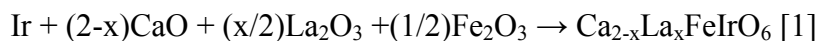


Figura 1: Representação estrutural de uma perovskita dupla. [1]

Este material inédito, foi sintetizado pelo Dr. Leandro Félix Bufaiçal durante seu doutorado no Instituto de Física “Gleb Wataghin” (IFGW) da Unicamp sob a orientação do Dr. Pascoal Pagliuso, através da técnica de reação de estado sólido, que consiste na mistura de quantias estequiométricas na forma de pó dos elementos que formarão os compostos, e em seguida são aquecidos. O mesmo apresenta ordenamento ferrimagnético na composição ($x=0.8$) abaixo de ($T \approx 300\text{K}$) [1].



Foi objetivo deste trabalho, estudar as propriedades eletrônicas deste material, através da realização de espectroscopia de impedância em uma amostra do mesmo utilizando diferentes tensões, temperaturas na faixa entre 300 K e 10 K e também um campo magnético externo de 700G à temperatura ambiente aplicado em duas orientações na mesma.

2 - FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 – Circuitos A.C

São circuitos elétricos cuja corrente que os circulam é alternada, ou seja, varia no tempo, e pode ser da forma

$$I = I_0 \cos(\omega t), \quad (1)$$

onde I é a corrente em um instante t , I_0 é a intensidade máxima da corrente e ω é a frequência angular.

2.1.1 – Elementos de Circuitos

O elemento responsável por instalar uma corrente elétrica alternada em um circuito é chamado de gerador ou fonte. Existem outros elementos, responsáveis por limitar a passagem da corrente alternada como resistores, capacitores e indutores. Considerando esses elementos ideais, em resistores a resistência é responsável pela dissipação de energia elétrica em forma de calor por meio do Efeito Joule, enquanto em capacitores e indutores, a reatância é responsável pelo armazenamento de energia elétrica em forma de campos elétricos e magnéticos respectivamente, sem que haja dissipação por calor. Dá-se o nome de impedância à ação conjunta de resistências e reatâncias.

2.1.2 – Circuito RLC

É um circuito formado pela associação em série ou paralelo de resistores, capacitores e indutores (Figura 2). No caso em série,

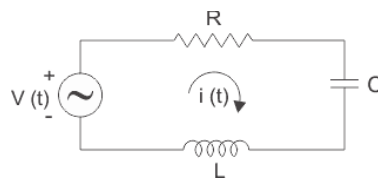


Figura 2: Representação de um circuito RLC em série [2].

as tensões no resistor, capacitor e indutor são respectivamente

$$V_R = RI_0 \cos(\omega t), \quad (2)$$

$$V_C = \left(\frac{1}{\omega C}\right) I_0 \cos\left(\omega t - \frac{\pi}{2}\right), \quad (3)$$

$$V_L = \omega L I_0 \cos\left(\omega t + \frac{\pi}{2}\right). \quad (4)$$

É possível notar que a corrente está em fase com a tensão no resistor, adiantada de $(\pi/2)$ com a tensão no capacitor e atrasada de $(\pi/2)$ com a tensão no indutor. Nas equações (3) e (4) os termos $(1/\omega C)$ e ωL são as reatâncias, capacitiva (X_C) e indutiva (X_L) respectivamente. A tensão total em um dado instante é dada pela soma das equações (2), (3) e (4)

$$V = R I_0 \cos(\omega t) + (X_L - X_C) I_0 \sin(\omega t). \quad (5)$$

Usando a relação trigonométrica

$$a \cos(x) + b \sin(x) = A \cos(\omega t + \varphi), \quad (6)$$

onde

$$A = \sqrt{a^2 + b^2}, \quad (7)$$

a tensão torna-se

$$V = V_0 \cos(\omega t + \varphi). \quad (8)$$

A amplitude V_0 é dada por

$$V_0 = I_0 \sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2} \quad (9)$$

e a fase por

$$\varphi = \arctan \frac{X_L - X_C}{R}. \quad (10)$$

A impedância do circuito é

$$Z = \sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2}. \quad (11)$$

O formalismo dos números complexos também pode ser utilizado, através da relação de Euler

$$e^{i\omega t} = \cos(\omega t) + i\sin(\omega t), \quad (12)$$

de modo que as equações de (1) à (4) podem ser reescritas como

$$I^* = I_0 e^{i\omega t}, \quad (13)$$

$$V_R^* = RI_0 e^{i\omega t}, \quad (14)$$

$$V_C^* = \left(\frac{1}{j\omega C}\right) I_0 e^{i\omega t}, \quad (15)$$

$$V_L^* = j\omega LI_0 e^{i\omega t} \quad (16)$$

e a tensão complexa total passa a ser

$$V^* = \left(R + \frac{1}{i\omega C} + i\omega L\right) I^*, \quad (17)$$

onde a impedância complexa é

$$Z^* = R + \frac{1}{i\omega C} + i\omega L. \quad (18)$$

No caso em paralelo (Figura 3)

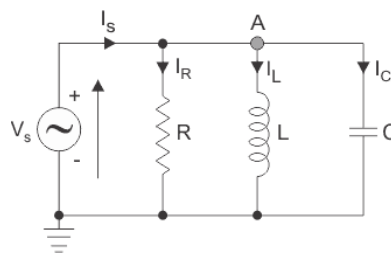


Figura 3: Representação de um circuito RLC em paralelo [3].

a tensão complexa é dada por

$$V^* = V_0 e^{i\omega t}, \quad (19)$$

e as correntes complexas no resistor, capacitor e indutor são dadas respectivamente por

$$I_R^* = \frac{V_0}{R} e^{i\omega t}, \quad (20)$$

$$I_C^* = i\omega C V_0 e^{i\omega t}, \quad (21)$$

$$I_L^* = \frac{V_0}{i\omega L} e^{i\omega t} \quad (22)$$

de modo que a impedância complexa é

$$\frac{1}{Z^*} = \frac{1}{R} + i \left(\omega C - \frac{1}{\omega L} \right), \quad (23)$$

ou analogamente à equação (11),

$$\left(\frac{1}{Z} \right)^2 = \left(\frac{1}{R} \right)^2 + \left(\frac{1}{X_C} - \frac{1}{X_L} \right)^2. \quad (24)$$

No caso em que não há indutor, têm-se um circuito cuja impedância é obtida de

$$\left(\frac{1}{Z} \right)^2 = \left(\frac{1}{R} \right)^2 + \left(\frac{1}{X_C} \right)^2. \quad (25)$$

2.1.3 – Condutividade e Constante Dielétrica

Das Equações de Maxwell, a Lei de Ampère pode ser escrita como

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \quad (26)$$

onde

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}, \quad (27)$$

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E} \quad (28)$$

com o campo elétrico dado por

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 e^{i\omega t}. \quad (29)$$

Assim sendo

$$\nabla \times \mathbf{H} = (\sigma + i\omega\varepsilon) \mathbf{E}, \quad (30)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \left(\varepsilon - i \frac{\sigma}{\omega} \right) \mathbf{E} \quad (31)$$

sendo a condutividade e permissividade elétrica complexas respectivamente dadas por

$$\sigma^* = \sigma + i\omega\varepsilon, \quad (32)$$

$$\varepsilon^* = \varepsilon - i \frac{\sigma}{\omega}. \quad (33)$$

Como ($V = Z^* I$) onde ($Z^* = L/A\sigma^*$),

$$\frac{1}{Z^*} = \sigma^* \frac{A}{L} \quad (34)$$

e da propriedade de números complexos

$$\frac{1}{Z^*} = \frac{\bar{Z}}{|Z|^2}, \quad (35)$$

então

$$\sigma^* = \frac{Z' - iZ''}{Z'^2 + Z''^2} \frac{L}{A} \quad (36)$$

e a condutividade complexa é

$$\sigma^* = \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} \frac{L}{A} - i \frac{Z''}{Z'^2 + Z''^2} \frac{L}{A}. \quad (37)$$

Das equações (32) e (33) têm-se

$$\varepsilon' = \frac{\sigma''}{\omega}, \quad (38)$$

$$\varepsilon'' = \frac{\sigma'}{\omega} \quad (39)$$

e a permissividade elétrica complexa é dada por

$$\varepsilon^* = -\frac{Z''}{Z'^2 + Z''^2} \frac{L}{A\omega} + i \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} \frac{L}{A\omega}. \quad (40)$$

E como

$$\varepsilon = k\varepsilon_0, \quad (41)$$

a constante dielétrica complexa é

$$k^* = -\frac{Z''}{Z'^2 + Z''^2} \frac{L}{A\varepsilon_0\omega} + i \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} \frac{L}{A\varepsilon_0\omega}. \quad (42)$$

2.1.4 – Efeito Kelvin

Quando um fio condutor é percorrido por uma corrente elétrica constante, ela distribui-se de forma homogênea pelo mesmo, mas isto não ocorre quando a corrente é alternada. A densidade de corrente varia ao longo do raio, sendo maior nas bordas e menor no centro. Esse fenômeno é chamado de efeito Kelvin ou Pelicular, devido às contribuições de Lord Kelvin através do estudo deste efeito em condutores cilíndricos por volta de 1889 [4].

