

Paulo Eduardo Menegasso Filho

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Física

*Investigação da Fase de Carga Ordenada
em Sistemas Orgânicos
Quase-Unidimensionais*

Rio Claro - SP, Brasil

Outubro 2012

Paulo Eduardo Menegasso Filho

Trabalho de Conclusão de Curso

Curso de Graduação em Física

***Investigação da Fase de Carga Ordenada
em Sistemas Orgânicos
Quase-Unidimensionais***

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, sob título *Investigação da Fase de Carga Ordenada em Sistemas Orgânicos Quase-Unidimensionais*.

Orientador:

Prof. Dr. Valdeci Pereira Mariano de Souza

UNESP - UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA - DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Rio Claro - SP, Brasil

Outubro 2012

Sumário

	Resumo	
	Abstract.	
1	INTRODUÇÃO	7
2	PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS MATERIAIS	9
2.1	Resistividade e condutividade elétrica	9
2.1.1	Lei de Matthiessen	11
2.1.2	Dependência da temperatura	11
2.2	Condução em metais	13
2.3	Teoria de bandas	13
2.4	Isolantes de Mott	14
2.4.1	Modelo de Hubbard.	15
2.4.2	Transição metal-isolante de Mott.	16
2.5	Polarização	17
2.5.1	Polarização espontânea e coeficiente piroelétrico.	18
2.6	Constante dielétrica.	19
2.7	Ferroelétricos.	20
2.8	Ordenamento de carga	21
3	PROPRIEDADES TÉRMICAS	23
3.1	Transferência de calor e equilíbrio térmico	23
3.2	Condução térmica	24
3.3	Calor específico	26
3.3.1	Isolantes.	26
3.3.2	Metais	27
3.4	Condutividade térmica	29
3.4.1	Contribuição fonônica	30
3.4.2	Contribuição eletrônica.	30
3.4.3	Cálculo da taxa de transferência de calor em baixas temperaturas.	31
4	MATERIAIS QUASE-UNIDIMENSIONAIS	32
4.1	Peculiaridades dos materiais unidimensionais	32

4.2	Redes	34
4.2.1	Definições de redes	34
4.3	Redes recíprocas	36
4.4	Redes unidimensionais	37
5	REVISÃO DE LITERATURA	39
5.1	Resistividade elétrica	41
5.2	Constante dielétrica	42
5.3	Ressonância magnética nuclear	45
5.4	Piroeletricidade	46
6	ASPECTOS EXPERIMENTAIS	49
6.1	Preparação de contatos elétricos	50
6.1.1	Contato de dois pontos	50
6.1.2	Método e contatos de quatro pontos	52
6.2	Utilização da safira	54
6.3	Criostatos	55
6.3.1	Ciclo termodinâmico do Janis CCS-150	56
6.4	Controladores de temperatura	56
6.5	Fontes de tensão	57
6.6	Eletrômetro	57
6.7	Resistividade elétrica	58
6.8	Constante dielétrica	59
6.9	Corrente de despolarização	60
6.10	Taxa de variação da temperatura	62
6.11	Aquisição de dados experimentais	63
6.12	Limitações e dificuldades experimentais encontradas	64
7	RESULTADOS E DISCUSSÃO	66
7.1	Circuitos RC	67
7.2	Resistividade elétrica	68
7.2.1	(TMTTF) ₂ SbF ₆	68
7.3	Corrente de despolarização	69
7.3.1	Cobre	69
7.3.2	(TMTTF) ₂ SbF ₆	70
7.3.3	(TMTSF) ₂ PF ₆	72
7.4	Coeficiente piroelétrico	73
7.4.1	(TMTTF) ₂ SbF ₆	74

8	CONCLUSÕES	77
8.1	Cobre	77
8.2	(TMTTF) ₂ SbF ₆	78
8.3	(TMTSF) ₂ PF ₆	78
9	PERSPECTIVAS	80
	Referências	81
10	BIBLIOGRAFIA FUNDAMENTAL	83

Resumo

No campo dos metais sintéticos, comumente chamados na literatura de condutores orgânicos/moleculares ou sais de transferência de carga, os exemplos mais proeminentes são os sistemas quase-unidimensionais das séries $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ e $(\text{TMTSF})_2\text{X}$, sendo que TMTTF, TMTSF e X, denotam tetrametiltetratíafulvaleno, tetrametiltetraselenafulvaleno e um ânion monovalente ($\text{X} = \text{PF}_6^-$, AsF_6^- ou Br^- , por exemplo), respectivamente. Estes materiais oferecem uma possibilidade única de se estudar vários fenômenos de correlação eletrônica em condições “*limpas*”, pois a tunabilidade das várias fases pode ser realizada através de pressão química e/ou aplicação de pressão externa. O objetivo principal deste trabalho de bacharelado é a exploração e o entendimento das propriedades da fase de carga ordenada em sais da série $(\text{TMTTF})_2\text{X}$. Para isto, foram realizadas medidas de resistividade elétrica, constante dielétrica e da corrente de despolarização.

Abstract

In the field of synthetical materials, often called in the literature as organic/molecular conductors or charge-transfer salts, the most prominent examples are the quasi one-dimensional systems $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ and $(\text{TMTSF})_2\text{X}$, where TMTTF, TMTSF and X refers to tetrametiltetratiafuvaline, tetrametiltetraselenafuvaline and a monovalent anion ($\text{X} = \text{PF}_6^-$, AsF_6^- , Br^- , for example), respectively. These materials offer an unique possibility to explore a large number of correlated phenomena in “*clean*” conditions, since the tunability of the various phases can be done through chemical and/or external applied pressure. The main goal of this bachelor work is the exploration and understanding of properties of the charge ordering phase of $(\text{TMTTF})_2\text{X}$ series. For that, measurements of electrical resistivity, dielectric constant and depolarization current were carried out.

1 *INTRODUÇÃO*

A pesquisa no campo de Física da Matéria Condensada vem se expandindo com o passar dos anos. Neste contexto, uma das possibilidades é explorar a fabricação e caracterização de diversos materiais distintos. Neste trabalho, é descrita a caracterização de algumas propriedades elétricas dos metais orgânicos de baixa dimensionalidade da família $(\text{TMTCF})_2\text{X}$, onde TMTCF representa uma molécula de tetrametiltetratíafulvaleno, neste caso C é substituído por T na notação, ou tetrametiltetraselenafulvaleno, no qual C é substituído por S. X representa um ânion monovalente. O estudo de tais materiais vem se destacando como um ramo promissor nas pesquisas atuais.

Com este propósito, foram realizados experimentos de resistividade elétrica das amostras em função da temperatura, utilizando um método conhecido como método de quatro pontos, através do qual é possível medir a resistência elétrica aplicando-se uma corrente constante e medindo valores da tensão em uma determinada região da amostra, conforme será discutido adiante. Além disso, foram realizadas medidas da corrente de despolarização em função da temperatura.

A faixa de temperatura na qual os experimentos foram realizados foi de $9\text{ K} < T < 300\text{ K}$. Para atingir temperaturas baixas da ordem de 9 K foi utilizado um criostato de ciclo fechado de hélio.

O presente trabalho é dividido em duas partes. A primeira parte (capítulos 2 até 5) se destina a apresentar os conceitos teóricos das propriedades elétricas e térmicas conhecidas na Física. Essa parte ainda trata dos resultados existentes na literatura dos condutores orgânicos. A segunda parte (capítulos 6 até 9) destina-se a apresentar os métodos e resultados experimentais, assim como a conclusão para os efeitos observados e sugestões para novos temas de pesquisa. No que se segue, tem-se um detalhamento dos tópicos discutidos

em cada um dos capítulos que fazem parte deste trabalho.

Capítulo 2: É dedicado a apresentação de conceitos e propriedades elétricas conhecidos na Física básica, como por exemplo, a resistividade elétrica. Também são definidos nesse capítulo algumas fases exóticas encontradas no diagrama de fases dos materiais da família de Fabre-Bechgaard, como a fase de carga ordenada.

Capítulo 3: Neste capítulo serão expostas as propriedades térmicas dos materiais, como condutividade térmica. também são tratados aspectos fundamentais conhecidos na Termodinâmica básica, como por exemplo, a expansão térmica e o calor específico.

Capítulo 4: Aqui são tratadas as propriedades dos materiais de baixa dimensionalidade, que são o objeto de estudo deste trabalho. São descritos neste capítulo também alguns aspectos discutidos em Física do Estado Sólido, como as redes cristalinas.

Capítulo 5: Os sais de Fabre-Bechgaard, ou sais de transferência de carga são descritos neste capítulo quanto à sua caracterização, estrutura cristalina, diagrama de fases e resultados conhecidos da literatura.

Capítulo 6: Os aspectos experimentais, como preparação de contatos elétricos sobre as amostras, equipamentos utilizados e seu funcionamento são discutidos nesse capítulo. Também são tratados os equipamentos utilizados e apresentadas algumas limitações experimentais.

Capítulo 7: É destinado à apresentação e discussão dos resultados.

Capítulo 8: Neste capítulo são apresentadas as conclusões.

Capítulo 9: Sugestões para trabalhos futuros são apresentadas neste capítulo

2 PROPRIEDADES ELÉTRICAS DOS MATERIAIS

Neste capítulo são descritos os conceitos fundamentais relacionados às propriedades elétricas dos materiais. O tratamento matemático é adequado para que todas as questões relativas às propriedades elétricas apresentadas neste trabalho possam ser respondidas de forma precisa e bem definida.

Serão discutidas características intrínsecas dos materiais como resistividade elétrica, polarizabilidade e coeficiente piroelétrico. Também são descritas e discutidas algumas questões físicas associadas a essas propriedades, como transporte de carga, transições de fase e correlação eletrônica.

2.1 Resistividade e condutividade elétrica

Resistividade e condutividade elétrica são grandezas associadas à capacidade que os materiais tem de transportar elétrons ao longo de seu volume. Tais grandezas são determinadas pela liberdade de movimentação dos elétrons ao longo das cadeias cristalinas dos materiais. A relação matemática entre elas é dada por (KITTEL, 2006)

$$\rho = \frac{1}{\sigma} \quad (2.1)$$

Onde ρ é a resistividade elétrica e σ é a condutividade elétrica do material. As unidades dessas grandezas são respectivamente, no SI, o Ωm e o seu inverso, o Sm . Condutividade e resistividade elétrica dependem fortemente da temperatura e essa dependência, como será discutido na secção 2.1.2, indica algumas características dos materiais. Consi-

derando a geometria da amostra analisada, as grandezas ρ e σ são associadas à grandeza resistência elétrica R . A resistência elétrica de um material é definida por

$$R = \frac{\rho L}{A} \quad (2.2)$$

Onde L é a distância percorrida pela corrente elétrica I e A a área de secção transversal atravessada por essa corrente, conforme a figura 1. Este resultado é conhecido dos cursos de Física básica como segunda lei de Ohm (TIPLER; MOSCA, 2011). Convém lembrar que, uma vez que a resistividade elétrica depende da temperatura, a resistência também é uma função da temperatura.

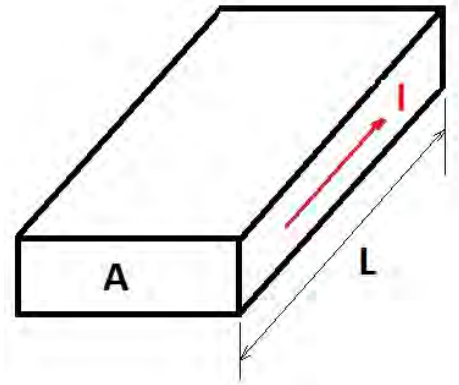


Figura 1: Desenho esquemático de amostra de área A e comprimento L . Através dessa amostra, tem-se o transporte de uma corrente I . De acordo com a segunda lei de Ohm, a resistência R associada a essa amostra é dada pela equação 2.2.

Os métodos utilizados neste projeto permitiram a obtenção de valores da resistência elétrica R . De posse dos valores de resistência e conhecendo os fatores geométricos das amostras, medidos previamente sob microscópio, é possível determinar a resistividade elétrica associada à resistência elétrica medida.

Quando a resistividade elétrica de um certo material é superior a alguns $M\Omega\text{cm}$, como é o caso de materiais como vidros, madeira e borracha, o transporte eletrônico dentro deste é diminuído, tal comportamento caracteriza esse tipo de material como isolantes elétricos, ou dielétricos. Num material com resistividade elétrica da ordem de alguns $m\Omega\text{cm}$, como é o caso de cobre, ouro e outros metais, os elétrons não encontram forte oposição ao seu movimento, ficando livres para se moverem, *a priori*, em direções aleatórias do material, que nesse caso é um condutor elétrico. Em baixas temperaturas, um metal pode chegar a uma resistividade de $1\text{ p}\Omega\text{m}$ enquanto um bom isolante pode ter $10^{20}\text{ }\Omega\text{m}$ de resistividade (KITTEL, 2008).

Quando submete-se um condutor a um campo elétrico os elétrons se movem ordenadamente na direção oposta ao campo aplicado com velocidades tipicamente da ordem de 10^{-4} cm/s (TIPLER; MOSCA, 2011). Esse fluxo de cargas elétricas é definido como

corrente elétrica I

$$I = N \frac{e}{\Delta t} \quad (2.3)$$

Onde N é o número de elétrons que atravessa a seção do sólido a qual a corrente I atravessa, e é a carga eletrônica elementar, cujo valor é $1,6 \times 10^{-19}$ C e Δt é o intervalo de tempo que os N portadores de cargas levam para atravessar uma determinada seção.

As propriedades de transporte eletrônico são fortemente influenciadas pelas impurezas contidas no sólido, segundo a lei de Matthiessen, discutida na próxima seção.

2.1.1 Lei de Matthiessen

Segundo a lei de Matthiessen, a resistividade elétrica para materiais convencionais tem duas componentes principais: o espalhamento dos elétrons nas impurezas da estrutura do sólido e as interações entre elétrons e fônons da rede.

Para materiais que apresentam efeitos de correlação eletrônica ainda é necessário considerar a interação entre elétrons. Deste modo, a resistividade total em um sólido é dada por (KITTEL, 2008)

$$\rho_{Total} = \rho_{ef} + \rho_{ei} + \rho_{ee} \quad (2.4)$$

Onde ρ_{ef} é a componente da resistência elétrica devida ao espalhamento elétron-fônon, ρ_{ei} é a componente devida as impurezas do material e ρ_{ee} é a componente devido a correlação eletrônica.

Em baixas temperaturas, a resistividade residual ρ_0 tem uma maior contribuição da componente ρ_{ei} , relativa às impurezas do material. Foi mostrado (MACDONALD; MENDLESSOHN, 1950) que esta componente pode variar em função do grau de pureza da amostra do material.

2.1.2 Dependência da temperatura

Tendo em mente que, segundo a regra de Matthiessen, a resistência elétrica depende das propriedades moleculares dos sólidos, como distância entre átomos e vibrações da rede. Uma vez que tais propriedades variam com a temperatura, pode-se concluir que a

resistência elétrica sofre variações com a temperatura.

Uma análise do gráfico de resistência em função da temperatura indica se o material comporta-se, por exemplo, como um metal ou como um isolante. Para um metal convencional a resistência elétrica R aumenta com a temperatura, ou seja $\frac{dR}{dT} > 0$, uma vez que mais modos vibracionais são ativados com o aumento da temperatura.

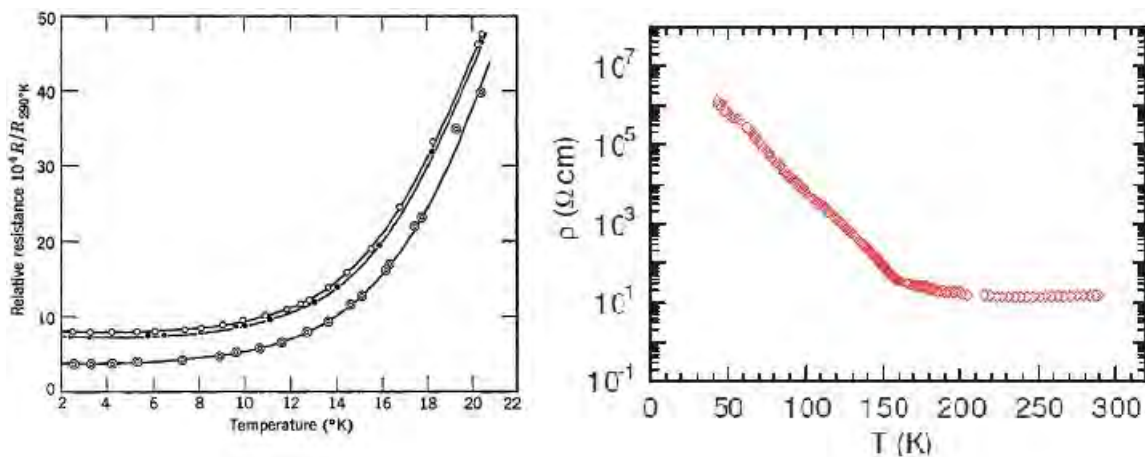


Figura 2: Comportamento da resistência elétrica em função da temperatura para metais (MACDONALD; MENDLESSOHN, 1950) com $\frac{dR}{dT} > 0$ e isolantes (KÖHLER, *et. al.*, 2011) $\frac{dR}{dT} < 0$. Também é mostrado que a resistência residual depende da amostra (gráfico à esquerda).

Convém mencionar que é impossível atingir o zero absoluto, porém, extrapolando a temperatura para 0 K, não existem mais fônons atuantes na rede dos sólidos, nesse caso, para metais sem efeitos de correlação eletrônica, a resistência é exclusivamente devido às impurezas, segundo a equação 2.4. Contudo, alguns materiais apresentam resistência nula abaixo de uma determinada temperatura. Esse efeito foi observado primeiramente no mercúrio (ONNES, 1911). Tais materiais são chamados supercondutores. Desde a descoberta do efeito de supercondutividade, muitos novos materiais foram caracterizados com essa propriedade, entre eles convém mencionar o $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$, que foi o primeiro supercondutor orgânico quase-unidimensional encontrado na literatura (JEROME, *et al.*, 1980). Atualmente, no ramo da supercondutividade, se destacam os cupratos (BEDNORZ; MUELLER, 1986), que são os materiais que apresentam supercondutividade na faixa mais alta de temperatura já observada.

Ao contrário dos metais, semicondutores apresentam uma resistência que decresce com o aumento da temperatura, assumindo valores maiores próximo do zero absoluto.

Isolantes são caracterizados por possuir uma resistência elétrica que pode atingir valores da ordem de 10^{20} ohms, para qualquer faixa de temperatura.

2.2 Condução em metais

Segundo o modelo de Drude (ASHCROFT; MERMIN, 1976) para os sólidos a condutividade eletrônica σ assume a forma

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (2.5)$$

Onde m é a massa do elétron, e a carga elétrica elementar e τ o tempo entre duas colisões sucessivas de elétrons com os núcleos atômicos do sólido. Convém lembrar que o modelo de Drude trata os elétrons num sólido como elétrons não interagentes.

Como a resistividade ρ é definida como o inverso da condutividade, obtém-se

$$\rho = \frac{m}{ne^2\tau} \quad (2.6)$$

2.3 Teoria de bandas

A variação na resistividade elétrica de diferentes materiais pode ser explicada pela disposição dos elétrons dentro de determinados níveis de energia permitidos no material.

Em um sólido os elétrons não podem ocupar todos os níveis de energia, analogamente ao que acontece com elétrons presos na eletrosfera dos átomos. Segundo a teoria quântica, apenas algumas “regiões” de energia estão disponíveis. Estas regiões nos sólidos são chamadas bandas de energia.

Quando as bandas de energia do cristal estão completamente preenchidas ou vazias, o material se comporta como um isolante. O cristal se comporta como condutor quando uma ou mais bandas estiverem parcialmente preenchidas. Se uma banda estiver ligeiramente preenchida ou ligeiramente vazia, o material é um semiconductor (KITTEL, 2008).

Entre as regiões permitidas pode existir uma zona proibida, chamada na teoria de

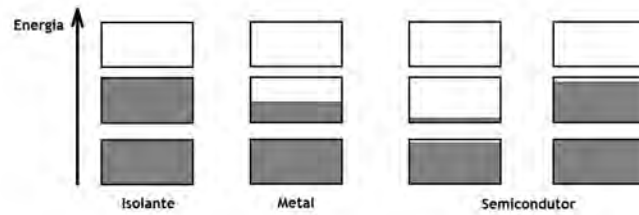


Figura 3: Bandas preenchidas ou parcialmente preenchidas, classificando os materiais como isolantes, metais ou semicondutores (KITTEL, 2008).

lacuna ou *gap* de energia.

A teoria de bandas assume o modelo de elétrons quase livres, onde tratamos os elétrons como sendo partículas fracamente perturbadas pelo potencial periódico da rede.

Assim, pode-se modelar a energia potencial para um elétron quase livre, e, a partir dela, escrever a equação de Schrödinger. Assim, é possível calcular as funções de onda que satisfazem as condições de contorno da rede do cristal. Os *gaps* de energia são as regiões para as quais a equação de Schrödinger não tem solução definida.

