

"RPE DOS PORTADORES DE CARGA E Mn^{2+}
EM COMPOSTOS DE GRAFITE INTERCALADO COM $AlCl_3$ "

Gino Ceotto Filho

Carlos Rettori

(orientador)

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

Campinas, 11 de Setembro de 1987.

*Este exemplar corresponde a redação
final da Tese defendida pelo aluno
Gino Ceotto e aprovada pela Comissão
Julgadora.*

Campinas 22/9/87

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Carlos Rettori
Prof. Carlos Rettori

Aos sobrinhos

Serginho, Felipe, Leandro e Roberto.

Agradeço imensamente aos professores Carlos Rettori e Gaston Eduardo Barberis pela atenção e estímulo a mim dispensados ao longo desses quase 26 meses.

Este trabalho foi parcialmente financiado pela CAPES/PICD, FAPESP e UNICAMP.

A vocês Rogério (Zig), Paulinho, Tadeu, Rosecléa, Nane, Jotinha, Natália, Odílio, Rogerinho, Pedrão, Renata, Sócrates, Ângelo, Iléa, Luizinho, Glacyr, Marcelo, Deborah, Antônio, Sibélius, Marcos, Débora, Glorinha, Anderson, Renato, Ricardo, Reinaldo, Zieghard, Nélia, Sônia, Ritinha, Mário, Nilsa, Telminha, Stela, Cris, Lygia, Zé Henrique, Marcinha, Gonçalo, Sandrinha, Denise, Pablo, George, Paulino, Charles, Vasco, Walter, Maria Inês, Cidinha, Bernardo, Lady, Jeane (e Cia.), amigos e companheiros desta jornada, meus sinceros agradecimentos.

..ÍNDICE

RESUMO

1.	INTRODUÇÃO	01
2.	PARTE TEÓRICA	
2.1	Introdução Teórica - A Hamiltoniana de Spin	07
2.2	A Hamiltoniana Zeeman Eletrônica	11
2.3	A Hamiltoniana de Campo Cristalino	14
2.4	A Hamiltoniana de Estrutura Hiperfina	19
2.5	A Anisotropia do Campo de Ressonância	21
3.	PARTE EXPERIMENTAL	
3.1	Introdução	23
3.2	Preparação e Caracterização das Amostras	26
3.3	Técnicas de Medição	33
4.	RESULTADOS, ANÁLISE E DISCUSSÃO	36
5.	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	53
A.	APÊNDICES	55
B.	BIBLIOGRAFIA	64

RESUMO

O objetivo deste trabalho constituiu em preparar compostos de grafite intercalados com AlCl_3 , com o intuito inicial de, através de experimentos de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) em função da temperatura, tentar, pelo acompanhamento dos espectros de ressonância dos portadores de carga e da impureza magnética, caracterizar melhor o tipo de transição de fase observadas nestes sistemas.

Experimentos de RPE em função da temperatura ($T = 4,2\text{K}$ e $90\text{K} < T < 375\text{K}$) realizados no composto intercalado de estágio 2, tivemos oportunidade de observar pela primeira vez, paralelamente com a Ressonância de Spin dos Portadores de Carga (RSPC), o espectro de estrutura fina e hiperfina, completamente resolvido, do íon Mn^{2+} numa matriz metálica. Os resultados mostraram que os íons Mn^{2+} estão localizados num campo cristalino de simetria axial, com o eixo de simetria perpendicular às camadas de carbono. O parâmetro de segunda ordem de campo cristalino (D) aumentou com a temperatura, comportamento este contrário ao usualmente observado em isolantes. Já o "splitting" hiperfino mostrou ser independente da temperatura. O alargamento da ressonância do Mn^{2+} observada para $T > 200\text{K}$ permitiu-nos extrair a dependência para altas temperaturas ($200\text{K} < T < 375\text{K}$) do tempo de relaxação spin-rede (T_1). Através do método do fator de saturação da ressonância medimos T_1 a $4,2\text{K}$.

Uma mudança brusca no valor de g e na largura da linha da ressonância dos portadores de carga, como também na intensidade e parâmetro D do íon Mn^{2+} , para $T \approx 200K$, sugere a existência de uma transição de fase a esta temperatura.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

A grafita (Figura 1.1), forma alotrópica do carbono, apresenta uma estrutura cristalina com sistema hexagonal, estratificada, altamente anisotrópica, com forças intraplanares de ligação (ligações covalentes) muito superiores às interplanares (forças de Van der Waals).

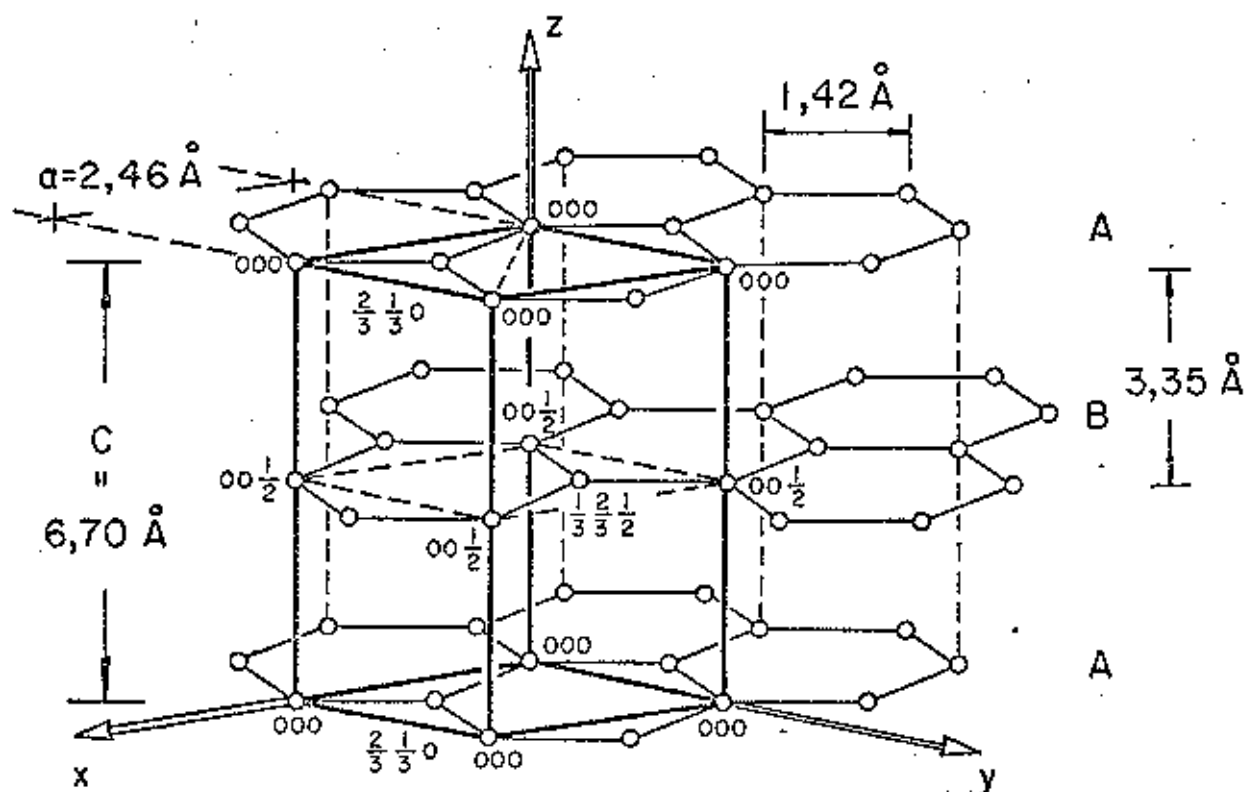


Fig.1.1 Estrutura da Grafita.

Essa estrutura torna possível que diferentes átomos e/ou moléculas possam ser introduzidos entre planos adjacentes, operando modificações significativas na estrutura cristalina original, formando os chamados Compostos de Grafite Intercalado (GICs). A característica mais importante apresentada por esses compostos é a possibilidade de se intercalar de diferentes formas um mesmo intercalante, dando origem ao que denominou-se estágio. Os estágios são identificados pelo índice n que representa o número de planos de carbono entre camadas adjacentes de intercalante que se sucedem periodicamente, como ilustra a figura 1.2.

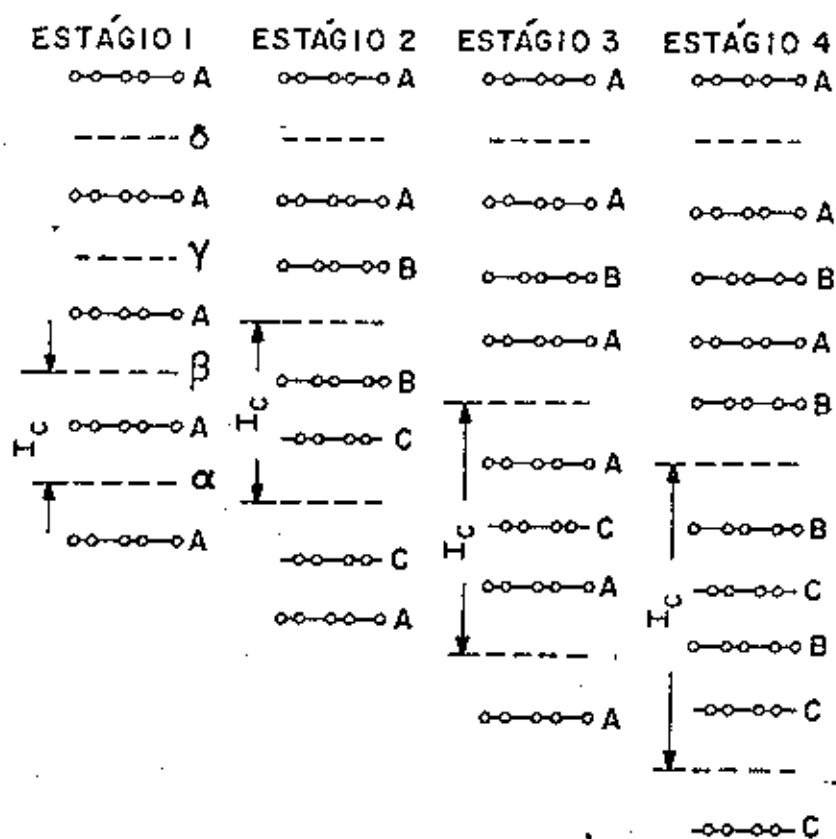


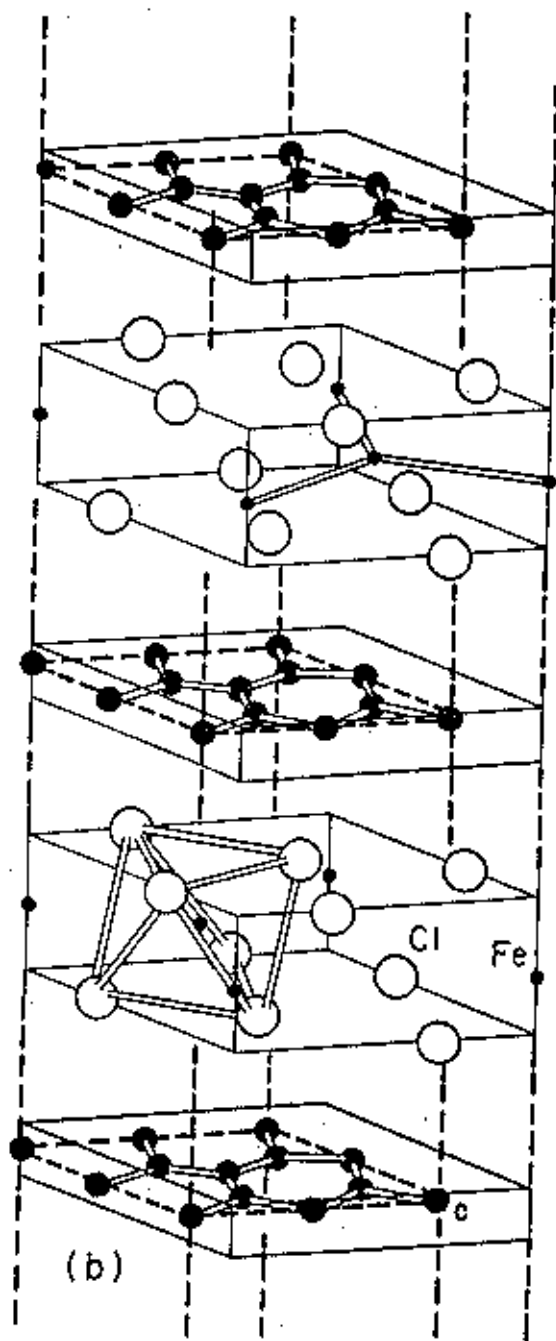
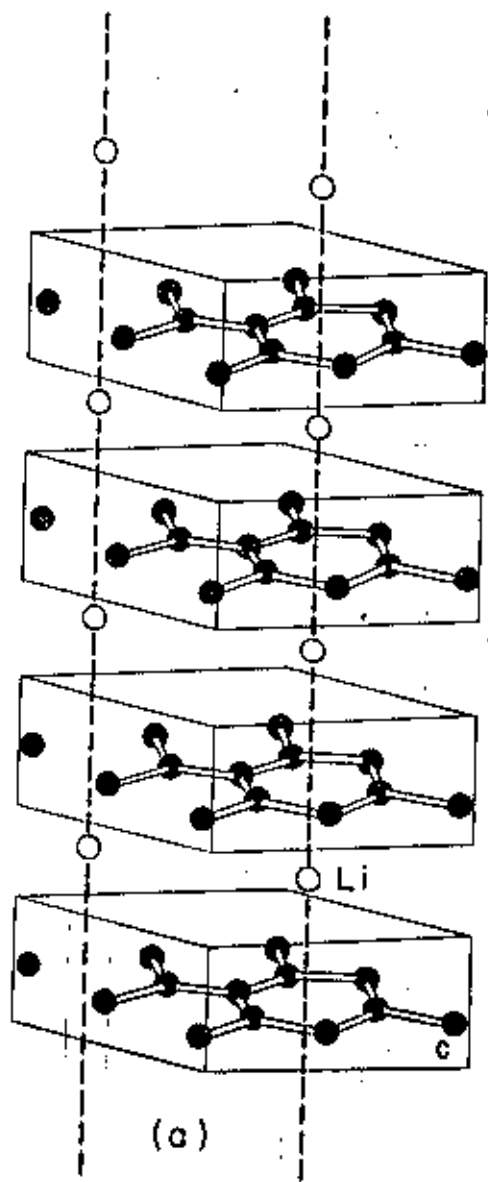
Fig. 1.2 Diagrama de estágios para os Compostos de Grafite Intercalado ($1 \leq n \leq 4$).

Os intercalantes são geralmente classificados como doadores ou aceitadores de elétrons. Os doadores mais largamente utilizados são os metais alcalinos, principalmente o K, Rb, Cs e Li; os metais alcalino-terrosos, os lantanídeos, as ligas desses metais; associações desses metais com hidrogênio ou com moléculas polares como amônia, aminas, ou ainda com moléculas aromáticas como o benzeno. Os aceitadores mais largamente utilizados são os halogênios (Cl_2 , Br_2 e F_2), os halogenetos (AlCl_3 , FeCl_3 , MnCl_2 , SbCl_5 , etc.) e ácidos tais como H_2SO_4 e HNO_3 . A figura 1.3 (a) e (b) apresenta os esboços dos GICs de estágio 1, intercalados com átomos de Li e moléculas de FeCl_3 respectivamente[1].

Os intercalantes são, em sua maioria, altamente instáveis quando expostos ao ar. Os doadores são facilmente oxidados e os aceitadores facilmente decompostos ou higroscópicos. Portanto, os estudos dos compostos de grafite intercalado devem ser levados a cabo em atmosfera controlada.

Devido às dificuldades de se trabalhar com a grafita no que tange a maioria das medidas físicas, por causa de suas diminutas dimensões (alguns décimos de milímetro de diâmetro e centésimos de milímetro de espessura), opta-se por trabalhar atualmente com grafites crescidos artificialmente. Os grafites artificiais mais empregados são formados por pequenos cristais orientados aleatoriamente, com diâmetro médio de aproximadamente $1\ \mu\text{m}$, usados para muitas aplicações devido ao seu alto grau de orientação ao longo do eixo c (desvio de orientação menor que 1°) e facilidade de se obter amostras dos mais variados tamanhos.

Fig. 1.3 Modelo da estrutura dos compostos de grafite intercalado de estágio 1 para os compostos (a) C_6Li e (b) $C_{6,6}FeCl_3$. A separação entre as camadas de carbono adjacentes é de $3,71\text{\AA}$ para o C_6Li e $9,37\text{\AA}$ para o $C_{6,6}FeCl_3$, enquanto que a separação carbono-carbono no plano permanece a mesma para ambos. Os parâmetros de rede para as camadas de $FeCl_3$ são aproximadamente iguais aos do monocristal de $FeCl_3$.



Apesar de os compostos de grafite intercalado serem conhecidos a mais de um século, somente nos últimos anos métodos têm sido aperfeiçoados a ponto de se poder preparar materiais com propriedades e estruturas específicas[2,3].

Ressonância de Spin de Portadores de Carga (RSPC) em monocristal de grafite[4] e compostos de grafite, intercalados a partir de monocristais de grafite[5,6] e "Highly Oriented Pyrolytic Graphite" (HOPG)[6-8], tem sido uma técnica bastante utilizada para o estudo de várias propriedades desses materiais altamente anisotrópicos. Para compostos magnéticos concentrados como, por exemplo, compostos intercalados com $MnCl_2$ [9], experimentos de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) apresentam ressonância muito larga, anisotrópica e dependente da temperatura, um indicativo de um forte acoplamento e ordenamento dos íons nesses compostos. Para compostos intercalados com MoF_6 [10], experimentos de RPE apresentaram ressonâncias devido ao intercalante (íons Mo^{5+}) e aos portadores de carga. No entanto, muito pouco tem sido feito em RPE de impurezas magnéticas em GICs. Por essa razão este trabalho foi dirigido no sentido de se estudar os tempos de relaxação spin-rede e efeitos de campos cristalino e hiperfino de impurezas magnéticas em GICs.

Neste trabalho apresentamos pela primeira vez o espectro de estrutura fina e hiperfina, completamente resolvido, do Mn^{2+} diluído em $AlCl_3$ - GICs de estágio 2, simultaneamente com a ressonância dos portadores de carga. A dependência com a temperatura acima de 220K permite-nos obter o parâmetro de campo cristalino de segunda ordem e o tempo de relaxação spin-rede. Com relação à constante hiperfina, nenhuma dependência com a temperatura foi observada. Paralelamente com

as trinta linhas do íon Mn^{2+} estudamos também a dependência com a temperatura da ressonância correspondente aos portadores de carga.

CAPÍTULO 2

PARTE TEÓRICA

2.1 INTRODUÇÃO TEÓRICA

A HAMILTONIANA DE SPIN

O espectro de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) é, em geral, bastante complexo, por apresentar linhas devido a diferentes transições eletrônicas que, por sua vez, podem ser divididas em subgrupos de linhas por causa da interação entre os spins eletrônico e nuclear. Para melhor interpretá-lo fazemos uso de uma "Hamiltoniana de Spin", cuja forma pode ser, na maioria dos casos, deduzida das considerações de simetria do cristal hospedeiro.

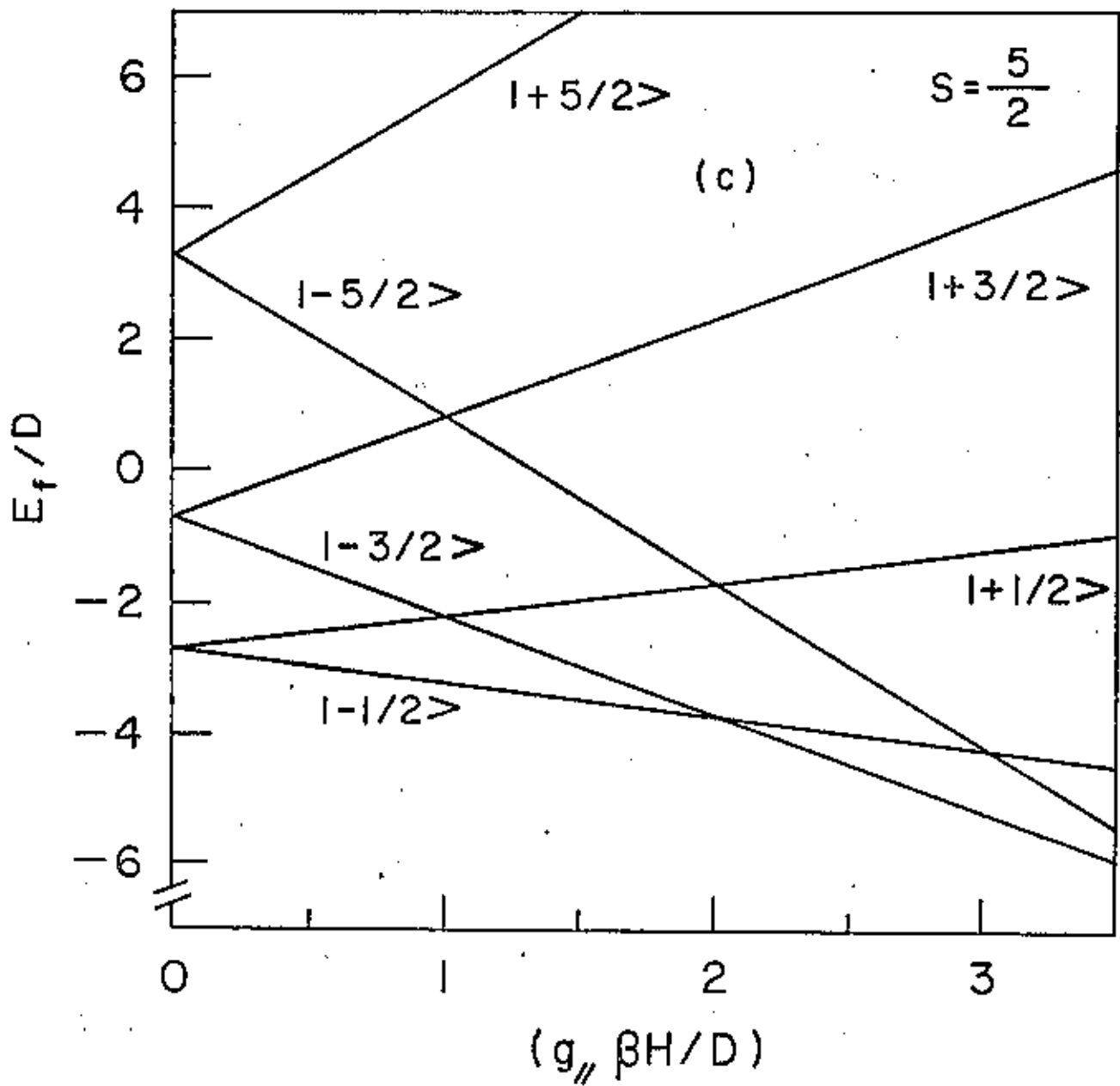
A forma mais geral de Hamiltoniana de spin tem um grande número de termos. Neste trabalho, em função do espectro observado, trataremos somente da Hamiltoniana de estrutura fina (interação Zeeman e potencial de campo cristalino) e de estrutura hiperfina.