Devido a Lei de Faraday

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (43)$$

a corrente elétrica alternada produz um campo magnético que varia no tempo, induzindo um campo elétrico no condutor, cuja orientação favorece a corrente nas bordas, em detrimento do enfraquecimento da mesma nas regiões centrais, conforme ilustrado na figura 4

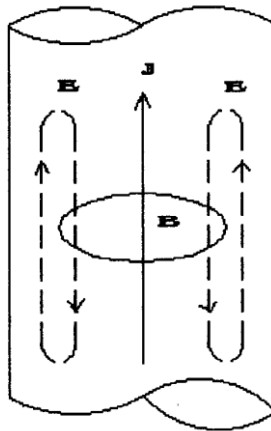


Figura 4: **J** indica a densidade de corrente, **E** o campo elétrico e **B** o campo magnético [4].

e como consequência, a resistência do condutor passa a depender da frequência do sinal.

Considerando o efeito Kelvin clássico caracterizado por

$$l \ll \delta, \quad (44)$$

$$l \ll \frac{v}{\omega} \quad (45)$$

onde l é o livre caminho médio, δ o “skin depth” e $\tau = v/\omega$ o tempo de relaxação do elétron, em um condutor cilíndrico infinito, as equações de Maxwell são dadas por

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \quad (46)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (47)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho, \quad (48)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (49)$$

e estabelecendo que o condutor seja homogêneo ($\sigma = \text{cte.}$) , não magnético ($\mu = \text{cte.}$) e eletricamente neutro ($\rho = 0$) e ainda considerando a corrente de deslocamento $\partial \mathbf{D}/\partial t$ muito pequena em relação à corrente de condução $\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E}$, as equações de Maxwell assumem as formas

$$\nabla \times \mathbf{H} = \mathbf{J}, \quad (50)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (51)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 0, \quad (52)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0. \quad (53)$$

Aplicando o rotacional nas equações (50) e (51), obtêm-se

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \mu \sigma \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}, \quad (54)$$

$$\nabla^2 \mathbf{B} = \mu \sigma \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (55)$$

$$\nabla^2 J = \mu\sigma \frac{\partial J}{\partial t} \quad (56)$$

que são conhecidas como equações de difusão. Devido à simetria cilíndrica do problema, o laplaciano é dado por

$$\nabla^2 = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial}{\partial r} \right) + \frac{1}{r^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}. \quad (57)$$

Como a densidade de corrente independe de θ e z , considera-se apenas a parte radial e levando-a na equação (56), obtêm-se

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial J_z(r, t)}{\partial r} \right) = \mu\sigma \frac{\partial J_z(r, t)}{\partial t}, \quad (58)$$

onde

$$J_z(r, t) = J_z(r) e^{i\omega t}, \quad (59)$$

que levado na equação (58) obtêm-se

$$\frac{\partial^2 J_z(r)}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial J_z(r)}{\partial r} + T^2 J_z(r) = 0 \quad (60)$$

com $T^2 = -i\omega\mu\sigma$. Esta é a equação diferencial de Bessel, e possui solução do tipo

$$J_z(r) = AJ_0(Tr) + BY_0(Tr), \quad (61)$$

onde $J_0(Tr)$ e $Y_0(Tr)$ são respectivamente as funções de Bessel de primeira e segunda espécie de ordem zero. Como $Y_0(Tr)$ possui uma singularidade em $r = 0$ e a corrente elétrica é finita neste ponto, considera-se apenas

$$J_z(r) = AJ_0(Tr). \quad (62)$$

Associando as equações (27), (50), (51) e (62) têm-se

$$E_z(r) = \frac{A}{\sigma} J_0(Tr) , \quad (63)$$

$$H_\theta(r) = \frac{A}{T} J_1(Tr) , \quad (64)$$

$$I = \frac{2\pi r A}{T} J_1(Tr) \quad (65)$$

sendo possível obter uma expressão para a impedância através do teorema de Poynting-Oumov

$$Z = \frac{\oint \mathbf{E} \times \mathbf{H} \cdot \hat{n} dS}{I^2} . \quad (66)$$

Considerando que

$$|\mathbf{E}_z \times \mathbf{H}_\theta| = E_z(r) H_\theta(r) , \quad (67)$$

$$I^2 = \frac{4\pi^2 r^2 A^2}{T^2} J_1^2(Tr) \quad (68)$$

a parte real da impedância é dada por

$$Z = R_0 \frac{Tr J_0(Tr)}{2 J_1(Tr)} , \quad (69)$$

onde a resistência é

$$R_0 = \frac{1}{\sigma \pi r^2} . \quad (70)$$

Agora, T^2 pode ser reescrito como

$$T^2 = \frac{\omega \mu \sigma}{2} - i \omega \mu \sigma - \frac{\omega \mu \sigma}{2} , \quad (71)$$

o que resulta em

$$T^2 = \frac{(1-i)}{\delta} = \frac{\sqrt{2}i}{\delta} , \quad (72)$$

onde δ é o comprimento de penetração dos campos no material, ou “skin depth” e é dado por

$$\delta = \sqrt{\frac{2}{\omega\mu\sigma}}. \quad (73)$$

Observa-se então, que para baixas frequências, o comprimento de penetração dos campos no material é grande, o que resulta em um efeito Kelvin fraco. Já no caso de altas frequências, o comprimento de penetração é pequeno, o que resulta em um efeito Kelvin forte. Para o efeito fraco, utilizam-se os primeiros termos das funções de Bessel

$$J_0(Tr) = 1 - \frac{i}{2}\left(\frac{r}{\delta}\right)^2 - \frac{1}{16}\left(\frac{r}{\delta}\right)^4, \quad (74)$$

$$J_1(Tr) = 1 - \frac{1}{4}\left(\frac{r}{\delta}\right)^2 - \frac{1}{48}\left(\frac{r}{\delta}\right)^4 \quad (75)$$

e levando as equações (74) e (75) na (69), têm-se que

$$Z = R_0 \left(1 + \frac{1}{12} \left[\frac{\pi\sigma\omega r^2}{c^2} \right]^2 \right), \quad (76)$$

onde c é a velocidade da luz. Logo, para baixas frequências, a parte real da impedância depende diretamente de ω^2 . Para o caso do efeito forte, utiliza-se a fórmula assintótica para grandes argumentos das funções de Bessel

$$J_0(Tr) \sim \frac{1}{\sqrt{\frac{r}{\delta}}} e^{\frac{r}{\delta} - i\frac{r}{\delta}}, \quad (77)$$

e o termo $J_1(Tr)$ pode ser obtido através da relação de recorrência $J_1 = -dJ_0/dr$. Novamente, levando estes resultados na equação (69), obtém-se para a parte real da impedância

$$Z = \frac{1}{cr} \sqrt{\frac{\omega}{2\pi\sigma}}, \quad (78)$$

mostrando que para altas frequências, a parte real da impedância depende diretamente de $\sqrt{\omega}$.

2.2 – Condutividade em Condutores e Não Condutores

Nos metais, os elétrons que participam da condução estão livres e a condução se dá por um grande número de elétrons que percorrem pequenas distâncias [Tipler]. Como a frequência do movimento eletrônico é da ordem de 10^{14} Hz, num metal só se observa efeitos de variação na resistividade para frequências acima do infravermelho. Portanto, num condutor ideal, na faixa de frequência menor ou da ordem de MHz, não se esperaria variação com a frequência. Para um bom isolante, as cargas estão localizadas, e a condução se dá por “hopping” de portadores entre estados localizados, o que depende da energia térmica e da frequência do salto. Assim, para isolantes se espera uma resistividade menor com o aumento da temperatura e da frequência.

2.3 – Propriedades Magnéticas dos Materiais

Todos os materiais são constituídos fundamentalmente de átomos que possuem elétrons girando em seus próprios eixos e orbitando seus núcleos. O movimento destes elétrons constituem correntes elétricas, cujas dimensões microscópicas permitem relacionar a cada um um dipolo magnético, assim existe o surgimento de campos magnéticos e consequentemente, momentos dipolares magnéticos. Quando um campo magnético externo é aplicado em um material, ocorre o alinhamento dos momentos magnéticos com o campo, tornando o meio magnetizado de modo que o campo resultante é dado por

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}), \quad (79)$$

onde $\mathbf{H}$ é o campo aplicado e $\mathbf{M}$ a magnetização, ou seja, momentos magnéticos por unidade de volume. Estas quantidades estão relacionadas por

$$\mathbf{M} = \chi_m \mathbf{H}, \quad (80)$$

onde χ_m é a susceptibilidade magnética e está relacionada ao quanto um material está suscetível à magnetização mediante um campo magnético aplicado.

2.3.1 – Paramagnetismo

O paramagnetismo é caracterizado pela tendência ao alinhamento paralelo dos momentos magnéticos associados ao movimento de rotação e translação dos elétrons com um campo magnético externo aplicado. Isto ocorre, pois a energia relacionada à interação do momento com o campo é dada por

$$E = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{B}, \quad (81)$$

onde $\boldsymbol{\mu}$ é o momento magnético. Deve ser mencionado, que o alinhamento não é perfeito, pois a agitação térmica tende a perturbá-lo.