2.4 Isolantes de Mott

O modelo de bandas é um modelo capaz de explicar o comportamento dos elétrons quando as interações ocorrem apenas entre elétrons e fônons, ou elétrons e impurezas. Existem, contudo, sólidos nos quais os elétrons interagem entre si. A esta interação dá-se o nome interação elétron-elétron. Nesses casos, o modelo de elétron quase livre perde a validade, de modo que a teoria de bandas não descreve corretamente tais sistemas. Sólidos onde este fenômeno ocorre são chamados de materiais com forte correlação eletrônica.

Os chamados isolantes de Mott são um exemplo desta classe de materiais que apresentam efeitos de correlação eletrônica. Segundo a teoria de bandas, essa classe de materiais deveria se comportar como condutores elétricos, em determinadas temperaturas. Porém, devido aos efeitos de correlação eletrônica, tais materiais se apresentam como isolantes. Esse é um efeito que ocorre predominantemente em baixas temperaturas, pois nessas condições, apenas um pequeno número de fônons da rede cristalina estão termicamente excitados, o que faz com que os efeitos entre elétrons tornem-se mais relevantes.

Esses estados isolantes, em geral, aparecem quando o potencial coulombiano é grande o suficiente para causar um *gap* na faixa de energia dos elétrons. Um dos modelos mais precisos para explicar o estado isolante de Mott é o modelo de Hubbard, que será brevemente discutido a seguir.

2.4.1 Modelo de Hubbard

As propriedades que os elétrons apresentam são dependentes das funções de ondas associadas aos possíveis níveis de energia ocupados pelos elétrons. Contudo, para encontrar as funções de onda ψ é necessário resolver a equação de auto-valores,

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (2.7)$$

Onde $\hat{H}$ é o hamiltoniano do sistema e E a energia do mesmo.

O hamiltoniano de um sólido num potencial periódico contém termos de interação elétron-núcleo e núcleo-núcleo. Contudo, para sistemas fortemente correlacionados, ainda deve-se considerar o termo de interação entre elétrons, que contribui como um potencial coulombiano, inversamente proporcional à distância de separação entre os elétrons.

Considerando um hamiltoniano com tais termos, torna-se difícil a obtenção de uma solução analítica para a equação 2.7. Desta forma, para que se calcule as auto-energias é necessária uma modelagem aproximada para o hamiltoniano do sólido. A aproximação mais eficaz para explicar o fenômeno do ordenamento de carga e a transição metal-isolante de Mott foi proposta por Hubbard (HUBBARD, 1963), e é conhecida na literatura como o modelo de Hubbard.

Através deste modelo pode-se escrever o hamiltoniano de um elétron num sólido por apenas dois termos: um termo potencial descrevendo as interações no sítio de carga ocupado por elétrons e outro termo descrevendo as interações de um elétron com os outros sítios de carga. Maiores detalhes sobre os sítios de carga estão na seção sobre carga ordenada.

$$H = \sum_{i,j} t_{i,j} a_{i,\sigma}^\dagger a_{j,\sigma} + \sum_i U n_{i\uparrow} n_{i\downarrow} + \sum_i V_{ij} \quad (2.8)$$

Onde $t_{i,j}$ é o termo de mudança de sítios e $a_{i,\sigma}^\dagger$ é o operador de criação, que cria um elétron com spin σ no sítio de carga i . Para que um elétron seja colocado no sítio i , é necessário que um elétron seja retirado de um sítio j . O operador $a_{j,\sigma}$ representa a aniquilação de um elétron com spin σ no sítio j . O termo U é um termo potencial, que corresponde à energia necessária para se colocar dois elétrons com *spins* opostos no mesmo sítio da rede, obedecendo o princípio de exclusão de Pauli. O termo V está associado a interação de elétrons entre dois sítios vizinhos da rede. A figura 4 ilustra os termos do hamiltoniano de Hubbard.

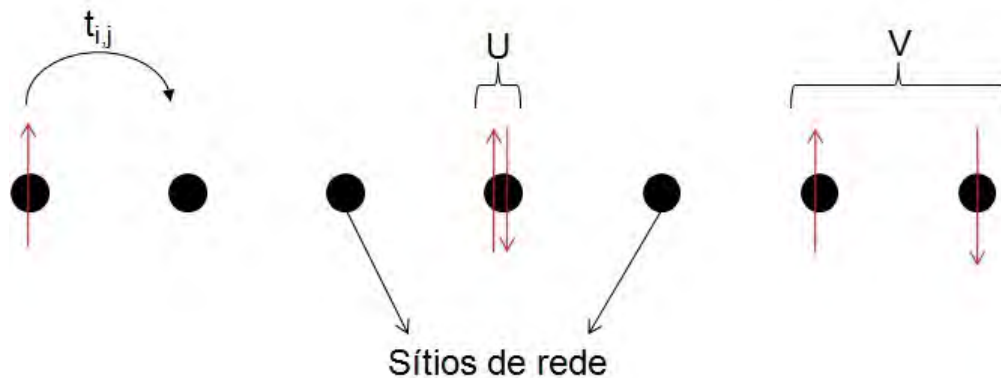


Figura 4: Ilustração do modelo de Hubbard contendo cada um dos termos. O termo do potencial entre sítios é responsável pela formação do estado de carga ordenada.

O hamiltoniano de Hubbard descreve a interação de elétrons com *spins* contrários nos sítios i e j da rede do sólido. O termo t_{ij} é chamado termo de *hopping* e está associado com a energia cinética dos elétrons. Este termo compete com a energia de repulsão coulombiana U . Esta competição dá origem a fases específicas nos sistemas de correlação eletrônica como a fase de carga ordenada (KOTLIAR; VOLLHARDT, 2004).

É importante ressaltar que o modelo de Hubbard não é aplicado diretamente na equação 2.7, mas pode ser resolvido pela aproximação de Bethe, ou Bethe Ansatz (BETHE, 1931), dentre outros métodos específicos.

2.4.2 Transição metal-isolante de Mott

Para se descrever a transição metal-isolante de Mott é necessário um modelo que leve em conta as interações elétron-elétron, uma vez que a fase isolante de Mott só se manifesta em materiais com correlação eletrônica. Desta forma, o modelo de Hubbard deve ser levado em consideração, ao invés da teoria de bandas.

A transição metal-isolante de Mott está diretamente ligada com uma “competição” entre a energia cinética e a energia potencial do efeito de correlação eletrônica. Supondo uma distância média r entre os elétrons do sólido temos a energia potencial dada por um potencial Coulombiano (MARIANO, 2008)

$$U(\vec{r}) = \frac{e^2}{r} \quad (2.9)$$

Onde e corresponde ao valor da carga dos elétrons, $1,6 \times 10^{-19}$ C. O valor obtido para a energia cinética K é dado pela equação

$$K(\vec{r}) = \frac{\hbar^2}{2m\vec{r}^2} \quad (2.10)$$

Onde $\hbar$ corresponde ao valor da constante de Planck dividida por 2π e m corresponde à massa do elétron. Conclui-se que os termos de energia dependem apenas da distância média entre os elétrons, que, por sua vez é uma função da densidade dos mesmos. Para uma alta densidade de elétrons, temos uma distância média pequena, o que torna a energia cinética grande o suficiente para que os elétrons se movam entre os sítios de carga. Nos regimes de baixa densidade, a distância média aumenta, de modo que o transporte de carga é possível entre sítios vizinhos, onde a variação de energia do elétron é dada pela diferença entre o potencial de ionização I do sítio no qual o elétron está localizado inicialmente e da afinidade eletrônica A do sítio para onde o elétron se desloca

$$\Delta E = I - A \quad (2.11)$$

Assim, pode-se inferir que a condução eletrônica está ligada à densidade de elétrons por unidade de volume N . Existe uma densidade crítica N_c para que ocorra a transição metal-isolante de Mott. Esta condição é (MOTT, 1990)

$$a_0 N_c \geq \frac{1}{4} \quad (2.12)$$

Onde a_0 é o raio de Bohr.

2.5 Polarização

Quando um material dielétrico está nas vizinhanças de um campo elétrico, as cargas presentes em seu interior tendem a se alinhar, formando dipolos elétricos. Dizemos neste

caso que o dielétrico ficou polarizado.

Cada dipolo contribui com um pequeno termo para o campo elétrico total:

$$\vec{E}_{total} = \vec{E}_{aplicado} + \vec{E}_{dipolo} \quad (2.13)$$

Onde $\vec{E}_{dipolo}$ é a componente resultante da soma dos campos elétricos de cada dipolo. Uma classe particular de materiais polarizáveis apresenta histerese elétrica semelhante à histerese de materiais magnetizáveis, conforme a figura 5, tal classe é chamada de ferroelétricos e será discutida com mais detalhes na seção 2.7. Isto significa que aplicando um campo elétrico $\vec{E}$ e polarizando o material, ao retirarmos este campo, o material continuará polarizado, gerando um campo elétrico residual.

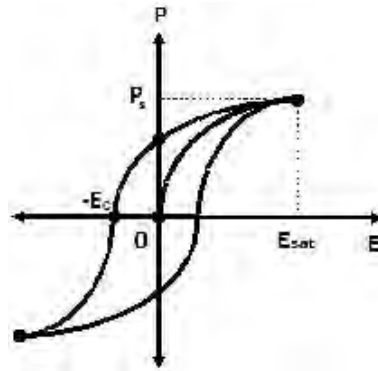


Figura 5: A curva da figura é característica da histerese elétrica da polarização. A partir do valor E_{sat} a polarização na amostra se mantém constante, porém ao retirar o campo, a amostra ainda demonstra uma polarização residual (chamada polarização espontânea) que pode ser removida à partir de um campo inverso E_c no caso de um material ferroelétrico. Mais detalhes sobre ferroeletricidade são discutidos na seção 2.7.

Para que o material volte ao estágio de polarização nula é necessário que seja aplicado um campo no sentido contrário ao primeiro.

2.5.1 Polarização espontânea e coeficiente piroelétrico

Polarizar uma amostra é possível através de aplicação de um campo elétrico, vibração mecânica (materiais que se polarizam com vibração mecânica são chamados piezoelétricos) ou diferença de potencial térmica. No último caso, é atribuído aos materiais o nome de piroelétricos.

A piroeletricidade é importante no presente trabalho pois está relacionada com as propriedades da polarização dos materiais, uma vez que a polarização depende da temperatura.

Quando um material está altamente polarizado ele gera um campo elétrico grande o suficiente para polarizar outras regiões do material em que ainda não haviam dipólos. Este efeito é chamado polarização espontânea ($\vec{P}_s$), à qual está associado o coeficiente piroelétrico p , que é definido como a taxa de variação da polarização espontânea $\vec{P}_s$ em relação a temperatura

$$\vec{p}_i = \frac{\partial \vec{P}_s}{\partial T} \quad (2.14)$$

No corpo deste trabalho foram realizadas medidas da corrente de despolarização das amostras em função da temperatura. Esta corrente é associada ao coeficiente piroelétrico. Para valores de campo elétrico nulo, segundo Lines (LINES; GLASS, 1977), a corrente de despolarização i e coeficiente piroelétrico p se associam por

$$p = \frac{i}{A \frac{dT}{dt}} \quad (2.15)$$

Onde A é a área da amostra e $\frac{dT}{dt}$ representa a taxa de variação da temperatura no tempo. Mais detalhes sobre a medida de corrente de despolarização são apresentados no capítulo 6.

2.6 Constante dielétrica

A constante dielétrica de um material é uma medida da capacidade desse material formar dipolos elétricos, ou seja, a capacidade do material se polarizar. Esta grandeza está associada à concentração das linhas de fluxo de campo elétrico no interior da amostra.

Um exemplo clássico é um capacitor. Considere um capacitor de placas paralelas, com vácuo entre as placas, dotado de uma capacitância C . Se for colocado um dielétrico entre tais placas, devido à polarização interna dos dipolos deste dielétrico, é gerado um campo elétrico contrário ao campo aplicado, diminuindo assim o campo elétrico resultante no dielétrico, e aumentando a capacitância C' do novo capacitor, de modo que C' seria maior que C . (TIPLER; MOSCA, 2011)

É importante notar que os dielétricos não conduzem corrente, a menos que a tensão aplicada seja grande o suficiente para romper a barreira dielétrica, causando uma faísca, como é o caso dos raios durante as tempestades, que rompem a barreira dielétrica do ar.

No caso mais geral, a constante dielétrica é um tensor complexo, ou seja, a soma de um tensor real e um tensor imaginário. Isto ocorre nos casos de anisotropia na rede cristalina, onde um campo aplicado num eixo cristalográfico, digamos a , pode causar uma polarização nos eixos cristalográficos a , b e c .

A constante dielétrica também está associada ao tensor susceptibilidade elétrica, de modo que temos

$$\epsilon_{uv} = 1 + \chi_{uv} \quad (2.16)$$

Onde ϵ_{uv} são as componentes do tensor constante dielétrica e χ_{uv} as componentes do tensor susceptibilidade elétrica. Sabemos que a polarização está associada ao campo elétrico através de

$$P_u = \chi_{uv} \epsilon_0 E_v \quad (2.17)$$

Onde P_u é a polarização do dielétrico e E_v representa o campo elétrico aplicado. Ainda define-se a polarizabilidade α como a razão entre o momento de dipolo elétrico p e o campo elétrico no local E_{local} (KITTEL, 2008)

$$\alpha = \frac{p}{E_{local}} \quad (2.18)$$

2.7 Ferroelétricos

Conforme foi discutido previamente, os ferroelétricos apresentam histerese da polarização em função do campo elétrico aplicado. Além disso, o comportamento de tais materiais envolve a mudança da direção da polarização espontânea através de um campo elétrico externo aplicado, ou seja, para mudar a direção da polarização espontânea basta inverter o campo elétrico aplicado.

Em geral, a polarização não é a mesma em todas as regiões dos ferroelétricos. Este fato ocorre para minimizar a energia do sólido. O cristal tende a se dividir em domínios, dentro dos quais a direção da polarização é a mesma. Contudo, a aplicação de um campo elétrico destrói esses domínios ou causa movimento das paredes que limitam os mesmos,

conforme mostrado na figura 6.

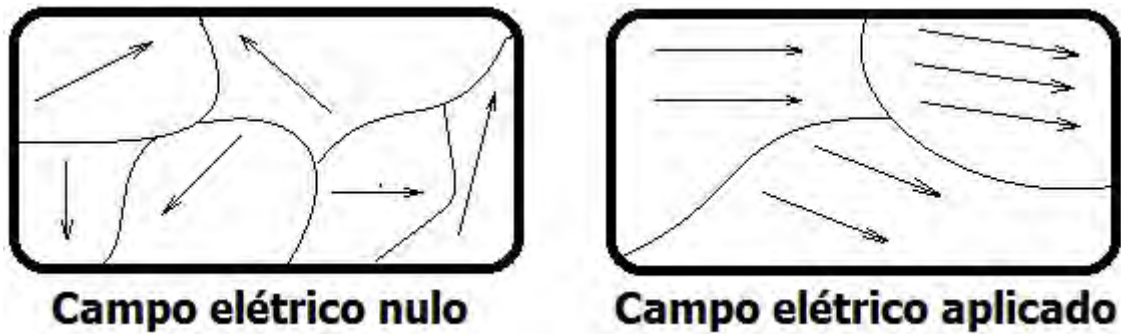


Figura 6: Os ferroelétricos são divididos em domínios de polarização com orientações aleatórias, dependentes da memória de polarização do material. Na figura, as setas indicam a direção e o sentido da polarização do material, enquanto as linhas curvas indicam os limites dos domínios ferroelétricos. Mediante a aplicação de um campo elétrico externo, alguns domínios são quebrados e os dipolos elétricos responsáveis pela polarização do material tendem à alinhar-se com esse campo elétrico.

Embora os materiais ferroelétricos apresentem diferentes propriedades, devido às características das suas redes, algumas propriedades são comuns à todos, como por exemplo a temperatura crítica T_c (ou temperatura de Curie). Acima dessa temperatura, os materiais perdem as características ferroelétricas, e sofrem uma transição para a fase paraelétrica, onde o cristal perde a propriedade de formar dipolos elétricos.

2.8 Ordenamento de carga

A fase de carga ordenada (CO), ocorre em materiais com efeitos eletrônicos fortemente correlacionados. A forte correlação entre os elétrons faz com que a carga se acumule em determinadas regiões do sólido. Estas regiões são denominadas sítios de carga.

Intuitivamente é comum pensar em regiões “com carga” e regiões “sem carga”, contudo, o efeito de CO não deixa os sítios sem carga, mas faz com que eles apresentem uma diferença de densidade de carga δ . Convém ressaltar que a distribuição eletrônica nos sítios não ignora o princípio de exclusão de Pauli, ou seja, para que dois elétrons ocupem o mesmo sítio da rede, esses elétrons devem ter *spins* contrários.

Os possíveis padrões para a formação de sítios de carga na rede são definidos na literatura (DRESSEL, 2007). Na figura 7 são apresentados os padrões de ordenamento de

carga para um empacotamento de moléculas, as quais são representadas por retângulos na figura abaixo.



Figura 7: Padrões conhecidos de ordenamento de carga. As regiões com tonalidade mais fortes indicam a presença de mais elétrons nos sítios de rede. **a** moléculas igualmente espaçadas fora do estado de ordenamento de carga, **b** moléculas sem ordenamento de carga, com distâncias diferentes entre os sítios de rede. **c** e **d** padrão de CO (+ - + -) para sítios igualmente espaçados e não igualmente espaçados. **e** padrão de CO (+ + - - + + - -) **f** padrão de CO (+ - - + + - - +) (DRESSEL, 2007).

É importante ressaltar que a fase de carga ordenada ocorre em dielétricos, uma vez que, *a priori*, em metais não é possível a separação de cargas e formação de dipolos elétricos.

3 PROPRIEDADES TÉRMICAS

Neste capítulo, analogamente ao anterior, encontram-se as discussões sobre os conceitos básicos da física térmica, sobretudo em baixas temperaturas. São discutidas algumas grandezas térmicas que foram relevantes no decorrer deste trabalho, como condutividade térmica.

As propriedades térmicas da matéria, bem como as propriedades elétricas, são muito dependentes da estrutura da rede dos sólidos. Pequenas vibrações térmicas podem ser aproximadas por potenciais do tipo harmônico. Este tratamento, porém, não é suficiente para explicar algumas propriedades térmicas, como por exemplo, a expansão térmica.

Define-se, relativamente à esse trabalho, como fonte quente toda fonte de temperatura T_1 e como fonte fria toda a fonte de temperatura T_2 , tal que $T_1 > T_2$. Por “corpo” entende-se toda a amostra relevante termicamente.

3.1 Transferência de calor e equilíbrio térmico

Quando uma fonte de calor e um corpo estão presentes em um ambiente existe uma transferência de calor, ou seja, da energia térmica da fonte de maior temperatura para o corpo de menor temperatura ou do corpo de maior temperatura para a fonte de menor temperatura. Esta transferência pode ocorrer de três modos: condução, convecção e irradiação. O que define a maneira como a transferência vai ocorrer é o meio entre a fonte e o corpo.

Se uma fonte está separada de um corpo por um vácuo da ordem de 10^{-3} mbar ou inferior, o calor é transportado por irradiação, uma vez que haja um gradiente de temperatura entre a fonte e o corpo. A transmissão de calor por irradiação é proporcional,

conforme a lei de Stefan-Boltzmann (EISBERG; RESNICK, 1994), à quarta potência deste gradiente de temperatura.

Se forem conectadas por um meio fluido ocorre transmissão de calor por convecção. Devido à variação da densidade em função da temperatura, ocorre transporte de massa no fluido. Esse tipo de transferência de calor ocorre no ar atmosférico, por exemplo. Devido à ausência de fluidos nos experimentos realizados no corpo deste trabalho, podemos ignorar este fenômeno.

Se dois corpos com diferentes temperaturas entram em contato térmico por um determinado período de tempo, ocorre uma variação na temperatura desses corpos, mediante a troca de calor entre eles. Isso implica no fato do corpo mais frio apresentar um aumento na temperatura e o corpo mais quente ter uma diminuição na mesma. A transferência de calor se dá por duas contribuições distintas nos sólidos: as vibrações da rede cristalina, ou contribuição fonônica, e o transporte de elétrons de condução, chamada contribuição eletrônica.

A condução de calor é um tópico crucial no trabalho realizado e a próxima seção destina-se a explicá-la em maiores detalhes.

Uma vez que a transmissão de calor começa, ela continua até que os corpos atinjam a mesma temperatura. Neste caso, dizemos que os corpos estão em equilíbrio térmico. Neste ponto, vale enunciar a lei zero da termodinâmica:

“Se três corpos condutores térmicos A , B e C estão em contato térmico, o corpo A está em equilíbrio térmico com o corpo B e o corpo B está em equilíbrio térmico com o corpo C , então os corpos A e C também estão em equilíbrio térmico” (TIPLER; MOSCA, 2011).

3.2 Condução térmica

Convém deixar claro neste ponto que a condução de calor não é exclusiva dos sólidos, podendo ocorrer também em outros estados da matéria. A grandeza física associada a

condução de calor é a condução térmica, esta grandeza é maior nos sólidos. Uma vez que a distância de separação entre as moléculas em sólido é menor do que em outros estados da matéria, a condução térmica é facilitada, uma vez que a condução térmica depende da interação átomos de uma rede com seus vizinhos.