O "splitting" de estrutura fina, como pode ser visto na figura 2.1.1(b), é causada pelo campo cristalino[11], que deixa os níveis magnéticos degenerados e pelo campo magnético externo que quebra esta degenerescência.

A figura 2.1.1 foi obtida a partir da Hamiltoniana

$$\mathcal{H}_F = g_z \beta H_z S_z + D[S_z^2 - (1/3)S(S+1)], \quad (2.1.1)$$

Fig. 2.1.1 Níveis de energia e transições permitidas ($\Delta M = \pm 1$) para a Hamiltoniana (2.1.1) com $S = 5/2$ e H perpendicular ao eixo z , em coordenadas reduzidas de energia. As transições ocorrem para uma frequência constante ($f = 9\text{GHz}$) e campo magnético variável, tal que $hf = 20D$ [$(D/g_z\beta) = 150$ Gauss].



onde o primeiro termo representa a interação Zeeman e o segundo, a grosso modo, o potencial de campo cristalino, os quais serão tratados com mais rigor nas seções 2.2 e 2.3 respectivamente. Os níveis de energia desta Hamiltoniana para $S=5/2$, quando o campo magnético externo é aplicado ao longo do eixo z , são

$$E_f (\pm 5/2) = (10/3)D \pm (5/2)g_z \beta H_z,$$

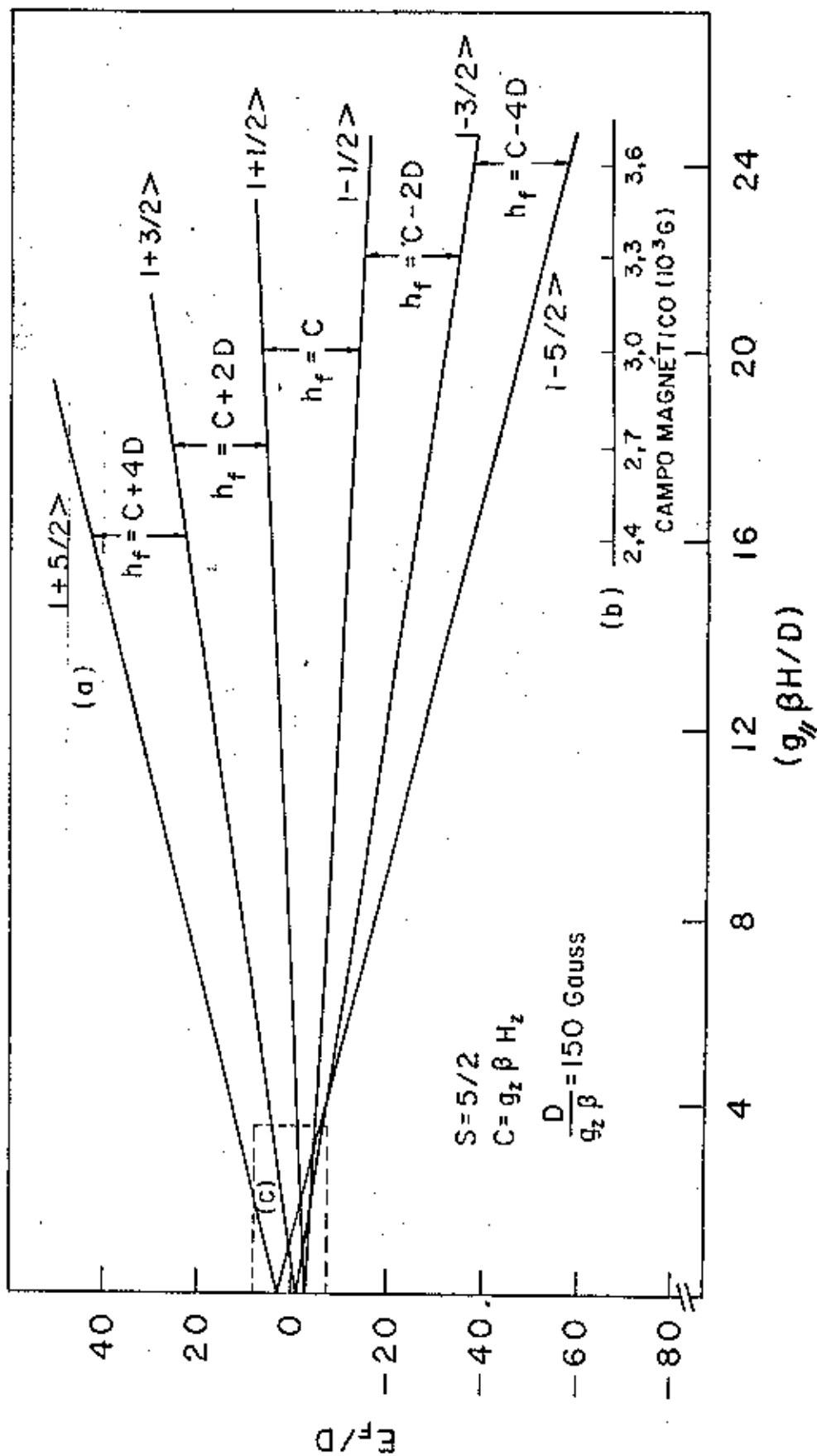
$$E_f (\pm 3/2) = (-2/3)D \pm (3/2)g_z \beta H_z,$$

$$E_f (\pm 1/2) = (-8/3)D \pm (1/2)g_z \beta H_z. \quad (2.1.2)$$

O "splitting" de estrutura hiperfina magnética, como pode ser visto na figura 2.1.2, é o resultado do acoplamento entre os momentos magnéticos nuclear e eletrônico, podendo ser descrito pela Hamiltoniana de estrutura hiperfina

$$\mathcal{H}_{\text{hip}} = A(\vec{S} \cdot \vec{I}), \quad (2.1.3)$$

a qual será apresentada com mais clareza na seção 2.4.



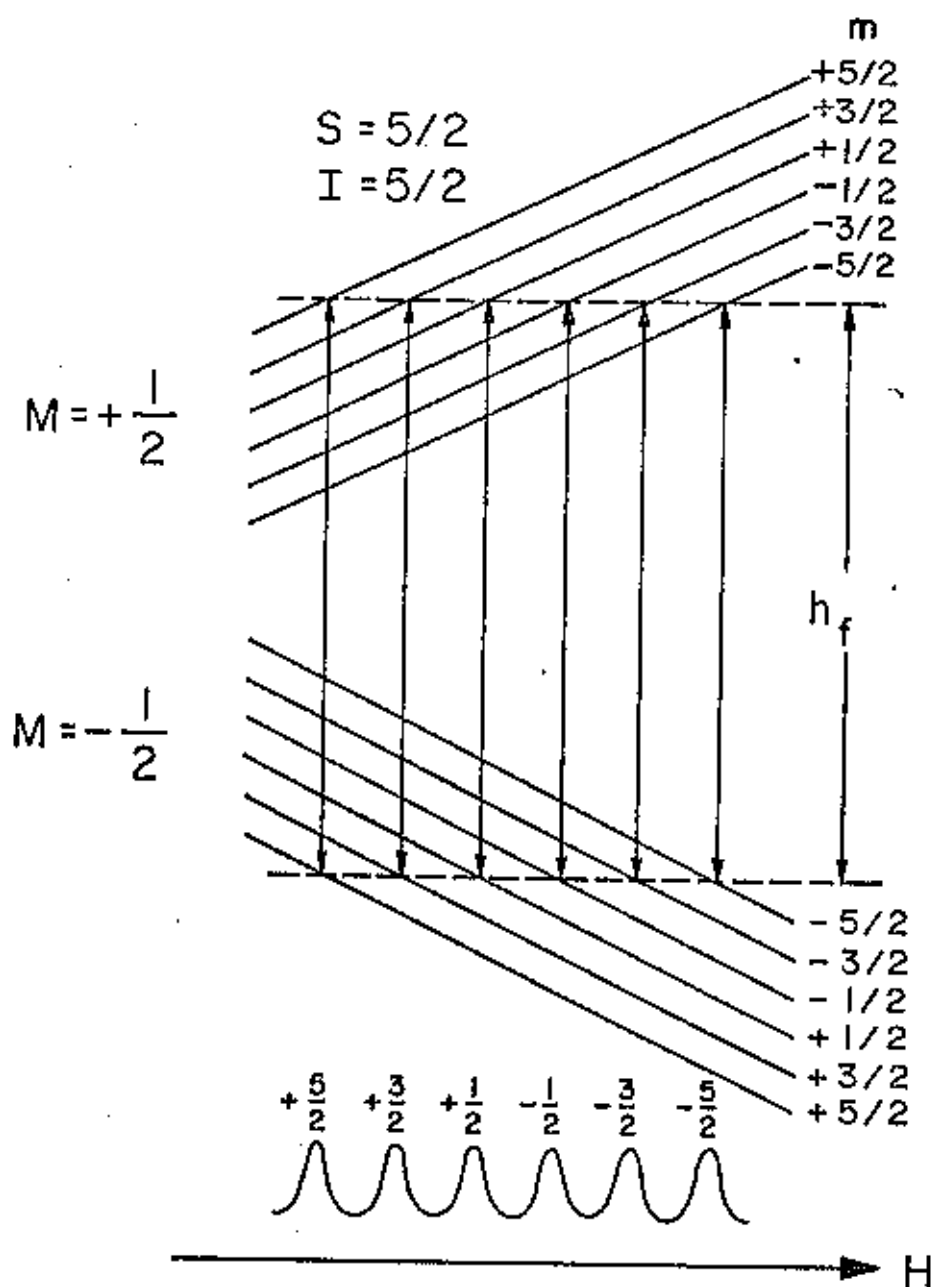


Fig. 2.1.2 Níveis de energia e transições permitidas ($\Delta M = +1$ e $\Delta m = 0$) para $|M = 1/2, m\rangle \leftrightarrow |M = -1/2, m\rangle$, observadas para frequências constantes e campo magnético variável ($g\beta H/A \sim 35$).

2.2 A HAMILTONIANA ZEEMAN ELETRONICA

A interação Zeeman eletrônica é, em sua forma mais geral, escrita como

$$\mathcal{H}_z = \beta \vec{H} \cdot \vec{g} \cdot \vec{S}, \quad (2.2.1)$$

onde β representa o magneton de Bohr, \vec{H} o campo magnético, \vec{g} o tensor g de spin e \vec{S} o momento de spin eletrônico.

A eq.(2.2.1) é a notação simplificada de

$$\mathcal{H}_z = \begin{pmatrix} H_x & H_y & H_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} g_{xx} & g_{xy} & g_{xz} \\ g_{yx} & g_{yy} & g_{yz} \\ g_{zx} & g_{zy} & g_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{pmatrix} \quad (2.2.2)$$

$$\begin{aligned} \therefore \mathcal{H}_z = & (g_{xx} H_x S_x + g_{xy} H_x S_y + g_{xz} H_x S_z + \\ & + g_{yx} H_y S_x + g_{yy} H_y S_y + g_{yz} H_y S_z + \\ & + g_{zx} H_z S_x + g_{zy} H_z S_y + g_{zz} H_z S_z). \end{aligned} \quad (2.2.3)$$

Se escolhermos um sistema onde os eixos (x,y,z) são os eixos principais, a eq.(2.2.3) reduz-se à forma

$$\mathcal{H}_z = \beta (g_{xx} H_x S_x + g_{yy} H_y S_y + g_{zz} H_z S_z). \quad (2.2.4)$$

Num sistema de simetria axial, onde z é o eixo de simetria, $g_{xx} = g_{yy} = g_{\perp}$ e $g_{zz} = g_{\parallel}$. Suporemos que o campo magnético \vec{H} está confinado no plano $y=0$ formando um ângulo θ em relação a z (Fig. 2.2.1). Nessas

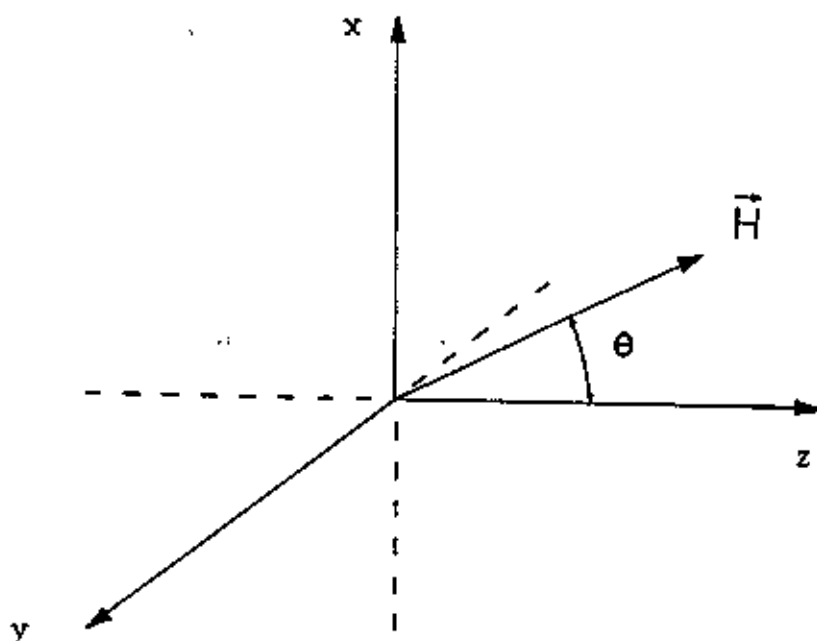


Fig. 2.2.1 Campo magnético H confinado no plano xy formando um ângulo θ em relação ao eixo z .

condições a eq.(2.2.4) poderá ser escrita na forma

$$\mathcal{H}_2 = \beta H (g_{\parallel} S_z \cos\theta + g_{\perp} S_x \sin\theta). \quad (2.2.5)$$

Na maioria dos casos a energia Zeeman eletrônica fornece a máxima contribuição para a energia total, e métodos de perturbação podem ser usados se \mathcal{H}_2 for previamente diagonalizada.

Uma rotação de um ângulo ξ efetuada em torno do eixo y implica num novo sistema de eixos (x', y', z') , ver Apêndice A.1, no qual a Hamiltoniana Zeeman será

$$\mathcal{H}_z = g\beta H S_z' \quad (2.2.6)$$

onde $g^2 = g_{\perp}^2 \sin^2 \theta + g_{\parallel}^2 \cos^2 \theta$. E, portanto, a energia Zeeman será

$$E_M^z = \langle M | \mathcal{H}_z | M \rangle = g\beta H M. \quad (2.2.7)$$

2.3 A HAMILTONIANA DE CAMPO CRISTALINO

A expressão mais comum para o potencial de campo cristalino é dada pela equação

$$\mathcal{H}_{cc} = v(r, \theta, \phi) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^{+l} \Lambda_l^m r^l Y_l^m(\theta, \phi), \quad (2.3.1)$$

onde Λ_l^m são os coeficientes de campo cristalino, r é o raio do íon magnético e $Y_l^m(\theta, \phi)$ são os harmônicos esféricos $P_l^m(\cos\theta)e^{im\phi}$.

Num sistema de simetria axial, a Hamiltoniana de campo cristalino deve ser invariante sob rotações no plano xy . Portanto,

$$\mathcal{H}_{cc}(r, \theta, \phi) = \mathcal{H}_{cc}(r, \theta, \phi + \gamma), \quad (2.3.2)$$

onde γ é um ângulo qualquer.

De (2.3.2) temos

$$Y_l^m(\theta, \phi) = Y_l^m(\theta, \phi + \gamma)$$

$$\therefore P_l^{(m)}(\cos\theta)e^{im\phi} = P_l^{(m)}(\cos\theta)e^{im(\phi+\gamma)} \quad (2.3.3)$$

Para que a igualdade acima seja satisfeita é necessário que

$$e^{im\gamma} = 1$$

$$\therefore m = 2n\pi, \quad (n = 0, 1, 2, 3, \dots). \quad (2.3.4)$$

Equação esta que admite uma única solução, isto é, $m=n=0$, pois m é um número inteiro e γ assume qualquer valor.

Duas restrições devem ser feitas ainda com relação a Hamiltoniana de campo cristalino para um potencial cristalino axial:

1º) A existência de um centro de inversão no sítio do íon considerado, implica na inexistência de termos l ímpares no potencial.

2º) Todos os $l > 2l'$, onde l' é o número quântico orbital de um único elétron, desaparece. Portanto, no caso de íons do grupo $3d$, precisaremos considerar a expansão do potencial cristalino somente até quarta ordem.

Como não estamos interessados nos deslocamentos absolutos dos níveis de energia, mas somente nos seus "splittings" devido ao potencial do cristal, podemos, sem perda de generalidades, omitir o primeiro termo ($l=0$) da expansão, que fica

$$\mathcal{H}_{cc} = \int_0^\pi r^2 \bar{P}_2^\circ(\cos\theta) + \int_0^\pi r^4 \bar{P}_4^\circ(\cos\theta), \quad (2.3.5)$$

onde $\bar{P}_l^\circ(\cos\theta)$ são os polinômios de Legendre normalizados:

$$\bar{P}_2^\circ(\cos\theta) = (5/8)^{1/2} (3\cos^2\theta - 1) = (5/8r^4)^{1/2} (3z^2 - r^2) \quad (2.3.6)$$

e

$$\begin{aligned} \bar{P}_4^0(\cos\theta) &= (3\sqrt{2}/16)(35\cos^4\theta - 30\cos^2\theta + 3) = \\ &= (3\sqrt{2}/16r^4)(3z^4 - 30z^2r^2 + 3r^4). \end{aligned} \quad (2.3.7)$$

Substituindo (2.3.6) e (2.3.7) em (2.3.5) obtemos

$$\mathcal{H}_{cc} = \int_2^0 (5/8)^{1/2} (3z^2 - r^2) + \int_4^0 (3\sqrt{2}/16)(35z^4 - 30z^2r^2 + 3r^4). \quad (2.3.8)$$

Efetuada-se uma rotação de um ângulo ξ em torno do eixo y de modo a sermos consistente com o novo sistema de referência $x'y'z'$, (ver Apêndice A.2, obtem-se:

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{cc} &= (5/8)^{1/2} \{ (3z'^2 - r^2) [(1/2)(3\cos^2\xi - 1)] + \\ &+ (x'^2 - y'^2) [(3/2)\sin^2\xi] - (x'z' + z'x')(3\sin\xi\cos\xi) \} + \\ &+ (3\sqrt{2}/16)a(35z'^4 - 30z'^2r^2 + 3r^4)(35\cos^4\xi - 30\cos^2\xi + 3). \end{aligned} \quad (2.3.9)$$

Aplicando o teorema de Wigner-Eckart,

$$\langle J, M_j | \sum_l P_l^m(r_1) | J, M_j' \rangle = \alpha_l \langle r^l \rangle \langle J, M_j | O_l^m(J) | J, M_j' \rangle, \quad (2.3.10)$$

onde os O_l^m são os operadores equivalentes aos polinômios homogêneos P_l^m , proporcionais a $r^l (y_l^m + y_l^{m*})$, os quais, apesar do símbolo, não devem ser confundidos com os polinômios de Legendre.

em (2.3.9), obtemos um operador ($\hat{\mathcal{H}}$) que age sobre as variáveis de

momento angular total ao invés da Hamiltoniana que opera sobre coordenadas cartesianas.

$$\begin{aligned}
 \mathcal{H}_{cc} = & D \{ [S_z'^2 - (1/3)S(S+1)] [(3g_{\parallel}^2/g^2)\cos^2\theta - 1] + \\
 & + (1/2)(S_+'^2 + S_-'^2)(g_{\perp}^2/g^2)\sin^2\theta + \\
 & - [(S_+'S_z' + S_z'S_+') + (S_- 'S_z' + S_z'S_-')] (g_{\perp}g_{\parallel}/g^2)\sin\theta\cos\theta \} + \\
 & + d \{ [35S_z'^2 - 30S(S+1)S_z'^2 + 25S_z'^2 - 6S(S+1) + \\
 & + 35^2(S+1)^2] [35(g_{\parallel}^4/g^4)\cos^4\theta - 30(g_{\parallel}^2/g^2)\cos^2\theta + 3] \}, \quad (2.3.11)
 \end{aligned}$$

onde

$$D = (45/32)^{1/2} c_2 \Lambda_2^0 \langle r^2 \rangle,$$

$$d = (3a\sqrt{2}/16) c_4 \Lambda_4^0 \langle r^4 \rangle,$$

$$\sin\xi = (g_{\perp}/g)\sin\theta,$$

$$\cos\xi = (g_{\parallel}/g)\cos\theta \text{ e}$$

$$S_{\pm} = S_x + iS_y.$$

Uma vez que a energia Zeeman é muito maior que a energia de campo cristalino ($g\beta H/D \sim 20$), os autovalores da Hamiltoniana (2.3.11) serão calculados usando-se a teoria de perturbação de primeira e segunda ordem, obtendo-se:

$$\begin{aligned}
E_H^{cc} = & D[M^2 - (1/3)S(S+1)] [3q_{//}^2/q^2) \cos^2\theta - 1] + \\
& + (2D^2/q\beta H_0) \{M[8M^2 + 1 - 4S(S+1)] (q_{//}^2 q_{\perp}^2 / q^4) \sin^2\theta \cos^2\theta + \\
& + (D^2/2q\beta H_0) \{M[2S(S+1) - 2M^2 - 1]\} (q_{\perp}^4 / q^4) \sin^4\theta + \\
& + d[35M^4 - 30S(S+1)M^2 + 25M^2 - 6S(S+1) + 3S^2(S+1)^2] * \\
& * [35(q_{//}^4/q^4) \cos^4\theta - 30(q_{//}^2/q^2) \cos^2\theta + 3]. \quad (2.3.12)
\end{aligned}$$

2.4 A HAMILTONIANA DE ESTRUTURA HIPERFINA

A Hamiltoniana de estrutura hiperfina, que representa a interação entre os momentos magnéticos eletrônicos e nuclear, pode ser escrita na forma

$$\mathcal{H}_{\text{hip}} = \vec{S} \cdot \vec{A} \cdot \vec{I}, \quad (2.4.1)$$

onde \vec{S} e \vec{I} representam os momentos de spin eletrônico e nuclear respectivamente, e \vec{A} o tensor A hiperfino.

