

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS E DE TRANSPORTE
DOS COMPOSTOS DE GRAFITE INTERCALADOS COM $FeCl_3$ E $ZnCl_2$**

MARIO PEREIRA DA SILVA

ORIENTADOR

PROF. DR. GILBERTO DE MATOS GUALBERTO

**Tese apresentada no Instituto de Física
"Gleb Wataghin", Universidade Estadual
de Campinas, para obtenção do Título de
Doutor em Física.**

**CAMPINAS - SÃO PAULO
1989**

i

O pensamento lógico puro não pode
ser proporcional ao conhecimento
de empiria. Toda a conexão da
realidade parte da experiência e não
deve ser. As proposições que se chega
por meios exclusivamente lógicos, são
completamente desprovidas da realidade.

- Albert Einstein

A **MÁRIO VINÍCIOS, MARCOS FABIANO,
SERGIO GUSTAVO E MARIA EDNA**

O pensamento lógico puro não pode nos proporcionar qualquer conhecimento do empírico; todo o conhecimento da realidade parte da experiência e nela termina. As proposições que se chega por meios exclusivamente lógicos, são completamente desprovidas da realidade.

- Albert Einstein -

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Gilberto de Matos Gualberto, orientador deste trabalho, pela sua dedicação e incentivo na elaboração do mesmo.

Ao Prof. Dr. Claudio Santos, que nos auxiliou na montagem dos sistemas de medidas e na obtenção dos dados e que, com suas sugestões e discussões, co-orientou este trabalho.

Ao Prof. Dr. S. Caticha-Ellis, por gentilmente nos ter propiciado o uso do difratômetro de raio-X do IFGW.

Ao Prof. Dr. Carlos Rettori, pelas valiosas sugestões para a análise dos nossos dados experimentais.

A Maria Ignez e Cidinha (Sec. de Pós-graduação do IFGW-UNICAMP), aos desenhistas Fernando Feitosa e Pereira, ambos do Centro de Ciências Exatas-UFRN, pelo apoio logístico.

A todos os amigos, que no trabalho, varando noites nos laboratórios, na música e até mesmo nos bate-papos regados a chopp, não mediram esforços dando-me, direta ou indiretamente, o apoio necessário à conclusão do presente trabalho.

A minha família especialmente, que se constitui em um dos meus grandes objetivos de crescimento, cujos incentivo e entusiasmo foram de importância impar para a elaboração deste texto.

RESUMO

Foram preparadas amostras de Compostos de Grafite Intercalados (CGI) com os intercalantes aceitadores FeCl_3 e ZnCl_2 , tendo como hospedeiro, grafite pirolítico altamente orientado (HOPG). Os difratogramas de raio-X revelam importantes informações estruturais, tais como, a distância repetida entre as camadas intercaladas e o estágio n do composto. Os resultados da difração de raio-X, junto com os valores de I_c para a reflexão de máxima intensidade, foram usados como método de identificação dos CGI- FeCl_3 , $n=1,2,3,4,5,6$ e 11 e ainda dos CGI- ZnCl_2 , $n=4$ e 5. Medidas de resistividade elétrica no eixo-c nos CGI- FeCl_3 , estágios 1-6 e 11, e no CGI- ZnCl_2 , $n=4$, realizadas em função da temperatura entre 4.2 e 300K, revelam os seguintes aspectos: A resistividade de todos os compostos é maior do que aquela do HOPG. Uma dependência inteiramente metálica é observada para os estágios 1-4 do CGI- FeCl_3 . Estágios mais altos do CGI- FeCl_3 , 5-6, e o composto de ZnCl_2 , mostram essa dependência apenas em altas temperaturas; quando a temperatura decresce, observa-se uma passagem para uma dependência ativada da resistividade. Propõe-se que a condução no eixo-c, se dá através de mecanismos de "Hopping" ativados por fonons e impurezas. Uma transição do tipo ordem-desordem foi observada para os dois compostos. No CGI- FeCl_3 , a transição é acompanhada de uma histerese característica de um processo irreversível em $120 \leq T \leq 160\text{K}$. Medidas de magnetoresistência transversa mostram que na região de baixos campos, a sua dependência com o campo magnético difere substancialmente, daquela prevista pelo modelo de bandas. O valor da magnetoresistência para o CGI- FeCl_3 varia com o estágio e possui um mínimo para $n = 5$. Oscilações na magnetoresistência também foram encontradas para o mesmo composto. Este comportamento complexo baseia-se na influência do campo magnético e da temperatura nas flutuações de magnetização produzidas por impurezas e deslocacões, por polarização de spins e pela concentraçao de portadores.

ABSTRACT

Samples of Intercalation Graphite Compounds (GIC) were prepared using Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG) as a host material. X-ray diffractograms reveal important structural information, such as the repeated distance between the intercalated layers and the stage n . X-ray diffraction, together with the I_c values for the reflection with maximum intensity were used as a method for stage identification of the acceptors GIC-FeCl₃, $n=1,2,3,4,5,6$ and 11, and also GIC-ZnCl₂, $n=4$ and 5. C-axis Electrical resistivity measurements for GIC-FeCl₃, stages 1-6 and 11, and for GIC-ZnCl₂, 4-staged, as the temperature changes in the 4.2 and 300K range, show the following: the resistivity of the compounds is larger than that of HOPG. An entirely metallic temperature dependence is observed for stages 1-4 GIC-FeCl₃. GIC-FeCl₃ higher stages and GIC-ZnCl₂, show this behavior only at high temperature; as the temperature decreases one observes a crossover to an activated dependence of the resistivity. The model for the phonon-assisted and impurity-assisted hopping conduction to account for the c-axis conduction. An order-disorder like transition is observed for both compounds. The GIC-FeCl₃ transition is followed by a hysteresis that characterizes an irreversible process for $120 \leq T \leq 160K$. Transverse magnetoresistance measurements show that in the low field range, the magnetic field dependence is significantly different from a band-like dependence. Magnetoresistance values for GIC-FeCl₃, show a minimum for $n=5$. A magnetoresistance with an oscillatory behavior was observed for these compounds. An explanation of this complex behavior is based on the influence of magnetic field and temperature on the fluctuations of magnetization produced by impurities and dislocations; the spin-polarization of carriers, and the carrier concentration in the compound.

INDICE

	página
INTRODUÇÃO	1
REFERENCIAS	5
CAPITULO 1 - PROCESSOS DE INTERCALAÇÃO	
1.1 - ASPECTOS QUIMICOS E FISICOS	6
1.2 - O FENÔMENO DO ESTÁGIO	9
1.3 - O MODELO DE DAUMAS E HEROLD	12
1.4 - CINÉTICA E TERMODINÂMICA DA INTERCALAÇÃO	15
1.5 - PROPRIEDADES DE TRANSPORTE DOS COMPOSTOS DE GRAFITE INTERCALADOS	17
1.6 - APLICAÇÕES DOS COMPOSTOS DE GRAFITE INTERCALADOS	20
a) Uso como eletrodos de baterias	20
b) Uso em catálise química	20
c) Uso como condutores elétricos	21
d) Fibras de carbono	21
e) Outras aplicações	23
REFERENCIAS	24
CAPITULO 2 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X E TEORIA DE TRANSPORTE	
2.1 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	26
2.1.1 - CÁLCULO DO FATOR DE ESTRUTURA PARA O CGI	27
2.1.2 - A FIDELIDADE DO ESTÁGIO	34
2.2 - PROPRIEDADES DE TRANSPORTE	35
a) Introdução	35
2.3 - TEORIA FORMAL DA CONDUÇÃO	36
2.3.1 - A CONDUTIVIDADE ELÉTRICA	38
2.3.2 - MECANISMOS DE ESPALHAMENTO	38

2.3.3 - TEORIA DE CONDUÇÃO PARA OS CGI'S ACEITADORES NA DIREÇÃO c	40
a) Condução "Hopping" assistida por fonons	41
b) Condução "Hopping" assistida por impurezas	44
c) Condutividade "Hopping" assistida por fonons e impurezas	46
2.4 - EQUAÇÕES FENOMENOLÓGICAS DE TRANSPORTE	46
2.4.1 - O EFEITO HALL	47
2.4.2 - A MAGNETORESISTENCIA	48
2.4.3 - DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE TRANSPORTE	49
REFERENCIAS	50-a

CAPITULO 3 - ASPECTOS EXPERIMENTAIS

3.1 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	51
3.1.1 - O MÉTODO DA FASE GASOSA A DUAS TEMPERATURAS	51
3.2.1 - AMOSTRAS DE HOPG E CGI- $FeCl_3, ZnCl_2$	52
a) Processo de corte e limpeza	52
3.2 - OS CONTATOS DAS AMOSTRAS	57
a) O suporte das amostras	58
3.3 - INSTRUMENTAÇÃO PARA MEDIDAS DE RESISTIVIDADE ELÉTRICA E DE MAGNETO RESISTÊNCIA TRANSVERSA	60
3.3.1 - UNIDADE ELETRÔNICA E DE REGISTRO	60
3.3.2 - UNIDADE CRIOGENICA	62
a) O criostato	62
b) O controle de temperatura	64
c) O sistema de vácuo	64
3.3.3 - UNIDADE DE GERAÇÃO DE CAMPO MAGNETICO	65
3.4 - MEDIDAS	66
a) Caracterização das amostras quanto ao estágio e homogeneidade	66
b) Resistividade na direção c ($J \parallel c$)	68

	página
c) Magnetoresistência transversa ($J \parallel c$ e $J \perp H$)	70
d) Problemas de inhomogeneidades em medidas de magnetoresistência	70
REFERÊNCIAS	72
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E ANÁLISES	
4.1 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	73
4.2 - RESISTIVIDADE ELÉTRICA NO EIXO-C PARA O GRAFITE PIROLÍTICO E PARA OS CGI- $FeCl_3, ZnCl_2$	89
4.2.1 - MEDIDAS DA RESISTIVIDADE ELÉTRICA ρ_c A TEMPERATURA AMBIENTE	89
4.2.2 - MEDIDAS DE ρ_c EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	99
a) Resultados para o grafite pirolítico	99
b) Resultados para o CGI- $FeCl_3$	107
c) Resultados para o CGI- $ZnCl_2$	111
4.3 - TRANSIÇÕES DE FASE NOS CGI- $FeCl_3, ZnCl_2$ OBTIDAS POR MEDIDAS DE RESISTIVIDADE NA DIREÇÃO \underline{c}	117
4.3.1 - TRANSIÇÕES DE FASE ORDEM-DESORDEM	117
4.3.2 - TRANSIÇÕES DE FASE NO CGI- $FeCl_3$	118
4.3.3 - TRANSIÇÃO DE FASE NO CGI- $ZnCl_2$	131
4.4 - MAGNETORESISTÊNCIA TRANSVERSA DO HOPG E DOS COMPOSTOS DE GRAFITE- $FeCl_3, ZnCl_2$	132
4.4.1 - MAGNETORESISTÊNCIA EM FUNÇÃO DO ESTAGIO	132
4.4.2 - MAGNETORESISTÊNCIA EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNÉTICO H	135
4.4.3 - MAGNETORESISTÊNCIA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	142
REFERÊNCIAS	152
CONCLUSÕES	157
REFERÊNCIAS	164

INTRODUÇÃO

Em 1841, C. Schafhäut observou que a imersão de grafite numa mistura de ácidos sulfúrico e nítrico provocava um aumento na espessura daquele material, perpendicular ao seu plano de clivagem. No entanto, 1932 é tradicionalmente tomado como o ano de origem da química dos compostos de grafite intercalados. Naquele ano, H. Thiele publicou o artigo intitulado "Die Vorgänge bei dem Aufblättern von Graphit" (A natureza dos processos na exfoliação de grafite), no qual relatava que também o FeCl_3 provocava os mesmos tipos de reações no grafite, que os ácidos acima mencionados.

Só em 1940, W. Rüdorff e H. Schulz iniciaram estudos das estruturas dos compostos de intercalação, deduzidos a partir de diagramas de raios-X de grafite intercalado com metais alcalinos, principalmente pela reação do grafite com o FeCl_3 .

Entretanto, até cerca de duas décadas atrás, pouca atenção era dispensada a estes materiais, até a observação de que os mesmos exibiam propriedades físicas raras, além de fenômenos de anisotropia nas suas propriedades de transporte[1].

Como as propriedades físicas do grafite podem ser significativamente modificadas pela intercalação, houve uma forte motivação para a procura de novos materiais possuindo estruturas lamelares (hospedeiros), assim como de materiais para intercalação (intercalantes).

O processo de intercalação pode ser definido de maneira simples como fases sólidas resultantes de uma reação reversível do volume de um sólido, contendo um sistema apropriado de posições de ocupadas acessíveis da rede - com espécies "hóspedes" (átomos, moléculas ou íons) em contato com a rede hospedeira[2].

A característica mais marcante no processo de intercalação e/ou desintercalação é que a espécie hóspede difunde-se no sólido

enquanto a matriz hospedeira conserva basicamente sua integridade em termos de estrutura e composição. Isto requer que certas ligações entre os átomos que compõem a matriz hospedeira exibam fatores covalentes, além de garantir a estabilidade da rede durante o processo. Por este motivo, estes tipos de reações ocorrem apenas a temperaturas intermediárias ($200 < T < 700 \text{ K}$), já que à temperaturas mais baixas, a barreira de energia de ativação para a difusão dos intercalantes na matriz hospedeira, inibirá a reação, e para temperaturas mais altas, poderão ocorrer não apenas distorções da rede hospedeira como também dissociação da molécula do composto intercalante.

Podemos representar os processos acima mencionados, através das seguintes reações simples:

Reação	Processo
$i) \quad xA + \Pi_x (H) \rightleftharpoons A_x (H)$	Intercalação Simples de 1 elemento
$ii) \quad xA + yB + \Pi_{x+y} (H) \rightleftharpoons A_x B_y (H)$	Intercalação Simples de 2 elementos
$iii) \quad xA + \Pi_x B_y (H) \rightleftharpoons A_x B_y (H)$	Intercalação Sequencial
$iv) \quad xA + B_x (H) \rightleftharpoons xB + A_x (H)$	Co-intercalação

onde A,B = Elementos hóspedes
 Π = Sítios da rede
 H = Rede hospedeira

Obviamente, este modelo fenomenológico não leva em consideração aspectos tais como: interação hóspede/hospedeiro, mecanismos da reação, detalhes estruturais, possíveis reorganizações moleculares (caso de hóspedes poliatômicos), processos parcialmente irreversíveis, etc, encontrados em sistemas reais.

Apesar de existir uma gama muito grande de materiais possuindo características lamelares, tais como grafite, metais de transições dichalcogenídeos, lâminas de silicatos, cianetos, etc, tem sido dada uma ênfase maior ao estudo dos dois primeiros, por terem maior estabilidade química, haver disponibilidade de monocristais, possuírem estruturas mais simples e portanto, mais acessíveis à modelos teóricos, apresentarem alta reatividade a diferentes tipos de intercalantes e, finalmente, possuírem estrutura de camadas que se planar, com tendência a facilitar acomodações entre a sub-rede intercalada e a rede hospedeira.

No caso particular do grafite, os detalhes de transferência de carga na intercalação tem sido objeto de estudos intensivos pois além deste processo controlar as ligações entre as camadas intercaladas e o carbono, é fator determinante das propriedades eletrônicas dos compostos intercalados.

Este efeito tem atraído maior atenção devido à obtenção de um Composto de Grafite Intercalado (CGI - AsF_5), cuja condutividade no plano basal, à temperatura ambiente, é maior do que a condutividade do cobre[3]. Experiências[4,5] mostram, inequivocamente, a formação de uma super-rede ao longo do eixo-c, após a intercalação e que esta corresponde a equilíbrios estequiométricos sob condições termodinâmicas apropriadas. Estas super-redes ordenadas tendem a minimizar a energia de Madelung do sistema, embora seja difícil perceber como a interação Coulombiana repulsiva possa ainda atuar à distâncias maiores do que por exemplo, 30 Å. De fato, a origem microscópica da ordem de longo alcance ainda não está bem identificada pois a carga nas camadas intercaladas são blindadas também pelas camadas de grafite adjacentes àquelas do intercalante (CAMADA-LIGANTE).

Em resumo, o ressurgimento das pesquisas nesta área, da qual faz parte este trabalho, é atribuído não apenas ao interesse geral em materiais altamente anisotrópicos e passíveis de utilizações práticas, mas também pela possibilidade de melhorar nosso entendimento sobre as propriedades eletrônicas e vibracionais dos compostos intercalados através da introdução de perturbações controladas.

A ênfase do trabalho que ora apresentamos está associada às propriedades físicas dos CGI's, principalmente no que se refere às propriedades estruturais e de transporte destes materiais e, em particular, àquelas de grafites intercalados com cloreto de ferro (CGI- FeCl_3) e cloreto de zinco (CGI- ZnCl_2).

No capítulo 1, estudamos os aspectos gerais dos intercalados, envolvendo desde as técnicas de intercalação até aplicações dos compostos. No segundo capítulo, fazemos uma análise teórica de algumas propriedades estruturais e de transporte pertinentes ao desenvolvimento deste trabalho. Em particular deduzimos uma expressão para o fator de estrutura dos compostos de intercalação. No capítulo 3 referimo-nos aos aspectos experimentais, tanto no tocante às técnicas de preparação das amostras como aos métodos e equipamentos de medidas. No quarto capítulo, apresentamos os resultados da difração de raio-x e das medidas de resistividade e magnetoresistividade para os compostos de grafite- $\text{FeCl}_3, \text{ZnCl}_2$. A seguir, analisamos e discutimos estes resultados. Por último, são apresentadas as conclusões deste trabalho.

REFERÊNCIAS DA INTRODUÇÃO

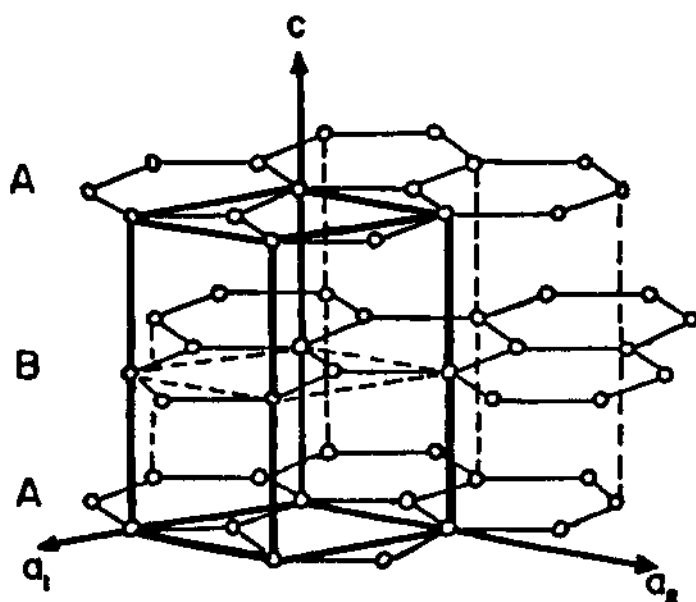
- 1 - J. E. Fisher - Phys. Today 6, 646 (1978)
- 2 - R. Schöllhorn - Physica 99 B, 89 (1980)
- 3 - G. M. Foley, C. Zeller, E. R. Falardeau, F. L. Vogel - J. Chem. Soc. 1315 (1977)
- 4 - F. Salzano, A. Seymour - J. Chem. Phys. 47, 2978 (1967)
- 5 - A Herold - Mat. Sci. Eng. 31, 17 (1977)

CAPITULO I

PROCESSOS DE INTERCALAÇÃO

1.1 - ASPECTOS QUIMICOS E FISICOS

Os compostos de grafite intercalados - CGI são formados pela inserção de átomos ou moléculas de uma espécie química entre as camadas do grafite. Esses compostos ocorrem em estruturas altamente anisotrópicas, onde as forças de ligação no plano são muito grandes comparadas às forças de ligação entre as camadas.



No plano - as ligações são covalentes (s, p_x, p_y) do tipo σ ;

Perpendicular ao plano - as ligações são de Van der Waals (p_z), do tipo π ;

$c_0 = 3.35 \text{ \AA}$ é a distância entre dois planos consecutivos.

Figura 1.1 - estrutura do grafite

O grafite desperta interesse particular devido ao seu alto grau de ordenamento estrutural e ao caráter anisotrópico de algumas das suas propriedades físicas. Os átomos de carbono são ligados covalentemente em um arranjo hexagonal para formar uma camada enquanto esta camada liga-se às outras, através de ligações fracas do tipo Van der Waals (figura 1.1).

Esse tipo de ligação torna possível a intercalação, pois a energia de deformação exigida para dilatar o cristal ao longo da direção c é relativamente pequena.

No plano, a distância C-C é de 1.42 Å, a qual sofre uma deformação de aproximadamente 1% após a intercalação[1]. Desta forma permanecem essencialmente as ligações do tipo sp^2 do grafite, nesta direção. Os elétrons que participam destas ligações são do tipo σ . Por outro lado, na direção c , determinada originalmente pela interação entre orbitais do tipo p_z , a distância entre as camadas do grafite aumenta de 3.35 Å para até aproximadamente 9.0 Å, dependendo do tamanho da molécula intercalada. A transferência de carga para/ou das ligações do tipo π do grafite, induz mudanças nas suas propriedades eletromagnéticas, marcadamente na resistividade elétrica.

Mais de 100 espécies químicas já foram intercaladas no grafite[2]. Comumente, elas são classificadas de acordo com o tipo de composto que elas formam, a saber, compostos doadores e aceptadores. Os compostos doadores são aqueles que ao serem intercalados, cedem elétrons ao grafite enquanto os compostos aceitadores, recebem elétrons do grafite.

Apesar de a cada dia surgirem na literatura novos compostos intercalados, alguns autores[2] tentam classificá-los em oito categorias principais, de acordo com a tabela 1.1.

Os reagentes do grupo 1 e 2 são do tipo doadores enquanto aqueles dos grupos restantes são do tipo aceptadores.

De uma maneira geral, a afinidade química e os parâmetros geométricos associados ao tamanho do intercalante determinam se uma determinada espécie química intercala ou não.

A maioria dos CGI's são instáveis no ar. Nota-se por exemplo, que os doadores oxidam-se mais facilmente, enquanto os aceitadores são facilmente desorvidos. Devido a isto, o CGI é conservado encapsulado afim de se garantir a sua estabilidade química. No entanto, alguns compostos, tais como CGI-FeCl₃ e CGI-SbCl₅ são relativamente estáveis no ar. Em particular para os compostos de FeCl₃ e

tabela 1.1

1. Vapores de metais do grupo I	Li, Cs, K
2. Certas soluções de metais dos grupos	I, II, III
3. Moléculas diatômicas do tipo	Br ₂ , ICl
4. Vários cloretos metálicos	FeCl ₃ , AlCl ₃ , ZnCl ₂
5. Várias soluções de cloretos metálicos em nitrometano	
6. Certos ácidos	H ₂ SO ₄ , HNO ₃ , HClO ₃
7. Moléculas do tipo	CrO ₂ Cl ₅ , CrO ₂ F ₅
8. Certos óxidos, sulfídios e fluorídeos	CrO ₃ , SO ₃ , AsF ₅ , XeF ₄

ZnCl₂, análises de difração de raio-X mostram que do ponto de vista estrutural as amostras permanecem estáveis, mesmo após alguns dias, desde que as mesmas não fiquem expostas ao ar durante muito tempo.

Existem vários tipos de grafite que podem ser usados como matriz para a intercalação, dependendo do tipo de aplicação que se pretenda dar ao CGI.

Do ponto de vista estrutural, o grafite natural é o mais simples deles. Entretanto, como as dimensões das lascas são de aproximadamente 1mm de diâmetro e algumas centenas de micra de espessu-

ra, estes materiais são, em geral, difíceis de serem manuseados convenientemente para experiências de propriedades físicas.

Outro material bastante usado é o grafite KISH, obtido a partir da cristalização do aço fundido. Este material é composto de cristalitos de grande tamanho, exibindo uma grande ordem estrutural.

Neste trabalho usamos como material hospedeiro, matrizes de grafite do tipo HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite), crescidos pela Union Carbide Company, e que se constitui em um tipo de grafite sintético formado pela quebra de hidrocarbonetos em altas temperaturas e submetido a tratamento térmico subsequente, acompanhado de aplicação de pressão. Como resultado, o HOPG é um tipo de grafite altamente orientado ao longo da direção c (com desvios orientacionais menores do que 1%), embora, consista de uma grande quantidade de pequenos cristais de, em média, 1μ de diâmetro, na direção do plano.

1.2 - O FENÔMENO DO ESTÁGIO

A característica mais marcante dos CGI's é o fenômeno do estágio, que é caracterizado pelas camadas intercaladas periodicamente arranjadas numa matriz de camadas de grafite. Em outras palavras, os CGI's são caracterizados por um índice de estágio n , que denota o número de camadas de grafite entre duas camadas de intercalantes (figura 1.2). A passagem de um estágio a outro vem sempre acompanhada de uma variação da periodicidade na direção normal ao plano. Como veremos posteriormente, a existência do estágio pode ser confirmada através da difração 2θ de raio-X. Para certos compostos, a distância I_c entre duas camadas intercaladas chega a atingir valores superiores a 30 Å.

O fenômeno do estágio, exclusivo dos compostos de grafite,

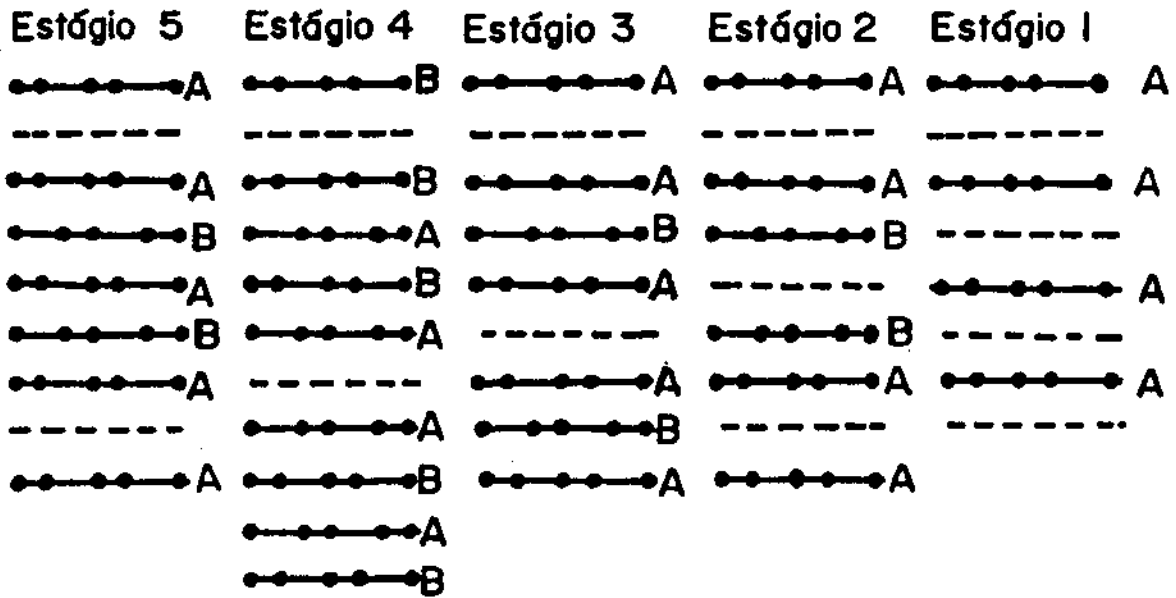


Figura 1.2 - Modelo estático de um composto de grafite-K, para vários estágios (referência 19)

ocorre independentemente do intercalante ser do tipo aceitador ou doador, se a estrutura intercalada é comensurável ou incomensurável com a rede do grafite e também, relativamente independente da quantidade de carga transferida entre o intercalante e o grafite[3].

Neste ponto, faz-se necessária uma discussão mais profunda sobre alguns dos mecanismos que atuam em um CGI a fim de que exista uma estrutura do tipo intercalada e mais ainda, com a formação de estágios.

Experiências com efeito Raman em FeCl_3 e AlCl_3 [5] mostram fortes evidências de que a camada de grafite adjacente à camada intercalada "CAMADA-LIGANTE", é capaz de blindar a própria camada intercalada daquelas interiores do grafite, resultando na inibição das interações eletrostáticas de longo alcance. Mais ainda, devido aos deslocamentos da frequência dos modos de ligação associados às ligações carbono-carbono da "camada-ligante"[4,5] em função do estágio, surge a evidência de que o processo de transferência de carga provoca um fortalecimento (aceitadores) ou um enfraquecimento (doadores) das referidas ligações, implicando numa deformação destas camadas adjacentes à intercalada. Isto sugere também que forças de longo alcance associadas com o estágio estão diretamente relacionadas à energia de deformação dos sólidos.

Análogo ao conceito de alinhamento de moléculas que se aplica aos cristais líquidos, Dresselhaus e col[6] supõem que a energia de deformação é minimizada pela formação de "clusters" de átomos intercalados entre os planos do grafite, e que cada camada só pode acomodar um número de átomos definido pela condição de máximo empacotamento. Intuitivamente, o efeito do deslocamento dos átomos de carbono nas camadas ligantes deve provocar deslocamentos nas camadas interiores do grafite, a fim de manter suas redes comensuráveis. Logo, as interações elásticas devem ser de longo alcance e a energia de deformação resultante deve ser distribuída entre todas as camadas. De outra forma, o cristal clivaria.

Mesmo usando os argumentos acima, ainda não é perfeitamente claro que o mecanismo de deformação seja o único responsável pelo

processo de intercalação e formação de estágios nos CGI's.

Safran e Hamann[7] mostraram que as interações elásticas eram dominantes para a cinética da intercalação enquanto os processos eletrostáticos eram mais efetivos na determinação do estado de equilíbrio do sistema. Em seus cálculos, eles determinaram que a blindagem de Thomas-Fermi sugere uma interação de longo alcance, e mostraram que a energia do sistema é minimizada quando o intercalante é arranjado na configuração de estágio puro, concluindo ser a formação de estágio um estado de equilíbrio.

Embora já tenham sido feitos muitos estudos teóricos e experimentais nos compostos intercalados, muito esforço ainda se faz no sentido de se estabelecer as regras obedecidas na intercalação e na formação de estágios, pelas interações elásticas e eletrostáticas.

1.3 - O MODELO DE DAUMAS E HEROLD

Uma mudança nas condições termodinâmicas pode levar o CGI a uma transição do estágio n para $n+1$ ou $n-1$, induzindo um rearranjo complexo tanto do intercalante como das camadas de grafite.

O modelo ESTATICO sugerido pela figura 1.2, apesar de se adaptar bem aos estudos cristalográficos, não permite explicar os mecanismos de deformações estruturais e de mudanças de um estágio para outro.

Daumas e Hérold[8] explicaram o mecanismo da mudança de estágios através de um modelo de domínios, concebido a partir da experiência com o CGI-K. Partindo de compostos do tipo KC_8 ($n=1$) e impondo variações de temperatura e pressão, eles observaram a formação de fases sucessivas KC_{24} ($n=2$), KC_{36} ($n=3$) e KC_{48} ($n=4$).

Para interpretar esse resultado a partir do modelo estático

da figura 1.2, teríamos que admitir a saída completa do metal K de um certo número de espaços interplanares, os quais retornariam à distância de 3.35 Å e, simultaneamente, preencheriam de novo, completamente, outros certos intervalos. Isto se constituiria numa hipótese altamente improvável. É portanto uma hipótese mais plausível admitir-se um enfraquecimento simultâneo de todas as camadas intercaladas, provocando uma reorganização do sistema. Em outras palavras, em cada intervalo entre os planos, certas zonas continuam ocupadas, enquanto outras são inteiramente evacuadas e, por meio de deslocamentos na passagem de um zona a outra, os planos de grafite reencontrarão sua distância normal de 3.35 Å (figura 1.3).

Este novo modelo estrutural concilia a existência de estágios bem definidos com a presença do intercalante entre todas as camadas. No caso do estágio 1, os dois modelos coincidem.

Estudos de cinética da intercalação[2] mostram que quando o grafite é exposto ao intercalante, este se introduz naquele, a partir dos planos periféricos na direção do "bulk" até que condições termodinâmicas (pressão e temperatura) determinem o ponto de parada do processo. O início da intercalação, a partir das primeiras camadas periféricas, minimiza a energia elástica requerida para distorcer duas camadas. Este requerimento em energia, que aumenta com a espessura da amostra, justifica a observação experimental de que amostras mais finas intercalam mais facilmente do que as amostras mais espessas.

Se agora assumimos que a formação de ilhas intercaladas e a mudança de estágio não ocorrem por processos de "hopping" ou difusão do intercalante através da camada do grafite, somos levados ao modelo de domínios proposto por Daumas e Herold e, recentemente observado diretamente por Thomas e col.[9] no grafite-FeCl₃, usando técnicas de microscopia eletrônica de transmissão.

Não se tem ainda medidas diretas da energia associada com os domínios nem, tampouco, o tamanho desses domínios foi determinado quantitativamente.

a) MODELO ESTÁTICO

b) MODELO DE DOMÍNIOS

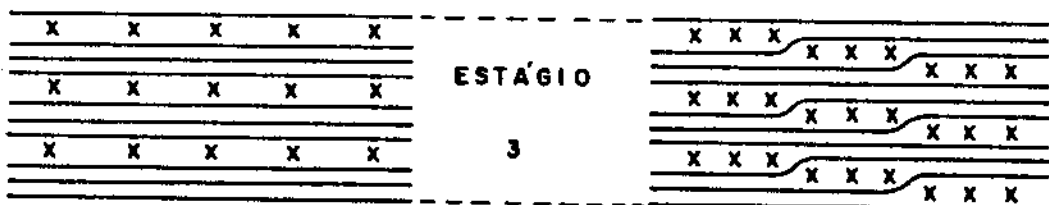


Figura 2.3 - Esquema simplificado de um composto intercalado exibindo a relação entre a) o modelo estático e b) o modelo de domínios de Daumas e Herold

1.4 - CINÉTICA E TERMODINÂMICA DA INTERCALAÇÃO

Uma fonte importante para o entendimento dos processos de intercalação descritos anteriormente pode ser obtida através de estudos dependentes do tempo, ou seja enquanto a intercalação está em curso. Estes estudos envolvem tanto considerações da cinética, quanto da termodinâmica dos processos.

Até 1977, a cinética da intercalação estava baseada no conceito de que esta se iniciava simultaneamente nas bordas de todos os espaços interplanares, onde as moléculas intercaladas se ajustavam a um gradiente de concentração, de acordo com a lei de Fick, ou seja, essa concentração decrescia de um valor máximo a partir da borda do grafite, até atingir um valor nulo dentro do mesmo.

A partir de 1977, foi assumido[10] que durante o tempo de reação, formam-se núcleos de intercalantes nas bordas do material hospedeiro, os quais são empurrados para o "bulk" de forma que os espaços interplanares ficam saturados e uma distribuição uniforme é observada, mesmo para baixas concentrações.

Em seu trabalho, Metz e Siemglüss[10] concluíram que não se observa gradientes de concentração de intercalante entre as camadas implicando, assim, na não aplicabilidade da lei de Fick, pelo menos, para o CGI- FeCl_3 .

Por outro lado, a energia de ativação necessária para a formação dos núcleos nas bordas do cristal de grafite, é de 13 Kcal/mol, enquanto que a energia de ativação para a difusão no "bulk" do grafite é da ordem de 2 a 3 Kcal/mol, de modo que mais energia é requerida para iniciar o processo de intercalação do que levar a cabo uma difusão subsequente[11].

Diante das observações acima, concluiu-se[10] que se ocorresse a intercalação simultânea em todos os espaços interplanares; esta requereria energias de ativação muito altas, tanto para abrir suficientemente as camadas (9.03 Å para o FeCl_3), como para difundir o intercalante e este atingir uma distribuição estrutural uni-

forme entre as camadas.

Segundo Dowell[12], o processo de intercalação não se inicia a menos que a pressão de vapor do intercalante exceda um valor limite mínimo P_l . Esta é a pressão requerida para liberar deslocamentos na rede, inclusive, para deformá-la. De fato, o processo de intercalação muda a sequência de empilhamento atômico, além de requerer o movimento de deslocamentos da rede.

