

"RPE EM COMPOSTOS DE GRAFITE INTERCALADO COM AlCl_3 "

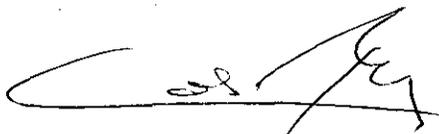
Roberto de Mello Stein

Orientador: Dr. Carlos Rettori

Tese apresentada no Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas para obtenção do título de Doutor em Física.

Campinas, Junho de 1985.

Este exemplar corresponde a publicação final da tese defendida pelo aluno Roberto M. Stein e aprovada pela Comissão Julgadora


17/06/85

AGRADECIMENTOS

A elaboração dessa tese de doutoramento, contou com a participação de muitas pessoas que de boa vontade dedicaram seu tempo e seus conhecimentos para que o trabalho chegasse a bom termo.

De forma especial sou grato ao Prof. Dr. Carlos Rettori pelo estímulo constante e pela orientação sempre prestativa em todas as fases do trabalho.

Essa pesquisa foi parcialmente financiada pela FAPESP e CNPq, aos quais agradeço pela forma singela, mas contínua com que tem auxiliado na formação de pessoal científico.

A todos quantos colaboraram com esse trabalho, recebam os meus mais sinceros agradecimentos.

Abstract

Resumo

1. Introdução
2. Introdução teórica
 - 2.1 Análise da forma da linha
 - 2.2 Efeito spin-órbita
 - 2.3 Estrutura de banda
3. Parte experimental
 - 3.1 Introdução
 - 3.2 Preparação e caracterização das amostras
 - 3.3 Técnicas de medição
4. Resultados
5. Análise e discussão
 - 5.1 Valor de g
 - 5.2 Largura da linha
 - 5.3 Intensidade
 - 5.4 Forma da linha
 - 5.5 Transição de fase
6. Conclusões
7. Bibliografia

ABSTRACT

We show that the temperature dependence of the in-plane and c-axis resistivities between 100K and 300K for the acceptor AlCl_3 -Graphite Intercalated Compounds can be obtained from the analysis of the intensity and lineshape of the resonance in a conduction carrier spin resonance experiment. The results suggest a metallic and thermal activated hopping like character for the in-plane and c-axis charge transport respectively. The analysis of the resonance for pure graphite gives, within the experimental accuracy, the expected temperature dependence for the in-plane and c-axis resistivities, and an almost temperature independent Pauli paramagnetic susceptibility. The temperature dependence of the linewidth is attributed to the dependence of both the carrier's mobility and the ratio between the transition probability for spin-flip due to spin-orbit coupling and the coulomb scattering. For stage one and seven the resonance parameters reveal a phase transition at 210K and 168K respectively.

RESUMO

Nós mostramos que no Composto de Grafite Intercalado com AlCl_3 , tipo aceitador, a dependência com a temperatura da resistividade no plano e na direção do eixo-c entre 100K e 300K, pode ser obtida experimentalmente através da análise da intensidade e da forma da linha da ressonância de spin dos portadores de carga. Os resultados indicam um comportamento metálico e do tipo salto por ativação térmica para o transporte de carga no plano e no eixo-c, respectivamente. A análise da ressonância no grafite puro apresenta dentro do erro experimental, a dependência com a temperatura esperada para a resistividade no plano e no eixo-c e uma susceptibilidade que independe da temperatura. A dependência da largura da linha é atribuída a dependência com a temperatura da mobilidade dos portadores e da razão entre a probabilidade de transição para "spin-flip" devido ao acoplamento spin-órbita e o espalhamento coulombiano. Para estágios um e sete os parâmetros da ressonância revelam uma transição de fase a 210K e 168K respectivamente.

1 - INTRODUÇÃO

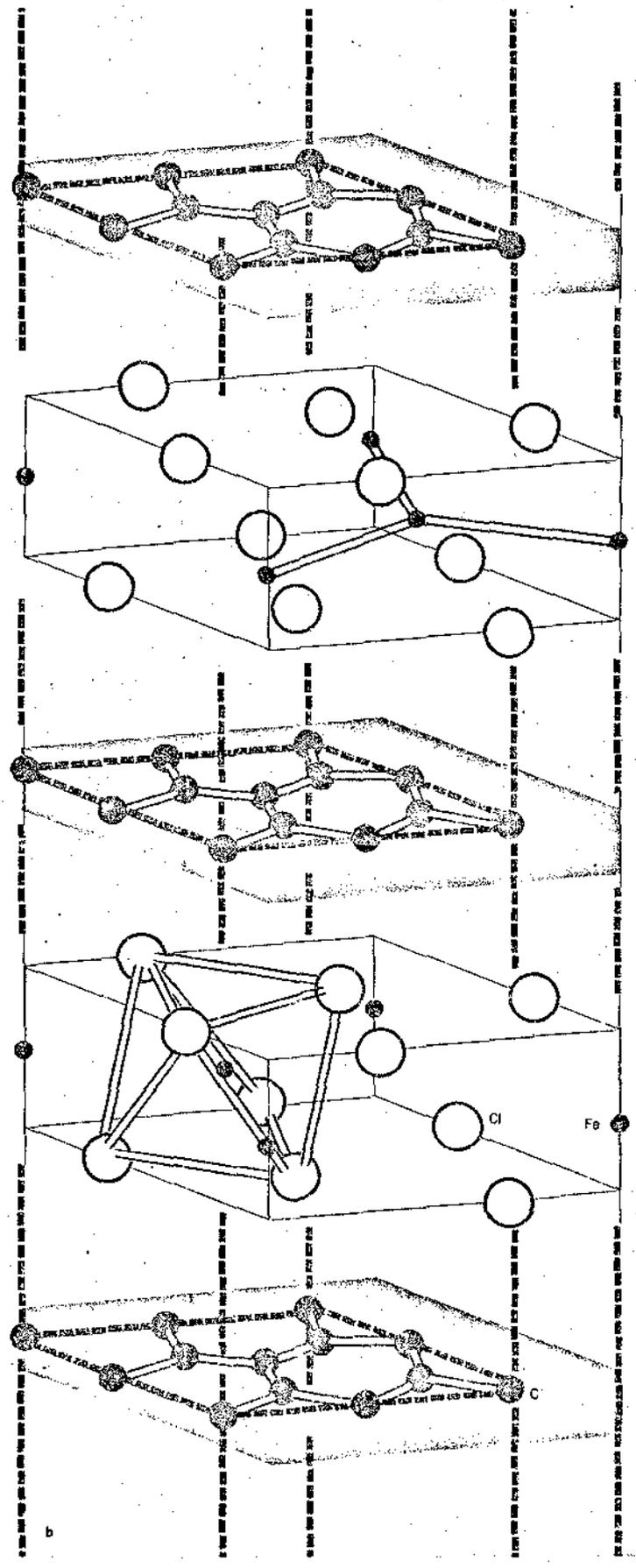
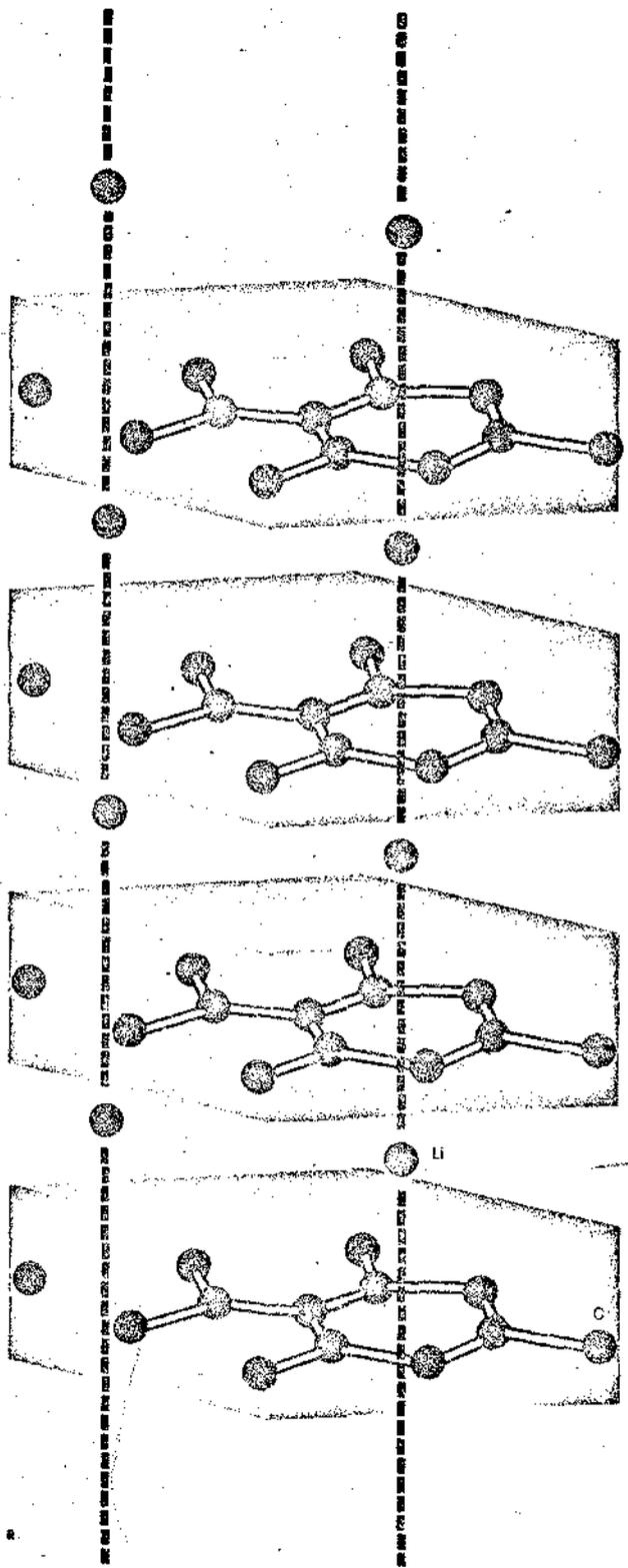
Grafite é um material anisotrópico, formado por camadas, no qual a força de ligação intraplanar é do tipo covalente, com separação entre átomos na camada de 1.42 \AA e portanto muito mais forte do que a ligação interplanar do tipo Van der Waals com espaçamento entre as camadas de 3.35 \AA e parâmetros de rede $a = 2.46 \text{ \AA}$ e $c = 6.70 \text{ \AA}$, respectivamente. Essa anisotropia reflete-se também na condutividade elétrica que apresenta uma razão entre a condutividade no plano a (σ_a) e a condutividade ao longo do eixo- c (σ_c) bastante alta ($\sigma_a/\sigma_c \sim 3.0 \times 10^3$). Apesar da alta anisotropia, as condutividades elétricas são baixas comparadas com os metais e ao longo do eixo- c a condutividade vale $\sigma_c \sim 8.3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. (Dresselhaus 1981).

Essa estrutura permite a introdução de átomos ou moléculas nos espaços entre-planos, dando origem aos chamados Compostos de Grafite Intercalado (GIC). Esses compostos apresentam um alto grau de ordenamento ao longo da direção perpendicular aos planos, formando uma superestrutura denominada estágio que é constituída de camadas de grafite e intercalante, superpostas periódicamente. Os estágios são identificados pelo índice n que é o número de camadas de grafite entre camadas de intercalante. Na figura 1 podemos ver dois esboços de um GIC estágio 1, onde o intercalante são átomos de Li ou moléculas de FeCl_3 . Essa ordem tem sido observada mesmo em amostras bem diluídas ($n > 10$).

A despeito da alta mobilidade elétrica no plano

FIGURA 1 - Estrutura comensurável (a) e incomensurável (b) de compostos de grafite intercalado. O modelo em (a) mostra o empacotamento das camadas de grafite e das camadas de lítio no composto C_6Li . A distância entre as camadas de grafite é de 3.71 \AA . O composto em (b) é $C_{6.6}FeCl_3$, no qual a distância entre camadas de grafite é de 9.73 \AA . A separação entre os átomos de carbono no plano de grafite é 4.92 \AA tanto em (a) quanto em (b). O parâmetro de rede para a camada de $FeCl_3$ é aproximadamente a mesma que no $FeCl_3$ primitivo. (Dresselhaus 1984).

*Se não for possível
de obter que 4.92 \AA
na estrutura cristalina
fist das camadas...*



($1\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ a 300K, comparada com $3 \times 10^{-3} \text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ para metais), o grafite apresenta baixa condutividade ($2.5 \times 10^6 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ a 300K), por causa de sua baixa densidade de elétrons e buracos ($\sim 2 \times 10^{25} \text{m}^{-3}$ a 300K) (Issi 1983). Entretanto esse panorama é alterado quando intercalamos com átomos ou moléculas de diferentes espécies, cuja transferência de carga provoca um aumento na densidade de elétrons ou buracos de alta mobilidade, produzindo condutividades elétricas comparáveis aos melhores condutores metálicos ($\sim 6 \times 10^7 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$). Bem como na condutividade elétrica, outras propriedades físicas são estimuladas através da intercalação tais como ordenamentos magnéticos, transições de fase, supercondutividade, etc. fazendo dos GICs alvo de grande interesse científico nos últimos anos (Dresselhaus 1981).

A síntese dos GICs já é conhecida desde o início do século, embora a caracterização por raio-x tenha começado em 1930 e o seu estudo sistemático na década de 40. Conquanto o tema seja antigo, foi só recentemente que o interesse da comunidade científica internacional se intensificou, impulsionada pelas inúmeras aplicações tecnológicas e pela variedade de sistemas que podem ser simulados com os diversos GICs.

Os GICs podem ser classificados em dois grupos: os doadores tendo como principais intercalantes os metais alcalinos como K, Rb, Cs e Li que doam elétrons as camadas de grafite fazendo com que a condução elétrica seja feita basicamente por elétrons e os aceitadores como ácidos, cloretos, fluoretos, etc. que recebem elétrons da banda do grafite aumentando a densidade de buracos

que passam a ser responsáveis pela condução elétrica. A intercalação provoca uma dilatação do grafite ao longo do eixo-c e esse aumento é maior quanto maior seja o tamanho da molécula intercalante. A maioria desses compostos é instável quando expostos ao ar, seja pela oxidação no caso dos doadores, seja pela desabsorção no caso dos aceitadores ou mesmo pelo alto caráter higroscópico de certos intercalantes a base de cloro, exigindo que as amostras estejam encapsuladas permanentemente.

Inicialmente os trabalhos foram realizados em grafites naturais retirados de minas que possuíam o inconveniente de ter reduzidas dimensões (~ 1 mm), o que dificultava as medidas de propriedades físicas. Para solucionar esse problema, passou-se então a utilizar o "Highly Oriented Pyrolytic Graphite" (HOPG) (Moore 1973). O HOPG é um grafite sintético obtido por um processo de carbonização a altas temperaturas e pressões. O material resultante é altamente orientado ao longo do eixo-c (desvio da orientação menor do que 1°), mas com as camadas formadas por pequenos cristais com diâmetro médio de $\sim 1\mu\text{m}$ orientados aleatoriamente. Por causa da facilidade de obtenção de amostras com diversos tamanhos, o HOPG tem sido preferido em medidas de propriedades físicas em lugar de cristais mais perfeitos.

Dentre várias técnicas, a ressonância de spin de portadores de carga (CSR) tem-se mostrado uma excelente ferramenta no estudo dos GICs (Muller 1962) e do HOPG (Wagoner 1960). Importantes alterações nos parâmetros de ressonância têm sido observados tanto nos compostos doadores intercalados com metais alcalinos (Lauginie 1980, Murata 1982) quanto em compostos

aceitadores (Khanna 1978, Baiker 1981), cujo estudo sistemático desses efeitos tem contribuído para a compreensão das propriedades de transporte, estrutura de banda, transição de fase, etc.

Com esse objetivo nós realizamos medidas de CCSR em AlCl_3 -GIC estágios 1,2,3,4 e 7 e também no HOPG desde 100k até temperatura ambiente. O valor de g e da largura da linha são interpretados em termos do acoplamento spin-órbita (SO) entre os portadores de carga e os orbitais π do carbono e sua influência na estrutura de bandas.

A dependência com a temperatura da resistividade ao longo do eixo-c ($\rho_c(T)$) e no plano ($\rho_a(T)$), obtidas respectivamente a partir da forma e da intensidade da linha, são compatíveis com os dados obtidos em medidas de resistividade, indicando que o principal mecanismo responsável pelo comportamento de $\rho_a(T)$ é o espalhamento elétron-phonon enquanto que em $\rho_c(T)$ é o mecanismo de salto por energia de ativação.

Evidências de transição de fase em amostras de estágios 1 e 7 foram obtidas através da dependência com a temperatura da forma e da largura da linha. Esses resultados sugerem que uma transição de fase do tipo ordem-desordem nas moléculas intercalantes que interagem com os átomos de carbono das camadas de grafite através do mecanismo de "pinning", afetam a mobilidade dos portadores de carga que participam da ressonância.

2 - INTRODUÇÃO TEÓRICA

2.1 ANÁLISE DA FORMA DA LINHA

A forma da linha da ressonância paramagnética em metais seja ela de impurezas localizadas ou de elétrons de condução deixa de ser simétrica como nos isolantes e passa a ter uma forma que depende da difusão dos elétrons de condução, dentro e fora da região alcançada pela penetração da microonda, chamada comprimento de penetração da microonda (δ).

O primeiro experimento de absorção de microonda em metais devido a ressonância paramagnética de elétrons de condução foi feito por Griswold (1952). Nessa época ainda não havia teoria para a análise da forma da linha que levasse em conta a difusão dos elétrons, impossibilitando a obtenção dos valores de g e tempo de relaxação corretos. Três anos mais tarde, Dyson (1955) elaborou a teoria da ressonância em metais considerando a difusão dos elétrons de condução dentro e fora do comprimento de penetração da microonda, concluindo que a difusão afeta significativamente a forma da linha.

A teoria de Dyson surgiu de um trabalho em conjunto com os experimentos realizados por Feher e Kip (1955), de ressonância dos elétrons de condução do Li, Na e Be que serviram paralelamente para comprovar a boa concordância entre a teoria e os resultados obtidos experimentalmente.

Baseando-se nesses dois trabalhos fizemos a

análise e interpretação da ressonância do spin dos portadores de carga no grafite puro e no intercalado, motivo pelo qual segue abaixo rápida descrição da teoria e de sua utilização.

Supomos uma peça de metal de volume V colocada numa cavidade ressonante na presença de um campo magnético de rádio-frequência dado por

$$\vec{H}_1(\vec{r})e^{-i\omega t} + \text{c.c.} \quad (2.1.1)$$

onde c.c. é o complexo conjugado, ω é uma frequência fixa e $\vec{H}_1(\vec{r})$ uma função complexa. Essa cavidade está submetida a um campo magnético uniforme \vec{H}_0 que varia lentamente durante o experimento. A frequência de ressonância entre os dois estados de spin eletrônico no campo \vec{H}_0 é

$$\nu = 2\mu |\vec{H}_0| / \hbar \quad (2.1.2)$$

onde μ é o momento magnético efetivo do elétron. Sob a influência do campo (2.1.1), surge uma magnetização macroscópica

$$\vec{M}(\vec{r})e^{-i\omega t} + \text{c.c.} \quad (2.1.3)$$

como resultado da orientação dos momentos magnéticos dos elétrons de condução. Na condição de ressonância quando ν próximo a ω , \vec{M} que é função de \vec{H}_1 deve aumentar significativamente. Experimentalmente esse efeito é observado através da variação do Q da cavidade enquanto ν ou \vec{H}_0 varia lentamente através do valor de ressonância. Para interpretar o experimento é preciso

calcular \vec{H}_1 e \vec{M} como função de \vec{H}_0 levando-se em consideração que a magnetização é transportada pela amostra através da difusão dos elétrons de condução. Esses elétrons colidem com as impurezas ou com a superfície da amostra a baixas temperaturas, em metais bastante puros e espalham via interação elétron fonon a altas temperaturas (como a temperatura ambiente) em metais de pureza moderada, num tempo médio τ , que determina a condutividade elétrica,

$$\tau = \Lambda/v_F \quad (2.1.4)$$

dado pela razão entre o caminho livre médio e a velocidade dos elétrons na superfície de Fermi, porque os elétrons cujo spin está tendo sua orientação alterada durante o experimento de CESR, estão situados no tópo da distribuição de Fermi, com v_F tipicamente da ordem de 10^8 cm/sec. O valor de τ varia grosseiramente entre 10^{-8} seg a baixas temperaturas até 10^{-14} seg para um condutor razoável a temperatura ambiente.

Se $F(\vec{r}, t)$ é a distribuição de probabilidades para a posição \vec{r} e o tempo t , então para tempos longos comparados com τ podemos escrever a equação de difusão clássica.

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \frac{1}{3} v \Lambda \Delta F \quad (2.1.5)$$

com a condição de contorno

$$\vec{n} \cdot \text{grad } F = 0 \quad (2.1.6)$$

sendo \vec{n} a normal a superfície do metal.

Estamos supondo que o spin dos elétrons são variáveis quânticas independentes e que o acoplamento SO é fraco. O spin em geral não é afetado por colisões e só interage com o campo magnético local, no entanto o efeito SO existe e pode ocasionar a mudança do estado de spin. Para levar em consideração esse efeito sem introduzir o acoplamento SO nós assumimos que num tempo t , existe a probabilidade $\exp(-\Delta t/T_2)$ de que o estado de spin eletrônico fique inalterado e a probabilidade $1-\exp(-\Delta t/T_2)$ de que ele seja desviado aleatoriamente em qualquer direção relativa ao estado inicial.

A existência desse tempo de relaxação T_2 produz uma largura finita da linha de ressonância proporcional a T_2^{-1} proveniente de elétrons que não se difundem. A isso nós chamamos "largura natural" da linha. Qualquer outro efeito, fora SO, que contribua com a largura natural da linha, está supostamente incluído em T_2 . Esses outros efeitos poderiam ser, por exemplo, a desorientação do spin por colisão com a superfície do metal ou interação de troca com o spin de possíveis impurezas. Esse modelo não leva em conta efeitos de superfície e desconsidera termos de segunda ou maior ordem na susceptibilidade magnética estática do metal.

A penetração da microonda no metal é limitada pelo comprimento de penetração que no caso clássico é dado por

$$\delta = (c^2/2\pi\sigma\omega)^{1/2} \quad (2.1.7)$$

onde σ é a condutividade do metal e c é a velocidade da luz. Se δ é maior que Λ nós estamos no caso clássico e a penetração da onda eletromagnética é controlada por δ . Se δ é menor que Λ nós teremos o "comprimento de penetração anômalo" e a penetração é governada por Λ .

Pela equação 2.1.5, o tempo médio que um elétron deve gastar para difundir através do comprimento de penetração é da ordem de

$$\tau_0 = (3\delta^2 / 2v \Lambda) \quad (2.1.8)$$

Proposto o modelo, basta agora fazer os cálculos, dos quais vou fazer apenas um rápido comentário. Calcula-se a magnetização que é substituída nas equações de Maxwell

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = (4\pi/c) \vec{J} \quad (2.1.9)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = (-1/c) \partial \vec{B} / \partial t = i\omega \vec{B}/c \quad (2.1.10)$$

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi \vec{M} \quad (2.1.11)$$

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (2.1.12)$$

a partir delas se calculam os campos \vec{H}_{10} e \vec{E}_0 , com os quais obtemos a parte real do vetor de Pointing na superfície do metal, que corresponde a potência absorvida pelo material.

$$P = (c/4\pi)^2 |\vec{H}_{10}|^2 (\text{Re}Z) \quad (2.1.13)$$

onde Z é a impedância superficial dada por

$$Z = (4\pi/c) [\vec{n} \cdot (\vec{E}_0 \times \vec{H}_{10})] / |\vec{H}_{10}|^2 \quad (2.1.14)$$

onde \vec{n} é o versor normal a superfície da amostra e os campos \vec{H}_{10} e \vec{E}_0 são calculados exatamente na superfície da amostra. O aspecto da ressonância é introduzido no problema, escrevendo-se a permeabilidade $\mu = 1 + 4\pi (\chi' - i\chi'')$. Para o espectrômetro sintonizado na potência absorvida, a "perda" ou a parte real da impedância superficial complexa Z , inclui um termo proporcional a $(\chi' + \chi'')$. Então a forma da linha numa amostra metálica "grossa", será uma mistura das partes real e imaginária da susceptibilidade complexa.