Um tratamento similar ao da Hamiltoniana Zeeman, permite-nos escrever a eq.(2.4.1) na forma

$$\mathcal{H}_{\text{hip}} = A_{\parallel} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y). \quad (2.4.2)$$

Duas rotações dos eixos (z,x) para (z_e,x_e) e (z_n,x_n), a primeira de um ângulo ξ e a segunda de σ , onde os sub-índices "e" e "n" representam as coordenadas dos spins eletrônico e nuclear respectivamente (ver Apêndice A.3), fornece

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{hip}} = & A S_z' I_z' + (A_{\perp}/A) (A_{\parallel} S_x' I_x' + A S_y' I_y') + \\ & + [(A_{\perp}^2 - A_{\parallel}^2)/A] (\sigma_{\perp} \sigma_{\parallel} / \sigma^2) \text{sen}\theta \text{cos}\theta, \end{aligned} \quad (2.4.3)$$

onde
$$A^2 g^2 = g_{\perp} A_{\perp}^2 \sin^2 \theta + g_{\parallel}^2 A_{\parallel}^2 \cos^2 \theta \quad (2.4.4)$$

E, finalmente, uma vez que $(g\beta H/A \sim 35)$, os autovalores da eq.(2.4.3) calculados usando-se a teoria de perturbação de primeira e segunda ordem serão

$$\begin{aligned} E_{M,m}^{hip} = & AMm + (A_{\parallel} A_{\perp} / 2g\beta H_0 A) m [M^2 - S(S+1)] + \\ & + (A_{\perp}^2 / 4g\beta H_0 A^2) (A_{\parallel}^2 + A^2) M [I(I+1) - m^2] + \\ & + \{ (A_{\perp}^2 - A_{\parallel}^2) / 2g\beta H_0 A^2 \} (g_{\parallel} g_{\perp} / g)^2 \sin^2 \theta \cos^2 \theta. \end{aligned} \quad (2.4.5)$$

No caso em questão, A_{\parallel} e A_{\perp} são aproximadamente iguais e, portanto,

$$[(A_{\parallel}^2 - A_{\perp}^2) / A]^2 \simeq 0$$

e
$$(A_{\parallel} A_{\perp}^2 / 2A) \simeq (A_{\parallel}^2 + A^2) (A_{\perp}^2 / 4A^2) = A_{\parallel} / 2.$$

Fazendo uso das duas considerações acima na eq.(2.4.5), obtemos

$$E_{M,m}^{hip} = AMm + (A_{\parallel}^2 / 2g\beta H_0) \{ M [I(I+1) - m] - m [S(S+1) - M] \}. \quad (2.4.6)$$

2.5 A ANISOTROPIA DO CAMPO DE RESSONANCIA

Combinando as eqs. (2.2.7), (2.3.12) e (2.4.6), obtemos a energia total do estado (M,m)

$$E_{M,m} = E_M^z + E_M^{cc} + E_{M,m}^{hip} \quad (2.5.1)$$

A energia de transição entre os estados $(M,n) \leftrightarrow (M-1,m)$ é dado por

$$hf_0 = E_{M,m} - E_{M-1,m} \quad (2.5.2)$$

Como nos experimentos de ressonância paramagnética a frequência de radiação é mantida constante enquanto o campo varia, a eq. (2.5.2) pode ser arrumada de tal forma a fornecer o campo magnético H (em unidades de Gauss) onde as transições ocorrem. Ou seja,

$$\begin{aligned}
H = & H_0 - D' (2M-1) [(3q_{//}^2/q^2) \cos^2\theta - 1] + \\
& + (2D'^2/H_0) [4S(S+1) - 24M(M-1) - 9] (q_{//}^2 q_{\perp}^2/q^4) \sin^2\theta \cos^2\theta + \\
& - (D'^2/2H_0) [2S(S+1) - 6M(M-1) - 3] (q_{\perp}^4/q^4) \sin^4\theta + \\
& - d' \{140M^3 - 210M^2 + [190 - 60S(S+1)]M + 30S(S+1) - 60\} * \\
& * [35(q_{//}^4/q^4) \cos^4\theta - 30(q_{//}^2/q^2) \cos^2\theta + 3] + \\
& - A'M - (A_{//}'^2/2H_0) [I(I+1) - m^2 + m(2M-1)], \quad (2.5.3)
\end{aligned}$$

onde

$$D' = D/q\beta,$$

$$d' = d/q\beta,$$

$$H_0 = hf_0/q\beta,$$

$$A' = A/q\beta$$

$$A_{//}' = A_{//}/q\beta.$$

e

CAPITULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 INTRODUÇÃO

São várias as técnicas utilizadas para a obtenção de Compostos de Grafite Intercalado (GICs)[3], sendo que a escolha dependerá primordialmente das propriedades físicas e químicas do material intercalante. Em se tratando de intercalantes sólidos e líquidos, o método mais empregado e que, por sua vez, foi também utilizado por nós, é o de "duas zonas de vapor"[13, 14]. Este método consiste em manter o intercalante e o grafite separados e aquecidos às temperaturas T_1 e T_G respectivamente. O estágio mais baixo ($n=1$) é obtido para a menor diferença $T_G - T_1$, onde T_G deve ser superior o suficiente para evitar que o intercalante condense sobre o grafite. No caso de intercalantes líquidos como, por exemplo, o $SbCl_5$, para a obtenção do estágio 1 é aconselhável o uso do método onde os compostos intercalados são obtidos via imersão do grafite degasado no líquido intercalante. Para intercalantes gasosos o método empregado é o de "transporte isotérmico de vapor"[14]. Neste método a intercalação se dá aplicando-se uma pressão positiva de intercalante, à temperatura ambiente, sendo o estágio controlado através de um controle do tempo de duração do processo.

As características do hospedeiro são de grande importância para a obtenção de "bons" Compostos de Grafite Intercalado (GICs). Por "bons" GICs entende-se compostos de estágio bem definidos e de intercalação homogênea. No caso da grafita a intercalação se dá muito mais

facilmente do que em "Highly Oriented Pyrolytic Graphite" (HOPG)[15] e fibras de carbono[16]. As dimensões do hospedeiro também importam bastante na intercalação. Grafites pequenos e finos intercalam muito mais rapidamente e homogeneamente que grafites grandes e grossos, propiciando "boas" amostras.

Para a caracterização das amostras segundo o estágio várias técnicas podem ser empregadas. A primeira delas é a inspeção visual[17], feita assim que se processa a intercalação, fornecendo uma informação qualitativa do estágio, onde, por exemplo, as amostras intercaladas com AlCl_3 e FeCl_3 de estágio 1 e K (potássio) de estágio 2, apresentam coloração azul metálica. Já as amostras de estágio 1 intercaladas com K apresentam coloração dourada e grafite metálico para estágios mais altos. Outra maneira de se identificar o estágio é através da diferença de peso entre o composto intercalado e o grafite puro[3], conhecendo-se a fórmula química do composto e a estequiometria. No entanto, esta informação é qualitativa devido a inhomogeneidade da amostra, a presença de vacâncias e a acumulação preferencial de intercalante na vizinhança de defeitos do cristal.

Outra maneira de se obter uma informação qualitativa a respeito do estágio é através da observação com o auxílio de um microscópio, da expansão ocorrida ao longo do eixo c durante o processo de intercalação[14]. Este método também está sujeito a muitos erros sistemáticos devido a inhomogeneidades da amostra, tendência a exfoliação, especialmente próximo às bordas onde são feitas as medidas. Muito embora nossas amostras constituam paralelepípedos quase perfeitos, infelizmente não pudemos nos valer das duas últimas técnicas para a caracterização das mesmas, pois estas são altamente

reativas e seriam danificadas quando retiradas dos tubos onde foram preparadas.

Uma vez que as informações obtidas dos GICs são altamente dependentes do índice do estágio, torna-se imprescindível conhecê-lo com um alto grau de confiabilidade, impossível de se atingir com as técnicas citadas acima. Esse alto grau de confiabilidade pode ser atingido através da caracterização das amostras via espalhamento Raman (estágios $n = 1, 2, 3, 4$ e \dots) [18] e difração de raio-X ($n = 1, 2, 3, \dots$) [13, 19].

Apesar de utilizarmos a inspeção visual e o espectro Raman para a caracterização de algumas de nossas amostras, a confirmação final se dá através da análise do espectro de difração (001) de raio-X, cuja descrição mais detalhada será dada na próxima seção.

3.2 PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

O processo de preparação das amostras inicia-se em um forno de arco (Fig. 3.2.1) onde, em atmosfera de gás inerte (argônio) as ligas de $(Al_{1-x} : Y_x)$ - ($Y = Fe, Gd, Er$ e $Mn; 0,01 < x < 0,1$) são obtidas.

O forno de arco é constituído de uma campânula cilíndrica de vidro com bases de cobre. A base inferior possui cadinhos onde fundem-se os metais. É refrigerada à água e está ligada a uma fonte de tensão convencional funcionando como terra. Um bastão de cobre com ponta de tungstênio, também ligado à fonte de tensão e refrigerado à água, funciona como polo positivo. Com um leve toque da ponta de tungstênio na base inferior produz-se um arco voltaico o qual será utilizado na fusão dos metais. Acoplados à campânula temos uma bomba mecânica de vácuo, uma bomba difusora e um cilindro de argônio cujo gás é usado na lavagem da mesma. A bomba difusora garante uma boa limpeza e um nível baixo de oxigênio no forno. Como precaução extra, para diminuir a quantidade de oxigênio na atmosfera de argônio, utiliza-se o expediente de fundir várias vezes uma esfera de zircônio. Após este procedimento, desvia-se o arco voltaico para o cadinho onde se encontram os metais a serem fundidos. Para que se obtenha uma liga homogênea, deve-se virá-la e repetir a operação de fusão várias vezes.

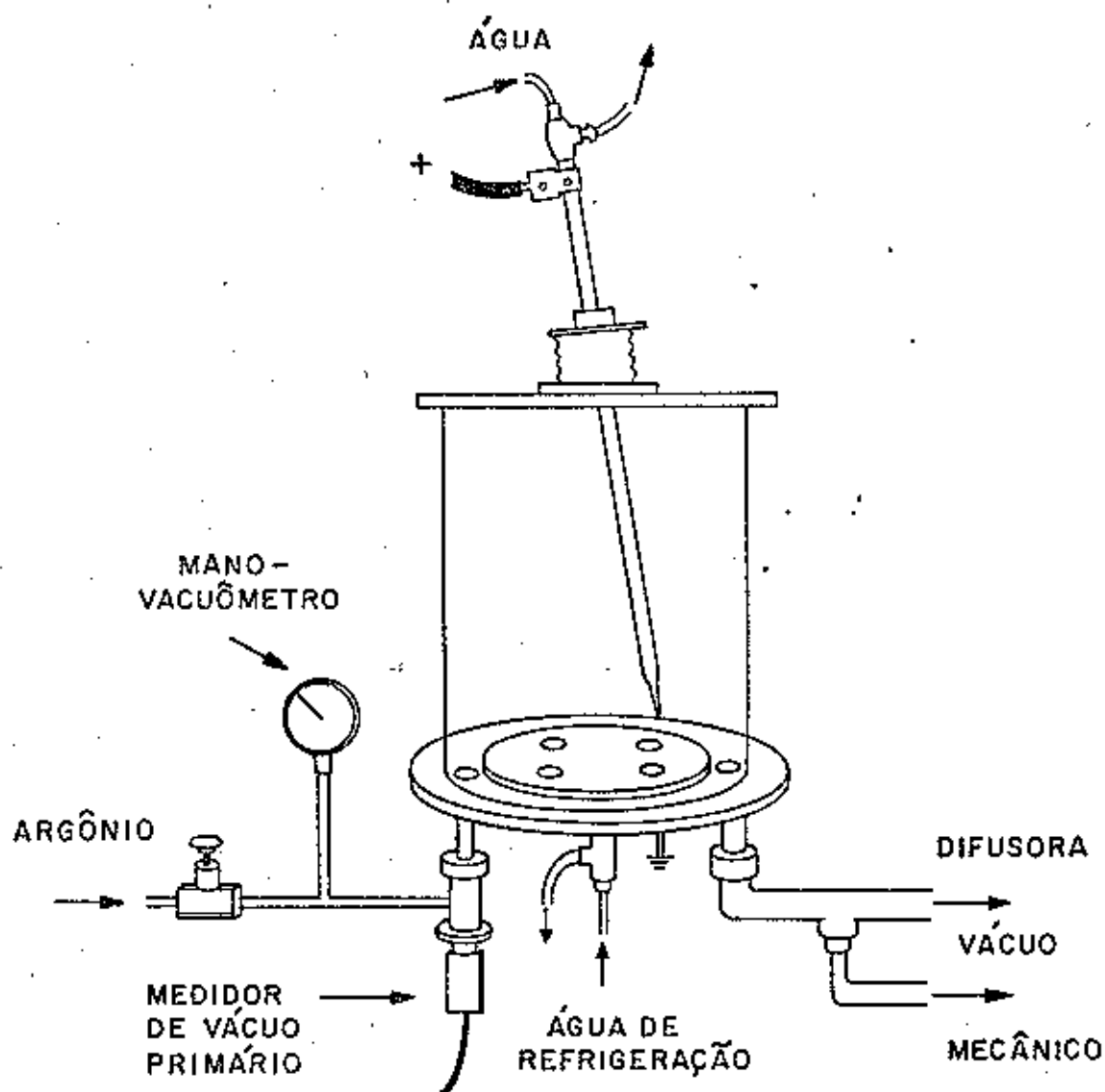


Fig. 3.2.1 Esquema do sistema de preparação de ligas.

Uma vez obtida a liga de $(Al_{1-x} : Y_x)$ inicia-se o processo de reação da limalha da mesma com o gás de cloro no reator, como mostra a figura 3.2.2, para a obtenção do intercalante. O primeiro frasco contém NaOH e, além de funcionar como regulador de pressão mantendo a pressão do cloro no reator aproximadamente igual à pressão atmosférica, evita que o mesmo, altamente tóxico, seja lançado ao ar. O segundo frasco, também com NaOH, funciona como medida de segurança, pois uma vez que o cloro comece a borbulhar nesse, indica que o primeiro não está eliminando-o totalmente e, portanto, a solução desse precisa ser trocada. Devido ao fato de o intercalante ser altamente higroscópico, torna-se necessário sua preparação na própria ampola onde se dará a intercalação.

O procedimento consiste em fazer vácuo de limpeza no reator para, em seguida, inundá-lo com o gás de cloro. Aquecendo-se a limalha com a chama de um bico de Bunsen e retirando-a em seguida, a medida que a ampola for resfriando, uma temperatura adequada é atingida e processa-se a reação. Dependendo da quantidade de intercalante que se deseja, deve-se repetir a aproximação da chama sempre no sentido reator/grafite para que o reagente se condense entre o grafite e a limalha. Após obtida uma quantidade razoável de material, baixa-se a pressão do reator para 200 torr aproximadamente e sela-se a ampola contendo gás de cloro, o grafite (7x3x0,2mm de HOPG) numa extremidade e o intercalante na outra.

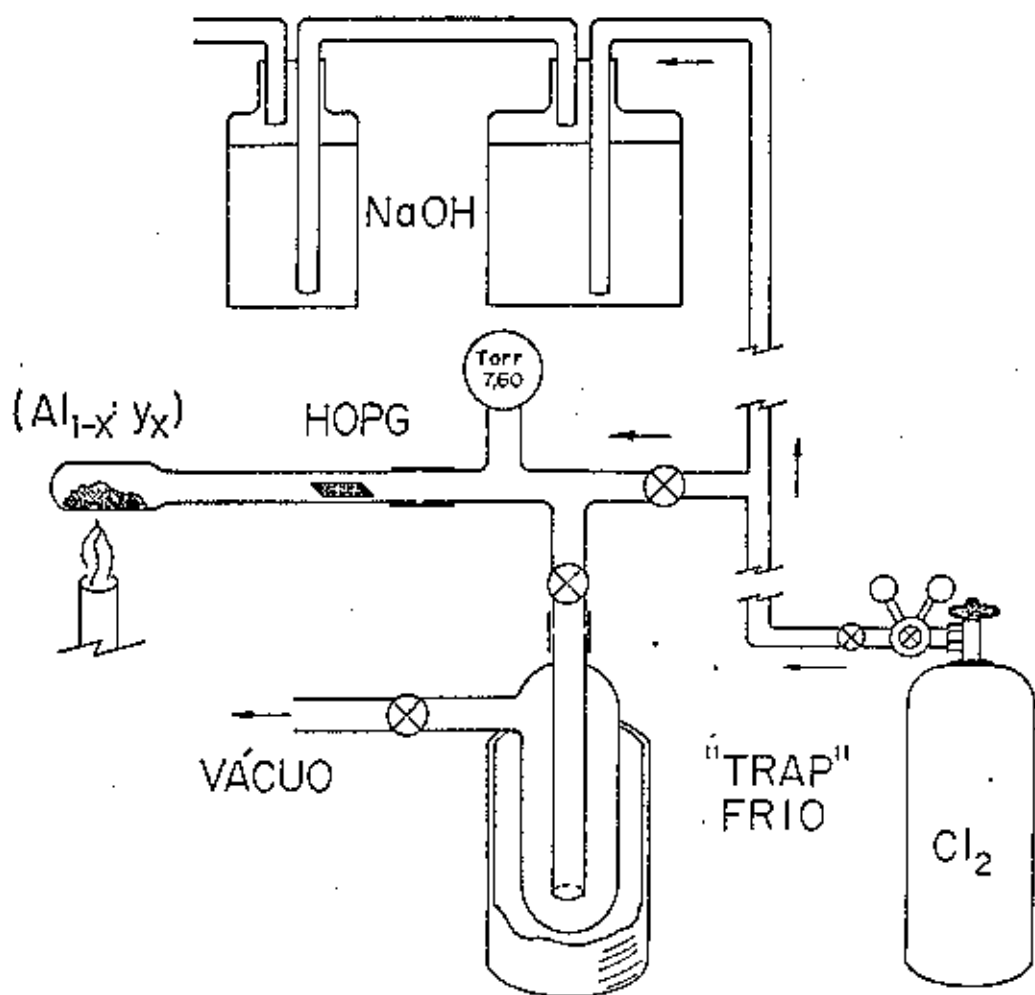


Fig. 3.2.2 Esquema do sistema (reator) de preparação do intercalante.