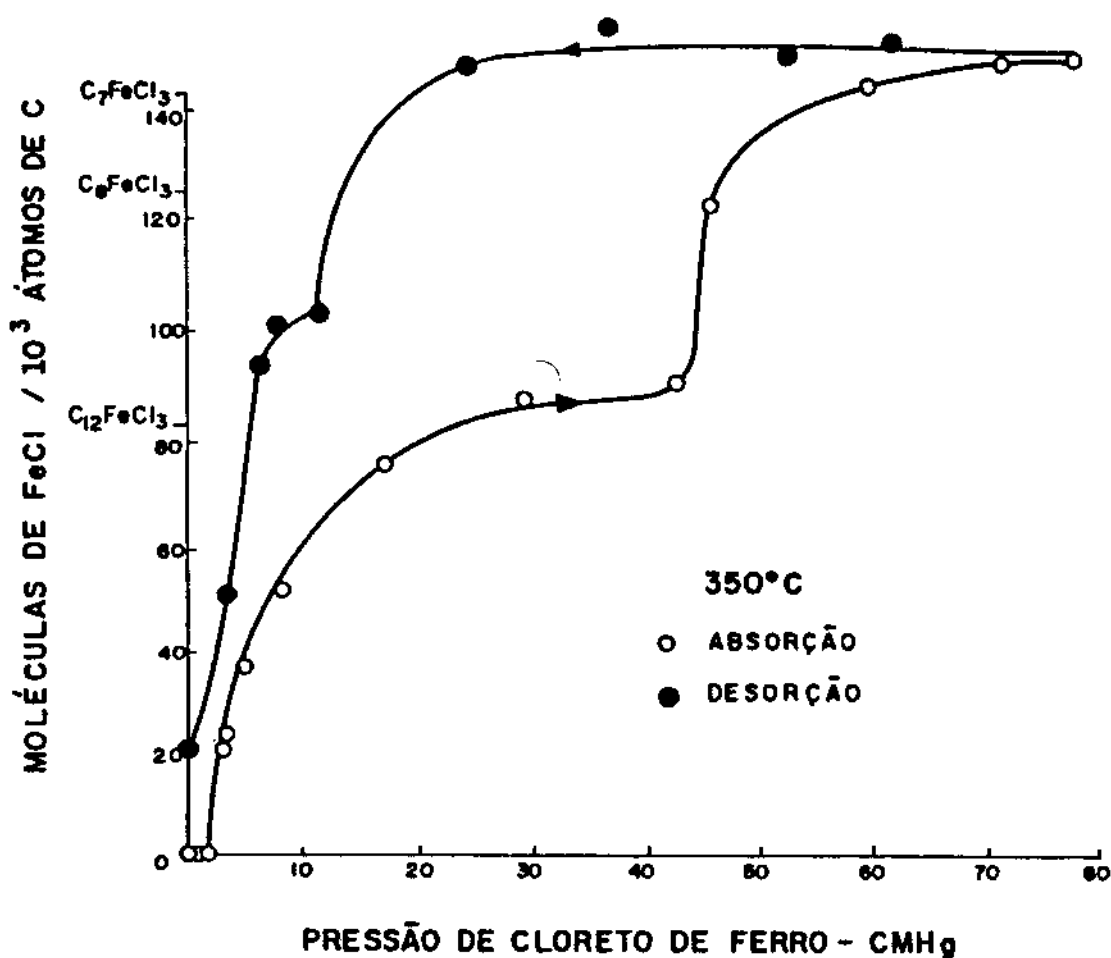


Figura 1.4 - Isotherma do grafite-FeCl₃, em um ciclo de absorção/desorção (ref. 13)

Valores de P_i/P_o (onde P_o é a pressão de formação máxima de intercalado, ou seja, de mais baixo estágio), variam de até 3 ordens de grandeza, com $(P_i/P_o) < 10^{-4}$ para materiais que intercalam mais facilmente (K, Rb, Cs, $AlCl_3$) e $(P_i/P_o) > 0.1$, para aqueles mais difíceis de serem intercalados ($MoCl_5$, $HgCl_2$, $ZnCl_2$, $FeCl_3$).

Em particular, para os intercalantes $FeCl_3$ e $ZnCl_2$ usados neste trabalho, P_i pode ser abaixada na presença do gás Cl_2 na ampola de preparação. Em geral, P_i decresce, aumentando-se a temperatura do grafite hospedeiro.

Hooley e Bartlett(13) estudaram as pressões limites P_i , tanto para o grafite natural quanto para o pirolítico, através de medidas de isothermas para o CGI- $FeCl_3$. Na figura 1.4 é apresentada a isoterma do $FeCl_3$ no grafite natural para $T=350^\circ C$ (13), em um ciclo de absorção e desorção.

É óbvio que a cinética de intercalação depende intimamente de considerações da termodinâmica. Pode-se obter dados diretamente de medidas de calorimetria, de cálculos baseados na dependência da temperatura com as pressões de equilíbrio e de medidas de eletroquímica. Uma determinação detalhada dos parâmetros termodinâmicos ligados às mudanças de estágio foi feita por Salzano e Aronson(14, 15,16) para os metais alcalinos K, Rb e Cs. Por outro lado, tem sido dada pouca atenção ao estudo da termodinâmica dos compostos aceitadores, como são os casos de $FeCl_3$ e do $ZnCl_2$.

1.5 - PROPRIEDADES DE TRANSPORTES DOS COMPOSTOS DE GRAFITE INTERCALADOS

As condutividades do grafite e dos seus compostos intercalados são as suas propriedades mais estudadas, principalmente devido a algumas características que são produzidas pela intercalação (tab. 1.2 e 1.3).

As características mais comuns são:

- a) o aumento da condutividade no plano, após a intercalação, tanto para os compostos doadores como para os aceitadores;
- b) a grande anisotropia σ_a/σ_c , do grafite puro;
- c) o aumento de σ_c para os compostos doadores e a sua respectiva diminuição para os compostos aceitadores;
- d) os diferentes comportamentos de σ_a e σ_c com a temperatura, e com o índice de estágio Π ;
- e) anomalias nas propriedades de transporte devido a transições de fases.

a) Em relação ao primeiro item, podemos entender fisicamente o aumento da condutividade no plano, da seguinte maneira:

O grafite hospedeiro possui alta mobilidade no plano, à temperatura ambiente ($\mu_a = 13.000 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$), quando comparada, por exemplo, à do Cobre ($\mu_{\text{Cu}} = 35 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$). No entanto, devido à sua baixa concentração de portadores ($n \approx 2.0 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), a sua condutividade resulta menor do que a do cobre (tab. 1.2).

Na realidade, o processo de intercalação constitui-se num mecanismo de injeção de portadores liberados pelas camadas intercaladas, que possuem baixa mobilidade (buracos para aceitadores e elétrons para doadores), para as camadas-ligantes do grafite, que possuem alta mobilidade. Dessa forma, havendo uma liberação de cargas, há um aumento na densidade de portadores das camadas ligantes (positiva para os aceitadores e negativa para os doadores) e por conseguinte, da condutividade.

Além do mais, a densidade de carga cai rapidamente com a distância à camada intercalada, possuindo um comprimento de blindagem da ordem da espessura de uma camada de grafite. Assume-se então, serem as camadas-ligantes as principais responsáveis pelo aumento

da condutividade σ_a , após a intercalação;

b) Neste caso, os valores conhecidos para σ_c^0 (condutividade do grafite puro) são discordantes, variando consideravelmente tanto com o tipo do grafite usado (natural, KISH ou HOPG), como com a qualidade da amostra, medida a partir da Razão da Resistividade Residual $RRR = \rho_a(300\text{ K})/\rho_a(4.2\text{ K})$. O fator de anisotropia na resistividades ρ_c/ρ_a é da ordem de 10^4 - 10^5 [17];

c) o processo de intercalação no grafite tem como consequência diferentes valores para σ_c . Se a espécie intercalada é do tipo doadora tem-se $\sigma_c > \sigma_c^0$. Se por outro lado, ela é do tipo aceitadora, $\sigma_c < \sigma_c^0$.

O primeiro caso, ($\sigma_c > \sigma_c^0$) é explicado pelo fato de haver na intercalação uma forte superposição dos orbitais p_z do grafite com os orbitais s da espécie doadora. No segundo caso, ($\sigma_c < \sigma_c^0$), surge uma forte impedância elétrica através da camada intercalada devido à fraca superposição entre os orbitais p_z do grafite e os orbitais moleculares do intercalante;

d) O valor de ρ_c para os CGI's, varia de $\approx 10^{-3}$ a $10\ \Omega\cdot\text{cm}$, de forma que o fator de anisotropia ρ_c/ρ_a varia de 10^2 a 10^6 . É importante, também, considerar o fato de que o coeficiente de temperatura $d\rho_c/dT > 0$ para compostos de baixos estágios e que $d\rho_c/dT < 0$, para compostos de altos estágios;

e) anomalias em medidas da resistividade, do Efeito Hall e da Magnetoresistência em funções da temperatura são usadas para a identificação de transições de fase nos CGI's.

Como as transições de fase afetam os mecanismos de espalhamento, elas se manifestam como anomalias nas propriedades de transporte. Dessa maneira, as medidas de transporte possuem a vantagem de serem relativamente simples e bastante sensíveis à transições de fase, embora possuam a desvantagem de não fornecerem informações sobre a estrutura das fases envolvidas na transição. Há uma forte tendência de que as intensidades das anomalias nas propriedades de transporte dos CGI's sejam maiores para os compostos aceitadores do que para os doadores.

1.6 - APLICAÇÕES DO COMPOSTOS DE GRAFITE INTERCALADOS

A intercalação no grafite oferece possibilidades de que as propriedades advindas desse processo tenham uma vasta gama de aplicações futuras, principalmente nos processos mecânicos, elétricos e de engenharia química. Estudos de possíveis aplicações dos CGI's em Materiais de Eletrodos de Baterias, Catálise Química, Materiais Condutores e Fibras de Carbono já se encontram em fase bastante e laboradas, como descreveremos a seguir:

a) Uso como eletrodos de baterias

Existem alguns requisitos que devem ser preenchidos pelos CGI's para que os mesmos possam ser usados como eletrodos em baterias: o catodo (CGI) deve ser recarregável e deve exibir integridade estrutural durante os ciclos de carga e descarga; b) o processo de conversão de energia químico-elétrica exige a troca de ions com o eletrólito e troca de elétrons com o circuito externo. Dessa forma, o intercalante deve ter grande afinidade eletrônica para que a bateria atinja altos valores de f.e.m.

Segundo ainda Armand e Touzain[18], o grande número de possíveis materiais que podem ser intercalados, aliado a alta condutividade dos CGI's, tem levado muitos pesquisadores a se integrarem a esse novo ramo de aplicações dos compostos de grafite.

b) Uso em catálise química

Nas aplicações em catálise químicas, os CGI's têm sido usados em larga escala, principalmente no uso dos compostos de grafi-

te-metals alcalinos, em catalizações de reações do tipo poliméricas. Uma revisão sobre o uso dos CGI's em reações químicas pode ser encontrada em trabalhos realizados por Whittingham e Ebert(19).

c) Uso como condutores elétricos

As tabelas 1.2 e 1.3 exibem algumas características elétricas dos CGI's, comparadas às do cobre, na temperatura ambiente.

Nota-se, a partir das tabelas, a forte anisotropia nas propriedades elétricas nas direções paralela e perpendicular ao plano basal, implicando em $\sigma_a/\sigma_c \gg 1$, principalmente para os compostos aceitadores.

Em 1977, Vogell(20) preparou amostras de um fio composto de um núcleo de grafite-SbF₅, embebido num envólucro de cobre. Este fio exibia condutividade elétrica à temperatura ambiente, maior do que a do cobre ($\sigma_{\text{fio}} = 5.9 \times 10^5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$).

Embora o fio composto à base de CGI-SbF₅ seja de um potencial considerável, ainda falta ser demonstrado, com mais ênfase, que os núcleos de CGI aumentam a condutividade dos fios, ou ainda, que tais fios poderiam ser produzidos em escala comercial, com propriedades superiores aos dos fios convencionais.

d) Fibras de carbono

Uma das aplicações do grafite, cujo processo de fabricação é mais desenvolvido nos dias atuais, é a fibra de carbono. Trata-se de um material de grande interesse comercial devido a sua grande resistência a tensões ($\approx 3 \text{ GPa}$) e um Módulo de Young bastante alto ($\approx 400 \text{ GPa}$). A grande resistência a tensões surge devido ao

tabela 1.2

condutividade σ_a ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹

Composto	Estágio	σ_a	Ref.
Cu	-	5.8×10^5	21
HOPG	∞	2.5×10^4	21
CGI-K	1	1.1×10^5	6
CGI-Li	1	2.4×10^5	6
CGI-SbF ₅	1	6.2×10^5	20
CGI-AsF ₅	1	4.7×10^5	6
CGI-FeCl ₃	1	1.1×10^5	22
CGI-AlCl ₃	1	1.6×10^5	23

tabela 1.3

condutividade σ_c ($\Omega \cdot \text{cm}$)⁻¹

Composto	Estágio	σ_c	Ref.
HOPG	∞	12.0	24
CGI-K	1	1.9×10^3	6
CGI-Li	1	1.8×10^3	6
CGI-AsF ₅	2	0.24	6
CGI-FeCl ₃	1	10.0	25
CGI-AlCl ₃	1	6.1	23

alinhamento do plano basal do grafite paralelo ao eixo da fibra usando-se desta forma, a ligação forte carbono-carbono no plano.

Devido às suas propriedades mecânicas e as suas estabilidades em forma de feixe ou de fios, as fibras de carbono têm sido visadas como um dispositivo em potencial para o uso como condutores elétricos, desde que suas condutividades possam ser aumentadas de forma a se tornarem competitivas com os condutores metálicos tradicionais. Neste ponto, a intercalação das fibras aparece como uma alternativa. Por exemplo, foi mostrado que a intercalação da fibra de carbono com potássio resulta em um grande aumento na condutividade da fibra (≈ 20 vezes), sem degradação significativa das propriedades mecânicas da mesma. Vasta literatura sobre fibras de carbono e fibras de carbono intercaladas pode ser encontrada nos "Proceedings of the International Carbon Fibers Conference" de 1971 e 1974, assim como nos "Extended Abstracts of the 14th e 15th Biennial Conference on Carbon, realizadas em 1979 e 1981, respectivamente.

d) Outras aplicações

Existem outras aplicações para as quais os CGI's são potencialmente indicados. Entre elas destacamos: monocromadores para raios-X e para neutrons de baixa energia, polarizadores de radiação infravermelha, filtros ópticos, "display" de dispositivos ópticos, etc.

Para concluir, embora ainda hoje, seja limitado o uso prático dos compostos de grafite intercalados, pode-se afirmar, sem sombra de dúvida, que estes materiais possuem um potencial bastante significativo para a exploração comercial num futuro próximo.

REFERÊNCIAS DO CAPÍTULO 1

- 1 - R.W. Wyckoff - Crystal Structures (Interscience Publishers New York, vol 11, 1963)
- 2 - J.G. Hooley - Mater. Sci. Engng. 31, 17 (1977)
- 3 - A.R. Ubbelohde - Carbon 14, 1 (1976)
- 4 - C. Underhill, S.Y. Leung, G. Dresselhaus e M.S. Dresselhaus - Sol. State Commun. 29, 769 (1979)
- 5 - G.M. Gualberto, C. Underhill, S.Y. Leung e G. Dresselhaus - Phys. Rev. B21, 862 (1980)
- 6 - M.S. Dresselhaus e G. Dresselhaus - Advances in Physics vol. 30, n. 2, 139 (1981)
- 7 - S.A. Safran e D.R. Hamann - Phys. Rev. B23, 565 (1981)
- 8 - N. Daumas e A. Herold - C.R. Acad. Soc. Paris C, 268 (1969)
- 9 - J.M. Thomas, G.R. Millward, R.F. Schlögl e H.P. Boehm - Mater. Res. Bull. 15, 671 (1980)
- 10 - W. Metz e L. Stenglüss - Mater. Sci. Engng. 31, 119 (1977)
- 11 - S. Aronson - J. Inorg. Nucl. Chem. 25, 907 (1963)
- 12 - M.B. Dowell - Mater. Sci. Engng. 31, 129 (1977)
- 13 - J.G. Hooley e M. Bartlett - Carbon 5, 417 (1976)

- 14 - F.J. Salzano e S. Aronson - J. Chem. Phys. 44, 4320 (1966)
- 15 - F.J. Salzano e S. Aronson - J. Chem. Phys. 45, 2221 (1966)
- 16 - F.J. Salzano e S. Aronson - J. Chem. Phys. 46, 4551 (1966)
- 17 - G.J. Morgan e C. Uher - Phyl. Mag. B, 44, 3, 427 (1981)
- 18 - M. Armand e P. Touzain - Mater. Sci. Engng. 31, 319 (1977)
- 19 - M.S. Whittigham e L.B. Ebert - Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures, vol.6, (F. Levy, Dordrecht Reidel, 1979) pg. 533
- 20 - F.L. Vogel - J. Mater. Sci. 12, 982 (1977)
- 21 - I.L. Spain - Chemistry and Physics of Carbon, vol.8, (P.L. Walker, New York: Marcel Dekker, 1973) pg. 105
- 22 - J.B. Perrachon, C. Zeller e F.L. Vogel - Extended Abstracts of the 14th Biennial Conf. on Carbon, Penn. St.Univ. 1979)
- 23 - A.R. Ubbelohde - Proc. R. Soc. A, 327, 289 (1972)
- 24 - T. Tsuzuku - Carbon, 17, 293 (1979)
- 25 - F.L. Vogel - Molecular Metals, (W.E. Hattfield, New York: Plenum Press, 1979) pg. 261

CAPITULO II

DIFRAÇÃO DE RAIOS-X E TEORIA DE TRANSPORTE

2.1 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

O uso da técnica de difração raios-X tem sido direcionada principalmente para a determinação do estágio do CGI. Além disso, esta técnica pode ser usada para determinar propriedades estruturais tais como:

- a) estequiometria de uma determinada fase intercalada, a partir das reflexões (h,k,l) ou $(0,0,l)$;
- b) homogeneidade e fidelidade do estágio, falhas de empilhamento, a partir das larguras de linha, posições e forma dos máximos de difração $(0,0,l)$;
- c) ordenamento no plano, a partir das reflexões (h,k,l) ;
- d) separação carbono-carbono no plano, como função da concentração de intercalante, a partir das reflexões $(h,k,0)$;

Neste trabalho, preocupamo-nos principalmente em estudar as reflexões $(0,0,l)$ do CGI e, a partir delas, obter as seguintes informações:

- a) espaçamento entre as camadas intercaladas e consequentemen

te, o estágio da amostra;

- b) fidelidade do estágio, a partir das intensidades dos máximos secundários;
- c) homogeneidade do estágio, determinada pela meia largura das reflexões (0,0,l).

2.1.1 - CALCULO DO FATOR DE ESTRUTURA PARA O CGI

Em geral, a intensidade do feixe refletido depende dos seguintes fatores:

- i) da intensidade e comprimento de onda do feixe incidente;
- ii) da estrutura cristalina do material sob estudo;
- iii) do volume do cristal;
- iv) do ângulo de incidência;
- v) da absorção de raio-X pelo material;
- vi) do arranjo experimental usado.

Dessa forma, podemos estabelecer para uma determinada reflexão de Bragg:

$$I(hkl) \propto I_0 S C_L C_g |F(hkl)|^2 \quad [2.1]$$

- onde
- I_0 = intensidade do feixe incidente;
 - S = fator de escala (constante experimental)
 - C_L = fator de polarização e de Lorentz combinados;
 - C_g = fator de correção devido a absorção da amostra;
 - $F(hkl)$ = fator de estrutura
 - h,k,l = índices de Miller

O Fator de Estrutura é dado pelas contribuições dos n átomos na célula unitária, às amplitudes difratadas[1]. De uma maneira geral, podemos escrever:

$$F(\vec{G}/\lambda) = \sum_{j=1}^n f_j \exp [2\pi i(\vec{G} \cdot \vec{r}_j/\lambda)] \quad [2.2]$$

onde \vec{G} é um vetor da rede recíproca, \vec{r}_j é o vetor posição do j -ésimo átomo na célula unitária e f_j é o fator de espalhamento atômico, dado por:

$$f_j = f_j^0 \exp (-B_j \sin^2 \theta/\lambda^2) \quad [2.3]$$

O termo B_j é o fator de temperatura de Debye-Waller, λ é o comprimento de onda da radiação incidente e f_j^0 é o fator de espalhamento para a camada em repouso.

Pela condição de Laue, para que exista uma onda difratada numa direção \vec{g} , com $\vec{G} = \vec{g} - \vec{g}_0$, devemos ter $\vec{r} \cdot \vec{G} = m\lambda$, onde m é um inteiro.

Dessa forma, considerando $\vec{r}_j = x_j \vec{a} + y_j \vec{b} + z_j \vec{c}$, tem-se:

$$\vec{a} \cdot \vec{G} = h\lambda$$

$$\vec{b} \cdot \vec{G} = k\lambda$$

$$\vec{c} \cdot \vec{G} = l\lambda$$

e portanto,

$$F(hkl) = \sum_{j=1}^n f_j \exp [2\pi i(x_j h + y_j k + z_j l)] \quad [2.4]$$

A figura 2.1 representa um modelo simplificado da estrutura de um composto de grafite intercalado, onde d_1 é a distância entre a camada intercalada e a camada ligante, l_c é a distância de repe-

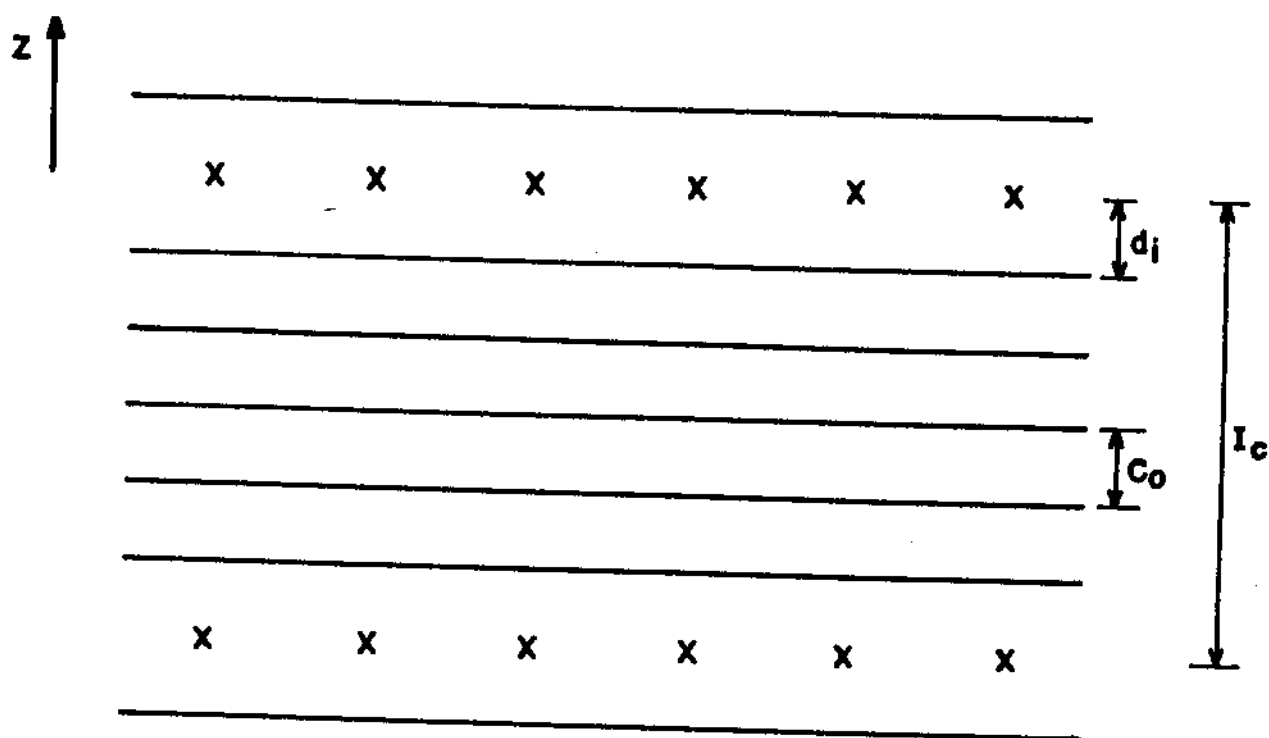


Figura 2.1 - Modelo simplificado de um Composto de Grafite Intercalado

tição da camada intercalada, ao longo do eixo-c e $c_0 = 3.35 \text{ \AA}$, é a separação entre duas camadas de grafite.

O parâmetro I_c se relaciona com o estágio n , através da seguinte expressão:

$$I_c = 2d_i + (n-1)c_0 \quad (2.5)$$

Sejam f_c , f_i , N_c e N_i , os respectivos fatores de espalhamento atômico e os números de átomos de carbono e de intercalante. Podemos então calcular separadamente as contribuições dos átomos de carbono e daqueles do intercalante ao fator de estrutura total.

Considerando a simetria do problema em questão, podemos tomar a origem do sistema de coordenadas na camada intercalada, de tal forma a termos um centro de simetria. Isto resultará em todos os $F(00l)$ reais. Neste caso, podemos escrever:

$$z_j = \frac{2d_i + (n-1)c_o}{I_c} \quad [2.6]$$

Se tomarmos o mesmo fator de espalhamento f_i para os átomos intercalados, temos:

$$F_i(00l) = \sum_{j=1}^{N_i} (f_i)_j = N_i f_i \quad [2.7]$$

Por outro lado, considerando o mesmo fator de espalhamento f_c para todos os átomos de carbono, a contribuição das n camadas para o fator de estrutura será:

$$F_c(00l) = \sum_{j=1}^n \left[\sum_{k=1}^{N_c} (f_c)_k \exp(2\pi i z_j l) \right] \quad [2.8]$$

Tomando $x = c_o / I_c$ e $x' = d_i / I_c$, temos que $z_j = x' + (j-1)x$, de maneira que:

$$F_c(00l) = N_c f_c \sum_{j=1}^n \exp(2\pi i l x' + (j-1)x) \quad [2.9]$$

Esta expressão represente a soma de uma progressão geométrica cujo primeiro termo é $a_1 = \exp(2\pi i l x')$ e cuja razão é igual a $q = \exp(2\pi i l x)$. Substituindo e rearranjando os termos, teremos:

$$F_c(00l) = N_c f_c (-1)^l \frac{\text{sen}(\pi n x l)}{\text{sen}(\pi x l)} \quad [2.10]$$

Dessa maneira, o fator de estrutura para o CGI fica escrito na forma:

$$F(00l) = N_i f_i + (-1)^l N_c f_c \frac{\text{sen}(\pi n x l)}{\text{sen}(\pi x l)} \quad [2.11]$$

Estudo de $F(00l)$ para alguns casos particulares.

a) Grafite Puro (HOPG)

Neste caso, $N_i f_i = N_c f_c$ e $n=1$. As reflexões permitidas serão:

$$F(00l) = N_c f_c + (-1)^l N_c f_c$$

$$F(00l) = \begin{cases} 2N_c f_c & \Rightarrow l = \text{par} \\ 0 & \Rightarrow l = \text{impar} \end{cases}$$

Logo, para o grafite puro, só aparecem as intensidades refletidas para aqueles planos que possuem o índice de Miller $l = \text{par}$.

b) Para o CGI (estágio $n = 1$)

Temos $N_1 f_1 \neq N_c f_c$ e $n=1$. Portanto:

$$F(001) = N_c f_c + (-1)^1 N_1 f_1 \quad \text{ou}$$

$$F(001) = \begin{cases} N_1 f_1 + N_c f_c & \Rightarrow \quad l = \text{par} \\ N_1 f_1 - N_c f_c & \Rightarrow \quad l = \text{impar} \end{cases}$$

$$\text{Se } \begin{cases} N_1 f_1 > N_c f_c & \Rightarrow \quad F(001) > 0 \\ N_1 f_1 < N_c f_c & \Rightarrow \quad \text{nem todos os } F(001) \\ & \text{serão positivos.} \end{cases}$$

c) Para o CGI (estágio $n = 2$)

$$F(001) = N_1 f_1 + (-1)^1 N_c f_c [2\cos(\pi l x)]$$

ou seja, a partir de $n = 2$, o fator de estrutura vai sendo modulado por funções senos e cossenos, cujos argumentos relacionam-se com os parâmetros l_c e c_o do CGI.

Experimentalmente, l_c pode ser medido a partir das posições dos picos de difração, usando-se a Lei de Bragg,

$$\lambda = 2l_c \text{sen}\theta_1 \quad [2.12]$$

sendo θ_1 é o ângulo de difração. Tomando $\xi = N_1/N_c$ como a densidade intercalada na célula unitária, o fator de estrutura para o CGI é dado por:

$$F(001) = \sum f_1 + (-1)^l f_c \frac{\sin(\pi n x l)}{\sin(\pi x l)} \quad [2.13]$$

As intensidades das reflexões são proporcionais a $|F(0,0,1)|^2$. Na prática, algumas correções são necessárias para se calcular as intensidades integradas, devido a diferentes contribuições das duas componentes de polarização do feixe de raio-X, assim como também, devido a efeitos geométricos (correção de Lorentz C_L). Desta forma teremos:

$$|F(0,0,1)|^2 = [S I(0,0,1)/C_L C_s] \quad [2.14]$$

$$\text{onde } C_L = (1 + \cos^2 2\theta_1) / \sin 2\theta_1 \quad \text{e}$$

$$C_s = \exp(-2\mu t / \sin \theta_1)$$

Os parâmetros μ e t são respectivamente, o coeficiente de absorção linear e a espessura da amostra.

Obviamente a equação 2.13 não dá informações sobre o ordenamento na camada intercalada. Entretanto, podemos obter informações qualitativas a respeito das reflexões (0,0,1) relacionadas com as intensidades, para quaisquer espécies (mono ou multi-camada) e também acerca dos seus estágios n , desprezando f_1 na equação 2.13.

Esta aproximação é válida quando a espécie intercalada possui baixo número atômico ou para o caso onde o número de átomos intercalados por célula seja pequeno comparado com o número de átomos de carbono ($N_1 \ll N_c$).

Usando-se agora apenas a correção de Lorentz na equação 2.14, temos a seguinte expressão aproximada para as intensidades espalhadas:

$$\eta_n(y) = (1 + \cos^2 2\theta_1) f_c^2 \frac{[\sin^2(ny)]}{\sin^2(ny)} \quad [2.15]$$

onde $y = \pi l c_o / l_c$

Tomando l como uma variável contínua, a equação acima significa que para um dado comprimento de onda, as intensidades relativas para qualquer CGI, para um dado estágio n , está relacionada a um simples gráfico de $\eta_n(y)$ versus y . Portanto, se nós conhecemos os valores de y para cada reflexão $(0,0,l)$ e o parâmetro l_c , podemos encontrar a intensidade relativa máxima e compará-la com o pico de difração $(0,0,l)$ mais intenso, obtido dos dados experimentais.

Portanto, a simples observação do difratograma pode nos oferecer uma estimativa do estágio de um composto intercalado.

2.1.2 - A FIDELIDADE DO ESTÁGIO

Pode-se ter informações sobre a homogeneidade da amostra e da pureza do estágio (fidelidade), a partir da ausência de picos secundários no difratograma. Através da análise do FWHM (Full Width at Half Maximum), Metz e Hohlwein[2] observaram que uma distribuição ao acaso do espaçamento entre as camadas intercaladas não apenas desloca a posição dos máximos de difração, como também aumenta a FWHM dos picos correspondentes em relação àqueles do material intercalado, de estágio puro.

2.2 - PROPRIEDADES DE TRANSPORTE

a) INTRODUÇÃO

Os fenômenos galvanomagnéticos em sólidos têm sido pesquisados desde o final do século passado, sendo a descoberta do Efeito Hall (1879) o seu primeiro grande evento. Surgiram depois contribuições importantes (Drude, Lorentz, etc.) até que os fundamentos básicos para o conhecimento das propriedades dos portadores de carga num sólido, fossem bem estabelecidos.

Mesmo assim, as interpretações dos resultados para as medidas dos efeitos galvanomagnéticos têm mostrado limitações na aplicação de fórmulas simples e, em geral, a menos que se conheça a estrutura de bandas do material em estudo, o fato real pode ser muito diferente daquele sugerido pelo uso das equações de teorias simples, principalmente aquelas estabelecidas para o efeito Hall e para a Magnetoresistência. Comprovadamente nas últimas duas décadas - onde novas técnicas experimentais permitiram medidas em regiões de temperaturas muito baixas, altos campos magnéticos, materiais de alta pureza etc - extrapolações das teorias já estabelecidas provaram serem estas quase que inteiramente inadequadas.

No caso específico dos CGI's, conhece-se a estrutura de bandas de alguns compostos doadores. Para os compostos aceitadores, caso específico dos CGI- FeCl_3 , ZnCl_2 , as estruturas de bandas destes materiais não passam de ilustres desconhecidas, para a maior parte dos estágios.

A propriedade mais estudada dos CGI's é a sua condutividade elétrica, principalmente devido a duas características bem distintas: a) a alta condutividade no plano σ_a , aliada a grande anisotropia entre σ_a/σ_c (σ_c é a condutividade perpendicular ao plano basal) que pode ser produzida por intercalação; b) a

facilidade de se conseguir compostos de intercalação com condutividades comparáveis à do Cobre, apresentando-se portanto o CGI, como um material de grande atrativo comercial.

2.3 - TEORIA FORMAL DA CONDUÇÃO

Não existe uma teoria rigorosa para o cálculo das propriedades de condução dos materiais. Dependendo das condições de contorno do sistema em estudo, podem-se estudar as suas propriedades de transporte usando-se métodos do tipo variacionais, equações de difusão, ou ainda, através da solução da equação de transporte de Boltzmann, esta última, com relativo sucesso.

Para se calcular a condutividade num metal através do chamado método cinético, supõe-se que um elétron se desloca com velocidade \vec{v}_k sob a ação de um campo elétrico \vec{E} . Ao ser espalhado por impurezas ou fonons, o elétron obterá uma velocidade de arraste δv_k . Se existem n elétrons por unidade de volume, a densidade de corrente \vec{J} no metal, será dada por:

$$\vec{J} = n e \delta \vec{v}_k \quad (2.17)$$

$$\vec{J} = (n e^2 v_k \tau) / (\delta_k \epsilon / \delta v) \vec{E} \quad (2.18)$$

onde $\delta \epsilon / \delta v_k$ = energia extra adquirida pelo elétron entre dois choques ou a Massa Efetiva do elétron;
 τ = probabilidade de que a partícula sofra uma colisão num tempo dt .

A equação macroscópica que relaciona a densidade de corrente elétrica \mathbf{J} com o campo elétrico \mathbf{E} num sólido, é dada por:

$$\mathbf{J} = \overset{\leftrightarrow}{\sigma} \mathbf{E} \quad [2.19]$$

onde $\overset{\leftrightarrow}{\sigma}$ é o tensor condutividade do material. Como simplificação, considerando-se σ uma quantidade escalar, temos:

$$\sigma = n e^2 \tau / m^* \quad [2.20]$$

sendo m^* a massa efetiva do portador.

Define-se a mobilidade de um portador de acordo com a equação abaixo:

$$\mu = \frac{|e| \tau}{m^*} \quad [2.21]$$

Dessa forma $\sigma = n |e| \mu$ [2.22]

O modelo anterior aplica-se a metais monovalentes. Para outros tipos de materiais é mais prático obter-se resultados a partir da equação de transporte de Boltzmann, desde que o livre caminho médio dos portadores \bar{l} seja muito maior do que o comprimento de onda de De Broglie[3]. De outro modo, a condução não se dá por bandas mas sim através de mecanismos do tipo "Hopping" ativado por algum processo.

2.3.1 - CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

Na aproximação do tempo de relaxação, o tensor condutividade elétrica, sob a ação de um campo elétrico e à temperatura constante, é dado por(4):

$$\sigma = \frac{e^2 \tau}{4\pi^3} \int \frac{\vec{v}_k \vec{v}_k}{v_k} dS_F \quad (2.23)$$

onde, \vec{v}_k é a velocidade do elétron no metal que se relaciona com o gradiente da energia do elétron no estado \vec{k} . A integral é calculada sobre as superfícies de energia de Fermi S_F .

2.3.2 - MECANISMOS DE ESPALHAMENTO

Como foi visto no parágrafo anterior, a maior dificuldade envolvida na resolução da equação de Boltzmann surge da complexidade dos termos de espalhamento envolvidos nos processos de condução.

Descrições apropriadas destes processos podem ser representadas por Tempos de Relaxação. Os cálculos em geral são complicados, principalmente quando envolvem dependências com a temperatura, embora as integrais de transporte possam ser calculadas para certos casos particulares.

Alguns dos mecanismos de espalhamento mais representativos dos efeitos galvanomagnéticos são apresentados abaixo:

a) espalhamento por modos longitudinais da rede - surge através da absorção/emissão de um fonon acústico. A altas temperatu-

ras, este mecanismo de espalhamento é governado principalmente pela interação dos portadores de carga com as deformações da longitudinais da rede.

b) espalhamento por impurezas ionizadas

Neste caso, considera-se as impurezas como centros de espalhamento localizados. Comumente, este mecanismo possui maior influência nos processos de condução, à baixas temperaturas.

c) espalhamento misto.

Um tratamento mais realístico dos processos de condução envolve considerações de dois ou mais mecanismos de espalhamento, cujas eficiências dependem da energia do portador de carga.

Matthiessen e Vogt estabeleceram uma regra para a resistividade dos metais, que consiste de um termo dependente da temperatura T e independente do conteúdo de impurezas n_i , e de outro termo constante que represente o efeito dessas impurezas, ou seja:

$$\rho(n_i, T) = \rho_0(n_i) + \rho(T) \quad [2.24]$$

onde $\rho_0(n_i)$ = resistividade residual devido ao espalhamento dos portadores com impurezas e imperfeições da rede;

$\rho(T)$ = contribuição para a resistividade devido ao espalhamento elétron-fonon.

Na grande maioria dos sistemas, a regra acima (Regra de Matthiessen) não se aplica embora especial atenção, tanto teórica quanto experimental, seja dada aos desvios desta regra.

d) outros processos

Dependendo do meio considerado, podem existir outros mecanismos de espalhamento, que podem ser bastantes significativos para os coeficientes de transporte. Estes mecanismos são os seguintes:

- i) mecanismo de espalhamento por falha de empilhamento;
- ii) espalhamento por fonons ópticos
- iii) espalhamento elétron-elétron
- iv) transporte de carga por processos de "Hopping" termicamente ativados.