Do cálculo da potência absorvida sô consideraremos os dois limites que nos são interessantes:

i) Quando a espessura da amostra é menor do que o comprimento de penetração, ou seja $T_T \ll \tau_0$, onde T_T é o tempo que o elétron gasta para atravessar a amostra. Nesse caso a potência absorvida é

$$P = \frac{\omega H_1^2 V \omega \chi_0 T_2}{4} \frac{1}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2} \quad (2.1.15)$$

onde V é o volume da amostra, H_1 é a amplitude do campo magnético de rádio frequência polarizado linearmente, χ_0 é a susceptibilidade paramagnética estática, ω_0 é a frequência da ressonância que satisfaz a condição $\hbar \omega_0 = g\beta H_0$. Dessa maneira encontramos o resultado conhecido de uma forma de linha simétrica

do tipo de Lorentz, com largura natural a meia altura igual a $1/T_2$.

ii) O segundo caso é $T_T \gg \tau_D$, $T_T \gg T_2$ condição em que a amostra é "grossa". Nesse caso a potência absorvida em função da razão τ_0/T_2 é

$$P = - \left[\frac{\omega H_1^2}{4} (\delta A) \omega_0 \chi_0 T_2 \right] \frac{\tau_D}{T_2} \left\{ \frac{R^4 (x^2 - 1) + 1 - 2R^2 x}{[(R^2 x - 1)^2 + R^4]^2} \times \left[\frac{2\zeta}{R(1+x^2)^{1/2}} + R^2 (x+1) - \zeta \right] \times \frac{2R^2 - 2xR^4}{[(R^2 x - 1)^2 + R^4]^2} \times \left[\frac{2\eta}{R(1+x^2)^{1/2}} + R^2 (x-1) - \zeta \right] \right\}$$

onde $x = (\omega - \omega_0) T_2$ (2.1.16)

$$\zeta = \text{ sinal de } x \left[(1+x^2)^{1/2} - 1 \right]^{1/2}$$

$$\eta = \left[(1+x^2)^{1/2} + 1 \right]^{1/2}$$

$$R = (\tau_D/T_2)^{1/2}$$

$$\Delta = \text{ área superficial}$$

Essa expressão é a fórmula matemática da conclusão mencionada na página anterior de que em amostras grossas, a potência absorvida é proporcional a mistura das partes real e imaginária da susceptibilidade magnética, que produz uma forma de linha assimétrica, chamada de forma de linha "Dysoniana" e que depende do tempo que os elétrons gastam para difundir através do comprimento de penetração da microonda.

Um efeito não incluído nessas expressões é o efeito de superfície, que foi incluído no cálculo de Dyson

chegando-se a conclusão de que só é importante para amostras finas, sendo desprezível no caso de $T_T \gg \tau_D$.

Os experimentos de Feher e Kip não só confirmaram estas conclusões como comprovaram a validade dos cálculos elaborados por Dyson. Para realização dos experimentos o campo \vec{H}_0 (estático) é modulado para melhorar a detecção da ressonância, isto faz com que o sinal observado seja a derivada da potência absorvida, do qual tiramos os seguintes parâmetros indicados na figura 2, onde δH está relacionado com o valor de g , ΔH é o inverso do tempo de relaxação T_2 e A/B que depende da forma da linha está relacionado com o tempo de difusão.

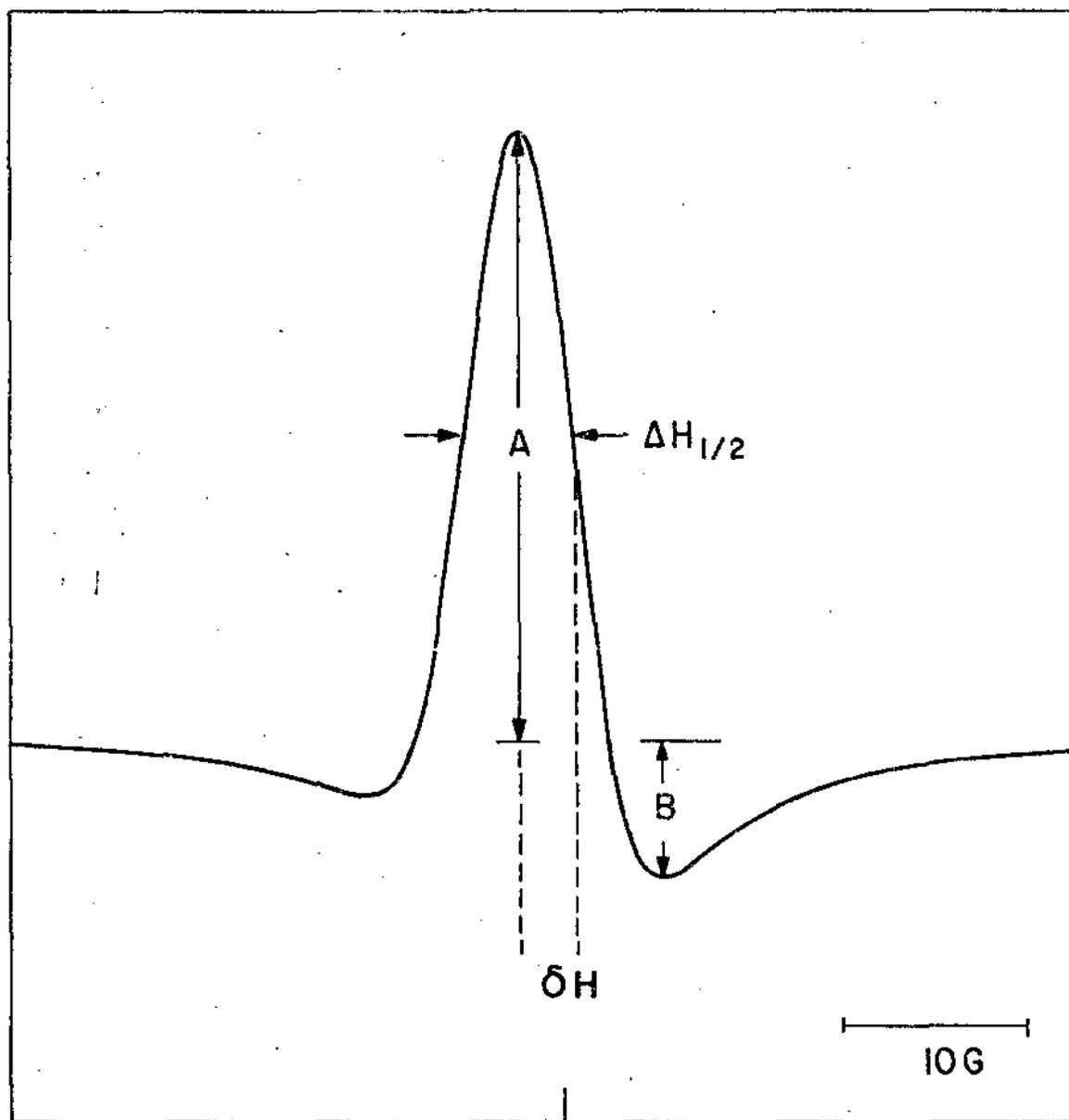
Como dissemos no início, a difusão dos elétrons pouco afeta a posição e a largura da linha, entretanto a forma da linha é bastante afetada, o que significa dizer que o A/B muda com o tempo de difusão.

Lançando mão da equação (2.1.16) podemos calcular o valor corrigido do fator g , o valor corrigido da largura da linha e conseqüentemente de T_2 e também da razão A/B calcularmos τ_D . Feher (1955) publicou juntamente com o seu trabalho experimental, os gráficos das funções que relacionam $(\tau_D/T_2)^{1/2} \times \delta H$, $(\tau_D/T_2)^{1/2} \times \Delta H$ e $(\tau_D/T_2)^{1/2} \times A/B$. Dessa forma, a partir dos parâmetros obtidos no experimento, podemos calcular os valores de g , T_2 e τ_D .

No caso do grafite, foram utilizadas amostra em forma de lâmina com espessura maior do que o comprimento de penetração da microonda, sendo montada na cavidade de ressonância de maneira a que o campo magnético de rádio frequência \vec{H}_1 estivesse contido no plano a , proporcionando que a condutividade

FIGURA 2 - Derivada da curva de absorção da microonda da ressonância de elétrons de condução numa plaqueta metálica com espessura maior do que o comprimento de penetração da microonda.

DERIVADA DA ABSORÇÃO



3.200

CAMPO MAGNÉTICO (gauss)

no plano a seja responsável pelo comprimento de penetração da microonda enquanto que a difusão dos spins ocorra ao longo do eixo perpendicular ao plano. Desse modo reescrevemos a equação (2.1.7)

$$\delta = c / (2\pi \sigma_a \omega)^{1/2} \quad (2.1.17)$$

Dessa forma pudemos analisar nossos resultados a luz da teoria de Dyson como ficará demonstrado no decorrer do trabalho.

2.2 EFEITO SPIN-ÓRBITA

O estudo do efeito do acoplamento spin-órbita (SO) sobre a estrutura de banda eletrônica de uma rede cristalina realizado por Elliot (1954b), tem como objetivo entender a influência dessa interação no comportamento do valor de g e na relaxação spin-rede da ressonância dos portadores de carga em alguns semicondutores. Os cálculos são feitos considerando-se elétrons que podem se mover livremente através do cristal e embora tenham sido feitos para estados de energia de particular interesse em semicondutores, a expressão geral resultante é aplicável em casos correlatos, como por exemplo na ressonância de elétrons de condução em metais alcalinos e de transição (Feher 1955; Monod 1978 e Beuneu 1978).

Elliot (1954a) em seu primeiro artigo mostrou que o principal efeito do acoplamento SO é a separação dos níveis outrora degenerados. Já no seu segundo artigo (Elliot 1954b), os cálculos mostram que as propriedades da ressonância podem ser bastante alteradas se o nível de Fermi está perto ou longe do ponto onde a banda é degenerada e dessa forma importantes informações sobre as bandas podem ser obtidas através da ressonância magnética dos elétrons de condução.

Dois efeitos principais são encontrados:

i) O efeito do momento angular orbital, medido a partir da diferença entre o valor de g e o valor correspondente ao elétron livre (2.0023), é muito maior para elétrons com

energia próxima ao ponto onde a banda é degenerada. Esse cálculo foi feito para estados de particular interesse em semicondutores, mas as expressões resultantes predizem a ordem de grandeza correta em casos similares. Outros cálculos do efeito SO foram feitos por Yafet (1952) para o sódio metálico, cuja ressonância já havia sido observada e também para o grafite (McClure 1962).

ii) A largura da linha normalmente é obtida pelo inverso do tempo de relaxação transversal ou spin-spin (T_2). Nos metais o tempo de relaxação spin-rêde é muito curto, $T_1 \leq 10^{-8}$ seg, chegando a ser comparável ao tempo de relaxação spin-spin ($T_1 \approx T_2$), portanto em sistemas metálicos a largura da linha é tomada para medir o tempo de relaxação spin-rêde (Pines 1955). Como T_1 é uma medida da interação entre o spin e a rêde e como a órbita está fortemente acoplada a rêde é esperado que a largura da linha seja grandemente influenciada pelo efeito SO. Essa é a razão pela qual não se observa a ressonância de elétrons de condução (CESR) em muitos metais, porque a relaxação SO produz T_1 muito curto e conseqüentemente a largura da linha sendo muito grande torna-se difícil de ser observada.

Resumidamente, o que Elliot calculou foi o efeito do acoplamento spin-órbita na teoria de banda de elétrons numa rêde cristalina, particularmente para bandas em semi-condutores dopados com impurezas com estrutura do tipo do diamante. O valor de g é calculado para elétrons ocupando vários estados possíveis de energia e diferentes resultados são obtidos conforme o nível de Fermi esteja perto ou distante da banda degenerada. Quanto ao tempo de relaxação, é calculada sua modificação devido ao efeito

spin-órbita e os resultados obtidos são compatíveis com o observado em silício e metais alcalinos.

A presença da interação SO, leva a estados de Bloch que são misturas dos estados de Zeeman $|+\rangle$ e $|-\rangle$ e que podem ser escritos como

$$(a_K |+\rangle + b_K |-\rangle) e^{i\vec{K}\cdot\vec{r}} \quad (2.2.1)$$

A razão $c = b_K/a_K$ pode em princípio ser calculada somente levando-se em consideração, detalhes da estrutura de bandas do material. Entretanto, tratando o efeito SO como perturbação, Elliot obtém uma estimativa do valor de c : partindo da função pura não perturbada $|+\rangle$, ele obtém uma função perturbada que contém uma contribuição $|-\rangle$ proveniente de outras bandas. O coeficiente c pode ser estimado como sendo da ordem de $\lambda/\Delta E$ onde λ é a constante de acoplamento SO e ΔE é a separação em energia entre a banda considerada e a banda mais próxima que tenha as mesmas propriedades de transformação. Por outro lado, Δg pode ser estimado a partir do elemento de matriz de l_z usando-se a função perturbada.

A seguir, vem uma breve descrição dos resultados obtidos por Elliot para o valor de g e para o tempo de relaxação.

- Valor de g -

A hamiltoniana Zeeman de interação entre um campo magnético e o momento magnético de um elétron é $\beta\vec{H}\cdot(\vec{l}+2\vec{s})$. Essa interação "quebra" a dupla degenerescência do estado

eletrônico e provoca uma separação entre os níveis de energia equivalente a $g\beta H_0$, onde g é definido como o elemento de matriz de $2(\vec{l} + 2\vec{s})$ na direção do campo magnético.

Em geral o valor de g depende da direção do campo magnético \vec{H}_0 e do vetor \vec{k} . Entretanto, num metal, as colisões dos elétrons com os fônons da rede e as impurezas são muito frequentes ($\sim 10^{-13}$ segundos) de forma que a medida é um valor médio. A seguir será apresentada a média do valor de g em duas situações práticas possíveis.

a) Elétrons numa banda não degenerada.

Na ausência do acoplamento SO as funções de onda são simples produtos das funções de onda orbital e de spin $\psi|+\rangle$ e $\psi|-\rangle$.

Em todos os singletos o momento magnético orbital é "congelado" e esses estados possuem exatamente o valor de g do elétron livre. Dessa forma a interação SO só poderá afetar o valor de g através da mistura com outros níveis eletrônicos excitados que possuam o mesmo \vec{k} , com as mesmas propriedades de transformação. Se o elemento de matriz da interação SO for pequeno comparado com a separação entre os níveis de energia, a função de onda pode ser escrita usando-se teoria de perturbação e então se calcularmos o elemento de matriz de l em primeira ordem teremos o seguinte resultado

$$\sum_n \frac{\langle \chi_0 | \zeta l_z | \chi_n \rangle \langle \chi_n | l_z | \chi_0 \rangle}{E_0(\vec{k}) - E_n(\vec{k})} \quad (2.2.2)$$

cujo valor médio para todas as direções de \vec{k} será da mesma ordem de grandeza e nesse caso a mudança no valor de g será da ordem de

$$\Delta g \sim \lambda / \Delta E \quad (2.2.3)$$

onde λ é a constante de acoplamento SO e ΔE é a separação do nível de energia mais próximo. Para o caso do grafite nós podemos estimar o valor de g a partir dos outros parâmetros obtidos na literatura. A constante de acoplamento spin-órbita para o carbono é $\lambda \sim 3.7 \times 10^{-3}$ eV. Cálculos da estrutura de banda estimam que a distância entre as bandas π e σ é da ordem de 10 eV no plano a , portanto $\Delta g \approx 3.7 \times 10^{-4}$ onde Δg_{\perp} significa que o campo \vec{H}_0 é perpendicular ao eixo-c do grafite. Podemos adiantar que esse cálculo, embora grosseiro, está bastante próximo da realidade como poderá ser visto mais adiante, na apresentação dos dados experimentais. Cálculos realizados por McClure (1962) especificamente para o grafite, concordam com os resultados de Elliot e comprovam sua aplicabilidade.

b) Elétrons com energia cinética grande comparada com a energia do acoplamento SO, ocupando estados com energia próxima ao ponto onde a banda é degenerada.

O procedimento é semelhante ao anterior, nós introduzimos o efeito SO como perturbação em primeira ordem e obtemos que

$$\Delta g = \frac{2}{3} \sum_{s \neq r} \frac{\lambda}{E_r(\vec{k}) - E_r(\vec{k})} \quad (2.2.4)$$

fazendo uma média para todas as direções de \vec{k} para as bandas com energia igual a energia de Fermi (E_F) obtem-se

$$\Delta g = \frac{2}{3} \frac{\lambda}{E_F} C \quad (2.2.5)$$

onde C é uma constante, que envolve uma integral das massas efetivas correspondentes ao níveis de energia. Esse resultado é válido para temperaturas menores que a temperatura de Fermi e prediz um Δg que independe da temperatura.

Outro resultado importante que pode ser obtido é a expressão de Δg a temperaturas altas, quando os elétrons obedecem a estatística de Boltzmann. Nesse caso obtem-se

$$\Delta g = \left(\frac{E_F}{K_B T} \right) (\Delta g)_F \quad (2.2.6)$$

onde $(\Delta g)_F$ é o valor de Δg para baixas temperaturas. Essa expressão nos indica que Δg diminui com o aumento da temperatura, acima da temperatura de Fermi. Essa dependência com a temperatura do valor de Δg é bastante intuitivo uma vez que com o aumento da temperatura, a população se desloca dos estados próximos da fronteira da banda para regiões onde o Δg é menor.

No caso de baixas temperaturas, se desprezarmos a dependência do Δg com a forma das bandas perto do estado de interesse, o valor de Δg será da ordem de grandeza $\Delta g \sim \lambda/E_F$ com E_F medido com relação a fronteira da banda. Para o grafite, $\lambda \approx 0.0037$ eV e $E_F \approx 0.017$ eV, produzindo um $\Delta g \sim 0.2$. Nós podemos adiantar que resultados obtidos por Wagoner (1960) para o grafite puro a 77K com a orientação em que o campo magnético é paralelo

ao eixo-c, produz um $\Delta g = 0.125$. Esse resultado é bastante bom levando-se em consideração as grosseiras aproximações realizadas.

- Relaxação spin-rêde e largura da linha de ressonância -

Nós podemos definir o tempo de relaxação em termos do número N_+ de elétrons com spin paralelo ao campo magnético aplicado e do número N_- com spin antiparalelo. A diferença de população $D = N_+ - N_-$ será chamada D_0 no equilíbrio. Então

$$\frac{D_0 - D}{\tau_s} = \frac{dD}{dt} = W_{+\rightarrow-} - W_{-\rightarrow+} \quad (2.2.7)$$

onde $W_{+\rightarrow-}$ é a taxa de transição dos elétrons do estado (+) ao (-). $W_{-\rightarrow+}$ é proporcional ao quadrado do elemento de matriz da interação entre o elétron e a rêde que causa a mudança de spin.

Suponhamos que existe uma interação que espalha o eletron de \vec{k} a \vec{k}' sem mudança de spin. O elemento de matriz será

$$\langle \vec{k}, + | H_{int} | \vec{k}', + \rangle \quad (2.2.8)$$

Suponhamos agora que a mesma interação causa transição de um estado de spin a outro. O elemento de matriz será

$$\langle \vec{k}, + | H_{int} | \vec{k}', - \rangle \quad (2.2.9)$$

Elliot demonstrou que em alguns casos a razão (c) entre estes dois elementos de matriz é proporcional a razão entre as probabilidades de ter o spin para baixo e para cima.

Portanto a probabilidade de um elétron fazer uma transição de $|\vec{k}, +\rangle$ a $|\vec{k}', -\rangle$ é c vezes a probabilidade dele fazer uma transição $|\vec{k}, +\rangle$ a $|\vec{k}', +\rangle$. Por outro lado o elemento de matriz $\langle \vec{k}, + | H_{int} | \vec{k}', + \rangle$ é quem determina o tempo de relaxação característico de espalhamento na resistividade elétrica τ_r , exatamente da mesma forma que $\langle \vec{k}, + | H_{int} | \vec{k}', - \rangle$ entra em τ_s (tempo de relaxação para "spin-flip"). Logo $c^2 \tau_s = \tau_r$, $c \sim \lambda/\Delta E$. Logo

$$\tau_s = \tau_r / (g-2)^2 \quad (2.2.10)$$

Essa fórmula é válida quando o acoplamento SO é pequeno e o valor de g é próximo de 2.

Fazendo um cálculo mais detalhado para o caso de espalhamento pela rede em metais alcalinos, Elliot chegou as seguintes expressões:

a) para $T \gg \theta_D$

$$\tau_s = \tau_r / 30 (g-2)^2 \quad (2.2.11)$$

b) para $T \ll \theta_D$

$$\tau_s \sim \left[\frac{\tau_r}{(g-2)^2} \right] \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^2 \quad (2.2.12)$$

onde θ_D é a temperatura de Debye.

Com esse resultado, chegamos a conclusão de que o tempo de relaxação que produz a largura da linha de ressonância como demonstra a equação 2.2.10 está intimamente ligado ao tempo de relaxação devido ao mecanismo resistivo.

2.3 ESTRUTURA DE BANDA

A maior simplificação que pode ser feita no tratamento da estrutura eletrônica dos compostos de grafite intercalado é reconhecer a grande semelhança existente na estrutura e nas propriedades eletrônicas entre os GICs e os compostos originais, o grafite e o intercalante. A base física para essa identificação, provém da forte interação intra-planar, tanto nas camadas de grafite quanto nas camadas de intercalante e a fraca ligação inter-planar, entre grafite-intercalante e grafite-grafite nos GICs.

A estreita relação entre os GICs e os materiais originários equivale a dizer que no limite de baixa concentração de intercalante, a estrutura eletrônica está intimamente relacionada com o grafite puro. Por essa razão, o estudo da estrutura eletrônica dos GICs deve iniciar com uma análise da estrutura eletrônica do grafite puro e sua aplicação no caso diluído.

- Estrutura eletrônica do grafite -

Por causa da forte anisotropia na estrutura do cristal, muitos modelos, para a estrutura de banda partem da aproximação bi-dimensional, usando a interação intra-planar entre os orbitais atômicos $2s$, $2p_x$ e $2p_y$ para formar os três orbitais de ligação que darão origem as bandas σ na estrutura do grafite

em duas dimensões. Nesse modelo o fraco acoplamento das funções de onda p_z dão origem as duas bandas π , que por razões de simetria são degeneradas nos seis vértices da zona de Brillouin através do qual passa o nível de Fermi. Na figura 3 nós podemos ver um esquema da zona de Brillouin do grafite e da superfície de Fermi para elétrons e buracos ao longo do eixo HKH. A degenerescência das bandas na posição HKH são de particular interesse uma vez que o nível de Fermi passa através do ponto de degenerescência. Nesse mesmo ponto, as duas bandas σ estão bem acima e bem abaixo da energia das bandas π . Modêlos de banda tri-dimensionais confirmam que a superfície de Fermi está localizado perto dos vértices da zona de Brillouin e que a largura da banda π na vizinhança da zona de Brillouin é muito menor que a separação entre as bandas π e as bandas σ . Dessa forma o modelo bi-dimensional é extensivamente aplicado na interpretação de muitos dados experimentais.

Embora a interação entre camadas seja fraca, o grafite é um sólido tri-dimensional e isto traz um profundo efeito nas quatro bandas π perto dos vértices da zona de Brillouin, causando uma superposição de bandas que é responsável pelo caráter semimetálico do grafite. Slonczewski (1958) e McClure (1957, 1960) fizeram um cálculo detalhado das relações de dispersão das bandas. O esquema de bandas obtido através do modelo de Slonczewski - Weiss - McClure (SWMcC), pode ser visto na figura 4. As quatro soluções da banda π ao longo do vértice da zona de Brillouin são apresentadas como duas soluções não degeneradas E_1 e E_2 e duas degeneradas E_3 . A degenerescência dos

FIGURA 3 - Esquema da zona de Brillouin com uma versão da superfície de Fermi do grafite para elétrons e buracos localizados no eixo HK. (Dresselhaus 1981).