Para o cobre sólido, o valor de condutividade térmica em temperatura ambiente é da ordem de 10^2 W/cmK (POBELL, 2007), enquanto a água na fase líquida, a mesma temperatura, apresenta um valor da ordem de 10^{-2} W/cmK (POBELL, 2007). O gás ^4He tem uma condutividade térmica ainda menor, apresentando um valor da ordem de 10^{-4} W/cmK (POBELL, 2007) em temperatura ambiente.

É importante também frizar que não há deslocamento macroscópico de matéria neste tipo de transmissão, ao contrário do processo de convecção. Toda a troca de calor é feita por difusão de elétrons ou de fônons, sendo que, em geral, o primeiro termo é predominante para metais, enquanto o segundo predomina em isolantes elétricos.

A quantidade de calor que flui de um meio para outro é proporcional ao negativo do gradiente de temperatura, este resultado é conhecido com Lei de Fourier para a condução. A constante de proporcionalidade é definida como condutividade térmica

$$\vec{q} = -\kappa \nabla T \quad (3.1)$$

Onde $\vec{q}$ é o fluxo de calor por unidade de tempo (calor por unidade de área por unidade de tempo), κ é a condutividade térmica do material e ∇T é o gradiente de temperatura.

Através de tratamento por cálculo vetorial, a lei de Fourier pode ser expressa também em sua forma integral. Neste caso, a equação fica

$$\frac{\partial \vec{q}}{\partial t} = -\kappa \oint_S \nabla T \cdot d\vec{A} \quad (3.2)$$

Onde $d\vec{A}$ é um elemento diferencial de área.

3.3 Calor específico

O calor específico C mede a quantidade de energia que um corpo precisa absorver para variar sua temperatura.

Podemos notar que o calor específico definido nesses termos é uma variável extensiva. Para fazer uso de variáveis intensivas podemos dividir o calor específico do corpo pela sua massa, definindo assim o calor específico por unidade de massa c

$$c = \frac{C}{m} \quad (3.3)$$

Deste ponto em diante denomina-se o calor específico por unidade de massa apenas como calor específico e sempre que for necessário será eliminada qualquer ambiguidade com o calor específico extensivo C .

A rigor, temos o calor específico a pressão constante c_p e o calor específico a volume constante c_v e em quase todos os materiais essas quantidades diferem, geralmente, sendo c_p um pouco maior. Define-se a razão $\frac{c_p}{c_v}$ como γ_c

$$\gamma_c = \frac{c_p}{c_v} \quad (3.4)$$

Para os gases ideais monoatômicos o valor de γ_P é $\frac{3R}{2}$, onde R é a constante universal dos gases. No caso de gases diatômicos, o valor de γ_P é $\frac{5R}{2}$.

3.3.1 Isolantes

Para o caso dos materiais isolantes, não existe a contribuição dos elétrons de condução para o calor específico. Desta forma, o calor específico é dependente apenas de componentes fonônicas.

Em altas temperaturas todos os modos vibracionais possíveis são excitados. Cada átomo pode ser tratado como um oscilador harmônico clássico, independente dos outros.

Segundo a lei de Dulong-Petit, cada grau de liberdade da rede cristalina do sólido contribui com $\frac{1}{2}R$ para o calor específico, onde R é a constante universal dos gases. Deste

modo, considerando 6 graus de liberdade para cada átomo, sendo 3 de translação e 3 de vibração, obtemos um calor específico constante

$$c_v = 3R \quad (3.5)$$

Em contrapartida, experimentos de calor específico em baixas temperaturas mostram que a lei de Dulong-Petit não é válida para o regime $T < 100$ K, de modo que outro modelo era necessário para explicar o comportamento do calor específico em temperaturas inferiores a essa.

O modelamento correto para baixas temperaturas veio através do modelo de Debye (REIF, 1965). Neste modelo, os fônons são tratados como ondas presas numa caixa com o volume do sólido, viajando com a velocidade do som. As equações são análogas ao tratamento do problema de corpo negro.

Como resultado desse tratamento, a energia total do sólido U é dada por

$$U = 9TD_3\left(\frac{T_D}{T}\right) \quad (3.6)$$

Onde T é a temperatura do sólido e T_D , a temperatura de Debye, definida como $\frac{\hbar\omega_D}{k_B}$ e ω_D é a frequência de Debye. O valor D_3 é definido como função de Debye, e é definido em termos da integral (REIF, 1965)

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3 dx}{e^x - 1}; \quad \text{com } y = \frac{T_D}{T} \quad (3.7)$$

3.3.2 Metais

Nos metais, além das vibrações da rede, temos elétrons de condução livres que podem ser excitados.

Segundo o princípio da exclusão de Pauli, pode-se preencher os níveis energéticos dos elétrons até uma energia limite, a energia de Fermi E_F , definida como

$$E_F = k_B T_F \quad (3.8)$$

Onde T_F é a temperatura de Fermi e k_B a constante de Boltzman. O valor típico para

a energia de Fermi de metais é 1 eV.

Devido à alta temperatura de Fermi, o gás de elétrons é considerado no estado fundamental à temperatura ambiente e em temperaturas abaixo da ambiente. Usando o modelo de elétron quase livre, é possível determinar a densidade de estados de energia dos elétrons como (POBELL, 2007)

$$g_e(E) = \frac{V_m}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} E^{\frac{1}{2}} \quad (3.9)$$

Onde V_m é o volume molar do material, m a massa do elétron, $\hbar$ a constante de Planck dividida por 2π e E a energia do elétron. Numa dada temperatura T , o número de elétrons envolvidos no transporte térmico é dado por $g_e(E_F)k_B^2T^2$ (POBELL, 2007). Se variarmos a temperatura entre 0 e T , a energia acumulada nos elétrons excitados termicamente é proporcional ao quadrado da temperatura (POBELL, 2007)

$$\Delta E = g_e(E_F)k_B^2T^2 \quad (3.10)$$

Derivando-se a energia em relação à temperatura, obtém-se o calor específico, neste caso, proporcional à primeira potência da temperatura, onde a constante de proporcionalidade γ é definida como o coeficiente de Sommerfeld (POBELL, 2007)

$$C_e(T) = \frac{dE}{dT} = \gamma T \quad (3.11)$$

Contudo, ainda deve-se considerar a componente fonônica do calor específico. Segundo o modelo de Debye, o calor específico a pressão constante é proporcional à terceira potência da temperatura, para temperaturas muito menores que a temperatura de Debye θ_D . Desta forma, para $T < \frac{\theta_D}{50}$

$$C_p(T) = \beta T^3 \quad (3.12)$$

Somando as duas componentes, temos o valor total do calor específico nos metais

$$C(T) = C_e(T) + C_p(T) = \gamma T + \beta T^3 \quad (3.13)$$

Em temperaturas próximas da temperatura ambiente, observa-se uma saturação do calor específico. Desta forma, o comportamento do calor específico em altas temperaturas é o comportamento previsto pela lei de Dulong-Petit. Isso ocorre pois os fônons tem uma frequência máxima, segundo o modelo de Debye.

3.4 Condutividade térmica

Conforme discutido em seções anteriores, a taxa de variação de fluxo de calor no tempo é proporcional ao gradiente de temperatura, e essa razão de proporcionalidade recebe o nome de condutividade térmica. O transporte de calor sempre é feito como uma difusão, da região mais quente para a região mais fria. Também já foi discutido que os responsáveis por esse transporte são os elétrons de condução e os fônons da rede. Contudo, além do espalhamento elétron-fônon, os elétrons podem sofrer colisões entre si ou com as impurezas da rede.

As contribuições fonônicas e eletrônicas são adicionadas para se obter a condutividade térmica total. Utilizando o resultado da teoria cinética dos gases (SEARS; SALINGER, 1978), a condutividade térmica é dada por

$$k = \frac{Cv\lambda}{3V_m} \quad (3.14)$$

Onde v representa a velocidade das partículas e λ o caminho livre médio entre as colisões citadas. O fator $\frac{1}{3}$ é devido ao fato de considerar o transporte isotrópico e analisar apenas o transporte unidimensional. Os fônons envolvidos no processo tem, por definição, a velocidade do som nos sólidos. O valor típico dessa velocidade é da ordem de 10^3 m/s, enquanto os elétrons nos metais tem a velocidade de Fermi, uma vez que os elétrons que transportam calor tem energias da ordem da energia de Fermi. É possível calcular a velocidade de Fermi através da relação

$$v_F = \frac{\hbar}{m_e} \frac{3\pi^2 N_0}{V_m} \quad (3.15)$$

Onde m_e é o valor da massa do elétron, N_0 é o número de elétrons por unidade de volume e V_m é o volume molar. Os valores típicos são muito mais elevados do que a velocidade do som, chegando à faixa de 10^5 m/s.

Todos os tipos de interações que proporcionam espalhamento (fônon-elétron, elétron-impureza, etc) são adicionadas para o espalhamento total. As contribuições que envolvem os fônons são dependentes da temperatura, enquanto as que dependem das impurezas são independentes da temperatura do sólido.

3.4.1 Contribuição fonônica

A contribuição fonônica, como já foi discutido, é dependente da temperatura. Nos regimes de temperatura pouco menores que um décimo da temperatura de Debye, a componente fonônica da condução de calor aumenta. No regime $T < T_D$, a condutividade térmica é dada por (POBELL, 2007)

$$k_f = \frac{C_f v_S \lambda_f(T)}{3V_m} \propto \lambda_f(T) T^3 \quad (3.16)$$

Onde C_f é a componente fonônica do calor específico, v_S é a velocidade dos fônons no material e λ_f é o caminho livre médio dos portadores de calor. No regime de baixíssimas temperaturas, aproximadamente em $T \ll \frac{T_D}{10}$ as interações elétron-fônon começam a perder a relevância pois menos modos vibracionais são excitados. Assim, o caminho livre médio que um fônon percorre até ser espalhado por uma impureza ou contorno do material aumenta e a condutividade passa a ser apenas uma função do cubo da temperatura

$$k_f \propto T^3 \quad (3.17)$$

Devido à dependência cúbica, para baixíssimas temperaturas ($T < 1$ K) a componente fonônica é praticamente nula.

3.4.2 Contribuição eletrônica

Analogamente ao caso dos fônons, a condutividade térmica eletrônica é dada como uma função das mesmas variáveis, porém proporcional à primeira potência da temperatura

$$k_e = \frac{C_e v_F \lambda_e(T)}{3V_m} \propto \lambda_e(T) T \quad (3.18)$$

Onde C_e é a componente eletrônica do calor específico, v_F é a velocidade de Fermi e λ_e é o caminho livre médio dos elétrons. Geralmente, a componente eletrônica é muito maior que a contribuição fonônica devido à velocidade de Fermi, porém, um caso especial e contrário a essa afirmação é o caso da safira, que será discutido no capítulo 6. A safira é interessante por ser um material isolante elétrico. Contudo, esse material apresenta uma ótima condução térmica, devido à contribuição fonônica para a condutividade térmica.

3.4.3 Cálculo da taxa de transferência de calor em baixas temperaturas

Para pequenas variações de temperatura, ou variações que sejam feitas de forma lenta, pode-se calcular o calor transferido durante o processo. Supondo um material de comprimento L e área A , em uma temperatura T_1 , que varia até uma temperatura T_2 , próxima de T_1 . A taxa de transferência de calor $\frac{dQ}{dt}$ pode ser calculando através da lei de Fourier na forma integral

$$\frac{dQ_f}{dt} = \frac{A}{L} \int_{T_1}^{T_2} k(T) dT \quad (3.19)$$

Substituindo os valores de k para as componentes fonônica e eletrônica, resolvendo as integrais e somando os resultados, obtém-se

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{dQ_e}{dt} + \frac{dQ_f}{dt} = \frac{A\Delta T}{2L} \left(k_e + \frac{k_f}{2} \right) \quad (3.20)$$

Onde $\frac{dQ_e}{dt}$ representa a transferência de calor por elétrons e $\frac{dQ_f}{dt}$ a transferência de calor por fônons.

4 *MATERIAIS QUASE-UNIDIMENSIONAIS*

Os materiais quase-unidimensionais são os objetos de interesse nesse estudo. Certos fenômenos físicos, como o estado isolante de Mott e a fase de carga ordenada, tem possibilidade de ocorrer nos sistemas de baixa dimensionalidade, uma vez que tais materiais apresentam correlação eletrônica. Essa é uma das motivações que tem levado vários grupos de pesquisa de todo o mundo à pesquisa desse tipo de sistema.

Além dessas fases específicas, existe nesses sólidos uma forte anisotropia nas propriedades físicas do sistema. Em outras palavras, o que ocorre é que dada uma propriedade física intensiva do sistema, como por exemplo, resistividade elétrica e coeficiente de condução térmica, o valor dessas grandezas varia em função da direção cristalográfica na qual a medida é realizada.

Os condutores moleculares da família de Fabre-Bechgaard apresentam uma forte anisotropia na resistividade elétrica. Conforme resultados da literatura discutidos no capítulo 5, a resistividade elétrica varia cerca de três ordens de grandeza quando medida ao longo dos eixos a e c^* (KÖHLER; *et al.*, 2011), conforme será discutido com maiores detalhes no capítulo 5.

4.1 Peculiaridades dos materiais unidimensionais

Antes de começar a discutir as propriedades particulares dos materiais quase unidimensionais deve-se considerar que os mesmos não são idealmente uni-dimensionais. Isso equivale a dizer que a interação entre as cadeias não deve ser desconsiderada ao se estudar esses sólidos.

A dimensionalidade de um sistema está associada com as interações entre cadeias de moléculas. Isso implica que aplicando pressão externa no sentido de comprimir essas cadeias, a dimensionalidade do sólido aumenta, conforme é representado na figura 8

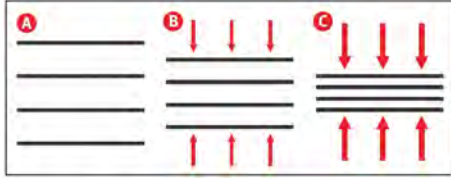


Figura 8: Dimensionalidade de um sistema em função da pressão aplicada. Em A, o sólido é unidimensional, contudo, aplicando uma pressão externa, como em B, a dimensionalidade desse sólido aumenta, uma vez que aumentam as interações entre as pilhas de moléculas. Em C, com uma pressão ainda maior aplicada, as interações entre moléculas aumentam ainda mais, podendo tornar o sistema em um sólido quase-bidimensional (MARIANO, 2007).

A anisotropia dos condutores orgânicos de Fabre-Bechgaard está associada aos elétrons na estrutura do sólido. Tais elétrons, em temperaturas próximas da temperatura ambiente, estão livres para se deslocar ao longo das cadeias moleculares, conforme será discutido no próximo capítulo. Convém lembrar novamente que os materiais unidimensionais perfeitos não possuem interação entre suas cadeias. Contudo, sólidos reais apresentam uma interação entre tais cadeias. No caso dos condutores moleculares, esta ligação é estabelecida por forças de Van der Waals.

Outra peculiaridade dos materiais unidimensionais é a densidade de estados. Conforme pode ser verificado na figura 9, em sólidos tridimensionais convencionais, quando há um aumento da energia E dos elétrons do sistema, a densidade de estados $N(E)$ tem um comportamento parabólico (ROTH, CARROLL, 2004). Contudo, é conhecido que $N(E)$ deve tender a um valor de saturação quando a energia cresce.

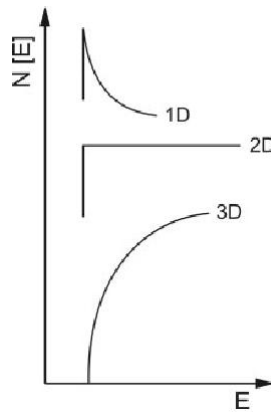


Figura 9: Gráficos da relação $N(E)$ em função de E para sistemas de diferentes dimensionalidades (ROTH, CARROLL, 2004).

Os sólidos bidimensionais apresentam uma saturação na densidade de estados. O

número de estados de energia permanece constante para uma ampla faixa de energia. No caso de sólidos unidimensionais, observa-se um aumento abrupto de $N(E)$. Contudo, a partir de um certo valor da energia, esse número de estados começa a decair como uma função raiz quadrada (ROTH, CARROLL, 2004).

4.2 Redes

O conceito de redes não se aplica somente a materiais de baixa dimensionalidade, mas sim a todos os sólidos cristalinos. A idéia principal é que todo o material pode ser descrito por uma unidade básica, ou base, (seja ela um átomo, molécula ou íons) que se repete ao longo da extensão do sólido.

Se essas bases são dispostas aleatoriamente pelo sólido, classifica-se esse sólido como amorfo, cujo exemplo canônico é o grupo dos polímeros. Contudo, se existe uma certa disposição periódica das bases formadoras do sólido, denomina-se este sólido como um sólido de rede cristalina ou cristalino. Os materiais estudados neste trabalho são cristalinos, portanto não serão tratados os aspectos teóricos de estruturas amorfas.

4.2.1 Definições de redes

Já foi discutido anteriormente que todas as redes provêm da disposição periódica de uma certa estrutura primária. Definimos esta estrutura primária pelo nome de base. Cristais metálicos, como ferro, ouro e cobre tem a base composta por apenas um átomo desses elementos, enquanto cristais proteicos podem ter até 10000 átomos na sua base (KITTEL, 2008)

A disposição periódica é a própria rede. Assim, podemos dar uma definição precisa dos sólidos cristalinos como sendo sólidos que tem redes e bases bem definidas.

É comum no campo da Física do Estado Sólido tratar a rede como um espaço cartesiano uni, bi ou tridimensional, onde cada base equivale a um ponto. A convenção é usar os vetores $\vec{a}$, $\vec{b}$ e $\vec{c}$ para se definir os chamados eixos cristalográficos.

Em função dos eixos cristalográficos, definem-se os parâmetros de rede. Esses valores são o comprimento da célula unitária em relação aos eixos em questão. Também são

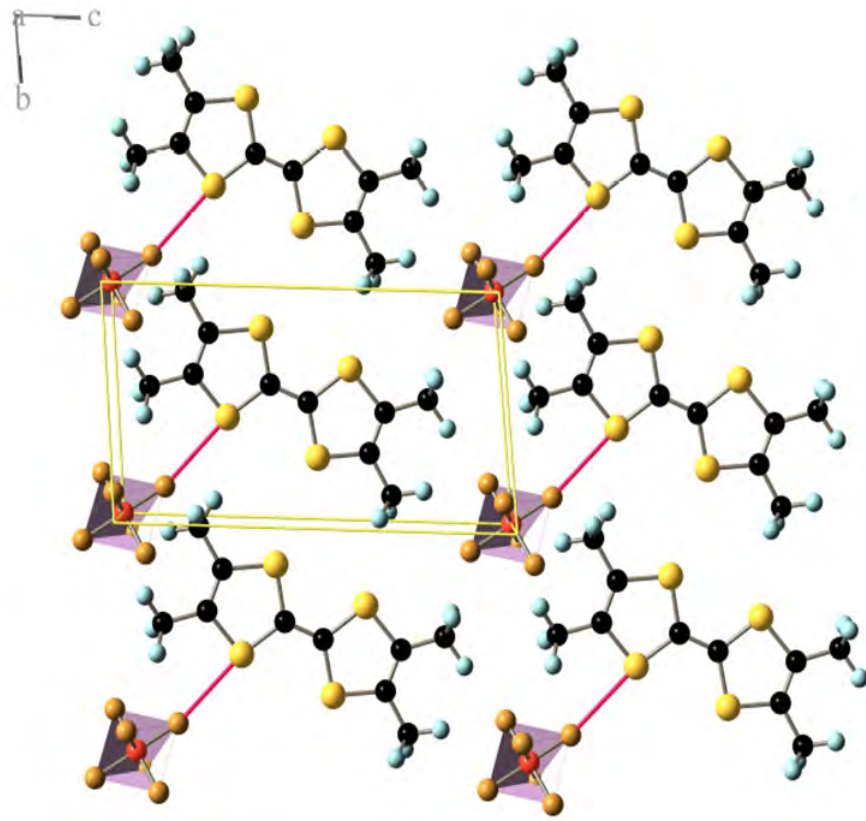


Figura 10: Representação da rede cristalina dos $(\text{TMTCF})_2\text{X}$. Em detalhe é mostrada a célula primitiva.

definidos entre esses eixos, os ângulos de rede. Nos casos mais ideais uma rede apresenta todos os parâmetros de rede iguais, bem como os ângulos de rede iguais. Essa rede é a chamada de rede cúbica simples.

Os eixos cristalográficos ainda definem a célula primitiva das redes cristalinas. Define-se como célula primitiva o menor volume possível do sólido a partir do qual é possível, mediante translações de cópias deste volume, construir todo o sólido. Pode-se fazer uma analogia com uma parede, onde a célula unitária seria formada por um tijolo. Na figura 10 apresenta-se a célula unitária e a rede cristalina dos condutores moleculares $(\text{TMTCF})_2\text{X}$.

Assim, tomando uma célula unitária como origem, qualquer outra célula da rede cristalina pode ser encontrada através de uma combinação dos vetores unitários com números inteiros, como por exemplo

$$\vec{R} = n_1\vec{a} + n_2\vec{b} + n_3\vec{c} \quad (4.1)$$

Onde os n_i são números inteiros.