Por exemplo, os mecanismos do tipo i e iv parecem ser os principais responsáveis pelas propriedades de condução na direção c do grafite puro e dos compostos de grafite intercalados.

Diante deste fato apresentaremos uma teoria de condução na direção c para os CGI's do tipo aceitadores. Esta teoria foi desenvolvida por Ko Sugihara em 1984[5] e atualmente é a que consegue melhor explicar os processos de condução nestes compostos. Apesar disto ela não explica alguns fenômenos que ocorrem na condutividade dos CGI's, principalmente no que se refere à transições de fase e histereses que surgem na curva de condutividade versus temperatura para alguns dos compostos intercalados.

2.3.3 - TEORIA DE CONDUÇÃO PARA OS CGI'S ACEITADORES NA DIREÇÃO c.

Neste particular, Sugihara formulou um modelo teórico de modo similar ao modelo de condução de impurezas de Miller-Abrahams, onde a densidade de corrente é dada pelo fluxo líquido de portadores por unidade de tempo, através de uma camada intercalada. No

processo, introduz-se na hamiltoniana um termo de transferência que significa a interação de uma camada de grafite com uma camada intercalada adjacente. Faz parte também da expressão um termo de interação elétron-fonon ou elétron potencial da impureza, tendo portanto como resultado final uma condutividade do tipo "hopping" que tanto pode ser assistida por fonons como por impurezas.

a. Condução "Hopping" assistida por fonons

Baseados nos argumentos acima a hamiltoniana do sistema pode ser escrita como:

$$H = H_0 + H_{tr} + H_{e-f} \quad [2.25]$$

onde:

$$H_0 = \sum_n \sum_{s,k} E_s(k) a_{s,k}^\dagger(n) a_{s,k}(n) \quad [2.26]$$

$$H_{tr} = N^{-1/2} \sum_n \sum_{s,k,k'} \sum_{\alpha} J_{\alpha}(R - R') [a_{s,k}^\dagger(n+1) a_{s,k}(n) + a_{s,k}^\dagger(n) a_{s,k}(n+1)] \quad [2.27]$$

$$H_{e-f} = \sum_n \sum_{s,k,q} iD(\hbar/2 d \Omega w_q)^{1/2} |q_z| [a_{s,k+q}^\dagger(n) a_{s,k}(n) b_q - a_{s,k-q}^\dagger(n) a_{s,k}(n) b_q^\dagger] \quad [2.28]$$

sendo:

H_0 = Hamiltoniana não perturbada;

n = n -ésima camada de grafite;

s = índice que denota bandas;

H_{tr} = Hamiltoniana de transferência, através da camada intercalada;

H_{e-f} = interação elétron-fonon associada às vibrações fora do plano basal;

N = densidade de portadores;

D = constante de acoplamento elétron-fonon;

Ω = volume do cristal.

Vale observar que em H_{e-f} considera-se apenas como importantes as vibrações fora do plano basal, para explicar desvios da dependência linear na temperatura, da resistividade do grafite. Neste modelo, são também desprezadas as transições interbandas.

Ao longo da direção z a densidade de corrente para um processo isotérmico é dada por:

$$j_z = (e/\Omega) \sum_n \sum_k v_d(s,k) \quad [2.29]$$

onde a velocidade de arraste $v_d(s,k)$ é dada por:

$$v_d(s,k) = z_0 \sum_p [W_a(n,k \rightarrow n+1,p) - W_a(n+1,p \rightarrow n,k)] \quad [2.30]$$

Aqui W_a denota a taxa de "hopping" através da camada intercalada e z_0 é uma distância média para que aconteça o processo ao longo do eixo z .

Nestes termos, a taxa de transição W_a será expressa como:

$$W_{\sigma}(n, k \rightarrow n+1, p) = (2\pi/\hbar) \sum_i \left| \frac{\langle n; s, \vec{k}' | H' | i \rangle \langle i | H' | n+1; s, \vec{p} \rangle}{[E(\vec{k}') - E(i)]} \right|^2 \times \delta[E(\vec{k}') - E(\vec{p}) + eEz_0] \quad (2.31)$$

$$H' = H_{\text{tr}} + H_{\text{e-f}}$$

\vec{k}, i, \vec{p} = funções que contêm auto-estados eletrônicos e de fonons;

E = campo elétrico na direção paralela ao eixo z .

Obviamente para resolver o sistema de equações 2.25 a 2.31, são necessárias algumas aproximações, a saber:

i) $w_q \cong v_s |q_z|$, com $z \parallel c$ - relação de dispersão dos modos fora do plano, na aproximação de grandes comprimentos de onda. Esta é uma boa aproximação pois no HOPG temos $v_s \cong 3.96 \times 10^5$ cm/s, enquanto nos CGI's v_s depende do intercalante e do estágio[5], variando entre $\approx 2 \times 10^5$ cm/s e $\approx 4 \times 10^5$ cm/s;

ii) $J_s(\vec{k} - \vec{k}') = J$ - termo de interação constante.

Com estas aproximações, calcula-se a probabilidade de transição na equação 2.32 e depois a equação 2.31, para $v_d(s, k)$.

Para encontrar a condutividade σ_c são feitas ainda algumas considerações[5], tais como:

- assume-se o espalhamento elástico;
- retém-se apenas os termos lineares do campo elétrico;
- o extremo da banda s considerada está distante do nível de Fermi;

Levando em conta as aproximações feitas, obtém-se:

$$\sigma_c \cong (2e^2/\pi^3) \left[\frac{z_0}{I_c} \right]^2 \left[\frac{\Omega}{N} \right] \frac{(DJ)}{d v_s} \frac{q(T)^2 F(\Theta/T)}{A^4} \sum_s k_{F_s}^2 G_s(T) \quad (2.32)$$

onde:

k_{F_s} = momentum de Fermi na banda s ;

Θ = temperatura de Debye, que para o grafite e os CGI's, situa-se em torno de 100K;

G_s = fator que envolvendo a largura da banda e a energia do portador é independente de T para baixas temperaturas e decresce com T^{-1} para altas temperaturas;

$F(\Theta/T)$ = função independente de T exceto em baixas temperaturas;

$q(T) = k_B T / h v_s$;

$A = \sqrt{3/2} \gamma_0 a$ é um fator que depende da largura da banda e do parâmetro de rede.

Finalmente, considerando-se as dependências dos parâmetros acima com a temperatura, pode-se concluir que para o processo de condução do tipo "HOPPING" ASSISTIDO POR FONONS:

$$\sigma_c \cong \begin{cases} \text{proporcional a } T^2, & \text{para baixas temperaturas} \\ \text{independente de } T, & \text{para altas temperaturas} \end{cases}$$

b. Condução "Hopping" assistida por impurezas

Neste caso faz-se o cálculo similarmente ao caso anterior,

considerando-se as impurezas (camadas intercaladas) contendo centros de espalhamento carregados (cargas localizados ou armadilhas). Neste caso, o potencial de espalhamento é dado por[5]:

$$H_I = \frac{4\pi Z e^2}{\Omega \kappa} \sum_l \sum_q \frac{e^{i\vec{q} \cdot (\vec{r} - \vec{l})}}{q^2 + q_D^2} \quad [2.33]$$

onde:

κ = constante dielétrica do meio;

q_D = constante de "screening" devido aos portadores móveis.

Substituindo H_{e-f} por H_I na equação 2.25, a condutividade na direção \underline{c} toma a forma:

$$\sigma_c \cong \frac{32}{hI_c} \frac{e^2}{\kappa^2 q_D^4} \left[\frac{z_0}{I_c} \right] (N_I/N) \left[\frac{J Z e^2}{A^2} \right]^2 \sum_{\mathbf{k}} k_{\mathbf{r}_0}^2 \sigma \quad [2.34]$$

onde N_I denota a concentração de centros de espalhamento. Na aproximação de Thomas-Fermi, q_D é dado por:

$$\kappa q_D^2 = 4\pi e^2 N(E_F) \quad [2.35]$$

$$N(E_F) \cong (2/\pi) \frac{1}{A I_c} \sum_{\mathbf{k}} k_{\mathbf{r}_0} \quad \text{é a densidade de estados no nível de Fermi.}$$

Uma análise análoga ao caso anterior mostra que para este caso σ_c decresce com T em altas temperaturas e é constante em T , para baixas temperaturas.

c. Condutividade "HOPPING" assistida por fonons e impurezas

A condutividade total para compostos aceitadores na direção \underline{c} , é dada pela soma das equações 2.33 e 2.35, de modo que:

$$\sigma_{\underline{c}}^{\text{total}} = (\sigma_{\underline{c}}^{\text{fonons}}) + (\sigma_{\underline{c}}^{\text{impurezas}}) \quad [2.36]$$

Na equação acima, deve ser observado o fato de que ambos os termos possuem dependências opostas na temperatura. Além disso, o termo $(\sigma_{\underline{c}}^{\text{fonons}})$ é dominante para compostos de altos estágios enquanto $(\sigma_{\underline{c}}^{\text{impurezas}})$ é esperado ser predominante para compostos de baixos estágios, onde a densidade relativa de defeitos é maior.

2.4 - EQUAÇÕES FENOMENOLÓGICAS DE TRANSPORTE

Experimentalmente na grande maioria dos processos irreversíveis, os fluxos I e as forças X relacionam-se entre si, através de equações lineares (excessão por exemplo, às reações químicas) tal que:

$$I_i = L_{ij} X_j \quad [2.37]$$

A equação acima é conhecida como Equação Fenomenológica de Transporte na Aproximação Local e os termos L_{ij} são os coeficientes de transporte, que caracterizam o modo como o sistema responde às forças externas aplicadas. Os L_{ij} apresentam certas propriedades de simetria espacial e temporal, obedecendo às relações de

Onzager[6].

Considerando-se agora um sólido qualquer sob a ação de um campo magnético \vec{H} , podemos escrever a partir da equação 2.37, as densidades de corrente elétrica \vec{J} e corrente térmica \vec{q} , em termos do campo elétrico \vec{E} e da temperatura T .

Por outro lado, de uma maneira geral, as medidas de propriedades elétricas dos materiais são feitas, considerando-se a Corrente elétrica (fluxo) como a variável independente. Analiticamente isto é obtido pela inversão da equação 2.37.

Podemos então expressar o sistema de equações de transporte abaixo, em termos dos elementos dos tensores Resistividade ρ , Potência Termoelétrica Absoluta α , Coeficiente de Peltier Π e Condutividade Térmica K , ou seja:

$$E_i = \rho_{ik}(H) J_k + \alpha_{ik}(H) \frac{\partial T}{\partial x_k} \quad [2.38]$$

$$q_i = \Pi_{ik}(H) J_k + K_{ik}(H) \frac{\partial T}{\partial x_k} \quad [2.39]$$

2.4.1 - O EFEITO HALL

O surgimento de uma corrente elétrica num sólido, sob a ação de um campo elétrico \vec{E} deve-se ao movimento de portadores com uma certa velocidade de arraste \vec{v} , paralela a \vec{E} . Aplicando-se um campo magnético \vec{H} , perpendicular a \vec{E} , os portadores tenderão a ser deflexionados na direção $\vec{v} \times \vec{H}$ e se localizarão nas arestas do sólido até que estas cargas localizadas criem um campo elétrico transversal \vec{E}_H (Campo de Hall), capaz de contrabalançar exatamente a deflexão magnética, de forma a fazer desaparecer a corrente na direção de \vec{E}_H . A relação

$$R_H = \frac{E}{JH}$$

[2.40]

é definida como o Coeficiente de Hall, onde J é a Densidade de Corrente fluindo perpendicularmente ao Campo Magnético H .

2.4.2 - A MAGNETORESISTÊNCIA

É o efeito da variação na resistência elétrica de um material, pela presença de um campo magnético. A Magnetoresistência surge do fato que, se existe uma distribuição de velocidades dos portadores num meio submetido a um campo magnético, perpendicular à corrente aplicada, a deflexão destes portadores aumenta os seus caminhos médios percorridos e por conseguinte, há uma variação na resistência do material.

Matematicamente, a magnetoresistência associada a um material é definida como:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(0)} \quad [2.41]$$

onde $\rho(H)$ = resistividade do meio sob a ação do campo magnético H ;

$\rho(0)$ = resistividade do material na ausência do campo magnético.

O Efeito Hall e a Magnetoresistência são métodos usados para a determinação da densidade de portadores num sólido.

A magnetoresistência pode também ser usada para determinar outros parâmetros físicos dos materiais: a sua dependência angular dá informações sobre a topologia da superfície de Fermi; para altos campos e baixas temperaturas, a magnetoresistência exibe um comportamento oscilatório (efeito Shubnikov-de Haas), o qual por sua vez, determina áreas de seções retas da superfície de Fermi e massas efetivas dos portadores.

2.4.3 - DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE TRANSPORTE

Quando se pode desprezar o fator de anisotropia do meio, os coeficientes de transporte podem ser especificados, se conhecemos a condutividade(resistividade) do meio, o coeficiente de Hall e/ou a magnetoresistência, como função do campo magnético.

Seja então um meio isotrópico sob a ação de um campo magnético $\vec{H}=(H_x,0,0)$ e de uma corrente elétrica $\vec{J}=(0,0,J_z)$, num processo isotérmico.

Usando-se o fato de que $\rho_{ij}\sigma_{jk} = \delta_{ik}$, as equações de transporte 2.38 e 2.39, podem ser escritas na forma:

$$J_i = \sigma_{ij}^{(H)} E_j \quad [2.42]$$

$$E_i = \rho_{ik}^{(H)} J_k \quad [2.43]$$

As relações de Onzager e a isotropia do meio reduz o número de componentes dos tensores[6], e as equações acima podem ser escritas como:

$$J_z = \sigma_{zy}(H)E_y + \sigma_{zz}(H)E_z \quad [2.44]$$

$$0 = \sigma_{yx}(H)E_y - \sigma_{zy}(H)E_z \quad [2.45]$$

e

$$E_y = \rho_{yz}(H)J_z \quad [2.46]$$

$$E_z = \rho_{zz}(H)J_z \quad [2.47]$$

Em termos dos campos e correntes acima, a condutividade, e a magnetoresistência, são dados respectivamente por:

$$\sigma(H) = \frac{1}{\rho_{zz}(H)} = \frac{\sigma_{zz}^2(H) + \sigma_{zy}^2(H)}{\sigma_{zz}(H)} \quad [2.48]$$

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{[\rho_{zz}(H) - \rho_{zz}(0)]}{\rho_{zz}(0)} = \frac{\sigma_{zz}(H)\sigma_{zz}(0)}{[\sigma_{zz}^2(H) + \sigma_{zy}^2(H)]} - 1 \quad [2.49]$$

Como será visto posteriormente, a geometria das nossas amostras e o nosso arranjo experimental permitem apenas medidas das componentes $\rho_{zz}(H)$ e $\rho_{zz}(0)$. Destarte estas limitações experimentais, podemos, a partir daquelas componentes, obter os valores de $\sigma_{zz}(H)$ e $\sigma_{zy}(H)$ usando as equações 2.48 e 2.49, e interpretar os resultados obtidos em termos das propriedades físicas do meio.

REFERENCIAS DO CAPITULO II

- 1 - B.D. Cullity - Elements of X-Ray Diffraction (Addison-Wesley, Reading, Mass. 1956)
- 2 - W. Metz e D. Hohlwein - Carbon 13, 87 (1975)
- 3 - J.M. Ziman - Principios de la Teoria de Solidos (Selecciones Científicas-Madrid, 1969) pg. 207
- 4 - Referência 3, pg. 205
- 5 - K. Sugihara - Phys. Rev. B29, 10, 5872(1984)
- 6 - A.C. Beer - Galvanomagnetic effects on semiconductors (Acad. Press, N.Y. e Londres, 1963) pg. 6

CAPITULO III

ASPECTOS EXPERIMENTAIS

3.1 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Existem vários métodos de preparação de amostras de compostos de grafite intercalados incluindo-se entre eles, o Método de Fase Gasosa a Duas Temperaturas, o Eletroquímico, o método de Intercalação Líquida, etc.

Qualquer que seja o método usado, os parâmetros mais importantes envolvidos no processo são os seguintes: temperatura, pressão de vapor, propriedades físicas e químicas do intercalante, tempo de intercalação e característica do material hospedeiro.

Pode-se conseguir um CGI a partir do grafite na presença de reagentes sólidos, líquidos ou gasosos.

Descreveremos aqui somente o método de Fase Gasosa a duas Temperaturas que foi o usado neste trabalho para a preparação das amostras de CGI-FeCl₃ e CGI-ZnCl₂.

3.1.1 - O MÉTODO DA FASE GASOSA A DUAS TEMPERATURAS

Neste método, o intercalante, acondicionado numa ampola selada, é aquecido a uma temperatura T_1 , enquanto o grafite, que se encontra na outra extremidade da ampola, é aquecido a uma temperatura T_g , de forma que o estágio do composto é controlado pela diferença de temperatura $T_g - T_1$ com $T_g > T_1$. T_1 controla a pressão do intercalante enquanto T_g controla a energia de ativação dos planos

do grafite.

Para alguns compostos doadores tais como K, Rb e Cs, T_1 permanece fixa enquanto T_g varia para controlar o estágio(1,2). No caso de alguns compostos aceitadores, entre os quais CGI- FeCl_3 , as condições de crescimento são diferentes do caso anterior apesar de se usar o mesmo método de intercalação. Para estes compostos, enquanto T_1 varia, T_g permanece fixa, de maneira que o estágio é controlado, variando-se a pressão de vapor do intercalante na ampola(3,4).

No caso real, mesmo para um mesmo tipo de composto, inclusive de mesmo estágio, parece óbvio que devam ser feitos alguns ajustes de temperaturas em função das dimensões e da densidade de defeitos do grafite hospedeiro, da quantidade de intercalante na câmara de reação e do arranjo geométrico do grafite em relação ao intercalante.

Na prática, o limite superior para T_g é tal que não provoque reações no tubo que encapsula a amostra. Por outro lado, um limite inferior de T_1 é imposto pela condição $p > p_l$, onde p_l é a pressão de vapor limite, abaixo da qual a intercalação não ocorre.

Além do mais, em geral os compostos aceitadores encontram-se na forma molecular, forçando o grafite hospedeiro a uma maior expansão na direção-c afim de acomodar o intercalante. Por esse motivo, compostos aceitadores (FeCl_3 , AlCl_3 , ZnCl_2 , etc.) possuem tipicamente uma alta pressão de vapor limite p_l e portanto são preparados sob altas condições de pressão de vapor.

Cuidados maiores são exigidos na preparação dos compostos diluídos, pois nesse caso, o estágio final depende mais fortemente da precisão no controle dos parâmetros citados acima.

3.1.2 - AMOSTRAS DE HOPG E CGI- FeCl_3 , ZnCl_2 .

a) Processo de Corte e Limpeza

As amostras de grafite do tipo HOPG, usadas neste trabalho, foram obtidas da "Union Carbide Company", na forma de blocos irregulares. A partir daí, as amostras foram cuidadosamente cortadas em forma de fatias, usando-se uma serra de fio de diamante da "Laser Technology Inc.". Já neste estapa devem ser tomadas medidas especiais afim de que não sejam criados defeitos no grafite, principalmente próximo à região de corte.

Além do mais, devido ao contato usado nas medidas de resistividade e magnetoresistência, torna-se necessário que as amostras sejam relativamente grandes e espessas. Este fato aumenta a probabilidade da existência de defeitos, principalmente àqueles relacionados com falhas de empilhamento, que somados àqueles defeitos criados pelo processo de corte, costumam dificultar não apenas a intercalação mas também a obtenção de amostras intercaladas de estágios considerados puros.

As amostras possuem dimensões variáveis, embora a maior parte delas possuam dimensões em torno de $5\text{mm} \times 6\text{mm} \times 0.5\text{mm}$. Desta forma, a direção do eixo c da amostra, é normal ao plano que define a face maior da mesma. (figura 3.1).

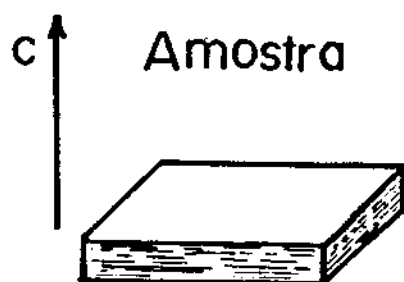


Figura 3.1 - Amostra de grafite do tipo HOPG usada como matriz para a intercalação de FeCl_3 e ZnCl_2 .

O procedimento de limpeza das amostras de HOPG, é um passo importante para a preparação das amostras intercaladas. Após o corte, as amostras de HOPG são lavadas em solvente orgânico (Acetona, Metanol, Tricloretileno, etc.) e com o uso de fita adesiva, são retiradas cuidadosamente suas camadas mais externas, afim de se corrigir irregularidades nas superfícies das mesmas. Após este procedimento, as amostras são acondicionadas em tubos de ensaio de vidro Pirex.

Para a preparação das amostras de CGI-FeCl₃, o composto FeCl₃ é produzido "in situ", através da reação direta do metal com o gás cloro.

No caso do FeCl₃, uma amostra de grafite puro e fio de Fe são colocados em extremidades opostas num tubo de Pirex, de acordo com a figura 3.2. Por sua vez a ampola é conectada a um sistema de vácuo primário "Edwards mod. ED-50", o qual possui duas funções principais: a) limpeza do sistema; b) controle da pressão final dentro do tubo de ensaio.

Depois da limpeza do sistema, inicia-se o processo de reação, deixando-se o gás Cl₂ fluir para dentro do tubo de ensaio, após o mesmo passar por uma solução purificadora de H₂SO₄. Este procedimento é feito até que a pressão interna do tubo seja igual a pressão atmosférica. O excesso de cloro flui do sistema para a atmosfera através de uma segunda solução de H₂SO₄ e de uma outra solução de NaOH.

Em seguida, obtém-se o FeCl₃ aquecendo-se o ferro na presença do Cl₂ (T ≈ 300 °C). Com o auxílio da bomba de vácuo reduz-se a pressão de cloro na ampola, (500 < p < 600 Torr), dependendo do estágio que se deseja obter. O excesso de Cloro é aprisionado na armadilha ("Cold Trap").

O tubo é então selado e seu conteúdo, submetido a tratamento térmico. Para isso, usa-se a técnica da Fase Gasosa a Duas Temperaturas, já descrito anteriormente.

Os resultados para as nossas amostras, em função dos estágios obtidos e em função da temperatura, são apresentados na tab. 3.1.

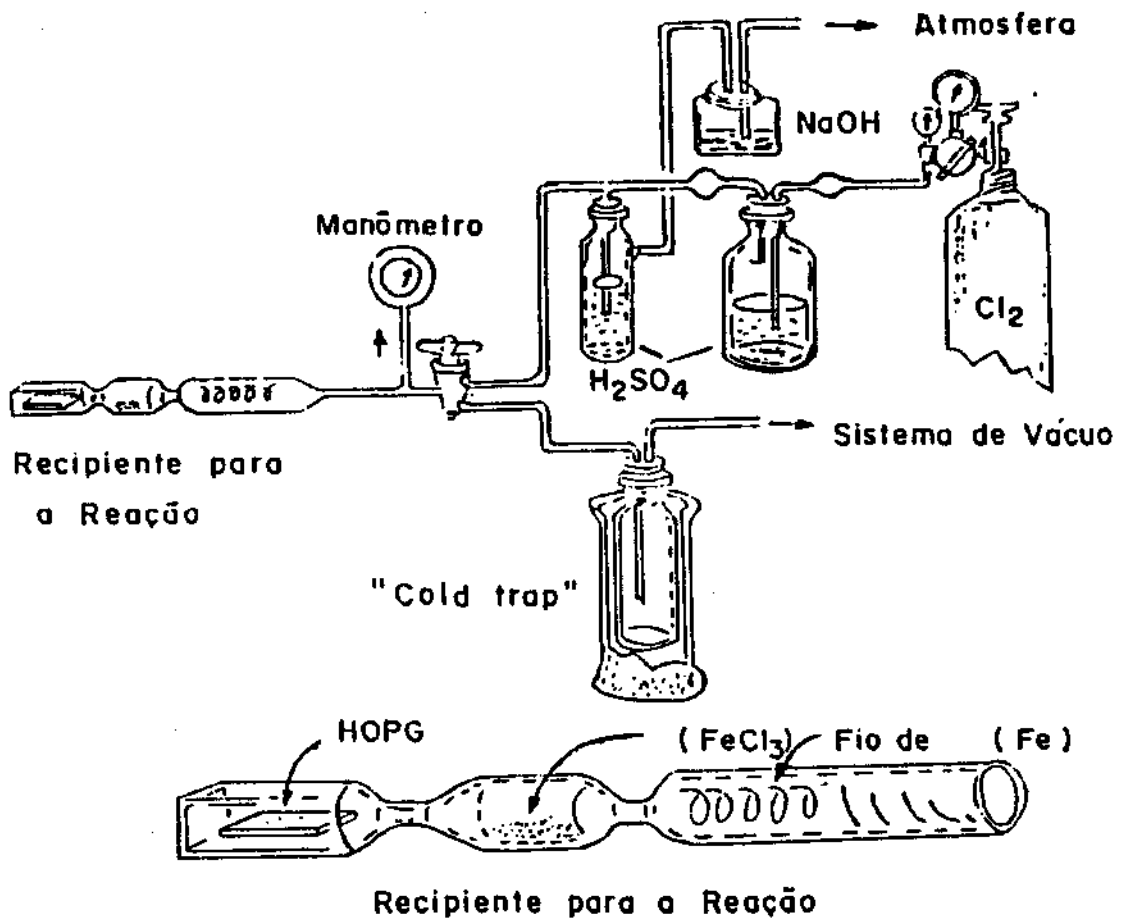


Figura 3.2 - Sistema de cloração para preparação dos compostos de grafite - FeCl₃, ZnCl₂

Para o CGI-ZnCl₂, foi usado o ZnCl₂ em forma de pó. A partir daí, usou-se o mesmo procedimento de limpeza descrito para a FeCl₃ sem a necessidade de se fazer a reação "in situ". O gas cloro flui para o tubo de ensaio que posteriormente é selado e depois submetido a tratamento térmico.

TABELA 3.1

$T_{\xi} = 350 \text{ }^{\circ}\text{C}$

<u>Amostra</u>	<u>Estágio</u>	<u>T₁ (°C)</u>	<u>Pressão (Torr)</u>	<u>Tempo (h)</u>
FeCl ₃	1	317	600	480
"	2	300	600	86
"	3	227	600	192
"	4	216	600	62
"	5	202	550	48
"	6	216	550	6
"	11	192	500	6
ZnCl ₂	4	261 (T _ξ =408)	550	94
"	5	340 (T _ξ =355)	550	25

Vale ressaltar que a média de amostras consideradas boas' neste trabalho, é de, no máximo, trinta por cento, dependendo ainda do estágio requerido. Este fato, deve-se a vários fatores, dentre os quais destacamos:

- a) a qualidade do HOPG - existência de deslocamentos nos planos basais, implicando em falhas de empilhamento, provoca o aparecimento de estágios mistos;

- b) processo de resfriamento - ao se resfriar a amostra surgem tensões superficiais, implicando quase sempre em exfoliação da amostra;
- c) defeitos induzidos nos planos - criados pelo processo de corte;
- d) falta de um estudo sistemático da cinética de intercalação dos compostos CGI-FeCl₃ e principalmente dos CGI-ZnCl₂.

3.2 - OS CONTATOS DAS AMOSTRAS

Devido à alta anisotropia entre as condutividades elétricas σ_a e σ_c dos compostos aceitadores, torna-se inconveniente o uso do método "Van der Pauw" (4-pontas). O contato simples em pontos do cristal evita que a corrente injetada se distribua uniformemente na amostra, de forma que a corrente tende a se concentrar naqueles planos onde os fios fazem um bom contato elétrico. Este fato induz a erros de medida, pois a área de condução efetiva é neste caso, menor do que a área geométrica da amostra. Por este motivo, têm sido utilizados métodos de medidas usando-se Rádio-frequência, onde não se tem o contato elétrico direto na amostra. Neste caso, as correntes são geradas por um campo magnético de Rádio-frequência.

Para solucionar o problema dos contatos neste tipo de material, sugerimos que os mesmos se distribuam o mais homoganeamente possível sobre a superfície da amostra, podendo-se então usar um tipo de método de "4-pontas", embora com a geometria dos contatos modificada.

Por essa razão, usamos como contatos para as nossas amostras, circuitos de cobre impressos em placas de mica, de acordo com a figura 3.3(a). A mica possui a vantagem de ser um ótimo isolante

elétrico além de permitir um bom contato térmico entre a amostra e o seu suporte. Para minimizar as resistências associadas às soldas entre a máscara e os fios do circuito externo, estas foram feitas usando-se o método de "solda ponto".

3.2.1 - O SUPORTE DE AMOSTRAS

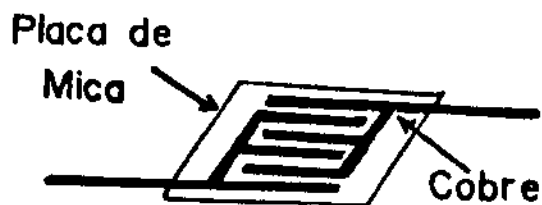
O suporte da amostra, desenvolvido junto ao Grupo de Baixas Temperaturas do IFGW é constituído de um paralelepípedo de cobre, com dimensões de $14 \times 14 \times 43 \text{mm}^3$. Ele possui uma cavidade interna, dentro da qual é colocada uma resistência de fio de Manganin de aproximadamente 305Ω , de acordo com a figura 3.3(b). Obtém-se, assim, uma distribuição rápida e uniforme de calor em todo o suporte e conseqüentemente, nas amostras.

Para medirmos a temperatura das amostras, usamos dois termopares. O primeiro deles de Au+0.03% Fe versus Chromel, e um segundo, constituído de um diodo de GaAs, ambos colados numas das faces laterais do suporte, o mais próximo possível das amostras.

Devido à sua geometria, o suporte de amostras possui a grande vantagem de permitir medidas simultâneas de até quatro amostras, garantindo com isso que todas as amostras, ligadas em série, possuam as mesmas condições de medidas. Aqui é importante observar que em todas as nossas medidas usamos sempre uma amostra de grafite HOPG como referência a fim de garantirmos a confiabilidade dos resultados obtidos para as outras três amostras intercaladas.

A figura 3.3(c) mostra o esquema de ligação das amostras. Neste, cada amostra é presa sob pressão, entre as máscaras e estas, por sua vez, são fixadas nas superfícies laterais do suporte. Com esta configuração, a direção do eixo g de cada amostra é normal ao eixo da bobina supercondutora, de modo que o campo magnético gera-

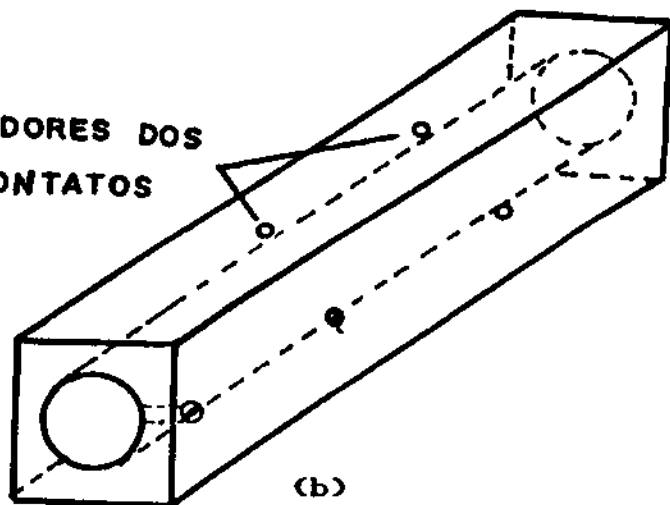
circuito "Máscara"



(a)

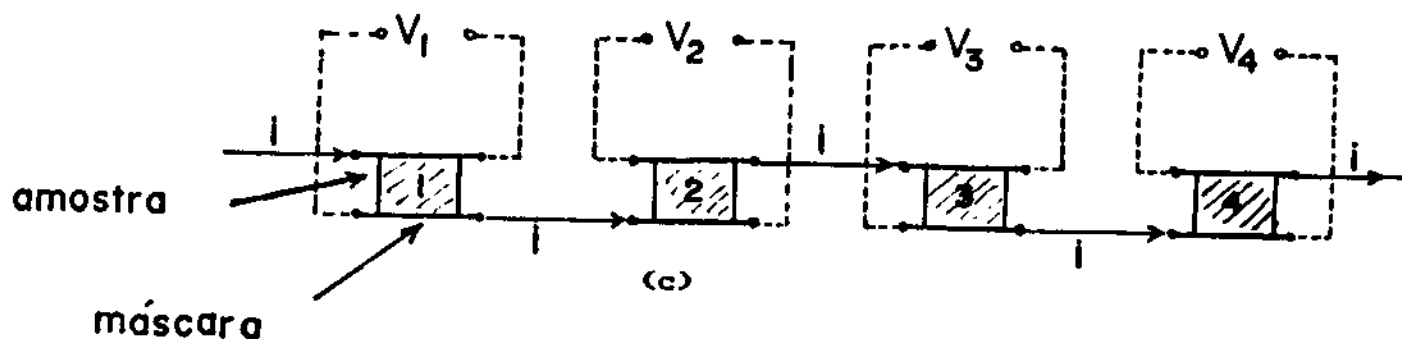
SUPORE DE AMOSTRAS

FIXADORES DOS
CONTATOS



(b)

AQUECEDOR



(c)

Figura 3.3 - (a) contato de amostra, de grande área;
(b) suporte de amostras; (c) esquema de
ligação em série das amostras.

do por esta última é sempre perpendicular ao eixo c de cada amostra. Isto nos permite realizar medidas de Magnetoresistência Transversa, na geometria $J \parallel c \perp H$.

Por outro lado, devido à sua forma e dimensões, esse tipo de suporte possui a limitação de não permitir medidas com variações angulares em relação ao campo magnético gerado pela bobina.

3.3 - INSTRUMENTAÇÃO PARA MEDIDAS DE RESISTIVIDADE ELÉTRICA E MAGNETORESISTÊNCIA TRANSVERSA

Todas as medidas de resistividade e magnetoresistência foram obtidas usando-se o sistema de resistividade elétrica (desenvolvido pelo Laboratório de Baixas Temperaturas/IFGW) representado em diagrama de blocos, na figura 3.4. Esse sistema permite medidas em faixas de temperaturas entre 4.2 e 300 K, sob campos magnéticos que variam de 0 a 50 KG.

O sistema de medidas divide-se em três unidades básicas: Unidade Eletrônica e de Registro, Unidade Criogênica e Unidade de Geração de Campo Magnético. Segue-se uma descrição mais detalhada das diversas unidades, assim como de alguns equipamentos usados para a obtenção dos nossos dados.

3.3.1 - UNIDADE ELETRÔNICA E DE REGISTRO

Esta unidade é constituída de (a) uma fonte de corrente contínua "Keithley Instruments mod. 255" que permite a aplicação de corrente na amostra de 100mA a 1A; (b) um nanovoltímetro "Keithley Instruments mod. 148", que mede tensões DC na faixa de 10^{-9} a 1 V:

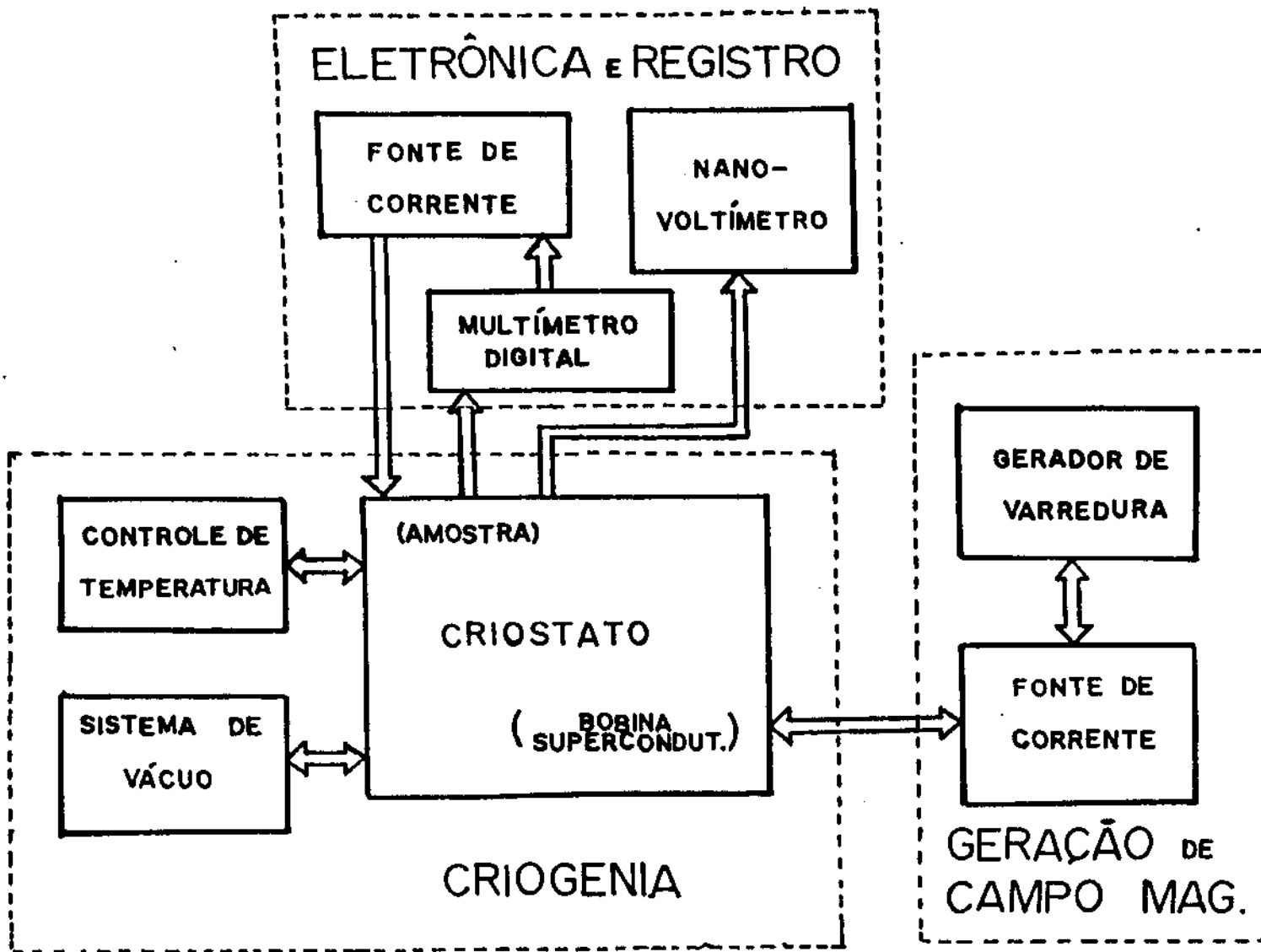


Figura 3.4 - Diagrama de blocos do sistema de medidas de resistividade e magneto-resistividade

(c) um multímetro digital "Philips mod. PM 2421, usado para monitorar a corrente aplicada à amostra.