O elétron tratando-se de um férmion, ou seja, possui spin múltiplo semi-inteiro de $\hbar$, obedece à propriedade de antissimetria

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(1)\psi_b(2) - \psi_b(1)\psi_a(2)] \quad (82)$$

de modo que considerando dois elétrons no mesmo estado quântico

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{2}}[\psi_a(1)\psi_a(2) - \psi_a(1)\psi_a(2)] = 0, \quad (83)$$

ou seja, dois elétrons com spins iguais não podem ocupar o mesmo estado. De fato, qualquer sistema formado por vários elétrons deve ser descrito por uma autofunção antissimétrica (Princípio da Exclusão de Pauli). Como o efeito do paramagnetismo para o movimento orbital é desprezível, em átomos multieletrônicos com número par de elétrons, estes se juntam em pares de spins contrários, anulando os momentos magnéticos e consequentemente o paramagnetismo, assim, este será melhor observado em átomos com número ímpar de elétrons.

2.3.2 – Diamagnetismo

Dá-se o nome de diamagnetismo ao fenômeno em que momentos magnéticos antiparalelos surgem devido à aplicação de um campo magnético. É um efeito relacionado ao movimento orbital dos elétrons, de modo que pela Lei de Lenz, a corrente induzida pelo campo magnético aplicado irá gerar um campo que se opõe ao que o originou, gerando também um momento magnético antiparalelo ao campo.

2.3.3 – Ferromagnetismo

O ferromagnetismo se caracteriza pela existência de magnetização espontânea em regiões do material denominadas domínios magnéticos, conforme a figura 5.

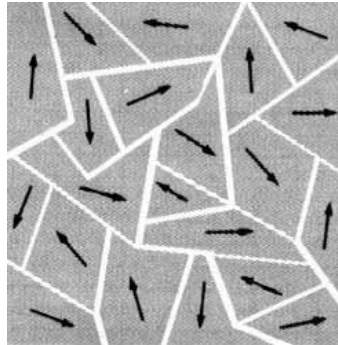


Figura 5: Representação dos domínios magnéticos [5].

Estes domínios existem devido a um favorecimento energético, pois a existência de apenas um domínio acarretaria em um grande campo magnético para ser mantido. Na presença de um campo magnético externo, estes domínios tendem a se alinhar favoravelmente ao campo. Mesmo após retirar o campo, pode ocorrer de a magnetização não cessar, efeito conhecido por histerese, conforme a figura 6.

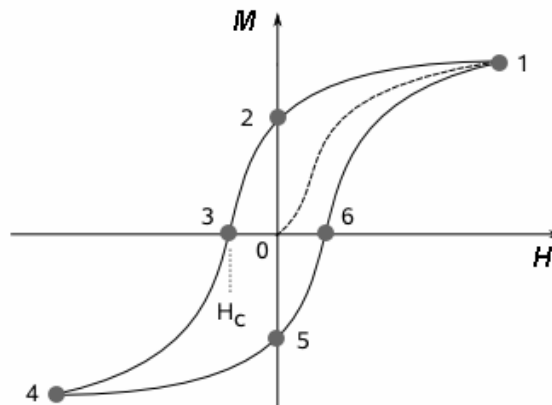


Figura 6: Curva de Histerese [1].

É possível notar que a magnetização cresce até o ponto (1), onde ocorre uma saturação. Ao retirar o campo, o material ainda apresenta magnetização em (2) denominada magnetização remanente e para retirá-la, é necessário aplicar um campo na direção contrária, conhecido como campo coercivo (3).

Existem outros efeitos magnéticos associados ao ferromagnetismo, chamados antiferromagnetismo e ferrimagnetismo em que os momentos magnéticos assumem posições antiparalelas de acordo com a figura 7, de modo que no antiferromagnetismo o momento resultante é pequeno o suficiente para ser considerado nulo, enquanto no ferrimagnetismo não.

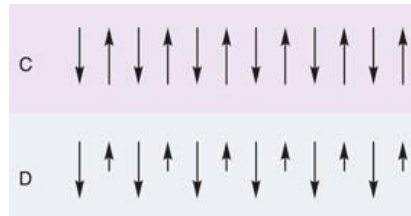


Figura 7: Em (C) o antiferromagnetismo e em (D) o ferrimagnetismo [6].

Também é importante mencionar a influência da temperatura no ordenamento dos momentos magnéticos. No caso do ferromagnetismo e ferrimagnetismo, o ordenamento ocorre para temperaturas abaixo de T_C (temperatura de Curie) que caracteriza uma transição de fase para o paramagnetismo. No caso do antiferromagnetismo, o ordenamento existe para temperaturas abaixo de T_N (temperatura de Néel) que também caracteriza uma transição de fase para o paramagnetismo.

O material estudado neste trabalho, o $\text{Ca}_{1,2}\text{La}_{0,8}\text{FeIrO}_6$, apresenta comportamento ferrimagnético resultante da ligação $\text{Fe}^{3+}-\text{O}-\text{Ir}^{4+}-\text{O}-\text{Fe}^{3+}$ em temperaturas abaixo da temperatura ambiente ($T \approx 300 \text{ K}$), conforme o gráfico abaixo.

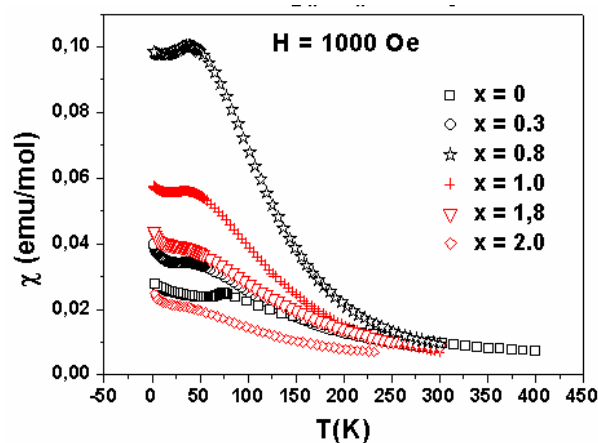


Figura 8: Gráfico da susceptibilidade magnética do $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ em função da temperatura. Figura extraída da referência [1].

3 – MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.1 – Espectroscopia de Impedância

O estudo de materiais por meio de medidas elétricas frequentemente requer uma abordagem que consiste em estimular o sistema estudado e observar sua resposta. A espectroscopia de impedância é uma técnica que consiste em aplicar uma corrente elétrica alternada do tipo senoidal na amostra do material de interesse através de eletrodos e observar seu espectro de impedância, ou seja, o comportamento das partes real e imaginária da impedância complexa em função da frequência.

3.2 – Montagem da Amostra

Na amostra de $\text{Ca}_{1.2}\text{La}_{0.8}\text{FeIrO}_6$, os contatos foram realizados fixando com tinta prata, nas partes superior e inferior da mesma, fios de cobre previamente lixados para a remoção do esmalte isolante. A seguir, a amostra foi depositada em um filme de mica fixado em uma placa de circuito, onde parte dos fios de cobre foram soldados para evitar que os mesmos se soltassem das pastilhas, conforme a figura 9.

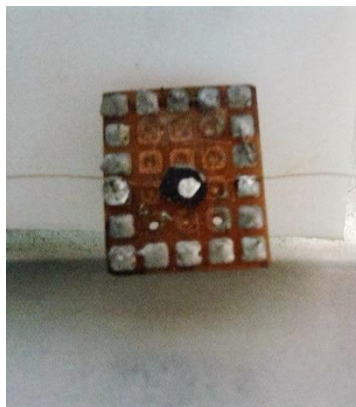


Figura 9: Montagem do $\text{Ca}_{1.2}\text{La}_{0.8}\text{FeIrO}_6$.

3.3 – Equipamentos e Programas

Para realizar as medidas, foram utilizados o analisador de impedâncias Solartron 1260A (Figura 10), um eletroímã (Figura 11) e um criostato de circuito fechado de Hélio (Figura 12).

O impedancímetro e o criostato operaram em conjunto com o programa de interfaceamento Labworks.



Figura 10: Impedancímetro Solartron 1260A.



Figura 11: Eletroímã.



Figura 12: Criostato.

Nas medidas à temperatura ambiente e sem a aplicação de campo magnético, a amostra foi colocada em um recipiente metálico (Figura 13), seus fios foram soldados a conectores e ligados ao impedancímetro. Para poder aplicar o campo magnético, o recipiente não pôde

mais ser utilizado, pois suas dimensões eram incompatíveis com as do eletroímã, e foi necessário adaptar um suporte com funcionamento análogo ao do recipiente para a amostra (Figura 14). A intensidade do campo foi de 700G, valor obtido da calibração do imã através de sondas Hall, e foi aplicado tanto paralelamente quanto perpendicularmente ao sentido da corrente na pastilha, mas a presença deste não provocou alteração alguma nos espectros de impedância. Levando a amostra ao criostato (Figura 15), foi possível variar a temperatura na faixa de 300K até 10K em intervalos de 10K.



Figura 13: Amostra no recipiente metálico.



Figura 14: Suporte para o eletroímã.

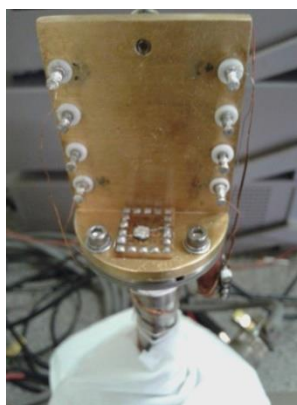


Figura 15: Amostra no interior do criostato.