A próxima etapa envolverá a intercalação propriamente dita. Colocando-se a ampola num forno de duas zonas de temperatura, permanecendo o grafite e o intercalante às temperaturas $T_c = 286^\circ\text{C}$ e $T_g = 235^\circ\text{C}$ respectivamente, nessas condições, a intercalação se dará num prazo médio de 24 horas. Os estágios dependerão da quantidade de intercalante, do tempo de permanência da ampola no forno e/ou das temperaturas T_c e T_g [12, 13]. Apesar de não termos tido um controle rigoroso sobre a quantidade de intercalante, no caso do intercalante obtido da liga ($\text{Al}_{0,922} : \text{Mn}_{0,078}$), observamos que dobrando-se o tempo de permanência da amostra no forno há um aumento na quantidade de MnCl_2 intercalado.

Completada a intercalação a ampola deve ser retirada do forno. O procedimento utilizado consiste em retirá-la pelo lado oposto ao grafite, resfriando-a lentamente a fim de evitar que o intercalante, ainda gasoso, se condense sobre a amostra e que uma mudança abrupta de pressão ocasione exfoliação da mesma ou a obtenção de estágios mistos.

Terminada a intercalação a amostra necessita ser caracterizada a fim de se determinar o estágio da mesma. A maioria das amostras apresentam uma intercalação homogênea e são ditas de estágios puros. Raramente encontram-se amostras onde parte do grafite é um estágio n e o restante $n+1$ ou $n-1$. Os estágios das amostras foram determinados usando-se raio X, com fonte de radiação de cobre e medindo-se, no espectro de difração (001), ver figura 3.2.3, os ângulos de difração θ do feixe incidente ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) nos planos do GIC. Pela lei de Bragg

$$1\lambda = 2l_c \text{ sen}\theta.$$

onde I_c é a distância entre camadas de intercalante adjacentes. O valor de I_c que caracteriza o índice n da amostra, para o $AlCl_3$, encontram-se tabelados nos trabalhos de Gualberto[13] e Stein[19], ver tabela 3.2.1.

Fig. 3.2.3 Espectro de difração (001) de raio X com fonte de cobre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Na parte superior da figura podemos ver o ângulo de difração 2θ medido com relação aos planos da amostra. Na metade superior da figura estão graficados os picos de difração do composto de grafite intercalado com $AlCl_3$ com impureza de $MnCl_2$, estágio 2. Na metade inferior os do composto de grafite intercalado com $AlCl_3$ com impureza de $FeCl_3$, estágio 1. Os números acima dos picos são os índices l de cada pico e a escala de intensidade é arbitrária e diferente para cada espectro.

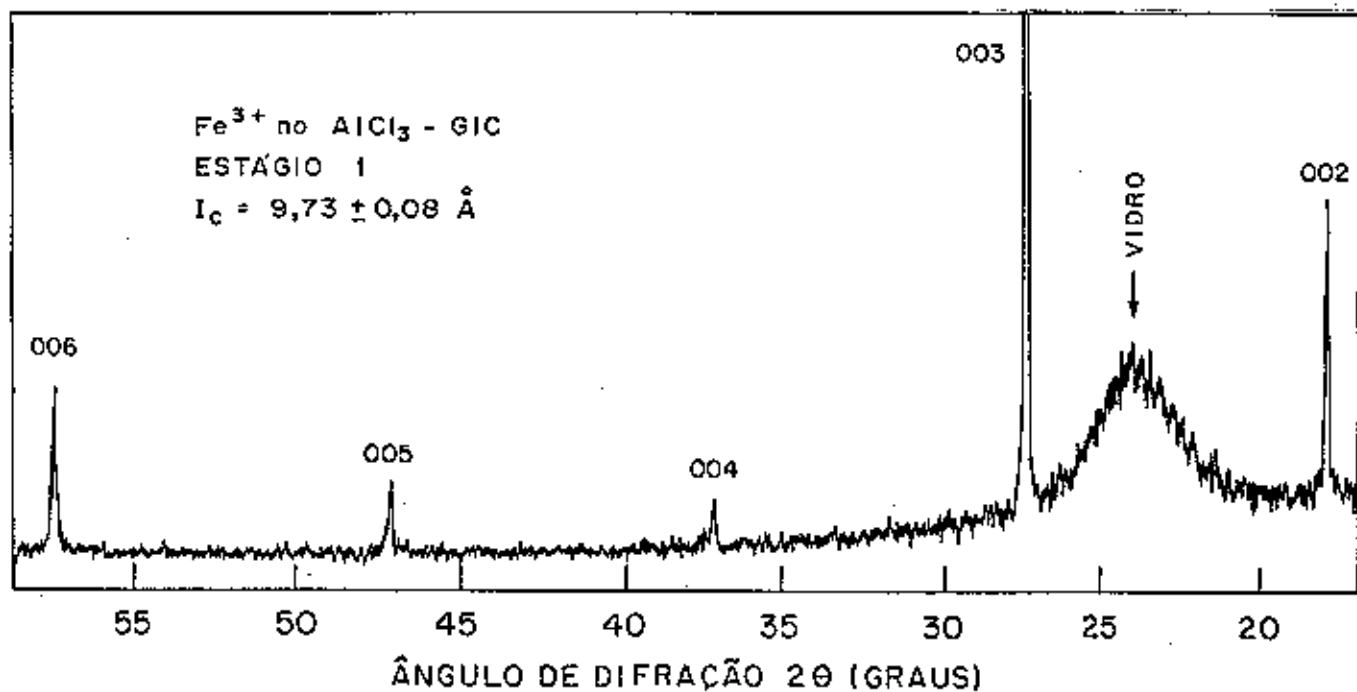
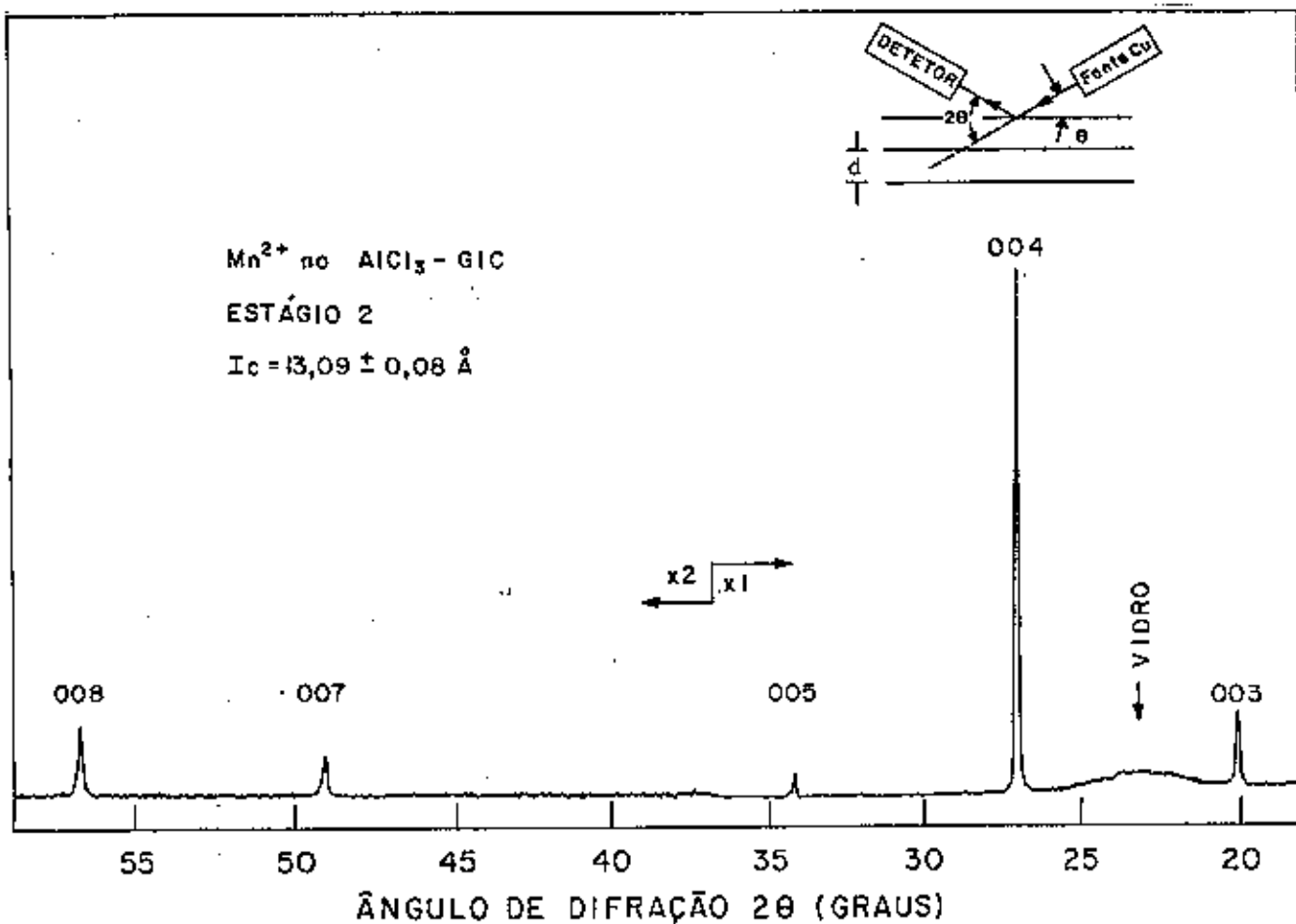


Tabela 3.2.1 - Parâmetros de Difração (001) do AlCl_3 - GIC

Estágio	I (Å)	I (Å)
n	(a)	(b)
1	9,49 + 0,01	9,57
2	12,91 + 0,02	12,83
3	-	16,24
4	19,67 + 0,02	19,54
7	-	29,73
8	32,88 + 0,03	-

(a) Gualberto [13]

(b) Stein [19] (erro médio de + 0,15 Å)

3.3 TÉCNICAS DE MEDIÇÃO

Para o experimento de RPE foi utilizado o espectrômetro da Varian, modelo E-15, no qual o campo magnético decorre dos campos gerados pelas duas bobinas de campo fixo (modelo V7400) mais o campo oscilante gerado pelas outras duas de modulação, com frequências ajustáveis em 1, 10, 25 e 100 KHz. O campo magnético efetivo é controlado por uma ponta de efeito Hall e tem uma capacidade máxima de aproximadamente 18 KGauss.

A microonda é gerada na ponte de microonda da Varian, modelo E-101 - Banda-X, por um Klystron que opera a uma potência de até 200.mW, em frequências entre 8,8 e 9,6 GHz. A frequência de microonda é medida por um frequencímetro da Hewlett-Packard, modelo 5340A, conectado à ponte. Através de uma guia de onda o sinal atinge a amostra na cavidade ressonante instalada entre os polos dos ímãs. A microonda refletida, a qual é modulada pela frequência de modulação do campo, é guiada para o cristal detetor na ponte, onde é demodulada. O sinal de RPE do detetor, após amplificado num pré-amplificador, é dirigido para as unidades receptoras de baixa (1 e 10 KHz) ou alta (25 e 100 KHz) frequência de modulação, através da unidade seletora de função do sistema. O sinal de RPE é processado na seção receptora de modulação que o converte à voltagem C.C. para, em seguida, transmiti-lo ao eixo Y do registrador. A varredura em X é feita em torno do valor do campo central ajustado previamente no painel de

controle de campo. O sinal de RPE também pode ser aplicado a um osciloscópio, unidade E200A, durante a operação de ajuste.

O experimento de variação angular foi realizado à temperatura ambiente em uma cavidade ressonante cilíndrica da Varian, operando no modo TE_{011} , com frequência e amplitude de modulação de 100 KHz e 10.Gauss pico a pico, respectivamente. A amostra foi colocada no centro da cavidade com o eixo c paralelo ao campo magnético externo ($\hat{c}H = 0^\circ$). O expediente usado para a variação angular foi o de girar as bobinas magnéticas de 0° até 180° .

Para os experimentos de acompanhamento do comportamento das linhas da ressonância de spins dos portadores de carga (RSPC) e das linhas de RPE do Mn^{2+} , em função da temperatura, foi utilizada uma cavidade retangular da Varian, operando no modo TE_{102} . Para variar a temperatura na amostra foi adaptado um sistema de fluxo que permitiu uma variação de temperatura entre 85 e 375 K. O sistema consiste em fazer passar gás de nitrogênio por uma serpentina mergulhada em nitrogênio líquido que, após resfriado, antes de passar pela amostra, passa por uma resistência elétrica controlada por um sensor de platina ligado em ponte de Wheatstone com o controlador de potência da Air Products and Chemicals, modelo OC 20.

A temperatura foi tomada por um termopar de ouro-chromel, com 0,7% de impureza de ferro no fio de ouro, ficando este colado à ampola a uma distância de aproximadamente 15 mm da amostra, fora da cavidade. A leitura da temperatura foi feita num medidor da Air Products & Ch. modelo APD-T1.

Com relação aos experimentos realizados em função da temperatura convém ressaltar que os mesmos só puderam ser levados a cabo para o

intervalo acima citado, pois, no limite superior, para temperaturas acima de 380 K, inicia-se o processo de exfoliação das amostras e, no inferior, para temperaturas abaixo de 85 K, ficávamos impedidos de atingi-las devido às limitações do equipamento.

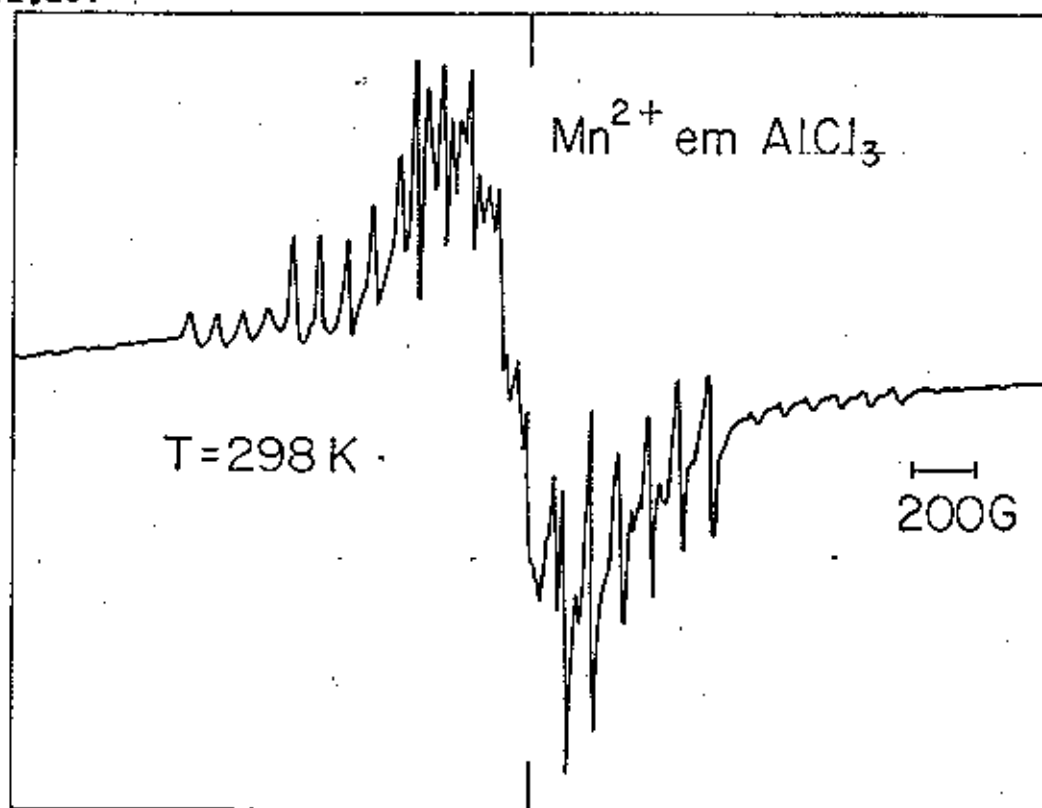
Os experimentos em função da temperatura com as amostras de GIC com AlCl_3 com impureza de MnCl_2 , estágio 2, foram realizados com as mesmas sendo colocadas na cavidade com o eixo c paralelo ao campo magnético estático ($H_0 // c$), a fim de observarmos mais claramente qualquer possibilidade de mudança no comportamento das linhas de Mn^{2+} .

CAPÍTULO 4

RESULTADOS, ANÁLISE E DISCUSSÃO

4. RESULTADOS, ANÁLISE E DISCUSSÃO

Uma vez obtido o intercalante, como descrito na seção 3.2, confirmamos ou não a presença da impureza através do espectro de RPE (Y= Fe, Gd e Mn) e/ou luminescência (Y= Er). Após a confirmação, como pode ser visto na figura 4.1 para o Mn^{2+} no $AlCl_3$, iniciamos a intercalação.



3370

CAMPO MAGNÉTICO (GAUSS)

Fig. 4.1 Espectro de RPE do pó de Mn^{2+}
no $AlCl_3$, à temperatura ambiente.

Ao retirarmos as amostras do forno, antes mesmo de caracterizá-las segundo o estágio por raio-X, verificamos se as impurezas estão presentes nas camadas de grafite novamente através dos espectros de RPE (Y= Fe, Gd e Mn) e/ou luminescência (Y= Er). Apesar de termos confirmado a presença do Gd e Er no espectro do intercalante, infelizmente não conseguimos intercalá-los junto com o AlCl_3 . A presença do Fe é notada através da largura da linha de ressonância dos spins dos portadores de carga (RSPC). A linha alarga-se com o aumento do percentual de impureza e, mantendo-se fixo o percentual, estreita-se com o aumento do estágio. Já a presença do Mn^{2+} no caso de amostras de estágios puros é evidente. O estado eletrônico fundamental do íon Mn^{2+} é um estado ${}^6S_{5/2}$ e, o spin nuclear é $I = 5/2$. O número total de níveis de energia é $(2S+1)(2I+1) = 36$. Portanto, 30 é o número total de transições permitidas ($\Delta M = \pm 1$ e $\Delta m = 0$, onde M e m são os números quânticos de spin eletrônico e nuclear respectivamente). As figuras 4.2(a) e 4.2(b) mostram o espectro de RPE do Mn^{2+} no AlCl_3 - GIC, estágio 2, à temperatura ambiente, para o campo magnético paralelo e perpendicular ao eixo c respectivamente. A ressonância intensa e isotrópica no centro do espectro corresponde à RSPC com o valor de $g = 2,0020 \pm 0,0010$. Os cinco conjuntos de seis linhas hiperfinas com razão de intensidade relativa, 5:8:9:8:5, para as linhas de estrutura fina, correspondem às transições entre os multipletos ($S=5/2$, $I=5/2$). As 31 linhas de ressonância apresentam configuração "metálica" e serão analisadas com base nos trabalhos de Dyson[20] e Feher e Kip[21].

DERIVADA DA ABSORÇÃO

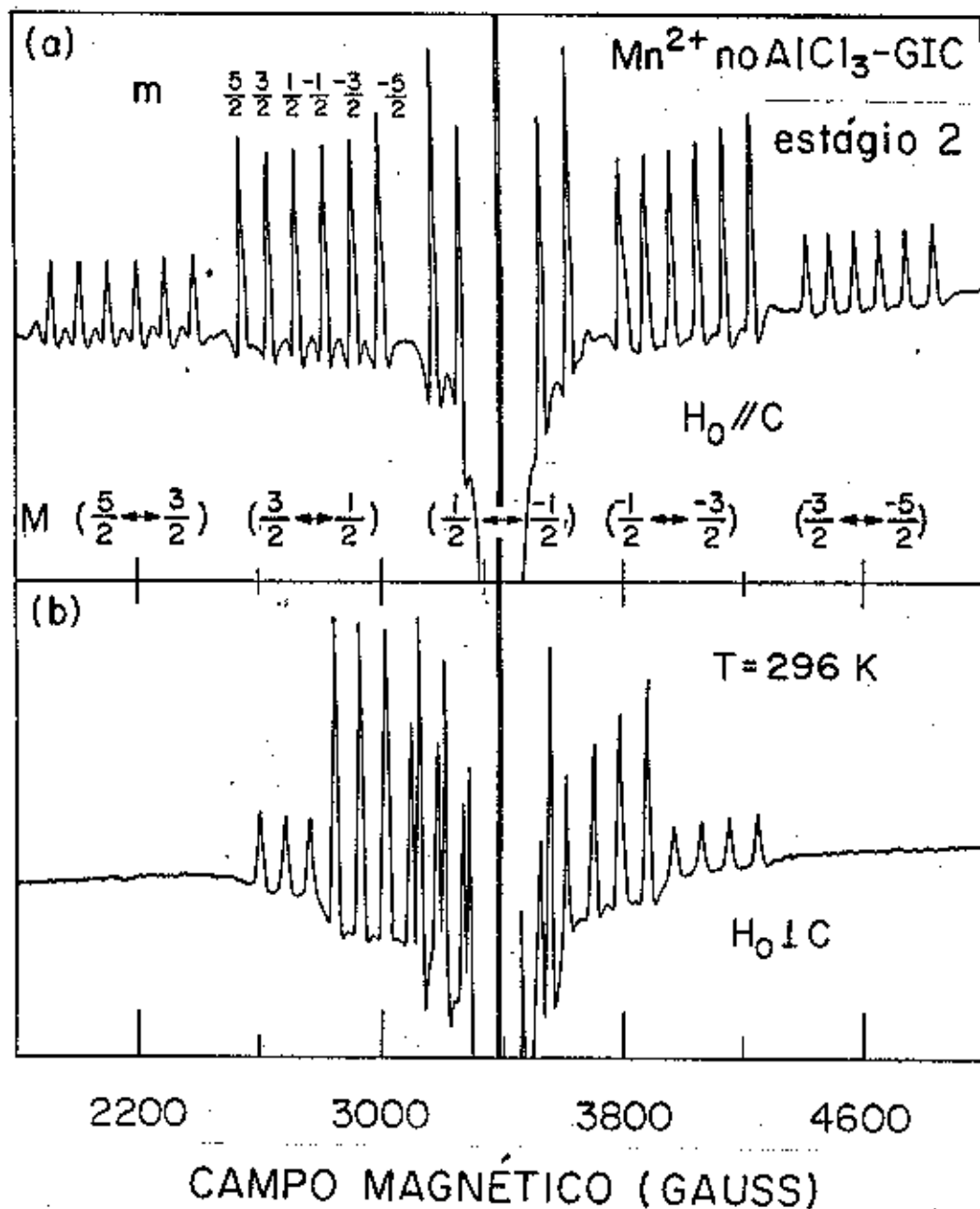


Fig. 4.2 Espectro de RPE, à temperatura ambiente, do Mn^{2+} no $AlCl_3$ - GIC, estágio 2, amostra 1. (a) Campo Magnético externo paralelo ao eixo c do grafite. (b) Campo magnético perpendicular ao eixo c.