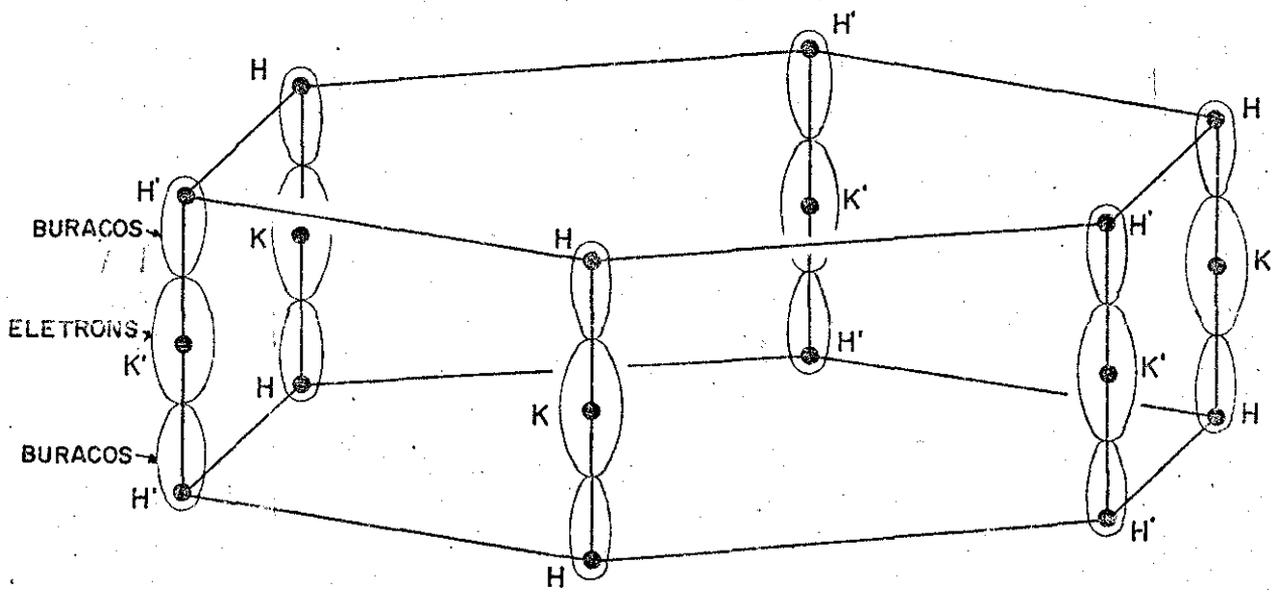
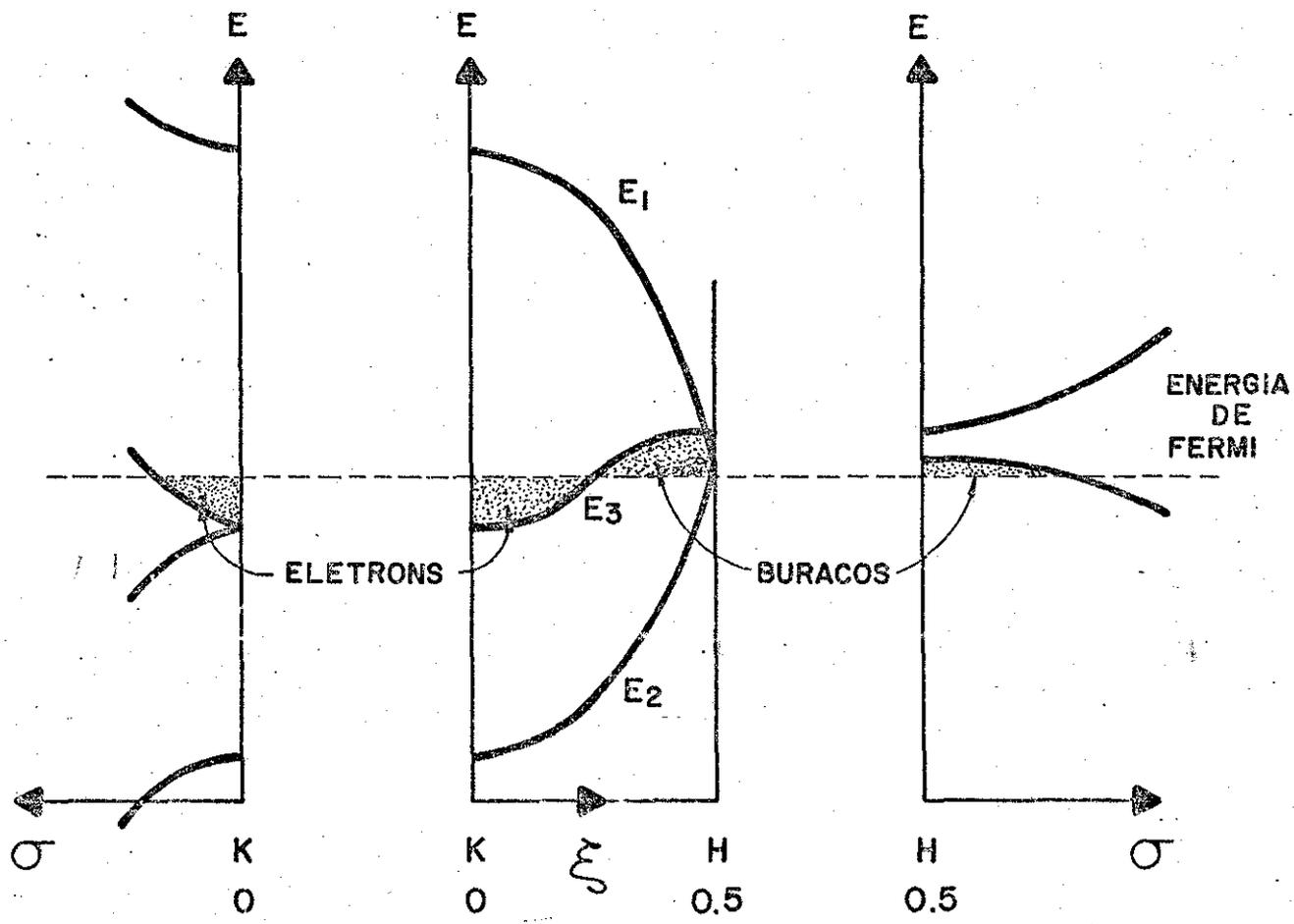


FIGURA 4 - Energia das bandas eletrônicas perto do eixo HK no grafite tri-dimensional obtido usando-se o modelo de banda SWMcC. Ao longo do eixo HK (centro da figura), a banda E_3 é duplamente degenerada. Essa degenerescência é removida quando nos afastamos do eixo, como esta ilustrado no lado esquerdo da figura, para o vetor \vec{k} perpendicular ao eixo-c, mas no plano $\xi = 0$. Para $\vec{k} \perp \vec{c}$ e no plano $\xi = 1/2$ (na fronteira hexagonal da zona de Brillouin), as quatro bandas π se transformam em pares de bandas duplamente degeneradas, como mostra a lateral direita da figura. (Dresselhaus 1981).



dois níveis E_3 são removidos quando nós deslocamos para dentro da zona e é indicado no lado esquerdo da figura, tomando-se como referência o plano $\xi = 0$. No ponto H ($\xi = 1/2$), os níveis E_1 e E_2 são degenerados e a dupla degenerescência desses níveis é mantida nos planos $\xi = \pm 1/2$, no interior da zona, como mostra o lado direito da figura.

- Modelo diluído -

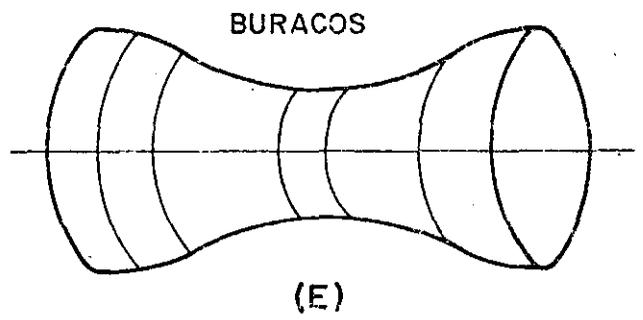
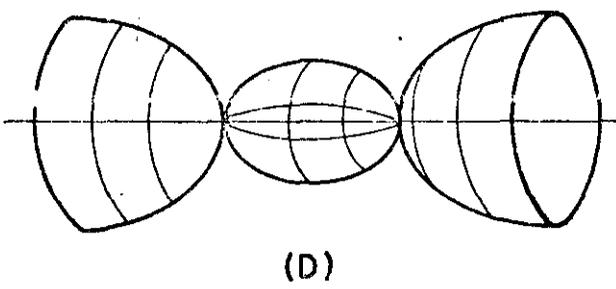
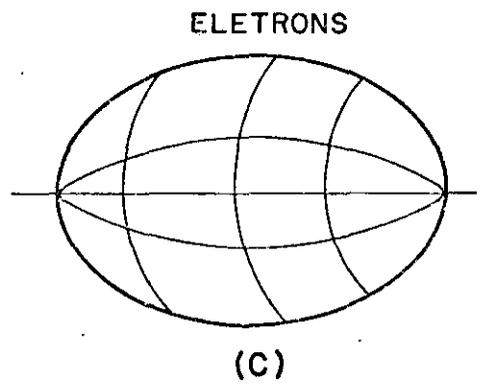
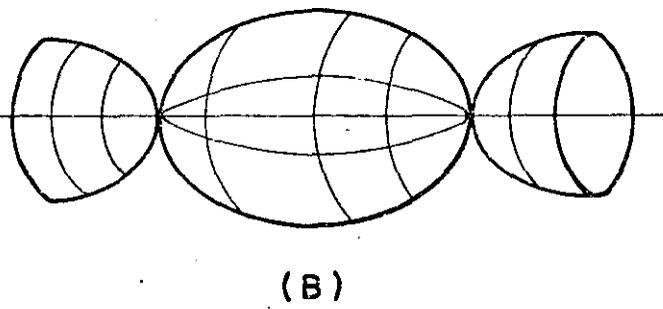
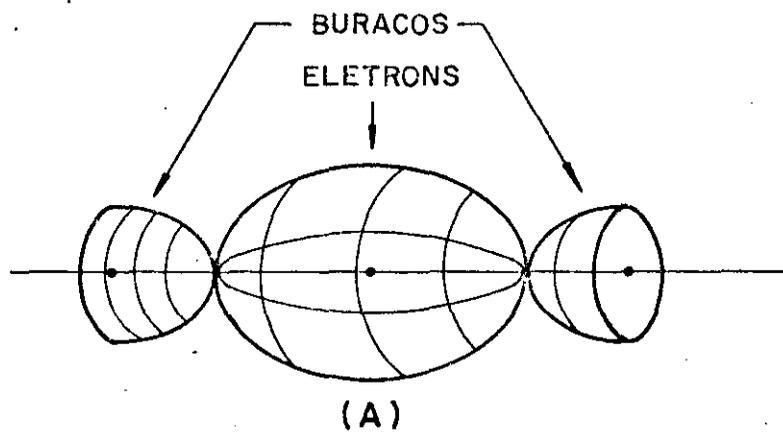
O modelo diluído para compostos de grafite intercalado, baseado nas bandas do grafite do modelo SWMcC, foi originalmente proposto por McClure (1960) para aplicação em compostos de grafite-bromo. De acordo com esse modelo, o nível de Fermi aumenta para acomodar os elétrons adicionais, provenientes da intercalação de doadores ou o nível de Fermi abaixa para acomodar os buracos, na intercalação de aceitadores. A suposição básica desse modelo é a observação de que a camada intercalante é efetivamente blindada por uma única camada de grafite limítrofe. Então para as camadas de grafite interiores em compostos intercalados com estágio ≥ 4 , a estrutura eletrônica é basicamente a do grafite e pode ser descrita pelo modelo de bandas de SWMcC, com pequenas modificações em alguns parâmetros. Em alguns casos, o modelo de SWMcC tem sido aplicado de forma aproximada, também para as camadas de grafite adjacentes a do intercalante. Essas hipóteses estão baseadas em resultados experimentais e tem sido úteis na interpretação de grande número de experimentos.

Ainda dentro do modelo diluído para a estrutura de bandas dos GICs nós podemos ver na figura 5 a evolução da superfície de Fermi em função do deslocamento do nível de Fermi de acordo com a ação do intercalante como doadores ou aceitadores de elétrons.

- Estrutura de bandas dos GICs -

O modelo eletrônico de bandas para grafite intercalado, tem sido calculado a partir de primeiros princípios, mais especialmente para compostos de estágio 1. Essa restrição ao estágio 1 é decorrente da complexidade do problema em compostos de estágios mais altos. Essa complexidade é exemplificada quando analisamos o composto mais simples que é o C_6Li estágio 1. Nesse caso temos seis átomos de carbono para um átomo de lítio por célula unitária. Quando partirmos para o estágio 2 de grafite - Li a célula unitária passará a ter 36 átomos de carbono e três átomos de Li, obedecendo-se o empacotamento $CA\alpha AB\alpha BC\alpha CA$ ao longo do eixo-c. Dessa forma o cálculo da estrutura de bandas em compostos aceitadores cujo intercalante normalmente é constituído por moléculas grandes, contendo de 4 a 6 átomos, o cálculo fica muito difícil de ser feito. Por essa razão, o modelo diluído, ainda tem sido o instrumento principal para interpretações qualitativas dos resultados obtidos nos GICs.

FIGURA 5 - Evolução da superfície de Fermi em GICs diluídos assumindo que a estrutura de bandas permanece inalterada e que apenas o nível de Fermi aumenta ou diminui, de acordo com a intercalação de doadores ou aceptadores de elétrons. a) grafite puro; b) composto doador muito diluído $\Delta E_F \sim 0.01$ eV; c) composto doador com $\Delta E_F \gtrsim 0.02$ eV; d) aceptador com $|\Delta E_F| < 0.01$ eV; e) aceptador com $|\Delta E_F| \gtrsim 0.02$ eV. (Fischer 1979).



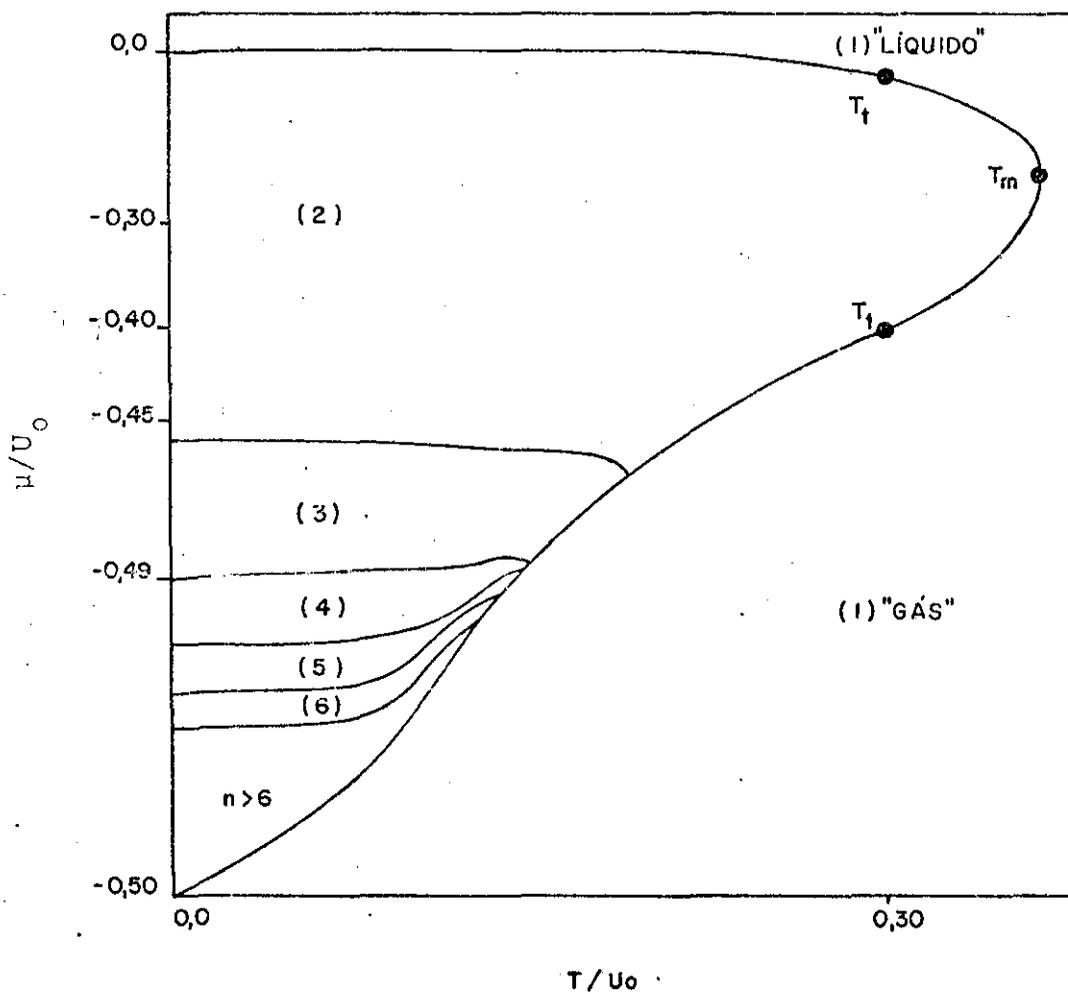
3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1 INTRODUÇÃO

A propriedade mais interessante do composto de Grafite Intercalado (GIC) é a formação de uma super estrutura chamada estágio, ou seja, o ordenamento de uma camada de intercalante seguida de n camadas de grafite (estágio n) superpostas sequencialmente uma as outras ao longo do eixo perpendicular aos planos de grafite (eixo-c). A composição das camadas de intercalante independem do estágio do GIC e portanto a composição da amostra na sua totalidade varia de valores discretos que dependem do estágio. Sob esse ponto de vista um GIC estágio n é um composto estequiométrico formado por átomos de carbono e por átomos ou moléculas do intercalante. Portanto a formação do estágio depende do potencial químico (μ) e da temperatura (T_I) como nos outros compostos estequiométricos usuais. Safran (1980) usando a teoria de campo médio, calculou o diagrama de fase da formação da estrutura de estágios que pode ser visto na figura 6. Para uma temperatura T , o índice do estágio diminui, isto é, a concentração de intercalante aumenta se μ aumenta. A fase de "estágio 1 gás" representa uma estrutura de estágios não definida, onde o intercalante entra em todos os espaços entre as camadas de grafite, numa concentração diluída.

Pelo diagrama proposto, a intercalação iniciaria pela fase "gasosa" e evoluiria para os estágios definidos

FIGURA 6 - Diagrama de fase do potencial químico μ em função da temperatura T normalizados por U_0 que é a média das energias de interação no plano. Os números inteiros entre parênteses são fases de estágios puros. T_m e T_t são as temperaturas máximas e tricrítica, respectivamente. (Safran 1980).



passando por regiões intermediárias. Observações in-situ do processo de intercalação, feitas por Shieh (1979) em HNO_3 -GIC (aceitador) e por Nishitani (1983) em K-GIC (doador), permitiram algumas conclusões importantes.

No estudo feito em K-GIC, somente estágios puros foram observados acompanhando-se a transição de um estágio n para $n-1$ (ou $n+1$). As duas fases correspondentes aos estágios adjacentes n e $n-1$ (ou $n+1$) coexistem durante a transição e nenhuma fase intermediária foi observada (Figura 7). As intensidades dos picos de difração do estágio n aumentam a custa da diminuição dos picos do estágio $n-1$. A transição é completada num curto período de tempo, sendo que esse período depende da temperatura do grafite (T_G), do metal intercalante (T_I) e das dimensões da amostra. Dessa forma a região limítrofe entre dois estágios, onde a estrutura de estágios pode estar perturbada é muito pequena comparativamente a região de estágios bem definidos e a difusão dos metais alcalinos no espaço entre camadas de grafite é bastante rápida. Portanto podemos interpretar esses resultados utilizando-se o modelo de domínios proposto por Dauman e Herold. Esse modelo de domínios pode ser visto na figura 8.

Tanto para doadores como para aceitadores, existe uma pressão mínima (P_m) para o início do processo de intercalação. No processo de intercalação do grafite virgem, a reação não se inicia até que a pressão de vapor do intercalante chegue a pressão mínima, que no caso do K-GIC, por exemplo, corresponde a pressão de equilíbrio para estágios 7-8. Uma vez iniciada a reação, o composto executa sucessivas transições a partir de estágios bem altos até atingir o estágio cuja pressão

FIGURA 7 - Dependência temporal do espectro de difração (001) da transição do estágio 3 para estágio 2. (Nishitani 1983).

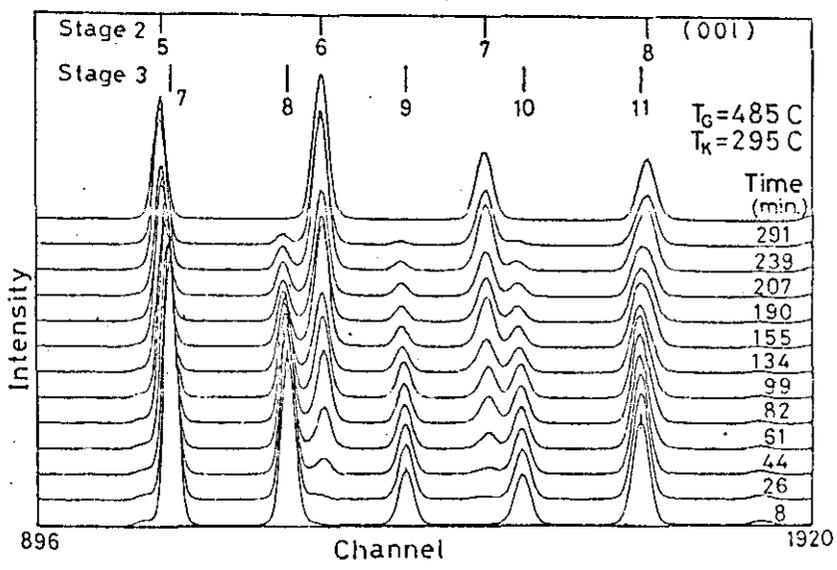
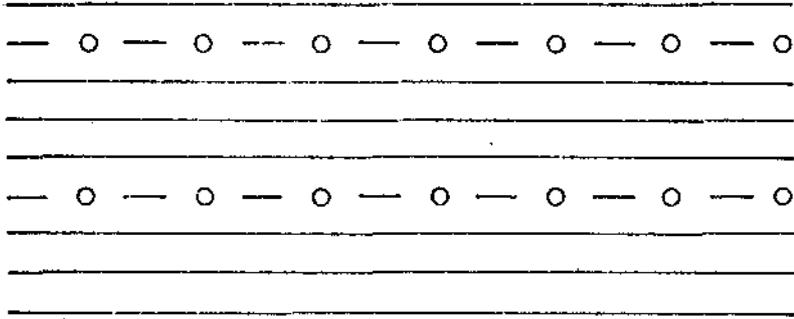


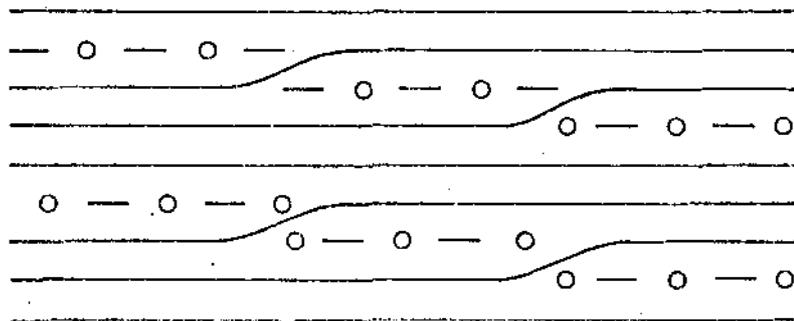
FIGURA 8 - (a) modelo de domínio único para estágio 3 com a terceira camada totalmente preenchida pelo intercalante, (b) modelo de domínios de Daumas-Herold para estágio 3 e (c) troca de domínios que deve ocorrer na transição do estágio 4 a estágio 3.