Uma rede com tal propriedade é denominada rede de Bravais. Existem, ao todo, 14 tipos de redes de Bravais tridimensionais, 5 bidimensionais e apenas uma unidimensional.

Os condutores moleculares da família (TMTCF)₂X apresentam uma estrutura triclínica, conforme discutido no próximo capítulo. Isso significa que esses materiais possuem três parâmetros de rede distintos e três ângulos também distintos.

4.3 Redes recíprocas

Considere que um conjunto de pontos $\vec{R}$ constitui uma rede de Bravais. Uma onda plana do tipo $e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}}$ não tem, *a priori*, a mesma periodicidade da rede. Contudo, forçando a condição de periodicidade, é válido que

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} = e^{i\vec{k}\cdot(\vec{r}+\vec{R})} \quad (4.2)$$

Os vetores de onda $\vec{k}$ definem uma rede recíproca. Em outras palavras, o conjunto de todos os vetores de onda $\vec{k}$ que produzem ondas planas com a mesma periodicidade de uma rede de Bravais é denominado rede recíproca.

Manipulando os termos da equação 4.2, obtém-se

$$e^{i\vec{k}\cdot\vec{R}} = 1 \quad (4.3)$$

Assim, a equação 4.3 é a condição necessária para que os vetores $\vec{k}$ pertençam a rede recíproca. Pelas propriedades das funções exponenciais, dados dois vetores, $\vec{k}_1$ e $\vec{k}_2$ que sejam vetores da rede recíproca, então a soma ou subtração desses dois vetores também pertence à rede recíproca.

Sejam os vetores $\vec{A}$, $\vec{B}$ e $\vec{C}$ definidos como vetores do eixo cristalográfico da rede recíproca. É possível escrevê-los em função dos eixos cristalográficos da rede primária. As relações são

$$\vec{A} = 2\pi \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \quad (4.4)$$

$$\vec{B} = 2\pi \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \quad (4.5)$$

$$\vec{C} = 2\pi \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})} \quad (4.6)$$

Também por definição, a rede recíproca de uma rede recíproca é a própria rede primária, pode-se demonstrar isso mediante as equações 4.4-4.6, ou supondo que os vetores da segunda rede recíproca sejam pertencentes à um conjunto R' . A condição para que os vetores de onda $\vec{k}$ pertençam a rede recíproca é

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{R}'} = 1 \quad (4.7)$$

Comparando este resultado com a equação 4.3, vê-se que ambas as equações só são satisfeitas simultaneamente se $R = R'$.

Convém ainda destacar que uma determinada rede recíproca, com vetor de onda $\vec{k}$, a uma rede de pontos R_1 não é, em geral, simultaneamente recíproca à uma rede de pontos R_2 .

4.4 Redes unidimensionais

As redes unidimensionais são as estruturas cristalinas mais simples possíveis. Pela própria definição de rede, os pontos estão dispostos linearmente e são equidistantes.

À primeira vista, este tratamento teórico faz parecer que as redes unidimensionais são triviais, o que não é verdade devido às falhas e imperfeições.

Como já foi discutido, os sólidos unidimensionais são muito sensíveis a mudanças na rede cristalina. Um simples defeito, por exemplo, pode causar um aumento residual na resistividade do material. Durante alguns experimentos realizados nos condutores moleculares, foram observados claramente exemplos de mudanças indesejadas da estrutura cristalina das amostras. Ao resfriar e aquecer o sistema, as contrações e expansões térmicas causaram o aparecimento de microfissuras na estrutura do material. Tais microfissuras, também chamadas de *cracks*, não são visíveis sob microscópio ótico, contudo, são responsáveis por uma variação de cerca de uma ordem de grandeza na resistência elétrica das amostras.

É importante ressaltar, contudo, que os *cracks* não prejudicaram os resultados dos experimentos pois não foram medidas amostras que apresentassem valores de resistividade elétrica em temperatura ambiente que discordasse dos valores apontados na literatura conhecida desses sistemas (KÖHLER, *et al.*, 2011). Tal literatura, incluindo os resultados de experimentos de resistividade elétrica em função da temperatura, são apresentados no próximo capítulo.

5 REVISÃO DE LITERATURA

Os metais orgânicos aqui estudados são sólidos de estrutura cristalina triclinica composta de moléculas doadoras de elétrons TMTCF, onde *C* representa um átomo de enxofre (TMTTF) ou um átomo de Selênio (TMTSF). A mudança desses átomos altera a pressão química do material, causando efeitos distintos nas interações eletrôn-fônon e em outras propriedades físicas do material. Uma representação dessas moléculas pode ser vista na figura 11.

Para completar a estrutura desses materiais, temos um íon monovalente (SbF_6^- , PF_6^- , entre outros), sendo que esses íons estão posicionados entre as extremidades das moléculas orgânicas. A célula unitária da rede, então, é composta de um íon entre duas moléculas de TMTCF, desta forma os compostos tem a fórmula química $(\text{TMTCF})_2\text{X}$, onde X representa um dos anions monovalentes. Nesta rede, cada íon X recebe um elétron de duas moléculas TMTCF.

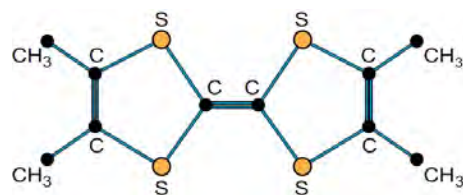


Figura 11: Estrutura da molécula orgânica (TMTTF). Observa-se neste esquema a dupla ligação de carbono no centro da molécula, os grupos metil (que podem conter hidrogênio ou deutério) e os átomos de enxofre. No caso dos sais TMTSF os átomos de enxofre são substituídos por átomos de selênio (DRESSEL, 2007).

Outro fator característico destes condutores moleculares é a anisotropia nas propriedades físicas, um exemplo de propriedade física que apresenta anisotropia é a resistividade elétrica. Esta anisotropia provém dos diferentes “empacotamentos” de moléculas ao longo dos eixos cristalográficos, conforme pode ser visto na figura 12.

Existem representantes centro-simétricos dessas classes de materiais, como é o caso dos anions SbF_6^- e PF_6^- . Contudo, a mesma molécula doadora, quando associada a um

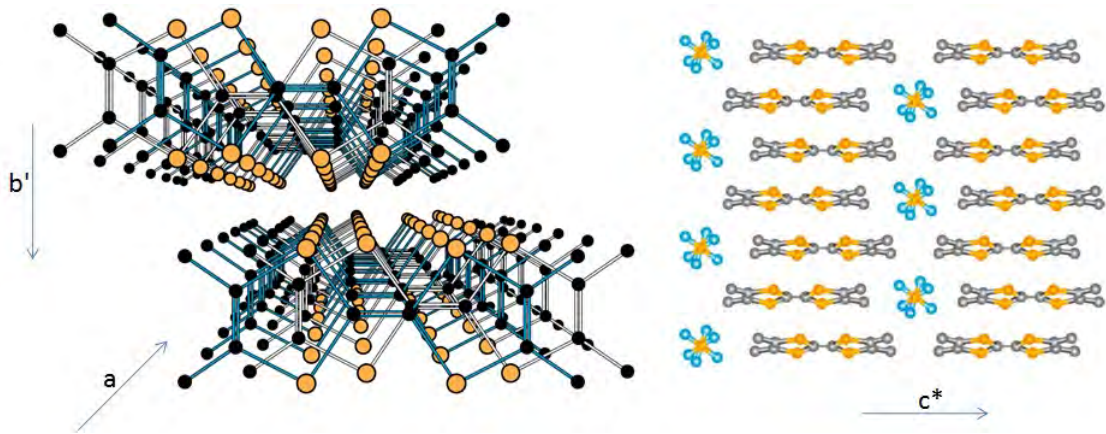


Figura 12: Estrutura cristalográfica dos condutores moleculares $(\text{TMTCF})_2\text{X}$. As distâncias interatômicas dependem dos átomos da molécula doadora de elétrons e também dois íons receptores (DRESSEL, 2007).

ânion ClO_4^- ou Br^- , pode gerar estruturas não centro-simétricos.

O diagrama de fases desses materiais (DRESSEL, 2007) é riquíssimo, apresentando, por exemplo, transições de uma fase isolante para uma fase supercondutora, mediante a aplicação de pressão externa ou mudança do contra-íon.

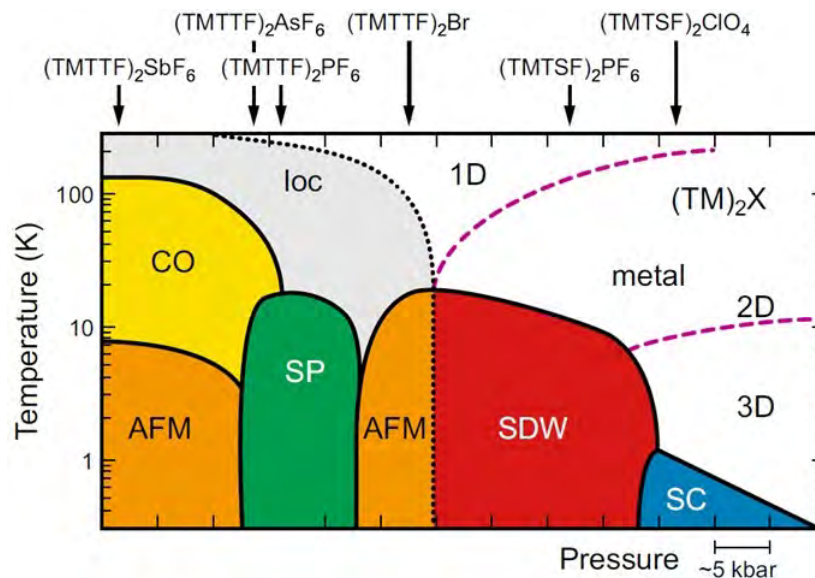


Figura 13: Diagrama de fase dos materiais da família de Fabre-Bechgaard. As posições dos diferentes sais em pressão ambiente são indicadas pelas setas. As várias fases indicadas são: carga localizada (loc), carga ordenada (CO), spin-Peierls (SP), antiferromagnética (AFM), ondas de densidade de spin (SDW) e supercondutividade (SC). A passagem do comportamento do sistema de unidimensional (1D) para bidimensional (2D) ou tridimensional (3D) é indicada pelas linhas tracejadas (DRESSEL, 2007).

No corpo deste trabalho, foram realizados experimentos para o $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$, à pressão ambiente e em função da temperatura. Posteriormente, o sistema medido foi o

(TMTSF)₂PF₆, também à pressão constante. Os resultados serão discutidos posteriormente, no capítulo 7.

Na literatura existem resultados bem definidos para os condutores moleculares, como resistividade elétrica (KÖHLER; *et al.*, 2011), constante dielétrica (NAD; MONCEAU, 2006), expansão térmica (MARIANO, *et al.*, 2008) e NMR (*Nuclear Magnetic Resonance* ou Ressonância Magnética Nuclear) (FURUKAWA, *et al.*, 2005), entre outros. Esses sistemas, que muitas vezes apresentam comportamentos anômalos quando comparados à sólidos não unidimensionais, nos permitem entender as propriedades físicas pertinentes à sistemas quase-unidimensionais.

Ainda neste capítulo, é feita uma síntese dos resultados publicados na literatura, e a discussão de alguns aspectos pertinentes a esses resultados.

5.1 Resistividade elétrica

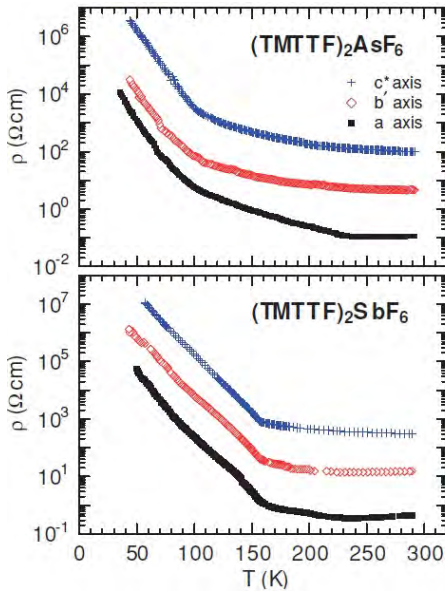


Figura 14: Resistividade em função da temperatura para as três direções cristalográficas para os sistemas (TMTTF)₂AsF₆ e (TMTTF)₂SbF₆, evidenciando a anisotropia na resistividade elétrica (KÖHLER, *et al.*, 2011).

A família dos condutores orgânicos de Fabre-Bechgaard contém representantes metálicos e semicondutores. Para alguns desses semicondutores é possível observar a transição metal-isolante de Mott a partir de experimentos de resistividade elétrica. Primeiramente, é possível observar que para a maioria dos (TMTTF)₂X, existe uma transição de fase metal-isolante de Mott. Essa transição de fase é acompanhada ou seguida de um ordenamento de carga no sólido. Na fase de ordenamento de carga, são formados sítios de carga no material, ou seja, os elétrons do sólido localizam-se em alguns pontos específicos, ao invés de se mover livremente pelo volume do sólido.

Como já foi discutido anteriormente, a anisotropia se manifesta nas medidas de resistividade elétrica, devido à não simetria estrutural nas

diferentes direções cristalográficas. Em geral, temos a resistividade ao longo das pilhas de molécula (eixo a) menor que a resistividade ao longo das laterais das moléculas (eixo b'), que por sua vez é menor do que a resistividade ao longo dos íons (eixo c^*) (KÖHLER, *et al.*, 2011), é possível observar na figura 14 que $\rho_a < \rho'_b < \rho_c^*$.

Observa-se, na figura 14, os gráficos de resistividade em função da temperatura para dois representantes da família de condutores orgânicos, o $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ e o $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$. Ambos apresentam uma brusca mudança na inclinação das curvas, indicando que abaixo de uma T_{MI} específica esses compostos apresentam um comportamento isolante, ou seja, $\frac{dR}{dT} < 0$.

O ponto em que ocorre essa mudança de inclinação no coeficiente angular da reta representa uma transição de fase metal-isolante de Mott. No caso do $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ a transição de carga ordenada se dá na temperatura de 154 K e ocorre simultaneamente com a transição metal-isolante de Mott ($T_{CO} = T_{MI} \approx 154$ K). Para o $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$, contudo, a localização de cargas ocorre em temperaturas maiores ($T_{loc} \approx 250$ K) que a transição de carga ordenada ($T_{CO} \approx 105$ K). Isso indica que a fase de carga ordenada exige uma transição metal-isolante no sistema. Contudo, num material que já apresenta característica isolante, o ordenamento de carga ocorre em temperaturas mais baixas do que a transição metal-isolante.

A temperatura em que ocorre essa mudança para o estado de carga ordenada depende fortemente do tamanho dos íons, das distâncias interatômicas no sólido e dos graus de dimerização das moléculas TMTTF (FURUKAWA, *et al.*, 2005).

Em alguns desses materiais desta família, como por exemplo o $(\text{TMTTF})_2\text{ClO}_4$, também é observado o ordenamento de íons. Esse ordenamento de íons sempre ocorre em temperaturas mais baixas do que a temperatura de transição de carga ordenada e tem efeitos observáveis na resistividade do sistema.

5.2 Constante dielétrica

Experimentalmente é possível colocar a amostra sob um caráter capacitivo, isso é feito formando sobre a superfície da mesma uma camada fina e homogênea de algum material

condutor elétrico, como por exemplo ouro ou tinta carbono, formando eletrodos no material, desta forma pode-se construir, para uma amostra dielétrica com simetria geométrica retangular, um capacitor de placas paralelas.

Um resultado conhecido da Física básica (TIPLER; MOSCA, 2011) é a resistência de um capacitor ao processo de separação das cargas em suas placas, à qual é atribuído o nome de reatância capacitiva. Realizando medidas da impedância Z e, sabendo que $Z = R + i\chi_c$, no caso de não haverem componentes indutivas no circuito analisado, obtém-se os valores da reatância capacitiva em função de um parâmetro de controle, que pode ser temperatura ou frequência. Considerando válido que χ_c seja a única reatância presente no sistema que contém a amostra, a constante dielétrica ϵ da mesma pode ser calculada através da relação

$$\epsilon = \frac{d}{\omega A \chi_c} \quad (5.1)$$

Nesta equação, d é a espessura da amostra relativa aos lados onde os eletrodos foram formados e A é a área desses eletrodos. É importante ressaltar que a geometria da amostra é extremamente relevante na obtenção de um bom resultado. Caso a geometria seja irregular podem ocorrer efeitos de borda do campo elétrico. Outra condição necessária para eliminar esses efeitos de borda é $d \ll A$, condição esta que é satisfeita para as amostras de tamanho típico ($1 \times 2 \times 0,1$) mm³ dos metais moleculares.

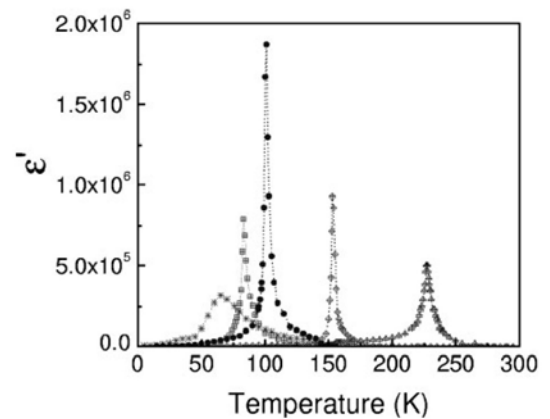


Figura 15: Constante dielétrica em função da temperatura para diferentes materiais do tipo (TMTTF)₂X, X = ReO₄ (triângulos), SbF₆ (losângulos), AsF₆ (círculos), BF₄ (quadrados) e PF₆ (estrelas). Frequência fixa de 100kHz (NAD; MONCEAU, 2006).

Na temperatura da transição de fase de carga ordenada foi observado um pico muito pronunciado, na constante dielétrica para os sais de transferência de carga (NAD; MONCEAU, 2006), conforme é apresentado na figura 15. Essas medidas foram realizadas com um campo elétrico de 20-30 mV/cm aplicado para vários materiais da série (TMTTF)₂X. Campos maiores do que 100 mV/cm causam respostas não lineares nesses materiais (NAD; MONCEAU, 2006).

Observa-se que o aumento no valor da constante dielétrica, para todos os compostos não se dá de maneira descontínua na temperatura de transição de fase para o estado de carga ordenada. Assim, o ordenamento de carga e a formação de dipolos elétricos começa a acontecer em temperaturas superiores à temperatura de transição de fase de ordenamento de carga.

Outro resultado conhecido é a variação da constante dielétrica, para um mesmo íon em função da frequência (NAD; MONCEAU, 2006). O comportamento esperado pela equação 5.1 é uma atenuação do valor absoluto desse pico, pois a constante dielétrica deve ser inversamente proporcional à frequência aplicada. Pode-se observar na figura 16 que esse comportamento foi observado em experimentos realizados (NAD; MONCEAU, 2006)

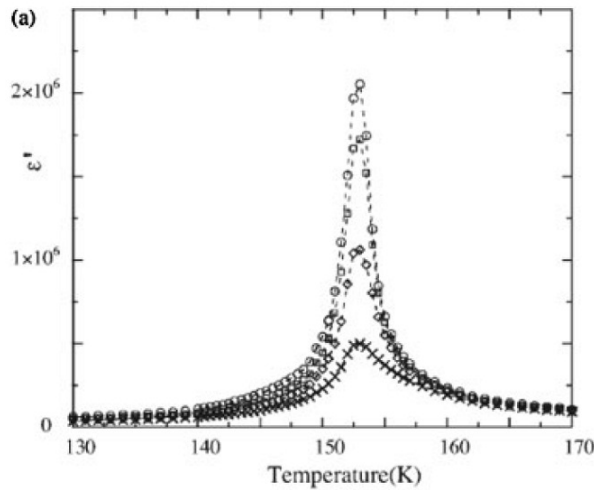


Figura 16: Constante dielétrica do $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ em função da temperatura para diversos valores de frequência $f = 100\text{kHz}$ (círculos), 300kHz (quadrados), 1MHz (diamantes), 3MHz (cruzes), à pressão ambiente (NAD; MONCEAU, 2006).

Os resultados apresentados para a constante dielétrica trazem uma conclusão interessante: a formação de dipolos elétricos flutuantes, e conseqüentemente o aparecimento de uma polarização espontânea na amostra pode começar a ocorrer antes de atingir a temperatura de transição de fase. Esta conclusão é discutida com mais detalhes no estudo de NMR da linha do ^{19}F , que é apresentado na seção seguinte.

5.3 Ressonância magnética nuclear

Os resultados apresentados nesta seção referem-se aos estudos de NMR do ^{19}F para amostras de $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ hidrogenadas e deuteradas. Por moléculas hidrogenadas, entende-se as moléculas apresentadas na figura 11. No caso das moléculas deuteradas, o que ocorre é a substituição dos átomos de hidrogênio do grupo metil por átomos de deutério.

A grandeza física medida nesse experimento foi a taxa de relaxação de spin dos elétrons do fluor, contido no contra-íon SbF_6^- . A frequência utilizada no experimento foi 85,071 MHz (FURUKAWA; *et al.*, 2005).