4 – RESULTADOS

4.1 – Altas Temperaturas

Em temperatura ambiente ($T \approx 300$ K), foram realizadas medidas para diferentes tensões, sendo elas 20, 50, 100, 200 e 300 mV. Abaixo, o gráfico das partes real (Z') e imaginária (Z'') da impedância.

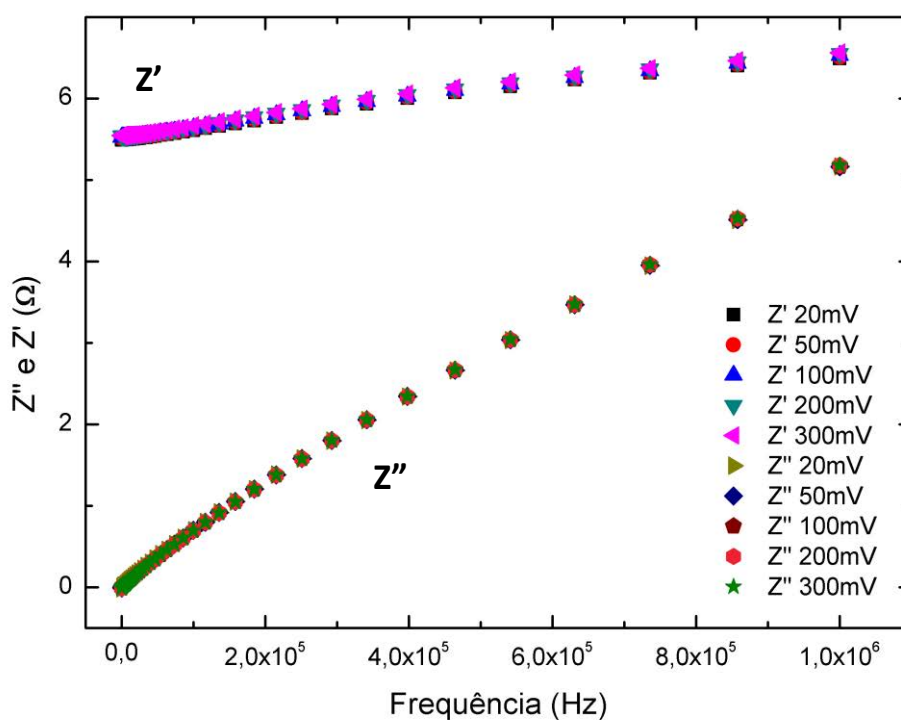


Figura 16: Gráfico Z'' e Z' vs. frequência para diversas tensões à temperatura ambiente.

Nestas condições, pode ser observado da parte real, que seus valores são baixos, logo a amostra é um bom condutor e também aumentam proporcionalmente à frequência, indicando a presença do efeito Kelvin. Da parte imaginária, seus valores são positivos, indicando um comportamento indutivo. Também é possível ver que as tensões utilizadas pouco influenciam o comportamento da amostra. Analisando a parte real do espectro, na faixa de frequências entre 100 Hz e 40 KHz a partir do gráfico da figura 17, este mostra que

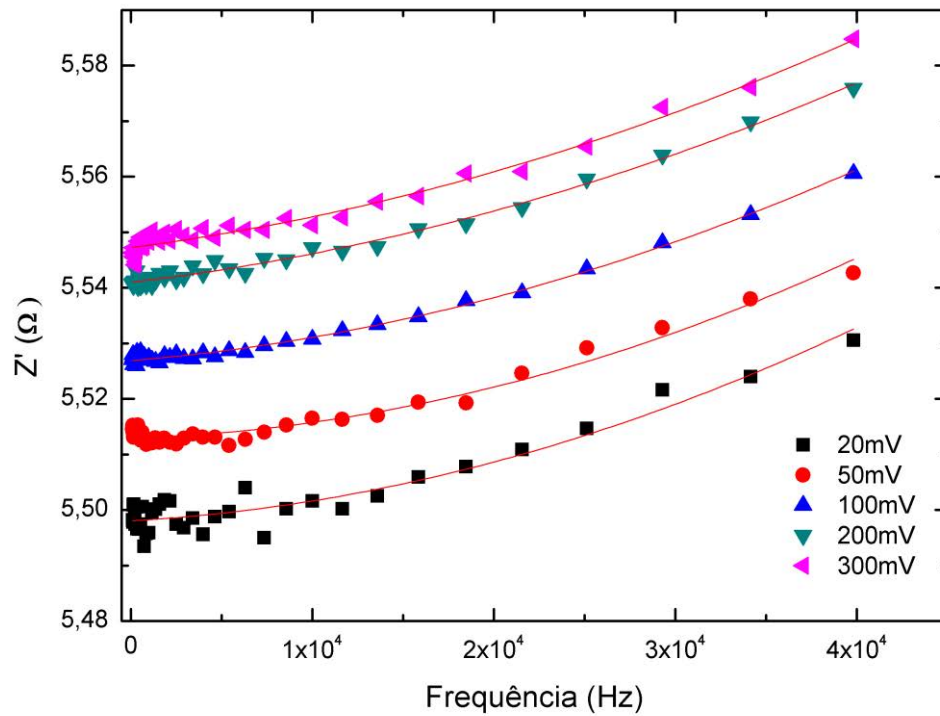


Figura 17: Gráfico Z' vs. frequência (100Hz – 40KHz) para diversas tensões.

a influência do efeito Kelvin está aproximadamente de acordo com a previsão teórica para baixas frequências, onde Z' é diretamente proporcional à ω^2 . Ao realizar o ajuste das curvas, os seguintes resultados foram obtidos:

Tensão (mV)	Equação ($Z' = R + A\omega^b$)
20	$Z' = (5,49) + (7.68 \times 10^{-10})\omega^{1.66}$
50	$Z' = (5,51) + (3.44 \times 10^{-10})\omega^{1.73}$
100	$Z' = (5,52) + (2.06 \times 10^{-09})\omega^{1.56}$
200	$Z' = (5,54) + (7.23 \times 10^{-09})\omega^{1.45}$
300	$Z' = (5,55) + (9.10 \times 10^{-09})\omega^{1.43}$

Tabela 1: Resultados do ajuste de Z' vs. frequência (100Hz – 40KHz) para diversas tensões.

mostrando que $1 < b < 2$. Agora em relação a faixa de frequências entre 40KHz e 1MHz, observa-se do gráfico da figura 18

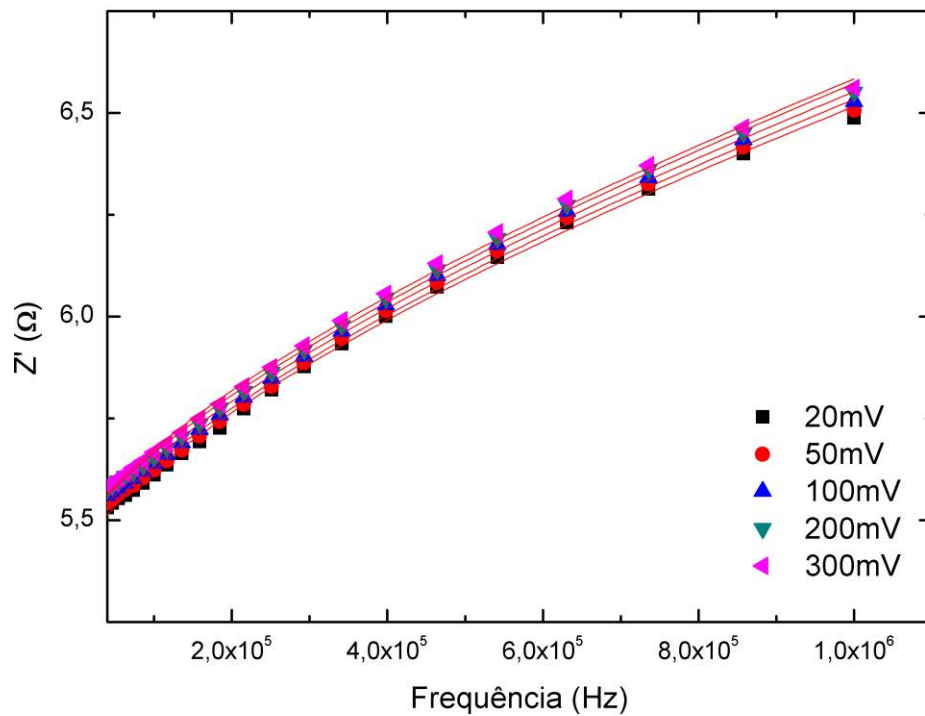


Figura 18: Gráfico Z' vs. frequência (40KHz – 1MHz) para diversas tensões.

que o efeito Kelvin também está aproximadamente de acordo com a previsão teórica para altas frequências, onde Z' é diretamente proporcional à $\omega^{0.5}$. Na tabela 2, encontram-se os resultados dos ajustes das curvas

Tensão (mV)	Equação ($Z' = R + A\omega^b$)
20	$Z' = (5.38) + (9.28 \times 10^{-5})\omega^{0.68}$
50	$Z' = (5.40) + (8.58 \times 10^{-5})\omega^{0.68}$
100	$Z' = (5.41) + (8.11 \times 10^{-5})\omega^{0.69}$
200	$Z' = (5.43) + (7.11 \times 10^{-5})\omega^{0.70}$
300	$Z' = (5.44) + (8.26 \times 10^{-5})\omega^{0.69}$

Tabela 2: Resultados do ajuste de Z' vs. frequência (40KHz – 1MHz). para várias tensões.

onde $0 < b < 1$. Agora, quanto à parte imaginária, na faixa de 100 KHz até 1MHz, obtêm-se de um ajuste linear do tipo $Z'' = \omega L$ no gráfico da figura 19, valores de indutância, que encontram-se na tabela 3.