(a)



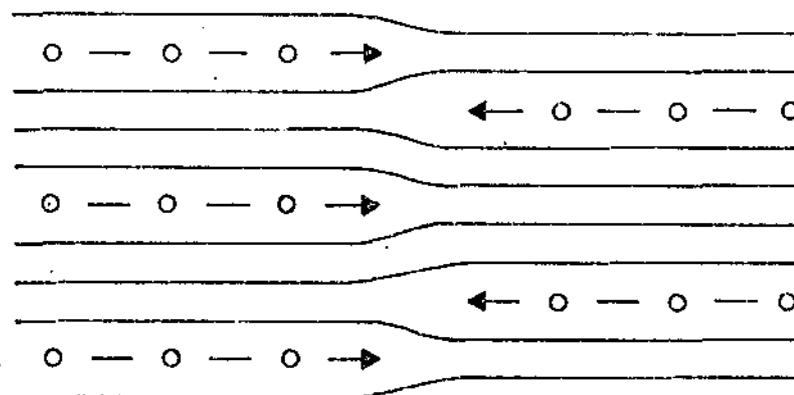
estágio 3

(b)



estágio 3

(c)



estágio 3

estágio 4

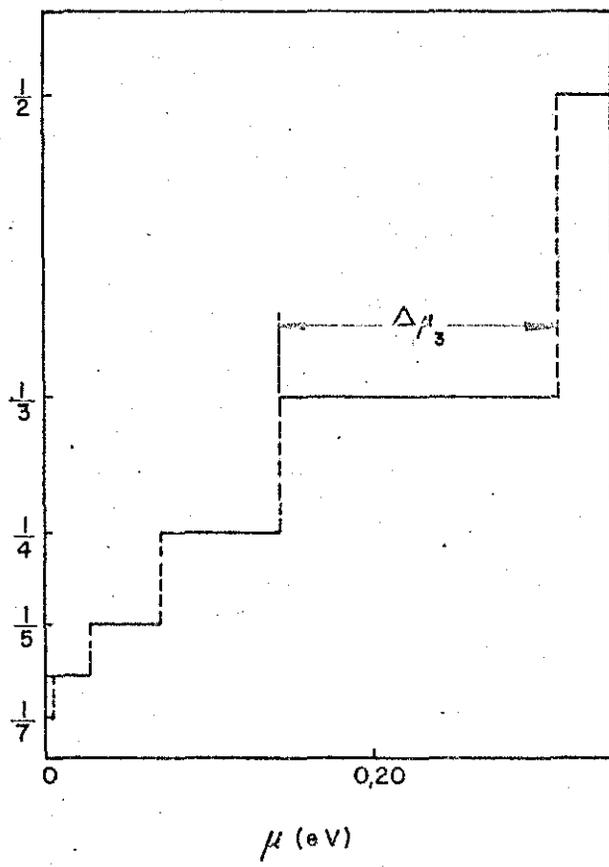
de equilíbrio seja igual a pressão de vapor dentro da ampola. A presença dessa pressão limite demonstra que não podemos desprezar a energia de separação entre as camadas do grafite puro no processo de intercalação.

Outro cálculo realizado por Safran (1981), estabelecem a dependência do índice do estágio com o potencial químico, definindo as regiões onde o composto é estável, como mostra a figura 9. Nesse trabalho o autor realiza um cálculo de banda auto-consistente, usando o método da combinação linear dos orbitais atômicos (LCAO), aplicado num modelo de n camadas de grafite, limitadas por duas camadas de intercalante parcialmente ionizadas. Nesse esquema podemos observar que a região de estabilidade de cada estágio diminui a medida que o índice do estágio aumenta. Nishitani (1983), pode observar experimentalmente esse comportamento na preparação do K-GIC estágios de 1 a 7, obtendo boa concordância entre $\Delta\mu$ experimental e $\Delta\mu$ calculado usando-se o fator de transferência de carga $f=1/2$. Como a média da transferência de carga é bastante incerta, normalmente se utiliza $f \sim 1$ para os doadores e $f \sim 2$ para aceitadores.

Na prática os estágios são conseguidos regulando-se a pressão de vapor do intercalante para controlar seu potencial químico. Entretanto, é difícil conseguir estágios puros, particularmente estágios altos, em virtude da pequena diferença de concentração entre dois estágios adjacentes n e $n \pm 1$. Por exemplo, estágios 5 e 6 de K-GIC correspondem a fórmulas $CK_{0.0167}$ e $CK_{0.0139}$, respectivamente, ou seja, uma diferença na composição

FIGURA 9 - Dependência do estágio com o potencial químico obtido através de cálculo de bandas auto-consistente (Safran 1981). A quantidade física importante é

$$\Delta\mu_n = \mu_{n,n-1} - \mu_{n,n+1}.$$



de apenas 0.28%, o que torna muito difícil o controle da formação do estágio desejado.

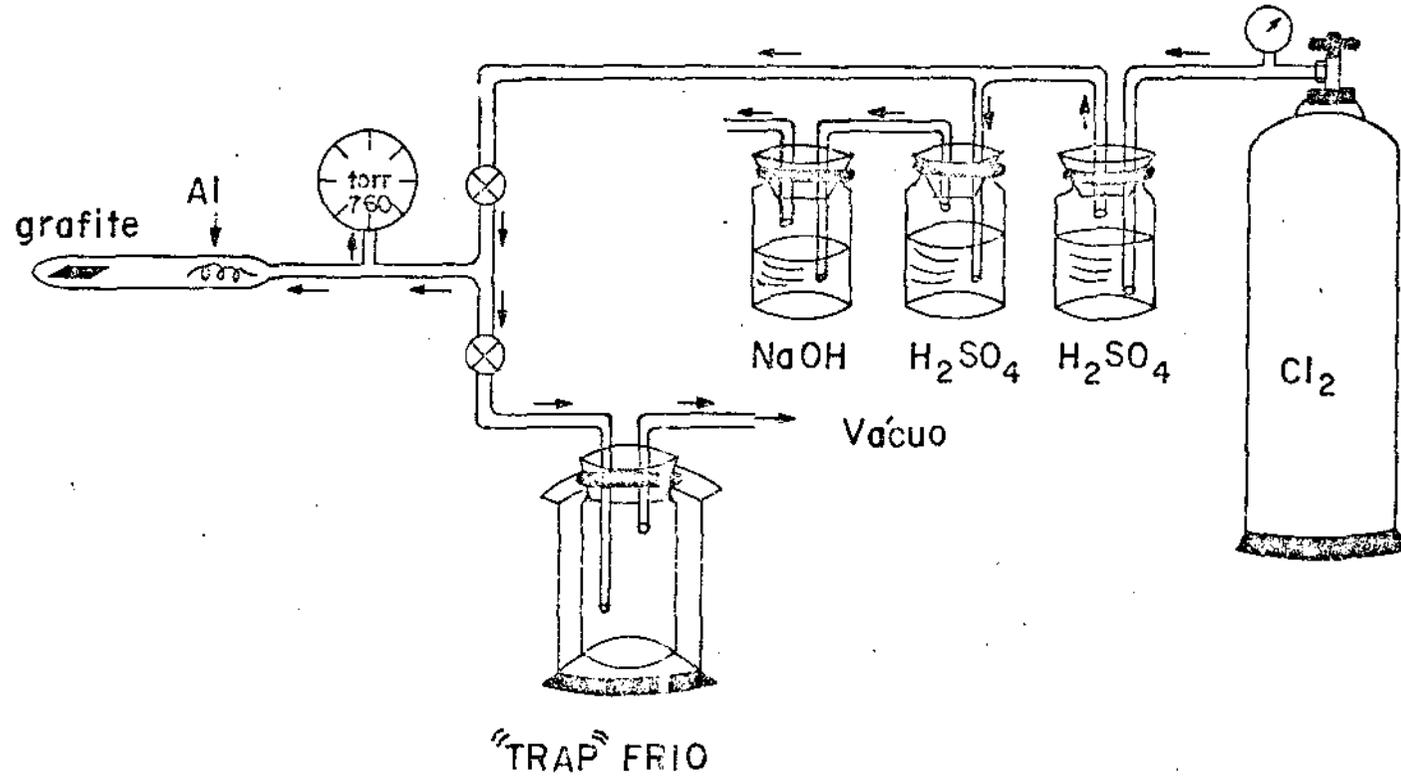
Embora Safran tenha utilizado a blindagem eletrostática como mecanismo responsável pela interação de ordem de longa distância na estabilidade dos estágios, alguns autores (Dresselhaus 1981) argumentam, baseados em resultados experimentais de que a deformação causada no grafite pela intercalação e transferência de carga é a responsável pela interação de longo alcance que produz o fenômeno de estágio sugerindo que esse é o motivo pelo qual amostras finas intercalam mais prontamente do que amostras grossas, por causa da baixa impedância elástica das amostras finas.

3.2 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

Existem diversas técnicas para intercalação de átomos ou moléculas, sendo que a escolha varia de acordo com o material intercalante. Para maior compreensão do tema faremos rápida menção a algumas delas, principiando pela técnica chamada de "duas zonas de vapor", que veio a ser utilizada na preparação dos AlCl_3 -GICs. Ela consiste em manter o grafite encapsulado na presença do vapor do material a ser intercalado, sendo que a extremidade da cápsula que contém o grafite é mantida a uma temperatura T_G maior do que a temperatura do intercalante T_I . T_I é controlada para a obtenção dos diferentes estágios. Um segundo método utilizado é o "transporte isotérmico de vapor", usado por exemplo, na preparação do AsF_5 -GIC. A intercalação se processa a temperatura ambiente usando-se uma sobre-pressão de 3 atm de AsF_5 . O parâmetro que controla a obtenção do estágio, é o tempo de duração do processo. Outros métodos seriam a preparação dos GICs pela imersão do grafite degasado no intercalante líquido, a co-intercalação ou intercalação sequencial para obtenção de GICs ternários, etc.

Na figura 10 podemos ver um esquema da montagem utilizada no processo de intercalação. O primeiro frasco contém H_2SO_4 e serve como purificador do gás de cloro livrando-o de possível humidade. O segundo também contém H_2SO_4 e funciona como regulador da pressão do gás para que não ultrapasse a pressão atmosférica, enquanto que o terceiro recipiente contém NaOH e evita que o cloro, altamente tóxico, seja lançado a atmosfera. O

FIGURA 10 - Esquema da preparação de compostos de grafite intercalado com AlCl_3 (ver descrição no texto).



SISTEMA DE PREPARAÇÃO DE GRAFITE INTERCALADO

objetivo dessa montagem é preparar o intercalante na própria ampôla em que se processará a intercalação, porque o AlCl_3 é altamente higroscópico, dificultando a sua manipulação. O procedimento utilizado consiste em fazer vácuo de limpeza em todo o sistema, permitindo então que o cloro gasoso penetre na ampôla onde se encontram o grafite e o fio de alumínio. Mediante um pequeno aquecimento o alumínio reage com o gás formando o AlCl_3 que se condensa nas extremidades frias da ampôla. Em seguida selamos a ampôla contendo o grafite, o AlCl_3 e aproximadamente 400 torr de gás de cloro, sem o qual a intercalação não se processará.

A intercalação propriamente dita acontece, quando colocamos a ampôla num forno, cujo gradiente de temperatura mantém a extremidade em que está o grafite a 286°C enquanto a outra com AlCl_3 permanece a 235°C . A essas temperaturas todo AlCl_3 já está vaporizado formando uma atmosfera de $\text{Cl}_2 + \text{AlCl}_3$ -vapor que provocará a intercalação num período de 24 horas. Para obtenção dos diversos estágios é necessário variar a quantidade de material intercalante como descrito por Gualberto (1980). Completada a intercalação a extremidade da ampôla, oposta a do grafite, é resfriada lentamente para que o vapor de AlCl_3 não se condense sobre a amostra nem haja uma variação brusca da pressão a qual pode induzir a exfoliação da amostra ou mesmo a obtenção de estágios mistos.

Prontas as amostras, vem a fase de caracterização para sabermos qual o estágio conseguido e se ele é puro ou misto. Por estágio puro entende-se amostras que são totalmente

homogêneas, porque ocorre não raras vezes de parte do grafite ter formado estágio n e outra região ser estágio $n+1$ ou $n-1$. Para caracterização foi utilizado o método de difração de raio-x com fonte de radiação com alvo de molibdênio ($\lambda=0.7107 \text{ \AA}$), por ser mais energética e conseguir penetrar a parede de quartzo da ampôla que mede 0,5 mm.

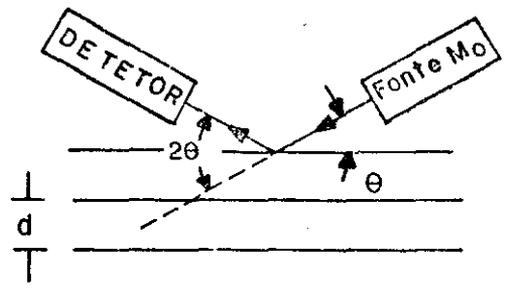
Na figura 11 nós podemos ver dois espectros de difração (001) para o grafite puro (HOPG) e o GIC- AlCl_3 estágio 3, escolhidos entre outros, para melhor ilustrar a caracterização das amostras. Na ordenada nós temos a intensidade do pico de difração em escala arbitrária, sendo diferente para cada uma das amostras. Na abcissa está graficado o ângulo de difração 2θ , em graus, conforme o esquema no tampo da figura 11. Como pode ser visto, com a intercalação os picos de difração se aproximam entre si demonstrando a formação da super-estrutura, com parâmetro de rede maior do que no grafite puro. Quanto maior o estágio, mais juntos aparecerão os picos no espectro de difração.

Os estágios mistos são identificados por terem linhas bastante largas comparadas com os estágios puros que são distinguidos entre si pelo espaçamento entre os picos de difração (001), determinados pelos ângulos de difração θ_1 , do feixe incidente sobre os planos do GIC. Pela lei de Bragg

$$n\lambda = 2I_c \text{ sen}\theta_1 \quad (3.2.1)$$

onde I_c é o novo parâmetro de rede correspondente a superestrutura formada ao longo do eixo-c (figura 12). Como a distância entre as camadas de grafite internas fica inalterada

FIGURA 11 - Espectro de difração (001) de raio-X com fonte de radiação com alvo de molibdênio ($\lambda = 0.7107 \text{ \AA}$). Na parte superior direita da figura podemos ver o ângulo de difração 2θ , medido com respeito aos planos da amostra. Na metade superior estão graficados os picos de difração do grafite puro (HOPG) e na metade inferior os do composto de grafite intercalado com AlCl_3 , estágio 3. Os números acima dos picos são os índices l de cada pico e a escala de intensidade é arbitrária e diferente para cada espectro.



002

GRAFITE (HOPG)

$C_0 = 3.38 \pm 0.05 \text{ \AA}$

004

005

GIC - AlCl_3

Estágio 3

$I_c = 16.24 \pm 0.10 \text{ \AA}$

004

0010

003

009

001

5

10

15

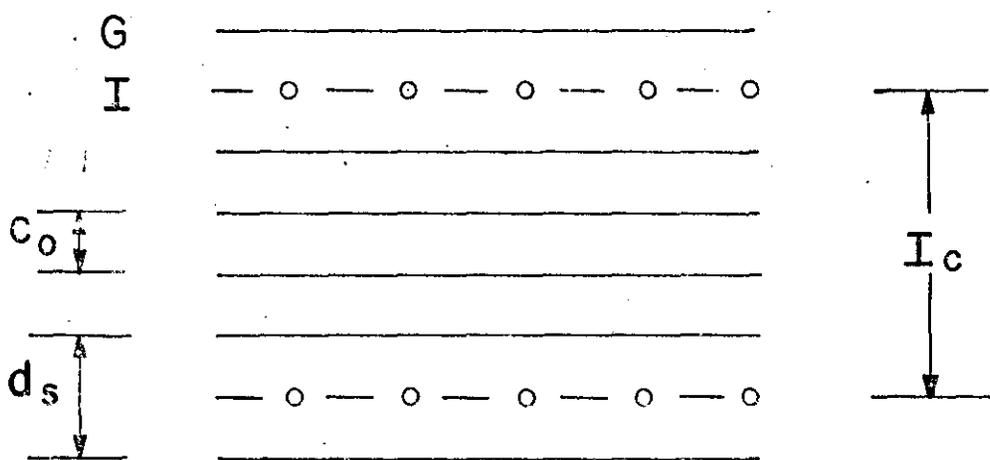
20

25

ÂNGULO DE DIFRAÇÃO 2θ (GRAUS)

FIGURA 12 - Modelo do estágio 4 do composto de grafite intercalado, indicando os parâmetros utilizados na caracterização por difração de raio-X. As linhas cheia e tracejada representam as camadas de grafite e intercalante, respectivamente. l_c é o parâmetro de rede da superestrutura, c_0 a distância entre camadas de grafite e d_s é a espessura do sandwich grafite-intercalante.

GIC - estágio 4



com a intercalação, o índice do estágio fica determinado pela equação

$$I_c = (n-1) c_0 + d_s \quad (3.2.2)$$

onde c_0 é a distância entre camadas de grafite adjacentes que permanece igual ao espaçamento no grafite puro ($c_0 = 3.35 \text{ \AA}$) e d_s é a distância entre duas camadas de grafite separadas por uma de intercalante (figura 12) que pode ser escrita como

$$d_s = c_0 + d_i \quad (3.2.3)$$

onde d_s é a dilatação do espaçamento entre camadas de grafite, provocada pela presença do intercalante. Hennig (1959) e Rudorff (1959) observaram que para um dado intercalante d_s e c_0 são essencialmente independentes do estágio.

Das equações 3.2.1 e 3.2.3 podemos concluir que o aumento do comprimento (Δt) ao longo do eixo c relativo ao comprimento antes da intercalação (t_0) é dado por

$$\frac{\Delta t}{t_0} = \frac{d_i}{nc_0} \quad (3.2.4)$$

Dessa forma ficam caracterizados os novos parâmetros e também o índice do estágio que identifica a super-estrutura.

A partir dos espéctros obtidos nos AlCl_3 -GICs, estágios 1, 2, 3, 4 e 7 nós calculamos esses parâmetros que estão

TABELA I - PARÂMETROS DA DIFRAÇÃO (001) DO AlCl_3 -GIC

ESTÁGIO n

n =	I_c medido	I_c publicado	d_s medido	d_s publicado	d_i medido
1	9.57	9.49 (a)	9.57	9.54 (b)	6.22
2	12.83	12.91 (a)	9.48	9.48 (b)	6.13
3	16.24	-	9.54	-	6.19
4	19.54	19.67 (a)	9.49	-	6.14
7	29.73	-	9.63	-	6.28
8	-	32.88 (a)	-	-	-

(os valores da tabela estão dados em Å, com erro médio de ± 0.15 Å)

d_i publicado = 6.13 Å

\bar{d}_i medido = 6.19 Å

\bar{d}_s medido = 9.54 Å

(a) Gualberto 1980.

(b) Dresselhaus 1981.

apresentados na tabela I.

Na primeira coluna estão os índices dos estágios medidos. Na segunda coluna estão os valores de I_C obtidos a partir da equação 3.2.1, fazendo-se a diferença entre todos os pares possíveis dos ângulos de Bragg θ_1 . Esse procedimento evita um eventual erro na origem de medida do ângulo θ_1 . Na terceira coluna apresentamos os valores de I_C obtidos na literatura, para que possamos fazer uma comparação, de onde se deduz que dentro do desvio experimental médio de $\pm 0.15 \text{ \AA}$ os valores estão bastante próximos. Na quarta e quinta colunas estão, respectivamente, os valores da espessura do "sandwich" feito pela camada de intercalante e as duas camadas de grafite (figura 12) obtidos experimentalmente e os encontrados na literatura. Como podemos notar o valor de d_s praticamente independe do estágio. Da mesma forma na sexta coluna o valor de d_i , que é a espessura da camada intercalante (equação 3.2.3), independe do estágio e o valor médio obtido experimentalmente está em concordância com o valor publicado (parte inferior da tabela I), levando-se em consideração o erro experimental.

3.3 TÉCNICAS DE MEDIÇÃO

O experimento de CCSR foi realizado num espectrômetro de reflexão de banda-X marca Varian, modelo E-15, com campo magnético, de até 18K Gauss, controlado por ponta de efeito hall, onde a frequência de microonda gerada pelo klystron é mantida fixa e o campo magnético é variado para se obter a condição de ressonância. A unidade controladora do campo magnético é calibrada em torno de 3.200 Gauss usando-se amostra padrão para EPR, fornecida pelo fabricante. Essa calibração permite precisão de um Gauss em trinta mil na escolha do campo magnético.

A frequência de microonda está situada em torno de 9.1 GHz, e foi medida usando-se um contador de frequência marca Hewlett Packard, com possibilidade de medida de até 15 GHz e precisão de 0.1 MHz.

Foi usada uma cavidade retangular convencional trabalhando no modo TE_{102} com modulação de campo magnético na frequência de 100 KHz e amplitude de modulação da ordem de 1 Gauss pico a pico, para uso a temperatura ambiente. Para variação da temperatura foi adaptado um sistema de fluxo de gás de nitrogênio, pré-resfriado através de serpentina mergulhada em nitrogênio líquido, permitindo a variação da temperatura entre 100 e 300K através do aquecimento do gás frio por dissipação de calor na resistência elétrica, controlada por um sensor de platina ligado em ponte de Wheatstone com o controlador.

A medida de temperatura é feita por termopar de ouro-chromel, com 0.7% de impureza de ferro no fio de ouro. Esse

termopar é colocado em contato com o tubo de amostra, dentro do tubo de quartzo do sistema de fluxo, imerso no fluxo de gás de nitrogênio, o mais próximo possível da amostra, porém sem que o termopar penetre na cavidade. Isso dá uma distância entre o termopar e a amostra de aproximadamente 1.5 cm, de forma que o gradiente de temperatura é mínimo.

A leitura da temperatura a partir do termopar é feita por um medidor da Air Products com referência eletrônica, evitando-se a referência de gelo e convertendo automaticamente em Kelvin, a tensão produzida pela junção do termopar. Embora a leitura da temperatura seja feita com um dígito depois da vírgula, nós estimamos um erro de 2K em 100K, somando-se os diversos fatores.

A amostra é colocada na cavidade de forma que o campo magnético da microonda (H_1) fique perpendicular ao eixo-c, conseguindo com essa orientação que a onda eletromagnética se propague na direção do eixo-c, sendo o comprimento de penetração governado pela resistividade do plano a.

Nessa geometria o campo magnético estático (H_0), estará orientado de forma a varrer o ângulo compreendido entre o eixo-c ($H_{||}$) e o plano a (H_{\perp}) da lâmina de grafite. Embora o experimento tenha sido realizado em função do ângulo entre o eixo-c e o plano-a, nós iremos analisar somente a dependência da ressonância com a temperatura para o campo magnético externo (\vec{H}_0) perpendicular ao eixo-c, porque nessa orientação o efeito de magneto-resistência que pode dar uma contribuição adicional na dependência com a temperatura da resistividade planar e do tempo

de difusão, deve ser desprezível. Essa foi a orientação adotada em todas as medidas.

Convém ainda mencionar que o experimento foi restrito a região de temperatura de 100 a 300K, porque acima de 350K começa a se iniciar o processo de exfoliação da amostra e abaixo de 100K a intensidade da ressonância fica relativamente pequena.

4 - RESULTADOS

Figuras 13 e 14 mostram curvas características da ressonância observada a 100K e a temperatura ambiente. Tanto o GIC quanto o HOPG apresentam uma única linha de ressonância com forma tipicamente "metálica", de acordo com a descrição feita por Dyson (1955) e com uma razão A/B maior que o limite não difusivo de 2.55 para amostras mais grossas que o comprimento de penetração da microonda (δ) conforme a análise indicada por Feher (1955).

Figuras 15, 16, 17 e 18 mostram os resultados experimentais obtidos no estudo da dependência com a temperatura da largura de linha, do quadrado da intensidade normalizada, da razão A/B e do tempo de difusão normalizado para amostras de estágios 2, 3, 4 e HOPG. Nas figuras 19 e 20 esses parâmetros revelam uma transição de fase a 210 e 168K para os estágios 1 e 7 respectivamente, bem como uma histerese que depende da velocidade com que o processo aquecimento-resfriamento se realiza. Para exemplificar esse processo faremos uma descrição detalhada da figura 20I que representa a dependência com a temperatura da largura da linha do GIC-7. Nessa figura a região acima de 180K é completamente reversível durante o processo de resfriamento e aquecimento da amostra. Abaixo de 170K pequenas diferenças na largura da linha a baixas temperaturas são obtidas dependendo da velocidade com que a temperatura é variada. As curvas a e b são resultados de medidas a razão de 5 minutos por ponto (resfriamento rápido ~ 3 K/min) e 30 minutos por ponto

FIGURA 13 - Espectro de CCSR do AlCl_3 - GIC estágio 1, a) espectro a temperatura ambiente, b) espectro a baixa temperatura para resfriamento rápido e c) espectro a baixa temperatura depois do tratamento térmico abaixo da temperatura de transição.