Pode-se verificar anomalias na taxa de relaxação do spin dos elétrons do átomo de fluor em torno de 135 K e 210 K, indicando que deve haver, nessas duas temperaturas, efeitos associados ao ordenamento de carga (FURUKAWA; *et al.*, 2005).

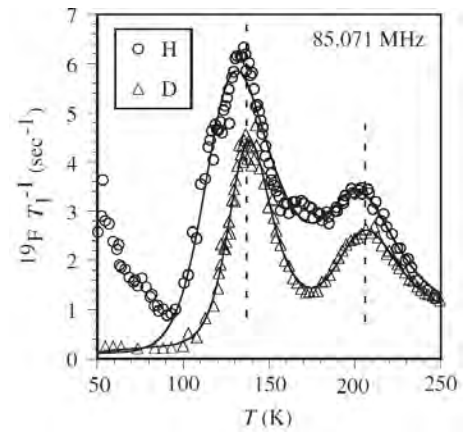


Figura 17: Taxa de relaxação de spin para o fluor no material $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$, tanto hidrogenado (H) como deuterado (D) (FURUKAWA; *et al.*, 2005).

Esta conclusão indica que o ordenamento de carga, ou seja, a formação de dipolos elétricos nos materiais pode dar-se em dois passos distintos, à temperaturas de 135 K e 210 K, indicando a presença de dipolos elétricos mesmo durante a fase condutora, pois, para o $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ temos $T_{MI} = 154$ K. O que ocorre no primeiro passo de transição de CO é uma flutuação desta fase, iniciada em 210 K. Em 135 K, a fase é completamente formada no material.

Experimentos realizados para resistividade em função da temperatura também apresentam confirmações dessa conclusão, conforme será mostrado no capítulo 7.

5.4 Piroeletricidade

A piroeletricidade está relacionada à capacidade que um material tem de se polarizar na presença de um gradiente de temperatura. Os primeiros relatos do aparecimento desse efeito foram na Grécia antiga (LANG, 2005). O material a apresentar piroeletricidade, atraindo pequenas lascas de madeira, foi provavelmente a turmalina. Somente em 1878, Lord Kelvin publicou o primeiro trabalho teórico sobre o assunto (KELVIN, 1878).

O coeficiente piroelétrico é definido como a taxa de variação da polarização espontânea P_S em função da temperatura T .

$$p = \frac{\partial P_S}{\partial T} \quad (5.2)$$

É possível, contudo, dividir este coeficiente em duas componentes distintas, chamadas primeiro e segundo coeficientes piroelétricos, como segue.

Tomando um campo elétrico nulo, a polarização P do material torna-se uma função da temperatura T e da deformação η às quais o mesmo está submetido. A deformação, por sua vez é dependente da temperatura e do *stress* mecânico do sistema σ sobre o material. Desta forma, podemos escrever

$$P = P(T, \eta) \quad (5.3)$$

$$\eta = \eta(T, \sigma) \quad (5.4)$$

De modo que as diferenciais para a variação da polarização e da deformação são

$$dP = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\eta dT + \left(\frac{\partial P}{\partial \eta} \right)_T d\eta \quad (5.5)$$

$$d\eta = \left(\frac{\partial \eta}{\partial \sigma} \right)_T d\sigma + \left(\frac{\partial \eta}{\partial T} \right)_\sigma dT \quad (5.6)$$

Combinando as duas equações 5.5 e 5.6, e tomando o *stress* interno da amostra constante, obtém-se

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_\sigma = \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_\eta + \left(\frac{\partial P}{\partial \sigma} \right)_\eta \cdot \left(\frac{\partial \sigma}{\partial \eta} \right)_T \cdot \left(\frac{\partial \eta}{\partial T} \right)_\sigma \quad (5.7)$$

Onde o primeiro termo da parte direita da equação representa o primeiro coeficiente

piroelétrico e o segundo termo representa o segundo coeficiente piroelétrico. Nota-se ainda uma relação do segundo coeficiente piroelétrico com a expansão térmica α nos sólidos, uma vez que pode-se escrever

$$\left(\frac{\partial\eta}{\partial T}\right)_\sigma = \alpha \quad (5.8)$$

Existem algumas condições (LANG, 2005) a serem satisfeitas para que o cristal apresente piroeletricidade:

- A estrutura molecular deve ter um momento de dipolo diferente de zero.
- A estrutura cristalográfica do material não pode apresentar centro de simetria.
- Não pode haver simetria radial na rede do cristal.

Tais propriedades são satisfeitas pelos materiais estudados no corpo desse trabalho (DRESSEL, 2007).

Para medir-se o coeficiente piroelétrico é necessário ser capaz de medir a taxa com que os dipolos elétricos são criados durante o resfriamento da amostra, ou destruídos no aquecimento da mesma. Esta taxa está associada à chamada “corrente de despolarização”. A amostra deve ser colocada sob caráter capacitivo, conforme mostra a figura 18a.

Enquanto a temperatura é mantida constante, as cargas nas placas do capacitor permanecem equilibradas, contudo, havendo um aumento de temperatura alguns dipolos são aniquilados por ativação térmica, de modo que no material é estabelecido um desequilíbrio de cargas, então, os elétrons da placa carregada negativamente movem-se em direção da placa carregada positivamente, ocasionando o aparecimento da corrente de despolarização, conforme a figura 18b.

Desta forma, fica evidente que a corrente de despolarização é uma medida indireta do coeficiente piroelétrico. Nos experimentos realizados no corpo desse projeto, a grandeza medida foi a corrente de despolarização em função da temperatura. A partir da equação

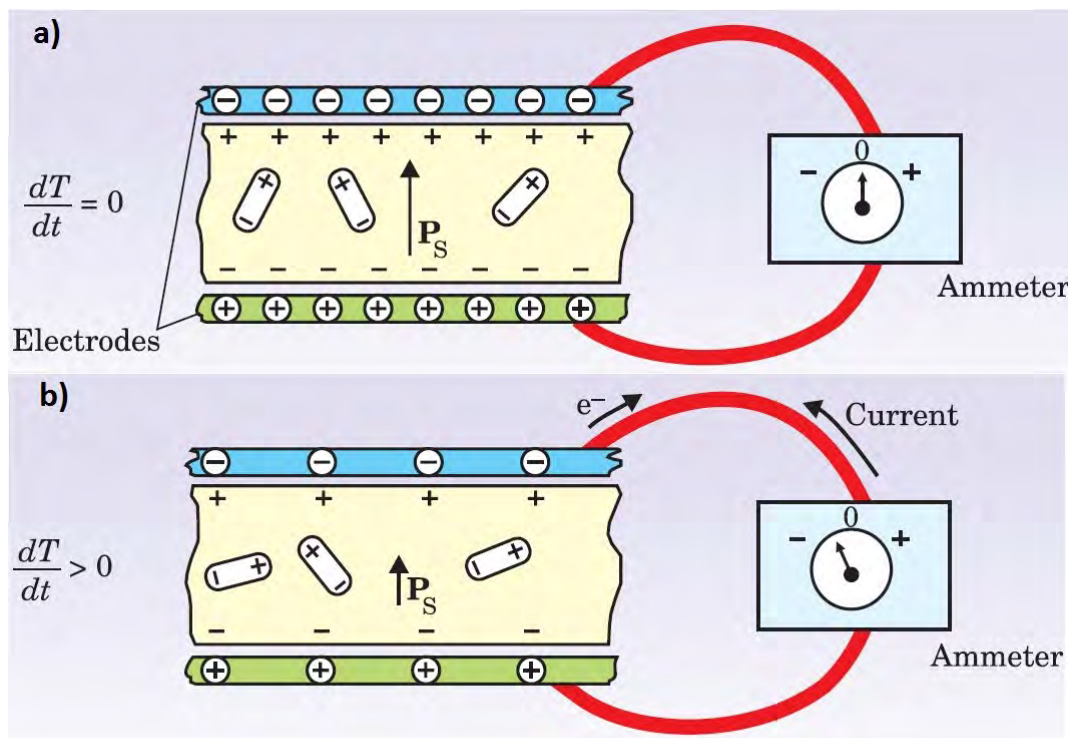


Figura 18: Esquema do aparecimento da corrente piroelétrica devido à variação da temperatura (LANG, 2005).

2.15, obtiveram-se os resultados do coeficiente piroelétrico em função da temperatura.

6 *ASPECTOS EXPERIMENTAIS*

Neste capítulo apresentam-se os equipamentos utilizados nos experimentos. Tais equipamentos fazem parte do laboratório de medidas elétricas da Unesp de Rio Claro, sob responsabilidade da Prof. Dra. Lygia Walmsley.

Inicialmente os experimentos realizados foram destinados à reprodução de resultados bem definidos na literatura para os materiais estudados, como foi o caso dos experimentos de resistividade elétrica e constante dielétrica em função da temperatura, numa escala de $9\text{ K} < T < 300\text{ K}$.

Contudo, a atenção especial desse trabalho foi dada para os experimentos de corrente de despolarização. Através dos valores obtidos para a corrente, obtem-se o comportamento do coeficiente piroelétrico em função da temperatura, na mesma faixa de $9\text{ K} < T < 300\text{ K}$.

Foram medidos os sistemas $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ e $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$. Também, como base para comparação, mediu-se a corrente de despolarização para uma amostra de cobre, submetida a condições semelhantes aos materiais de interesse. Em ambos os casos, as medidas de corrente de despolarização e constante dielétrica foram realizadas ao longo da direção cristalográfica c^* , contudo, pretende-se ainda explorar a anisotropia desses sólidos em trabalhos futuros.

Também são discutidos aqui os detalhes e as técnicas para a preparação dos contatos elétricos nas amostras e a interface utilizada para controle do experimento e coleta de dados.

6.1 Preparação de contatos elétricos

Um elemento extremamente relevante na exploração das propriedades de transporte de qualquer sistema físico é a qualidade dos contatos elaborados para medição. É importante que os contatos elétricos estejam completamente isolados do criostato, sem contatos espúrios, também chamados “contatos de massa”, que podem alterar os resultados das medidas elétricas.

As amostras dos condutores moleculares tem dimensão reduzida, da ordem de $3 \times 1 \times 0,2 \text{ mm}^3$, e os materiais utilizados devem ser adequados para baixas temperaturas na faixa de $9 \text{ K} < T < 300 \text{ K}$. Tinta carbono é utilizada para fixar os contatos elétricos, enquanto uma placa de safira garante o contato térmico entre o dedo frio do criostato e a amostra, além de isolar eletricamente os contatos da amostra do dedo frio do criostato. Nas seções a seguir temos os detalhes sobre o uso desses materiais na preparação dos contatos elétricos.

Pode-se notar que alguns valores de resistividade elétrica, principalmente no eixo cristalográfico a , são da ordem de poucos ohms.cm, conforme a figura 14, perto da temperatura ambiente. Desta forma, uma medida de resistência convencional geraria um erro muito grande, devido as resistências da fiação, que seriam maiores ou comparáveis às resistências das amostras. Para eliminar este erro, as medidas nos eixos a e b' são feitas utilizando um método experimental intitulado “método de quatros pontos”, que será discutido posteriormente, na descrição dos métodos utilizados.

É importante ressaltar que, devido às dimensões reduzidas das amostras, os contatos devem ser feitos sob microscópio óptico.

6.1.1 Contato de dois pontos

Contatos de dois pontos foram empregados para as medidas de corrente de despolarização, constante dielétrica e resistividade elétrica ao longo do eixo cristalográfico c^* .

Foram confeccionadas pequenas máscaras de teflon com pinos banhados a ouro (essas máscaras foram desenvolvidas inicialmente para o método de quatro pontos) para a elaboração dos contatos entre a amostra e o criostato. As dimensões das máscaras são de

aproximadamente $12,3 \times 12,3 \times 4 \text{ mm}^3$.

Como foi discutido na seção 5.2, as amostras devem ser colocadas sob caráter capacitivo para a realização de alguns experimentos, como constante dielétrica e coeficiente piroelétrico, ou corrente de despolarização, devido a esse fato, a preparação inicial da amostra requer que ambas as superfícies sejam contactadas sejam cobertas completamente por tinta carbono. Dessa forma, as amostras fazem o papel de um dielétrico entre placas paralelas, conforme a figura 19.

Ainda utilizando tinta carbono, fixa-se sobre cada superfície da amostra um pequeno pedaço de fio de ouro revenido de diâmetro $25 \mu\text{m}$, os quais são conectados posteriormente aos pinos superiores da máscara, e fixados por intermédio de tinta carbono ou tinta prata. O uso de fios de ouro ao invés de fios de cobre é devido ao fato de o ouro revenido apresentar menos *stress* interno. Os fios de cobre, devido à sua contração térmica e *stress* interno rompem a amostra com relativa facilidade.

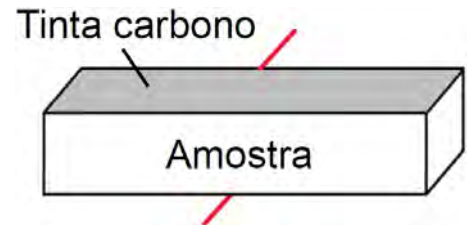


Figura 19: Desenhos esquemático do método de dois pontos. A tinta carbono faz papel das placas paralelas de um capacitor.

Depois da amostra fixada, encaixamos a máscara numa base de alumínio. Entre a ponta dos pinos banhados a ouro e a superfície do alumínio foi colocada uma pequena placa de safira, de modo que esta realize o isolamento elétrico e o contato térmico entre o dedo frio do criostato e os pinos de ouro ligados à amostra. A montagem completa de uma amostra com contatos de dois pontos é mostrada na figura 20.

Os contatos de dois pontos não são adequados para as medidas de resistividade em função da temperatura ao longo dos eixos cristalográficos a e b' , pois a resistência das amostras, em alguns membros da família $(\text{TMTCF})_2\text{X}$, nessas situações tornam-se comparáveis com as resistências do cabeamento, de modo que, na medida da resistência elétrica, apareceria uma resistência dessa fiação em série com a resistência da amostra a ser medida. Para contornar esse problema foi utilizado o método de contato de quatro pontos, que é detalhado na seção seguinte.

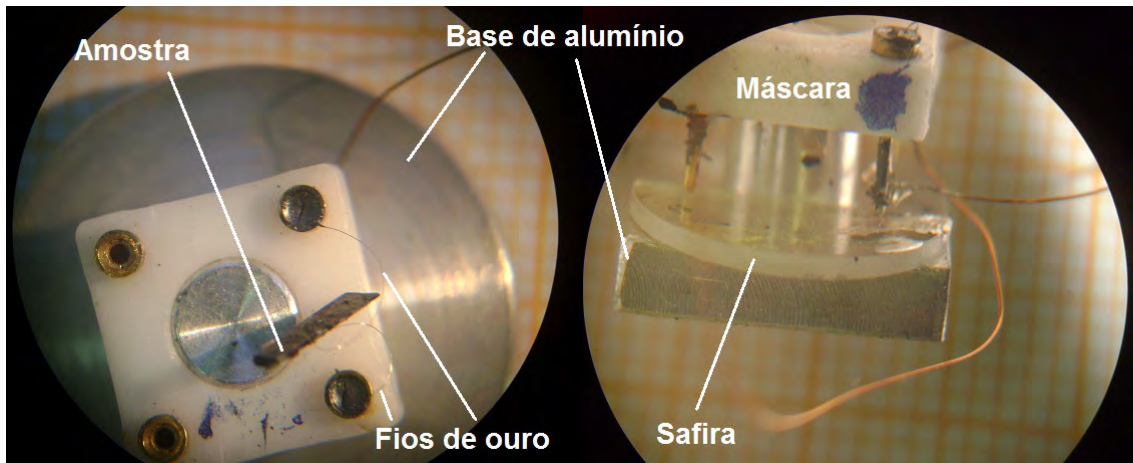


Figura 20: Montagem concluída utilizando do método de dois pontos sobre uma amostra de $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$. Para esta amostra foram utilizados fios de ouro de diâmetro de $25\ \mu\text{m}$.

6.1.2 Método e contatos de quatro pontos

Como foi discutido na subseção anterior, os contatos de dois pontos são inadequados para as medidas de resistividade em amostras com resistências elétrica da ordem de alguns ohms. As resistências dos cabos podem ser consideradas como resistências parasitas, em série com a amostra. Sendo que muitas vezes esta resistividade parasita é comparável com a da amostra.

Devido a essa complicação, para medir-se resistividade das amostras ao longo dos eixos cristalográficos a e b' utilizamos o método de contatos de quatro pontos. Tal método consiste na aplicação de uma corrente elétrica através de dois contatos externos e medição da tensão através de outros dois contatos internos. A resistividade então é obtida através da lei de ohm e das dimensões geométricas da amostra. Um esquema do método utilizado pode ser visto na figura 21.

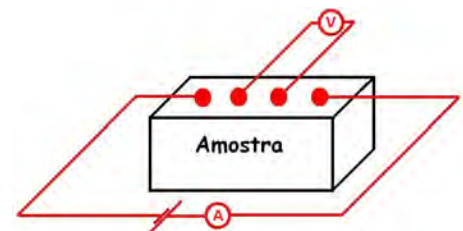


Figura 21: Representação esquemática do método dos quatro pontos. A corrente é aplicada através dos contatos externos e a tensão é medida pelos contatos internos.

A resistividade externa é eliminada pois apenas a tensão sobre os contatos internos é medida, desta forma, pelas características do circuito de resistores em série, apenas a resistência desejada é levada em conta, como pode ser visto na figura 23.

A desvantagem do método apresentado nessa seção para o método dos dois pontos é

a dificuldade experimental ao se preparar os contatos de quatro pontos. Para prepará-los utilizamos uma pequena mesa de alumínio, mostrada na figura 22 com espaços para a fixação das máscaras.

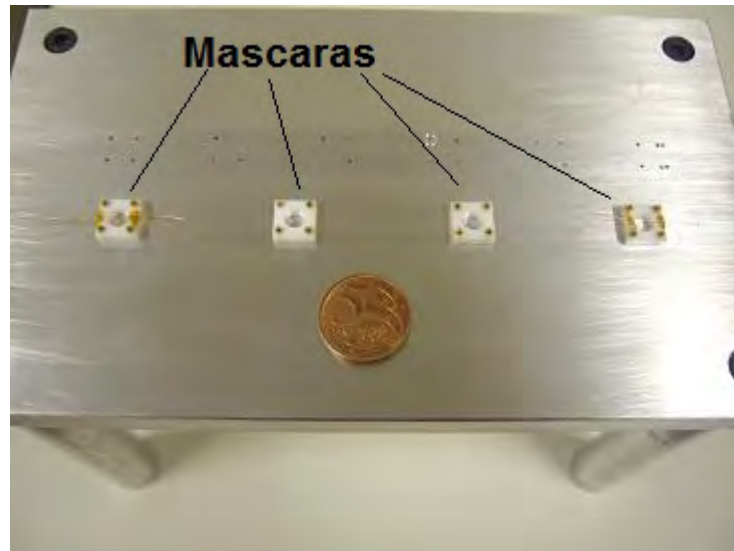


Figura 22: Mesa utilizada para realizar contatos de quatro pontos. Uma moeda é mostrada para comparação dos tamanhos. As máscaras tem aproximadamente 12,5 mm de comprimento e largura.

Com algumas máscaras fixas sobre uma pequena mesa de alumínio cuidadosamente montada para servir como base na preparação das amostras, estende-se sobre elas quatro pedaços de fio de ouro, com diâmetro de $25\ \mu\text{m}$. Os fios de ouro são fixados às laterais das máscaras pelo verniz fixador *GE Varnish*, adequado para baixas temperaturas.

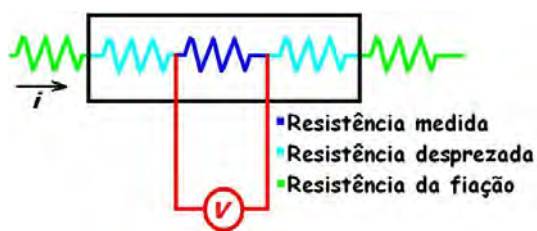


Figura 23: Representação esquemática do método dos quatro pontos mostrando as resistências parasitas e a resistência efetivamente medida através do método de quatro pontos.

Após a secagem do verniz corta-se os fios de ouro de modo a separar as máscaras. Também é colocada, sobre a base de alumínio a placa de safira, e sobre a placa de safira a amostra.

Então, sobre a amostra é colocada a máscara, de modo que os quatro fios de ouro ficam em contato com a amostra e, sob microscópio são fixados a ela utilizando tinta carbono em pequenas quantidades.

As outras extremidades dos fios de ouro são fixadas aos pinos das máscaras com auxílio

de tinta carbono, ou tinta prata, e da parte inferior dos pinos são feitos os contatos, utilizando fios de cobre, para se conectar ao porta amostra do criostato.

É importante que haja isolamento elétrico entre os pinos inferiores da máscara e a base de alumínio, caso contrário, todo o sistema estaria em curto-circuito. Para garantir este isolamento utilizamos *kapton* ou safira. A montagem final de uma amostra de $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ utilizando este método de preparação de contatos pode ser vista na figura 24.