As figuras 4.3 de (a) até (d) mostram as ressonâncias observadas para as transições correspondentes ao multiplete $m=5/2$, $M=(1/2 \leftrightarrow -1/2)$, o qual é insensível às distorções do cristal, para as temperaturas de 97,4K, 162,3K, 295,5K e 366,6K, respectivamente.

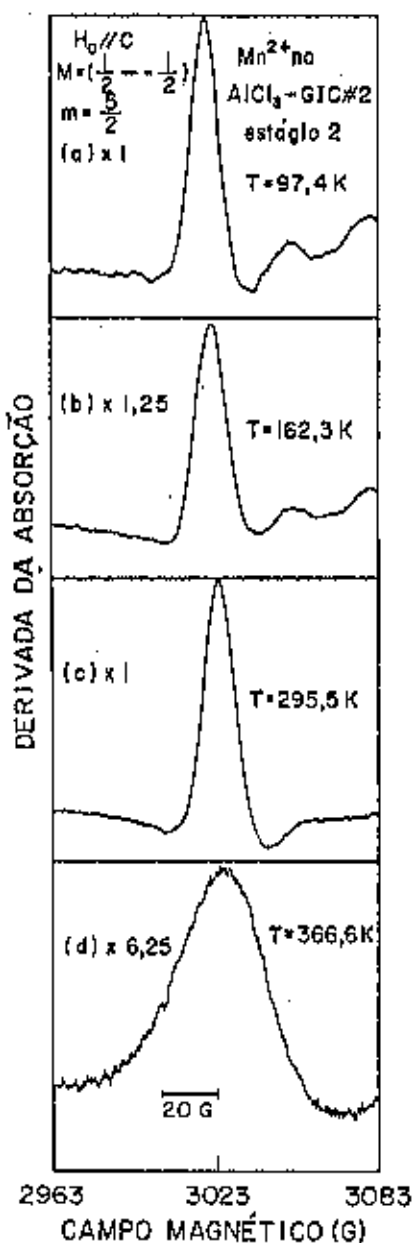


Fig. 4.3 Espectros de ressonância correspondentes ao multiplete $m=5/2$, $M=(1/2 \leftrightarrow -1/2)$, para o GIC com $AlCl_3$ com impureza de Mn^{2+} .

As figuras 4.4 de (a) até (f) mostram a anisotropia do campo de ressonância das linhas do Mn^{2+} em função do ângulo entre o eixo c da amostra e o campo magnético aplicado. Esta anisotropia pode ser esboçada pela Hamiltoniana de spin usual para simetria axial descrita no capítulo 2. Os parâmetros dessa Hamiltoniana foram obtidos a partir da eq. 2.5.3, por ajuste de mínimos quadrados, para a variação angular dessas trinta linhas, à temperatura ambiente, fornecendo:

$$g_{\parallel} = 1,9968 \pm 0,0001 \quad g_{\perp} = 1,99996 \pm 0,0001$$

$$D' = (155,1 \pm 0,2) \text{ Gauss} \quad d' = (-5,2 \pm 0,3) \times 10^{-4} \text{ Gauss}$$

$$A'_{\parallel} = (86,18 \pm 0,2) \text{ Gauss} \quad A'_{\perp} = (80,58 \pm 0,2) \text{ Gauss}$$

Estes resultados indicam claramente que os íons Mn^{2+} estão localizados num sítio de simetria axial, estando os íons Cl^{-} faceando as camadas de carbono adjacentes, visto que a camada intercalante é composta por três outras assim distribuídas: $Cl_3-Al_2-Cl_3$ [13].

Fig. 4.4 Variação angular das transições:

(a) $|M, m=5/2\rangle \leftrightarrow |M-1, m=5/2\rangle$

(b) $|M, m=3/2\rangle \leftrightarrow |M-1, m=3/2\rangle$

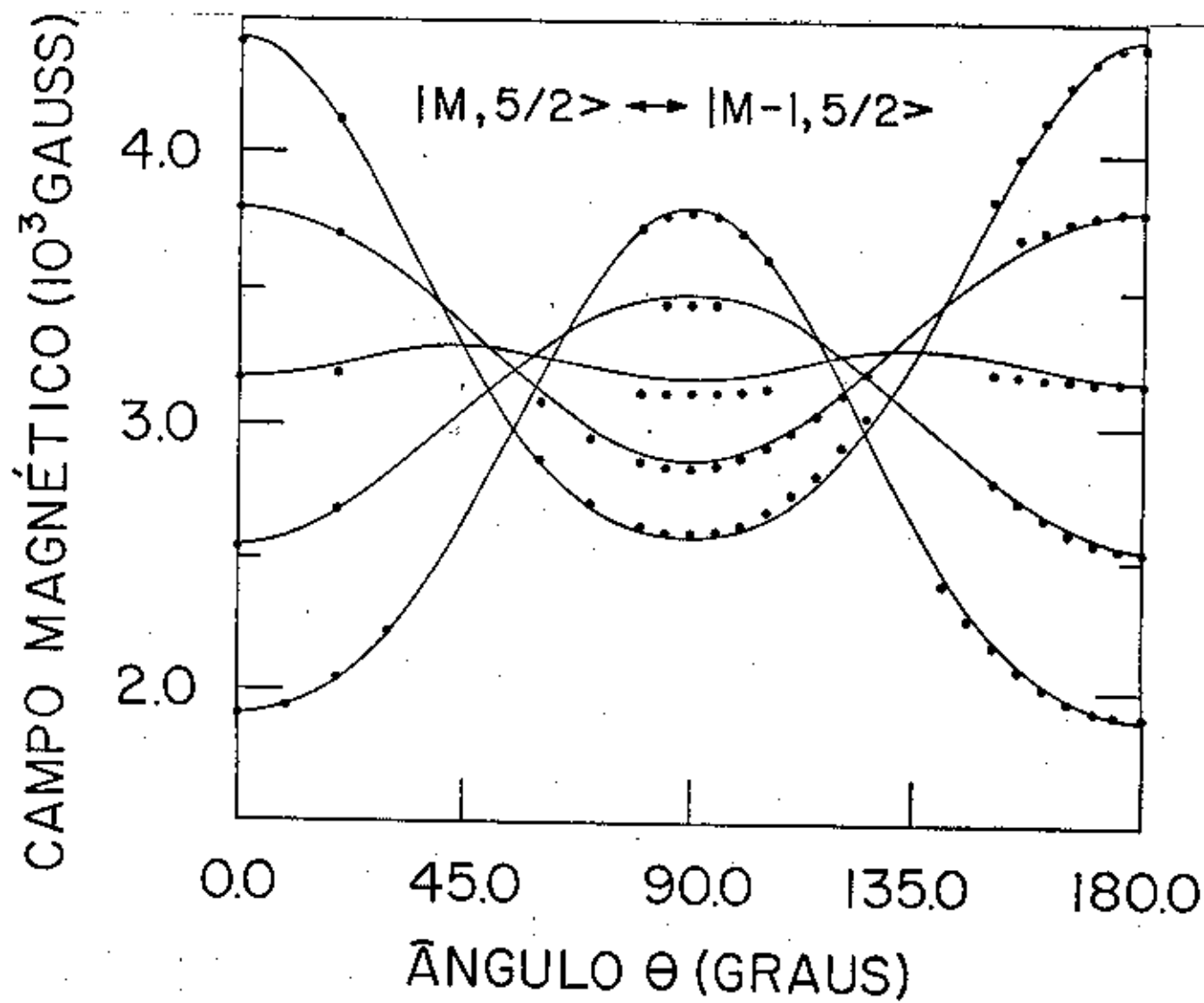
(c) $|M, m=1/2\rangle \leftrightarrow |M-1, m=1/2\rangle$

(d) $|M, m=-1/2\rangle \leftrightarrow |M-1, m=-1/2\rangle$

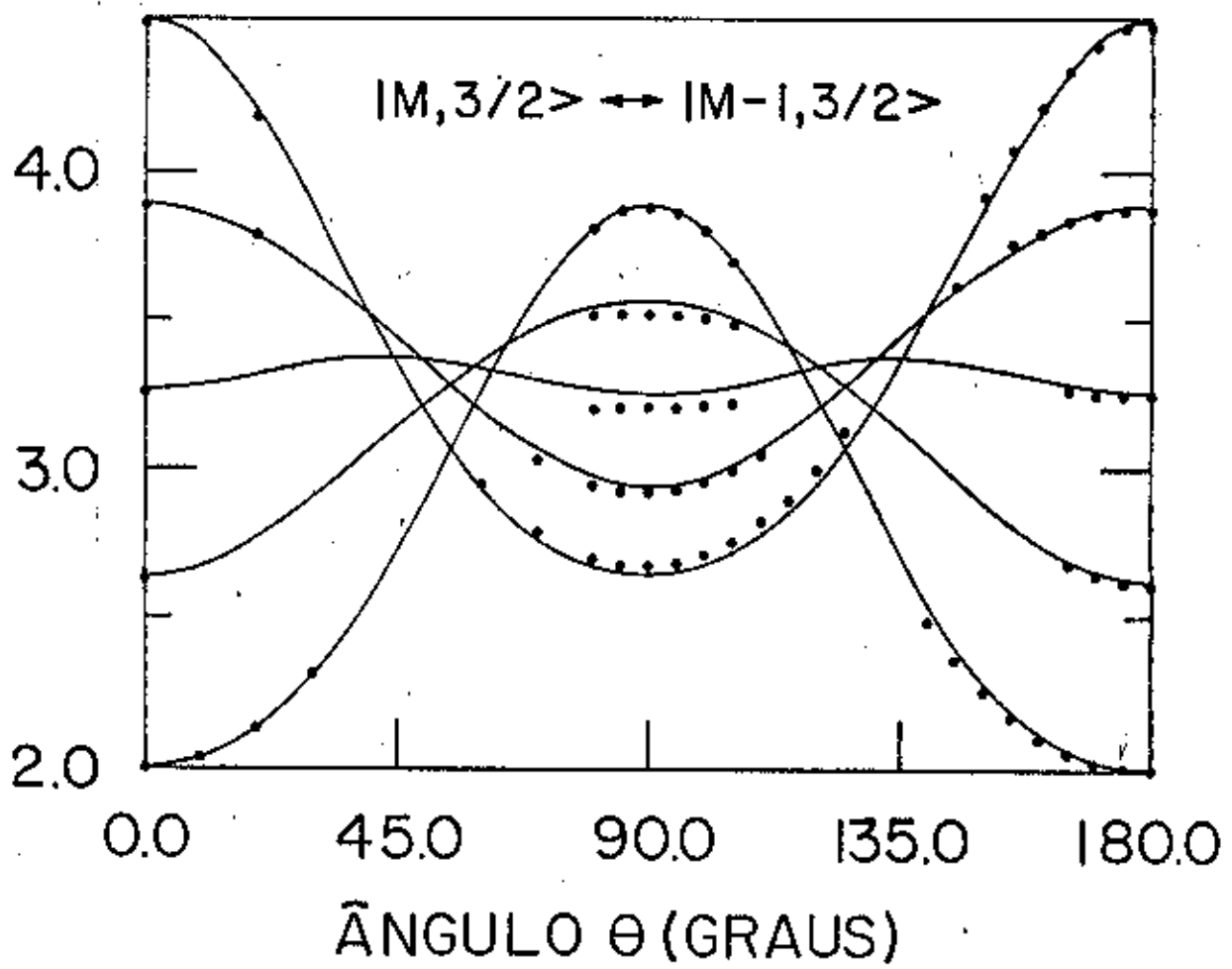
(e) $|M, m=-3/2\rangle \leftrightarrow |M-1, m=-3/2\rangle$

(f) $|M, m=-5/2\rangle \leftrightarrow |M-1, m=-5/2\rangle$

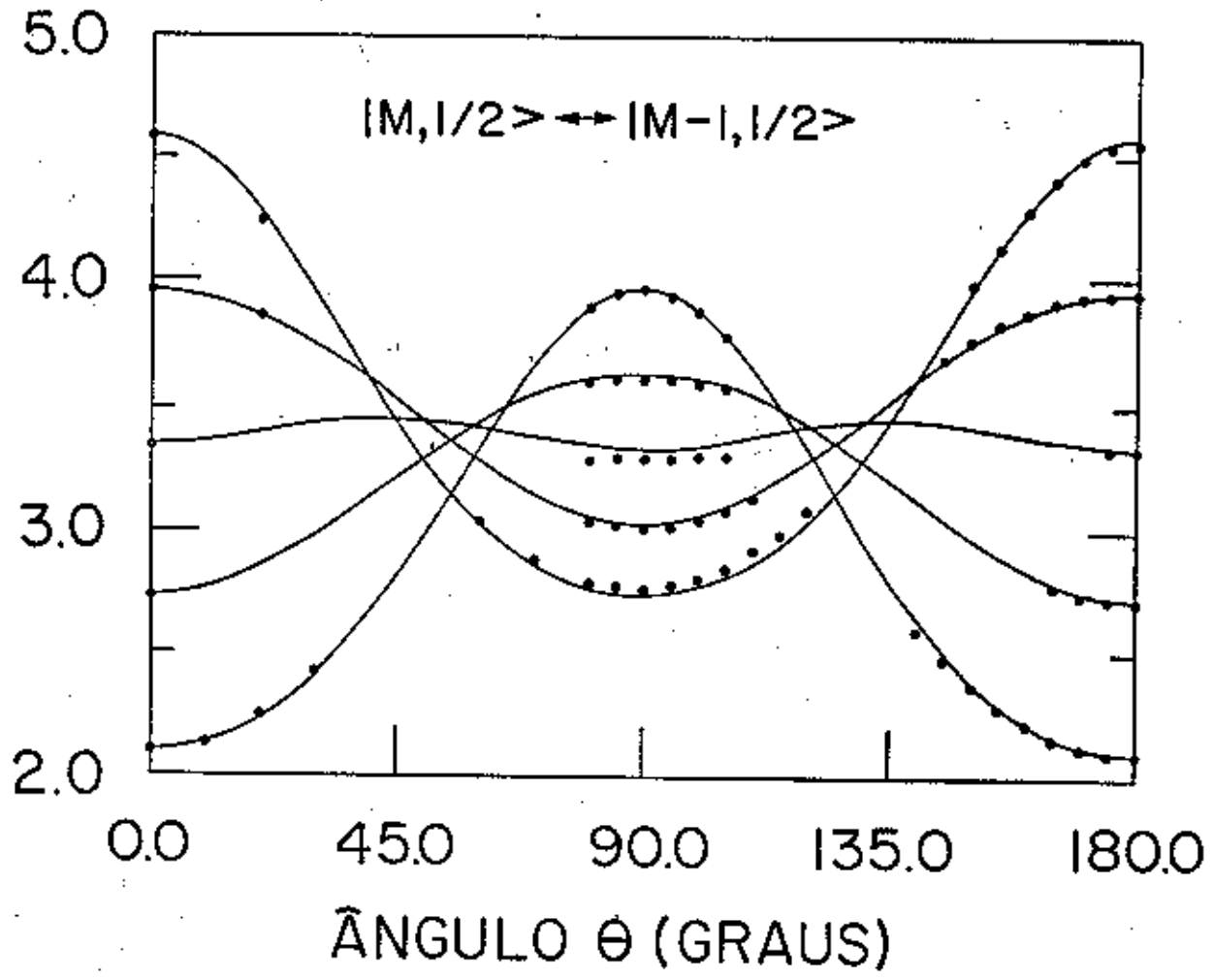
As linhas cheias foram obtidas por ajuste de mínimos quadrados, a partir da eq. (2.5.3), para o acompanhamento de 29 das 30 linhas de ressonância do Mn^{2+} , à temperatura ambiente.

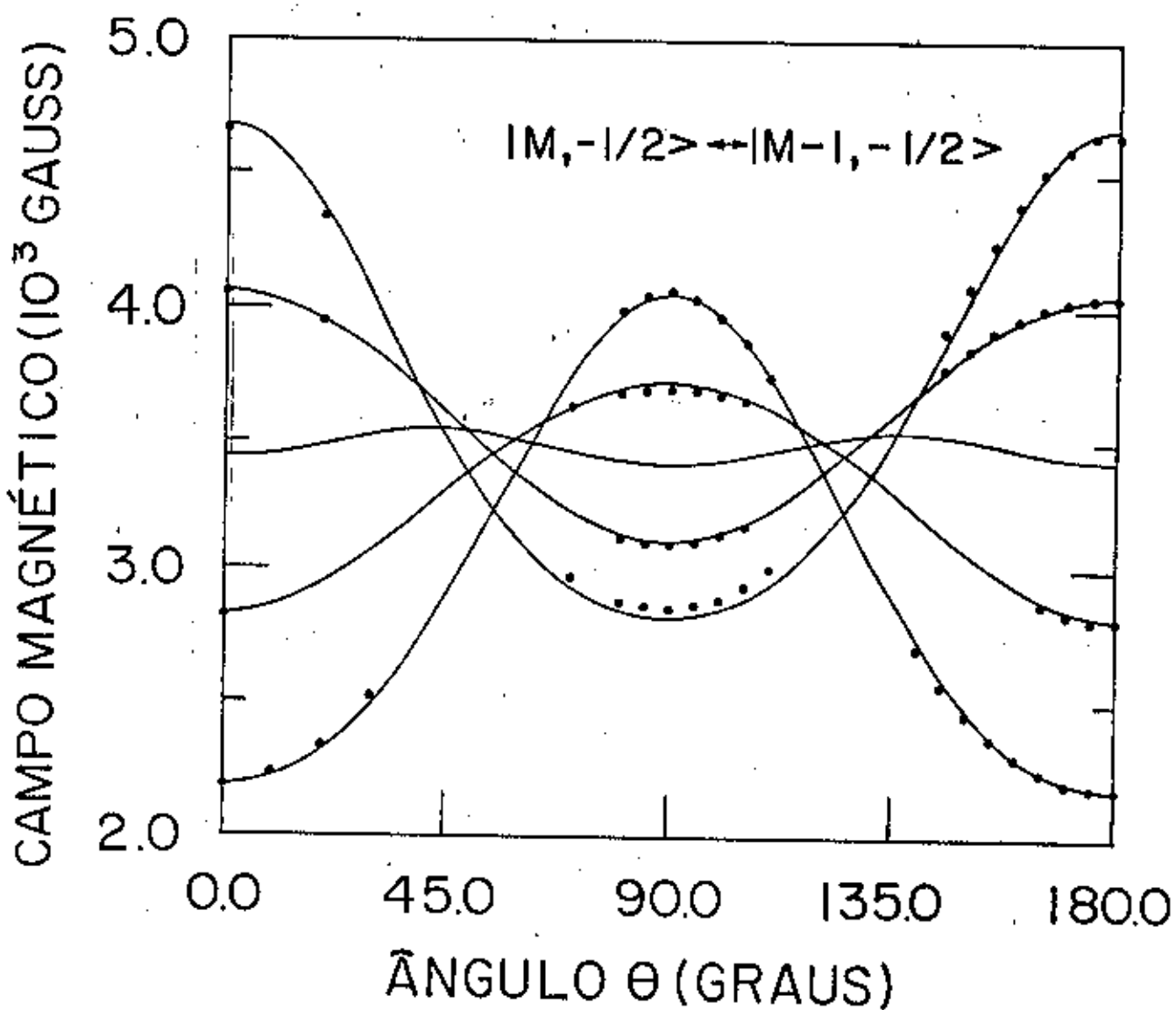


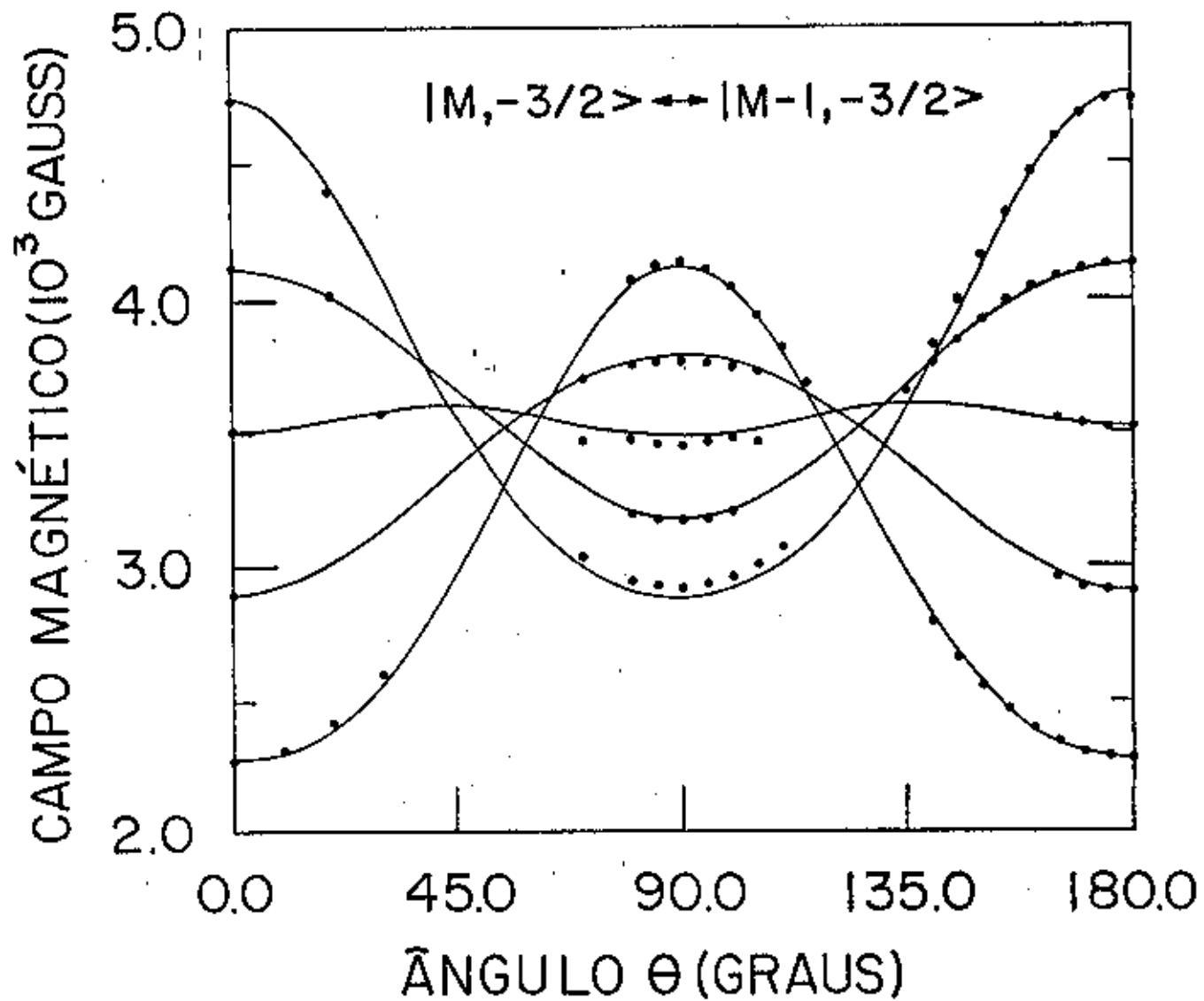
CAMPO MAGNÉTICO (10^3 GAUSS)