3.3.2 - UNIDADE CRIOGENICA

Esta unidade é composta de um criostato para Nitrogênio e Hélio líquidos, dois controladores de temperatura e de um sistema de vácuo com duas bombas, destinadas a isolamentos térmicos e controles de fluxos nas diversas câmaras que constituem o criostato.

a) O criostato

A figura 3.5 mostra o criostato da "Oxford Instruments mod. 3483", dotado de algumas adaptações às nossas condições de medidas. Ele é construído de aço inox e Al, e possui capacidades para 18(dezoito) litros de N_2 e de aproximadamente 20(vinte) litros de He_2 , nos seus respectivos reservatórios.

Na parte superior, este equipamento é dotado de entradas para controles e suporte de amostras. Possui ainda 3(três) entradas para enchimento e ventilação de N_2 e outras 2(duas) para enchimento e ventilação de He_2 . Internamente, o criostato possui algumas câmaras com as seguintes funções específicas:

i) Isolamento - destina-se a isolar termicamente o reservatório de nitrogênio, tanto do ambiente externo como do reservatório de hélio;

ii) Tubo Central (TC) - câmara de amostras;

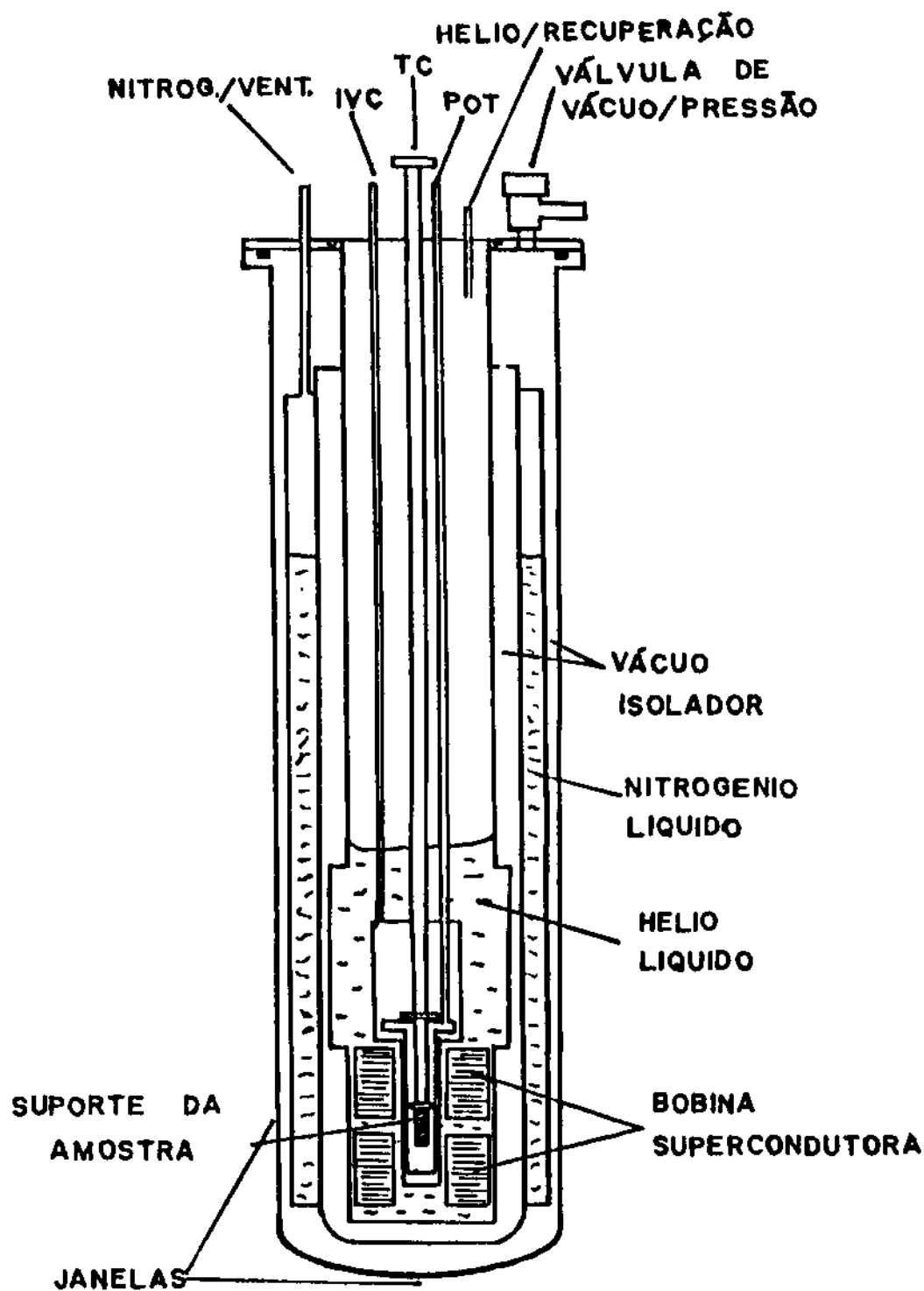


Figura 3.5 - Criostato usado nas medidas de resistividade elétrica e magnetoresistividade

iii) POT - Vaso anelar que envolve o TC. O acesso a esse vaso é feito através de (a) uma válvula agulha que, quando aberta, permite que o mesmo seja enchido de gás hélio e (b) uma porta de bombeamento que permite o controle da pressão de hélio no vaso possibilitando, assim, que a temperatura do sistema seja reduzida a níveis abaixo de 4.2 K.

iv) Isolamento do Vácuo Central (IVC) - isola termicamente as câmaras TC e POT do reservatório principal de hélio.

O criostato possui ainda um indicador de nível de He_2 ligado a um sistema eletrônico externo de alarme.

b) Controle de temperatura

O nível de temperatura desejado é estabelecido por um Controlador de Temperatura Harwell da "Oxford Instruments". Este controlador usa, como sensor, um termopar de Au+0.03% Fe versus Chromel. Para medidas com campos magnéticos, usou-se um controlador de temperatura construído no Laboratório de Baixas Temperaturas do IFGW-UNICAMP, cujo sensor é um diodo de GaAs.

c) Sistema de vácuo

O sistema de vácuo necessário para se estabelecer as condições de medida, constitui-se de duas bombas, com as seguintes funções:

i) Vácuo de Limpeza e Isolamento - esta etapa é realizada com o auxílio de um bomba rotatória de 2(dois) estágios "Edwards mod.

ED50", dotada de uma bomba de difusão "Edwards mod E02". Em regime e com uma armadilha de N_2 , ela fornece um vácuo de isolamento no criostato, da ordem de 10^{-6} Torr;

ii) Vácuo das Câmaras Internas - este controle é realizado por uma bomba rotatória de 2(dois) estágios "Edwards mod. ED200". Nela encontra-se acoplada uma bomba de difusão "Edwards mod. E02". Este sistema possui 3(tres) saídas, que controlam as pressões nas câmaras TC, POT e IVC do criostato.

3.3.3 - UNIDADE DE GERAÇÃO DE CAMPO MAGNÉTICO

O campo magnético é gerado por uma bobina supercondutora do tipo "Split-pair", que compreende dois solenoides, cada qual com duas metades, (ver figura 3.5). Os solenoides são constituídos de fios de uma liga supercondutora multifilamentada de Niobio-Titânio (NbTi), cuja temperatura de transição do estado condutor-supercondutor é de 9.5K. Na região central da bobina conseguem-se campos de até 50KG, com um controle de corrente de 48.4 Amperes.

O controle do campo magnético é feito por uma fonte de corrente estabilizada, para um máximo de 60A e por um gerador eletromecânico de varredura que tem a função de programar a taxa de fornecimento da corrente da fonte, para as bobina supercondutora.

3.4 - MEDIDAS

Após a etapa de preparação das amostras, foram realizadas medidas de Raio-X, resistividade e de magnetoresistência, de acordo com os programas que expomos a seguir:

- a) Caracterização das amostras quanto ao estágio e homogeneidade.

Para esse fim, foram usados os seguintes métodos:

- i) Método Visual: a amostra é examinada visualmente para se inferir a respeito de mudança de coloração, expansão ao longo da direção c , a respeito de danos provocados à mesma pelo processo de intercalação;

- ii) Difração de Raio-X: usou-se o método de Difração de Bragg. O estágio de cada amostra foi determinado, medindo-se os picos das reflexões (001), à temperatura ambiente, a partir do espalhamento θ - 2θ convencional. Para isso, foi selecionada uma radiação CuK_α ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$) de um difratômetro de Raio-X "Phillips mod. PW 1380/60", adaptado com um cristal monocromador de $\text{Li(F}_2\text{O)}$. Usamos também, um detetor de cintilação de Na(I) , dotado de uma janela de berílio para discriminar a energia do feixe espalhado pela amostra. O arranjo experimental é apresentado na figura 3.6.

Vale ser observado que as medidas para a caracterização das amostras por difração de Raio-X, foram realizadas nos seguintes locais: Laboratório do Grupo de Raio-X do IFGW-UNICAMP, Laboratório de Raio-X do IFQ-USP(São Carlos) e do Núcleo de Tecnologia da UNICAMP.

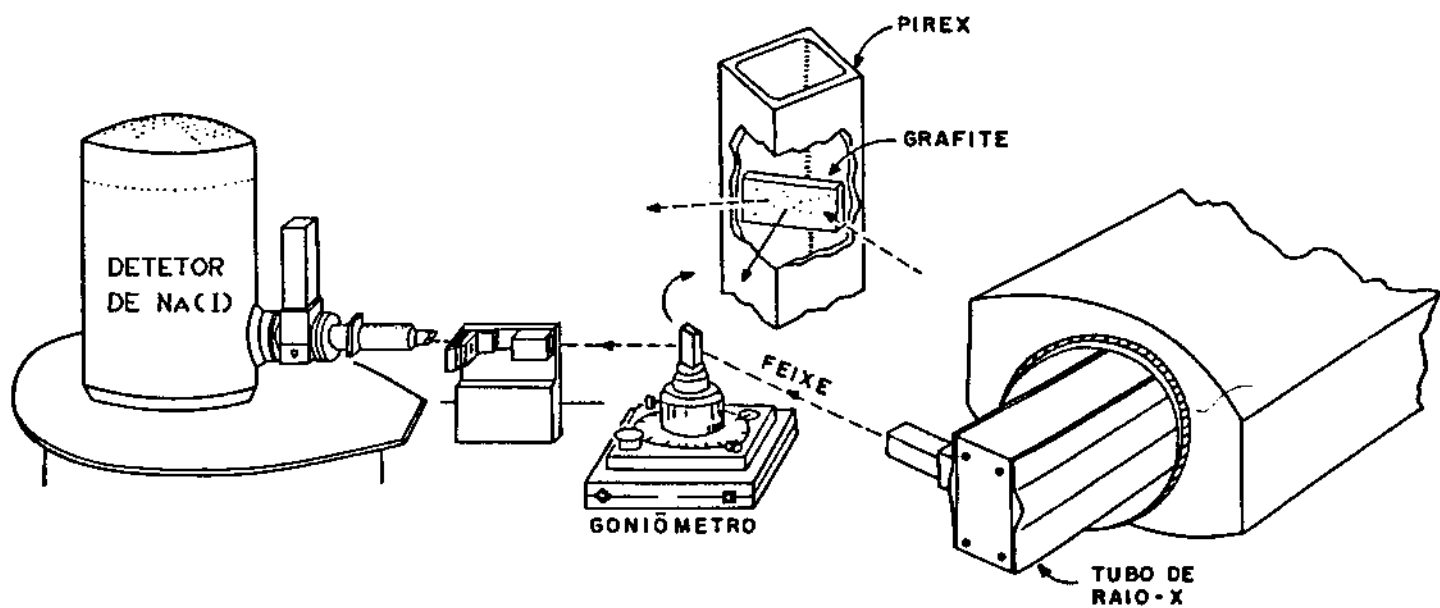


Figura 3.6 - Difratorômetro de raio-X para difração 2θ

b) Resistividade na Direção \underline{g} ($J \parallel c$)

Neste caso, usamos o método convencional para medidas de resistividade, ou seja, aplica-se uma corrente I na amostra e mede-se a diferença de potencial V gerada, de forma que $R = V/I$ é a resistência da amostra. Esta, por sua vez, relaciona-se com a Resistividade ρ , através de fatores geométricos:

$$\rho = R \frac{A}{l} \quad (3.1)$$

onde A e l são respectivamente, a área e a espessura da amostra.

Com o objetivo de reduzir erros associados às medidas, foram ainda tomados os seguintes cuidados básicos:

i) para minimizar as flutuações de correntes e tensões, foram realizadas 3(três) medidas com valores diferentes de correntes aplicadas, além de outras 3(três), com inversão de polaridade das correntes. Isto perfaz um total de 6(seis) medidas para cada amostra, em cada temperatura. O resultado para ρ_c foi obtido a partir da média dos valores medidos;

ii) as resistências associadas à soldas e contatos foram "zeradas" com o uso do nanovoltímetro, antes de cada medida;

iii) os parâmetros A e l para cada amostra, foram obtidos com o uso de um micrômetro. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 3.2.

TABELA 3.2

Parâmetros Geométricos das amostras

Composto	Comprimento(mm)	Largura(mm)	Espessura(mm)	A/l(cm)
HOPG	7,08	5,32	1,42	2,653
FeCl ₃ (1)	5,91	5,00	1,06	2,787
FeCl ₃ (2)	5,80	5,00	0,50	5,800
FeCl ₃ (3)	4,31	3,99	1,00	1,720
FeCl ₃ (4)	4,39	4,11	1,00	1,804
FeCl ₃ (5)	5,82	4,58	0,80	3,335
FeCl ₃ (6)	6,28	4,00	0,77	3,262
FeCl ₃ (11)	5,30	4,40	0,46	5,070
ZnCl ₂ (4)	4,20	4,00	0,62	2,710

A partir daí, foram traçados os seguintes programas de medidas:

Programa 1: objetivando uma verificação inicial da curva ρ_c versus temperatura.

- i) resistividade ρ_c , à temperatura ambiente;
- ii) resistividade ρ_c versus temperatura, reduzindo-se esta última de 300 a 4.2K;
- iii) idem ao item anterior, porém aumentando-se a temperatura desde 4.2 a 300K.

Programa 2:

- i) resistividade ρ_c versus temperatura, variando-se esta última entre 4.2 e 300K, reduzindo-a e aumentando-a rapidamente;
- ii) idem ao item anterior, porém com variações lentas da temperatura;
- iii) resistividade ρ_c versus temperatura, reduzindo-a e aumentando-a rapidamente, porém invertendo-se a ordem de medida das amostras.

c) Magnetoresistência transversa ($J || c$ e $J \perp H$)

- i) magnetoresistividade versus campo magnético, para temperaturas fixas e $0 \leq H \leq 40\text{KG}$;
- ii) magnetoresistividade versus temperatura, reduzindo e aumentando rapidamente esta última, entre 4.2 e 300K, com campos magnéticos $H=10\text{KG}$ e $H=40\text{KG}$;
- iii) idem ao item anterior, porém com a temperatura variando lentamente entre 4.2 e 300K.

d) Inomogeneidades em medidas de magnetoresistência

Em relação à confiabilidade dos resultados da magnetoresistência transversa, foram tomados alguns cuidados com o objetivo de minimizar os erros relativos às medidas.

Um tratamento mais detalhado do problema das inomogeneidades nas medidas pode ser encontrado na referência 5. Aqui teceremos apenas alguns comentários a respeito do problema.

Quando se aplica campos magnéticos externos num determinado

sólido, cria-se, de uma maneira geral, um campo transversal de Hall que é capaz de influenciar os portadores de condução do material, principalmente se estes portadores possuem altas mobilidades, no meio. Além do mais, o campo de Hall pode ser induzido por fatores externos, onde destacamos como principais: campos de temperatura não uniformes (induzindo correntes termoelétricas), instabilidade do campo magnético externo (efeitos de distorções das linhas de corrente) e, local das pontas de prova dos potenciais (contribui para perturbar o campo de Hall).

Na prática, em medidas de efeito Hall e magnetoresistência, tenta-se minimizar a influência desses fatores externos dentro dos limites impostos pelos equipamentos de medida.

Em particular, nas nossas medidas, essas inhomogeneidades foram bastante reduzidas em vista da estabilidade dos equipamentos usados como fonte de geração de campo magnético, e fonte de corrente (ver parágrafos 3.3.1 e 3.3.3).

Por outro lado, como as nossas medidas foram realizadas em regime isotérmico, em princípio não esperamos que haja problemas devido a flutuações de temperatura.

Por último, como usamos contato de grande área nas nossas amostras (ver parágrafo 3.2), este fator minimiza algum problema de inhomogeneidade que possa surgir em relação aos contatos, pois de acordo com Beer[5], a grande relação geométrica largura/comprimento, reduz a quase zero, esta contribuição para o erro da medida.

Naturalmente em todos os casos, bons contatos de baixa resistência devem ser usados sobre a amostra.

REFERENCIAS DO CAPITULO III

- 1 - D.E. Nixon e G.S. Parry - J. Phys. C, 2, 1732 (1969)
- 2 - M.S. Dresselhaus e G. Dresselhaus - Adv. Phys. 30, 139 (1981)
- 3 - G.M. Gualberto, C. Underhill, S.Y. Leung e G. Dresselhaus - Phys. Rev. B21, 862 (1980)
- 4 - A.A. Bernussi, M.P. da Silva e G.M. Gualberto - Rev. Bras. Apl. de Vácuo 4, 1 e 2, 89 (1984)
- 5 - A.C. Beer - Galvanomagnetic effects in Semiconductors (Acad. Press, New York, London, 1963) pg. 308

CAPITULO IV

RESULTADOS E ANALISES

4.1 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

O estágio e a homogeneidade de cada amostra de CGI-FeCl₃,ZnCl₂ foi determinado a partir dos picos de difração (001), usando-se a técnica convencional de Difração de Bragg $\theta-2\theta$, à temperatura ambiente. As figuras 4.1, 4.2, e 4.3 exibem os difratogramas obtidos para as amostras usadas neste trabalho, onde a abcissa denota a variação 2θ do ângulo sob o qual incide o feixe na amostra e a ordenada fornece a intensidade, em unidades arbitrárias, do feixe difratado.

São mostradas também na figura, o parâmetro I_c para cada amostra, obtido da análise da Lei de Bragg (equação 2.12), que representa a distância entre as camadas intercaladas dentro do grafite hospedeiro.

É importante notar, nas figuras, o aparecimento de alguns picos secundários (com *), que indicam a presença de outros estágios nas amostras consideradas. Sabe-se entretanto que a intensidade espalhada é proporcional ao grau de homogeneidade da amostra, ou seja, quanto mais homogênea a amostra, maior a relação das intensidades entre os picos espalhados primários e secundários. De acordo com os difratogramas, observa-se que os máximos secundários são significativamente pequenos (menores que 5%) quando comparados com aqueles primários, de forma que podemos considerar possuírem as amostras, uma ótima fidelidade em relação ao estágio, com exceções feitas aos CGI-FeCl₃ de estágios n=1,2 e CGI-ZnCl₂, estágio n=4, onde esta relação se situa em torno de 10%, dando um caráter de fidelidade de estágio apenas regular para tais amostras.

Figura 4.1 - Difratogramas para o grafite pirolítico HOPG e para os CGI-FeCl₃, estágios 1,2 e 3, obtidos por difração de raio-X, método de Bragg. O parâmetro I_c é mostrado na figura, para cada amostra. (*) indica a presença de outros estágios

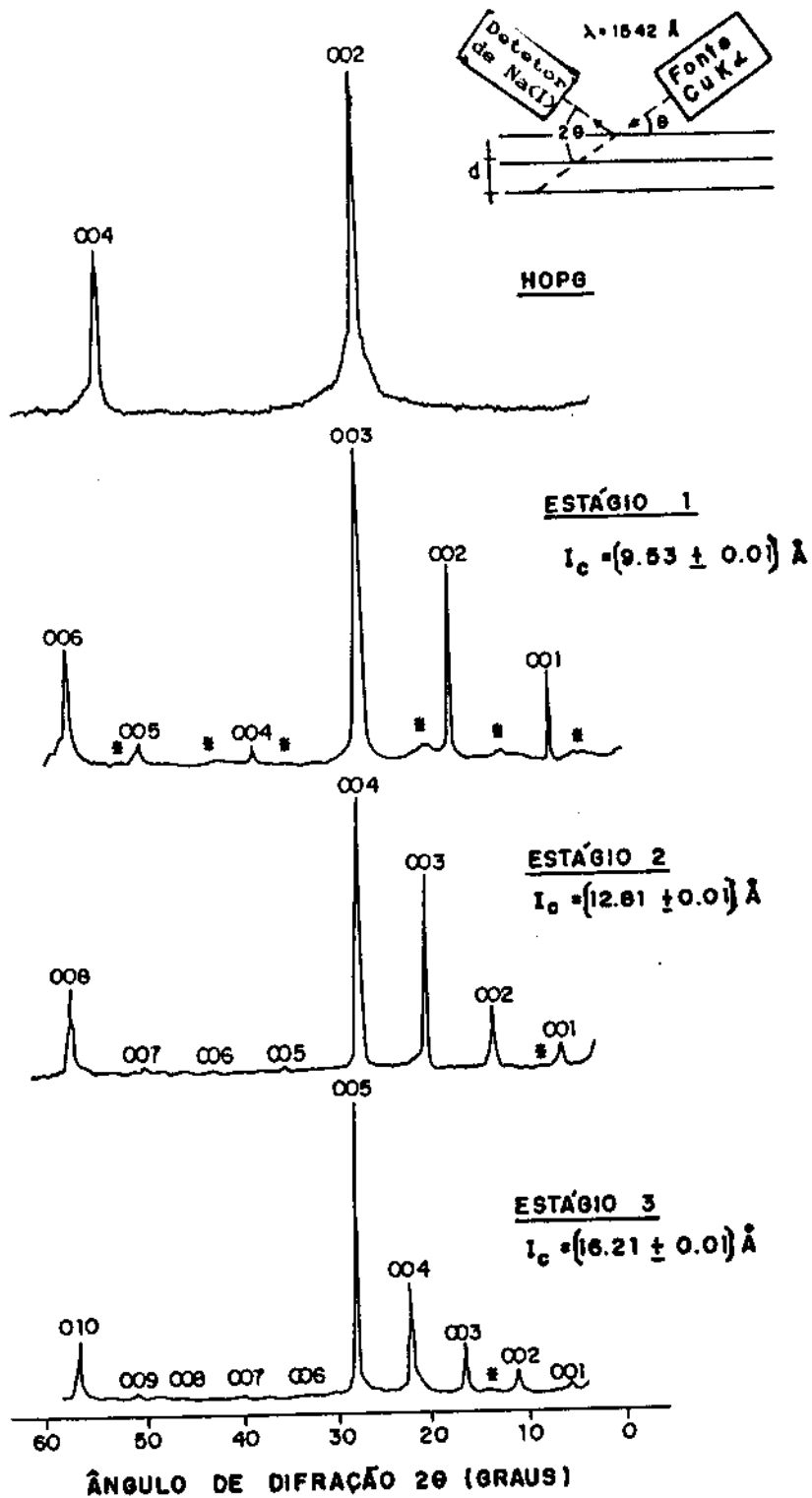
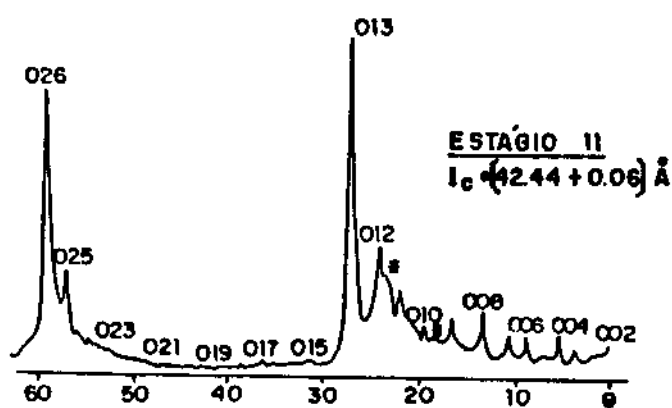
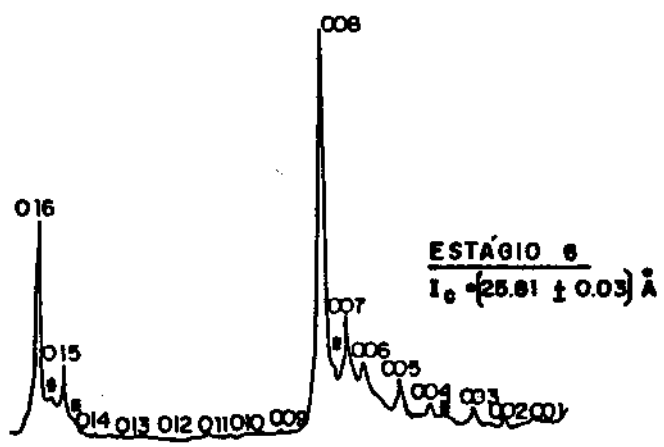
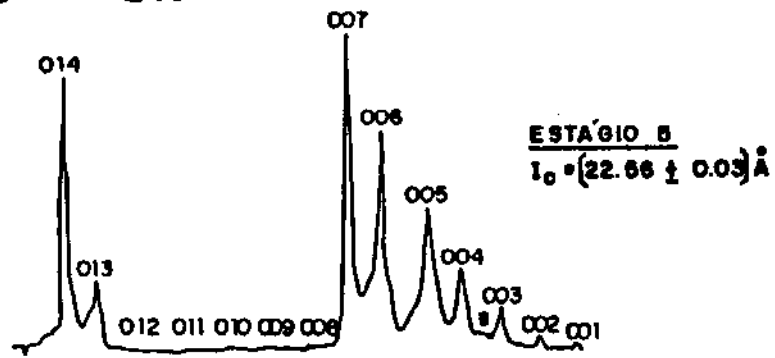
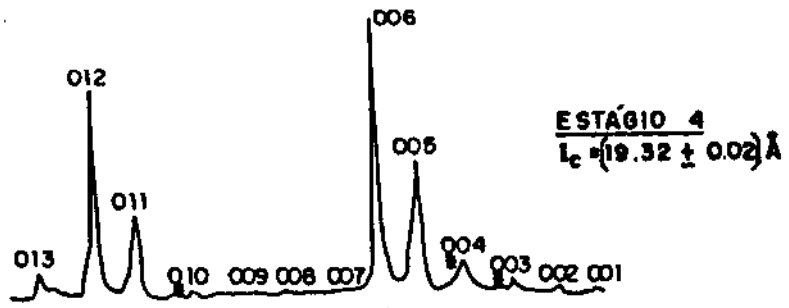
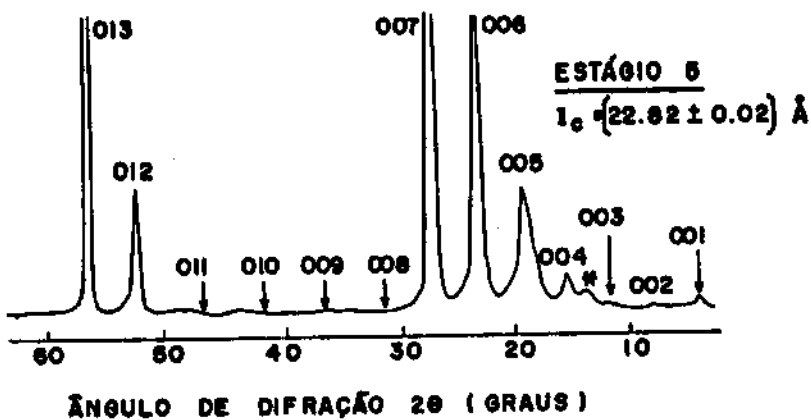
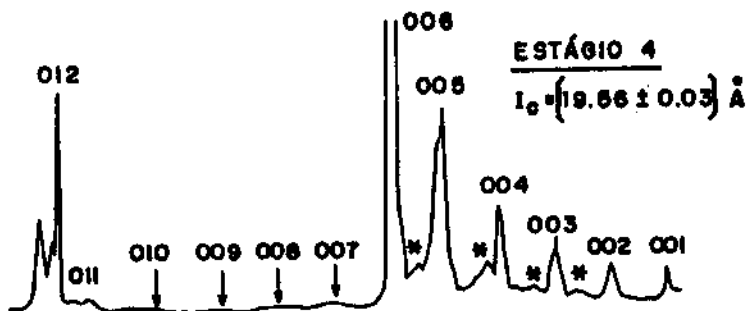
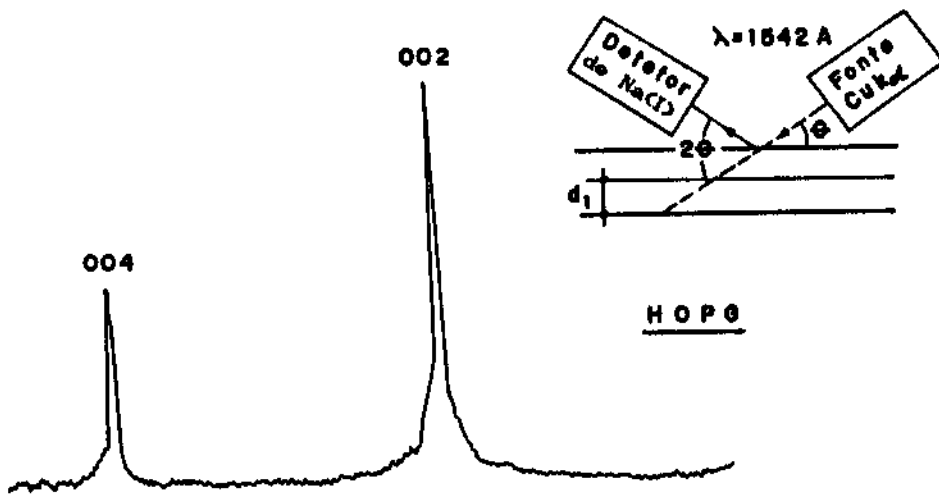


Figura 4.2 - Difratogramas para os CGI-FeCl₃, estágios 4,5, 6 e 11, obtidos por difração de raio-X, método de Bragg. O parâmetro l_c é apresentado para ca amostra. (*) indica a presença de outros estágios.



ANGULO DE DIFRAÇÃO 2θ (GRAUS)

Figura 4.3 - Difractogramas do CGI-ZnCl₂, estágios 4 e 5, obtidos por difração de raio-X, método de Bragg. O parâmetro I_c é mostrado para cada amostra. (*) representa a presença de outros estágios.



Para compostos mais diluídos, $n > 5$, a determinação do estágio, através de raio-X, pode ser considerada apenas como aproximada pois os deslocamentos das linhas são comparáveis às larguras das mesmas. Além do mais, quando as espessuras das amostras (de ≈ 0.5 a 1.5mm , ver tab. 3.2) são grandes quando comparadas com o comprimento de penetração do raio-X nas mesmas, a caracterização por difração não garante que as amostras sejam de estágios puros, através dos seus volumes totais.

Para estágios $n \leq 5$, esse problema não se verifica porque os difratogramas destes compostos nos permitem fazer outras análises, como é o caso desta que passamos a descrever abaixo.

Metz e Hohlwein[1] mostraram que um espaçamento ao acaso das camadas intercaladas desloca a posição dos picos de difração em relação às suas posições provenientes de uma amostra de estágio puro, além de provocar um aumento da meia largura desses picos, provenientes de desordem na estrutura do composto. Nas figuras 4.4 e 4.5 são apresentados gráficos da meia largura desses máximos de difração, representada pelo parâmetro FWHM (Full Width at Half Maximum) para o grafite puro e para as amostras de grafite- FeCl_3 , com estágios 2,3,4 e 5, e do grafite- ZnCl_2 , estágios 4 e 5, respectivamente, em unidades de $\Delta(\text{sen}\theta/\lambda)$ versus $\text{sen}\theta/\lambda$.

As figuras revelam que os parâmetros FWHM das reflexões das várias amostras não diferem muito daqueles para o HOPG, exceção feita às amostras de FeCl_3 $n=1,2,6$ e ZnCl_2 $n=5$, implicando no fato das amostras possuírem boas homogeneidades de estágio como também que estas adquiriram pouca desordem estatística no processo de intercalação.

Como discutido no parágrafo 2.1.1, as intensidades integradas fornecem um meio de identificar o estágio da amostra, pela simples observação do difratograma. Em relação aos compostos de FeCl_3 , existia na literatura apenas uma análise para uma amostra de estágio $n=2$, baseada em um fator de estrutura calculado na referência 2. O nosso trabalho aqui consiste na extensão desta análise a partir da equação 2.15, para estágios ≥ 2 . É também objetivo

Figuras 4.4 e 4.5 - Meia largura do máximo da intensidade (FWHM) para as amostras dos compostos de grafite- FeCl_3 e grafite- ZnCl_2 , respectivamente, em unidades de $\Delta(\text{sen}\theta/\lambda)$ versus $\text{sen}\theta/\lambda$.

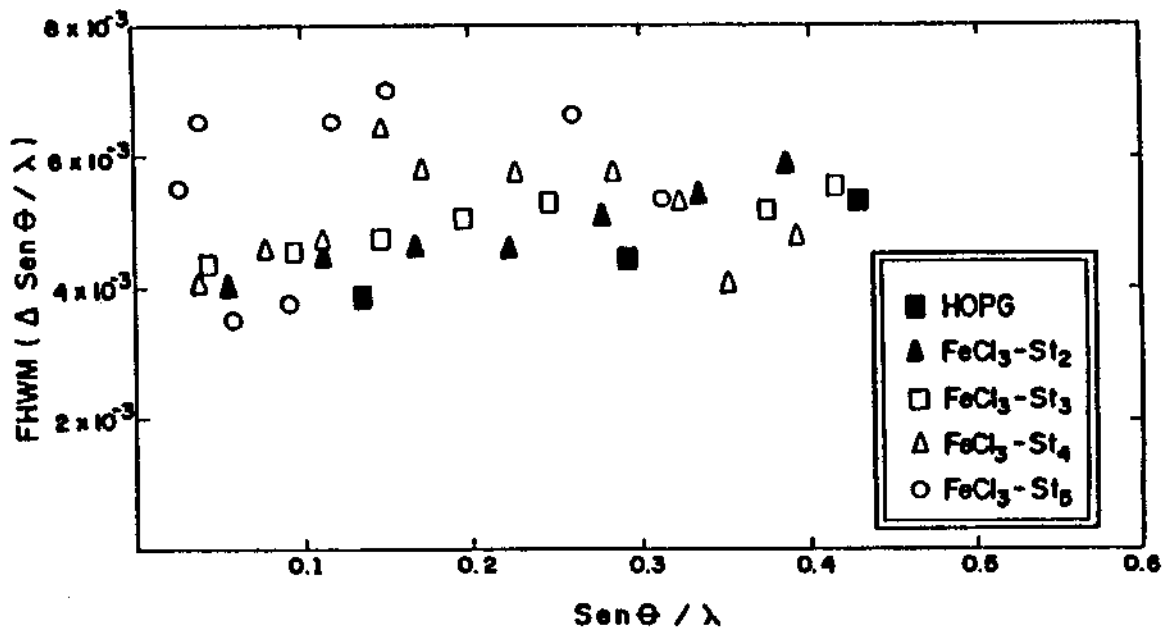


Figura 4.4

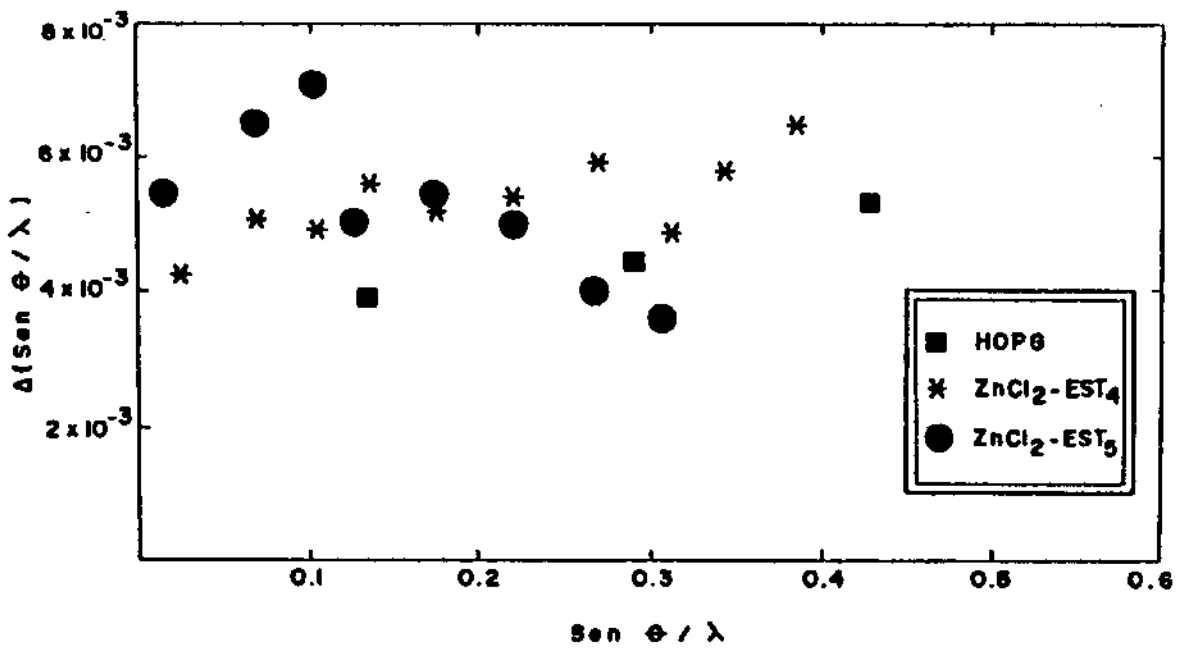


Figura 4.5

nosso testar a equação 2.11[4], que calculamos, da qual a equação 2.15 se constitui numa extensão. Em relação ao composto de $ZnCl_2$, nada há feito neste sentido, dentro do nosso conhecimento.