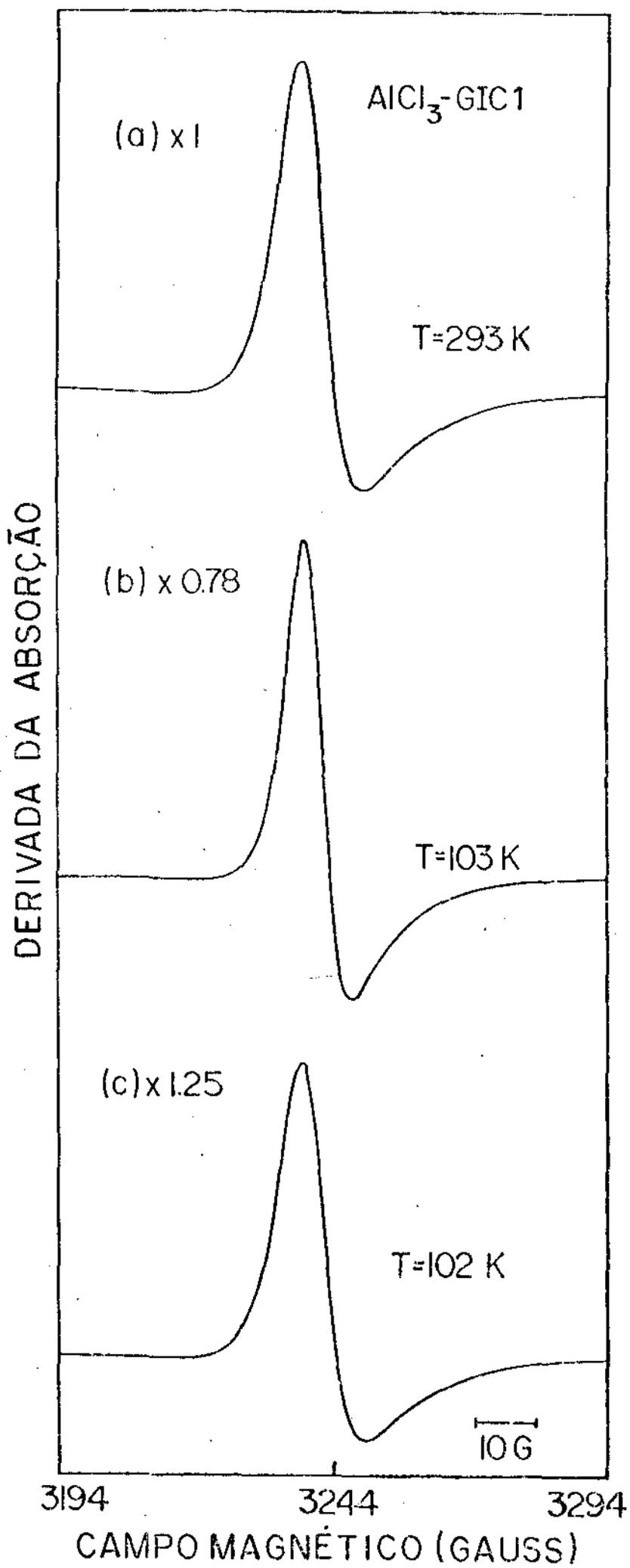


FIGURA 14 - Espectro de CCSR do AlCl_3 -GIC estágio 2, a) espectro à temperatura ambiente e b) espectro à baixa temperatura.

DERIVADA DA ABSORÇÃO

AlCl_3 -GIC2

(a) x 1.0

T=297 K

(b) x 3.2

T=92 K

10 G

3182

3232

3282

CAMPO MAGNÉTICO (GAUSS)

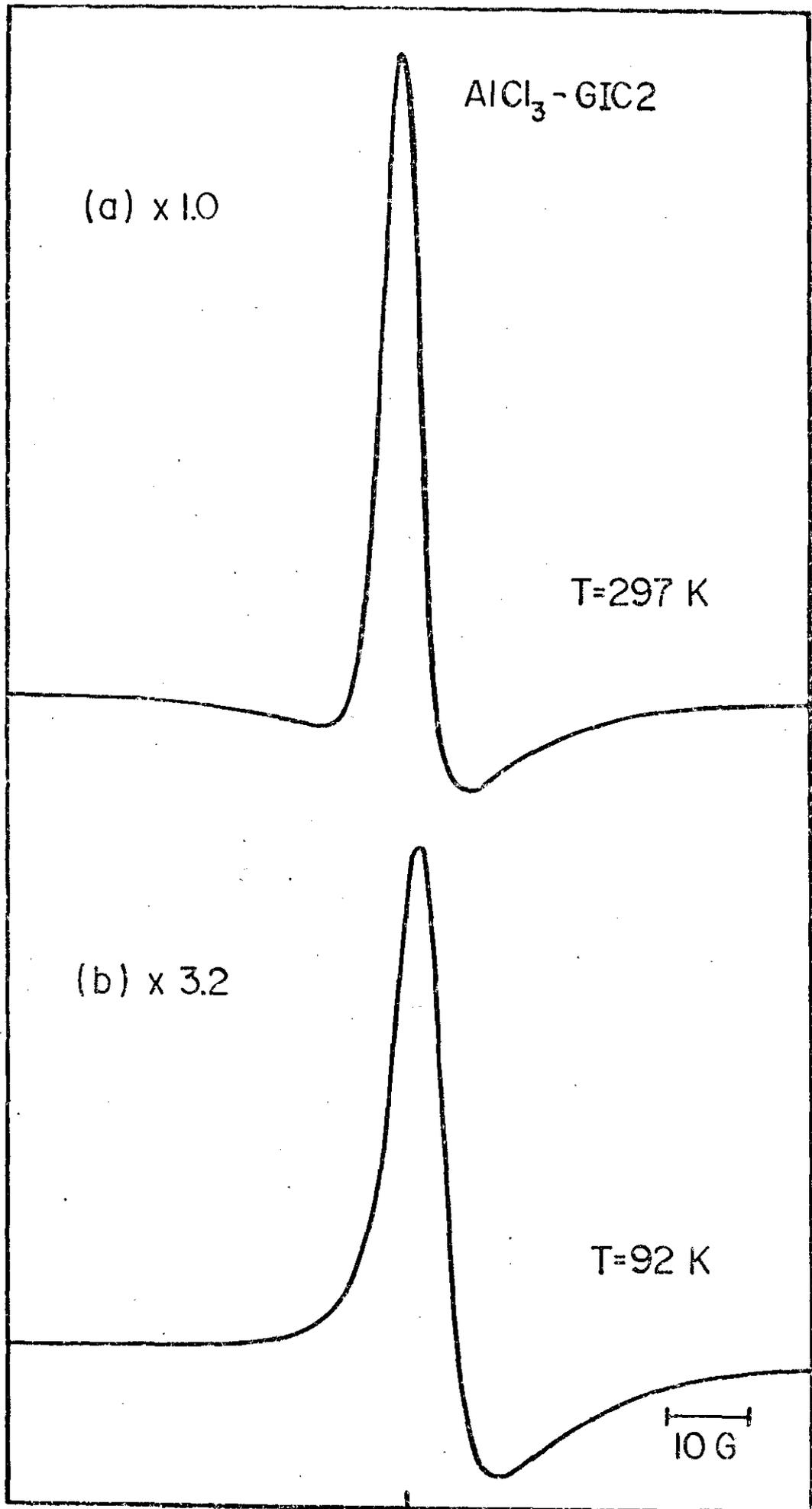


FIGURA 15 - Dependência com a temperatura dos parâmetros da ressonância no AlCl_3 -GIC estágio 2, I) largura da linha, II) quadrado da intensidade normalizada, III) razão A/B e IV) tempo de difusão normalizado. As linhas sólidas são guias para os olhos.

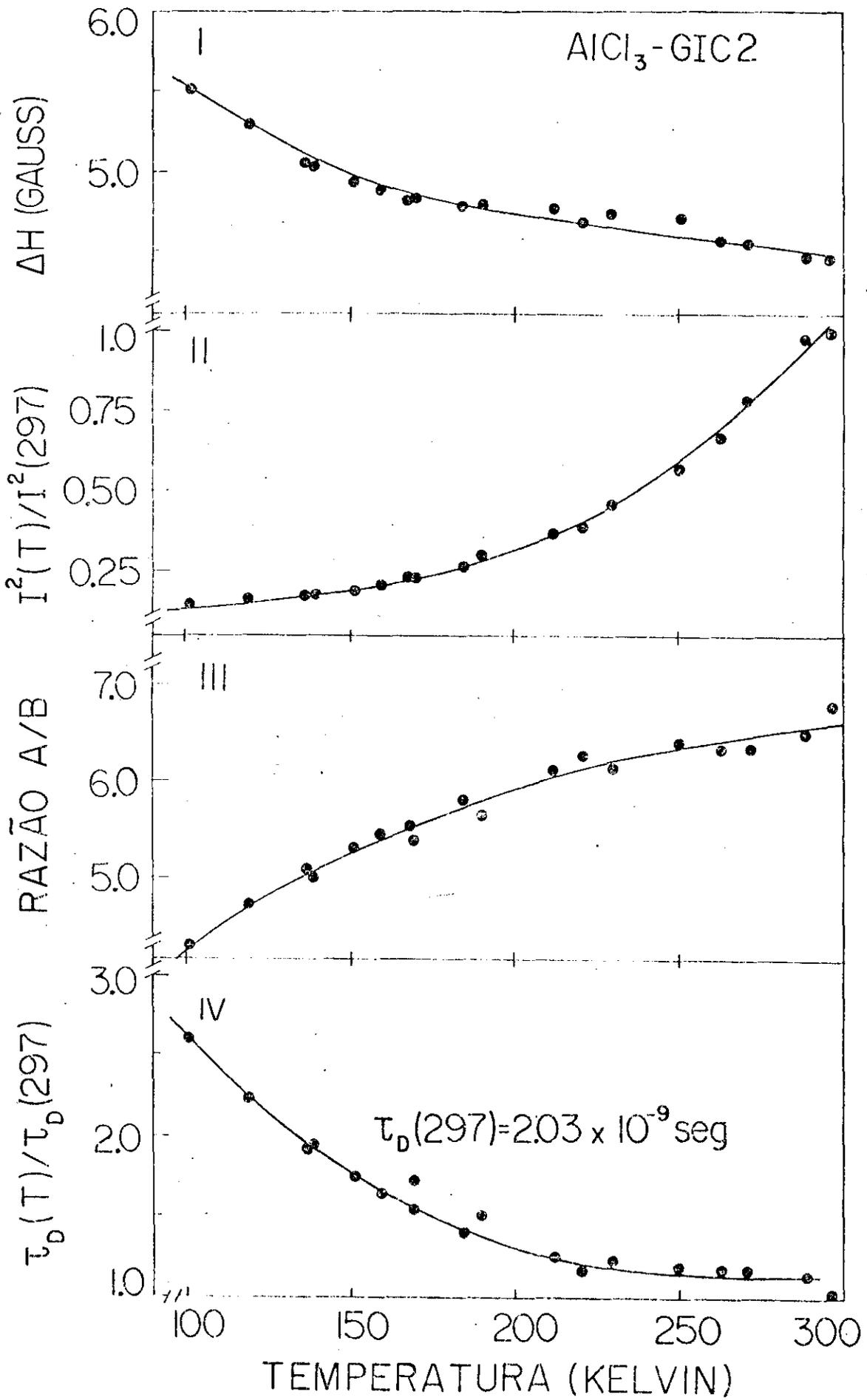


FIGURA 16 - Dependência com a temperatura dos parâmetros da ressonância no AlCl_3 - GIC estágio 3, I) largura da linha, II) quadrado da intensidade normalizada, III) razão A/B e IV) tempo de difusão normalizado. As linhas sólidas são guias para os olhos.

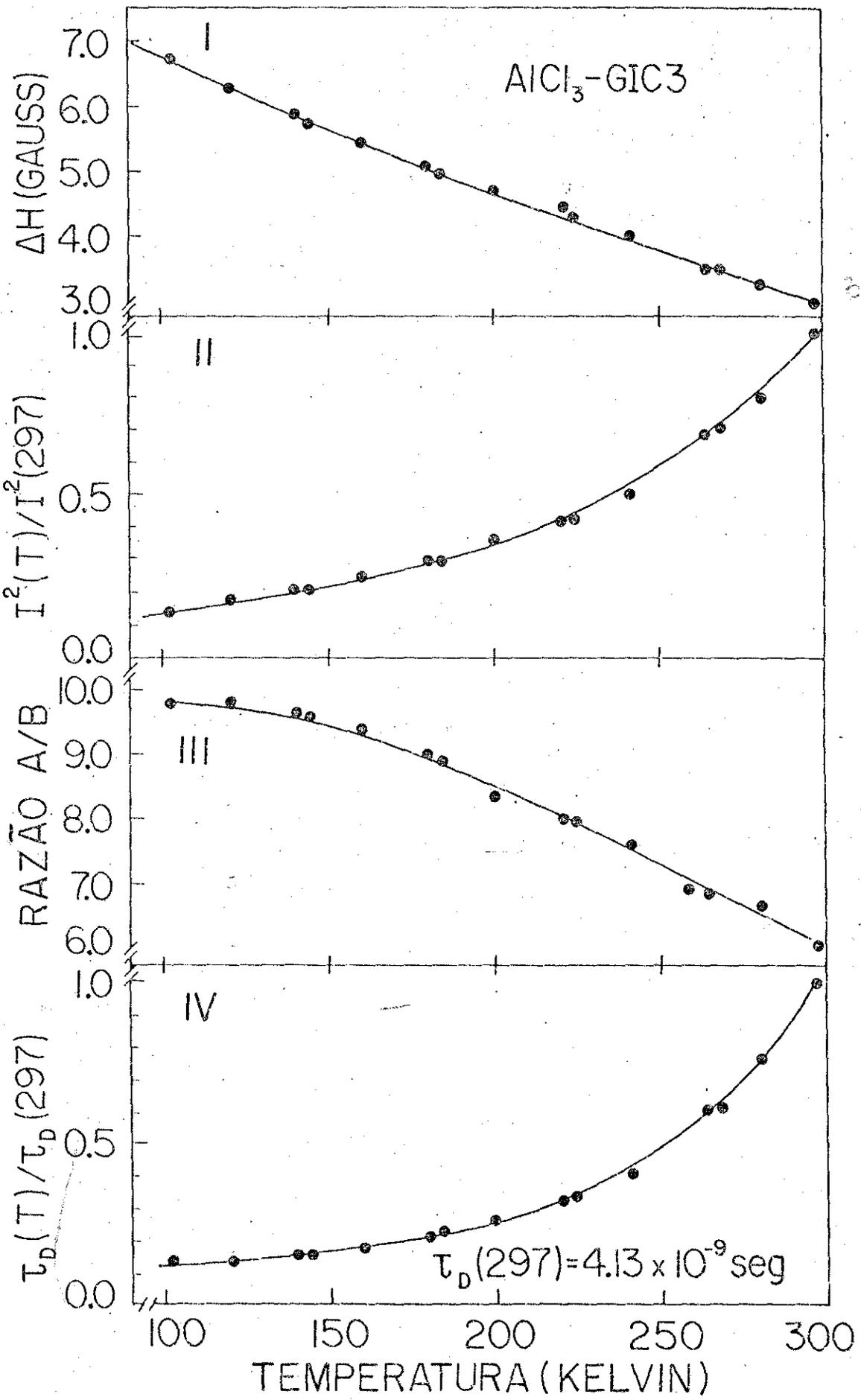


FIGURA 17 - Dependência com a temperatura dos parâmetros da ressonância no AlCl_3 - GIC estágio 4, I) largura da linha, II) quadrado da intensidade normalizada, III) razão A/B e IV) tempo de difusão normalizado. As linhas sólidas são guias para os olhos.

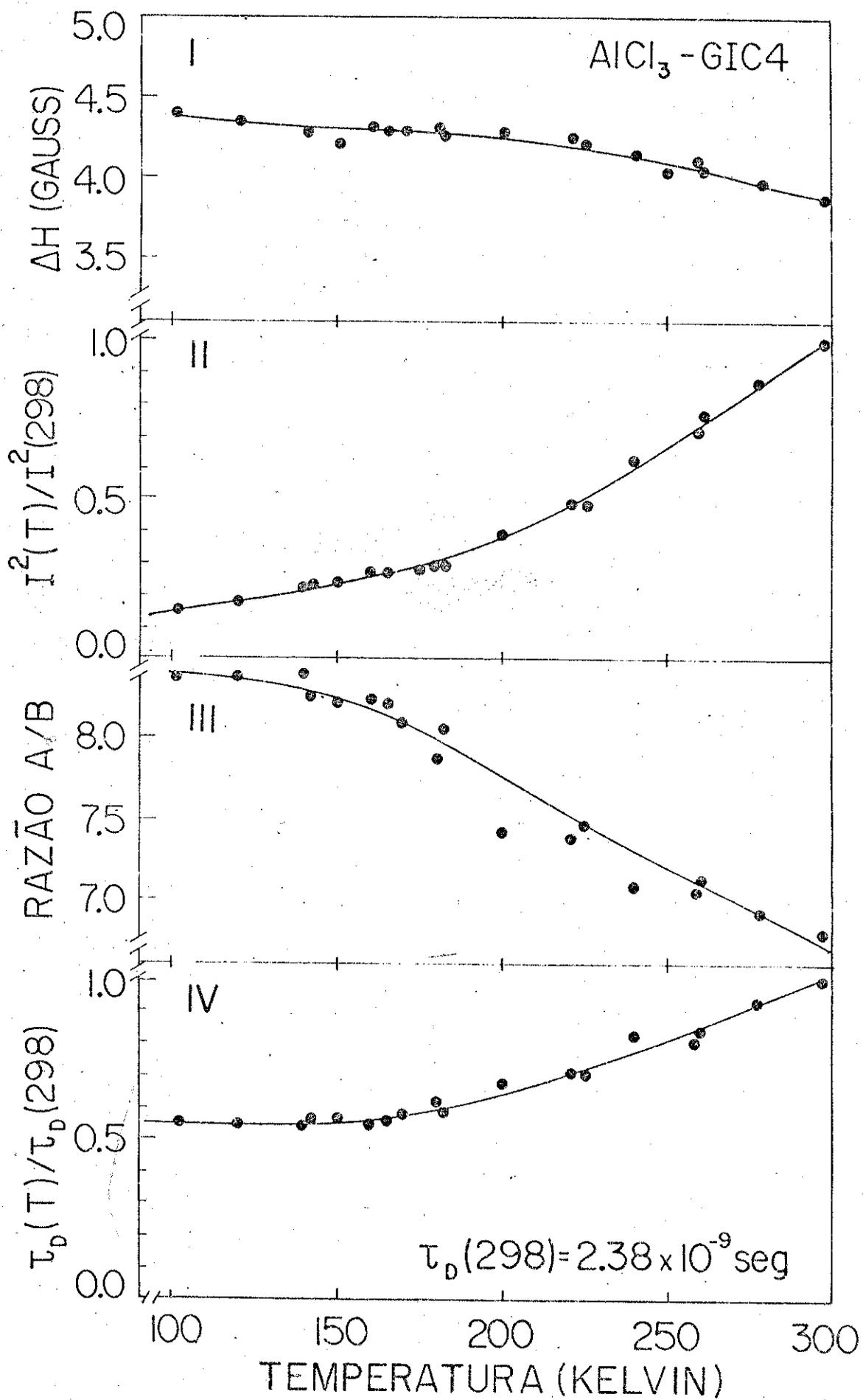


FIGURA 18 - Dependência com a temperatura dos parâmetros da ressonância no HOPG, I) largura da linha, II) quadrado da intensidade normalizada, III) razão A/B e IV) tempo de difusão normalizado. A linha tracejada em I é o melhor ajuste e produz $\Delta H \propto T^{-0.43}$. As linhas sólidas são guias para os olhos.

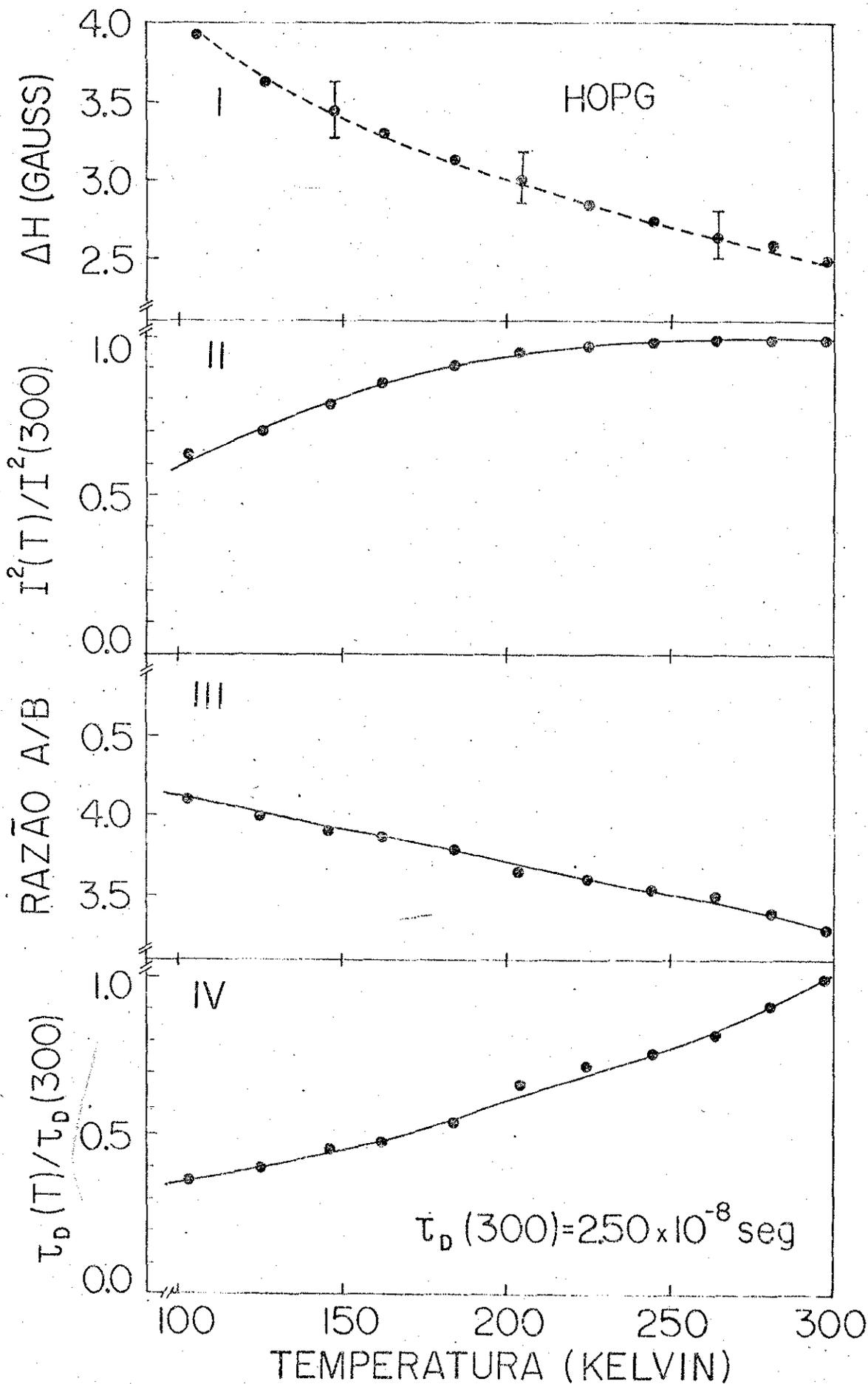


FIGURA 19 - Dependência com a temperatura dos parâmetros da ressonância no AlCl_3 - GIC estágio 1, I) largura da linha, II) quadrado da intensidade normalizada, III) razão A/B e IV) tempo de difusão normalizado. As curvas a e b correspondem ao processo de resfriamento rápido e lento respectivamente. Os resultados da curva c à baixa temperatura são obtidos depois de aquecer a amostra de baixa temperatura de qualquer das curvas a ou b e mantendo a temperatura em torno da transição ($190\text{K} < T < 210\text{K}$) por pelo menos meia hora. As linhas sólidas são guias para os olhos.