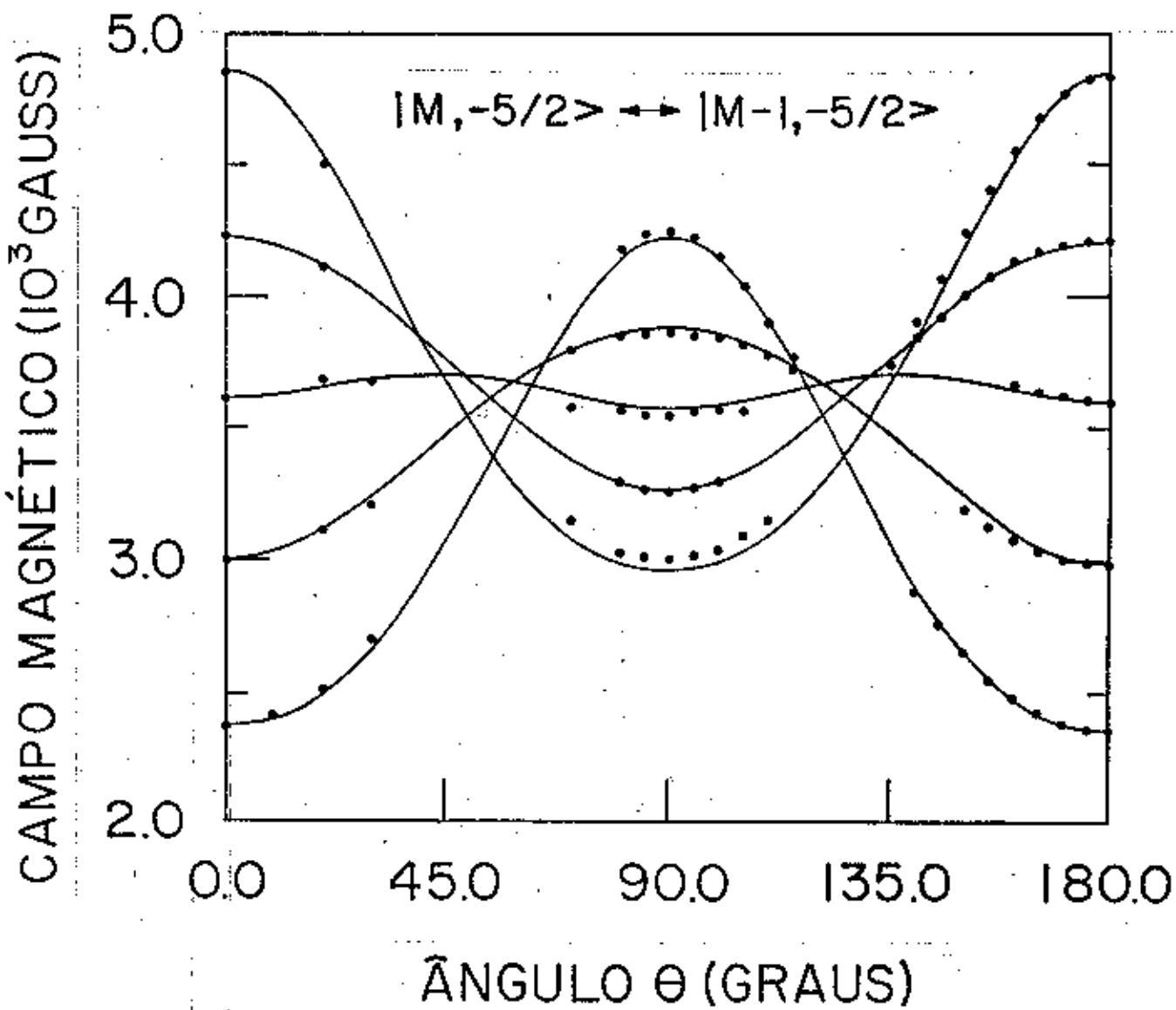


CAMPO MAGNÉTICO (10^3 GAUSS)









A figura 4.5 mostra a dependência com a temperatura encontrada para o parâmetro de campo cristalino de segunda ordem D' , para a amostra 1. O melhor ajuste dos dados experimentais fornece:

$$D'(T) = (1,029T - 153,6) \text{ Gauss, para } 220K \leq T \leq 376K.$$

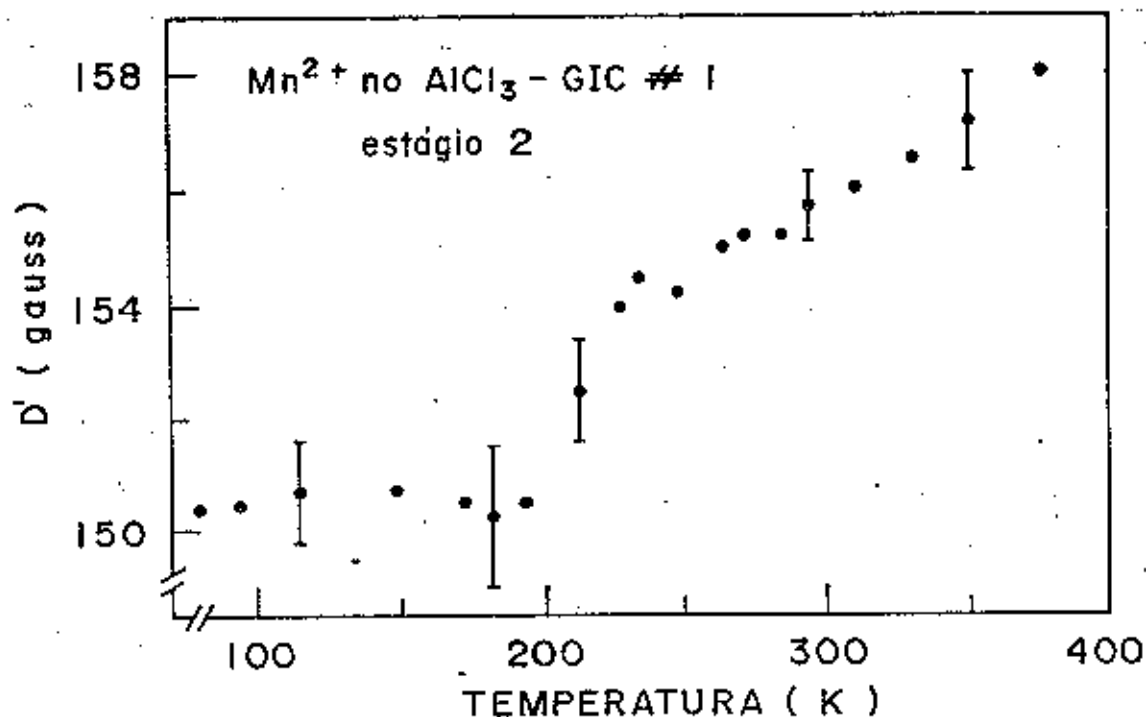


Fig. 4.5 Dependência com a temperatura do parâmetro de campo cristalino de segunda ordem $D'(T)$.

Devido ao aumento de D com a temperatura acima de 200K, concluímos que os íons Mn^{2+} estão fracamente acoplados às vibrações da rede e, conseqüentemente, a dependência de D é predominantemente devido à expansão térmica da rede na direção do eixo c[22]. Este efeito que observamos para o parâmetro D é contrário ao comumente observado em cristais onde o Mn^{2+} está fortemente acoplado à rede. Para o mesmo intervalo de temperatura não observamos qualquer alteração no tensor hiperfino.

As figuras 4.6(a) e 4.7(a) mostram a dependência da largura da linha com a temperatura para as amostras 1 e 2 respectivamente, referentes às transições correspondentes ao multipletto $m = 5/2$, $M = (1/2 \leftrightarrow -1/2)$. Em cada gráfico a largura da linha de ressonância permanece constante para temperaturas até 200K e deve ser basicamente determinada por T_2 , o tempo de relaxação spin-spin. Mas, para $T > 220K$, um alargamento acentuado da linha é observado. Acreditamos ser devido a T_1 , o tempo de relaxação spin-rede, o qual torna-se comparável a T_2 e, portanto, T_1 pode ser medido diretamente da largura da linha[23]. Dos dados experimentais encontramos:

$$T_1^{-1} = (7 \pm 2) \times T^{(2,5 \pm 1)}, \text{ para } T > 250K.$$

As figuras 4.6(b) e 4.7(b) mostram a dependência da intensidade com a temperatura para as amostras 1 e 2 respectivamente, correspondendo ao multipletto descrito acima. A anomalia observada a $T \approx 200K$, coincide com a também observada no parâmetro de campo cristalino D à mesma temperatura. A origem desta anomalia não foi ainda esclarecida, mas existem algumas evidências em outros GICs tais

como HON_3 - GICs[24] da existência de "librational modes", ou seja, oscilações rotacionais as quais poderiam ser as responsáveis por esta anomalia.

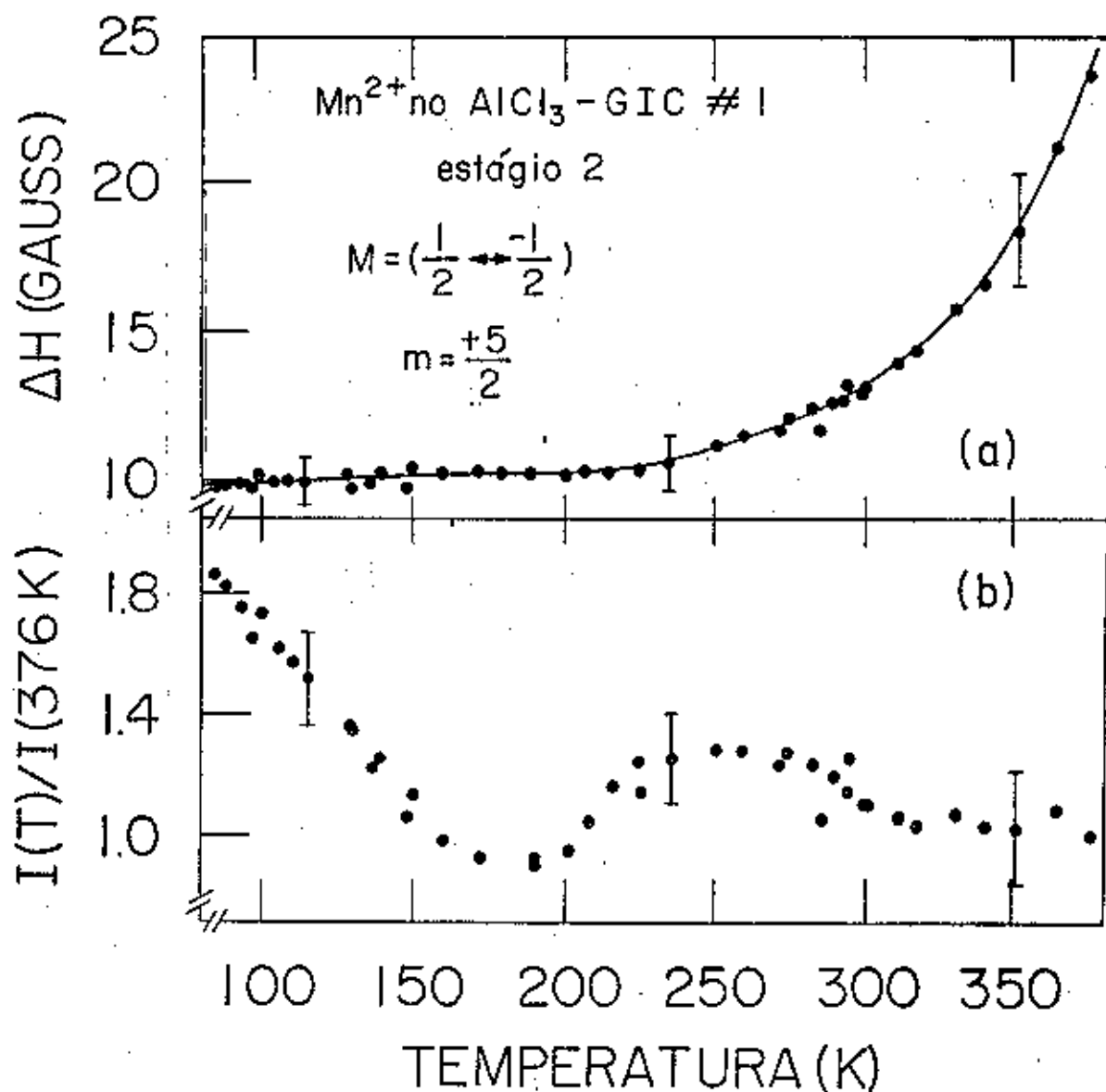


Fig. 4.6 Dependência com a temperatura da largura da linha (a) e intensidade normalizada (b) das transições do Mn^{2+} correspondentes ao multipletto $m=5/2$, $M=(1/2 \leftrightarrow -1/2)$, amostra 1. A linha cheia em (a) serve de guia para os olhos.

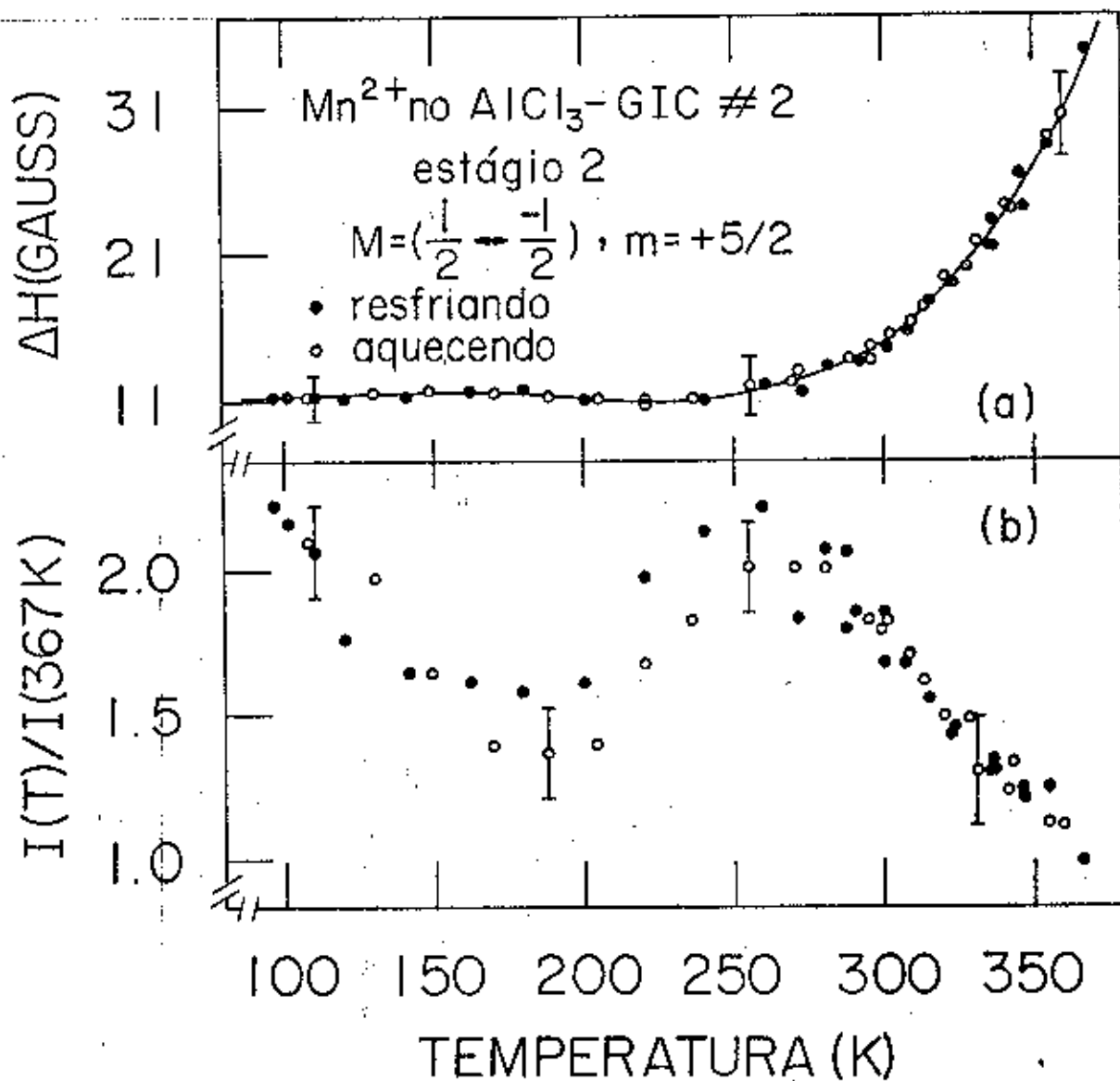


Fig. 4.7 Dependência com a temperatura da largura da linha (a) e intensidade normalizada (b) das transições do Mn^{2+} correspondentes ao multiplete $m=5/2$, $M=(1/2 \leftrightarrow -1/2)$, amostra 2. A linha cheia em (a) serve de guia para os olhos.

A figura 4.8 mostra o gráfico da amplitude pico a pico versus a raiz quadrada da potência da microonda aplicada, à temperatura constante ($T = 4,2K$), para a amostra 1. A curva superior corresponde à RSPC cuja intensidade aumenta linearmente com a raiz quadrada da potência. Já a curva inferior, que corresponde ao multipletto $m = 5/2$, $M = (1/2 \leftrightarrow -1/2)$, como pode ser verificado na figura, satura-se. Durante a realização da experiência as larguras de ambas as linhas permaneceram constante. O cálculo do tempo de relaxação spin-rede para as condições acima forneceu:

$$T_1 = 30 \mu s.$$

As figuras 4.9 de (a) até (d) mostram as linhas de ressonância dos portadores de carga observadas às temperaturas de 97,5K, 163K, 260,7K e 372,2K respectivamente.

As figuras 4.10 e 4.11 mostram, para as amostras 1 e 2, a dependência com a temperatura da largura da linha da RSPC (a), $I(T)/I(T_{\text{máx}})$ (b), razão A/B (c) e valor de g (d), para o campo magnético externo paralelo ao eixo c. O comportamento da largura da linha é o mesmo para ambas as amostras. A diferença mais marcante está no fato de a linha da amostra 2 alargar-se a uma temperatura de aproximadamente 220K, enquanto que a linha da amostra 1 alarga-se em aproximadamente 180K.