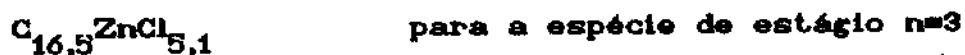
Curvas para as intensidades integradas $\eta_n(y)$ versus y (equação 2.15), são apresentadas respectivamente, nas figuras 4.6 e 4.7 para os compostos $FeCl_3$, $n=2,3,4,5$ e $ZnCl_2$, $n=4$ e 5. Os círculos representam nossos dados experimentais das intensidades relativas dos picos (001) enquanto a linha cheia representa a curva teórica, calculada e traçada com o auxílio do programa RalOX.FOR, que elaboramos.

Para estimar teoricamente $\eta_n(y)$ na equação 2.15, usamos o fator de espalhamento f_c da referência 3.

Podemos ainda discutir os resultados para o $ZnCl_2$, baseados nos dados estequiométricos do único composto deste intercalante apresentado até hoje na literatura[5].

Naquele trabalho, os autores apresentam a razão do metal Zn e de átomos de carbono como sendo de 1:16,5, e o conteúdo máximo de cloreto de zinco em torno de 40,8%, correspondente à espécie de estágio $n=3$.

Usando estes dados calculamos, a partir das massas atômicas do Zn e do Cl, o número x de moles de cloro do composto. Obtivemos então o composto com a seguinte estequiometria:



Consequentemente, quanto maior o estágio, melhor a relação $N_1 \ll N_c$, fato este que acontece no presente trabalho, para espécies de CGI- $ZnCl_2$ estágios $n=4$ e 5, justificando assim a aproximação feita[6].

As curvas teóricas para $\eta_n(y)$ na figura 4.6 mostram ainda que para $n=2,3,4$ e 5, as intensidades máximas das reflexões (001) são (004), (005), (006) e (007), respectivamente. Se o pico de d_l

Figura 4.6 - Curvas das intensidades relativas de ralo-X $\eta_n(y)$ versus y . Os pontos representam dados experimentais das intensidades (001) do com posto de grafite- FeCl_3 , $n=2,3,4$ e 5.

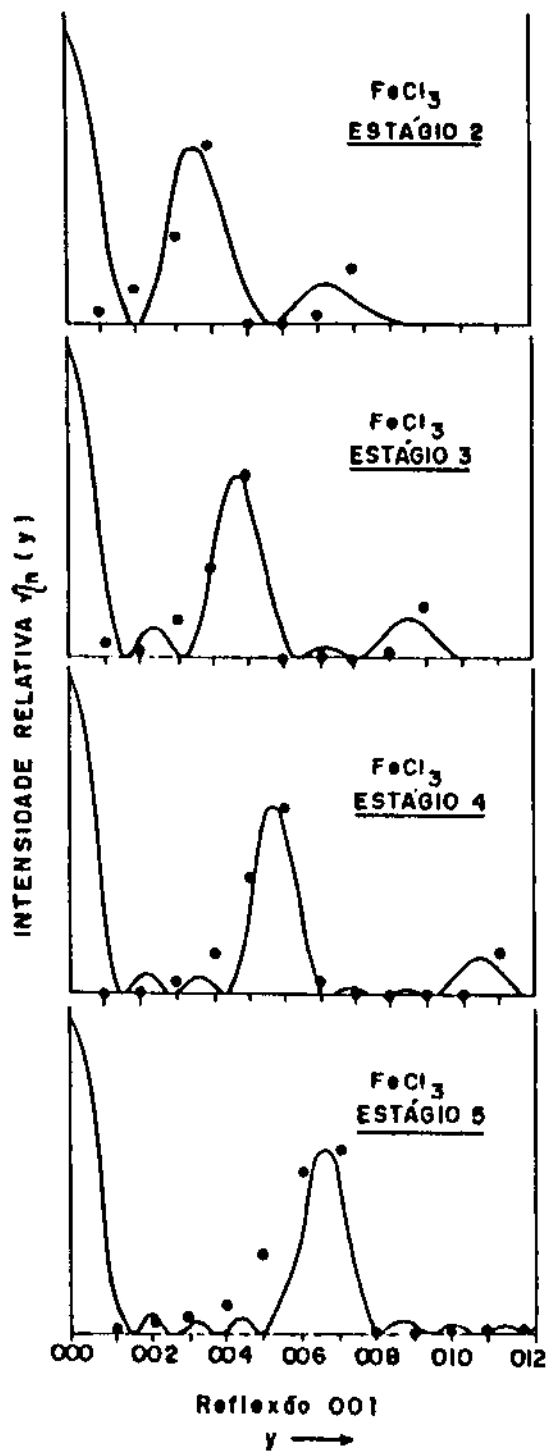
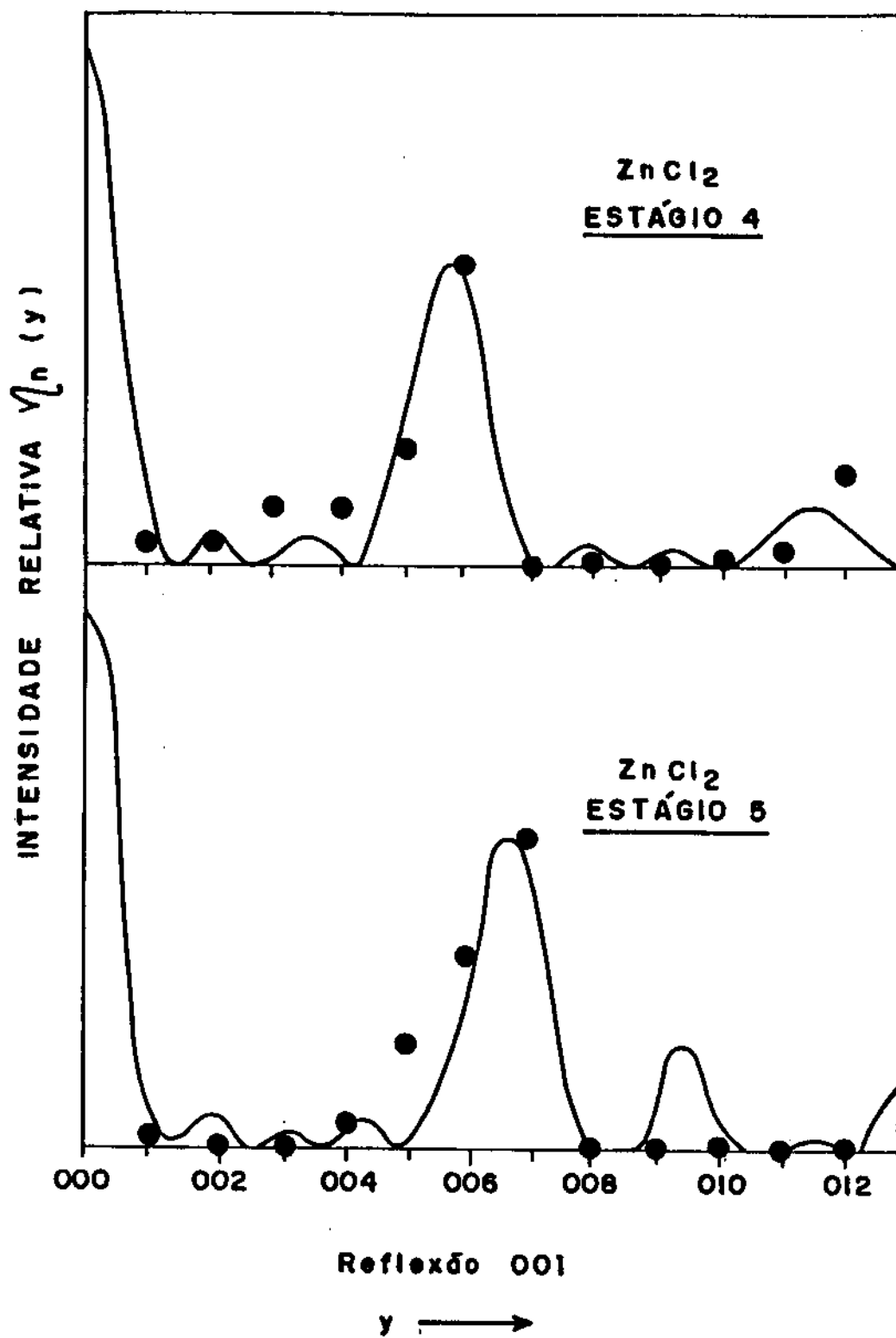


Figura 4.7 - Curvas das intensidades relativas de raio-X $\eta_n(y)$ versus y , para o composto de grafite- ZnCl_3 , para $n=4$ e 5. Os pontos representam dados experimentais obtidos das intensidades das reflexões (001).



fração (001) mais intenso for designado por $(0,0,m+n)$, onde n é o estágio e m um inteiro, temos que para um dado n , os máximos subsidiários serão múltiplos de $p(l+m)$, onde p é um inteiro, para valores crescentes de 2θ .

Neste método, m é determinado empiricamente como sendo o inteiro mais próximo da relação $(d_s - c_0)/c_0$, onde d_s é a distância separando duas camadas de carbono, entre as quais se encontra o intercalante [2,7]. Foram determinados valores de $m=2$ [2] para o CGI-FeCl₃, de forma que o pico de difração mais intenso ocorre para $l=n+2$. O valor de m está de acordo com os nossos resultados experimentais, calculados a partir dos valores de I_c , mostrados nas figuras 4.1, e 4.2.

Analogamente, a análise para os compostos de ZnCl₂ a partir da figura 4.7, mostra que para $n=4$ e 5, as intensidade máximas das reflexões (001) são (006) e (007), respectivamente.

Pode-se, portanto, concluir por este método, que a simples observação do difratograma nos permite inferir sobre o estágio do composto. No caso específico dos compostos com FeCl₃ e ZnCl₂, se denotarmos o pico de difração de intensidade máxima como (001), o composto intercalado possuirá um estágio $n=l-2$.

A boa concordância entre os valores calculados e os valores experimentais demonstra também ser válida a aproximação de desprezarmos ξf_1 na equação 2.13, nos compostos de grafite-FeCl₃, ZnCl₂.

Essa aproximação foi mostrada ser válida para amostras de estágio $n=2$ dos CGI-Li,K [2].

Para testar a estabilidade dos compostos em relação ao manejo das amostras e às condições de medidas (exposição à umidade, pressão dos contatos, variações de temperatura, etc.), realizamos medidas de difração de raio-x para algumas amostras, após as medidas de resistividade elétrica e magnetoresistência. Estas não apresentaram modificações perceptíveis a nível estrutural, comprovando a afirmação de que os compostos de grafite-FeCl₃ são dos mais estáveis até agora encontrados.

4.2 - MEDIDAS DA RESISTIVIDADE ELÉTRICA NA DIREÇÃO DO EIXO-C PARA O GRAFITE PIROLÍTICO E PARA OS CGI-FeCl₃,ZnCl₂

4.2.1 - MEDIDAS DA RESISTIVIDADE ELÉTRICA ρ_c A TEMPERATURA AMBIENTE

Apresentamos na tabela 4.1, resultados de nossas medidas de resistividade elétrica em duas temperaturas características, para o grafite pirolítico do tipo HOPG, comparados com valores obtidos por outros autores através de outras técnicas de medidas.

De acordo com a referida tabela, o valor de ρ_c à temperatura ambiente para a nossa amostra é, em alguns aspectos, discordante daqueles encontrados por outros autores, mesmo que estes valores situem-se dentro da mesma ordem de grandeza.

Um exame mais detalhado da tabela 4.1 permite-nos destacar alguns pontos importantes, os quais interferem decididamente no valor final de ρ_c para o HOPG.

As dificuldades experimentais associadas com medidas de resistividade no eixo-c para o HOPG tem limitado a quantidade dos dados disponíveis na literatura.

Contrário aos efeitos de transporte no plano, que tem sido entendidos basicamente dentro do enfoque do modelo de bandas para um elétron, a condução na direção c ainda não é clara, mesmo experimentalmente, apesar deste assunto já vir sendo alvo de estudos por outros autores[8-14]. Da tabela 4.1, vemos que os valores da resistividade variam desde 0.098 a 1.2 $\Omega \cdot \text{cm}$, dependendo da técnica usada pelo autor e /ou do tipo de amostra. Como resultado destas discordâncias, existem controvérsias entre duas interpretações para o mecanismo de transporte intrínseco do HOPG, naquela direção. A primeira destas controvérsias, que será discutida posteriormente neste capítulo, refere-se à tentativa de se explicar a dependência de ρ_c

tabela 4.1

Comparação de dados experimentais da resistividade
no eixo-c do grafite pirolítico do tipo "HOPG"

Autor	Material	Temp.(K)	ρ_c	Técnica
Este trabalho	depositado à 3.000 °C	300 4.2	0.11 0.17	resistividade uso de contatos de grande área detecção dc
Blackman e col. ⁽¹⁹⁾	depositado à 2.200 °C	300	0.80	efeito Hall, po tência termoelé trica
Klein ⁽¹⁹⁾	depositado à 2.500 °C	300 4.2	1.20 1.80	efeito Hall e magneto resistên cia
Klein ⁽¹⁹⁾	tratado ter- micamente à 3.000 °C	300 4.2	0.26 0.50	efeito Hall e magneto resistên cia
Spain e col. ⁽⁸⁾	tratado ter- micamente com a plicação de pres são à 3.500 °C	300 4.2	0.17 0.26	medidas galvano magnéticas
Tachagumpuch ⁽²⁰⁾	depositado à 3.000 °C e tra tao termicamente a 3.500 °C	300 4.2	0.098 0.16	---
Phan e col. ⁽¹⁶⁾	depositado à 3.000 °C	300	0.14	resistividade uso de contatos de grande área detecção dc e ac

com a temperatura. Uma segunda, está relacionada ao papel exercido pelos defeitos estruturais no processo de condução.

Do ponto de vista da teoria de bandas, os defeitos, especialmente aqueles de forma laminar, impedem a corrente no eixo-c de modo a tornar ρ_c com valores maiores do que o valor da resistividade de intrínseca do grafite. Por outro lado, estes mesmos defeitos tendem a curto-circuitar os fluxos de portadores ao longo do plano basal os quais aparentemente, por mecanismos de "hopping", tendem a diminuir a resistividade aparente.

Um modelo teórico sugerido por Ono[10] mostrou que entre os vários tipos de falhas de empilhamento que pode possuir o HOPG, aquela associada a faixas de deslocamentos basais (stacking faults ribbons) é a que produz o efeito mais importante sobre o espalhamento dos portadores, implicando em um aumento de ρ_c em relação ao seu valor intrínseco. Dependendo da concentração de falhas de empilhamento, a razão ρ_c/ρ_a (onde ρ_a é a resistividade na direção do plano basal) pode variar de 10^4 para espécies contendo maior quantidade de falhas, a 10^2 , para espécies sem falhas. Em seu trabalho ele concluiu que ρ_c aumenta monotonicamente com a concentração deste tipo de falha de empilhamento.

Por outro lado, ρ_a é determinada exclusivamente pelo espalhamento com fonons acústicos[15] e, portanto, independe da densidade de falhas. Seu valor à temperatura ambiente situa-se em torno de $\rho_a \approx 4,0 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$. Um cálculo simples mostra que para amostras sem falhas de empilhamento, $\rho_c \approx 4,0 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$.

Segundo ainda o mesmo modelo, faz-se necessária a presença de um estado localizado de Tamm na região da falha a fim de que se tenha uma conexão suave da função de onda total, determinada pela soma das ondas incidentes e refletidas e as ondas transmitidas.

Baseados nos argumentos acima, podemos concluir o seguinte dos nossos resultados para o HOPG, quando comparados com aqueles de outros autores:

i) não podemos afirmar a priori, por falta de uma maior quantidade de dados experimentais, que o método experimental usado é

uma das fontes principais de discordância dos valores obtidos para ρ_c . Entretanto, o exame da tabela 4.1 mostra que técnicas iguais produzem resultados muito próximos, como é o caso deste trabalho e de Phan e col.[16]. Embora ambos tenhamos usado contatos de materiais diferentes (cobre e ouro) e de grande área, ajustados sob pressão às amostras, a diferença relativa dos nossos resultados foi de 2 a 3%, o que pode ser considerado uma boa concordância de resultados.

ii) em relação à qualidade da amostra, notamos que amostras tratadas a temperaturas mais altas exibem efetivamente menores valores para ρ_c , implicando em uma menor densidade de defeitos estruturais. Mesmo não tendo dados quantitativos sobre a densidade de defeitos das nossas amostras de HOPG, somos levado a concluir, de acordo com o valor de ρ_c obtido para as mesmas, que estas amostras são de boa qualidade, em relação a defeitos estruturais.

Além do mais, como será visto no próximo parágrafo, as nossas curvas de ρ_c com a temperatura reproduzem em sua forma o mesmo tipo de dependência obtida por outros autores.

Portanto, para se revelar o verdadeiro papel de tais defeitos na condução do eixo-c e mais ainda, para se ter uma explicação consistente dos dados discordantes, são necessárias medidas em um número maior de espécies altamente cristalinas, com o controle rígido das características estruturais das amostras.

Na tabela 4.2 apresentamos os resultados em duas temperaturas características, para as resistividades do HOPG, CGI-FeCl₃ e estágios n=1,2,3,4,5,6,11 e para o CGI-ZnCl₂ estágio n=4, além de alguns resultados de outros autores, para efeito de comparação dos nossos valores.

Vale ressaltar novamente que, pelo fato de nosso suporte de amostras permitir medidas simultâneas de 4 amostras, usamos sempre uma amostra de grafite puro do tipo HOPG, com o objetivo de otimizar os resultados experimentais com os compostos intercalados.

De acordo com a tabela 4.2, os valores de ρ_c à temperatura ambiente para o grafite-FeCl₃ n=1,2 são discordantes com aqueles

tabela 4.2

Resistividade ρ_c para o HOPG e grafite- FeCl_3 , ZnCl_2
em unidades de ($\Omega\cdot\text{cm}$)

(± 0.01)

Intercalante	Estágio	300 K	4.2 K
HOPG	∞	0.11	0.19
FeCl_3	1	0.74	0.18
$\text{FeCl}_3^{(21)}$	1	0.10	-
FeCl_3	2	1.46	0.49
$\text{FeCl}_3^{(21)}$	2	0.63	-
$\text{FeCl}_3^{(21)}$	2	0.50	0.20
FeCl_3	3	0.77	0.76
FeCl_3	4	1.24	2.07
FeCl_3	5	1.40	1.91
FeCl_3	6	0.68	1.38
FeCl_3	11	0.16	0.29
ZnCl_2	4	0.90	0.77

obtidos por outros autores.

O valor de ρ_c obtido por Vogel[21] para $n=1$, não exhibe a tendência dos CGI's aceitadores de possuírem suas resistividades à temperatura ambiente maiores do que a do HOPG. Por outro lado, nos resultados forneceram um valor mais realístico para $n=1$, isto é, ($\rho_c=0.64 \Omega\text{cm}$).

No que se refere ao estágio $n=2$, obtivemos valores muito altos para ρ_c . O nosso argumento para interpretar esse resultado baseia-se no fato de que a resistividade na direção do eixo-c é fortemente dependente do conteúdo de impurezas na amostra mesmo à temperatura ambiente. Como discutiremos adiante, ρ_c aumenta com a concentração de defeitos e/ou impurezas da amostra principalmente aqueles referentes a falhas de empilhamento provocados pelo processo de intercalação. Alguns autores[10,12] mostraram que em vez da interação elétron-fonon, a presença de deslocacões extensas dos planos basais constitui-se no mecanismo dominante para a condução no eixo-c, à temperatura ambiente. Além disso, a tendência à exfoliação e à formação de micro-quebraduras complicam ainda mais as medidas de resistividade no eixo-c para os aceitadores.

Embora a análise de raio-X mostre ser nossa amostra de estágio $n=2$ de qualidade razoável, acreditamos que o seu alto valor de ρ_c seja também consequência de ocorrências de estágios mistos na amostra.

Os dados da tabela indicam que os nossos valores de resistividade são maiores do que aqueles correspondentes para o HOPG, confirmando assim a tendência que possuem todos os compostos aceitadores de aumentarem suas resistividades na direção do eixo-c, em relação à do grafite puro.

Para justificar este comportamento, partimos do princípio de que a alta anisotropia na condutividade destes compostos (ver sessão 1.4 e tabelas 1.2 e 1.3), sugere um forte caráter bidimensional para os mesmos. Além disso, a alta condutividade basal σ_a implica em uma grande densidade de portadores ao lado de uma grande taxa de transferência de carga f entre a camada I , formada pelas

moléculas intercaladas, e as camadas ligantes B do grafite. Aqui f pode ser entendida como a fração de um elétron ou buraco livre, introduzida pelo átomo ou molécula intercalante. Estas últimas, devido à pequena superposição dos orbitais p_z do grafite e os orbitais moleculares do intercalante, tendem a blindar fortemente a carga transferida entre elas[22].

O efeito da blindagem é extremamente importante para a condutividade na direção c , pois a maior parte da carga transferida reside na unidade $B-I-B$ de maneira a torná-la essencialmente neutra e portanto, de alta impedância elétrica. Como resultado líquido desse processo, tem-se o aumento da resistividade naquela direção.

Devemos também chamar a atenção para a dependência da resistividade com o estágio n . Nos CGI's, o máximo da resistividade no eixo c não é obtido para a máxima concentração de intercalante, mas em torno dos estágios correspondentes a $n \approx 4$ ou 5.

Obviamente a dependência na concentração (estágio) da resistividade elétrica deve-se a fatores geométricos. Entretanto, temos também que ter em mente o papel importante que a distribuição real de carga no material exerce sobre esta propriedade. Intuitivamente é fácil concluir que o valor da resistividade total do composto é um resultado da soma das contribuições de cada tipo de camada, ponderadas por suas frequências relativas de ocorrência no composto.

Um modelo fenomenológico simples para a condução no eixo c , sugerido por Dresselhaus[7], é ilustrado na figura 4.8. Neste modelo, a resistividade elétrica do CGI é dada por:

$$\rho_c = \sum_i \rho_{ci} t_i / l_c \quad [4.1]$$

onde ρ_{ci} e t_i são respectivamente a resistividade e a espessura da camada intercalada.

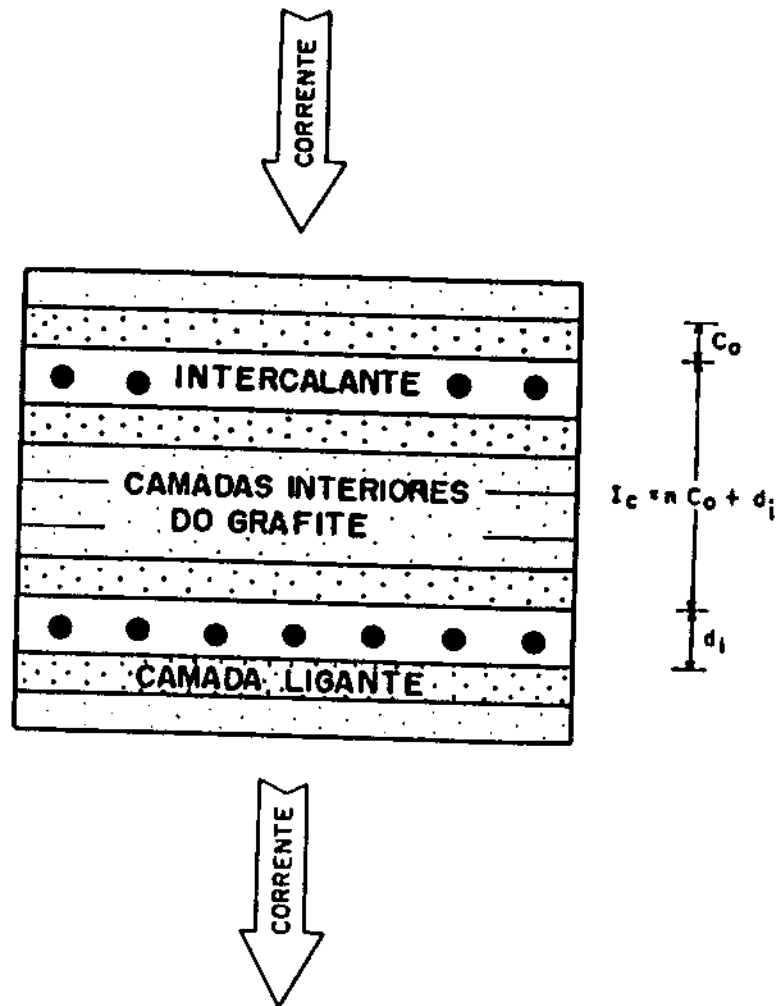


Figura 4.8 - Modelo fenomenológico para a condução no eixo-c (referência 7)

Este modelo entretanto, não é suficiente para explicar o fato do valor máximo da resistividade não coincidir com o máximo de concentração de intercalante, conforme discutiremos a seguir.

De uma maneira geral, considerando que os compostos aceitadores são constituídos de unidades *B-I-B* de baixa condutância, e

Figura 4.9 - Resistividade no eixo-c para o CGI-FeCl₃ em função do estágio n. O valor máximo de ρ_c ocorre para $n = 5$.

Figura 4.10 - Condutividade no eixo-c para o CGI-FeCl₃ em função do estágio n. O valor mínimo de σ_c ocorre para $n = 5$.

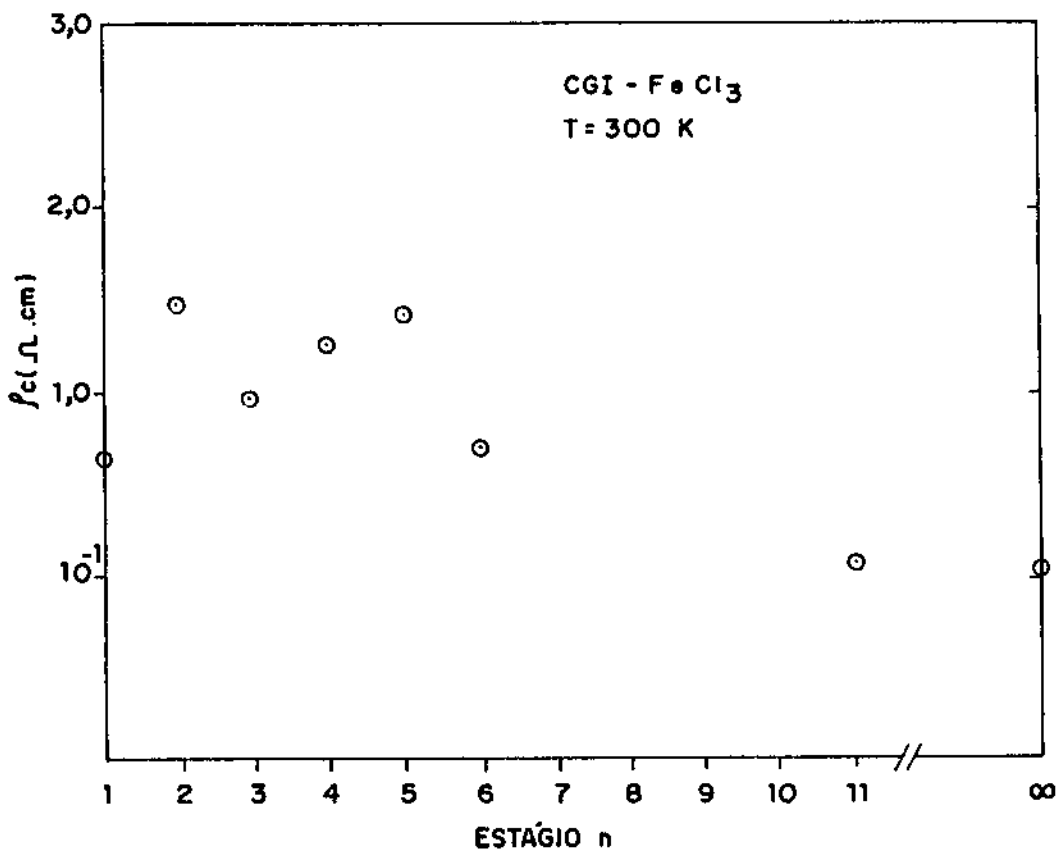


Figura 4.9

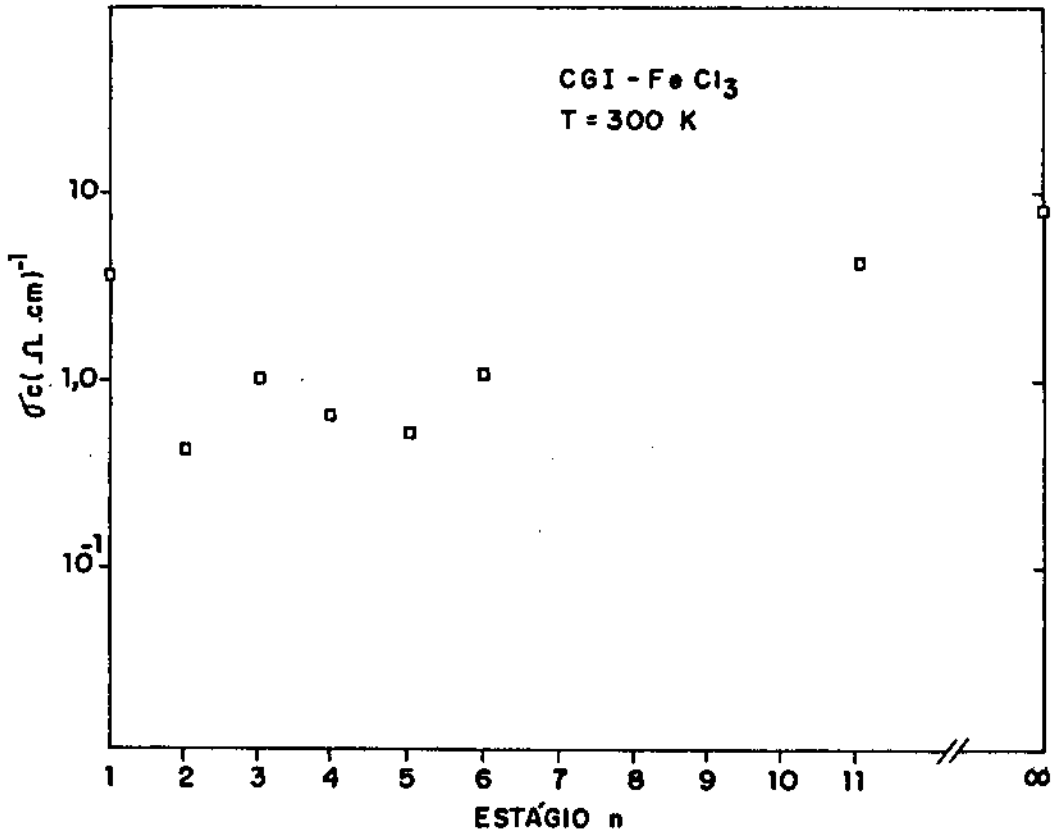


Figura 4.10

de camadas internas de carbono, podemos discutir o comportamento de ρ_c com o estágio dentro da seguinte fenomenologia:

Para $n=1$, o valor de ρ_c é dominado exclusivamente pelas unidades isolantes B-I-B. A medida que n cresce, ρ_c aumenta, porque começa a entrar em jogo a resistividade das camadas internas do grafite. Por outro lado, no caso dos compostos diluídos (altos estágios) diminui a densidade de unidades B-I-B e o valor da resistividade total passa novamente a diminuir, pois nesse caso a contribuição das camadas internas do grafite passa a ser mais efetiva.

As respectivas figuras 4.9 e 4.10 para a resistividade e condutividade do grafite- FeCl_3 na direção do eixo c , nos comprovam que estes parâmetros são funções da concentração de intercalante.

A medida em que n cresce a partir do estágio 1, a resistividade aumenta e atinge um valor máximo em um determinado estágio, quando ela passa novamente a diminuir. O inverso ocorre com a condutividade.

De acordo com as mesmas figuras, o valor mínimo de σ_c (máximo ρ_c) para o CGI- FeCl_3 ocorre para o estágio $n=5$.

4.2.2 - MEDIDAS DE ρ_c EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

Nas figuras 4.11 e 4.12 são apresentadas as dependências da resistividade ρ_c com a temperatura, desde 4.2 a 300 K, para as amostras de CGI- FeCl_3 estágios $n=1,2,3,4,5,6$ e 11, além do grafite pirolítico HOPG, cuja dependência também é exibida em ambas as figuras para efeito de comparação.

a) Resistividade elétrica no eixo-c para o grafite pirolítico

No caso do HOPG, nota-se um crescimento inicial de ρ_c com T, seguido de um decrescimento. Este foi um comportamento exibido por

todas as nossas amostras de HOPG, e está em concordância com outros trabalhos[8,14,16,17].

Obviamente, não poderíamos analisar a forma da curva sem nos aprofundarmos na questão dos mecanismos das conduções intrínseca e extrínsecas que governam a condutividade naquela direção.

Iniciemos a discussão usando o modelo simples de Drude para a condutividade do HOPG na direção \underline{c} , a partir da seguinte equação:

$$\sigma_c = \frac{N e^2 \bar{l}_c}{m_c^* v_c} \quad [4.2]$$

onde $N \cong 2 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ [23]
 m_c^* = massa efetiva do portador com $m_c^* \cong 8.3m_0$ [19]
 $v_c \cong 9.92 \times 10^5 \text{ cm/s}$ é a velocidade de arraste[24]
 \bar{l}_c = livre caminho médio do portador

O valor máximo da condutividade exibido pela nossa amostra em toda a faixa de temperatura medida é de $\sigma_c = 9.1 (\Omega \text{ cm})^{-1}$, para $T=300 \text{ K}$. Pode-se então determinar não apenas o livre caminho médio \bar{l}_c , como também a mobilidade μ_c dos portadores. Os dados acima levam a:

$$\bar{l}_c \cong 5.3 \times 10^{-8} \text{ cm}$$

$$\mu_c \cong 2.8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V.s}$$

ou seja, segundo este modelo, o livre caminho médio dos portadores na direção \underline{c} é da ordem da distância interplanar do grafite e além do mais, a mobilidade resulta extremamente baixa, quando comparada com mobilidades metálicas.

Por outro lado, os valores de m_c^* e v_c usados na equação

$\lambda = h/m_e v_c$ levam a um comprimento de onda de De Broglie para o portador, de $\lambda \cong 2.2 \times 10^{-6}$ cm, fornecendo uma razão $\bar{l}_c/\lambda \cong 2 \times 10^{-2}$. Ora, quando $\bar{l}_c/\lambda \cong 1$ tem-se uma quebra da equação de Boltzmann. Embora este não seja um critério preciso, esta condição nos dá uma forte indicação da localização de portadores na direção c .

De acordo com Mott[25], existe uma condição para o início da localização de uma função de onda, qual seja, abaixo de um σ_{min} os elétrons estarão localizados e a condução deixa de ser metálica. Esta condição é dada pelo inverso da condutividade metálica mínima:

$$(\sigma_{min})^{-1} \cong (0.025 e^2/ha)^{-1} \quad [4.3]$$

onde a é a distância entre poços de potencial na rede considerada.

Tomando a da ordem de 10^{-8} cm, então $\sigma_{min} \cong 10^2 (\Omega \text{cm})^{-1}$, no mínimo duas ordens de grandeza maior do que o valor encontrado para a nossa amostra HOPG.