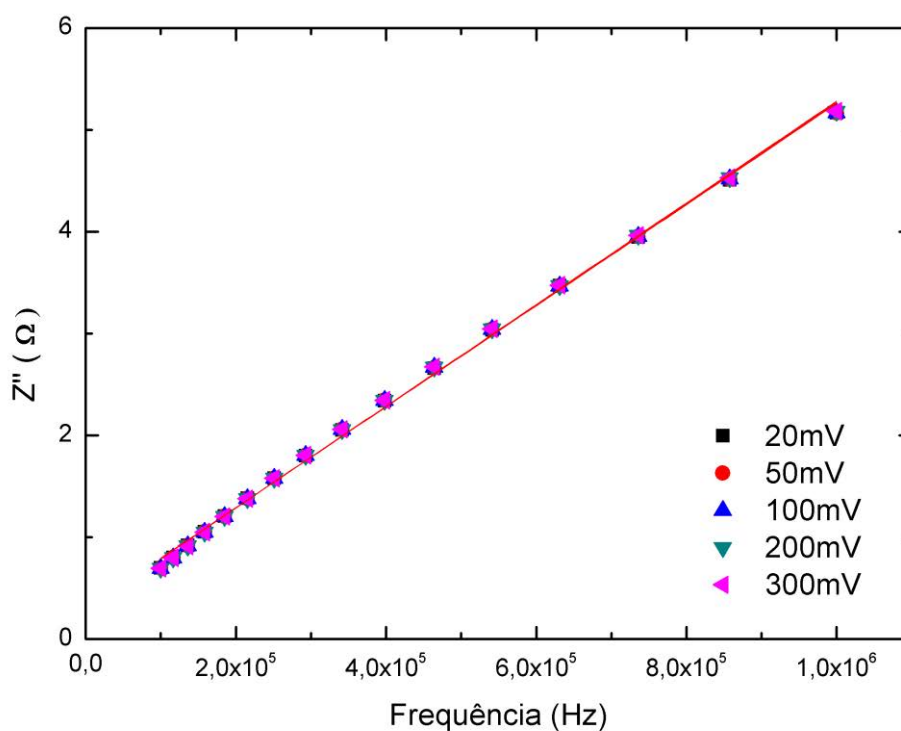


Figura 19: Gráfico Z'' vs. frequência (100 KHz -1 MHz) para diversas tensões à temperatura ambiente.

Tensão (mV)	Indutância (μ H)
20	0,789
50	0,790
100	0,791
200	0,794
300	0,794

Tabela 3: Valores de indutância para várias tensões à temperatura ambiente.

Na faixa de frequências entre 100 Hz e 1 MHz, subtraindo dos valores de Z'' medidos (X) os valores de Z'' obtidos do ajuste (X_L), foi possível obter valores de reatância capacitiva (X_C) e suas respectivas capacitâncias. Os valores encontram-se na tabela 4.

Frequência (Hz)	C (20 mV)	C (50 mV)	C (100 mV)	C (200 mV)	C (300 mV)
292,8	0,440	0,424	0,500	0,545	0,529
251,2	0,452	0,381	0,394	0,377	0,394
215,4	0,209	0,285	0,288	0,287	0,289
184,8	0,190	0,199	0,200	0,218	0,213
158,5	0,130	0,182	0,179	0,157	0,169
135,9	0,103	0,129	0,117	0,119	0,124
116,6	0,039	0,101	0,088	0,091	0,092
100	0,058	0,073	0,087	0,073	0,078

Tabela 4: Valores de capacitância à temperatura ambiente para várias frequências e tensões.

4.2 – Temperaturas Intermediárias

Ainda na faixa de 100 KHz até 1MHz, ao analisar o espectro na faixa de temperaturas entre 300 K e 100 K, verifica-se que os valores da indutância tendem a diminuir a partir de 150 K, de acordo com o gráficos da figura 20, e na tabela 5, estão os valores obtidos dos ajustes.

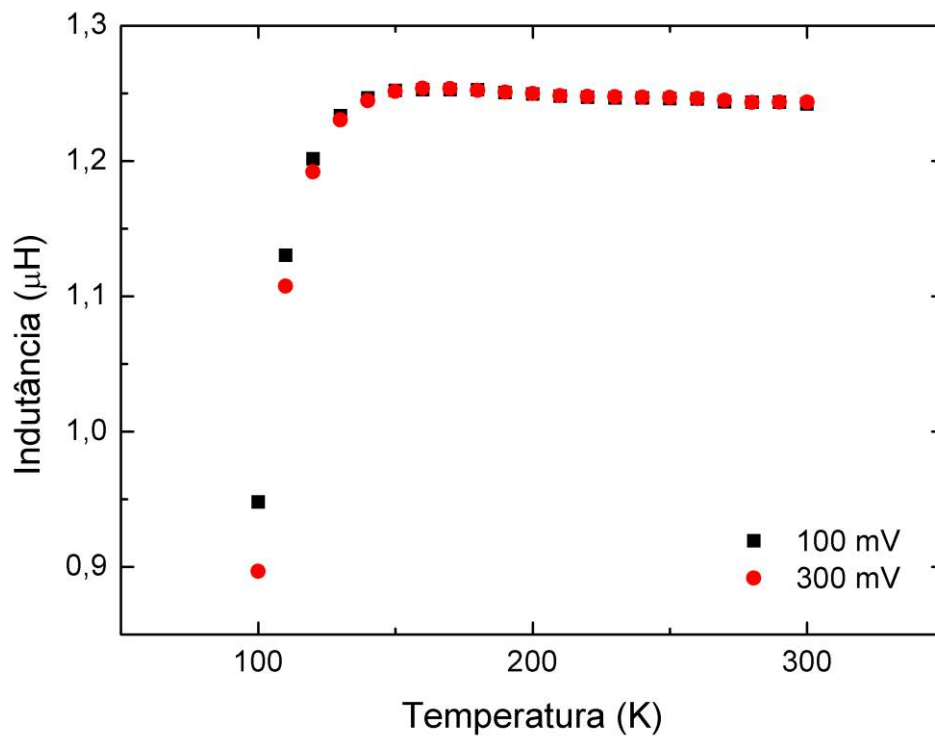


Figura 20: Gráfico indutância vs. temperatura em 100mV e 300 mV.

Temperatura (K)	Indutância (μH) 100 mV	Indutância (μH) 300 mV
300	1,242	1,243
290	1,243	1,243
280	1,243	1,243
270	1,247	1,244
260	1,245	1,246
250	1,245	1,246
240	1,246	1,247
230	1,246	1,247
220	1,247	1,247
210	1,247	1,248
200	1,249	1,249
190	1,250	1,250
180	1,252	1,252
170	1,252	1,253
160	1,252	1,253
150	1,252	1,251
140	1,246	1,244
130	1,233	1,230
120	1,201	1,191
110	1,130	1,107
100	0,947	0,896

Tabela 5: Valores de indutância para diversas temperaturas em 100 mV e 300 mV.

Em 150 K (Figura 21), comparando Z' em 100 mV e em 300 mV, observa-se que há uma grande diferença no comportamento de ambos. Em 100 mV o efeito Kelvin não é observado e em 300 mV não corresponde a previsão teórica onde ($Z' \sim \omega^2$) em baixas frequências e ($Z' \sim \omega^{0.5}$) em altas frequências. Também nota-se que o mesmo sofre influência da tensão, condição esta, inexistente na teoria.

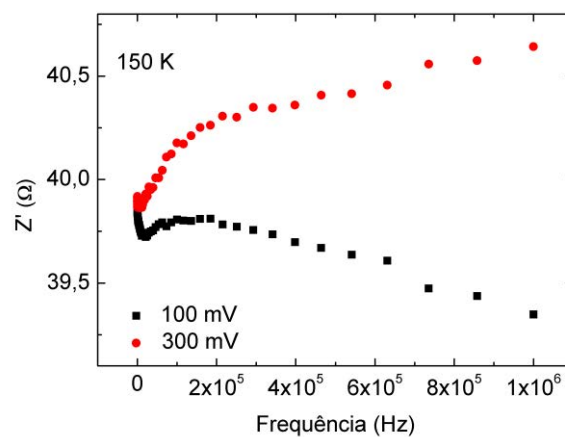


Figura 21: Gráfico Z' vs. frequência em 150 K para 100 mV e 300 mV.

É possível presumir que entre os fatores que levam a estas diferenças, um deve-se ao fato de que teoria abordada para o efeito Kelvin neste trabalho considera o efeito clássico no caso ideal de um condutor cilíndrico infinitamente longo, e o outro, é que o condutor foi suposto não magnético, sendo na realidade ferrimagnético. Esta condição é ainda favorecida pelas baixas temperaturas, pois o alinhamento dos momentos magnéticos sofre uma menor influência da agitação térmica. Quanto à Z'' , pode ser visto na tabela 5 que ao contrário de Z' , a indutância sofre pouca influência da tensão nesta temperatura.