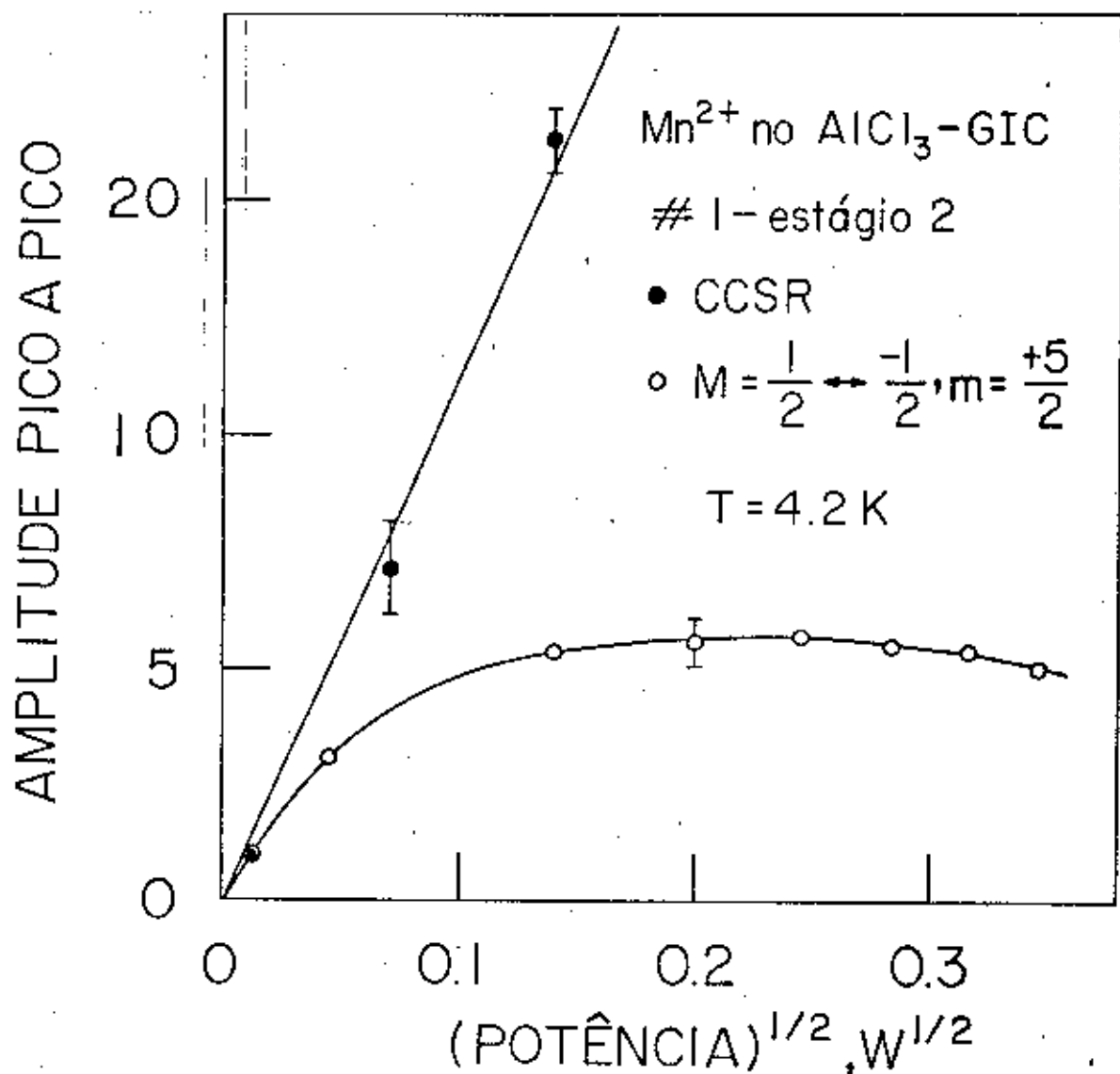


Fig. 4.8 Amplitude pico a pico versus a raiz quadrada da potência de microonda aplicada, à temperatura ambiente, para a amostra 1. A curva superior corresponde à ressonância dos spins dos portadores de carga (RSPC) e a inferior, ao multiplete $m=5/2$, $M=(1/2 \leftrightarrow -1/2)$. As linhas cheias são guias para os olhos.

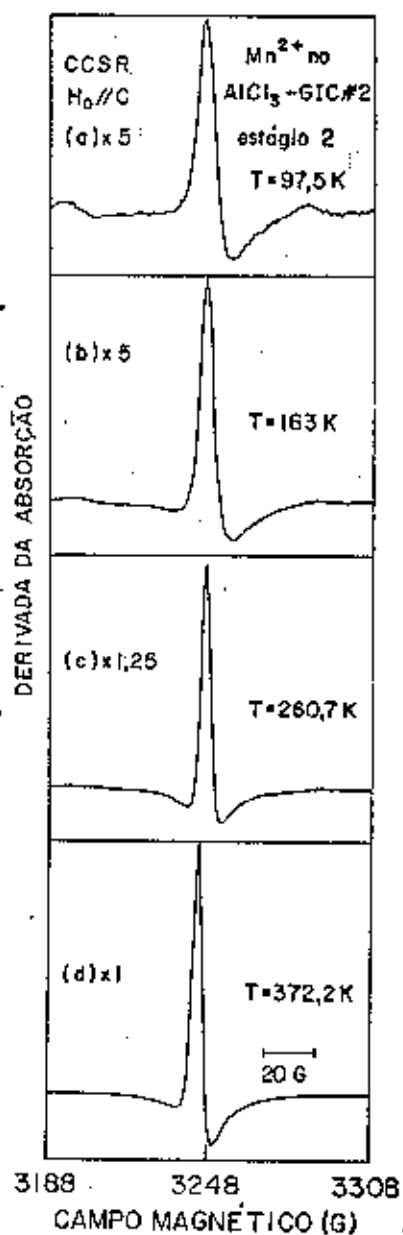


Fig. 4.9 Espectros de ressonância dos portadores de carga (RSPC) correspondente ao composto de grafite intercalado com AlCl₃ com impureza de Mn²⁺.

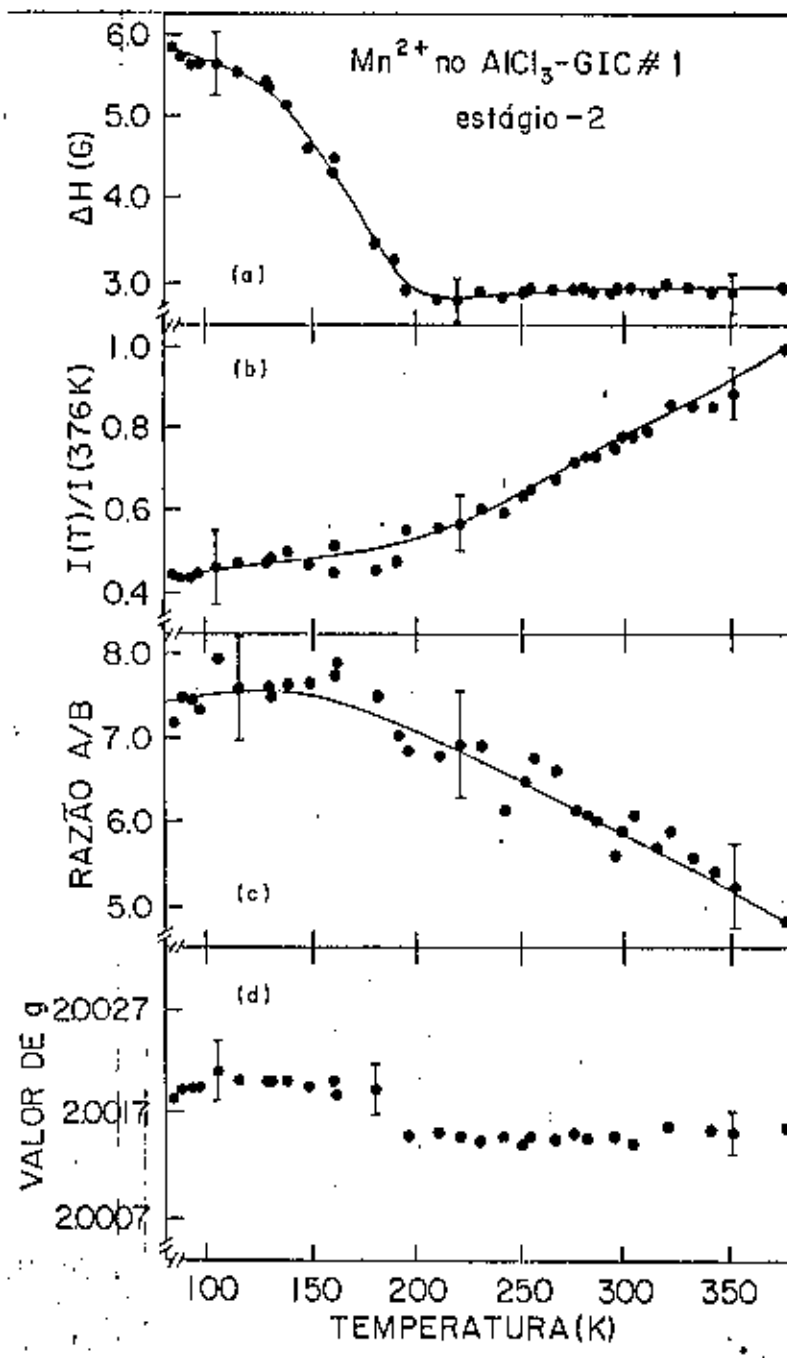


Fig. 4.10 Dependência com a temperatura dos parâmetros da ressonância de spins dos portadores de carga no composto de grafite intercalado com Mn^{2+} no $AlCl_3$, estágio 2, amostra 1. (a) Largura da linha, (b) intensidade normalizada, (c) razão A/B e (d) valor de g. As linhas cheias são guias para os olhos.

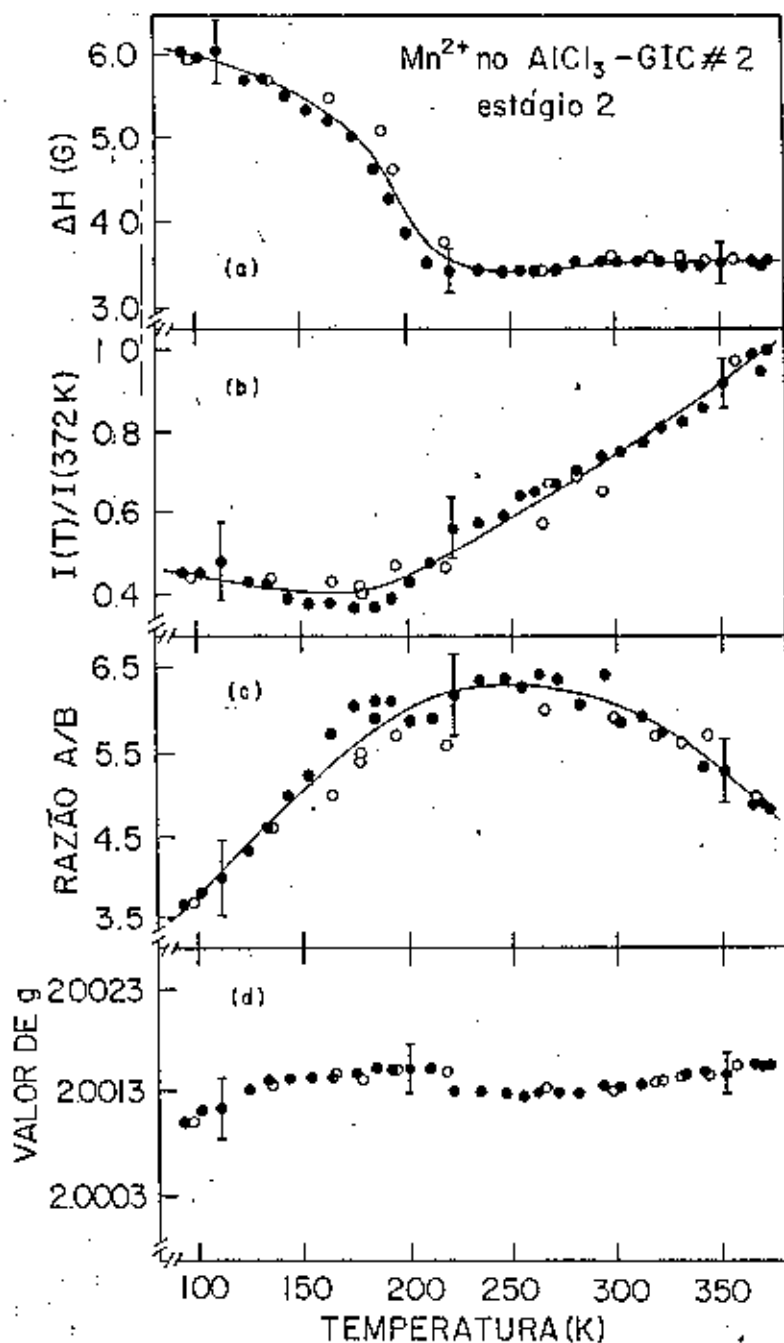


Fig. 4.11 Dependência com a temperatura dos parâmetros da ressonância de spins dos portadores de carga no composto de grafite intercalado com Mn²⁺ no AlCl₃, estágio 2, amostra 2. (a) Largura da linha, (b) intensidade normalizada, (c) razão A/B e (d) valor de g. As linhas cheias são guias para os olhos.

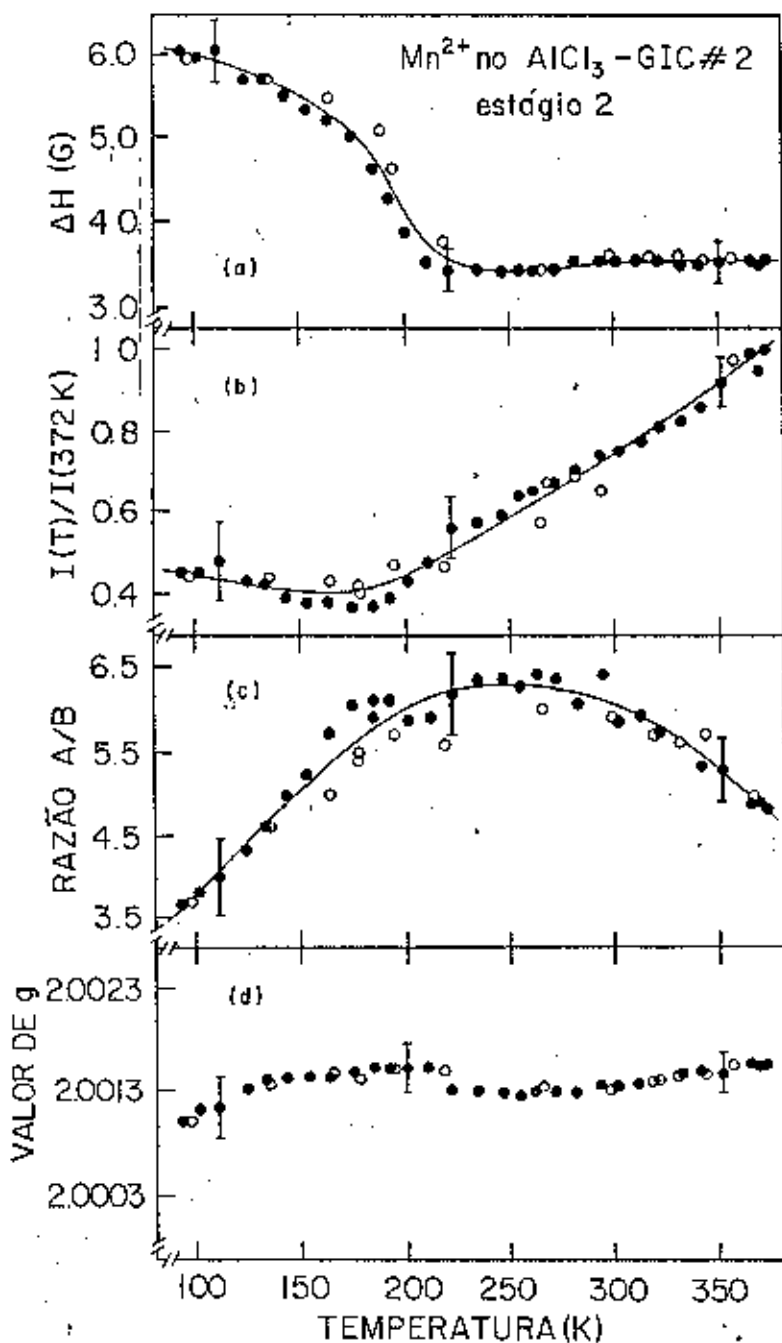


Fig. 4.11 Dependência com a temperatura dos parâmetros da ressonância de spins dos portadores de carga no composto de grafite intercalado com Mn²⁺ no AlCl₃, estágio 2, amostra 2. (a) Largura da linha, (b) intensidade normalizada, (c) razão A/B e (d) valor de g. As linhas cheias são guias para os olhos.

Devido ao fato de as larguras das linhas da RSPC e do multipletto $m=+5/2$, $M= (1/2 \leftrightarrow -1/2)$, serem mais largas para a amostra 2 e, somando-se o fato de esta amostra ter ficado doze horas a mais no forno, acreditamos que haja uma concentração maior de Mn^{2+} na amostra 2.

A dependência da intensidade com a temperatura são semelhantes para ambas as amostras e apresentam o comportamento normalmente encontrado em GICs onde, devido ao aumento da condutividade a baixas temperaturas, faz com que o "skin depth" diminua e, conseqüentemente, a intensidade de ressonância também.

A variação com a temperatura da razão A/B é bem diferente para ambas as amostras. Esta razão A/B é fortemente dependente das dimensões das amostras, assim como da anisotropia da condutividade e os tempos de difusão dos portadores de carga, através dos correspondentes "skin depth". Uma análise completa da forma da linha em GICs esta sendo elaborada no trabalho de doutoramento de L. Walmsley[25].

Apesar de o valor de q ser maior para a amostra 1, as curvas da dependência de q com a temperatura são bem semelhantes para ambas as amostras.

A figura 4.12 mostra, para a amostra 2, a dependência com a temperatura da largura da linha da RSPC e valor de q para o campo magnético externo paralelo e perpendicular a c. Desses dados é evidente que a amostra apresenta uma transição para $T= 220K$, a qual coincide com as anomalias observadas na intensidade e parâmetro de campo cristalino do espectro do Mn^{2+} . É evidente que um estudo sistemático será necessário para esclarecer a origem dessas anomalias

que, como já mencionamos, poderia estar no fato de que a esta temperatura ($t \approx 200\text{K}$) modos rotacionais (librational modes) poderiam ser ativados, produzindo o "motional narrowing" na ressonância dos portadores de carga (RSPC) mostrada na figura 4.12. O pequeno aumento do valor de g para baixas temperaturas quando o campo magnético esta perpendicular ao eixo c , caracteriza a interação magnética como ferromagnética e sugere ser as camadas de carbono planos preferenciais de magnetização.

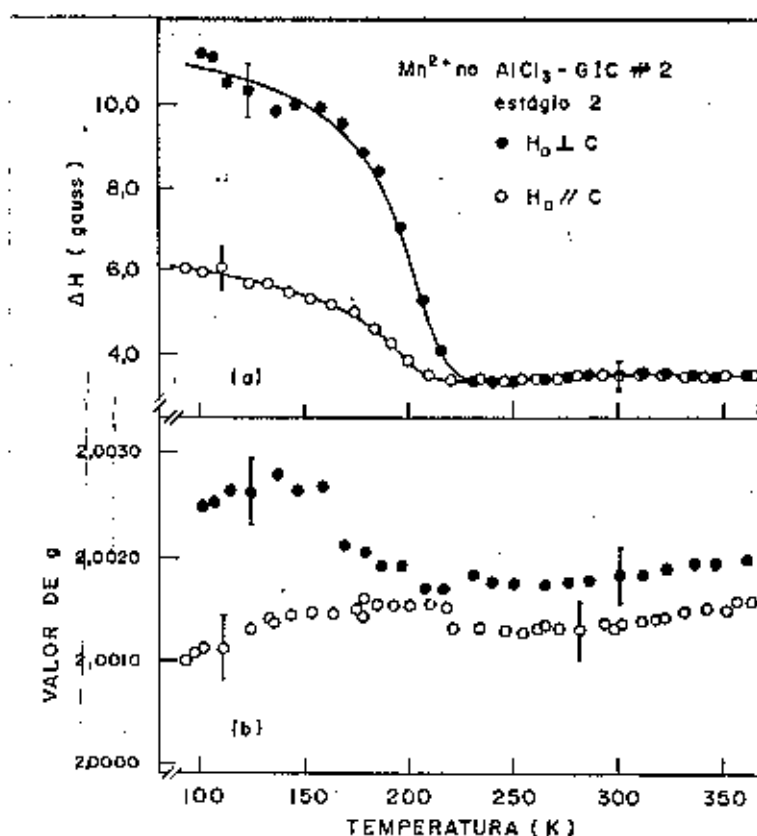


Fig. 4.12 Largura da linha (a) e valor de g (b) da ressonância de spin dos portadores de carga (RSPC) do composto de grafite intercalado com a impureza Mn^{2+} no AlCl_3 , estágio 2, amostra 2, em função da temperatura. As bolas brancas correspondem a $H_0 \perp c$ e as pretas a $H_0 \parallel c$. As linhas cheias são guias para os olhos.