Dos argumentos acima, concluímos que para este material, o modelo de bandas para um elétron e a equação de Boltzmann, pelo menos na aproximação do tempo de relaxação, não podem ser usados.

Além disso, concluímos também pela necessidade de estados localizados no sistema a fim de que se possa explicar os mecanismos de condução na direção c para o grafite pirolítico, sugerido pelo modelo de Onof[10], discutido no parágrafo anterior.

Com respeito à estados localizados, uma primeira evidência da existência dos mesmos, deve-se ao alto valor da razão de anisotropia das condutividades nas duas direções e uma segunda, devido ao grande livre caminho médio observado na condução no plano basal, em baixas temperaturas.

Figura 4.11 - Resistividade ρ_c em função da temperatura T, para as amostras de HOPG e CGI-FeCl₃, estágios 1,2,3 e 4.

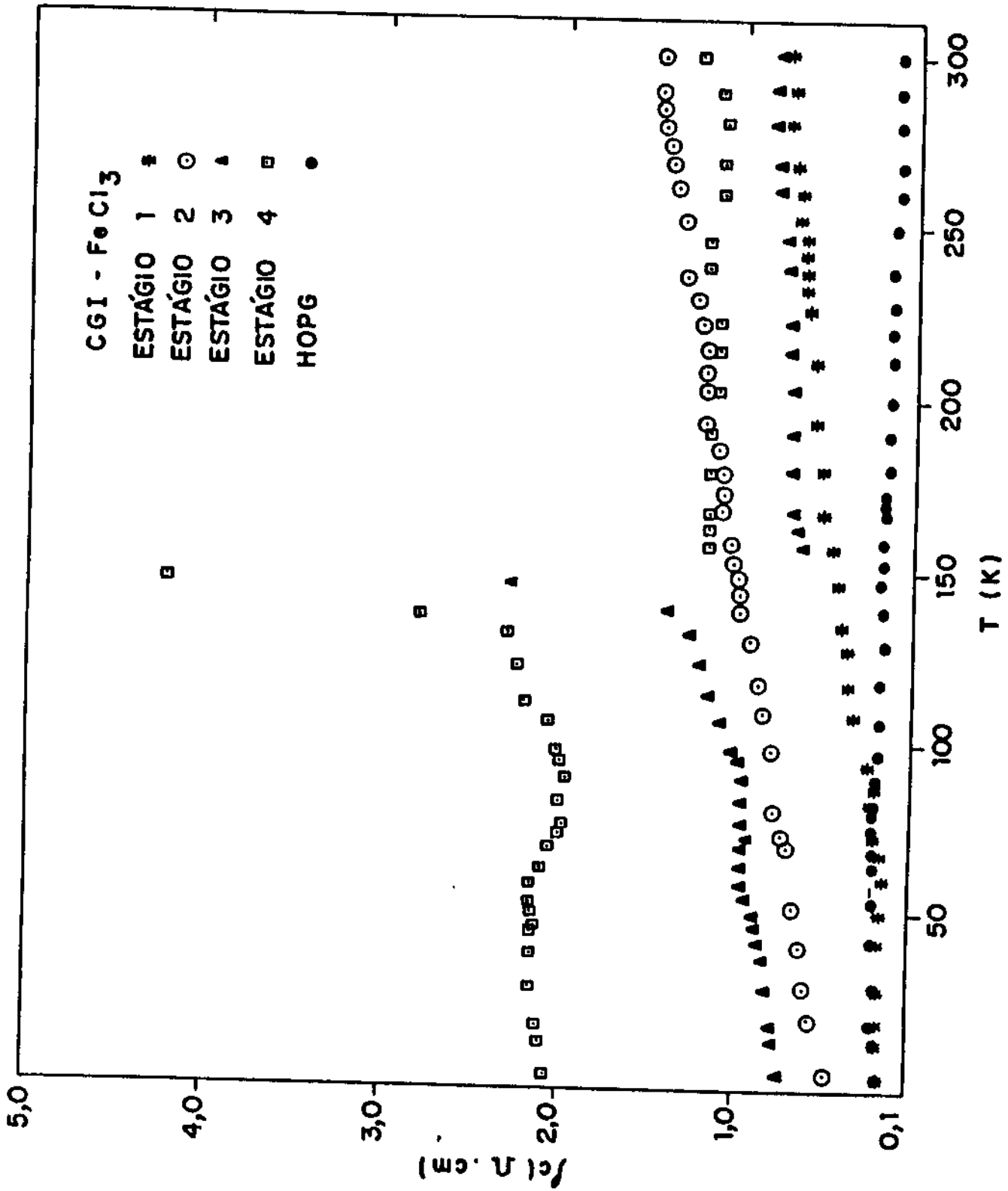
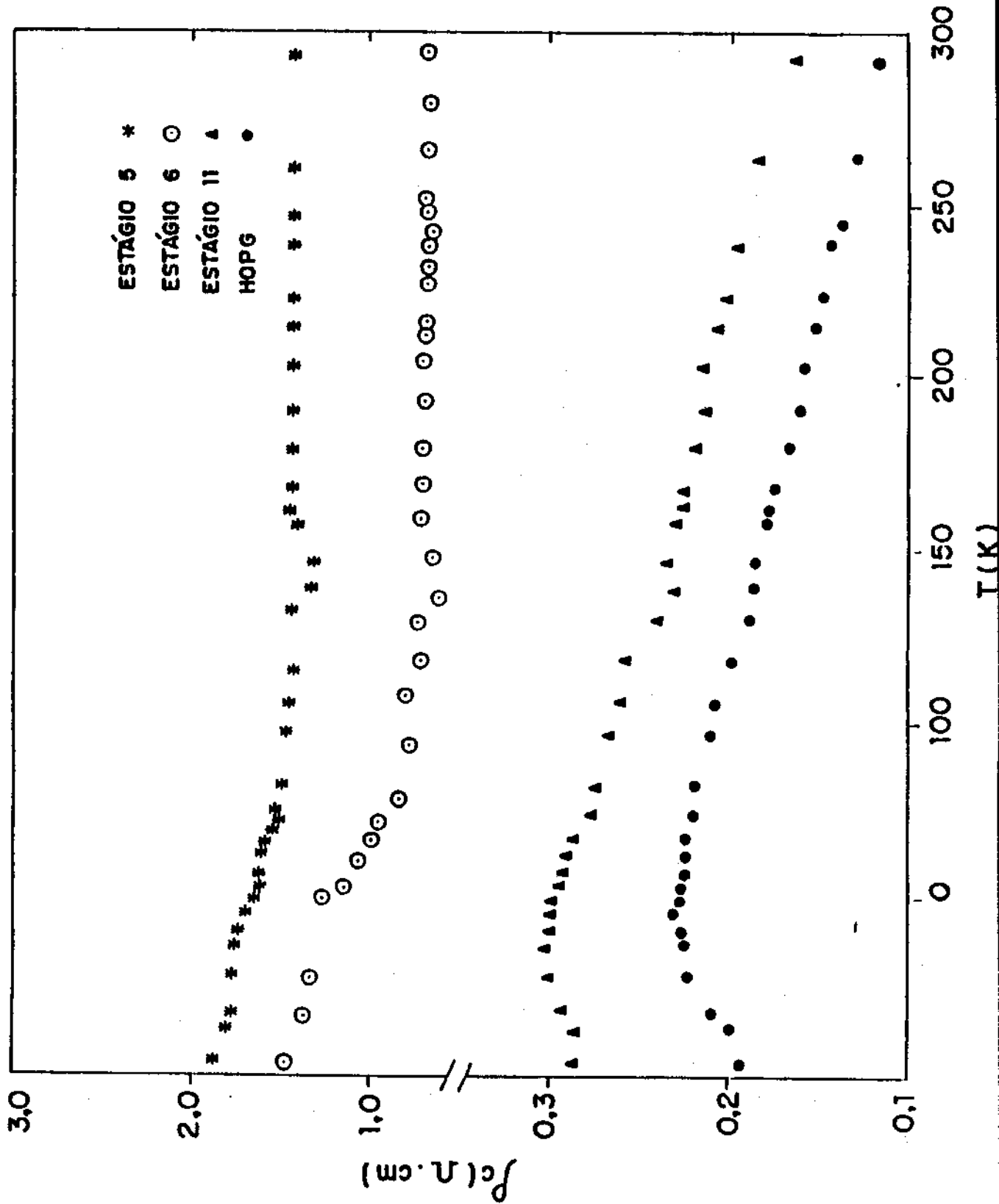


Figura 4.12 - Resistividade ρ_c em função da temperatura T , para amostras de HOPG e compostos de grafite- FeCl_3 , estágios 5,6 e 11.



Se lançarmos mão do esquema LCAO, vemos que as ligações σ que ligam os átomos no plano possuem densidade de carga máxima no plano enquanto as ligações π delocalizam em duas dimensões, com densidade máxima de carga entre os planos. Numa primeira aproximação, a correlação eletrônica entre os elétrons de planos adjacentes produzem uma pequena barreira de potencial separando os elétrons π em folhas vizinhas, entre os planos de carbono, de modo que excitação térmica $\Delta\epsilon$ é requerida para os elétrons vencerem a barreira ($\Delta\epsilon \approx \epsilon_f$) [9]. Portanto, neste esquema, podemos imaginar funções de ondas não-localizadas no plano (tipo funções de Bloch) enquanto na terceira dimensão as respectivas funções são localizadas.

As curvas para o HOPG mostram que a resistividade apresenta um caráter metálico ($d\rho_c/dT > 0$) para baixas temperaturas e acima de 46 K ela passa a exibir um comportamento ativado ($d\rho_c/dT < 0$).

A discussão aqui deve ser feita em termos de um modelo que leve em conta os processos intrínsecos e extrínsecos para a condutividade.

Do ponto de vista intrínseco, a condução no eixo-c ocorre quando um portador possui energia suficiente para atravessar as barreiras de potencial entre os planos.

Quando T aumenta, mais portadores são excitados em tais níveis e a altura da barreira torna-se cada vez menor, como resultado de um aumento da superposição das funções de onda nas folhas adjacentes. Este efeito predomina em baixas temperaturas e explica o mínimo na condutividade (máximo na resistividade) observado em torno de 46 K.

Uma vez excitado, o portador está livre para percorrer alguns espaçamentos interplanares antes que um espalhamento reduza suficientemente a sua energia para localizá-lo novamente dentro de uma outra folha. A partir daí, passa a entrar em jogo a mobilidade do portador, pois enquanto aumenta com a temperatura o número efetivo de portadores que tomam parte na condução, a mobilidade efetiva decresce. Este fato explica a fraca dependência da condutividade com a temperatura, observada a partir das nossas curvas de resisti

vidade.

Para temperaturas mais altas ($kT \geq \Delta c$), o número efetivo de portadores se aproximará do número de portadores que tomam parte na condução basal, fazendo aumentar ainda mais a condutividade. Este fato pode ser comprovado por inspeção das figuras 4.11 e 4.12.

A crítica que fazemos ao modelo intrínseco é baseada no fato de que o mesmo não prevê o comportamento metálico da resistividade ($d\rho_c/dT > 0$), para T abaixo de 46 K. Do nosso ponto de vista, esta dependência só é possível se ocorrer algum outro mecanismo para provocar tal comportamento.

É possível que o aumento inicial na resistividade, exibindo um caráter metálico, seja devido a curtos-circuitos provocados por pequenos desalinhamentos das camadas de grafite(26), gerando os chamados canais de alta condutividade na direção c .

O decaimento de ρ_c acima de 46 K é devido à ativação por fonons, de estados localizados. Uma fonte possível destes estados localizados são os estados de Tamm, associados à falhas de empilhamento(10,26).

A tabela 4.3 exhibe os valores calculados para a função $\rho_c(T) \times T$ para o HOPG, a partir de ajuste à resistividade total, dada pela expressão $\rho \propto T^\gamma$. O valor de ρ usado para $T \rightarrow 0$, foi aquele correspondente a temperatura mais baixa medida, isto é, $\rho_0 = \rho(4.2 \text{ K})$. Os valores obtidos para γ confirmam a análise feita acima.

b) Resistividade elétrica no eixo-c para o CGI-FeCl₃

Nas figuras 4.11 e 4.12 apresentamos a variação da resistividade com a temperatura dos compostos de grafite FeCl₃, estágios 1-4 e estágios 5, 6 e 11, respectivamente.

As resistividades de todas as amostras intercaladas são significativamente maiores que a do HOPG em toda a faixa de temperatura

medida.

O que realmente é surpreendente nesses resultados é o tipo de dependência na temperatura associada com tais resistividades.

Notamos na figura 4.11, que as amostras de estágio 1-4 exibem um caráter metálico da resistividade (coeficiente de temperatura positivo) em praticamente toda a região de temperatura, embora suas resistividades estejam situadas entre 10^{-2} - $1.0 \Omega\text{cm}$. Na figura 4.12 vemos também que o composto de estágio 11 apresenta o mesmo comportamento em baixas temperaturas ($T \leq 28 \text{ K}$), de maneira que a dependência de todas as amostras investigadas indica que a natureza dos portadores de condução em altas temperaturas difere daquela em baixas temperaturas.

Nota-se, também, que para estágios $n > 2$, existem anomalias em torno de 147 K . Estas anomalias possuem suas origens numa possível transição comensurável-incomensurável. Este ponto voltará a ser discutido posteriormente, no parágrafo 4.2.3.

Cálculos análogos aos realizados para o HOPG na seção anterior mostram através da equação 4.3 que estas resistividades são, no mínimo, duas ordens de grandeza maiores do que o inverso da condutividade metálica mínima e que, de acordo com Mott[25], esta é uma condição para o início da localização das funções de onda dos elétrons.

Além do mais, há um critério alternativo estabelecendo que o livre caminho médio \bar{l}_c do portador não pode ser menor que o espaçamento interatômico. Se por exemplo, usarmos o modelo de Drude (equação 4.2) para o composto de estágio 1, que possui em $T=4.2 \text{ K}$, a menor resistividade medida em todas as amostras ($\sigma_c = 12.5 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$), veremos que $\bar{l}_c \cong 1.2 \times 10^{-8} \text{ cm}$, ou seja, da ordem do espaçamento interatômico. Obviamente que quanto maior a resistividade menor o valor de \bar{l}_c em primeira aproximação, de forma que as outras amostras devem apresentar um livre caminho médio para o portador ainda menor, segundo este modelo.

Nestes cálculos usamos $N \cong 7.1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ da referência 21, $v_c \cong 2 \times 10^5 \text{ cm/s}$ da referência 24 e $m_c \cong 10m_0$, na equação 4.2.

Outro fato digno de nota é que, assim como para o HOPG, l_c é menor do que o comprimento de onda de De Broglie, indicando a não aplicabilidade da Equação de Boltzmann para o estudo da condutividade naquela direção.

Portanto, com base nos argumentos acima, torna-se extremamente difícil conciliar a coexistência da dependência metálica com a temperatura, com resistividades de valores tão altos, iguais aos observados em nossas amostras.

De fato, a grande anisotropia da resistividade ρ_c/ρ_a entre 10^5 e 10^6 observadas nos compostos de FeCl_3 sugere ser muito provável que virtualmente todos os portadores estejam direcionalmente localizados, isto é, eles podem se mover livremente ao longo dos planos, mas são incapazes de se difundirem através destes mesmos planos.

Para explicar a dependência metálica com a temperatura dos compostos da figura 4.11, sugerimos que devam existir canais muito estreitos de alta condutividade na direção c , como proposto para o HOPG[25]. Entretanto neste caso, é mais provável que tais canais surjam de defeitos originados pelo processo de intercalação.

Por outro lado, a densidade de defeitos aumenta com a diminuição do estágio[22]. Logo, se espera que este caráter metálico seja particularmente mais forte para estágios mais baixos. Essa tendência é observada em nossas amostras (figura 4.11) e pode ser comprovada pelos parâmetros de ajuste das curvas $\rho_c \times T$, na tabela 4.3.

A observação da mudança do caráter metálico para ativado em várias das nossas amostras pode ser interpretada como o princípio de uma transição metal-isolante[14,17] verificada também para o composto SbCl_5 , para estágios $n > 3$. Estas temperaturas são fortemente dependentes do estágio, $\cong 130\text{K}$ para estágio 5 e $\cong 170\text{K}$, para estágio 6. Embora os mecanismos envolvidos nessa transição ainda não estejam muito claros, nós acreditamos que essa passagem do comportamento metálico para ativado está também relacionada com a dep

Tabela 4.3

Parâmetros de ajuste γ da curva
resistividade x temperatura

Amostra	Estágio	Região de Temp. (K)	γ
HOPG	∞	≤ 46	0.06
		≥ 55	-0.35
FeCl ₃	1	4.2 - 300	0.61
FeCl ₃	2	4.2 - 300	0.54
FeCl ₃	3	< 140	0.12
		> 155	0.30
FeCl ₃	4	< 140	0.006
		> 155	0.022
FeCl ₃	5	4.2 - 300	-0.09
FeCl ₃	6	4.2 - 300	0.24
FeCl ₃	11	< 28	0.02
		> 28	-0.26
ZnCl ₂	4	< 97	-0.03
		> 97	0.15

sidade de defeitos e/ou impurezas na amostra, introduzidas pela intercalação.

É importante enfatizar que o comportamento ativado da resistividade para $n > 4$ não implica em uma resistividade infinita quando $T \rightarrow 0$. Notamos na figura 4.12 que as curvas para os estágios 5 e 6 e 11, exibem saturação abaixo de 40K. Este comportamento é remanescente da resistividade do HOPG[14].

Particularmente para a amostra de estágio 11, temos o caso de um composto altamente diluído, onde a densidade de defeitos devido

a intercalação torna-se pequena em relação aos compostos de estágios mais baixos. Espera-se, portanto, que o seu comportamento aproxime-se do HOPG, no que somos então levados a concluir que o seu caráter metálico em baixas temperaturas também é reminiscente da resistividade na direção c do HOPG, já discutido na seção anterior.

c) Resistividade elétrica no eixo-c para o CGI-ZnCl₂

Os valores de ρ_c do composto ZnCl₂ estágio 4, estão indicados na tabela 4.2. Vemos que, também neste caso, a resistividade ρ_c para este composto é maior do que aquela do HOPG, confirmando novamente a tendência da resistividade na direção c do composto aceitar ser maior que a do grafite puro, na temperatura ambiente.

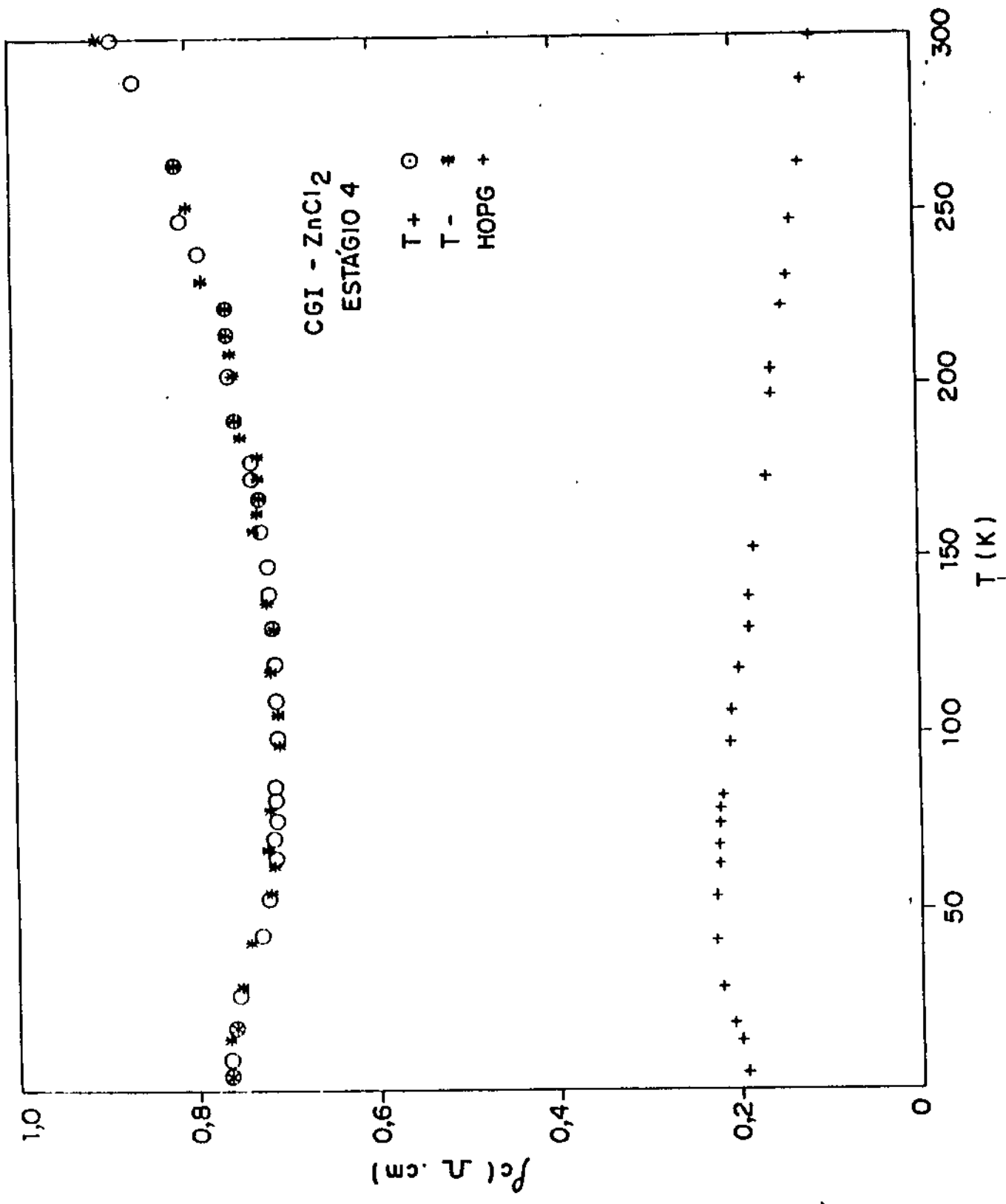
O comportamento da resistividade ρ_c em função da temperatura para o CGI-ZnCl₂ é apresentado na figura 4.13. T+ e T- representam, respectivamente, valores de medidas realizadas para a temperatura T aumentando e diminuindo. A resistividade do HOPG é usada na figura para comparação.

A figura 4.13 mostra que o comportamento da resistividade em função da temperatura para este composto é análogo ao do composto de FeCl₃, estágio 5. Portanto, faremos a análise da figura 4.13 baseados nos mesmos argumentos usados para o FeCl₃.

No caso específico do ZnCl₂, considerando-se que o valor mínimo da sua resistividade, em $T \approx 94K$, é três vezes maior que o valor máximo da resistividade para o HOPG, em $T \approx 46K$, o uso do modelo de Drude também nos levaria a um livre caminho médio para o portador na direção c $\bar{l}_c \leq 10^{-8}$ cm, ou seja, da ordem ou menor do que o espaçamento interatômico. Analogamente, $(\sigma_{\min})^{-1}$ é, no mínimo, duas ordens de grandeza menor do que aquelas observadas para a nossa amostra.

Dessa maneira, é provável que o comportamento metálico para

Figura 4.13 - Resistividade ρ_c em função da temperatura T, para a amostra do composto de grafite-ZnCl₂ estágio 4. As medidas foram realizadas num ciclo completo de temperaturas entre 4.2 e 300K. T+ e T- significam medidas realizadas para a temperatura aumentando e diminuindo, respectivamente. A resistividade do HOPG é colocada na figura para comparação.



temperaturas acima de $T \approx 97K$, onde o coeficiente de temperatura é positivo (ver tab. 4.3) aliado com tão altas resistividades, possa ser conciliado pela existência dos "canais" muito estreitos de alta condutividade mencionados anteriormente, os quais são provenientes de arranjos extensivos de defeitos originados no processo de intercalação.

A mudança do caráter metálico da resistividade para ativado, abaixo de $T \approx 97K$ (coeficiente de temperatura negativo), pode ser interpretada como o princípio de uma transição metal-isolante, já discutido anteriormente e em outros trabalhos[17,32].

A curva de resistividade do grafite- $ZnCl_2$ exibe uma saturação abaixo de $T \approx 13K$. Acreditamos que este comportamento é reminescente da resistividade ao longo do eixo-c, do cristal HOPG hospedeiro.

A anomalia observada em $T \approx 187K$ possivelmente possui sua origem numa transição comensurável-incomensurável, observada para vários compostos de grafite[7,16,17].

O último aspecto a ser discutido nesta seção sobre o comportamento de ρ_c com T é a sua relação com os mecanismos de condução.

De acordo com o exposto no capítulo 2, a condutividade ao longo do eixo-c se dá através de dois mecanismos: $(\sigma_c)_{\text{fonons}}$ devido ao processo "hopping" assistido por fonons e $(\sigma_c)_{\text{impurezas}}$, devido ao processo "hopping" assistido por impurezas[24]. A condutividade total é dada pela soma dessas duas contribuições, tal que:

$$(\sigma_c)_{\text{total}} = (\sigma_c)_{\text{fonons}} + (\sigma_c)_{\text{impurezas}} \quad [4.4]$$

O termo $(\sigma_c)_{\text{fonons}}$, predominante para compostos de altos estágios, é proporcional a T^2 em baixas temperaturas e independente de T para altas temperaturas. Por outro lado, $(\sigma_c)_{\text{impurezas}}$ é mais efetivo para compostos de baixos estágios, sendo independente

de T em baixas temperaturas e decrescente em T , para altas temperaturas.

Para testar a validade do modelo acima com os nossos resultados, consideremos as contribuições de cada processo em separado, pois de acordo com o discutido acima, os dois termos não só possuem dependências opostas em temperatura como são mais ou menos efetivos, dependendo do estágio da amostra.

Consideremos que a condutividade total de um composto aceitador qualquer de estágio 2 seja apenas devida a fonons. Pelo fato de não dispormos de parâmetros de bandas para a maior parte dos compostos aceitadores, principalmente do $ZnCl_2$, suponhamos que este composto hipotético possa ser especificado pelo seguinte sistema de parâmetros (ref. 7, 24, 29 e 34):

$$N/\Omega = 10^{21} \text{ cm}^{-3}, \quad D = 4.0 \text{ eV}, \quad J = 0.005 \text{ eV}, \quad v_s = 2.5 \times 10^5 \text{ cm/s}, \\ d = 2.5 \text{ g/cm}^3, \quad E_F = 0.8 \text{ eV}, \quad \Delta_1 = 0, \quad \Delta_2 = 0.39 \text{ eV}, \quad \theta = 100K, \\ \Gamma = 2.0 \times 10^{-14} \text{ erg}, \quad A = 6.7 \times 10^{-8} \text{ eV.cm}, \quad z_0 = 1_c \quad \text{e} \quad T = 300K.$$

A substituição desses parâmetros na equação 2.32, nos fornecerá $\langle \sigma_c \rangle_{\text{fon}} \approx 0.1 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Este resultado é próximo do valor $\sigma_c \approx 0.24 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ para o AsF_5 (ver tab. 1.3) mas difere substancialmente, sendo quase 1 ordem de grandeza menor, dos valores observados para o $SbCl_5$ [17], $FeCl_3$ [21] e dos nossos resultados, na tabela 4.2.

Calculemos agora o valor de σ_c para um composto de estágio 2, devida unicamente à contribuição das impurezas. Assumindo os valores (ref. 24):

$$N_I/N = 10^{-2}, \quad Z = 2 \quad \text{e} \quad \Gamma = 2.0 \times 10^{-15} \text{ erg},$$

obtemos, através da equação 2.34, $\sigma_c \approx 1.4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Este valor está em concordância qualitativa com os observados para compostos de baixos estágios na figura 4.11 para o FeCl_3 e na figura 4.13, para o composto ZnCl_2 estágio 4. A tendência de que $(\sigma_c)_{\text{imp}}$ decresce com a temperatura na equação 2.34, é consistente com aquelas figuras.

A condutividade total é então dada pela equação 4.4.

Finalmente, a explicação para os diferentes comportamentos da resistividade no eixo-c entre os compostos aceitadores de baixos e altos estágios pode ser resumida da seguinte maneira:

"Muitas impurezas ou defeitos são introduzidas pelo processo de intercalação, nos compostos de baixos estágios, de modo que o espalhamento por um centro carregado localizado é mais efetivo do que o espalhamento por fonon, mesmo em altas temperaturas. Por outro lado, em compostos de altos estágios prevalece o espalhamento por fonons em altas temperaturas".

4.3 - TRANSIÇÕES DE FASE NOS CGI-FeCl₃,ZnCl₂ OBTIDOS POR MEDIDAS DE RESISTIVIDADE ELETRICA NA DIREÇÃO-C

Os compostos lamelares de grafite possuem uma grande variedade de estruturas ordenadas ou fases. Entre essas fases podem ocorrer várias transições de fases, das quais podemos citar: transições estruturais associadas com mudanças no índice de estágio n (discutida na capítulo 1); transições associadas com o ordenamento intra-camada do intercalante e na ordem do empilhamento desta. É possível também, em determinadas condições, observarmos transições devido a mudanças no ordenamento magnético do composto, assim como transições para o estado supercondutor.

4.3.1 - TRANSIÇÕES DE FASE ORDEM-DESORDEM

Podemos observar transições estruturais associadas a mudanças de ordenamento dos átomos ou moléculas na camada intercalada i.e., de uma estrutura comensurável para incomensurável relativa à camada do grafite, quando a temperatura do sistema é variada.

Por exemplo, em sistemas como C_xHNO₃ [33] pode-se observar algum ordenamento da estrutura da camada intercalada de HNO₃ tornando-se comensurável com a estrutura do grafite, para $T < 252K$. Nesta região de temperatura observa-se também alguma correlação entre o arranjo mútuo das camadas intercaladas. Entretanto, para $T > 252K$, tanto o ordenamento quanto a correlação desaparecem. Para tal temperatura o intercalante possui propriedades estruturais que se assemelham àquelas de um líquido, de maneira que a transição de fase em $T \approx 252K$ é considerada uma transição do tipo ordem-desordem.

Um outro tipo de transição comensurável-incomensurável nas camadas intercaladas é aquele onde a transição ocorre junto com o

aparecimento de uma onda de densidade de carga que consiste de uma distribuição de carga periódica, no plano da camada intercalada. Como resultado da interação elétron-fonon, o aparecimento desta onda leva a modulação da densidade de carga do átomo ou molécula intercalante, ou seja, de uma super-rede cuja período é determinado pelo vetor de onda de Fermi do portador[33].

Transições similares foram observadas em compostos aceitadores de grafite e alguns autores[33,34,35,36] estabelecem que, em particular, estas transições de fase são acompanhadas por absorção ou liberação de calor de tal forma que poderiam ser classificadas como transições de 1ª ordem.

Em todos os casos citados acima, a temperatura das transições de fases estruturais nos CGI's podem ser determinadas pelo aparecimento de anomalias nas propriedades de transporte ou em outras propriedades destes materiais.

Neste trabalho, procuramos analisar as anomalias observadas na resistividade elétrica ρ_c dos CGI-FeCl₃ em alguns estágios, assim como no composto de grafite-ZnCl₂ estágio 4, dentro do contexto dos tipos de transições das fases, acima referidas.

4.3.2 - TRANSIÇÕES DE FASE NO COMPOSTO GRAFITE-FeCl₃

A observação das figuras 4.11 e 4.12 nos mostra anomalias na resistividade elétrica ρ_c , para temperaturas variando entre 135 e 160K, nas amostras de estágios $n \geq 3$. Em $T \approx 147K$ ocorrem máximos ou mínimos na resistividade, dependendo do estágio da amostra. Para estágios 3 e 4, ρ_c atinge valores máximos enquanto para estágios maiores que 5, ρ_c exibe valores mínimos, diminuindo em intensidade na direção do estágio 11.

Podemos observar ainda que (a) a resistividade é maior para temperaturas abaixo da região da anomalia, fator este comum a todos os estágios $n \geq 3$, embora os mecanismos de condução (tipo me-

tálca ou "hopping" ativada) sejam diferentes entre as amostras de estágios 3,4 e aquelas de estágios 5,6 e 11, e (b) não há anomalias em ρ_C para as amostras de estágios 1 e 2, dentro do limite de medida dos nossos equipamentos.

As curvas das figuras 4.11 e 4.12 foram obtidas resfriando-se as amostras a partir da temperatura ambiente até 4.2K, numa taxa de resfriamento comum a todas as amostras.

Baseados nos fatos acima, realizamos medidas cíclicas, aumentando e diminuindo a temperatura na região das anomalias. A partir daí, examinamos mais especificamente a resistividade elétrica das amostras de estágios 3,4 e 5, cujos comportamentos passaremos a analisar.

A figura 4.14-(a),(b) e (c) e a figura 4.15-(a),(b) e (c), representam as resistividades normalizadas [$\rho_N = \rho_C(T)/\rho_C(300K)$] na região de temperatura entre 80 e 200K, usando-se taxas de resfriamento e aquecimento de $\bar{v} \cong 1.1$ K/min e de $\bar{v} \cong 0.3$ K/min, respectivamente, para amostras de estágios 3,4 e 5.

Dependendo da taxa de variação da temperatura observa-se ou não o aparecimento de uma histerese térmica na região da anomalia, maior para os estágios 3 e 4, e , menor para o estágio 5. Esta anomalia é máxma em $T \cong 147K$.

Das respectivas figuras nota-se o seguinte: acima de 160K a resistividade é totalmente reversível, apresentando os mesmos valores para o resfriamento e para o aquecimento, independente da taxa de variação da temperatura; abaixo de 120K aparecem diferenças nos valores de ρ_N , dependendo da taxa de variação de T e que passaremos a estudar em mais detalhes.

i) diminuindo a temperatura à taxa de $\bar{v} = 1.1$ K/min, vemos que $\rho_N(T < T_C) > \rho_N(T > T_C)$, estágios 3 e 4 e, $\rho_N(T < T_C) \leq \rho_N(T > T_C)$, estágio 5.

ii) diminuindo-se lentamente a temperatura, $\bar{v} \cong 0.3$ K/min, temos $\rho_N(T < T_C) \leq \rho_N(T > T_C)$, estágios 3 e 4 e, $\rho_N(T < T_C) \geq \rho_N(T > T_C)$, na amostra de estágio 5;

Figura 4.14 - Resistividade normalizada $\rho_N (= \rho_c(T)/\rho_c(300K))$ do CGI-FeCl₃, n = 3,4, e 5, para $80 \leq T \leq 200K$. As setas indicam o sentido de variação da temperatura, a uma taxa de ≈ 1.1 K/min.