4.3 – Baixas Temperaturas

No caso de baixas temperaturas, em 10, 20 e 30 K, a amostra do material apresenta-se capacitiva e resistiva, com um comportamento similar à de um circuito RC em paralelo como pode ser visto pelos gráficos das figuras 22 e 23. Com o software ZSim, foi possível associar os resultados obtidos, a este circuito (figuras 24 à 30) e obter valores de capacitância, resistência DC e resistência de contato que encontram-se na tabela 6.

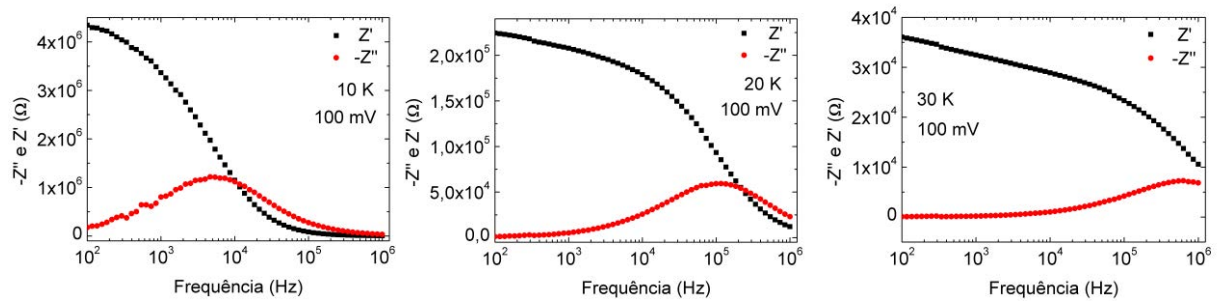


Figura 22: Gráficos $-Z''$ e Z' vs. frequência em 100 mV para 10, 20 e 30 K .

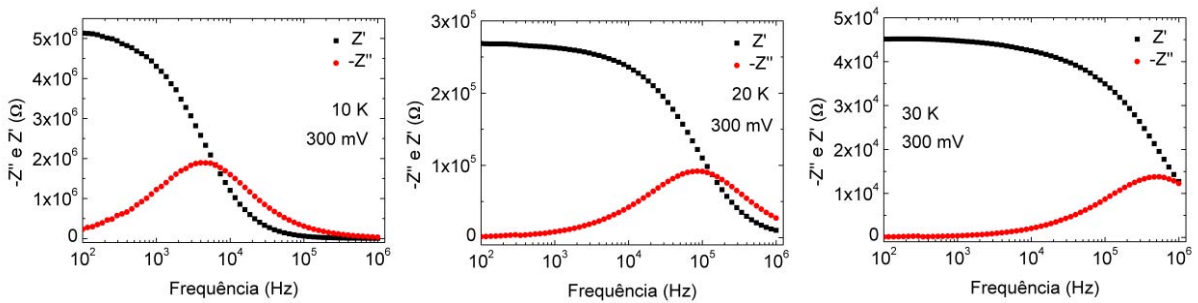


Figura 23: Gráficos $-Z''$ e Z' vs. frequência em 300 mV para 10, 20 e 30 K .

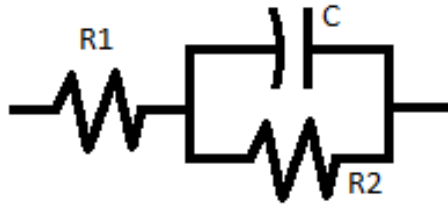


Figura 24: Circuito do tipo R(CR) utilizado na simulação do ZSim, onde R1 é a resistência de contato e C e R2 são respectivamente o capacitor e o resistor equivalentes da amostra.

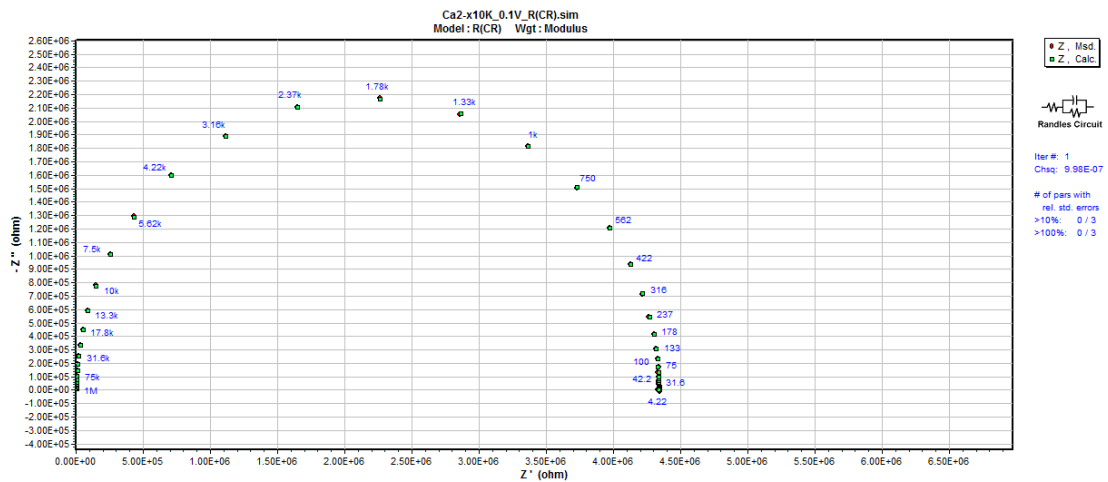


Figura 25: Ajuste $-Z''$ vs. Z' do ZSim em 10 K e 100 mV.

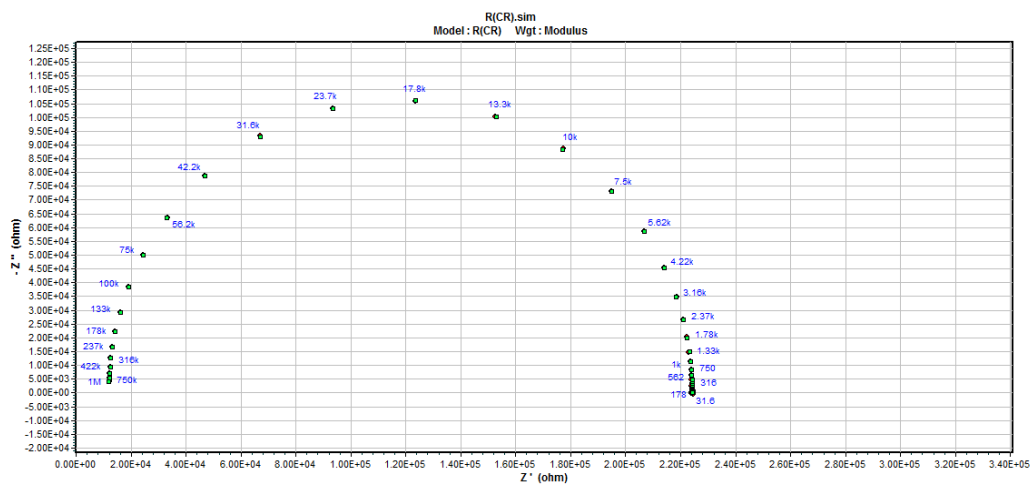


Figura 26: Ajuste $-Z''$ vs. Z' do ZSim em 20 K e 100 mV.

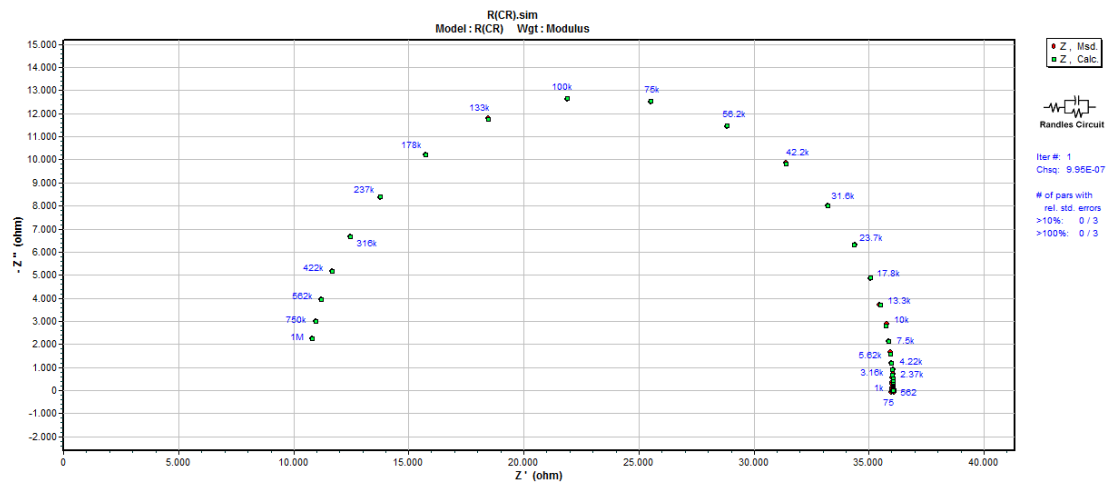


Figura 27: Ajuste $-Z''$ vs. Z' do ZSim em 30 K e 100 mV.