CAPITULO 5

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

O mérito deste trabalho está no fato de apresentar pela primeira vez o espectro totalmente resolvido do íon Mn^{2+} numa matriz metálica, quando o "splitting" completo de estrutura fina e hiperfina, como também a ressonância dos portadores de carga, puderam ser observados. Os resultados indicam que os íons situam-se num campo cristalino de simetria axial e estão fracamente acoplados às vibrações da rede. Apesar de todas as linhas de ressonância apresentarem forma de linha metálica (Dysoniana), nenhuma evidência de acoplamento dos íons magnéticos e portadores de carga via mecanismos de troca ("knight shift" e "korringa rates") foram observados.

Dando continuidade a este trabalho pretendemos preparar amostras com outros estágios e diferentes concentrações de Mn^{2+} , com o intuito de esclarecer as anomalias observadas, em torno de 200K, na largura da linha e no valor de g para a RSPC; na intensidade e parâmetro de campo cristalino D para o íon Mn^{2+} . Estudando estas amostras esperamos também que, através dos espectros de estrutura fina e hiperfina do Mn^{2+} , seja possível caracterizar o tipo de transição (transição de fase) observadas nesses sistemas, principalmente nos estágios 1 e 7[8]. Aspiramos medir o tempo de relaxação spin-rede (T_1) do Mn^{2+} para temperaturas menores que 200K via microonda pulsada. Esperamos com estes resultados dar uma contribuição importante ao entendimento dos processos de relaxação spin-rede e mecanismos de acoplamento, se

houver, entre o momento magnético da impureza (Mn^{2+}) e os portadores de carga nestes materiais altamente anisotrópicos[3].

Com o interesse de ampliar o campo das pesquisas nesta área, tentaremos sintetizar outras impurezas magnéticas no grafite intercalado com $AlCl_3$. Nesta direção será tentado a intercalação de impurezas de terras-raras (Er, Dy, Gd, etc.) no grafite intercalado com $AlCl_3$.

APENDICES

APÊNDICE A.1

Diagonalização da Hamiltoniana Zeeman eletrônica dada pela eq. (2.2.5):

$$\mathcal{H}_z = \beta H (g_{\parallel} S_z \cos\theta + g_{\perp} S_x \sin\theta) \quad (\text{A.1.1})$$

Uma rotação de um ângulo ξ efetuada em torno do eixo y implica num novo sistema de eixos (ver Fig. A.1.1), onde

$$\begin{aligned} x &= z' \sin\xi + x' \cos\xi \\ y &= y' \end{aligned} \quad (\text{A.1.2})$$

$$z = z' \cos\xi - x' \sin\xi$$

De (A.1.2) temos

$$S_z = S_z' \cos\xi - S_x' \sin\xi \quad (\text{A.1.3})$$

$$S_x = S_z' \sin\xi + S_x' \cos\xi .$$

Substituindo (A.1.3) em (A.1.1) obtemos

$$\mathcal{H}_z = \beta H [(q_{//} \cos \xi \cos \theta + q_{\perp} \sin \xi \sin \theta) S'_z + (-q_{//} \sin \xi \cos \theta + q_{\perp} \cos \xi \sin \theta) S'_x]. \quad (\text{A.1.4})$$

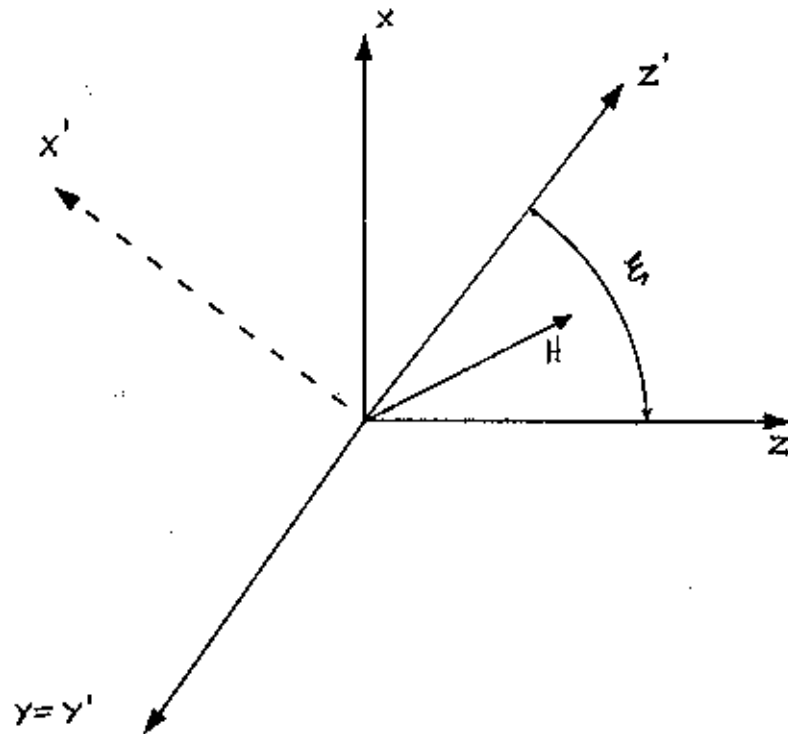


Fig. A.1.1 Rotação dos eixos (z, x) por (z', x') , de um ângulo ξ , em torno do eixo y .

A condição para que \mathcal{H}_z seja diagonal é que o segundo termo da eq.(A.1.4) seja igual a zero, ou seja

$$\tan \xi = (q_{\perp} / q_{//}) \tan \theta. \quad (\text{A.1.5})$$

mas $\cos^2 \xi = 1 / (\tan^2 \xi + 1); \quad (\text{A.1.6})$

e substituindo (A.1.5) em (A.1.6) obtemos

$$\cos^2 \xi = g_{//}^2 \cos^2 \theta / (g_{\perp}^2 \sin^2 \theta + g_{//}^2 \cos^2 \theta). \quad (\text{A.1.7})$$

Se definirmos g pela equação

$$g^2 = g_{\perp}^2 \sin^2 \theta + g_{//}^2 \cos^2 \theta \quad (\text{A.1.8})$$

temos: $\cos \xi = (g_{//}/g) \cos \theta \quad (\text{A.1.9})$

e $\sin \xi = (g_{\perp}/g) \sin \theta \quad (\text{A.1.10})$

Substituindo (A.1.9) e (A.1.10) em (A.1.4) obtemos

$$\mathcal{H}_z = g \beta H S_z'. \quad (\text{A.1.11})$$

APENDICE A.2

A Hamiltoniana de campo cristalino no sistema de coordenadas (x,y,z) é dada pela eq. (2.3.8), onde

$$\mathcal{H}_{cc} = \sum_2 (5/8)^{1/2} (3z^2 - r^2) + \sum_4 (3\sqrt{2}/16) (35z^4 - 30z^2r^2 + 3r^4). \quad (\text{A.2.1})$$

Uma rotação de um ângulo ξ em torno do eixo y (ver Fig. A.2.1), implica num novo sistema de eixos,

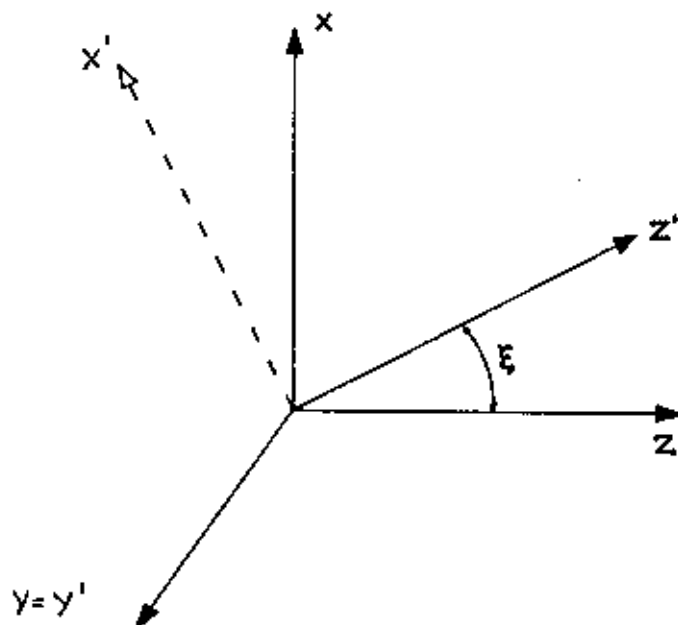


Fig. A.2.1 Rotação dos eixos (z,x) para (z',x') , de um ângulo ξ , em torno do eixo y , onde $\text{tg}\xi = (a_{\perp}/a_{\parallel})\text{tg}\theta$.

onde

$$z = z' \cos \xi - x' \operatorname{sen} \xi$$

$$y = y' \quad (\text{A.2.2})$$

$$x = z' \operatorname{sen} \xi + x' \cos \xi$$

Substituindo (A.2.2) no primeiro termo da eq. (A.2.1), temos

$$\begin{aligned} 2z^2 - x^2 - y^2 &= 2(z' \cos \xi - x' \operatorname{sen} \xi)^2 - (z' \operatorname{sen} \xi + x' \cos \xi)^2 - y'^2 \\ &= (2\cos^2 \xi - \operatorname{sen}^2 \xi) z'^2 + (2\operatorname{sen}^2 \xi - \cos^2 \xi) x'^2 + \\ &\quad - y'^2 + \Delta, \end{aligned} \quad (\text{A.2.3})$$

onde $\Delta = -3\operatorname{sen} \xi \cos \xi (x' z' + z' x')$.

A eq. (A.2.3) pode ser escrita na forma

$$\begin{aligned} 2z^2 - x^2 - y^2 &= (3\cos^2 \xi - 1) z'^2 + [1 - (3\cos^2 \xi - 1)] x'^2 - y'^2 + \Delta \\ &= [(3\cos^2 \xi - 1)/2] 2z'^2 + x'^2 - [(3\cos^2 \xi - 1)/2] 2x'^2 + \\ &\quad - y'^2 + \Delta. \end{aligned} \quad (\text{A.2.4})$$

Somando $[(3\cos^2 \xi - 1)/2](y'^2 - y'^2)$ à eq. (A.2.4), obtemos finalmente

$$\begin{aligned}
2z'^2 - x'^2 - y'^2 &= (2z'^2 - x'^2 - y'^2) \left[\left(\frac{1}{2} \right) (3\cos^2\xi - 1) \right] + \\
&+ (x'^2 - y'^2) \left[\left(\frac{3}{2} \right) \sin^2\xi \right] + \\
&- (x'z' + z'x') 3\sin\xi\cos\xi.
\end{aligned} \tag{A.2.5}$$

Com relação ao segundo termo da eq.(A.2.1), faremos uso somente da parte diagonal, pois os autovalores devido aos termos não diagonais tornar-se-ão muito pequenos quando fizermos uso da teoria de perturbação para a obtenção dos mesmos. Portanto,

$$35z'^4 - 30z'^2r^2 - 3r^4 = a(35z'^4 - 30z'^2r^2 + 3r^4)(3\cos^4\xi - 30\cos^2\xi + 3), \tag{A.2.6}$$

onde a é uma constante.

A Hamiltoniana de campo cristalino no novo sistema de coordenadas será

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_{cc} &= \Lambda_2^{(5/8)^{1/2}} \left\{ (3z'^2 - r^2) \left[\left(\frac{1}{2} \right) (3\cos^2\xi - 1) \right] + \right. \\
&+ (x'^2 - y'^2) \left[\left(\frac{3}{2} \right) \sin^2\xi \right] - (x'z' + z'x') 3\sin\xi\cos\xi \left. \right\} + \\
&+ \Lambda_4^{(3\sqrt{2}/16)} a(35z'^4 - 30z'^2r^2 + 3r^4) * \\
&* (35\cos^4\xi - 30\cos^2\xi + 3).
\end{aligned} \tag{A.2.7}$$

APENDICE A.3

A Hamiltoniana de estrutura hiperfina no sistema de coordenadas (x,y,z) é dada pela eq. (2.4.2), onde

$$\mathcal{H}_{\text{hip}} = A_{\parallel} S_z I_z + A_{\perp} (S_x I_x + S_y I_y). \quad (\text{A.3.1})$$

Uma rotação dos eixos (z,x) para (z_e, x_e) , de um ângulo ξ , em torno do eixo y , onde o sub-índice "e" representa as coordenadas do spin eletrônico, fornece

$$\mathcal{H}_{\text{hip}} = A_{\parallel} (S'_z \cos \xi - S'_x \sin \xi) I_z + A_{\perp} [(S'_z \sin \xi + S'_x \cos \xi) I_x + S'_y I_y]. \quad (\text{A.3.2})$$

Se $|A| \ll g\beta H$, os termos envolvendo $S'_x I_x$ e $S'_y I_y$ podem ser tratados pela teoria de perturbação de segunda ordem. Entretanto um termo do tipo $S'I$ não pode e deve ser eliminado através da escolha de um novo conjunto de eixos para I . Outra rotação dos eixos (z,x) agora para (z_n, x_n) , de um ângulo σ , em torno do eixo y , onde o sub-índice "n" representa as coordenadas do spin nuclear, tal como mostra a figura A.3.1, fornece

$$\begin{aligned}
\mathcal{H}_{\text{hip}} = & (A_{\parallel} \cos \xi \cos \sigma + A_{\perp} \sin \xi \sin \sigma) S_z' I_z' + \\
& + (A_{\parallel} \sin \xi \sin \sigma + A_{\perp} \cos \xi \cos \sigma) S_x' I_x' + A_{\perp} S_y' I_y' + \\
& + (A_{\perp} \sin \xi \cos \sigma - A_{\parallel} \cos \xi \sin \sigma) S_z' I_x' + \\
& + (A_{\perp} \cos \xi \sin \sigma - A_{\parallel} \sin \xi \cos \sigma) S_x' I_z' \quad (\text{A.3.3})
\end{aligned}$$

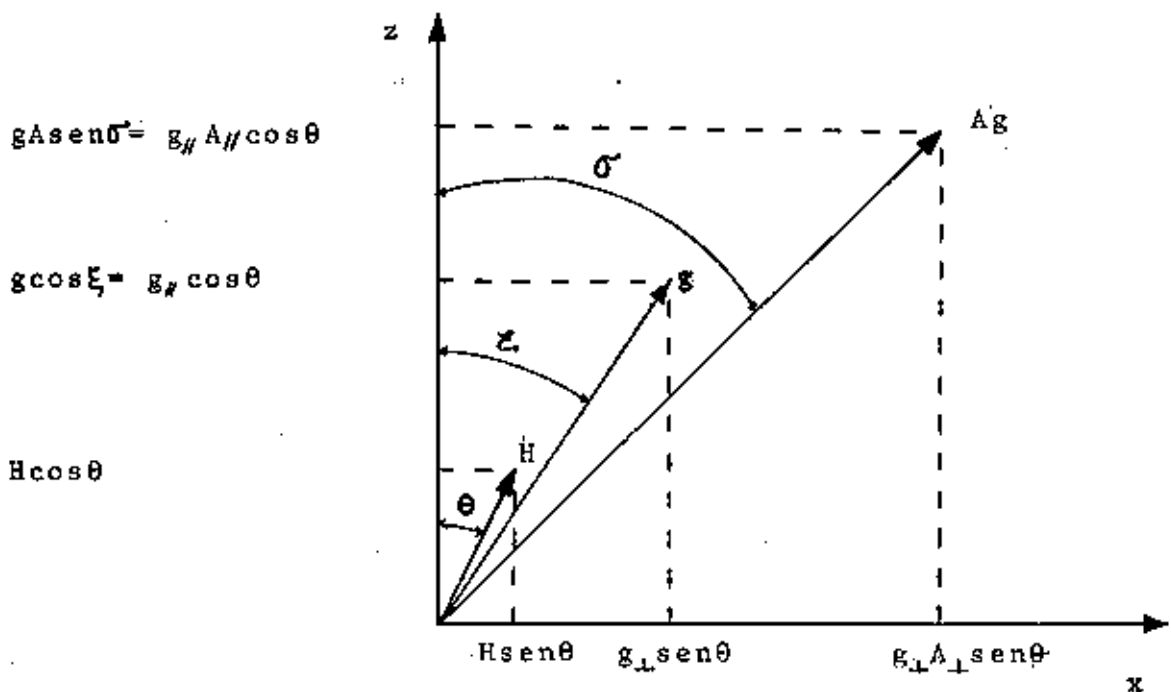


Fig. A.3.1 Rotações dos eixos (z, x) para (z_e, x_e) e (z_n, x_n) , a primeira de um ângulo ξ e a segunda de σ . Os sub-índices "e" e "n" representam as coordenadas dos spins eletrônicos e nuclear respectivamente.

e o coeficiente de $S_z' I_x'$ será zero se

$$\operatorname{tg} \sigma = (A_{\perp}/A_{\parallel}) \operatorname{tg} \xi = (A_{\perp} q_{\perp}/A_{\parallel} q_{\parallel}) \operatorname{tg} \theta \quad (\text{A.3.4})$$

mas,

$$\cos^2 \sigma = 1/(\operatorname{tg}^2 \sigma + 1) \quad (\text{A.3.5})$$

Substituindo (A.3.4) em (A.3.5) obtemos

$$\cos^2 \sigma = q_{\parallel}^2 A_{\parallel}^2 \cos^2 \theta / (q_{\perp}^2 A_{\perp}^2 \sin^2 \theta + q_{\parallel}^2 A_{\parallel}^2 \cos^2 \theta), \quad (\text{A.3.6})$$

onde definimos

$$q_{\perp}^2 A_{\perp}^2 \sin^2 \theta + q_{\parallel}^2 A_{\parallel}^2 \cos^2 \theta = q^2 A^2 \quad (\text{A.3.7})$$

$$\cos \sigma = (A_{\parallel} q_{\parallel}/A q) \cos \theta \quad (\text{A.3.8})$$

$$\text{e } \sin \sigma = (A_{\perp} q_{\perp}/A q) \sin \theta \quad (\text{A.3.9})$$

A substituição de (A.3.8) e (A.3.9) em (A.3.3) fornece

$$\begin{aligned} \mathcal{H}_{\text{hip}} = & A S_z I_z + (A_{\perp}/A) (A_{\parallel} S_x I_x + A S_y I_y) + \\ & + [(A_{\perp}^2 - A_{\parallel}^2)/A] (q_{\perp} q_{\parallel}/q^2) \sin \theta \cos \theta. \end{aligned} \quad (\text{A.3.10})$$

BIBLIOGRAFIA

- 1 M. S. Dresselhaus; Physics Today, march, p.60 (1984).
- 2 Physics and Chemistry of Material with Layered Structures, vol.6, edited by F. Lévy (Dordrecht:Reidel), p. 321-562 (1979).
- 3 M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus; Adv. in Phys. 30, 139 (1981).
- 4 G. Wagoner; Phys. Rev. 118, 647 (1960).
- 5 K. A. Muller and R. Kleiner; Phys. Lett. 1, 98 (1962).
- 6 P. Lauginie, H. Estrade, J. Conard, D. Guérard, P. Lagrange and M. El Makrini; Physica 99B, 514 (1980).
- 7 S. K. Khana, E. R. Falardeau, A. J. Heeger and J. E. Fisher; Solid State Comm. 25, 1059 (1978).
- 8 R. M. Stein, L. Walmsley and C. Rettori; Phys. Rev. B32, 4134(1985)
- 9 K. Koga, M. Suzuki and H. Yasuoka; Syntetic Metals, 12, 467 (1985).
- 10 D. Vaknin, D. Davidov, H. Selig and Y. Yeshurun; J. Chem. Phys. 83, 3859 (1985).
- 11 R. R. Sharma, T. P. Das and R. Orbach; Phys. Rev. 149, 257 (1966).
- 12 J. G. Hooley and B. Bartlett; Carbon, 5, 417 (1967).

- 13 G. M. Gualberto, C. Underhill, S. Y. Leung and G. Dresselhaus; Phys Rev. B21, 862 (1980).
- 14 E. R. Falardeau, L. R. Hanlon and T. E. Thompson; Inorg. Chem. 17, 301 (1978).
- 15 A. W. Moore; Chemistry and Physics of Carbon; vol.11, edited by P. L. Walker and P. A. Thrower (New York:Dekker), p.69 (1973).
- 16 J. G. Hooley; Preparation and Crystal Growth of Materials with Layered Structures, edited by R. M. A. Leith (Dordrecht:Reidel), p.1 (1979).
- 17 A. Hérold; Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures, vol.6, edited by F. Lévy (Dordrecht:Reidel), p.323('79)
- 18 C. Underhill, S. Y. Leung, G. Dresselhaus and M. S. Dresselhaus; Solid State Comm. 29, 769 (1979).
- 19 R. M. Stein; Tese de Doutorado, IFGW, (1985).
- 20 F. J. Dyson; Phys. Rev. 98, 349 (1955).
- 21 G. Feher and A. F. Kip; Phys. Rev. 98, 337(1955).
- 22 R. A. Serway; Phys. Rev. B3, 608 (1971).

23 A. A. Manenkov and V. A. Miliaev; Soviet Physics JEPT 14, 75 (1962)

24 F. Batallan, I. Rosenman, A. Margerl and H. Fuzellier; Phys. Rev. B32, 4810 (1985).

25 L. Walmsley, Tese de Doutorado, IFGW, a ser publicada.