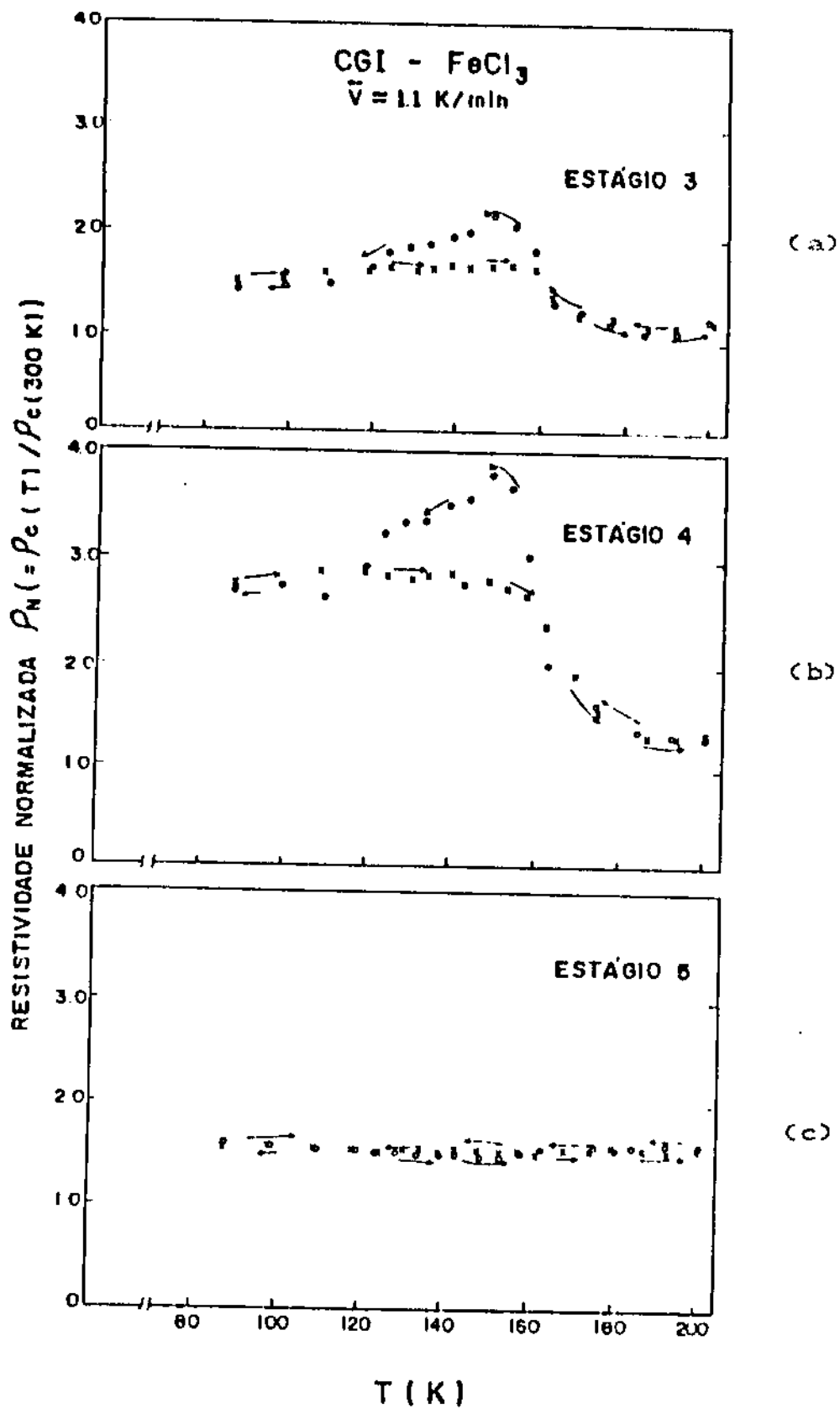
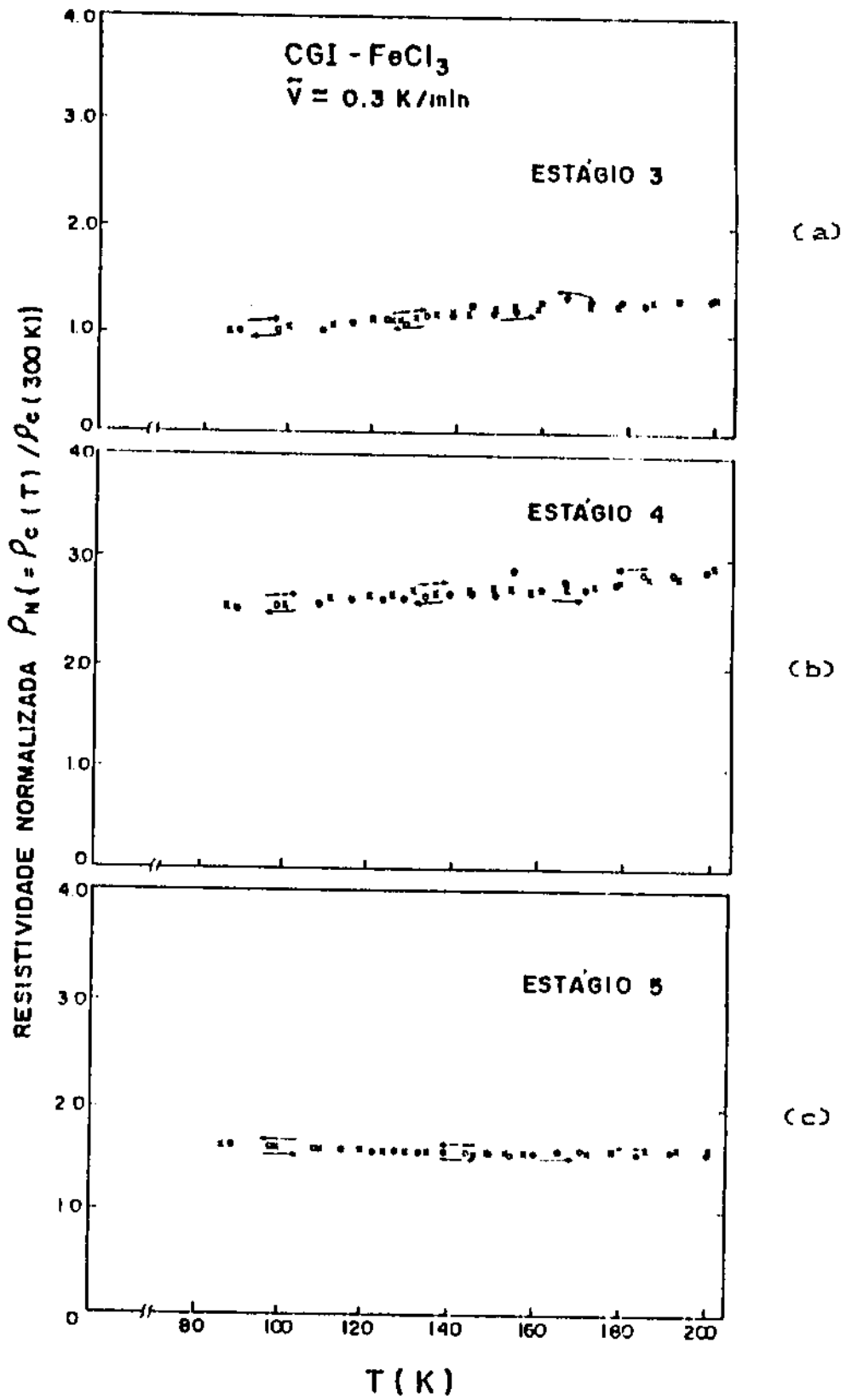


Figura 4.15 - Resistividade normalizada $\rho_N (= \rho_C(T) / \rho_C(300K))$ do CGI-FeCl₃, n = 3,4 e 5, para $80 \leq T \leq 200K$. As setas indicam o sentido de variação da temperatura, a uma taxa de $\approx 0.3 K/min$.



iii) para T entre 80 e 120K, as resistividades são reversíveis e para T entre 120 e 160K, as curvas para ρ_N exibem um comportamento irreversível;

iv) no aquecimento rápido, as curvas apresentam um pequeno máximo na região entre 120 e 160K para depois atingir o valor original de ρ_N que resulta na reversibilidade, na região de altas temperaturas.

Por último, se durante o aquecimento pararmos a temperatura na região irreversível ($120 < T < 160K$) e medirmos o valor de ρ_N em vários intervalos de tempo, notamos que:

i) ρ_N diminui no tempo, a uma taxa inicial mais rápida, para os estágios 3 e 4 dependendo ainda de quão próximo a amostra se encontra da temperatura de transição;

ii) o valor de ρ_N aumenta no tempo, numa taxa variável que tende a diminuir, na medida em que o tempo passa, para o estágio 5.

Este comportamento pode ser observado na figura 4.16-(a),(b) e (c), onde monitoramos a evolução da resistividade no tempo. Em cada temperatura foram realizadas três medidas (cada medida está representada por um ponto) em intervalos de tempo de 10 minutos. Esta última figura nos mostra que dependendo da taxa de aquecimento (aqui caracterizada pelo tempo de cada medida, a cada temperatura) o sistema pode ser levado a vários estados correspondentes a diferentes mobilidades.

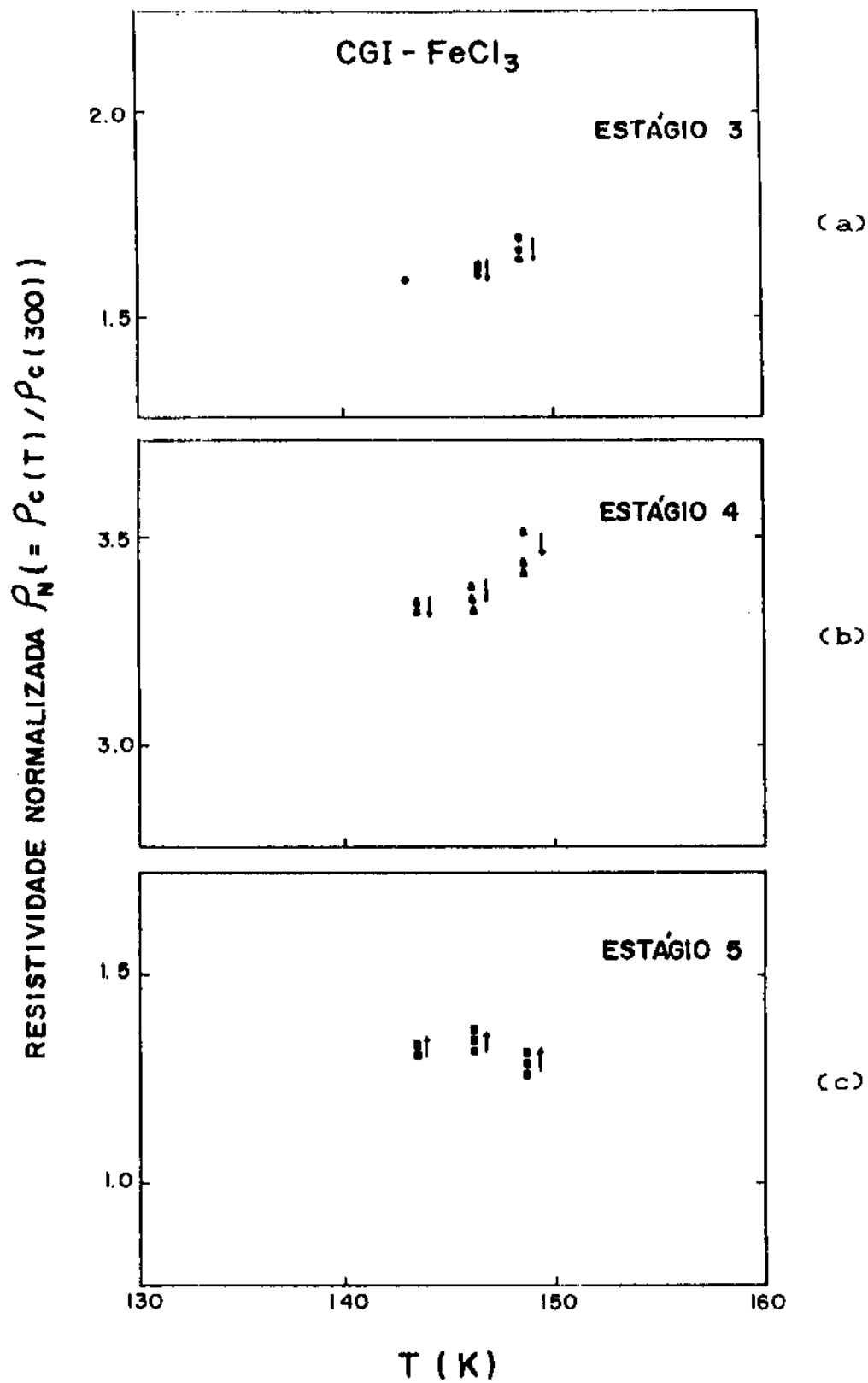
Numa primeira tentativa de descrever qualitativamente a situação apresentada acima, pode ser resumida da seguinte forma:

a) no resfriamento lento, o sistema vai se ordenando de forma que não há diferenças substanciais entre as resistividades para a temperatura subindo ou descendo;

b) no resfriamento rápido, há uma grande variação na resistividade para mais baixas temperaturas, indicando que uma fase desordenada foi rapidamente congelada;

c) no aquecimento rápido, após determinado tempo de espera em

Figura 4.16 - Resistividade normalizada $\rho_N (= \rho_C(T) / \rho_C(300K))$ para o CGI-FeCl₃, na região de transição. Cada ponto indica uma medida em intervalos de tempo de 10 min., em uma temperatura fixa. As setas apontam o sentido da variação de ρ_N .



temperaturas abaixo da região de transição, o sistema já se encontra ordenado. A resistividade basicamente não muda até que o sistema atinja a sua região de transição, resultando numa histerese da resistividade com a temperatura nesta região.

Com relação aos mecanismos de condução que entram em jogo nestas transições, temos a discutir o que se segue:

Assumindo que não é esperada nenhuma dependência da densidade de portadores com a temperatura para os CGI's[7], a anomalia observada na resistividade é provocada por uma transição de fase de 1^a ordem do tipo ordem-desordem, que por sua vez, afeta a mobilidade dos portadores de condução na direção c , via ligações das moléculas intercaladas carregadas, em relação aos átomos de carbono.

É portanto importante neste momento, discutir como uma mudança na ordem estrutural no plano interfere na condutividade na direção c . Este fato não é considerado por alguns autores[34,36], embora comprovadamente, existam na literatura trabalhos que mostrem a existência desta influência[16,17].

Do ponto de vista do espalhamento dos portadores, a consequência mais importante da transição é a existência de uma estrutura no plano do tipo líquido acima de 147K, para a camada I. Obviamente o movimento dos portadores é esperado ser sensível à desordem do intercalante. Experiências de ressonância de spin dos portadores de condução[36,37,38] mostraram que os portadores no plano interagem via acoplamento spin-órbita com os íons da camada I.

Por outro lado, a nossa discussão sobre os mecanismos de transporte na direção c (parágrafo 4.2) mostra que ρ_c depende diretamente da distribuição de carga resultante de uma blindagem muito forte da camada I, além de mecanismos do tipo "hopping" ativados por impurezas e fonons, para estágios mais altos ($n \geq 5$). Para estágios mais baixos ($n \leq 4$), existe ainda o mecanismo adicional de condução via canais estreitos de alta condutividade, que dá o caráter de condução metálica para esses estágios.

Tentativamente, nós sugerimos que as anomalias vistas através de ρ_c estejam associadas com pequenos porém descontínuos rearran-

jos da distribuição de carga no eixo-c, capazes de interferir no mecanismo de blindagem da camada I, nas regiões correspondentes à anomalia, num dado estágio.

Levando em consideração que no aquecimento rápido, em $T < T_c$, o sistema é levado de uma fase sólida ordenada, em várias fases sólidas desordenadas vemos que nestas temperaturas a mobilidade dos portadores na direção c deverá ser maior de tal forma que a resistividade é menor na região. Esta última transformação origina o ciclo de histerese observado na figura 4.14.

Acreditamos que o ciclo de histerese pode ser provocado ou por uma desordem termicamente ativada dentro da molécula intercalada ou por mudanças de estágios que poderiam levar o sistema para um estágio onde a mobilidade μ_c seja mais alta.

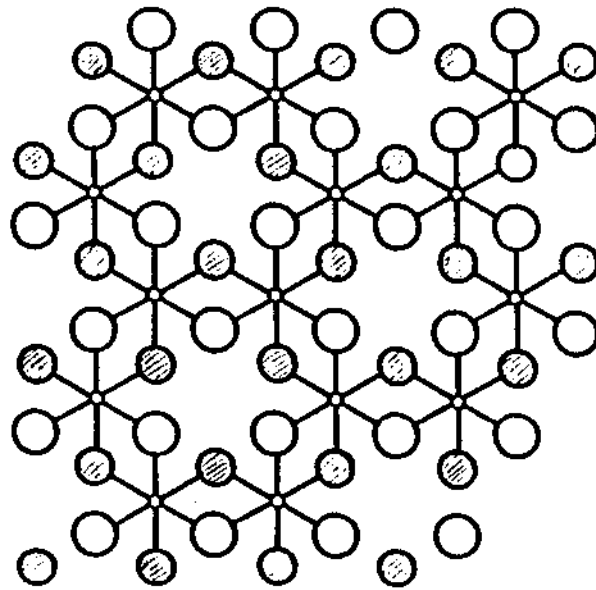
Em relação à primeira hipótese, uma das primeiras manifestações da variação da resistividade elétrica, no tempo e a uma temperatura fixa foi observada em ferrites[39] nos quais a condução eletrônica se dá através do mecanismo ativado de Verwey, que consiste da troca de um elétron entre os íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} entre sítios octaédricos e tetraédricos da rede.

No grafite, em particular, as camadas intercaladas de $FeCl_3$ consistem de átomos de Fe octaedralmente coordenados por átomos de Cl com vacâncias ocasionais de íons metálicos, que agem como sítios aceitadores ao se ligarem no carbono. O mecanismo que dá lugar a esses defeitos surge durante o processo de intercalação[40], e como consequência, as vacâncias formam uma sub-rede ordenada de defeitos dentro da rede intercalada.

A estrutura da camada I de $FeCl_3$ está representada na figura 4.17. É importante notar que a densidade de defeitos associados às vacâncias é muito alta, pois de acordo com a figura, cerca de 1/3 dos sítios metálicos estão sempre vazios.

Por outro lado, defeitos de deslocamentos, naturalmente contidas em um CGI, podem produzir flutuações espaciais de portadores de carga.

É portanto possível, que exista também neste caso, um meca-



CAMADA DE FeCl_3

Figura 4.17 - Estrutura de camadas do FeCl_3 , onde $1/3$ dos sítios metálicos estão sempre vazios. Uma estrutura de vacâncias também é mostrada.

nismo ativado de troca de elétrons entre íons de Fe dando lugar ao aparecimento de uma onda de densidade periódica[33], e mais ainda, que os íons tendam a serem desordenados por ativação térmica, de forma a contribuir para variar a densidade de defeitos na sub-rede intercalada, podendo estes mecanismos serem os responsáveis pela variação brusca na mobilidade na direção g , durante o aquecimento,

para temperaturas $T \leq T_C$.

Isto não é de todo improvável, se levarmos em consideração que no caso do CGI-AlCl₃, defeitos do tipo Frenkel podem ser criados numa fase ordenada via processos termicamente ativados e que estes mesmos defeitos fornecem o mecanismo responsável para o aumento da resistividade no plano, abaixo da temperatura de transição, durante o processo de aquecimento[36].

Por último, as figuras 4.11 e 4.12 ainda apresentam um fato bastante peculiar. Por que as amostras de estágios 3 e 4 apresentam picos voltados para cima enquanto as amostras de estágios maiores apresentam picos voltados para baixo, em $T \cong 147K$, se todas as amostras foram medidas á mesma taxa de variação da temperatura?

Os CGI's de estágios baixos possuem altas concentrações de deslocacões. Além do mais, quanto mais baixo o estágio, maior a concentração relativa de vacâncias devido á rede intercalada, que agem como defeitos gerando estados aceitadores adicionais. Portanto, espera-se que, juntos, esses defeitos produzam menos ou mais estados localizados, dependendo do estágio. Usando este raciocínio para os estágios 3 e 4, a densidade de estados localizados será relativamente maior para os estágios 3 e 4, do que para os estágios 5,6 e 11.

Este efeito, conjuntamente com aqueles efeitos de flutuações espaciais de portadores de carga e de ordem-desordem na estrutura da camada intercalada, produzem, como resultado líquido, um aumento da mobilidade μ_C para os estágios mais altos e uma diminuição de μ_C para estágios mais baixos, como pode ser qualitativamente observado nas figuras 4.11 e 4.12.

Este comportamento na resistividade também pode ser observado em amostras dos compostos doadores CGI-K [16] e aceitadores CGI-SbCl₅ [17], embora nenhum comentário a esse respeito tenha sido feito por aqueles autores.

De qualquer maneira é extremamente difícil fechar a discussão da condução na direção c onde, além dos mecanismos de "hopping" ativados existentes em toda a região de temperatura, tem-se ainda á

adicionar outros mecanismos de ativação dentro da rede intercalada, capazes de provocar não apenas transições do tipo ordem-desordem como também fenômenos de histerese na região de transição que possam ser detectados via resistividade ρ_c .

4.3.3 - TRANSIÇÃO DE FASE NO COMPOSTO GRAFITE-ZnCl₂

No caso do CGI-ZnCl₂, estágio 4, nota-se na figura 4.13 a existência de uma anomalia para $T \cong 187K$. A figura mostra também um ciclo completo de medidas com T variando entre 4.2 e 300K.

Neste ciclo de medidas não foi observado nenhum fenômeno de histerese na resistividade com a temperatura. Entretanto se compararmos a pequena anomalia em $T \cong 187K$ com aquela existente para o CGI-SbCl₅, estágio 4 (referência 17), somos levados a acreditar que ela pode ser provocada por uma transição de fase de 1^a ordem, do tipo ordem-desordem, da camada intercalada.

Trata-se apenas de uma observação a partir das primeiras medidas de resistividade elétrica deste composto.

É evidente que são necessárias experiências de raio-X ou mesmo de espalhamento de neutrons a baixas temperaturas, para caracterizar mais precisamente não apenas a transição de fase, mas também a natureza das fases associadas, tais como, os tamanhos dos domínios formados na região de transição, suas estruturas, como eles evoluem no tempo, etc.[38].

Transformações entre fases comensuráveis a altas temperatura para incomensuráveis, em baixas temperaturas, em princípio, produzem o comportamento observado nos nossos resultados.

4.4 - MAGNETORESISTENCIA TRANSVERSA DO GRAFITE PIROLITICO E DOS COMPOSTOS DE GRAFITE-FeCl₃, ZnCl₂

4.4.1 - MAGNETORESISTENCIA TRANSVERSA EM FUNÇÃO DO ESTÁGIO

Os detalhes experimentais para a realização das medidas de magnetoresistência transversa $\Delta\rho/\rho_0 = [\rho(H) - \rho(0)]/\rho_0$, foram apresentados no parágrafo 3.4. Aqui $\rho_0 = \rho(0)$ representa a resistividade elétrica a campo nulo.

A tabela 4.4 apresenta os resultados $\Delta\rho/\rho_0$, para campos magnéticos $H = 10$ e 40 KGauss, em temperaturas $T = 4.2$ e $300K$. Medimos amostras de HOPG, CGI-FeCl₃ estágios 1,3,4,5,6 e 11, e ainda, a amostra de CGI-ZnCl₂, estágio 4. Excessões na tabela, são feitas às amostras de grafite-FeCl₃ de estágios 1 e 6, para $H=10$ KGauss e $T=300K$.

Notadamente há variações de $\Delta\rho/\rho_0$, não apenas em função da temperatura como também em função do estágio da amostra, como pode ser observado na figura 4.18, para amostras de FeCl₃ em um campo magnético de $H=40$ KGauss.

Naquela figura, vemos que em ambas as temperaturas, $\Delta\rho/\rho_0$ decresce para valores crescentes de n , encontra um mínimo em $n=5$ e passa a crescer na direção do HOPG. Este último, por sua vez, possui uma magnetoresistência de aprox. 1 ordem de grandeza maior do que aquelas dos intercalados, nas duas temperaturas.

No que se refere às medidas no plano, os resultados obtidos para os compostos de SbF₅ e FeCl₃[41], indicam que naquela direção, $\Delta\rho/\rho_0$ decresce com a diminuição do estágio.

Inicialmente faremos uma discussão dos nossos resultados baseados na análise feita para explicar o comportamento exibido por ρ_c com o estágio sem, entretanto, entrarmos nos detalhes dos mecanismos de condução. Este último tratamento será feito posteriormen

TABELA 4.4 - Magnetoresistência Transversa $\Delta\rho/\rho_0$ para o grafite HOPG e CGI-FeCl₃,ZnCl₂

Composto	Est.	H(KGauss) T=300K		H(KGauss) T=4.2K	
		10	40	10	40
HOPG	α	0.08	0.70	0.33	0.79
FeCl ₃	1	-	0.64	0.15	0.71
FeCl ₃	3	0.05	0.38	0.25	0.51
FeCl ₃	4	0.02	0.05	0.04	0.14
FeCl ₃	5	0.01	0.04	0.04	0.13
FeCl ₃	6	-	0.12	0.03	0.18
FeCl ₃	11	0.09	0.14	0.08	0.49
ZnCl ₂	4	0.02	0.09	0.06	0.24

te, ainda neste capítulo.

A partir de curvas de dispersão de plasmons[42] foi determinado que a transferência de carga no CGI-FeCl₃ é de 0.015 ± 0.003 e de 0.0075 ± 0.025 elétrons/átomo de carbono, para estágio 1 e 2, respectivamente. Estes resultados leva à conclusão de que a transferência de carga por unidade intercalante (FeCl₃) é basicamente constante e independente do estágio.

Considerando-se que mudanças de estágios não podem ser induzidas por campos magnéticos, pode-se imaginar empiricamente que se

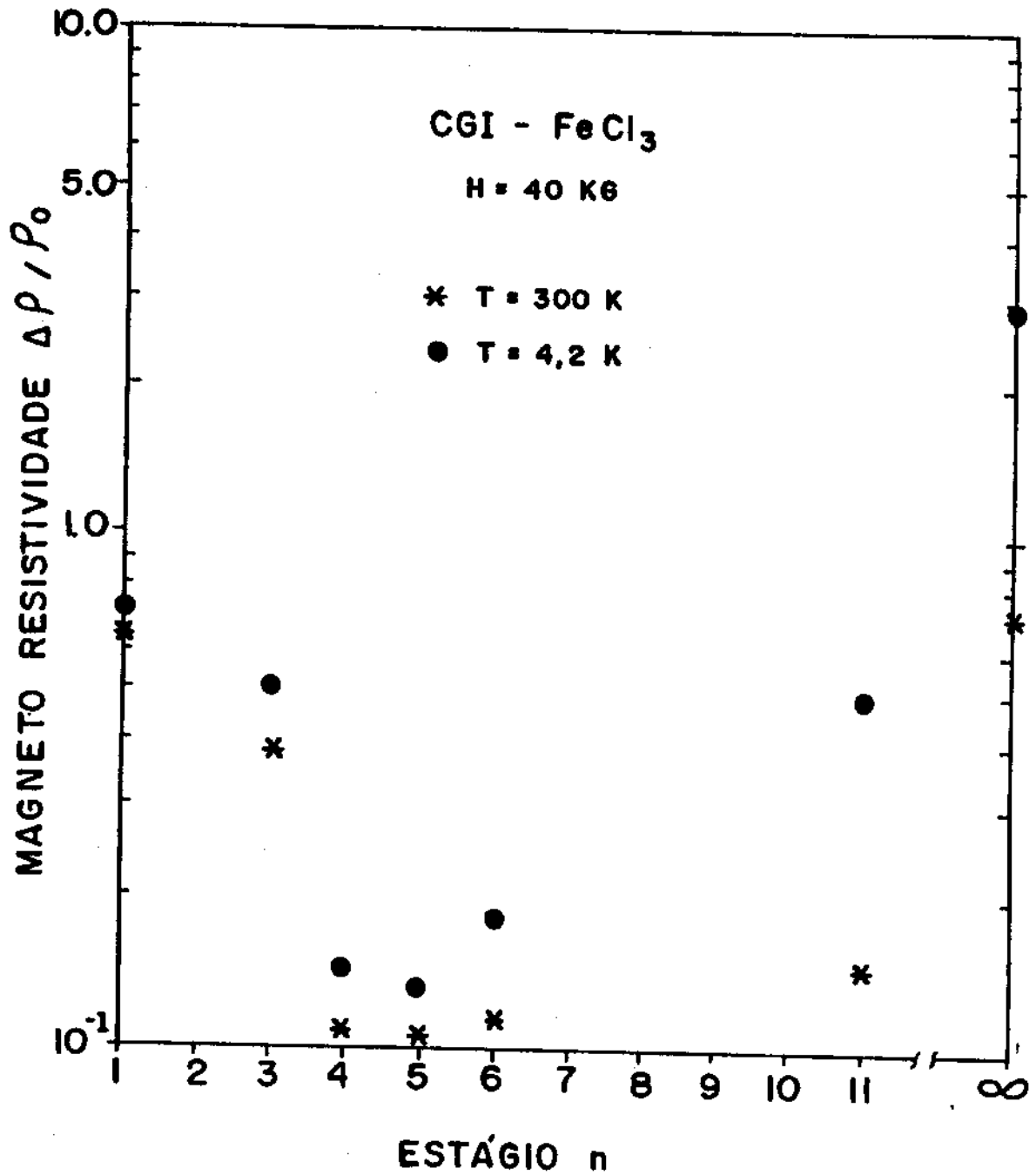


Figura 4.18 - Magnetoresistência $\Delta\rho/\rho_0$, para o grafite pirolítico HOPG e o CGI-FeCl₃, em função do estágio n .

a variação de $\rho_c(0)$ com o estágio se dá principalmente devido aos defeitos introduzidos pela intercalação, então a variação da resistividade com a aplicação do campo H, em função do estágio e para uma mesma temperatura, exibe basicamente o mesmo comportamento de $\rho_c(0)$ com o estágio. Deste modo, a variação relativa $\Delta\rho/\rho_0$ terá valores maiores para aqueles estágios com menores valores de resistividade ρ_0 . Em primeira aproximação, este raciocínio pode ser empregado para explicar a forma das curvas da figura 4.18, onde $\Delta\rho/\rho_0$ diminui com n, passa por um mínimo (n = 5) e volta a crescer na direção dos estágios mais diluídos, até chegar ao HOPG(estágio ∞).

4.4.2 - MAGNETORESISTENCIA TRANSVERSA EM FUNÇÃO DO CAMPO MAGNETICO H

Sabe-se que quando a condução de portadores se dá através de bandas, a magnetoresistência possui uma dependência em H^2 para baixos campos magnéticos e varia com H, para altos campos [43,44].

Esta regra é estritamente válida quando se trata de condução de um único portador. Para sistemas com 2 ou mais portadores, desvios desta regra são observados e $\Delta\rho/\rho_0$ passa a depender, na região de baixos campos, de um campo magnético cujo expoente α é menor porém próximo a 2, e satura na região de altos campos.

Nos casos descritos acima, o coeficiente da magnetoresistência μ_H (que representa a mobilidade dos portadores) pode ser calculado a partir da curva de $\Delta\rho/\rho_0$ versus H, através da equação:

$$\langle \mu_H \rangle = \left(\frac{\Delta\rho}{\rho_0} \frac{c^2}{H^\alpha} \right)^{1/2} \quad [4.5]$$

onde c é a velocidade da luz e $\alpha \cong 2$.

Como a condução no plano do HOPG e dos CGI's se faz através de bandas, valores da mobilidade podem ser determinados da equação 4.5.

Um gráfico de $\Delta\rho/(\rho_0 H^\alpha)$ versus H (deverá ser uma reta para um sistema de um portador, onde $\alpha = 2$) será proporcional à variação da mobilidade com o campo magnético, em uma determinada temperatura.

Entretanto, em se tratando da condução na direção c , cujo mecanismo de condução é do tipo "hopping" ativado, o expoente α torna-se bastante diferente de 2 e a mobilidade não mais poderá ser calculada diretamente da equação 4.5. Outras técnicas então são necessárias para determinar a mobilidade μ_c dos portadores.

Apesar destas limitações, algumas informações qualitativas importantes podem ser extraídas da curva para a magnetoresistência versus campo magnético, a uma temperatura fixa.

No presente trabalho, foram feitas medidas de $\Delta\rho/\rho_0$ do HOPG, e dos CGI's- $\text{FeCl}_3, \text{ZnCl}_2$, para $T = 4.2\text{K}$. O campo magnético H foi variado desde 0 até 40 KGauss.

Dos resultados obtidos, calculamos o coeficiente α fazendo um ajuste à curva, com o uso da equação $y = Ax^\alpha$.

Os cálculos para α , dentro dos limites de campo medidos, fornecem valores que variam na faixa de $0.83 \leq \alpha \leq 1.41$.

O ajuste feito à curva para $\Delta\rho/\rho_0$, na região de baixos campos, fornece valores de $0.82 \leq \beta \leq 1.31$, ou seja, bastante diferentes daqueles previstos pelo modelo de bandas, como não poderia deixar de ser, já que a condução se faz através de mecanismos ativados.

As figuras 4.19 e 4.20 mostram as dependências com o campo, da função $\Delta\rho/(\rho_0 H^\alpha)$ versus H, para todas as amostras medidas.

Das figuras, podemos notar que aproximadamente entre 19 e 25KGauss, isto é, para campos crescente a magnetoresistência inicia uma tímida saturação indicando o principio da região de altos campos, que depende do tipo de composto e do estágio das amostras, como pode ser verificado na tabela 4.5.

TABELA 4.5

Valores aproximados do limite inferior de altos campos magnéticos, e parâmetros de ajuste à curva $\Delta\rho/\rho_0 \times H$, para $T = 4.2K$.

Composto	Limite de altos campos (KG uss)	α	β
HOPG	22.0	1.32	1.31
FeCl ₃ (1)	24.0	1.27	1.18
FeCl ₃ (3)	19.0	1.19	1.06
FeCl ₃ (4)	18.0	0.83	0.82
FeCl ₃ (5)	21.0	1.36	1.29
FeCl ₃ (6)	20.0	1.40	1.24
FeCl ₃ (11)	20.0	1.28	1.29
ZnCl ₂ (4)	25.0	1.37	1.29

Figura 4.19 - Coeficiente de magnetoresistência $\frac{\Delta\rho}{\rho_0 H}^\alpha$ versus H
para T = 4.2K, em amostras de HOPG e CGI-FeCl₃,
n=1,3,4 e 5.

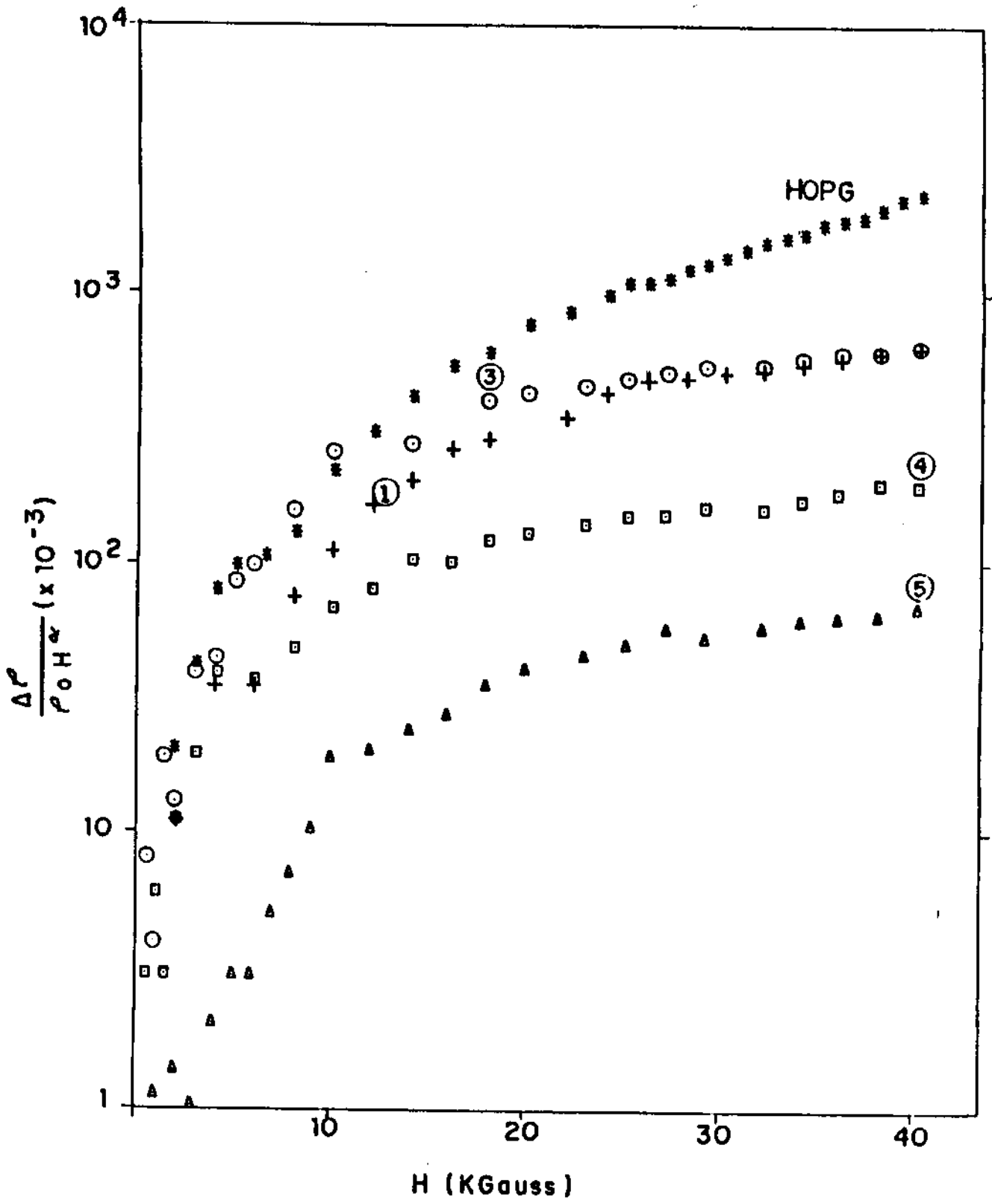
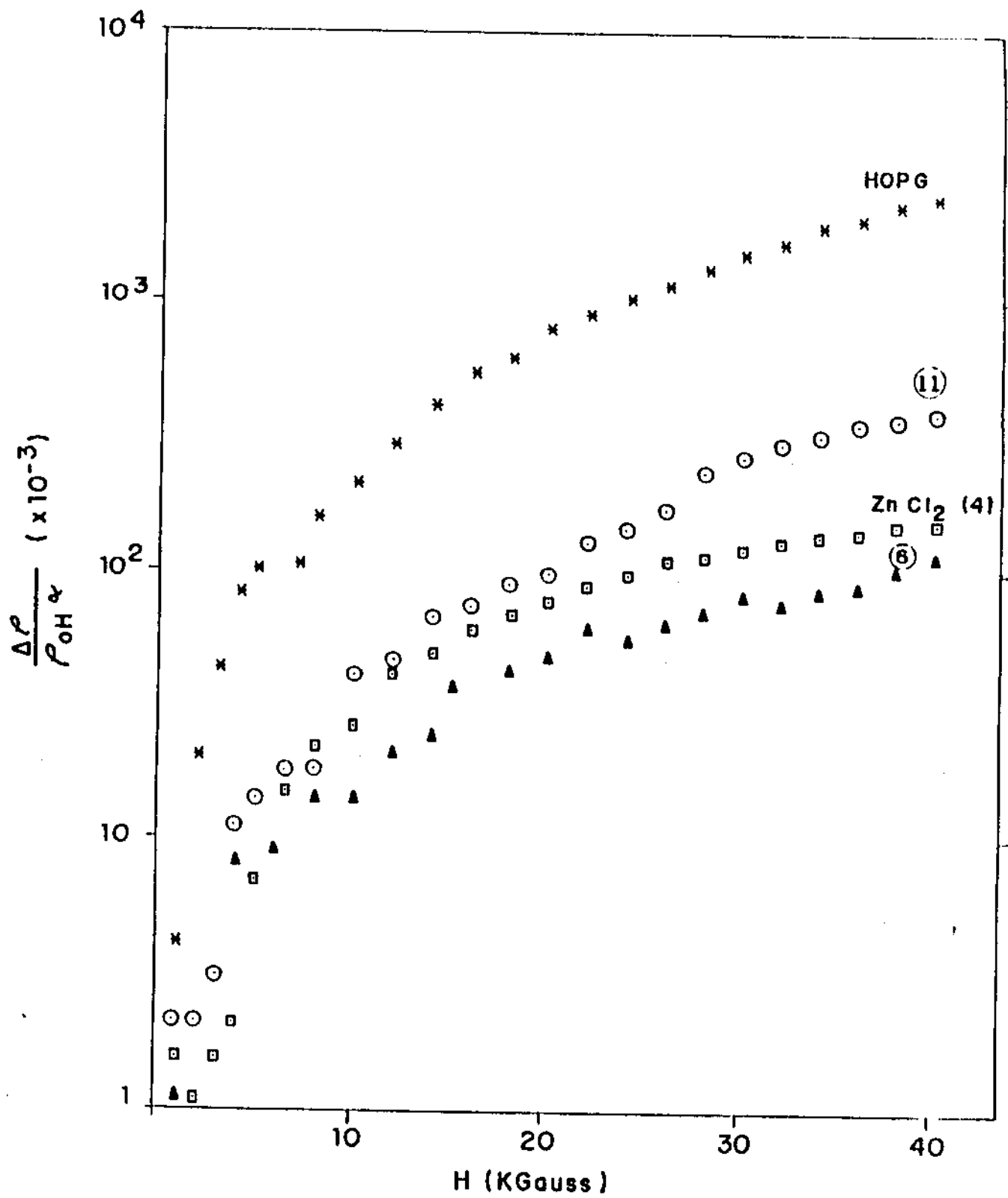


Figura 4.20 - Coeficiente de magnetoresistência $\frac{\Delta\rho}{\rho_0 H^\alpha}$ versus H para T = 4.2K, para amostras de CGI-FeCl₃, n=6 e 11, e de CGI-ZnCl₂, n=4. O gráfico do HOPG consta da figura para comparação.