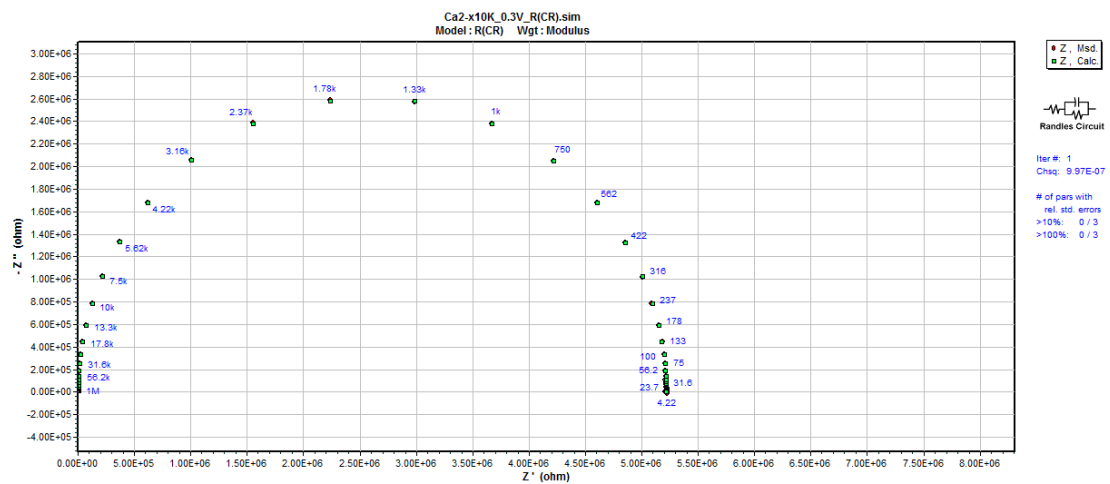


Figura 28: Ajuste $-Z''$ vs. Z' do ZSim em 10 K e 300 mV.

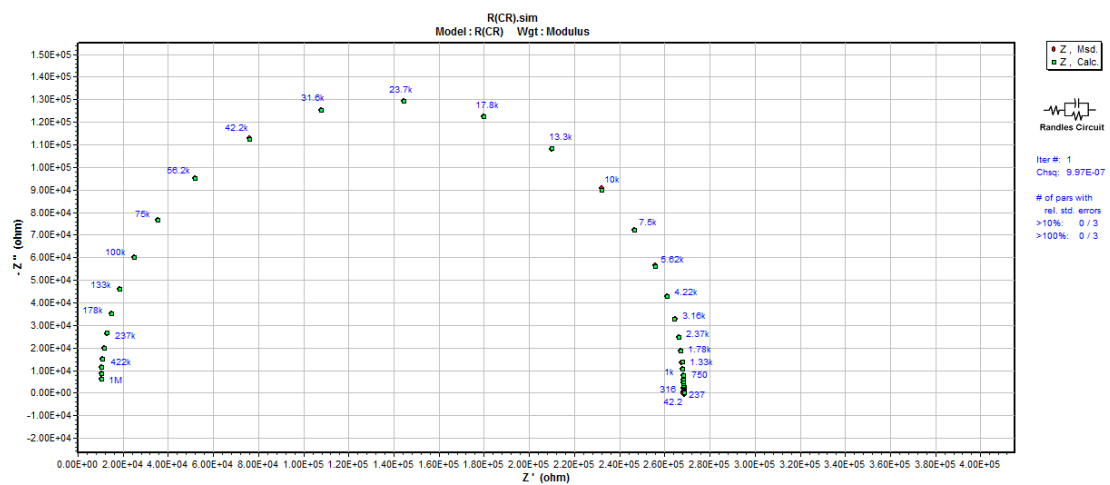


Figura 29: Ajuste $-Z''$ vs. Z' do ZSim em 20 K e 300 mV.

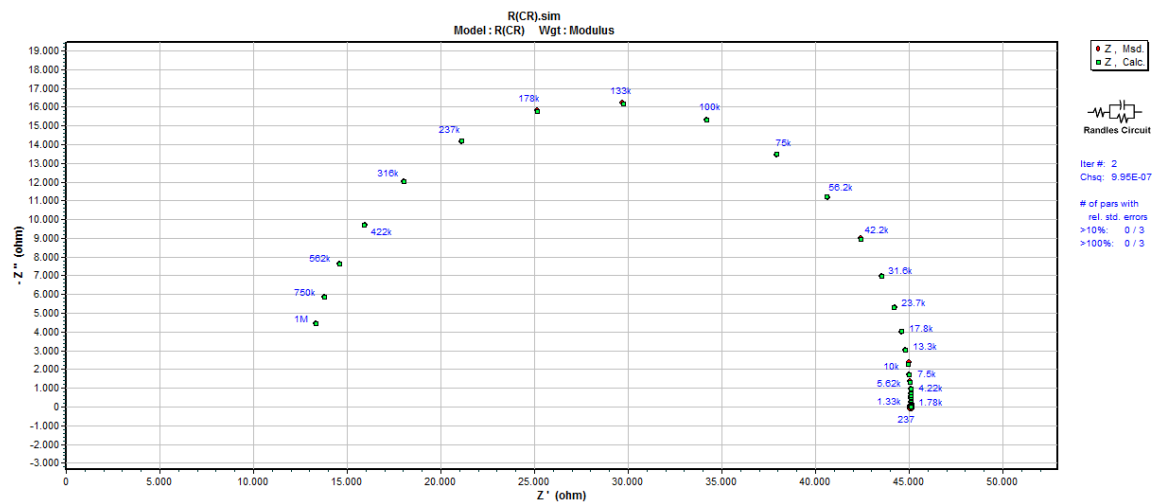


Figura 30: Ajuste $-Z''$ vs. Z' do ZSim em 30 K e 300 mV.

Temperatura (K)	Capacitância (pF) 100 mV	Capacitância (pF) 300 mV
10	19,8	19,8
20	40,0	25,0
30	70,0	35,0
Temperatura (K)	Resistência DC (Ω) 100 mV	Resistência DC (Ω) 300 mV
10	4.337.000	5.215.000
20	212.400	258.400
30	25.400	32.420
Temperatura (K)	Res. de Contato (Ω) 100 mV	Res. de Contato (Ω) 300 mV
10	5.745	4.583
20	11.900	10.130
30	10.590	12.710

Tabela 6: Valores de capacitância, resistência DC e resistência de contato obtidos do ajuste com o ZSim.

4.4 – Resistividade e Constante Dielétrica

A parte real da condutividade da amostra é dada por

$$\sigma = \frac{Z'}{Z'^2 + Z''^2} \frac{L}{A},$$

onde $L=0,07\text{cm}$ e $A=0,02\text{ cm}^2$. Tomando o inverso, têm-se a parte real da resistividade. Na figura 31, encontram-se os gráficos de resistividade.

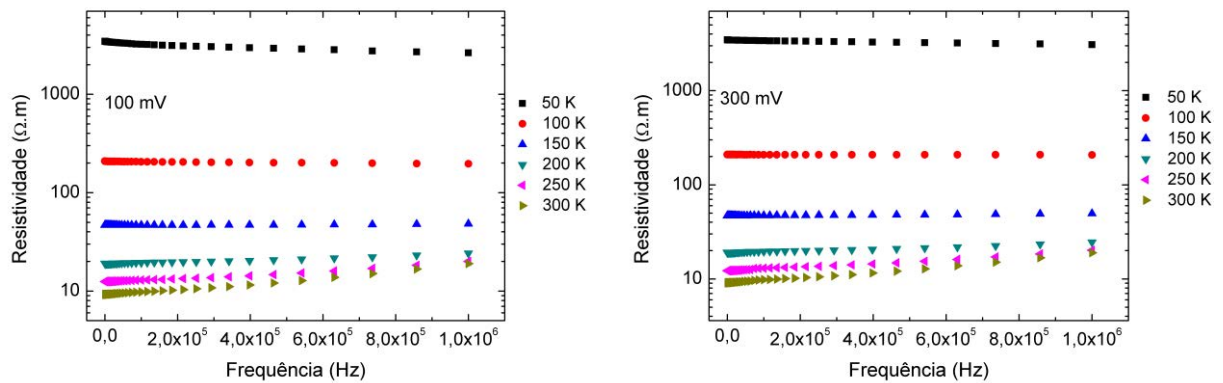


Figura 31: Gráficos de resistividade vs. frequência para diversas temperaturas em 100 mV e 300 mV.

É possível notar que independente da frequência, à medida que a temperatura diminui, a resistividade aumenta. O incremento da resistividade em função da diminuição da temperatura do $\text{Ca}_{1.2}\text{La}_{0.8}\text{FeIrO}_6$ já foi reportado pelo Dr. Leandro Bufaiçal através de medidas DC em sua tese de doutorado. No gráfico da figura 32, estão superpostos os valores de resistividade obtidos pelo Dr. Leandro e valores obtidos a partir dos ajustes de nossas medidas.