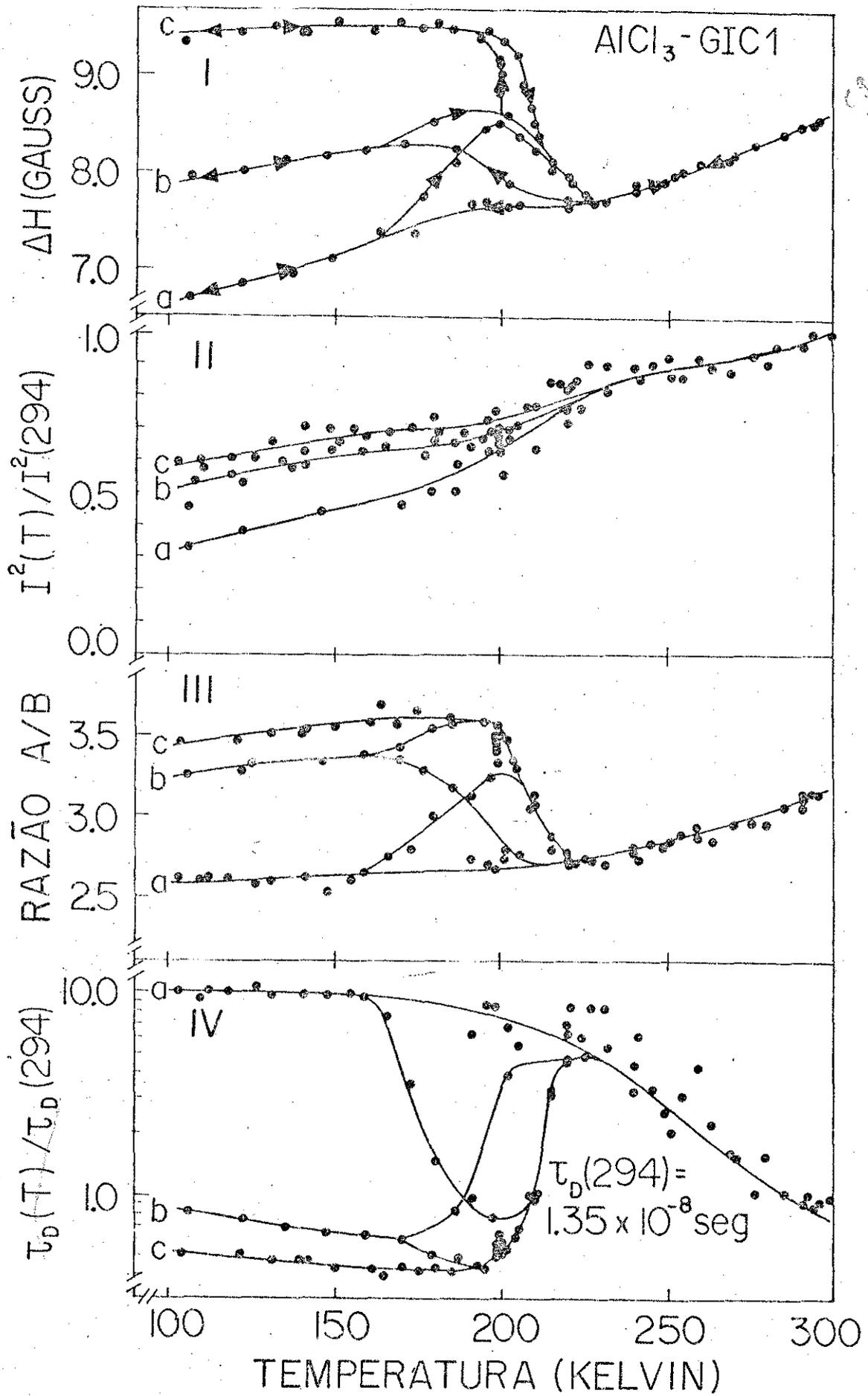
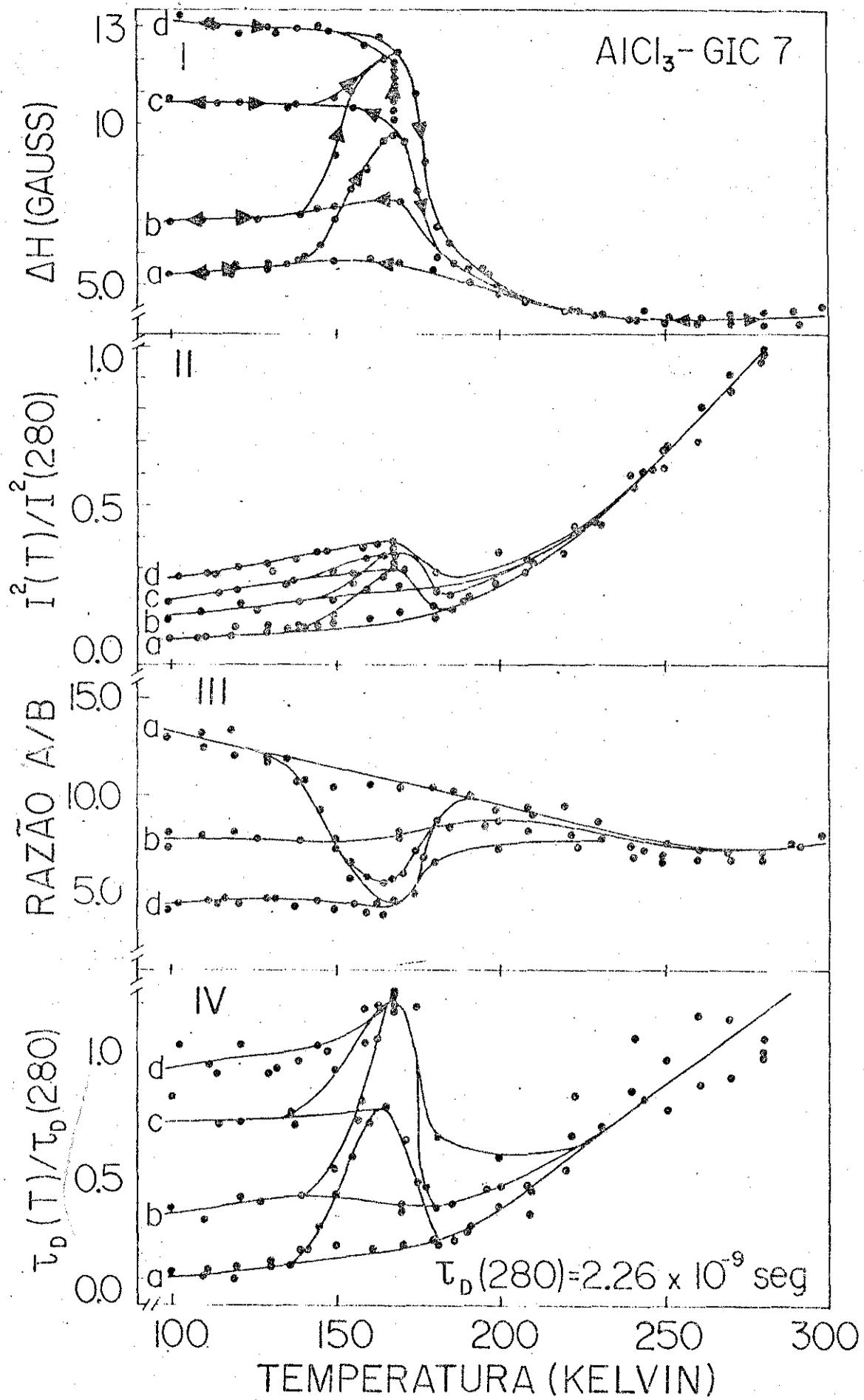


FIGURA 20 - Dependência com a temperatura dos parâmetros da ressonância no AlCl_3 - GIC estágio 7, I) largura da linha, II) quadrado da intensidade normalizada, III) razão A/B e IV) tempo de difusão normalizado. As curvas a e b correspondem ao processo de resfriamento rápido e lento respectivamente. Os resultados da curva c e d a baixa temperatura são obtidos pelo aquecimento rápido e lento a partir das curvas a ou b, até a temperatura próxima da transição ($160\text{K} < T < 168\text{K}$). As linhas sólidas são guias para os olhos.

$\text{AlCl}_3\text{-GIC 7}$



(resfriamento lento ~ 0.3 K/min) respectivamente. Fazendo um congelamento (~ 400 K/min), as larguras das linhas obtidas são 10% menores que a curva a, ao contrário do observado em estágios baixos de GICs aceitadores onde o efeito de congelamento deixa o sistema num estado de baixa condutividade planar (Wu 1981 e Flanders 1981). Por outro lado, se durante o resfriamento rápido ou congelamento, fixamos a temperatura em 168K, esta seguirá alargando até atingir a curva b num período de 30 minutos, sendo que então nenhuma mudança apreciável ocorre num período de horas.

Da mesma forma que para altas temperaturas, entre 100 e 140K também obtemos uma região reversível. Partindo da região reversível de baixa temperatura nas curvas a ou b, um aquecimento através do limite de 140K produz um rápido aumento na largura da linha, demonstrando uma irreversibilidade na região entre 140K e 175K. Dessa forma obtemos um máximo na largura da linha a 168K, sendo que utilizando-se a mesma taxa de variação de temperatura das curvas a e b obtemos o máximo maior ou menor para variações lentas ou rápidas respectivamente. Se durante o processo de aquecimento fixamos a temperatura em 168K, a largura da linha passa a aumentar e num prazo de meia hora terá igualado o valor obtido no processo lento. Em ambos os casos se aumentamos a temperatura acima de 175K observamos um rápido decréscimo na largura da linha passando a região reversível de alta temperatura descrita anteriormente. Esse ciclo de histerese pode ser repetido indefinidamente obtendo-se os mesmos resultados.

Se durante o aquecimento na região irreversível

(140 a 175K), independentemente da taxa de variação da temperatura (curvas a ou b), o processo é interrompido e a amostra é resfriada, de qualquer que seja a temperatura, a largura da linha aumenta até atingirmos 140K, permanecendo então constante até 100K (curva c). Então, se a amostra é aquecida, observamos novamente uma região reversível até 140K, acima da qual, atingimos a região irreversível e esperando suficiente tempo, a qualquer temperatura nessa região, a largura da linha atinge seu valor máximo (13.5G). Uma vez atingido esse valor, nenhuma mudança significativa ocorre na largura da linha (curva d), a menos que a temperatura ultrapasse 175K, onde então a linha se estreita atingindo a região reversível de alta temperatura. Nas figuras 19 e 20, comportamento semelhante a este descrito anteriormente é observado em qualquer dos parâmetros medidos.

Dentro do erro experimental, nenhuma dependência do valor de g com a temperatura ou com o estágio foi observado para qualquer dos GICs ($g=2.0035\pm 0.0006$).

Figura 21 mostra a anisotropia do valor de g e da largura da linha do HOPG a temperatura ambiente e na figura 22 temos a dependência com a temperatura do valor de g quando o campo magnético externo é paralelo ao eixo c (g_{\parallel}) e quando o campo é perpendicular ao eixo c (g_{\perp}). Na tabela II temos os valores paralelo e perpendicular do fator g , da largura da linha, da razão A/B, do tempo de difusão τ_D e do quadrado da razão entre as intensidades paralela e perpendicular a temperatura ambiente e a baixa temperatura, para amostras de estágios 2, 3, 4 e HOPG.

FIGURA 21 - a) anisotropia do valor de g da ressonância do HOPG a temperatura ambiente. A linha tracejada é o melhor ajuste da expressão $g = g_{\perp} + A \cos^2 \theta$, b) anisotropia da largura da linha da ressonância do HOPG a temperatura ambiente. A linha sólida é um guia para os olhos.

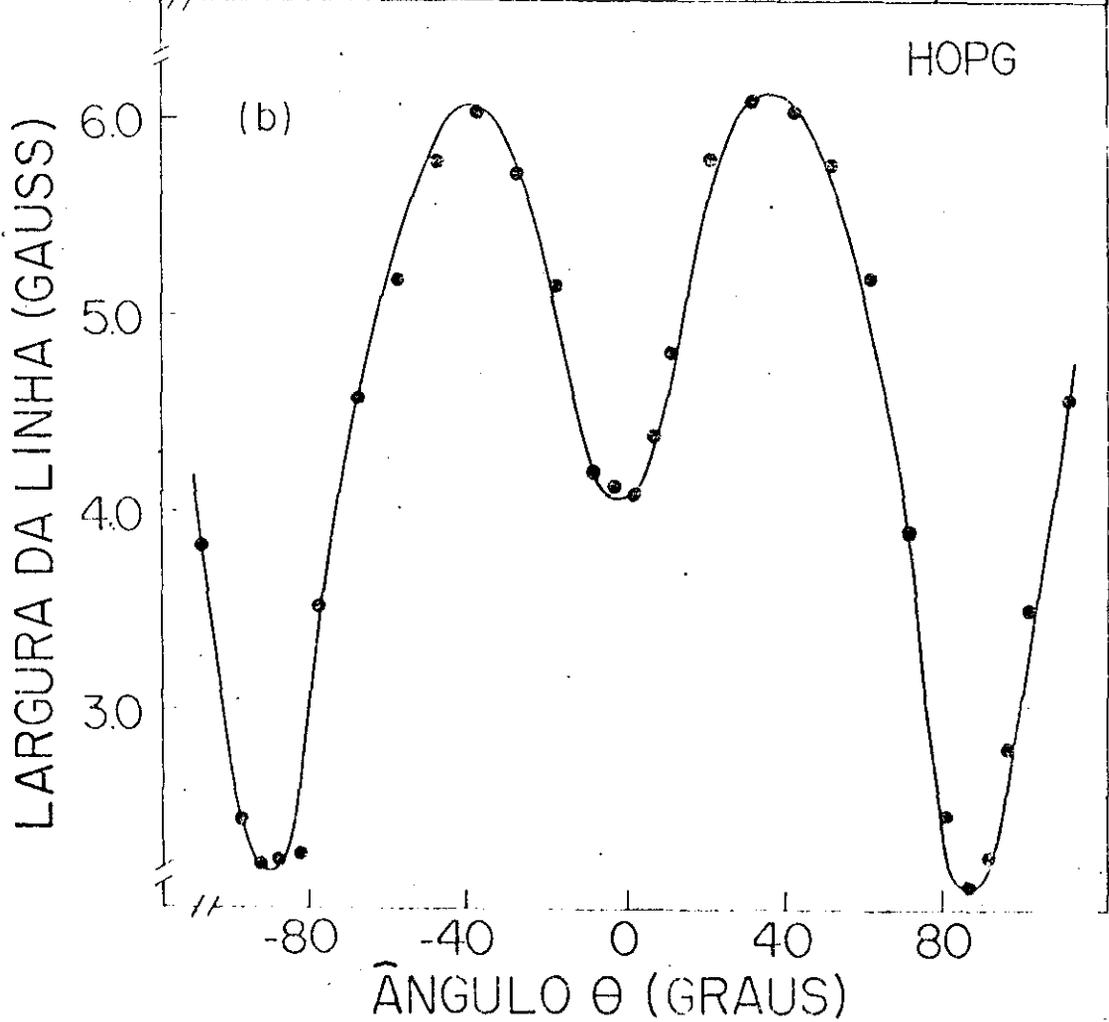
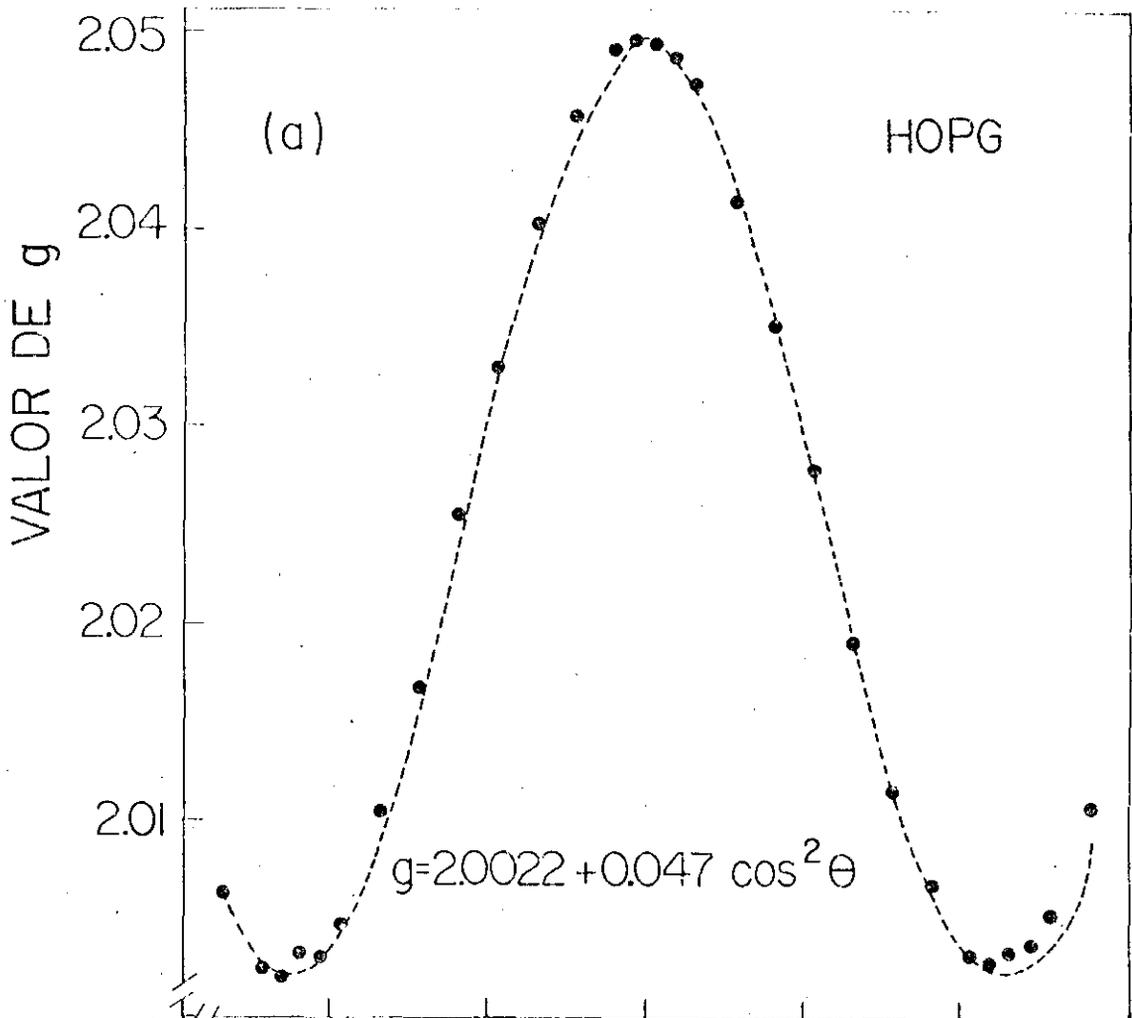


FIGURA 22 - Dependência com a temperatura do valor de g paralelo e perpendicular da ressonância do HOPG. As linhas sólidas são guias para os olhos.

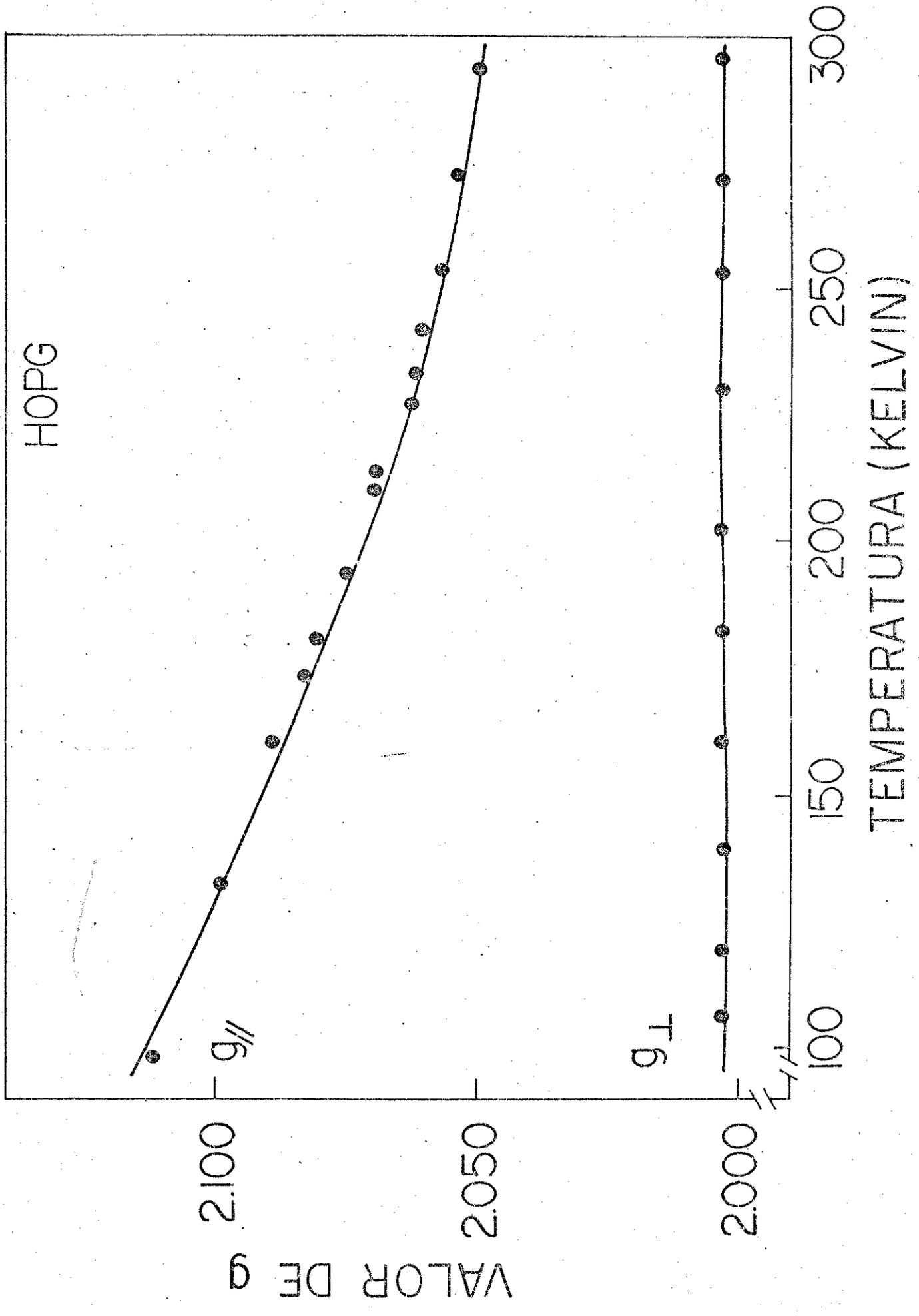


TABELA II - PARÂMETROS DE CCSR EM $AlCl_3$ -GICs

ESTÁGIO	$H_o \times c$	T(K)	g(± 0.0005)	$\Delta H(G)$ (± 0.5)	A/B(± 0.4)	$\tau_D(10^{-9} \text{sec})$	ANISOTROPIA DA INTENSIDADE (± 0.1)
2	//	291	2.0035	4.3	6.7	2.22	$\frac{I^2_{//}(290)}{I^2_{\perp}(290)} = 0.9$
		102	2.0031	5.9	3.1	18.87	
	⊥	292	2.0041	4.5	6.7	2.12	$\frac{I^2_{//}(100)}{I^2_{\perp}(100)} = 1.6$
		102	2.0034	5.5	4.3	5.81	
3	//	295	2.0037	2.5	6.0	4.81	$\frac{I^2_{//}(290)}{I^2_{\perp}(290)} = 1.1$
		101	2.0032	5.0	6.9	1.74	
	⊥	291	2.0041	3.1	6.3	3.55	$\frac{I^2_{//}(100)}{I^2_{\perp}(100)} = 0.8$
		100	2.0039	6.8	9.8	0.54	
4	//	291	2.0035	3.9	6.5	2.57	$\frac{I^2_{//}(290)}{I^2_{\perp}(290)} = 1.1$
		101	2.0027	4.3	6.0	2.79	
	⊥	291	2.0041	3.8	6.5	2.50	$\frac{I^2_{//}(100)}{I^2_{\perp}(100)} = 1.0$
		102	2.0032	4.4	8.4	1.25	
HOPG	//	290	2.0480	4.0	5.0	-	-
		98	2.1121	14.0	4.0	-	-
	⊥	298	2.0022	2.5	3.4	25.00	-
105		2.0021	3.7	4.1	9.52	-	

5 - ANÁLISE E DISCUSSÃO

Para todos AlCl_3 -GICs preparados, foi observada apenas uma única linha de ressonância isotrópica (figura 13 e 14) com uma intensidade aproximadamente cinco vezes maior do que a observada no HOPG. Essa diferença advém do acréscimo por uma ordem de grandeza na densidade de portadores livres (buracos), induzida pela presença das moléculas intercalantes e o decréscimo de um fator dois no comprimento de penetração da microonda do GIC com respeito ao HOPG. Por isso atribuímos a ressonância observada, aos spins desemparelhados associados aos portadores de cargas livres, no caso de aceitadores são buracos, criados no processo de intercalação.