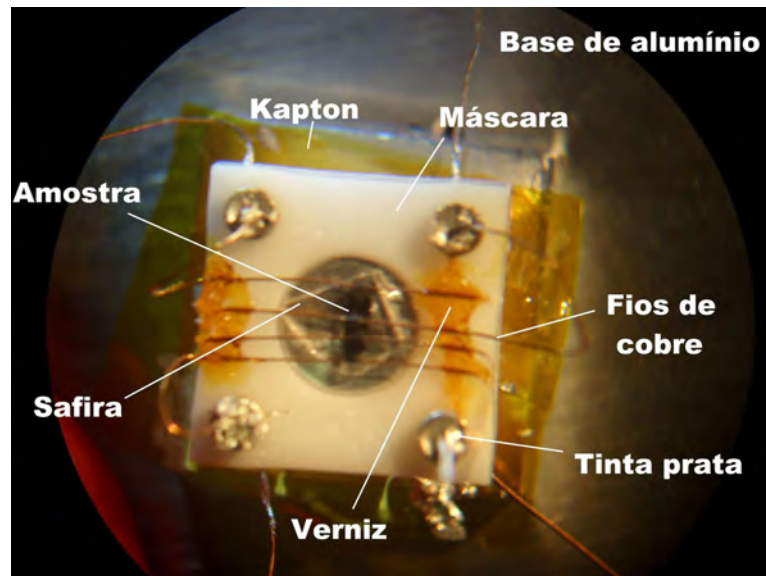


Figura 24: Montagem concluída utilizando do método de quatro pontos sobre uma amostra de $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$. Os fios utilizados nesta montagem são fios de cobre. O *kapton* foi um material utilizado para isolar eletricamente os contatos inferiores da máscara da base de alumínio.

Tanto para os contatos de dois pontos como para os contatos de quatro pontos, foi utilizado *apiezon* como aderente entre o bloco de alumínio e o dedo frio do criostato e também entre a safira e o alumínio. Esta solução ajuda na fixação da máscara no dedo frio, evitando que o bombeamento do ar da câmara interna do criostato sugue a máscara para a tubulação do aparelho.

6.2 Utilização da safira

Um dos pontos primordiais para o sucesso dos experimentos foi a utilização das placas de safira. Este material é um excelente condutor térmico, e também um excelente isolante elétrico, sendo assim muito eficiente para o propósito experimental buscado.

A safira é capaz de conduzir calor melhor do que alguns metais, como o cobre, para uma ampla faixa de temperatura, conforme é mostrado na figura 25.

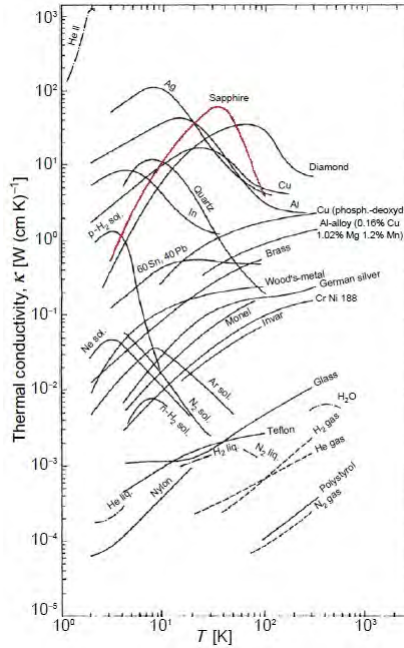


Figura 25: Condutividade térmica em função da temperatura para a safira e outros materiais. Nota-se que a safira possui condutividade térmica mais elevada do que alguns materiais nobres, como o ouro, por exemplo (POBELL, 2007).

6.3 Criostatos

Os criostatos são os equipamentos através dos quais foi possível a variação da temperatura da amostra. Utilizamos, em menor escala, o modelo Janis VPF-700 de ciclo aberto de N_2 . Com esse criostato pode-se atingir temperaturas entre a faixa de nitrogênio líquido até 700 K, porém, o interesse para os experimentos realizados foi $77\text{ K} < T < 300\text{ K}$, pois as amostras dos sistemas estudados deterioram-se em temperaturas de aproximadamente 350 K (KÖHLER; *et al.*, 2011).

O criostato mais utilizado foi o Janis CCS-150 de ciclo fechado de hélio, com possibilidade de medidas na faixa da temperatura de $9\text{ K} < T < 300\text{ K}$. A vantagem de se usar este criostato é o gasto reduzido de gás. Na próxima subseção é descrito com detalhes o ciclo desse criostato.

6.3.1 Ciclo termodinâmico do Janis CCS-150

O Janis CCS-150 trabalha com gás hélio (99,999% de pureza) para efetuar o resfriamento da câmara interna e do porta amostras. Essencialmente, existem 5 componentes responsáveis pelo ciclo do gás nas linhas, um compressor, duas válvulas, um regenerador e um pistão, conforme pode ser visto na figura 26.

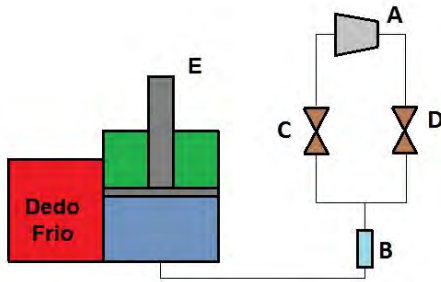


Figura 26: Desenho esquemático do ciclo do criostato Janis CCS-150.

O ciclo começa com o hélio passando pela válvula C, tomando o caminho para o pistão E, que faz com que o gás expanda, causando o resfriamento do mesmo. Nesse resfriamento, o gás retira calor do dedo frio, devido ao gradiente de temperatura criado. Neste momento, fecha-se a válvula C e abre-se a válvula de escape D. O pistão volta à sua posição original, empurrando de volta o gás hélio para a região de baixa pressão do compressor A, através de D. A partir desse

ponto, repete-se o processo, retirando calor do dedo frio a cada ciclo.

O ciclo apresentado até então, não seria capaz de fazer com que o dedo frio atingisse a temperatura de 10 K. Para que isto possa ocorrer, insere-se no circuito um regenerador B. Este aparelho é responsável pela troca de calor do gás hélio antes que este entre em contato com o dedo frio. O regenerador é feito de um material com baixa condução térmica e alto calor específico, favorecendo assim a troca de calor em grandes quantidades com o hélio.

6.4 Controladores de temperatura

Os controladores de temperatura utilizados foram os modelos 330 e 331 da fabricante Lakeshore. O controle de temperatura é feito através de um *heater* (aquecedor). A potência fornecida por esse aquecedor é dissipada em forma de calor, que aumenta a temperatura da amostra dentro da câmara interna do criostato. O ciclo do criostato, por sua vez, retira calor da amostra, baixando sua temperatura.

O que ocorre é uma competição entre o *heater* e o gás criogênico do ciclo do criostato,

de modo que a taxa de resfriamento é controlada pela potência do *heater*, que por sua vez, está associada com a corrente que passa pelo mesmo. Quanto maior a corrente, mais lento é o resfriamento. Também é possível que o *heater* controle a taxa de aumento da temperatura, uma vez que esse aumento seja feito com o compressor ligado, contudo, como a corrente que passa pelo *heater* tem magnitude suficiente para causar ruídos nos experimentos de corrente de despolarização, os experimentos foram feitos com uma taxa de aquecimento natural do sistema.

6.5 Fontes de tensão

Nos experimentos utilizamos fontes de corrente alternada e contínua.

A fonte Keithley 2430 foi utilizada para as medidas em corrente DC. A tensão aplicada é variável e pode assumir valores nominais de $5\text{ }\mu\text{V}$ até 105 V .

Para os experimentos AC utilizamos o impedancímetro Solartron 1260. Este equipamento é capaz de gerar sinais alternados, de 5 mV até 3 V , numa frequência nominal de $10\text{ }\mu\text{Hz}$ até 30 MHz .

6.6 Eletrômetro

O eletrômetro usado para medir as corrente de despolarização durante os experimentos é do modelo Keithley 617. Com este eletrômetro é possível medir correntes de até 2 pA , com resolução de 100 aA .

Experimentos de medida de corrente tão reduzidas exigem o uso de um cabo triaxial, para que nenhum campo externo perturbe os resultados.

O Keithley 617 também pode ser usado como gerador de corrente e tensão, porém este recurso não foi utilizado neste trabalho.

6.7 Resistividade elétrica

Para as medidas de resistividade elétrica em função da temperatura foram utilizados, além do criostato Janis CCS-150 e do controlador de temperatura Lakeshore 330, o impedancímetro Solartron 1260, através do qual aplicamos uma tensão AC nas amostras.

O impedancímetro é capaz de aplicar uma tensão e fazer medidas da resistência elétrica da amostra que está à prova simultaneamente, tornando-o muito indicado para esses experimentos. É importante ressaltar que o intervalo de tempo de aquisição de dados do Solartron é curto, mesmo para o regime de baixas frequências, permitindo assim, um elevado número de pontos experimentais.

Os experimentos de resistividade elétrica ao longo do eixo cristalográfico a foram realizados utilizando-se o método de quatro pontos, enquanto que, ao longo do eixo c^* foi utilizado o método de dois pontos, devido à impossibilidade da aplicação do primeiro método para essa direção cristalográfica, devido as dimensões reduzidas das amostras.

A maioria das medidas desse tipo foi realizada durante o resfriamento do sistema. Para o $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ utilizou-se uma taxa de resfriamento de 1 K/min, controlada pelo Lakeshore 330, de modo que cada experimento levou necessitou de aproximadamente 4 horas de resfriamento, entre a temperatura ambiente e a temperatura base de 10 K.

Contudo, foram observados pequenos incrementos instantâneos da resistividade, em temperaturas específicas, o que não condiz com as propriedades físicas desses materiais. Tais incrementos foram associados à microfissuras internas da amostra, que ocorreram devido à rápida variação da temperatura. Um pequeno gradiente de temperatura interno devido à presença de impurezas pode causar diferentes dilatações térmicas em algumas regiões da amostra, que por sua vez aumentam o *stress* interno da mesma, causando o aparecimento de forças mecânicas. Um vez que os metais orgânicos são sensíveis à forças mecânicas, observa-se o aparecimento das microfissuras, responsáveis pelo aumento da resistividade, uma vez que os elétrons precisam de mais energia para se deslocar entre duas cadeias.

Devido a esse fato, os experimentos posteriores, realizados com o $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ ti-

veram a taxa de variação de temperatura diminuída para 0,3 K/min, o que levou a um tempo de *cooldown* de aproximadamente 16 horas, entre a temperatura ambiente e a temperatura base de 10 K.

É importante ressaltar que a taxa de variação de temperatura consiste em uma limitação experimental encontrada pelo equipamento atual, uma vez que a taxa adequada para medidas nessas amostras é 0,2 K/min; o que levaria a um *cooldown* de 24 horas (NAD; MONCEAU, 2006). Convém citar que experimentos nessa faixa de *cooldown* foram realizados sem sucesso, o que ocorreu, possivelmente, devido ao aquecimento excessivo do compressor de gás hélio, que causou uma redução no rendimento do aparelho. Como consequência deste fato, a temperatura base de 9 K não foi atingida. Deste modo, a rápida taxa de variação de temperatura consiste em uma dificuldade experimental encontrada no decorrer do trabalho.

Algumas medidas de resistividade elétrica também foram realizadas no aquecimento espontâneo do sistema que, em geral, demora 4 horas, devido às condições de vácuo interno no criostato e da capacidade calorífica do mesmo.

Em princípio, medidas da resistência elétrica traduzem-se na aplicação de um potencial elétrico e medição de uma corrente. Deste modo, a resistência é obtida através da primeira lei de Ohm, $U = Ri$. É possível eliminar o fator geométrico e expressar a oposição à passagem de elétrons através de uma grandeza intensiva, a resistividade, segundo a equação 2.2.

Desta forma, percebe-se que a resistência, pelo menos como um valor real, deve apresentar o mesmo valor tanto para campos elétricos AC como para campos elétricos DC.

6.8 Constante dielétrica

A constante dielétrica dos materiais está associada com a polarizabilidade dos mesmos segundo a equação de Clausius-Mossoti (KITTEL, 2008), então, é de se esperar que materiais que apresentam uma transição entre fases ferroelétricas e paraelétricas tenham alguma assinatura na curva de constante dielétrica *versus* temperatura. Como já foi discutido, tais assinaturas foram observadas como um pico na constante dielétrica para os

(TMTTF)₂X (NAD; MONCEAU, 2006).

O método para se medir a constante dielétrica é o mesmo método pelo qual se obtém a resistividade, porém, o campo aplicado é necessariamente alternado. A diferença básica entre esse tipo de experimento e o de resistividade é que não se utiliza o método de quatro pontos, pois a amostra não ficaria sob a caráter de um capacitor de placas paralelas. Para obter essa condição desejada, utiliza-se o método de dois pontos.

Uma vez conectado ao equipamento e iniciada a medida, o Solartron fornece os valores da impedância em partes reais e imaginárias. A parte real refere-se à resistência elétrica (subseção anterior) e a parte imaginária é a reatância do material. Como o sistema não apresenta indutância expressiva, a reatância total, em módulo, é a reatância capacitiva, à qual definimos por χ_c .

Utilizando os resultados conhecidos da física básica, como apresentado nas seções 2.6 e 5.2, podemos escrever a reatância capacitiva em função da frequência do campo elétrico aplicado ω e da capacitância do capacitor C . Bem como podemos escrever a capacitância em função da constante dielétrica do capacitor ϵ , da área das placas A e da distâncias entre as mesmas d . Desta forma, podemos expressar a constante dielétrica como

$$\epsilon = \frac{d}{\omega A \chi_c} \quad (6.1)$$

Deste modo, ϵ depende apenas dos parâmetros conhecidos da geometria da amostra, da frequência aplicada e da reatância capacitiva obtida.

Mesmo utilizando o método de dois pontos, ainda podemos obter uma curva de resistividade, mesmo que o resultado seja apenas qualitativo, pelo fato da resistência dos constatos da amostra ser comparável com a resistência da fiação, para alguns valores da temperatura conforme pode ser visto na figura 14.

6.9 Corrente de despolarização

Para medidas da corrente de despolarização a amostra deve, como no caso da constante dielétrica, ser colocada sob um caráter capacitivo. O resfriamento da amostra deve

ser feito com um campo elétrico polarizador aplicado. Inicialmente utilizou-se um campo alternado $E = 250 \text{ mV/cm}$ com frequência de 1kHz para se polarizar a amostra, contudo, experimentos posteriores foram realizados com campos elétricos contínuos.

De modo a considerar apenas os efeitos inerentes à presença do campo elétrico é feita uma medida da chamada “linha de base”. Essa curva é na verdade a corrente de despolarização medida quando é feito o resfriamento da amostra sem a presença de um campo elétrico aplicado. Ao invés disso, a amostra é curto-circuitada no *cooldown* com a finalidade de se eliminar as cargas superficiais.

Neste ponto vale ressaltar a importância da preparação dos contatos elétricos. Uma vez que as placas de tinta carbono preparadas sobre a amostra devem ser feitas de forma cuidadosa para se aproximar o mais precisamente possível de placas paralelas. Se as placas possuírem imperfeições o campo elétrico não será homoganeamente distribuído no dielétrico, que no caso é a amostra, o que ocasiona o aparecimento de regiões com diferentes polarizações.

As correntes medidas nesse experimento são da ordem de alguns nanoamperes, o que torna a medida muito sensível a perturbações externas. Mesmo a presença de pessoas próximas aos equipamentos pode ser uma fonte de perturbação e gerar ruídos nos resultados. Por este motivo, os experimentos são realizados no aquecimento espontâneo do sistema, pois nessa situação tanto o *heater* como o compressor do criostato estão desligados, o que diminui a vibração mecânica e elimina a dissipação de potência dentro do criostato.

É importante ressaltar que no momento da medida não existe campo elétrico aplicado sobre a amostra, os campos são aplicados apenas para polarizar a amostra, no resfriamento da mesma. Segundo Lines (LINES; GLASS, 1977), a densidade de corrente j que passa pela amostra satisfaz a relação

$$j = \sigma E + \frac{\partial D}{\partial t} \quad (6.2)$$

Onde σ é a condutividade do material, E o campo elétrico aplicado e a derivada indica a taxa de variação do vetor deslocamento elétrico D no tempo t . Contudo, o vetor deslocamento elétrico pode ser escrito como função do campo elétrico aplicada, da

constante dielétrica ϵ e da polarização espontânea do meio P_S , de modo que temos:

$$D = \epsilon E + P_S \quad (6.3)$$

Substituindo a equação 6.3 na equação 6.2, utilizando $E = 0$, para a medida de corrente de despolarização e considerando ainda que a densidade de corrente é a corrente elétrica i por unidade de área A , obtemos:

$$\frac{i}{A} = \frac{\partial P_S}{\partial T} \frac{\partial T}{\partial t} \quad (6.4)$$

Contudo, a derivada da polarização espontânea em relação à temperatura é definida como o coeficiente piroelétrico p . Desta forma, tomando a equação 6.4, podemos escrever uma expressão para p que depende apenas de parâmetros conhecidos, a saber, a corrente de despolarização i , a área da amostra e a taxa de variação da temperatura no tempo $\frac{dT}{dt}$.

$$p = \frac{i}{A \frac{\partial T}{\partial t}} \quad (6.5)$$

É possível ainda através desse experimento obter a polarização em função da temperatura, lembrando mais uma vez que a polarização é o parâmetro de ordem da transição de fase ferroelétrica. A polarização pode ser obtida pela integração direta do coeficiente piroelétrico em relação à temperatura

$$P_S = \int_{T_1}^{T_2} p dT \quad (6.6)$$

Onde o intervalo de integração são os intervalos entre dois valores consecutivos de temperatura T_1 e T_2 .

6.10 Taxa de variação da temperatura

A taxa de aquecimento do sistema está presente no cálculo do coeficiente piroelétrico do sistema, conforme a equação 6.5. Deste modo, a situação ideal seria uma taxa de variação constante da temperatura no tempo. Conforme discutido anteriormente na seção, o experimento de corrente de despolarização em função da temperatura é feito com o *heater* e o compressor do criostato desligados.

Nesta situação, não é possível manter constante a taxa de aquecimento, uma vez que

em baixas temperaturas existe uma baixa inércia térmica e a temperatura varia bruscamente, enquanto em altas temperaturas ocorre o inverso, ou seja, uma alta inércia térmica e pequena variação de temperatura.

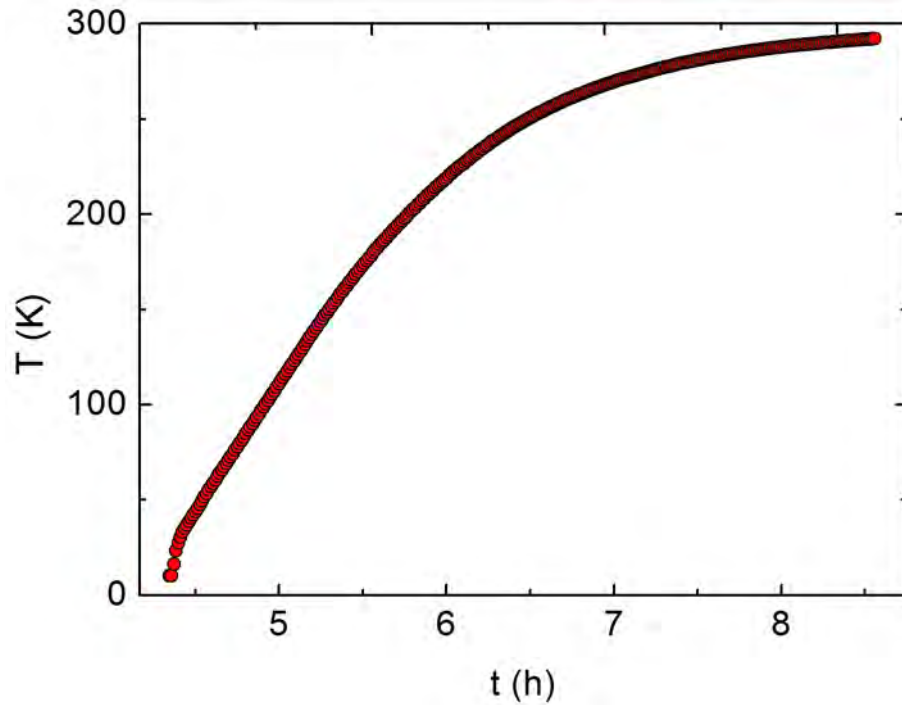


Figura 27: Curva da temperatura em função do tempo para aquecimento espontâneo do sistema.

Esses apontamentos podem ser confirmados pelo gráfico de temperatura em função do tempo, apresentado na figura 27. Este comportamento foi observado em todos os experimentos realizados no aquecimento espontâneo do sistema. Nos resfriamentos, o *heater* garante uma taxa constante de variação da temperatura, tornando o gráfico linear, com $\frac{dT}{dt} < 0$.

6.11 Aquisição de dados experimentais

Nos experimentos realizados com taxa de variação de temperatura controlada a frequência de aquisição de pontos foi de aproximadamente 1 ponto a cada 8 segundos. No caso de experimentos realizados no aquecimento espontâneo do sistema, a taxa usada para a aquisição de dados foi de 1 ponto a cada 3 segundos.