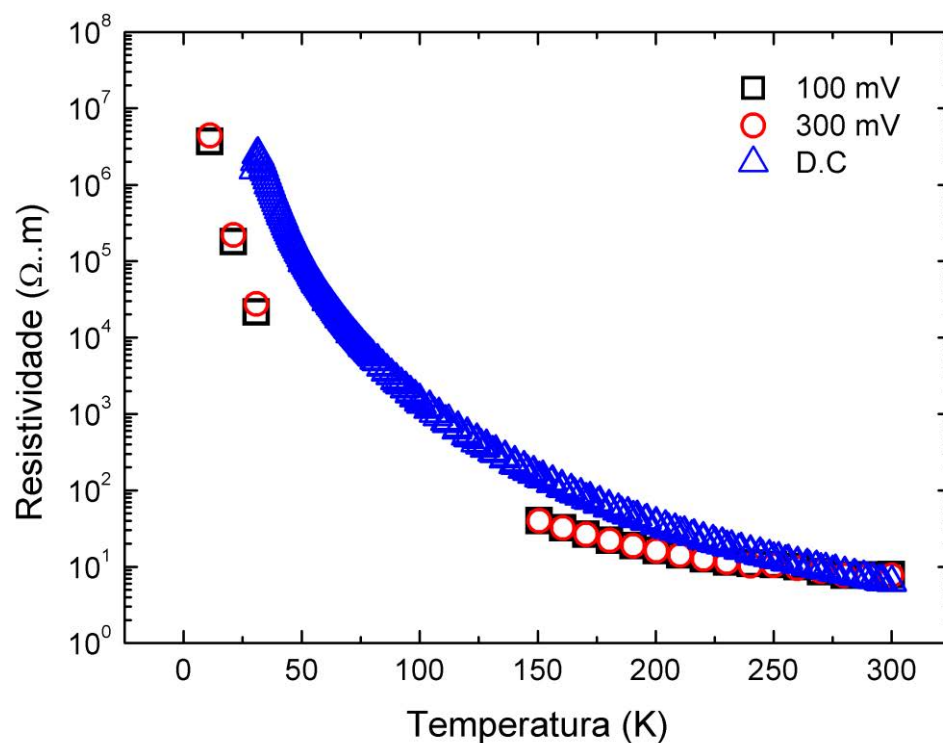


Figura 32: Gráfico da resistividade DC vs. temperatura.

Quanto à parte real da constante dielétrica, esta é dada por

$$k = -\frac{Z''}{Z'^2 + Z''^2} \frac{L}{A\epsilon_0\omega}$$

e seu comportamento pode ser visualizado abaixo:

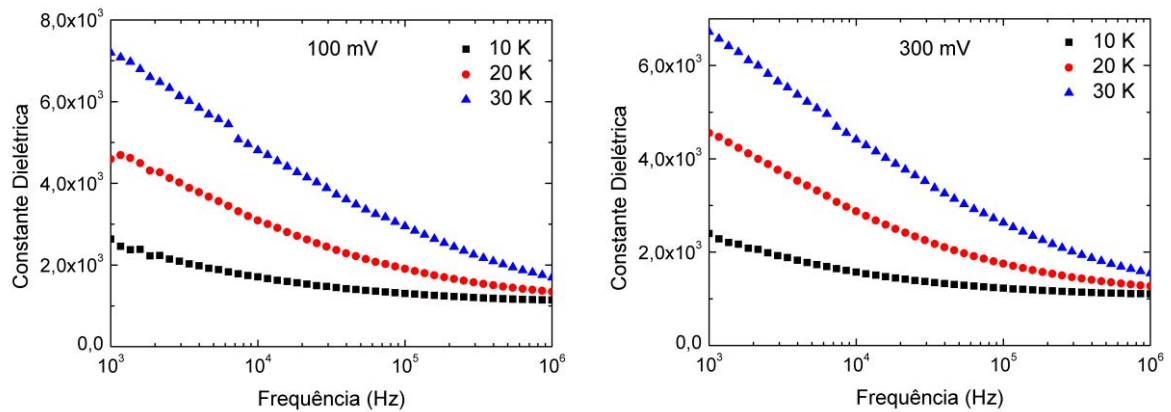


Figura 33: Gráficos da constante dielétrica vs. frequência em 10, 20 e 30 K (100mV e 300 mV).

e na tabela 7, alguns valores de constante dielétrica.

Frequência (Hz)	$k(x10^3)$ (100 mV)			$k(x10^3)$ (300 mV)		
	10 K	20 K	30 K	10 K	20 K	30 K
10^3	2,63	4,58	7,19	2,39	4,55	6,72
10^4	1,70	3,08	4,81	1,57	2,87	4,40
10^5	1,29	1,89	2,94	1,22	1,75	2,63
10^6	1,14	1,34	1,69	1,10	1,26	1,54

Tabela 7: Valores de constante dielétrica em baixas temperaturas.

Os altos valores das constantes, mesmo em baixas temperaturas, mostram que o comportamento da amostra está mais próximo de semiconductor do que isolante, ou seja, paralelamente à polarização do material, o campo elétrico também produz uma corrente.

5 – CONCLUSÕES

As medidas revelaram que o $\text{Ca}_{1.2}\text{La}_{0.8}\text{FeIrO}_6$ possui propriedades físicas muito interessantes. Em altas temperaturas ($T \approx 300$ K), é possível observar dos espectros de impedância um comportamento condutivo devido aos baixos valores da parte real, e também indutivo devido aos valores positivos da parte imaginária. Na parte real, observou-se que existe uma dependência desta com a frequência, fenômeno conhecido como efeito Kelvin. A influência deste no comportamento de Z' corresponde aproximadamente à previsão teórica, para o caso ideal de um condutor cilíndrico infinitamente longo, onde para baixas frequências ($Z' \sim \omega^2$) e para altas frequências ($Z' \sim \omega^{0.5}$).

Em 150 K, ao comparar as curvas da parte real em diferentes tensões, 100 mV e 300 mV, notou-se que o comportamento de ambas era muito diferente. Enquanto que para 300 mV um forte efeito Kelvin era observado, mas que não correspondia à previsão teórica para baixas e altas frequências, para 100 mV a curva apresentava um comportamento típico de semicondutor, sem evidência de efeito Kelvin. Esse comportamento pôde ser observado com alguma variação na forma das curvas, até aproximadamente 110K. Portanto, nessa faixa de temperatura em que ocorre a transição “metal-isolante” existe uma marcada influência da tensão aplicada no efeito Kelvin. Porém, no tratamento formal dado ao efeito, como visto na seção 2.1.4, não existe influência da tensão AC aplicada no mesmo.

À baixas temperaturas (10, 20, 30 K), o comportamento da amostra mostrou-se resistivo e capacitivo, devido aos altos valores da parte real e valores negativos da parte imaginária. O espectro de impedância apresentou similaridades ao de um circuito RC em paralelo e devido a isto, com o auxílio do programa ZSim, foi possível ajustar os valores de Z'' e Z' em um gráfico $-Z''$ vs. Z' de um circuito R(CR), ou seja uma resistência de contato em série com um RC em paralelo. Deste ajuste, foi possível obter valores de resistência de contato, resistência DC e capacitância.

Quanto à resistividade da amostra, observou-se que esta aumenta à medida que a temperatura diminui, resultado já reportado para medidas DC na tese de doutorado do Dr. Leandro Bufaiçal, e as constantes dielétricas, mesmo em baixas temperaturas, apresentam um valor alto, indicando um comportamento mais próximo de semicondutor do que isolante.

Diferentemente das medidas DC, as medidas AC revelaram em torno de 150 K tanto a mudança na indutância quanto a enorme e inexplicável variação do efeito Kelvin com a

tensão, de forma a sugerir que 150 K é de fato a temperatura de uma transição “metal-isolante” na amostra, mesmo que os valores de resistividade ainda não sejam elevados.

6 – REFERÊNCIAS

- [1] Bufaiçal, L.F.S. - Investigation of structural, electronic and magnetic properties of $\text{Ca}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$, $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{FeIrO}_6$ and TbMnO_3 oxides, Unicamp, 2010.
- [2] <http://www.electrical4u.com/series-rlc-circuit> (Visitado em 20/10/2015)
- [3] <http://www.electrical4u.com/rlc-parallel-circuit> (Visitado em 20/10/2015)
- [4] Robert, Renê – Efeito Pelicular, Revista Brasileira de Ensino de Física, Vol.22, 2000.
- [5] <http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/056/imgs/fl17p51.jpg> (Visitado em 20/10/2015)
- [6] http://www.daviddarling.info/images/types_of_magnetism.gif (Visitado em 20/10/2015)

7 – BIBLIOGRAFIA

- Reitz, J.R., Milford, F.J. e Christy, R.W. - Fundamentos da Teoria Eletromagnética, Ed. Campus, Rio de Janeiro (1982).
- Griffiths, David J. – Eletrodinâmica, Ed. Pearson, São Paulo (2011).
- Arfken, G.B. e Weber, H. - Física Matemática: Métodos Matemáticos para Engenharia e Física, Ed. Elsevier, Rio de Janeiro (2007).
- Landau, L.D., Lifshitz, E.M. - Electrodynamics of Continuous Media, Pergamon Press (1984).
- Robert, R., Berleze, S.L.M., e Filho, V.S. – Efeito Kelvin com corrente não senoidal, Revista Brasileira de Ensino de Física, Vol.27, 2005.
- Chinaglia, D.L., Gozzi, G., Alfaro, R.A.M. e Hessel, R. – Espectroscopia de impedância no laboratório de ensino, Revista Brasileira de Ensino de Física, Vol.30, 2008.