Pietronero (1978), Shieh (1979) e DiCenzo (1981) mostraram que essas cargas transferidas não são distribuídas uniformemente ao longo do eixo-c, mas concentram-se nas camadas de grafite vizinhas a do intercalante blindando os íons intercalantes. As camadas de grafite interiores, ou seja, aquelas que no GIC não estão em contato com o intercalante, continuam semelhantes ao grafite puro e contêm uma quantidade muito pequena de carga transferida.

São esses portadores de carga acumulados nas camadas de grafite adjacentes ao intercalante que participam da ressonância. Essa conclusão provocou uma outra interpretação, segundo a qual, nos GICs bem diluídos, deveriam ser observadas duas linhas de ressonância: uma, das camadas limítrofes ao intercalante e outra, semelhante a do grafite puro, referente as

camadas de grafite interiores. Na verdade observa-se apenas uma única linha de ressonância nos grafites intercalados e se porventura duas linhas de ressonância existem, estando superpostas não há como distingui-las.

Para maior compreensão, vamos agora analisar e discutir separadamente o comportamento observado do valor de g , largura da linha, intensidade e forma da linha, deixando por último um comentário mais detalhado sobre a transição de fase.

5.1 VALOR DE g

No HOPG a anisotropia do valor de g e sua dependência com a temperatura (figuras 21a e 22) estão de acordo com os resultados publicados por Wagoner (1960), e podem ser interpretadas através do efeito SO, usando-se a teoria de Elliot (1954b), apresentada no início deste trabalho. Quando o campo magnético está perpendicular ao eixo-c do HOPG, estaremos na situação em que temos elétrons numa banda não degenerada (caso a), onde o valor de Δg é pequeno ($\sim \lambda / \Delta E$) (equação 2.2.3) e independe da temperatura, como observado experimentalmente (figura 22 g_1). Cálculos de banda feitos por Slonczewski (1958) mostraram que o grafite puro possui uma banda degenerada na direção HKH da borda da zona de Brillouin, perto do nível de Fermi. Isso equivale a dizer que quando o campo magnético está paralelo ao eixo-c, estaremos na situação em que temos elétrons com energia maior do que a energia do acoplamento SO, ocupando estados com energia próxima ao ponto onde a banda é degenerada (caso b), na condição em que a temperatura é maior do que a temperatura de Fermi (para o HOPG $T_F \sim 200K$). Nesse caso Δg depende da temperatura e é maior quanto menor a temperatura (equação 2.2.6). Valendo-se disso, McClure (1962) refez o cálculo de Elliot na situação descrita acima para o esquema de bandas apropriado ao grafite, obtendo perfeita concordância com os resultados experimentais. Dessa forma, fica explicada tanto a anisotropia quanto a dependência do valor de g com a temperatura.

Na tabela II podemos ver que dentro do erro

experimental, o valor de g é isotrópico e próximo ao valor de g no HOPG quando o campo magnético é perpendicular ao eixo-c. Esse resultado está de acordo com o publicado anteriormente, tanto para doadores como para aceitadores (Dresselhaus 1981) e de acordo com o modelo diluído para GICs (Fischer 1977) onde um aumento na densidade de cargas livres provoca apenas um deslocamento do nível de Fermi para longe da banda degenerada do grafite, fazendo com que o efeito do acoplamento SO no valor de g seja muito menor, semelhante ao caso do g perpendicular no HOPG onde a pequena contribuição provém da mistura, via spin-órbita, entre os orbitais π e σ de mais alta energia (McClure, 1962).

5.2 LARGURA DA LINHA

O comportamento da largura da linha dos AlCl_3 -GICs e do HOPG pode ser visto nas figuras 15I, 16I, 17I, 18I, 19I, 20I e 21b. Na figura 21b, a anisotropia observada é atribuída ao efeito "mosaico". Como o valor de g tem acentuada anisotropia, nas regiões em que a dependência da anisotropia do valor de g com o ângulo é máxima, a largura da linha aumenta devido a inhomogeneidade resultante de pequenas desorientações das micro-regiões da amostra.

A dependência com a temperatura da largura da linha para o HOPG pode ser entendida usando-se a teoria de Elliot (1954b) para relaxação spin-rêde através do espalhamento dos spins pelos fonons da rêde, via acoplamento spin-órbita. Para temperaturas menores que a temperatura de Debye ($\theta_D \sim 400\text{K}$ para o HOPG) (Murray 1969 e Mizutani 1978), Elliot obtém a seguinte dependência da largura da linha com a temperatura

$$\Delta H(T) \cong \frac{(\Delta g)^2 \theta_D^2}{\gamma m^* \mu(T) T^2} \quad (5.2.1)$$

onde Δg é o deslocamento do valor de g com respeito ao valor do elétron livre, θ_D é a temperatura de Debye, γ é o fator giromagnético, m^* e $\mu(T)$ são respectivamente a massa efetiva e a mobilidade dos portadores. Para o HOPG a mobilidade é proporcional a $T^{-3/2}$ (Spain 1967), portanto a dependência da largura da linha com a temperatura é $\Delta H \sim T^{-1/2}$. Dentro do erro experimental a figura 18I mostra que ΔH tem um comportamento

aproximado de $T^{-1/2}$. Esse resultado demonstra a aplicabilidade da teoria de Elliot para condutores bidimensionais.

No caso dos AlCl_3 -GICs a largura da linha já não possui uma dependência do tipo $T^{-1/2}$, ao mesmo tempo em que os estágios 1 e 7 apresentam uma transição de fase (figura 19I e 20I) a 210K e 168K respectivamente. Para os GICs a temperatura de Debye é mais baixa ($200 < \theta_D < 400\text{K}$) (Murray 1969 e Mizutani 1978) que a do HOPG e a aproximação de $T \ll \theta_D$ usada na equação 5.2.1 já não é válida. No outro limite, para $T \gg \theta_D$ a teoria de Elliot prediz o seguinte comportamento

$$\Delta H(T) \cong \frac{(\Delta g)^2}{\gamma m^* \mu(T)} \quad (5.2.2)$$

Nesse caso a largura da linha tem a mesma dependência com a temperatura que o inverso da mobilidade e portanto tem a mesma dependência com a temperatura da resistividade. Esse provavelmente seja o caso do estágio 1 que tem a mais baixa temperatura de Debye. Comparando as figuras 19Ia e 19IIa vemos um comportamento bastante semelhante entre a largura da linha e a resistividade que vem a ser proporcional ao quadrado da intensidade, como veremos mais adiante. Essa dependência com a temperatura está de acordo com outras medidas de resistividade (Bach 1971). Para os casos intermediários ($\theta_D \sim T$) o comportamento da largura da linha deve estar compreendido entre esses dois limites extremos.

É interessante notar que para estágios $n > 1$, o valor da largura da linha é praticamente igual em todas as

amostras, inclusive no HOPG. Analisando a equação 5.2.1, isso nos leva a crer que juntamente com o decréscimo na mobilidade devido a intercalação temos também um decréscimo em θ_D de maneira a manter o mesmo valor da largura da linha. Como no estágio 1 a linha se alarga, isso é um indício de que θ_D atingiu seu valor mínimo, uma vez que pela equação 5.2.2 uma diminuição na mobilidade implica num alargamento da linha.

Desse modo podemos concluir que a largura da linha de ressonância, tanto em doadores como em aceitadores, tem sua dependência com a temperatura, determinada pela mobilidade dos portadores de carga e a dependência com a temperatura da razão entre a probabilidade de espalhamento tipo "spin-flip" via acoplamento spin-órbita e o espalhamento coulombiano (Elliot 1954b) onde as equações 5.2.1 e 5.2.2 são os limites extremos para $T \ll \theta_D$ e $T \gg \theta_D$ respectivamente.

Tanto para amostras de estágio 1 quanto 7 (figura 19I e 20I), a largura da linha apresenta uma transição de fase a 210K e 168K respectivamente. Com base nas equações 5.2.1 e 5.2.2 nós supomos que ela seja causada pela rápida mudança na mobilidade dos portadores no plano a. Essa mudança na mobilidade é atribuída a uma transição de fase do tipo "ordem-desordem" nas moléculas das camadas intercalantes. Essa influência das moléculas na camada intercalante sobre os portadores de carga das camadas adjacentes de grafite é feito via "pinning" intercalante-carbono. Acima da temperatura de transição as moléculas de $AlCl_3$ se encontram na "fase líquida" que é a responsável pelo "motional narrowing" da ressonância. Abaixo da temperatura de transição, para o resfriamento rápido, obtemos uma "fase sólida ordenada"

que tem a surpreendente propriedade de atingir diversos valores de largura da linha residual (figura 19Ib,c e 20Ib,c,d) sob diferentes tratamentos térmicos. Essas diferenças são atribuídas a uma transição da "fase sólida ordenada" para uma "fase sólida desordenada" ativada termicamente.

5.3 INTENSIDADE

Figuras 15II, 16II, 17II e 18II mostram a dependência com a temperatura do quadrado da intensidade normalizada para estágios 2,3,4 e HOPG. Como foi mencionado anteriormente, os resultados indicam que a espessura da amostra é maior do que o comprimento de penetração da microonda, portanto a intensidade da ressonância será proporcional ao comprimento de penetração e conseqüentemente o quadrado da intensidade proporcional a resistividade no plano. Como nos GICs a densidade de estados ao nível de Fermi independe da temperatura (Dresselhaus 1981), obtemos a seguinte relação:

$$\frac{\rho_a(T)}{\rho_a(280)} = \frac{I^2(T)}{I^2(280)} \quad (5.3.1)$$

Nas figuras 15II, 16II, 17II e também 19II e 20II para resfriamento rápido, os pontos experimentais apresentam a dependência com a temperatura usualmente encontrada para GICs aceitadores (Zeller 1979, Murray 1969, e Bach 1971) e descrita teoricamente por Pietronero (1981) como resultado do espalhamento dos portadores de carga pelos fonons do grafite e também pelos modos de vibração das moléculas da camada intercalante.

Da mesma forma que na largura da linha a transição de fase com histerese também é observada na intensidade, tanto para estágio 1 (figura 19II), quanto para estágio 7 (figura 20II); sendo atribuída a transição de fase do tipo "ordem-

desordem". Se compararmos as equações 5.2.2 e 5.3.1 veremos que elas predizem resultados semelhantes para a largura da linha e a intensidade. Isso é comprovado dentro do desvio experimental, nos dois estágios (1 e 7) onde uma variação de (25% e 160%) na largura da linha vem acompanhada pela mesma variação na intensidade ao quadrado, demonstrando que a mudança é realmente causada pela variação da mobilidade planar dos portadores de carga. É interessante ressaltar, que dentro do desvio experimental não foi observado o efeito de "quenching" visto por alguns pesquisadores em estágios baixos de GICs aceitadores (Wu 1981 e Flanders 1981), onde ocorre um aumento da resistividade planar quando a amostra sofre um processo de "quenching".

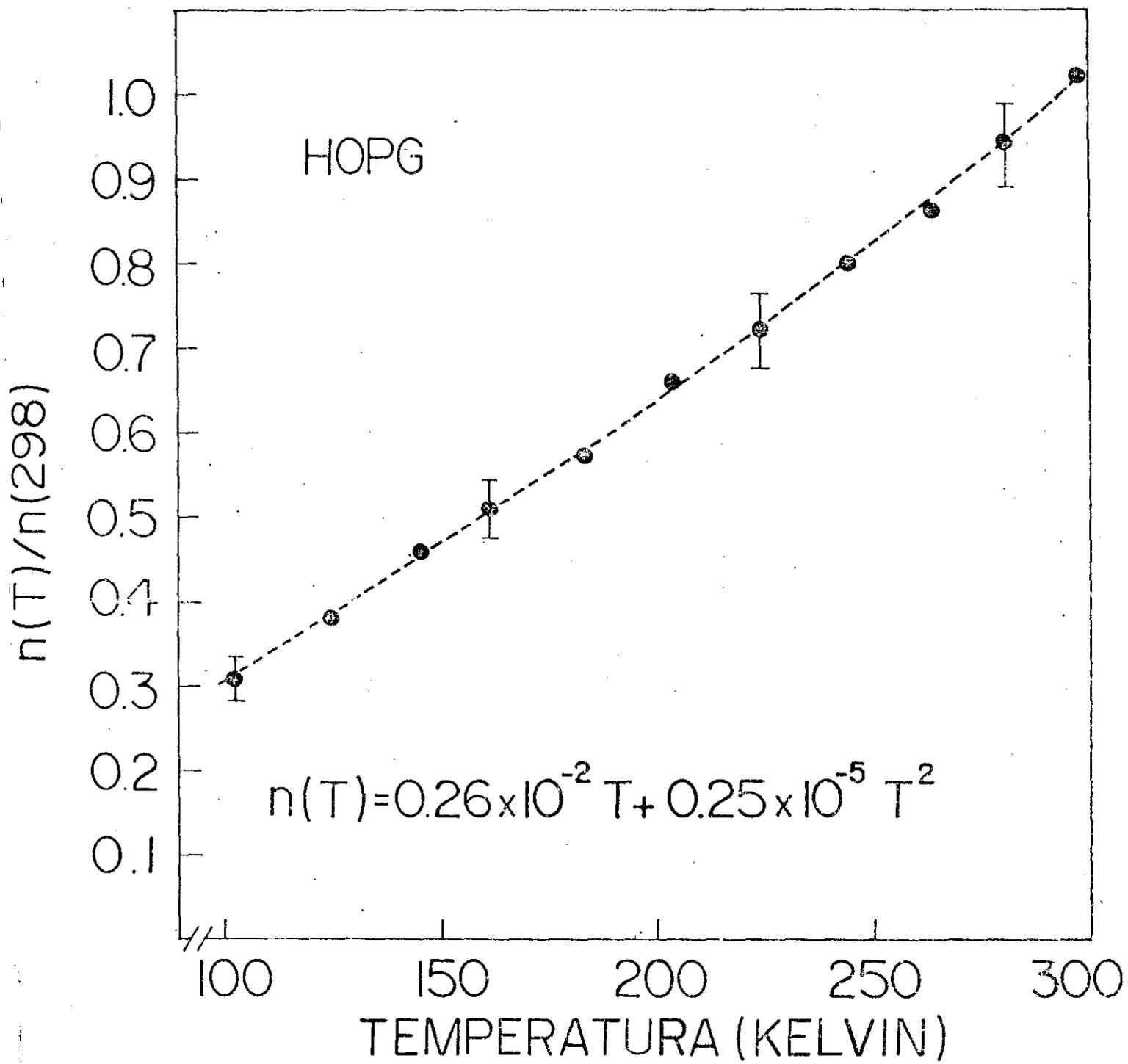
No caso do HOPG, por causa da sua baixa temperatura de Fermi ($T_F \sim 200K$) a análise da intensidade é um pouco mais complicada porque a densidade de spins desemparelhados n , pode em princípio, depender da temperatura (Wagoner 1960 e Dresselhaus 1981). Consequentemente a dependência com a temperatura da intensidade da linha não será determinada apenas pela resistividade planar, mas também pela dependência com a temperatura da susceptibilidade de Pauli $\chi_0 = \mu^2 n / K_B T$. Por essa razão a dependência com a temperatura da densidade efetiva de spins desemparelhados $n(T)/n(280)$ foi obtida a partir da intensidade da ressonância e da resistividade planar medida por Spain (1967), como mostra a equação 5.3.2.

$$\frac{n(T)}{n(280)} = \frac{[T/280] [I(T)/I(280)]}{[\rho_a(T)/\rho_a(280)]^{1/2}} \quad (5.3.2)$$

Na figura 23 podemos observar o resultado obtido

FIGURA 23 - Dependência com a temperatura da densidade efetiva de spins desemparelhados do HOPG, normalizada. A linha tracejada é o melhor ajuste para a expressão

$$\eta(T)/\eta(280) = aT + bT^2.$$



conforme a equação 5.3.2. A linha tracejada é o melhor ajuste dos pontos experimentais, dado pela expressão

$$\eta(T)/\eta(280) = 0.26 \times 10^{-2} T + 0.25 \times 10^{-5} T^2 \quad (5.3.3)$$

indicando que o termo quadrático é desprezível e a susceptibilidade de spin χ_0 é praticamente independente da temperatura na região entre 100 e 300K. Dentro dessa faixa de temperatura nosso resultado é compatível com o obtido por Wagoner (1960) e por outros experimentos (Spain 1973).

5.4 FORMA DA LINHA

A forma da linha de ressonância em todos os experimentos é essencialmente Dysoniana com o parâmetro que mede a assimetria da linha maior que o limite não difusivo ($A/B > 2.55$), conforme mostram as figuras 13 e 14. De acordo com a teoria desenvolvida por Dyson (1955), essa é uma indicação de que os spins que participam da ressonância estão difundindo através do comprimento de penetração que é menor do que a espessura da amostra. Dentro desse limite e usando-se a análise feita por Feher (1955), nós podemos a partir da forma da linha de ressonância, obter o tempo de difusão.

Conforme foi mencionado anteriormente, a geometria do experimento é tal que o comprimento de penetração da microonda é governado pela resistividade planar e de acordo com Khanna (1978), o tempo de difusão é determinado tanto pela resistividade planar, quanto pela resistividade ao longo do eixo-c, conforme a equação

$$\tau_D(T) = \frac{N(E_F) e^2 c^2}{2\pi\omega} \rho_a(T) \rho_c(T) \quad (5.4.1)$$

onde $N(E_F)$ é a densidade de estados ao nível de Fermi e ω é a frequência de microonda.

Para os GICs a densidade de estados ao nível de Fermi pode ser considerada independente da temperatura (Dresselhaus 1981). Mesmo para o HOPG, nós vimos anteriormente que a susceptibilidade de Pauli não varia muito com a

temperatura. Desse modo o tempo de difusão fica determinado apenas pela dependência com a temperatura das resistividades planar e ao longo do eixo-c. Nas figuras 15III, 15IV, 16III, 16IV, 17III, 17IV, 18III e 18IV podemos ver a dependência com a temperatura do valor medido da razão A/B e do tempo de difusão normalizado para as amostras de estágios 2,3,4 e HOPG. No cálculo do tempo de difusão já foi levado em conta a pequena contribuição da largura da linha.

Nas figuras 19III, 19IV, 20III e 20IV nós podemos ver a dependência com a temperatura da razão A/B e do tempo de difusão normalizada para as amostras de estágio 1 a 7 que apresentam transição de fase. Na figura 20IV (estágio 7) nós observamos que o tempo de difusão também se comporta de maneira semelhante a intensidade e largura da linha e um tratamento térmico a partir de baixas temperaturas na curva 20IVa nos leva a um tempo de difusão mais curto (curva 20IV d). Embora o valor da mudança seja um pouco maior que nos outros parâmetros, ela ocorre na mesma direção, no sentido de um aumento das resistividades com o tratamento térmico, como mostra a equação 5.4.1.

Na figura 19IV (estágio 1) nós observamos exatamente o contrário. Enquanto no estágio 7 o tempo de difusão aumentava com o tratamento térmico, no estágio 1 o tempo de difusão diminui. Quando aquecemos a amostra na curva 19IVa a partir de baixas temperaturas, ela atinge a curva 19IVc com um tempo de difusão menor, no sentido da diminuição das resistividades, de acordo com a equação 5.4.1 e contrariamente ao obtido na largura da linha e na intensidade que vêm a ser

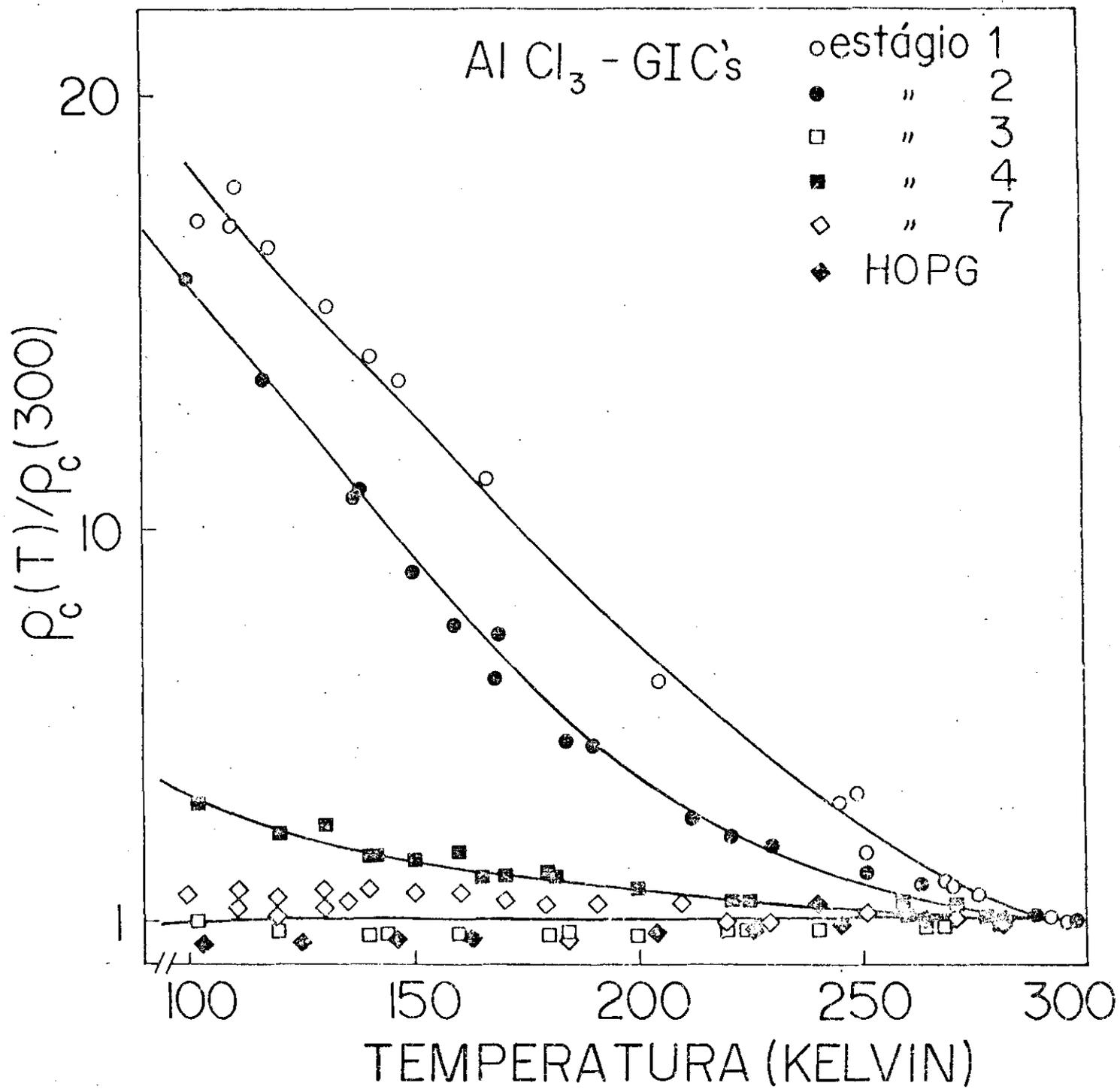
proporcionais a resistividade no plano ($\rho_a(T)$). Isso nos leva a deduzir, segundo a equação 5.4.1, que a transição de fase também está afetando a resistividade ao longo do eixo-c, no sentido de diminuir essa resistividade com o tratamento térmico, em maior escala do que o aumento na resistividade planar, de forma que o produto $\rho_a(T) \rho_c(T)$ produza uma dependência com a temperatura do tempo de difusão contrária a observada no estágio 7.