Desta maneira, foi necessário o uso de *softwares* de interface para efetuar a coleta e armazenamento de dados.

O programa utilizado foi o *Labworks*®, desenvolvido inteiramente pelo doutorando Igor Fier, que faz parte do grupo de pesquisa da Prof. Lygia Walmsley.

O *Labworks* oferece uma interface simples através da qual é possível controlar os equipamentos do laboratório mediante uma sequência de comandos lógicos. Todas as medidas são feitas dentro de uma estrutura com comandos de repetição. Com o auxílio desse *software* a média de pontos obtidos por experimento é da ordem de 8000 pontos.

6.12 Limitações e dificuldades experimentais encontradas

Algumas limitações e dificuldades foram encontradas na realização dos experimentos, devido a algumas características dos aparelhos e dos materiais utilizados. No que se segue, é apresentada uma lista com os problemas encontrados e uma discussão de cada um deles.

- Vibração

Quando as amostras foram introduzidas no criostato JANIS CCS-150 as mesmas foram submetidas à vibração do sistema. A vibração é inerente ao funcionamento do aparelho, pois está relacionada com dois fatores: o pistão compressor para o ciclo do hélio, e, em menor magnitude, a bomba de água para o resfriamento do sistema.

A vibração pode afetar as características de materiais sensíveis como os metais orgânicos de Fabre-Bechgaard, introduzindo possíveis comportamentos não intrínsecos nos resultados.

- Tinta carbono

A tinta carbono é primordial para a preparação dos contatos elétricos. Embora condutor, este material apresenta resistividade elétrica finita, ocasionando assim o aparecimento de uma resistência residual em série com a resistência da amostra. Um possível meio de minimizar este problema seria a confecção de contatos utilizando tinta prata, uma vez que testes realizados com essas tintas condutivas indicam que após a secagem a tinta prata apresenta menos resistência do que a tinta carbono.

Outro problema foi causado pelo solvente utilizado para a tinta carbono. Possivelmente pela temperatura a que foi submetido, o solvente se tornou um excelente isolante elétrico, de modo que foi impossível continuar utilizando-o para a elaboração de contatos. Esta situação foi encontrada também por outros grupos de pesquisa e resolvida mediante a substituição do solvente em questão.

- Regime de resposta linear

Para os materiais da família $(\text{TMTTF})_2\text{X}$, o regime de resposta linear para a constante dielétrica é de 0 a 100 mV/cm (NAD; MONCEAU, 2006). As amostras tem espessura típica da ordem de 0,2 mm. Isso implica que a tensão máxima aplicada para se obter resultados com respostas lineares é de 2 mV. Contudo, este valor de tensão está abaixo da resolução nominal do Solartron 1260, que é de 5 mV. Portanto, não foi possível a realização de experimentos com campos AC em amostras de dimensões convencionais de modo que o regime de resposta fosse linear.

Este problema não foi encontrado para experimentos em campo elétrico DC, pois a fonte de tensão trabalha com valores abaixo de 2 mV.

- Constante dielétrica

Os experimentos de constante dielétrica não apresentaram resultados conclusivos. A medida dessa grandeza consiste numa dificuldade experimental encontrada.

Ruídos nos resultados, associados com a alta faixa de frequência utilizada, $1\text{kHz} < f < 100\text{kHz}$, indicam que a imprecisão nos dados pode estar relacionada ao fato do cabeamento interno do criostato utilizado não ser feito com cabos coaxiais.

7 *RESULTADOS E DISCUSSÃO*

Neste capítulo, são apresentados os resultados obtidos no decorrer do projeto de pesquisa.

Os conceitos físicos descritos nos capítulos anteriores foram usados de forma direta ou indireta na elaboração e realização dos experimentos aqui descritos, bem como na interpretação dos dados e discussão dos resultados.

Convém mencionar que os resultados provenientes dos experimentos de corrente de despolarização aqui apresentados são inéditos na literatura.

Abaixo é mostrada uma tabela numerando as amostras medidas no corpo deste projeto.

Tabela 1: Amostras que foram medidas durante o projeto.

Nº da amostra	Amostra	Medida realizada
1	$(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$	$R(T)$, 4 pontos
2	$(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$	$R(T)$, $i(T)$, 2 pontos
3	$(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$	$i(T)$, 2 pontos
4	$(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$	$i(T)$, 2 pontos
5	Cobre	$i(T)$, 2 pontos

7.1 Circuitos RC

Com a finalidade de testar a reprodutibilidade e confiabilidade do método e como uma introdução ao impedancímetro foram realizadas medidas da resistência e constante dielétrica em função da frequência para um circuito RC em paralelo, de valores conhecidos para a resistência ($R = 476 \text{ k}\Omega$) e capacitância ($C = 0,047 \text{ }\mu\text{F}$).

Os resultados obtidos foram a impedância Z e a reatância capacitiva χ_c , que estão relacionados com a resistência R e a frequência do sinal ω segundo a relação

$$Z = \frac{R}{\sqrt{1 + (RC\omega)^2}} \quad (7.1)$$

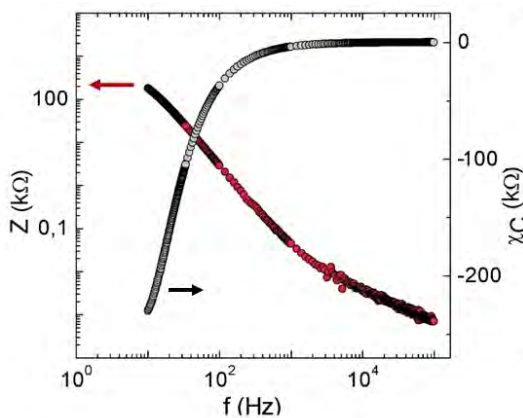


Figura 28: Impedância e reatância capacitiva em função da frequência para o circuito RC em paralelo. O resultado obtido concorda com os valores estabelecidos pela Física básica (TIPLER; MOSCA, 2011).

da resistência, como é esperado num circuito RC em série.

Observa-se que os dados experimentais obtidos, os quais são mostrados na figura 28, concordam com a equação 7.1, uma vez que para regimes de alta frequência o valor de χ_c diminui, uma vez que este é proporcional ao inverso da frequência. Desta forma, podemos avaliar que a impedância também deve diminuir, segundo a equação 7.1. No circuito paralelo a diminuição de uma das resistências causa uma diminuição da resistência equivalente do circuito, desta forma, a diminuição de χ_c também causa uma diminuição no valor da impedância, apontando-se ainda, que impedância não tende para o valor

Desta forma, este experimento mostrou a confiabilidade do método utilizado para configuração dos contatos elétricos no impedancímetro, através do qual foram feitas algumas medidas para os sistemas de interesse neste projeto.

7.2 Resistividade elétrica

7.2.1 (TMTTF)₂SbF₆

O primeiro experimento realizado foi uma medida da resistividade elétrica em uma amostra do material (TMTTF)₂SbF₆. Esta amostra foi preparada utilizando-se contatos de quatro pontos. Como o laboratório de pesquisa do Prof. Mariano de Souza ainda estava sendo estruturado, devido a falta de recursos não foi possível realizar este experimento com fios de ouro, então foram utilizados fios de cobre ($\phi = 100 \mu\text{m}$) para os contatos elétricos sobre a amostra, ao longo do eixo cristalográfico a . Os resultados são mostrados na figura 29.

Esta amostra de (TMTTF)₂SbF₆ foi medida no criostato Janis VPS-700, com nitrogênio líquido, de modo que a faixa de temperatura medida foi de 77 K até a temperatura ambiente.

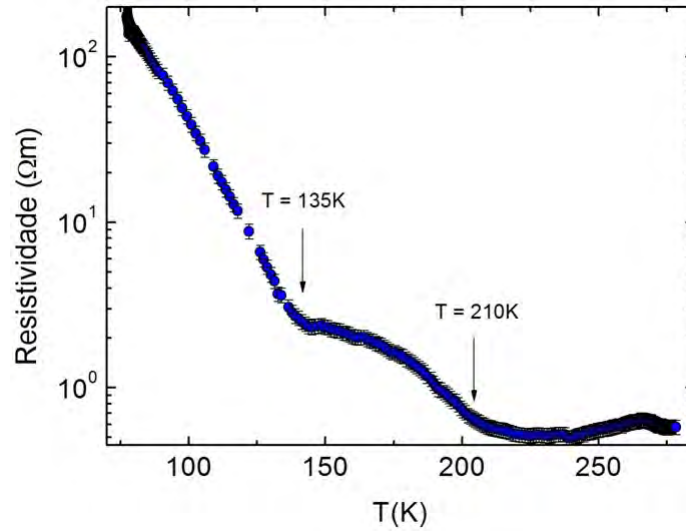


Figura 29: Resistividade elétrica em função da temperatura, nota-se duas mudanças na inclinação da curva em $T = 135 \text{ K}$ e $T = 210 \text{ K}$. Contatos de quatro pontos foram feitos neste experimento. A amostra utilizada nesse experimento foi a amostra 1 da tabela 1. As barras de erro correspondem a erros experimentais de $\pm 5 \%$.

Podemos observar que as mudanças de inclinação da curva de resistividade elétrica ocorrem próximas às temperaturas 135 K e 210 K, o que concorda perfeitamente com o resultado de NMR do ¹⁹F, indicando que a transição de fase de carga ordenada pode acontecer em dois estágios.

7.3 Corrente de despolarização

7.3.1 Cobre

Visando-se descrever o comportamento intrínseco da polarização dos condutores moleculares aqui investigados foi tomada uma amostra de cobre, um metal não polarizável, e obtida a curva de corrente de despolarização.

A amostra, de dimensões semelhantes aos metais orgânicos, foi preparada sob condições semelhantes, utilizando-se os mesmos materiais e processo. O experimento realizado foi sem aplicação de campo elétrico polarizador, com taxa de resfriamento de 1,2 K/min. Os resultados são mostrados na figura 30.

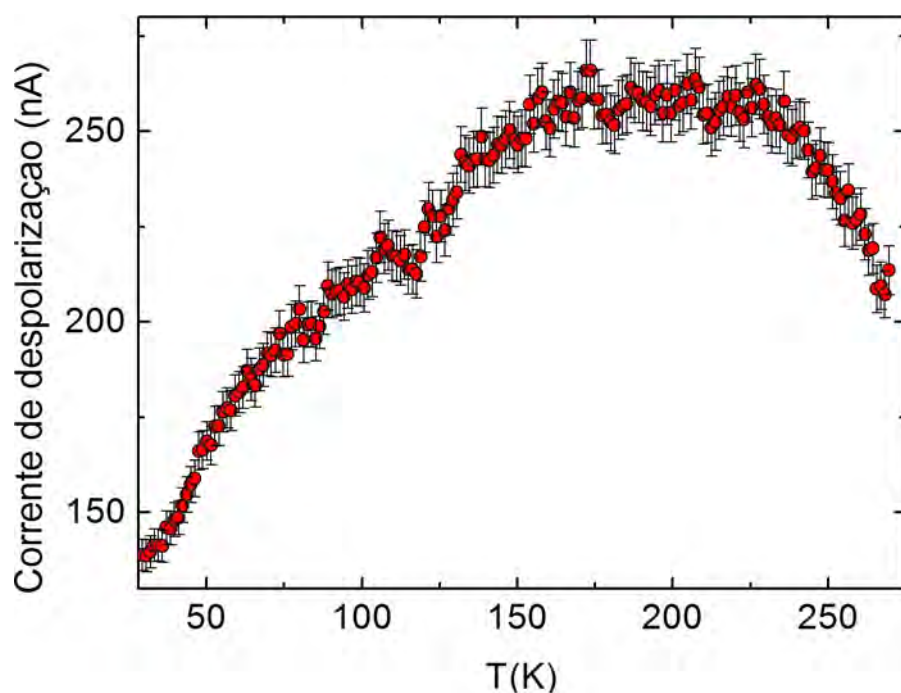


Figura 30: Corrente de despolarização do cobre em função da temperatura. A amostra utilizada nesse experimento foi a amostra 5 da tabela 1. As barras de erro correspondem a erros experimentais de $\pm 5\%$.

Contudo, o que mais chama a atenção nesse resultado é o aparecimento de polarizabilidade no cobre. Este fato está associado com a interface cobre/tinta carbono, que se dá pelo efeito Maxwell-Wagner (LINES; GLASS, 1977). O que ocorreu foi a formação de um dielétrico devido aos efeitos de interface, causada pela baixa aderência da tinta carbono à superfície do cobre. A destruição desses dipolos elétricos, devido a ativação térmica, a medida em que a temperatura aumenta, provoca o aparecimento da corrente de despolarização observado nos resultados mostrados na figura 30.

Conforme pode ser verificado pelos resultados posteriores, esse efeito de interface não aparece nos condutores orgânicos, uma vez que a adesão da tinta carbono a esses compostos é melhor do que a adesão da mesma ao cobre.

7.3.2 $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$

Para os metais orgânicos da família de Bechgaard, esperava-se observar alguma assinatura na corrente de despolarização próximo à temperatura na qual ocorre o ordenamento de carga, que no caso do $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ é $T_{MI,CO} = 154\text{ K}$.

Experimentos sucessivos foram realizados com a mesma amostra do material. Inicialmente foram realizados dois resfriamentos sem a aplicação de um campo elétrico polarizador. Em seguida, um experimento com campo elétrico de 250 mV/cm foi realizado. Para essas medidas, utilizou-se os contatos de dois pontos. Os resultados podem ser observados na figura 31.

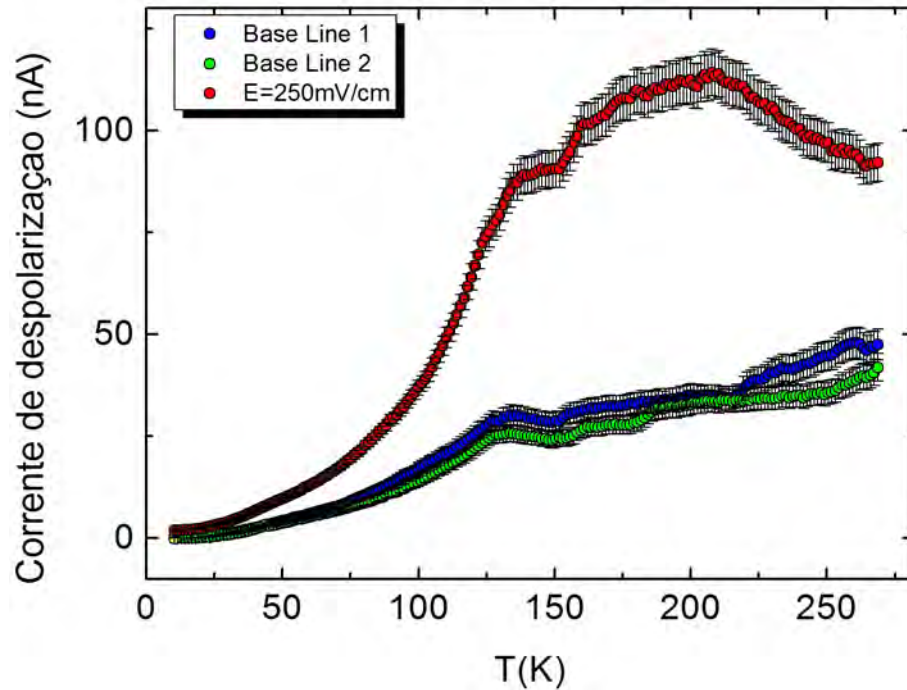


Figura 31: Corrente de despolarização do $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ em função da temperatura para vários valores de campo elétrico polarizador. As linhas azul e verde referem-se aos dados tomados como linha de base, ou seja, sem aplicação de campo elétrico durante o resfriamento, enquanto a linha vermelha refere-se à curva com campo elétrico de 250 mV/cm aplicado. As amostras utilizadas nesse experimento foram as amostras 2 e 3 da tabela 1. As barras de erro corresponde a erros experimentais de $\pm 5\%$.

Para se obter as chamadas linhas de base, realizaram-se experimentos nos quais o resfriamento do sistema foi feito com um campo elétrico nulo, de modo que a única polarização induzida na amostra foi a polarização espontânea da própria amostra. As duas linhas de base tomadas inicialmente concordam, o que indica a reprodutibilidade dos resultados preliminares, embora novos experimentos devam ser realizados para que se possa considerar esses resultados absolutos.

A intensidade da corrente de despolarização parece estar intimamente ligada com o campo elétrico polarizador aplicado. Contudo, no caso da curva polarizada observa-se uma pequena mudança na inclinação, em torno de 154 K, que é a temperatura onde ocorre a transição de CO, acompanhada por uma transição metal-isolante. Na curva relativa ao campo elétrico de 250 mV/cm ainda nota-se uma variação na inclinação em torno de 135 K e outra mais acentuada, em torno de 210 K. Essas mudanças da inclinação são mais uma indicação de que a transição de carga ordenada pode acontecer em dois momentos diferentes, para altos valores de campos elétricos aplicados.

Tomando a corrente de despolarização para o campo elétrico de 250 mV/cm e subtraindo da linha de base, pode-se obter o resultado desejado, que é o efeito que o campo elétrico tem na corrente de despolarização, conforme é mostrado na figura 32.

Como pode-se ver, a forma da curva é muito semelhante à sua forma original, sem subtração da linha de base. A diferença crucial é que vemos uma corrente que parece tender a um valor de saturação, numa temperatura acima da ambiente.

No futuro pretendemos realizar experimentos acima da temperatura ambiente, até aproximadamente 340 K, uma vez que as amostras se deterioram em temperaturas superiores a 350 K. Tais experimentos podem comprovar a tendência dessa corrente a saturar, o que indica que não existem mais dipolos sendo aniquilados nesse material, ou seja, o comportamento é completamente metálico.

O ponto máximo da curva de corrente de despolarização indica o maior número de dipolos elétricos sendo aniquilados, o que ocorre por volta de 210 K. Temos, neste caso, outra indicação de que pode haver o aparecimento de dipolos em temperaturas acima de $T_{MI,CO}$. De fato, esta observação está em perfeito acordo com os resultados de constante

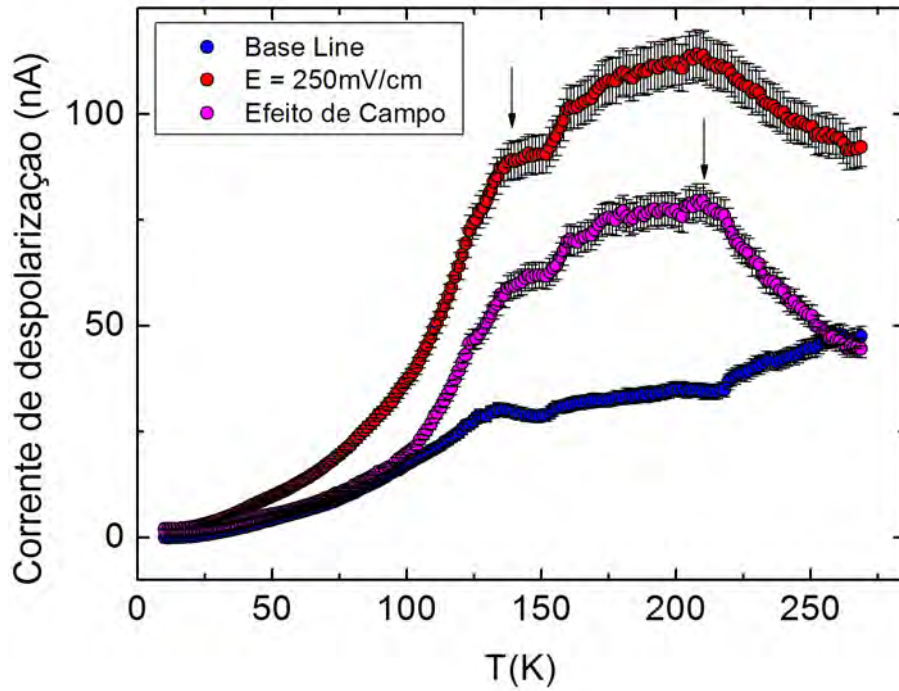


Figura 32: Efeito do campo elétrico na corrente de despolarização. A linha azul refere-se à dados tomados como linha de base, a linha vermelha refere-se à curva com campo elétrico de 250 mV/cm aplicado enquanto a linha rosa refere-se à subtração dos efeitos da linha de base em relação aos efeitos do campo elétrico aplicado. As setas indicam as temperaturas associadas às assinaturas apontadas no experimento de NMR do ^{19}F (FURUKAWA, *et al.* 2005). As barras de erro correspondem a erros experimentais de $\pm 5\%$.

dielétrica (NAD; MONCEAU, 2006).

7.3.3 $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$

Antes de apresentar os resultados para a corrente de despolarização do $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$, convém lembrar que esse material apresenta comportamento metálico em temperaturas superiores a aproximadamente 15 K, conforme pode ser visto no diagrama de fases (figura 13). Os resultados apresentados na figura 33 são para uma linha de base, sem campo elétrico aplicado e também para um campo polarizador de 25 mV/cm.