É interessante notar, que da equação 5.4.1, podemos obter a dependência com a temperatura da resistividade no eixo-c a partir do tempo de difusão e da resistividade planar que são obtidas a partir da forma e da intensidade da linha de ressonância.

$$\frac{\rho_c(T)}{\rho_c(280)} = \frac{\tau_D(T)/\tau_D(280)}{\rho_a(T)/\rho_a(280)} = \frac{\tau_D(T)/\tau_D(280)}{I^2(T)/I^2(280)} \quad (5.4.2)$$

A figura 24 apresenta a dependência com a temperatura da resistividade no eixo-c para as amostras de estágios 1,2,3,4,7 e HOPG, demonstrando um comportamento que sugere um processo ativado termicamente, provavelmente um mecanismo de salto (Phan 1982). Nos casos das amostras que apresentam transição de fase, os valores utilizados foram os obtidos no resfriamento rápido. Contrariamente ao resultado observado por outros autores (Morelli 1983 e Issi 1982) para estágios baixos, o coeficiente negativo da temperatura indica que a contribuição dos estreitos canais condutores ao longo do eixo-c podem ser desprezados nos AlCl_3 -GICs.

FIGURA 24 - Dependência com a temperatura da resistividade do eixo-c normalizada, para todos os estágios estudados. Para os estágios 1 e 7 os pontos graficados correspondem ao processo de resfriamento rápido. As linhas sólidas são guias para os olhos.



5.5 TRANSIÇÃO DE FASE

Tanto a transição de fase no estágio 1 quanto no estágio 7 tem características semelhantes que nos levam a interpretá-las como um todo.

É interessante notar que as equações 5.2.1, 5.3.1 e 5.4.1 não apenas predizem que se a transição de fase ocorre na mobilidade dos portadores de carga irá ser observada independentemente na largura da linha, intensidade e assimetria da ressonância, mas também que o tamanho relativo da mudança em ΔH , I^2 e τ_D na transição será

$$\frac{\Delta H(T_+) - \Delta H(T_-)}{\Delta H(T_-)} = \frac{I^2(T_+) - I^2(T_-)}{I^2(T_-)} = \frac{\tau_D(T_+) - \tau_D(T_-)}{\tau_D(T_-)} \quad (5.5.1)$$

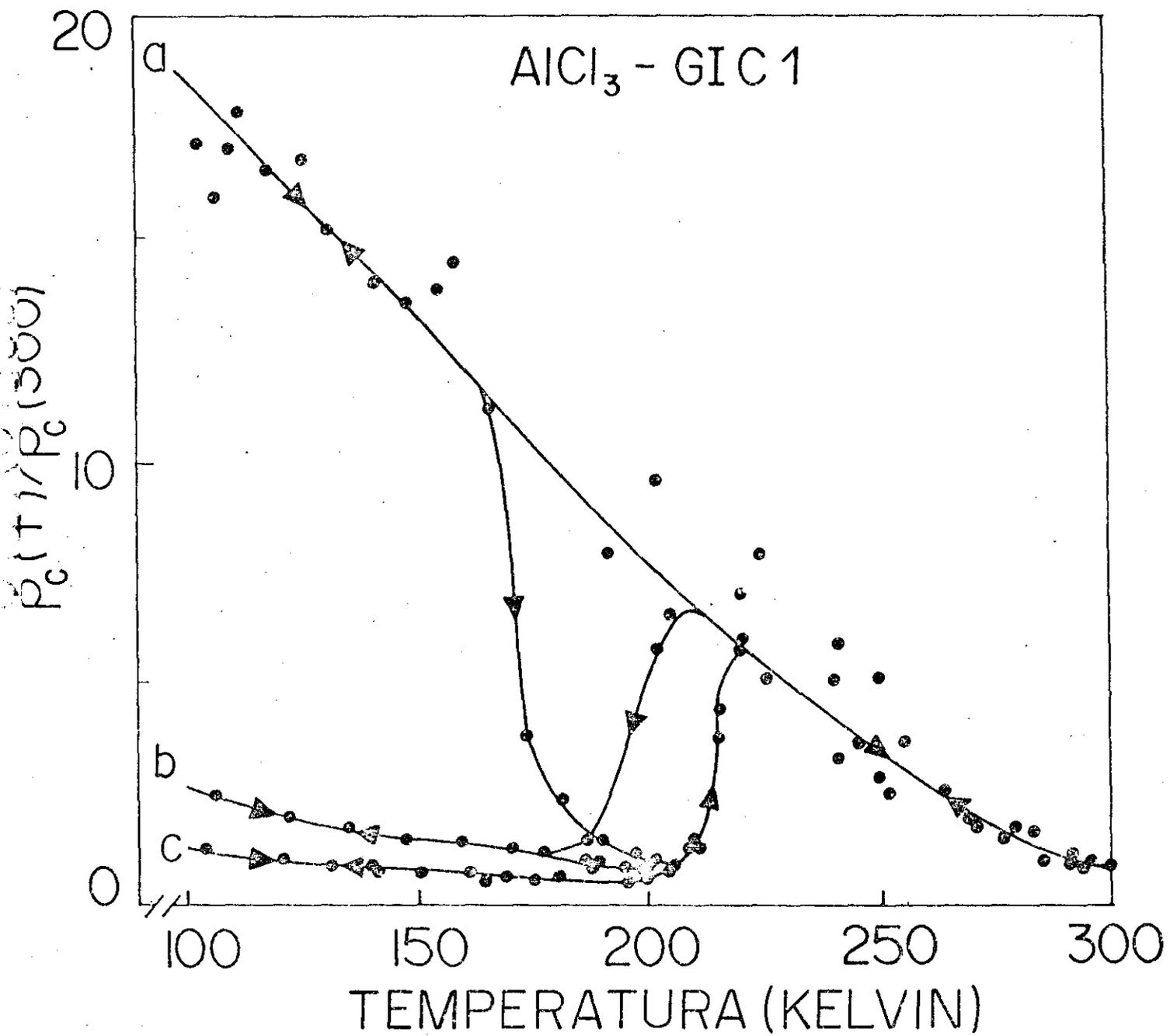
onde T_+ e T_- são as temperaturas imediatamente abaixo e acima da transição, respectivamente. Da figura 20I, II e IV nós podemos ver que a mudança relativa nesses parâmetros é de 1.5 ± 0.3 , confirmando que no estágio 7 a resistividade no eixo-c e a densidade de portadores não muda significativamente na transição. Na figura 19I, II e IV, observamos que tal comportamento não ocorre com τ_D , indicando uma grande variação em $\rho_c(T)$. Embora a mudança no tempo de difusão para o estágio 7 seja equivalente a mudança na intensidade e largura da linha, para o estágio 1 ela é muito maior e na direção contrária a obtida nos outros parâmetros, ou seja, enquanto a largura da linha e a intensidade aumentam com o tratamento térmico abaixo da transição, o tempo de difusão diminui, contrariamente também ao observado no tempo de difusão do estágio 7. Isso nos leva a crer que a transição de

fase no tempo de difusão é uma soma da transição de fase na resistividade planar e ao longo do eixo.

Na figura 25 vemos a dependência com a temperatura da resistividade ao longo do eixo-c para o estágio 1. Esses dados foram obtidos da mesma maneira que na figura 24. Na figura 25 temos um comportamento diferente do obtido para a largura da linha e intensidade, porque um tratamento térmico leva a amostra a um estado de mais baixa resistividade. Esfriando rapidamente (figura 25a), obtemos um aumento em $\rho_c(T)$ semelhante ao dos estágios 2 e 4, mas quando a amostra é aquecida a partir de temperaturas baixas, $\rho_c(T)$ descreve um ciclo de histerese a 210K atingindo o mesmo valor obtido a temperatura ambiente que por outro lado é comparável ao do HOPG (Dresselhaus 1981). Se a amostra é resfriada a partir dessa temperatura, $\rho_c(T)$ permanece praticamente constante até temperaturas mais baixas (figuras 25b e c), dando uma resistividade que é cerca de 10 vezes menor do que a obtida no esfriamento rápido (figura 25a). Novamente se a amostra é aquecida acima da temperatura de transição, $\rho_c(T)$ aumenta até atingir a curva de resfriamento rápido.

Nós cremos que esse comportamento em $\rho_c(T)$ para estágio 1 dá-nos uma boa informação acerca da transição de fase. Essa rápida diminuição em $\rho_c(T)$ na transição leva-nos a descartar a possibilidade de haver transição de estágios, uma vez que embora uma transição de estágio 1 para estágio mais alto envolva um aumento na condutividade do eixo-c (Foley 1977), de acordo com nossa observação, o alargamento da linha associado com a transição, produz uma mobilidade planar mais baixa, contrariamente ao esperado para estágios altos (Dresselhaus

FIGURA 25 - Dependência com a temperatura da resistividade do eixo-c normalizada para o AlCl_3 - GIC estágio 1. Curvas a, b e c correspondem as curvas a, b e c da figura 19 respectivamente. As linhas sólidas são guias para os olhos.



1981). Dessa forma acreditamos que o decréscimo em $\rho^0(z)$ na transição pode ser atribuído ao processo de ativação térmica que durante o aquecimento produz uma desorden na fase "sólida-ordenada" de baixa temperatura, produzindo canais condutores ordenada" (Morelli 1983) ao longo do eixo-c, que curto-circuita o excesso de resistividade. Isso torna-se mais evidente observando-se a dependência com a temperatura da anisotropia da condutividade $[\rho^c(T)/\rho^a(T)]$. Para o resfriamento rápido nos podemos estimar pelas figuras 191a e 25a que a baixa temperatura a anisotropia é 60 vezes maior que seu valor a temperatura ambiente. Esse comportamento é comumente observado em GTCs acedtores, onde o aumento na condutividade planar é um decréscimo na condutividade ao longo do eixo-c em direção a baixas temperaturas e esperada. Se o resto é feito a baixa temperatura na curva e da figura 25 e na curva e da figura 191, o valor obtido é agora duas ou três vezes maior do que o valor a temperatura ambiente. Isso indica claramente que a barreira de potencial criada pelas moléculas intercalantes e suas cargas induzidas, através da qual os portadores tem que ser térmicamente ativados para contribuir com a condutividade ao longo do eixo-c, foram curto-circuitados. Dessa forma nos acreditamos que a desorden térmica introduzida na fase "sólida-ordenada" de baixa temperatura das moléculas intercalantes afeta essa barreira de potencial criando canais condutores ao longo do eixo-c.

Nos entendemos que esses resultados indicam claramente que a transição ocorre na mobilidade dos portadores de carga, causada por uma transição de fase de primeira ordem de

tipo "ordem-desordem" nas moléculas da camada intercalante que por sua vez afeta a mobilidade planar dos portadores de carga via "pinning" das moléculas intercaladas com os átomos de carbono. Nós sugerimos que a altas temperaturas, as moléculas intercalantes estão na fase "tipo líquido" que se transforma na fase "tipo sólido-ordenado" com uma mobilidade ligeiramente maior para resfriamentos rápidos (curvas a e b na figura 19I e 20I). Essa pequena diferença, pode ser explicada pela combinação do efeito de "super-resfriamento" e flutuações térmicas presentes numa transição de fase de primeira ordem. No caso do resfriamento lento e logo abaixo da transição o sistema está numa fase líquida "super-resfriada" e as flutuações térmicas provocam a nucleação de pequenas quantidades de sólido na fase líquida antes da transformação se concretizar. Quando a temperatura é baixada, a transição líquido-sólido ocorre obtendo-se a fase sólida com os defeitos congelados e conseqüente baixa mobilidade planar (figuras 19Ib e 20Ib). Por outro lado se o resfriamento é rápido, os efeitos de flutuação são minimizados e a fase sólida ordenada obtida será livre de defeitos, com mobilidade planar mais alta (figuras 19Ia e 20Ia). Pelas nossas condições experimentais, nós acreditamos que a nossa mais alta taxa de congelamento ainda não é suficientemente rápida para congelar uma fase sólida desordenada a baixa temperatura, (amorfo bidimensional), caso contrário obteríamos uma linha muito larga ao invés da linha estreita encontrada.

Aquecendo a amostra abaixo da transição nós cremos que o sistema passa da fase "sólida-ordenada" para uma fase "sólida-desordenada" com mobilidade planar mais baixa (curvas c e

d nas figuras 19I e 20I). Essa transformação que provoca o ciclo de histerese, pode ser causada pela desordem das moléculas intercalantes via ativação térmica ou uma mudança de estágio que leve o sistema a mais baixa mobilidade planar (Onn 1979 e Vogel 1979).

Embora para GICs estágios baixos uma transição de estágio envolva uma mudança na resistividade do eixo-c (DiVincenzo 1984 e Daumas 1969) enquanto para GICs estágios altos a resistividade no eixo-c não dependa muito do estágio (Phan 1982 e Foley 1977), nós não acreditamos numa transição de estágio porque mudanças de estágio 1 para 2 envolve um aumento na mobilidade ao contrário do que mostram as curvas c e d nas figuras 19I e 20I de largura da linha.

Quanto ao processo de ativação térmica como mecanismo de desordenamento durante o aquecimento da amostra abaixo da transição, está de acordo com o trabalho de Markiewicz (1980) onde defeitos do tipo de Frenkel podem ser criados na fase ordenada pelo processo de ativação térmica. Seguindo o pensamento de Markiewicz, nós argumentamos que o aquecimento da amostra de baixas temperaturas (curvas a e b nas figuras 19I,II e 20I, II) provoca desordem pela ativação térmica. Quando revertemos o processo de aquecimento, os defeitos ficam congelados (curvas c e d nas figuras 19I,II e 20I,II), provocando a irreversibilidade dessa região do ciclo. Um contínuo aumento da temperatura produzirá um "super-aquecimento" dessa fase "sólida-desordenada" que juntamente com as flutuações térmicas irão produzir a transformação para a fase "líquida" em torno de 168K onde o

efeito de "motional narrowing" se restabelecera.

Nós podemos mencionar que essa cinética fora do comum, observada nos experimentos de CCSR nos GICs 1 e 7, recordam muito a fusão e nucleação em sistemas bidimensionais descritos por Nelson (1979) e Kalia (1981).

Evidências dessa transição foram observadas em experimentos de resistividade em AlCl_3 (Bach 1971), AsF_5 (Zeller 1979), SbCl_5 (Clarke 1982) e em experimentos de calor específico em AlCl_3 -GIC1 (Baiker 1981).

6 - CONCLUSÕES

As diversas propriedades dos compostos de grafite intercalado, sugerem muitas aplicações em processos de engenharia mecânica, elétrica e química. Enquanto os compostos de grafite intercalado ainda não são utilizados pela indústria, o grafite tem seu uso bastante difundido entre os materiais industriais. A intercalação, permite maior ou menor modificação das propriedades do grafite, tornando seu uso muito interessante.

Outra vantagem dos compostos de grafite intercalado é que o material básico, o grafite, pode ser facilmente preparado em escala industrial e a preparação dos intercalados exige equipamentos simples que os tornam atrativos do ponto de vista comercial, uma vez que suas aplicações já estão sendo identificadas.

Entre as possíveis aplicações, estudadas atualmente podemos citar a utilização dos grafites intercalados em baterias como eletrodos, na utilização em reações químicas como catalizadores ou aplicações como material condutor principalmente com intercalação de aceitadores em fibras de carbono com o objetivo de conseguir cabos com condutividade mais alta que a do cobre.

Com essas perspectivas, a comunidade científica internacional tem intensificado suas pesquisas na preparação e caracterização dos mais diversos compostos de grafite intercalado, que se tornaram independentemente do aspecto tecnológico, de grande relevância sob o ponto de vista acadêmico,

uma vez que através do processo de intercalação podem ser simuladas muitas situações de interesse físico, incluindo estudos em sistemas bi-dimensionais.

Nesse contexto, CCSR é uma técnica poderosa que pode ser usada no estudo das propriedades de transporte em GICs aceitadores, com a grande vantagem de podermos manter as amostras encapsuladas, evitando sua deterioração. Por outro lado, através de um único experimento podemos determinar três propriedades independentes:

a) mobilidade: a dependência com a temperatura da mobilidade dos portadores de carga pode ser obtida a partir da largura da linha de ressonância dos portadores de carga, acumulados nas camadas limítrofes a camada intercalante e que blindam o campo elétrico gerado pelos íons da camada intercalante.

b) resistividade planar: a dependência com a temperatura da resistividade elétrica dos portadores de carga ao longo do plano das camadas de grafite. Nos GICs essa dependência é do tipo metálico e é obtida a partir da relação entre o quadrado da intensidade da linha de ressonância e o comprimento de penetração da microonda cujo campo magnético oscilante está orientado paralelamente ao plano das camadas de grafite.

c) resistividade do eixo-c: a dependência com a temperatura da resistividade elétrica dos portadores de carga, ao longo do eixo-c, ou seja, perpendicular as camadas de grafite. Nos GICs essa dependência é do tipo salto por energia térmica de

ativação para a maioria dos estágios ou com pequena derivada positiva para outros. Esses dados são obtidos a partir da forma da linha da ressonância dos portadores de carga, que se apresenta experimentalmente como função do tempo de difusão do spin através do comprimento de penetração da microonda.

Dentro desse único experimento, através dos parâmetros acima comentados, podemos também detectar transições de fase que porventura ocorram na camada intercalante, através do efeito de "pinning" da molécula intercalante com os átomos de carbono e da interação entre os átomos de carbono e os portadores de carga.

Embora experimentos complementares como raio-x a baixas temperaturas sejam necessários para chegarmos a uma melhor caracterização das fases "sólida-ordenada" e "sólida-desordenada" em AlCl_3 - GIC estágios 1 e 7, nós cremos ter encontrado o primeiro GIC-aceitador estágio alto que apresenta uma transição de fase de primeira ordem quase bi-dimensional, com a surpreendente cinética de que devido a sua "memória térmica" permite obter diferentes resistividades residuais, através do tratamento térmico abaixo da temperatura de transição.

Esse trabalho de CCSR em compostos de grafite intercalado com AlCl_3 é o início das atividades do grupo de propriedades magnéticas nesse novo tema e será motivo de continuado estudo e formação de novos pesquisadores, procurando compreender a física que envolve o assunto e também adquirir conhecimentos práticos na preparação dos diversos GICs objetivando, a longo prazo, utilizar esses conhecimentos em aplicações práticas que o tema permita.

7 - BIBLIOGRAFIA

- Bach, B. and A.R.Ubbelohde. Proc. Roy. Soc. London A325, 437,
(1971).
- Baiker, A., E. Habegger, V.K. Sharma and W. Richarz. Carbon
19, 327, (1981).
- Beuneu, F. and P. Monod; Phys. Rev. B18, 2422, (1978).
- Clarke, R., M. Elzinga, J.N. Gray, H. Homma, D.T. Morelli,
M.J. Winokur and C. Uher. Phys. Rev. B 26, 5250,
(1982).
- Daumas, N. and A. Herold. C.R. Acad. Sci. SerC, 268, 373,
(1969).
- DiCenzo, S.B., G.K. Wertheim, S. Basu and J.S. Fischer; Phys.
Rev. B 24, 2270, (1981).
- Di Vincenzo, D.P., C.D. Fuerst and J.E. Fischer. Phys. Rev. B
29, 1115, (1984).
- Dresselhaus, M.S. and G. Dresselhaus. Advances in Physics 30,
139, (1981).
- Dresselhaus, M.S.; Physics Today, March, pg.60, (1984).

Dyson, F.J.; Phys. Rev. 98, 349, (1955).

Elliot, R.J.; Phys. Rev. 95, 280, (1954). (a)

Elliot, R.J.; Phys. Rev. 96, 266, (1954). (b)

Feher, G. and A.F. Kip. Phys. Rev. 98, 337, (1955).

Fischer, J.E.; Materials Science and Engineering 31, 211,
(1977).

Fischer, J.E.; Physics and Chemistry of Materials with
Layered Structures, Vol.6, edited by F. Levy
(Dordrecht; Reidel), p.481, (1979).

Flanders, P.J., M.J. Moran, J.E. Fischer, D. Billaud, G.
Furdin, H. Fuzellier and A. Metrot. Extended
Abstract 15th Carbon Conf. Philadelphia, 98,
(1981).

Foley, G.M.T., C. Zeller, E.R. Falardeau and F.L. Vogel.
Solid State Commun. 24, 371, (1977).

Griswold, T.W., A.F. Kip and C. Kittel; Phys. Rev. 88, 951 (1952).

Gualberto, G.M., C. Underhill, S.Y. Leung and G. Dresselhaus.
Phys. Rev. B21, 862, (1980).

- Hennig, G.R.; Progress in Inorganic Chemistry, Vol.1, (1959).
Edited by F.A. Cotton (New York: Interscience)
- Issi, J.P., B. Poulaert, J. Heremans and M.S. Dresselhaus.
Solid State Commun. 44, 449, (1982).
- Issi, J.P.; J. Heremans and M.S. Dresselhaus; Phys. Rev. B
27, 1333, (1983).
- Kalia, R.K. and P. Vashishta. Physics of Intercalation
Compounds, edited by L. Pietronero and E. Tossatti
(Springer, New York, 1981), 244.
- Khanna, S.K., E.R. Falardeau, A.J. Heeger and J.E. Fischer.
Sol. State Commun. 25, 1059, (1978).
- Lauginie, P., H. Estrade, J. Conard, D. Guerard, P. Lagrange
and M. El Makrini. Phys. 99B, 514, (1980).
- Markiewicz, R.S.; Ordering in Two Dimensions. Edited by S.K.
Sinha. Proc. Int. Conf. 399, Wisconsin, USA, 1980.
- McClure, J.W.; Phys. Rev. 108, 612, (1957).
- McClure, J.W.; Phys. Rev. 119, 606, (1960).
- McClure, J.W. and Y. Yafet. Proceed. of the fifth conf. on
Carbon 1, 22, (1962) (N.Y. Pergamon Press).

Mizutani, V., T. Kondow and T.B. Massalski. Phys. Rev. B17,
3165, (1978).

Monod, P.; Colloque C6, 8, 1472, (1978).

Moore, A.W.; Chemistry and Physics of Carbon Vol. 11, pg.69,
(1973), edited by P.L. Walker and P.A. Thrower.
(New York: Dekker).

Morelli, D.T. and C. Uher. Phys. Rev. B27, 2477, (1983).

Muller, K.A. and R. Kleiner. Phys. Lett. 1, 98, (1962).

Murata, M. and H. Suematsu. J. of the Phys. Soc. of Japan
51, 1337, (1982).

Murray, J.J. and A.R. Ubbelohde. Proc. Roy. Soc. A312, 371,
(1969).

Nelson, D.R. and B.I. Halperin. Phys. Rev. B19, 2457, (1979).

Nishitani, R., Y. Uno and H. Suematsu; Phys. Rev. B27, 6572,
(1983).

Onn, D.G., G.M.T. Foley and J.E. Fischer. Phys. Rev. B19,
6474, (1979).

Phan, K., C.D. Fuerst and J.E. Fischer. Solid State Communications, 44, 1351, (1982).

Pietronero, L., S. Strassler, H.R. Zeller and M.J. Rice. Phys. Rev. Lett. 41, 763, (1978).

Pietronero, L. and S. Strassler. Synthetic Metals 3, 213, (1981).

Pines, D. and C.P. Slichter; Phys. Rev. 100, 1014, (1955).

Rudorf, W.; Adv. inorg. Chem. Radiochem. 1, 223, (1959).

Safran, S.A.; Phys. Rev. Lett. 44, 937, (1980).

Safran S.A. and D.R. Hamann; Phys. Rev. B23, 565, (1981).

Shieh, C.C., R.L. Schmidt and J.E. Fischer. Phys. Rev. 20, 3351, (1979).

Slonczewski, J.C. and P.R. Weiss. Phys. Rev. 109, 272, (1958).

Spain, I.L., A.R. Ubbelohde and D.A. Young. Proc. Royal Soc. V.262, A1128, 345, (1967).

Spain I.L.; Chemistry and Physics of Carbon 8, 105, (1973).

Edited by P.L. Walker (New York : Marcel Dekker).

Vogel, F.L.; Molecular Metals, 261, (1979) edited by W.E.
Hatfield (New York: Plenum Press).

Wagoner, G.; Phys. Rev. 118, 647, (1960).

Wu, T.C., F.L. Vogel, L.A. Pendry and C. Zeller.
Mater. Sci. Eng. 47, 161, (1981).

Yafet, Y.; Phys. Rev. 85, 478, (1952).

Zeller, C., L.A. Pendry and F.L. Vogel. J. of Mat. Science
14, 2241, (1979).