Analisando a figura 33, nota-se que a linha de base fica muito próxima do zero, ou seja, as correntes produzidas mediante a quebra de dipolos no material são extremamente baixas. A aplicação de um campo elétrico polarizante durante o resfriamento faz com que a amostra, durante o aquecimento, apresente o aparecimento de uma corrente de despolarização. Para explicar melhor esses resultados, experimentos adicionais com outros materiais da família $(\text{TMTSF})_2\text{X}$ devem ser realizados.

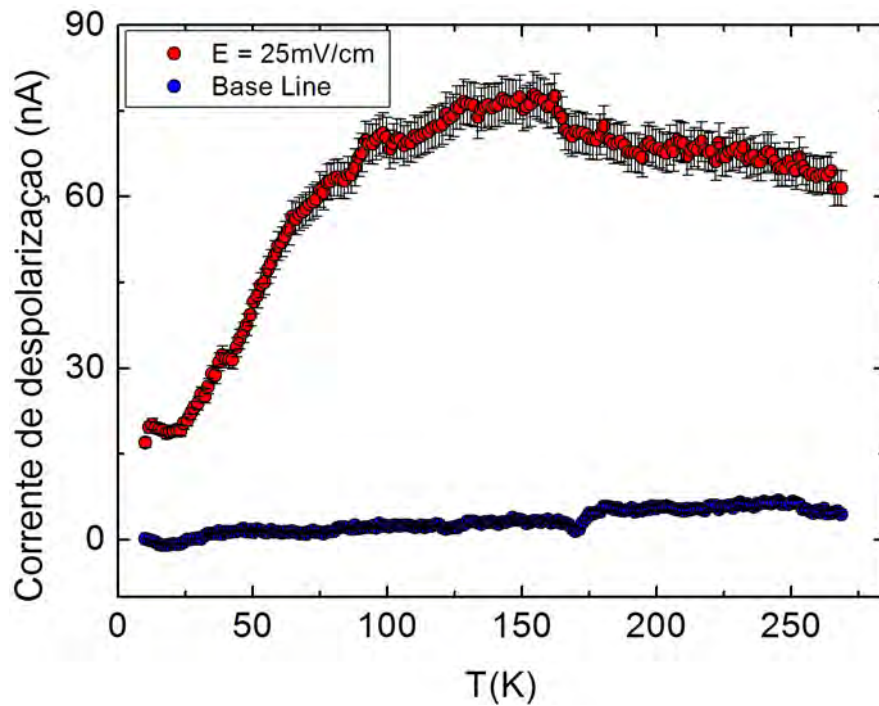


Figura 33: Corrente de despolarização do $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$ em função da temperatura. A linha azul refere-se à dados tomados como linha de base, a linha vermelha refere-se à curva com campo elétrico de 25 mV/cm aplicado. A amostra utilizada nesse experimento foi a amostra 4 da tabela 1. As barras de erro correspondem a erros experimentais de $\pm 5\%$.

A curva da amostra polarizada apresenta um pequeno decréscimo em torno de 150 K. Este decréscimo manifesta-se logo após o ápice da curva indicando que esta deve ser a temperatura na qual ocorre o máximo aniquilamento de dipolos elétricos mediante ativação térmica.

Experimentos futuros avaliarão a comparação entre os máximos encontrados na corrente de despolarização dos dois materiais diferentes sob a ação de um mesmo campo elétrico polarizador, com a finalidade de estabelecer parâmetros sobre as diferentes ações do campo elétrico em isolantes e condutores.

7.4 Coeficiente piroelétrico

Partindo dos dados de corrente de despolarização, podemos obter o coeficiente piroelétrico, conforme a equação 6.5. É importante notar que para temperaturas acima de 250 K, a taxa de variação da temperatura no tempo é muito próxima de zero. Desta maneira, o coeficiente piroelétrico tem a tendência de divergir.

Novamente foram medidas as amostras de $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$ e $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$. Os dados obtidos para a corrente de despolarização das amostras são os apresentados na seção anterior.

7.4.1 $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$

Utilizando a relação matemática 6.5, podemos calcular o coeficiente piroelétrico das amostras através dos valores de corrente de despolarização e taxa de variação da temperatura, além do fator geométrico da área da amostra. Convém ressaltar neste ponto que a taxa de variação de temperatura torna-se lenta em valores próximos da temperatura ambiente, de modo que a divergência do coeficiente piroelétrico para valores acima de 260 K não é um comportamento intrínseco do material.

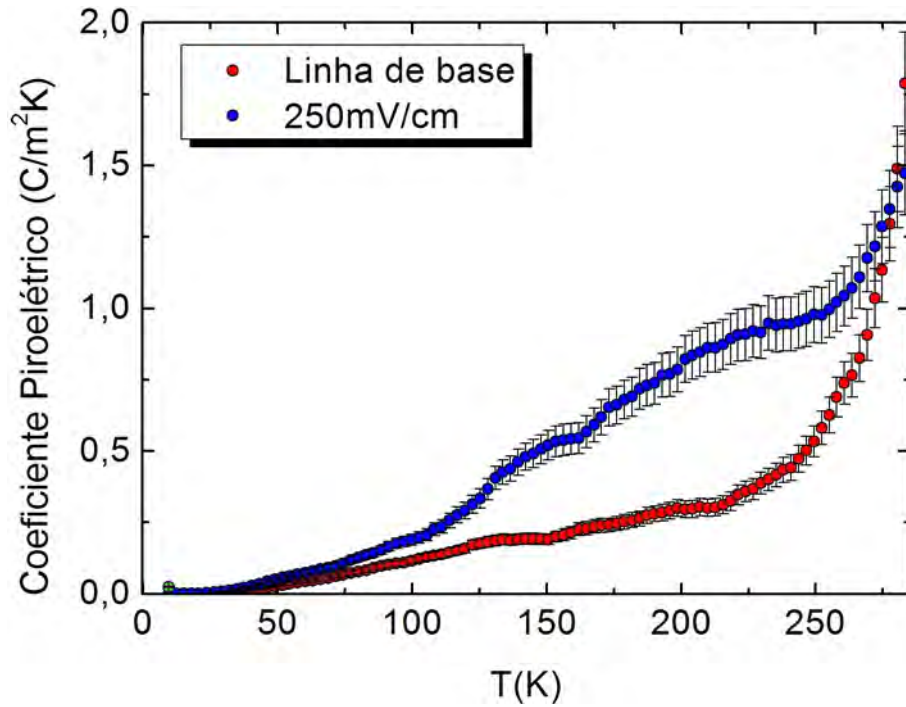


Figura 34: Coeficiente piroelétrico em função da temperatura para amostra de $(\text{TMTTF})_2\text{SbF}_6$, com diferentes valores de campo elétrico aplicados. As barras de erro corresponde a erros experimentais de $\pm 10\%$.

Aplicando-se um campo elétrico nulo durante o resfriamento da amostra foi obtida uma linha de base para o coeficiente piroelétrico. Aplicando posteriormente um campo elétrico alternado de amplitude de 250 mV/cm, com frequência de 1 kHz, obteve-se uma segunda curva. Os resultados são mostrados na figura 34.

É possível observar que o coeficiente piroelétrico com o campo elétrico aplicado cresce de forma muito mais rápida do que os valores da linha de base. Conforme mencionado anteriormente, a divergência dos valores após 260 K não é intrínseca aos efeitos do material.

Não se observa, contudo, efeitos expressivos associados à temperatura de transição de fase metal-isolante, nem os efeitos em 135 e 210 K, possivelmente associados aos dois “steps” da temperatura de transição de CO. Contudo, a figura 35 apresenta o efeito da subtração do coeficiente com campo elétrico e sem campo elétrico.

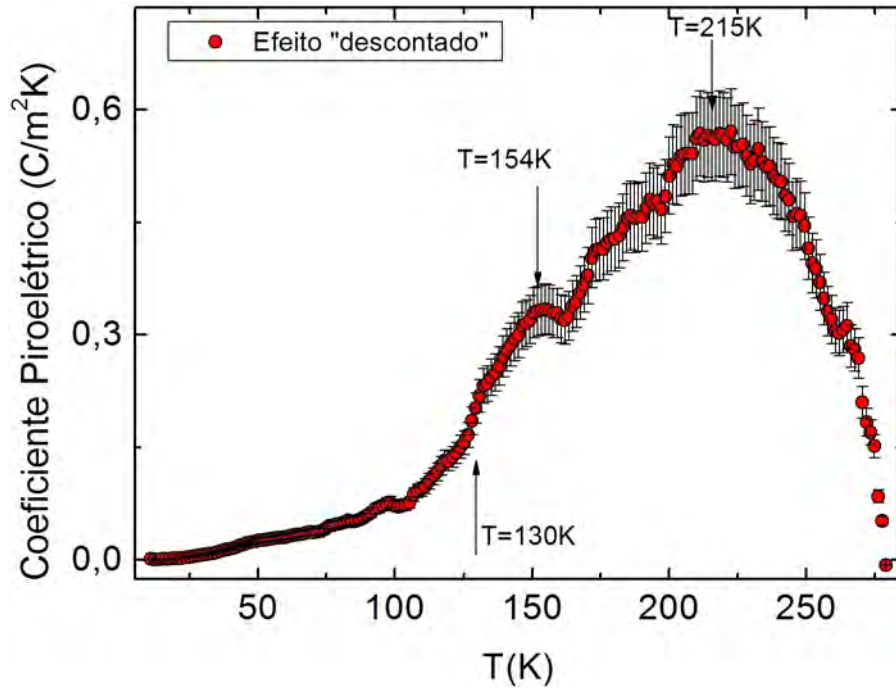


Figura 35: Coeficiente piroelétrico em função da temperatura. Resultados para um campo de 250 mV/cm, linha de base e a curva de desconto. As barras de erro correspondem a erros experimentais de $\pm 10\%$.

Nota-se um expressivo aumento da taxa de inclinação da curva perto de 130 K, temperatura associada ao primeiro passo da transição de carga ordenada. No segundo passo da transição de CO, em 210 K observa-se um máximo, semelhante ao caso da corrente de despolarização. Também é possível observar nessa figura um efeito associado à temperatura de transição metal-isolante, próximo dos 154 K. Para temperaturas acima de 280 K, o valor do coeficiente piroelétrico tende a zero, conforme esperado pela subtração da equação 6.5 com campo elétrico aplicado e sem campo elétrico aplicado, ou seja

$$\lim_{\frac{dT}{dt} \rightarrow 0} \frac{i}{A \frac{dT}{dt}}_{E=250 \text{ mV/cm}} - \lim_{\frac{dT}{dt} \rightarrow 0} \frac{i}{A \frac{dT}{dt}}_{E=0} = 0 \quad (7.2)$$

Experimentos adicionais devem ser feitos para uma taxa de aquecimento constante e temperaturas até 350 K para se poder expressar melhor esta saturação.

8 CONCLUSÕES

8.1 Cobre

Com base nos resultados discutidos na seção 7.2, a alta corrente de despolarização observada indica que os efeitos de interação de superfície cobre/tinta carbono foram responsáveis pelo aparecimento de uma corrente de despolarização, uma vez que, a tinta carbono não tem uma boa aderência ao cobre, conforme foi verificado na tentativa de elaborar contatos utilizando a tinta carbono como fixadora para os fios de ouro sobre pinos de cobre.

O resultado esperado para esse experimento seria muito semelhante à curva de corrente de despolarização do $(\text{TMTSF})_2\text{PF}_6$, com um campo elétrico nulo aplicado, uma vez que não se observaria o aparecimento da corrente de despolarização da amostra de cobre.

Os experimentos com esse material foram muito importantes para confirmarmos a formação de *cracks* nas amostras de metais orgânicos. Pelo fato do cobre ter uma estrutura cristalográfica mais resistente às tensões mecânicas não ocorreram tais microfissuras nas amostras, porém, a fragilidade dos condutores moleculares levou ao aparecimento dos *cracks*, conforme foi discutido anteriormente. Para comprovar este fato, foi medida a resistência elétrica do cobre a temperatura ambiente antes e após a realização do experimento e, em ambas as situações, a resistência não apresentou mudanças significativas.

8.2 (TMTTF)₂SbF₆

Pode ser notada, primeiramente, que a aplicação de campos elétricos polarizadores durante o *cooldown* da amostra faz com que a corrente de despolarização medida durante o aquecimento seja maior, conforme a figura 31. Isto indica que a aplicação de campos elétricos favorecem a formação de dipolos no interior do material.

Observa-se que mesmo para temperaturas superiores a T_{MI} as amostras ainda apresentam corrente de despolarização diferente de zero, indicando que pode ocorrer a formação de dipolos elétricos flutuantes fora da fase isolante do material.

É importante ressaltar novamente que a aderência da tinta carbono é muito melhor nos metais orgânicos em relação ao cobre. Desta forma, os efeitos de contato não são relevantes nesses experimentos.

O máximo observado na curva de corrente de despolarização indica a temperatura na qual ocorre aniquilação do maior número de dipolos elétricos via ativação térmica. No caso do (TMTTF)₂SbF₆, a temperatura onde ocorre maior aniquilação é em torno de 210 K. Esta temperatura está relacionada à temperatura onde foi observado o segundo estágio da transição de carga ordenada, conforme os resultados de NMR de ¹⁹F (FURUKAWA; *et al.*, 2011).

Os resultados do coeficiente piroelétrico também indicam que a transição de carga ordenada ocorre em dois estágios diferentes.

8.3 (TMTSF)₂PF₆

No caso do (TMTSF)₂PF₆ o máximo da curva de corrente de despolarização ocorre em torno de $T \approx 150$ K.

É interessante notar, contudo, que para esse material, a amostra não apresenta polarização espontânea caso não tenha sido polarizada previamente, no resfriamento, devido ao fato do material ser metálico em temperaturas superiores à faixa dos 15 K. Este expe-

rimento, contudo, fornece a observação de dipolos elétricos formados acima dessa temperatura, no estado metálico do sistema.

Na literatura desses materiais existem resultados teóricos que predizem a formação de dipolos elétricos flutuantes na fase metálica destes sistemas (BRAZOVSKII, 2006). Os resultados apresentados neste trabalho sugerem que a corrente de despolarização observada para este sistema pode estar associada à essa predição teórica.

Experimentos adicionais devem ser realizados para se confirmar esta observação.

9 *PERSPECTIVAS*

Como próximos experimentos são planejadas medidas da corrente de despolarização para outros sistemas dos condutores moleculares, como por exemplo, o $(\text{TMTTF})_2\text{PF}_6$ e o $(\text{TMTTF})_2\text{AsF}_6$. Esses experimentos irão fornecer informações adicionais sobre a forma como os íons X influenciam a transição de CO.

Também pretendemos realizar a exploração da anisotropia dos materiais, medindo a corrente de despolarização ao longo das direções cristalográficas a e b' .

Para realizar com sucesso os experimentos de constante dielétrica, pretende-se utilizar uma ponte de capacitância com resolução da ordem de 10^{-6} pF, com frequência fixa de 1 kHz.

Numa perspectiva de médio-longo prazo, planeja-se medidas de resistividade e corrente de despolarização com a aplicação de campo magnético externo, bem como medidas da magnetostrição dos sais de transferência de carga e outros compostos, utilizando dilatometria de altíssima resolução.

Referências

- (ASCHCROFT; MERMIN, 1976) N. W. Aschcroft, N. David Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College Publishing, Estados Unidos, 1976.
- (BEDNORZ; MUELLER, 1986) J. G. Bednorz, K. A. Mueller, *Possible high T_C superconductivity in the Ba-La-Cu-O system*, *Z. Phys. B* **64** 189–193, 1986.
- (BETHE, 1931) H. Bethe, *On the theory of metals. I. Eigenvalues and eigenfunctions of the linear atom chain*, *Z. Phys. A* **71** 205–226, 1931.
- (BRAZOVSKII, 2006) S. Brazovskii, *Ferroelectricity and Charge Ordering in Quasi One-Dimensional Organic Conductors*, Springer series in Physics, 2006.
- (DRESSEL, 2007) Dressel, *Ordering phenomena in quasi-one-dimensional organic conductors*, *Naturwissenschaften* **94**, 527, 2007.
- (EISBERG; RESNICK, 1994) R. Eisberg, R. Resnick, Física Quântica, Editora Campus, Nona edição, 1994.
- (HUBBARD, 1963) J. Hubbard, *Electron Correlations in Narrow Energy Bands*, *Proceedings of the Royal Society of London*, **276**, 238, 1963.
- (JEROME; *et al*, 1980) D. Jerome, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, *Journal Physique Letters* **41**, L95 (1980).
- (KELVIN, 1878) W. Thomson, *On the thermoelastic, thermomagnetic and pyroelectric properties of matter*, *Phil. Mag.* **5**, 427–442, 1878.
- (KITTEL, 2006) C. Kittel, *Introdução à Física do Estado Sólido*, 8ª Edição, LTC, 2006.
- (KÖHLER; *et. al*, 2011) B. Köhler, E. Rose, M. Dumm, G. Untereiner, and M. Dressel, *Comprehensive transport study of anisotropy and ordering phenomena in quasi-one-dimensional (TMTTF)₂X salts ($X = \text{PF}_6, \text{AsF}_6, \text{SbF}_6, \text{BF}_4, \text{ClO}_4, \text{ReO}_4$)*, *Phys. Rev. B* **84**, 035124, 2011.
- (KOTLIAR; VOLLHARDT, 2004) G. Kotliar, D. Vollhardt, *Strongly correlated materials: Insights from dynamical mean-field theory*, *Physics today* S-0031-9228-0403-030-3, 2004.
- (LANG, 2005) S. B. Lang, *Pyroelectricity: From Ancient Curiosity to Modern Imaging Tool*, *Physics Today*, S-0031-9228-0508-010-5, 2005.
- (LINES; GLASS, 1977) M.E. Lines, A.M. Glass, *Principles and application of ferroelectrics and correlated materials*, Clarendon Press, Oxford, 1977.
- (MACDONALD; MENDLESSOHN, 1950) M. Donald, Mendlesohn, *Resistivity of Pure Metals at Low Temperatures I. The Alkali Metals*, *Proc. Roy. Soc.* **A202**, 103, 1950.
- (MARIANO, 2007) Mariano de Souza, Elétrons em baixas dimensões, *Ciência Hoje* **39**, 234, 2007.

- (MARIANO, 2008) Mariano de Souza, *Thermal expansion and transport properties of low-dimensional organic conductors*, Phd thesis, Uni-Frankfurt, 2008.
- (MARIANO; *et al*, 2008) M. de Souza, P. Foury-Leylekian, A. Moradpour, J.-P. Pouget, and M. Lang, *Evidence for Lattice Effects at the Charge-Ordering Transition in (TMTTF)₂X*, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 216403, 2008.
- (MOTT, 1990) N. F. Mott, *Metal-Insulator transitions*, Taylor and Francis, Second edition, London, 1990.
- (NAD; MONCEAU, 2006) F. Nad, P. Monceau, *Dielectric Response of the Charge Ordered State in Quasi-One-Dimensional Organic Conductors*, *Journal of the Physical Society of Japan* **75**, 051005, 2006.
- (FURUKAWA; *et al.*, 2005) K. Furukawa, T. Hara, T. Nakamura, *Deuteration Effect and Possible Origin of the Charge-Ordering Transition of (TMTTF)₂X*, *J. Phys. Soc. Jpn.* **74**, 3288, 2005.
- (ONNES, 1911) H. K. Onnes, *The resistance of pure mercury at helium temperatures*, *Commun. Phys. Lab. Univ. Leiden* **12**, 1911.
- (POBELL, 2007) F. Pobell, *Matter and Methods at Low Temperatures*, Springer-Verlag, Third Edition, Berlin Heidelberg, 2007.
- (REIF, 1965) F. Reif, *Fundamental of Statistical and Thermal Physics*, McGraw Hill Book Company, 1965.
- (ROTH; CARROLL, 2004) S. Roth, D. Carroll, *One-Dimensional Metals*, Segunda Edição, Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- (SEARS; SALINGER, 1978) F. W. Sears, G. L. Salinger, *Termodinâmica, teoria cinética e termodinâmica estatística*, Editorial Reverté, 1978.
- (TIPLER; MOSCA, 2011) P. A. Tipler, G. Mosca, *Física para cientistas e engenheiros*, 6^a Edição, LTC, 2011.

10 BIBLIOGRAFIA FUNDAMENTAL

- *Física para cientistas e engenheiros*, P. A. Tipler, G. Mosca, LTC, 6^a Edição 2011.
- *Matter and Methods at Low Temperatures*, F. Pobell, Springer-Verlag, Terceira Edição, Berlin Heidelberg, 2007.
- *Metal-Insulator Transitions*, N. F. Mott, Taylor and Francis, Segunda Edição, Bristol, 1990.
- *One-Dimensional Metals*, S. Roth, D. Carroll, Segunda Edição, Wiley-VCH, Weinheim, 2004.
- *Principles and application of ferroelectrics and correlated materials*, M.E. Lines, A.M. Glass, Clarendon Press, Oxford, 1977.
- *Solid State Physics*, N. W. Aschcroft, N. David Mermin, Saunders College Publishing, Estados Unidos, 1976.
- *Sourcebook of pyroelectricity*, S. B. Lang, Gordon & Breach Science, London, 1974.
- *Quantum Theory of Solids*, R. E. Peierls, Clarendon Press, Primeira Edição, Oxford, 1955.