4.4.3 - MAGNETORESISTENCIA TRANSVERSA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

As figuras 4.21 e 4.22 exibem a variação da resistividade elétrica $\rho_c(H)$ em função da temperatura T, para $4.4 \leq T \leq 120$ K, das amostras de HOPG e CGI's- $FeCl_3, ZnCl_2$.

As respectivas figuras mostram as curvas para $H = 0,10$ e 40 KGauss, com excessão das amostras de estágio 1 e 6, para 10KGauss. Convém notar as diferentes escalas, nas ordenadas das figuras.

Uma primeira observação dos gráficos evidencia o aumento crescente da relação $\Delta\rho = \rho_c(H) - \rho_c(0)$, no sentido das baixas temperaturas, tendência esta observada para todas as amostras.

A explicação deste fato, deve-se a que o campo magnético aplicado deflexiona os portadores (em relação à direção do campo elétrico) aumentando o caminho percorrido pelos mesmos e, como consequência, cresce a probabilidade de espalhamento dos portadores, contribuindo assim para o aumento da resistência do material. Este fenômeno, em geral, independe da temperatura e é comum à maioria dos sólidos.

Em relação à temperatura, necessitamos lançar mão dos mecanismos de condução para explicar o aumento crescente de $\Delta\rho$ quando T diminui.

Para o grafite puro e CGI's, a condutividade elétrica σ_c é dominada pelo espalhamento por impurezas a baixas temperaturas, de maneira que quando T diminui, menos portadores terão energia térmica suficiente para atravessar a barreira de potencial gerada pelas impurezas, i.e., os portadores estarão cada vez mais localizados e um menor número deles participará do processo de condução, contribuindo para o aumento da resistividade, quando T diminui.

Como resultado líquido dos dois processos acima analisados, tem-se o aumento de $\Delta\rho$ para baixas temperaturas, concordando assim com as formas das curvas exibidas pelos nossos gráficos.

Figura 4.21 - Variação da resistividade $\rho_c(H)$ em função da temperatura, para $H = 0, 10$ e 40 KGauss, em amostras de HOPG e CGI- FeCl_3 , $n=1,3$ e 4 .

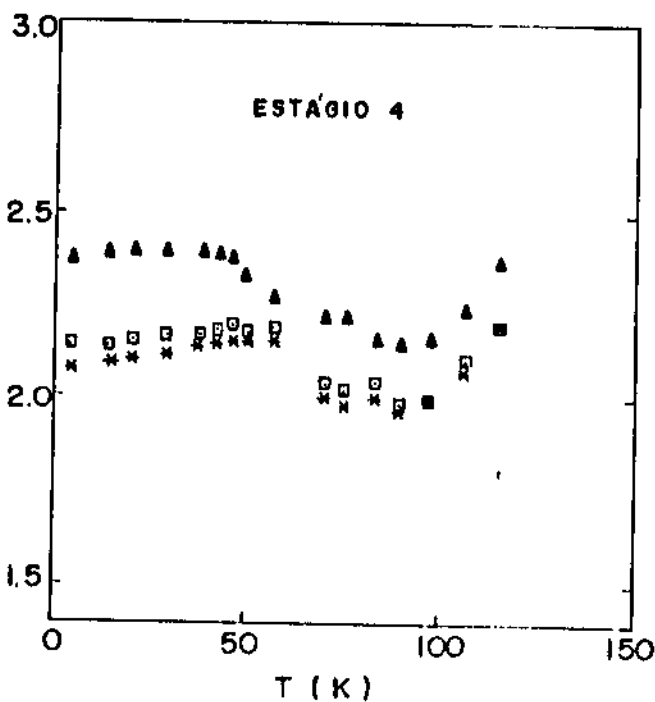
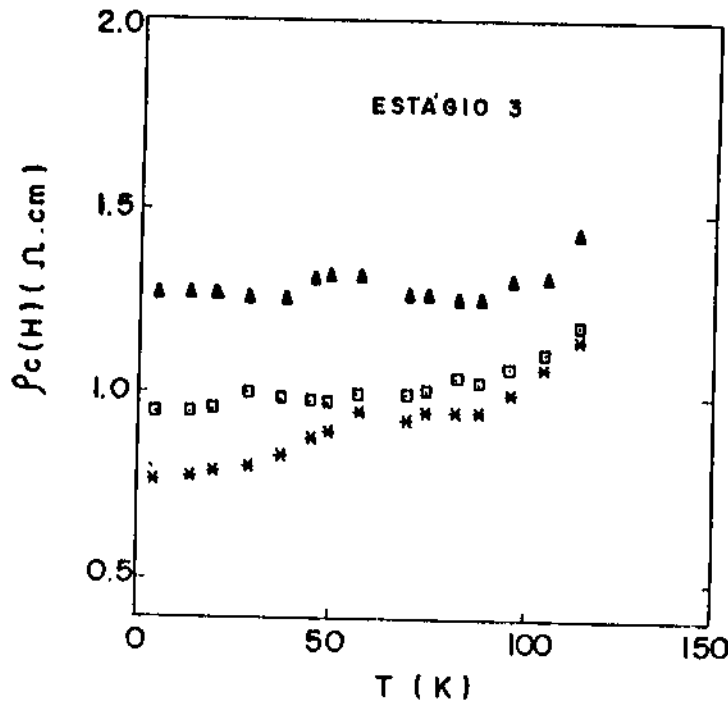
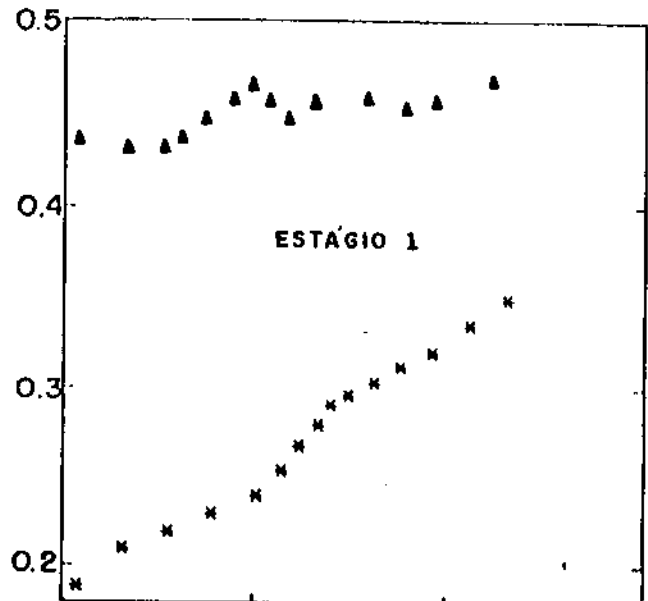
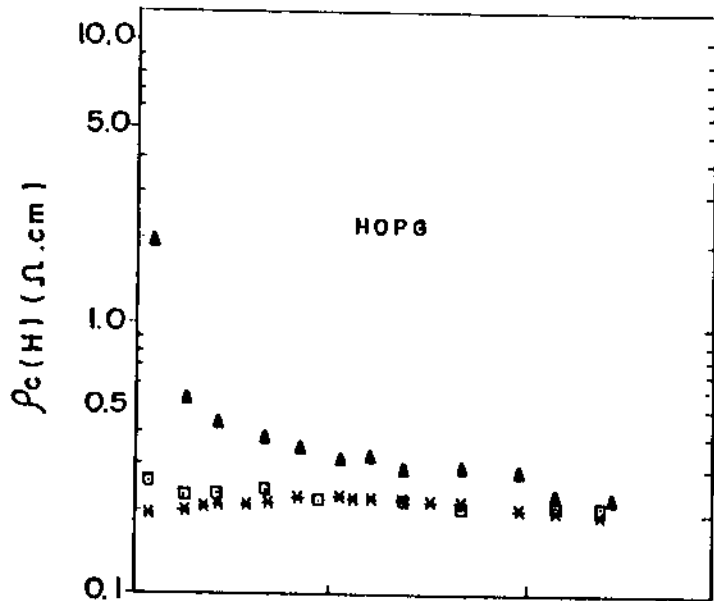
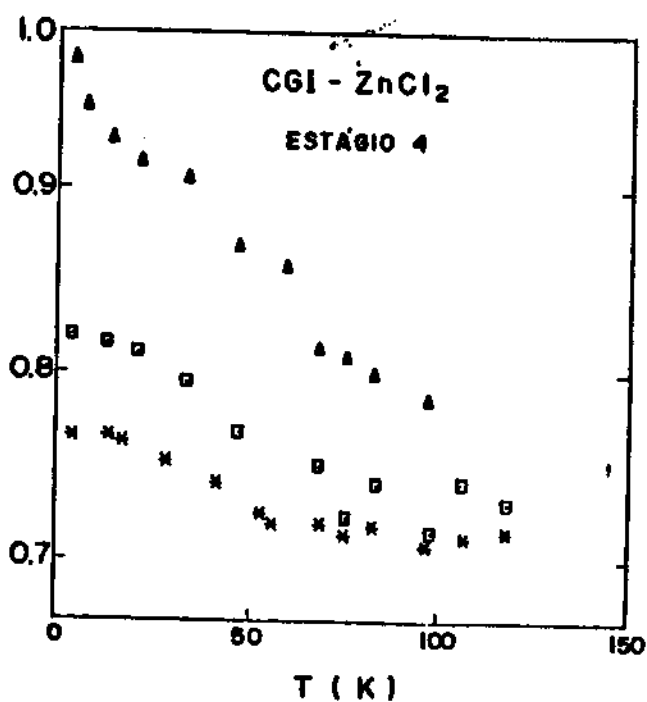
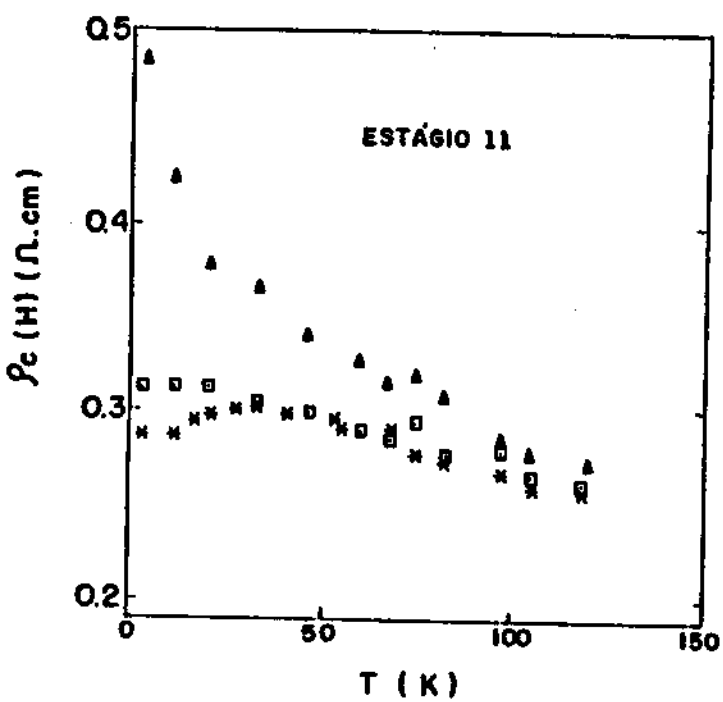
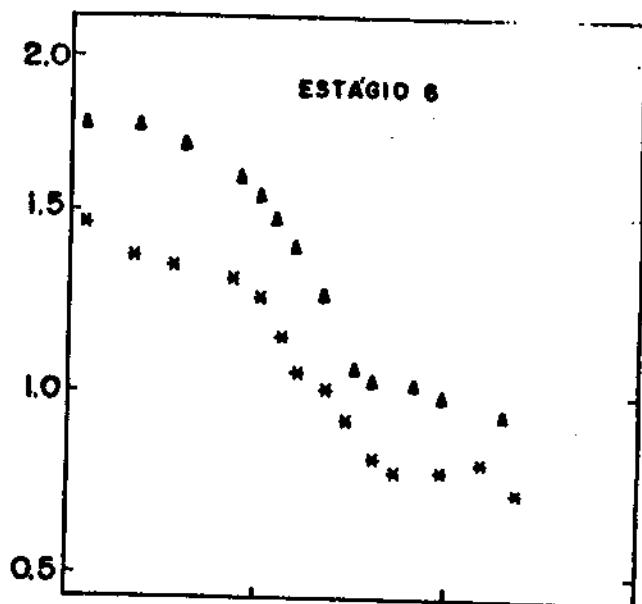
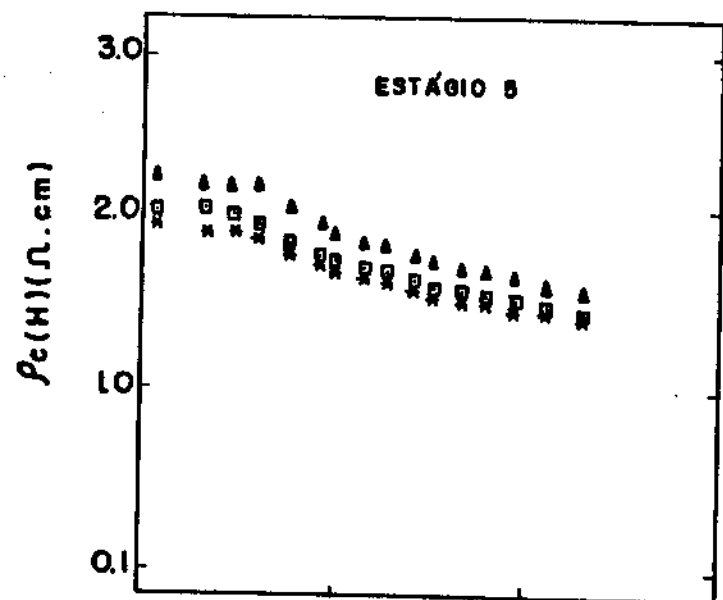


Figura 4.22 - Variação da resistividade $\rho_C(H)$ em função da temperatura, para $H = 0, 10$ e 40 KGauss, em amostras de CGI-FeCl₃, $n=5,6$ e 11 e, no CGI-ZnCl₂, $n=4$.



Contudo, o fato mais surpreendente, apresentado nos nossos resultados, é o aparecimento de oscilações na magnetoresistência, quando calculada através da relação $\Delta\rho/\rho_0$ - chegando, para alguns valores de H e T, a assumir valores negativos - representada na figura 4.23, para o HOPG e grafite-FeCl₃, com temperaturas variando entre 4.2 e 210K. Especificamente para o caso do HOPG usamos uma curva tracejada, apenas como um auxílio para uma melhor visualização das oscilações dos intercalados.

A primeira vista poderíamos afirmar que estas oscilações seriam provenientes de efeitos de inhomogeneidades das nossas medidas. Essa hipótese entretanto deve ser descartada diante da análise sobre este problema, feita no parágrafo 3.4.

A seguir faremos uma rápida discussão sobre efeitos que implicam no comportamento oscilatório na magnetoresistência de determinados materiais.

O comportamento oscilatório da magnetoresistência é característico de efeitos quânticos quando a temperatura e o campo magnético são tais que a separação entre os níveis de Landau é maior que a energia térmica dos portadores (efeito De Haas-Shubnikov), ou quando seus livres caminhos médios ou o comprimento de onda de De Broglie torna-se comparável com as dimensões físicas dos centros de espalhamento[44].

Observações recentes de outros tipos de oscilações foram reportadas em campos fracos ($H \approx 10^2$ Gauss) e em baixas temperaturas ($T < 3K$). Estas foram atribuídas à quantização do espectro de energia de estados de superfícies[45,46].

Além do mais, efeitos de quantização de Landau possuem máximos com periodicidade em $1/H$. Periodicidade em $H^{1/2}$ caracteriza espalhamento de estados de superfícies e em H^2 , quantização de estados de superfície[47].

No nosso caso, as oscilações encontradas para a magnetoresistência nas amostras intercaladas não podem ser explicadas por transporte quântico, por algumas razões:

i) as oscilações também ocorrem em temperaturas muito altas para que existam níveis discretos de Landau, especialmente quando, se trata de amostras que contem grande quantidade de impurezas e deslocamentos, como é o caso dos intercalados;

ii) as oscilações não exibem quaisquer das periodicidades mencionadas acima.

Por outro lado, valores negativos de $\Delta\rho/\rho_0$ tem sido observados para alguns semicondutores que exibem condução via banda de impurezas (o que não é o caso em questão) ou em semicondutores magnéticos.

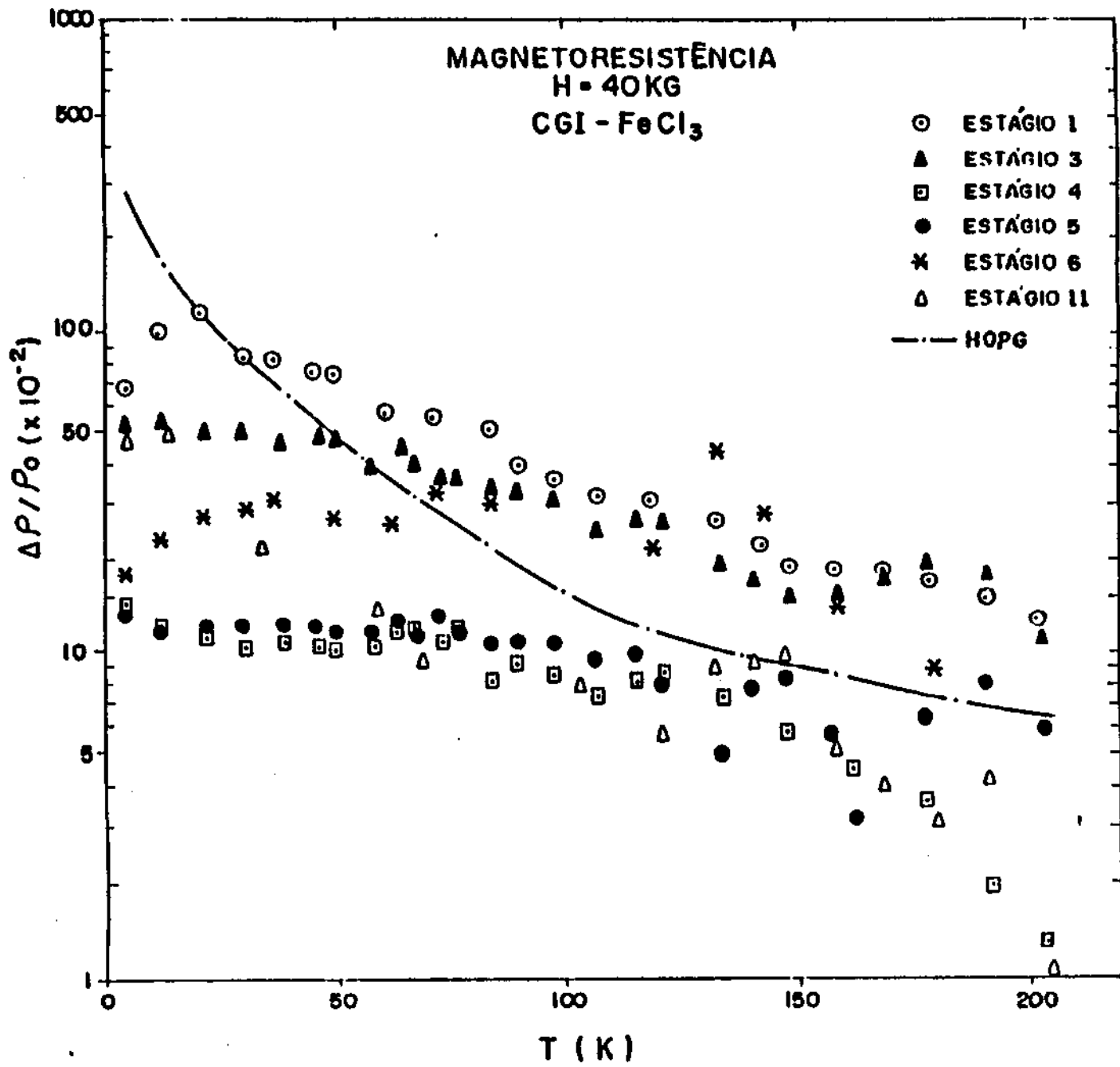
Este último fato nos parece bastante interessante, se considerarmos que o CGI-FeCl₃ exibe propriedades magnéticas bastantes peculiares.

Medidas de suscetibilidade magnética e efeito Mössbauer [48,49] atestam que o composto de grafite-FeCl₃ possui transições ferro-antiferromagnética em $T \approx 3.6K$ e $T \approx 7.0K$, para os estágios 1 e 2, respectivamente. Segundo os mesmos autores, estes compostos comportam-se, em 1ª aproximação, como ferromagnetos bi-dimensionais de Ising.

Ora, se por exemplo, temos um material magnético cristalino perfeito, um campo H externo diminui ou suprime flutuações de magnetização e, portanto, diminui o espalhamento dos portadores pelos seus momentos magnéticos associados. Isto pode dar origem a uma componente negativa na magnetoresistência.

Num composto como o CGI-FeCl₃, que se constitui num material altamente dopado, um campo magnético externo pode diminuir ou aumentar as flutuações espaciais da magnetização que deve acompanhar as impurezas, dependendo da concentração eletrônica local. Além do mais, este mesmo campo aumenta a polarização dos spins dos portadores, quando esta não tem atingido o máximo em H=0 (alinhamento induzido). Como resultado, diminui o espalhamento por imperfeições do meio e aumenta a energia cinética dos portadores, de forma a contribuir também para a diminuição da resistividade.

Figura 4.23 - Magnetoresistência $\Delta\rho/\rho_0$ em função temperatura ($4.2 \leq T \leq 200K$), para o HOPG e o CGI- $FeCl_3$, $n=1,3,4,5,6$ e 11
 $H = 40$ KGauss.



Portanto a redução das flutuações espaciais de magnetização e o aumento da polarização do spin eletrônico cooperam e produzem uma magnetoresistência negativa. Porém, se o campo externo aumentar as flutuações, a competição entre os dois fatores pode produzir tanto valores positivos como negativos para $\Delta\rho/\rho_0$, dependendo da concentração, do campo magnético e da temperatura.

Este fato foi mostrado teoricamente para semicondutores magnéticos(50), onde para determinados valores de concentrações e temperaturas, pode-se obter valores positivos ou negativos para $\Delta\rho/\rho_0$, tanto para baixos ou altos campos.

Em resumo, acreditamos que as oscilações encontradas na magnetoresistência, apresentadas na figura 4.29, estão baseadas na influência do campo magnético e da temperatura sobre (a) flutuações espaciais de magnetização produzidas por impurezas e deslocamentos, (b) polarização dos spins dos portadores e (c) concentração de portadores no composto.

REFERÊNCIAS DO CAPITULO IV

- 1 - W Metz e D. Hohlwein - Carbon 13, 87 (1975)
- 2 - S.Y. Leung, C. Underhill, G. Dresselhaus, T. Krapchev, R. Olgilvie, M.S. Dresselhaus - Phys. Rev. 76A, 1, 89 (1980)
- 3 - J.A. Ibers e J.C. Hamilton - International Tables for X-Ray Crystallography, vol. 4, (Kynock Press, Birmingham, England, 1974)
- 4 - M.P. da Silva, A.A. Bernussi e G.M.Gualberto - (aceito para publicação em Synthetic Metals) (1989)
- 5 - E. Stump e F. Werner - Carbon 4, 538 (1966)
- 6 - M.P. da Silva, A.A. Bernussi e G.M. Gualberto - (aceito para publicação na Revista Brasileira de Física) (1989)
- 7 - M.S. Dresselhaus e G. Dresselhaus - Advances in Physics vol 30, 2, 139 (1981)
- 8 - I.L. Spain, A.R. Ubbelohde, F.R.S. Young e D.A. Young - Phil. Trans. Roy. Soc. A, 262, 345 (1967)
- 9 - I.L. Spain - The Physics of Semimetals and Narrow-gap Semiconductors (Pergamon Press, Oxford, 1976) pg.177
- 10 - S. Ono - J. Phys. Soc. of Japan 40, 2, 498 (1976)
- 11 - D.Z. Tsang e M.S. Dresselhaus - Carbon 14, 43 (1976)

- 12 - T. Tsuzuku - Carbon 17, 293 (1979)
- 13 - G.J. Morgan e C. Uher - Phil. Mag. B, 44, 3, 427 (1981)
- 14 - C. Uher e M.L. Sander - Phys. Rev. B, 27, 2, 1326 (1983)
- 15 - D.E. Soule - Phys. Rev. 112, 698 (1958)
- 16 - K. Phan, G.D. Fuerst e J.E. Fischer - Sol. St. Comm. 44, 9, 1351 (1982)
- 17 - D.T. Morelli e C. Uher - Phys. Rev. B, 27, 4, 2477 (1983)
- 18 - L.C.F. Blackman, G.A. Saunders e R.A. Ubbelohde - Proc. Roy. Soc. A 262, 345 (1961)
- 19 - G.A. Klein - J. Appl. Phys. 33, 3338 (1962)
- 20 - A. Tachagumpuch - Tese de Doutorado (Ref. 11)
- 21 - F.L. Vogel - Molecular Metals (ed. por W.E. Hattfield, N.Y. Plenum Press, 1979) pg. 261
- 22 - J.E. Fischer - Physica 99B, 383 (1980)
- 23 - J-P Issi, J. Heremans e M.S. Dresselhaus - Phys. Rev. B27, 2, 1333 (1983)
- 24 - K. Sugihara - Phys. Rev. B29, 10, 5872 (1984)
- 25 - N.F. Mott - Phil. Mag. 26, 1015 (1972)
- 26 - I.L. Spain - Chemistry and Physics of Carbon, vol. 8 (N.Y. Marcel Dekker, 1973) pg. 1

- 27 - K. Kawamura, Y. Ouchi, H. Oshima e T. Tazuzuku - J. Phys. Soc. Japan, 46, 587 (1979)
- 28 - N. Daumas e A. Herold - C.R. Acad. Sci. 268, 373 (1969)
- 29 - S. Ono e K. Sugihara - J. Phys. Soc. Japan 21, 861 (1966)
- 30 - P.C. Eklund e J. Gjergiel - Physics of Intercalated Compounds ed. L. Pietronero e E. Tosatti (Springer Verlag, 1981) pg 168
- 31 - J-P. Issi, B. Poulart, J. Heremans e M.S. Dresselhaus - Sol. St. Comm. 44, 4, 449 (1982)
- 32 - M.P. da Silva, A.A. Bernussi, C. Santos e G.M. Gualberto - (enviado para Solid State Communications) (1989)
- 33 - N.B. Brandt, S.M. Chudinov e Ya.G. Ponomarev - Semimetals and its Compuonds (Modern Problems in Condensed Matter Sciences vol. 20.1, North-Holland, Amsterdam, 1988) pg. 216
- 34 - D.E. Nixon, G.S. Parry e A.R. Ubellohde - Proc. R. Soc. A291, 324 (1966)
- 35 - D.D.L. Chung e M.S. Dresselhaus - Physica B89, 131 (1977)
- 36 - R.M. Stein, L. Walmsley, S. Rolla e C. Rettori - Phys. Rev. B 33, 6521 (1986)
- 37 - S. Rolla, L. Walmsley, H. Suematsu, C. Rettori e Y. Yosida - Phys. Rev. B36, 5, 2893 (1987)
- 38 - S. Rolla, L. Walmsley e C. Rettori - Synthetic Metals 23, 43, (1988)

- 39 - N. Relescu e E. Cuciureanu - Conduction in Low-Mobility Materials "Proc. of 2nd Int. Conf." (ed. Taylor and Francis, London, 1971) pg. 71
- 40 - G.K. Wertheim, P.M.Th.M. van Attekum, H. J. Guggenheim e K. E Clements - Sol. St. Comm. 33, 809 (1980)
- 41 - F.L. Vogel, R. Wachnik e L.A. Pendry - Physics of Intercalation Compounds (Ed. L. Pietronero e E. Torsatti, Berlin: Springer-Verlag, 1981) pg. 288
- 42 - J.J. Ritsko e E.J. Mele - Physica 99B, 425 (1980)
- 43 - R.O. Dillon, I.L. Spain, J.A. Woolam e W.H. Lowrey - J. Phys. Chem. Solids, 39, 907 (1978)
- 44 - R.O. Dillon e I.L. Spain - J. Phys. Chem. Solids, 39, 923, (1978)
- 45 - E.M. Skok, S.A. Studenikin, H. Hefel e H. Pascher - Sov. Phys. JETP Lett. 37, 554 (1983)
- 46 - D.A. Romanov e L.D. Shvartsman - Sol. St. Comm. 53, 677 (1985)
- 47 - E. Vitoratos e S. Sakkopoulos - J. Appl. Phys. 61(5), 1928 (1987)
- 48 - Yu.S. Karimov, A.V. Zvarykina e Yu.N. Novikov - Sov. Phys. Sol. State 13, 10, 2388 (1972)
- 49 - D. Hohlwein, P.W. Readman, A. Chamberod e J.M.D. Coey - Phys. Stat. Sol. B64, 305 (1974)

50 - E.L. Nagaev - Physics of Magnetic Semiconductor (Ed. Mir, Moscow, 1983)

CONCLUSÕES

Aproximadamente há duas décadas atrás ressurgiram as pesquisas sobre a preparação e o estudo das propriedades físicas dos compostos de intercalação, e substancialmente, isto vem contribuindo para o aumento dos conhecimentos fundamentais na física dos materiais. O presente trabalho apresenta-se como mais uma fonte de atividade e interesse da pesquisa neste campo.

O enfoque principal dado neste trabalho foi o de estudar os métodos de preparação e as propriedades estruturais e de transporte dos compostos de grafite- FeCl_3 , ZnCl_2 .

Neste sentido, foram desenvolvidos estudos fundamentais a nível experimental e teórico, no intuito de se entender os comportamentos, até certo ponto surpreendentes, de algumas das propriedades físicas exibidas por estes materiais.

Para comentar as conclusões obtidas dos nossos estudos, vamos dividi-las em 5 (cinco) tópicos:

(a) Preparação das amostras e arranjo experimental

i) Preparação das amostras

Nesta atividade desenvolvemos estudos de preparação das amostras dos CGI- FeCl_3 , ZnCl_2 [1], pelo método de fase de vapor a duas temperaturas. O pioneirismo nesta parte do trabalho está no fato de termos conseguido crescer amostras de CGI- ZnCl_2 por este método, identificadas posteriormente como sendo de compostos de estágios 4 e 5[2].

ii) Instrumentação para medidas de resistividade

Pode-se concluir, de acordo com a tabela 4.1 e as figuras 4.11 a 4.13, que os resultados obtidos da resistividade do HOPG aprovam o uso do tipo de suporte de amostras, que mede 4 amostras ao mesmo tempo e dos contatos de grande área (na forma de circuito impresso) usados nas experiências. Estes dispositivos, acima de tudo, serviram para aumentar a confiabilidade das medidas dos intercalados, que passaram a ser feitas usando-se sempre uma amostra de grafite pirolítico como referência.

(b) Propriedades estruturais

O interesse principal em relação às propriedades estruturais dos compostos estudados está na determinação do estágio e da homogeneidade dos mesmos. Contudo, fazia-se necessário um suporte teórico que nos oferecesse os meios necessários de análise para a determinação do estágio.

No capítulo 2 desenvolvemos um cálculo para o fator de estrutura de um CGI, e como extensão dos resultados, para as intensidades integradas das reflexões provenientes do espalhamento de Bragg pelo material. Com algumas aproximações, este cálculo se adaptou muito bem aos nossos resultados experimentais, fornecendo um meio simples para a identificação dos estágios das amostras a partir da observação direta do difratograma.

Por outro lado, os resultados calculados para o fator de estrutura concordam qualitativamente com aqueles de Leung e col[4].

Foram identificadas amostras de CGI-FeCl₃, estágios 1,2,3,4, 5,6 e 11 e de CGI-ZnCl₂, estágio 4 e 5.

Em relação ao composto de ZnCl₂, concluímos ainda a validade de assumirmos $N_1 \ll N_c$ na equação 2.13, a partir de argumentos de estequiometria. Além do mais, foi esta a primeira análise estrutural reportada na literatura para este composto.

(c) Medidas de resistividade elétrica ρ_c na direção \underline{c}

Os valores das medidas de resistividade elétrica aqui apresentados fornecem vários resultados que podemos considerar de grande importância:

1) Resistividade ρ_C à temperatura ambiente

As medidas de resistividade no CGI-FeCl₃ foram as primeiras medidas reportadas onde se tem uma vasta gama de estágios, o que permitiu análises mais detalhadas sobre a variação de ρ_C à temperatura ambiente. Em termos dos mecanismos de espalhamento, a discussão feita no parágrafo 4.2.1 nos leva a concluir o seguinte:

A resistividade na direção g , para baixos estágios, aumenta com n e é dominada exclusivamente pelas unidades isolante B-I-B. Porém, na medida em que n aumenta, o valor de ρ_C vai sendo contrabalançado pelo da resistividade das camadas internas do grafite, até que em estágios diluídos, a contribuição das camadas internas de carbono passa a ser mais efetiva e ρ_C volta a diminuir. Das nossas medidas concluímos que para o CGI-FeCl₃, o valor máximo de ρ_C com n é atingido para $n=5$ [5]. O modelo fenomenológico da condução no eixo-c sugerido por Dresselhaus e col[6], não se aplica a este caso, pois o mesmo não prevê um máximo da resistividade para estágios intermediários.

As conclusões dos resultados de ρ_C em função da temperatura são as seguintes:

1) Os mecanismos de condução não atuam via banda de condução, pois os cálculos do livre caminho médio, $\bar{l}_C \approx 10^{-8}$ cm, para os portadores, é da ordem do parâmetro de rede, onde a equação de Boltzman, na aproximação do tempo de relaxação não mais se aplica. Além do mais, a partir da condição de condutividade mínima de Mott[7], nossos cálculos sugerem que os portadores estão localizados na direção g .

Concluimos, portanto, que o modelo teórico sugerido por

Sugihara[8], considerando que a condução se dá através de mecanismos de "hopping" ativado por fonons e impurezas, explica qualitativamente as curvas das figuras 4.11, 4.12 e 4.13.

Surpreendentemente, algumas das amostras (HOPG e CGI-FeCl₃, n ≤ 4) exibiram um caráter metálico à baixas temperaturas, aparentemente incompatível com tão baixas condutividades. Acreditamos que este comportamento se deve aos chamados "canais" de alta condutividade, os quais possuem origens diferentes para o HOPG e CGI's.

Para o HOPG, seriam provocados por pequenos desalinhamentos das camadas de carbono[9] e para os CGI's, eles seriam causados por defeitos originários do processo de intercalação.

Por último, neste item, concluímos que quanto mais baixo o estágio do composto mais forte é o seu caráter metálico, exibido em baixas temperaturas (Tabela 4.3). Observou-se também uma mudança do caráter metálico para ativado, fortemente dependente do estágio nas amostras de FeCl₃, estágios 5 e 6 (T ≈ 130 e 160K, respect.) e no ZnCl₂ (T ≈ 97K). Interpretamos essa mudança como uma transição do tipo metal-isolante[10,11].

ii) transições de fase

Neste trabalho foi feita a primeira observação de possíveis transições de fase do tipo ordem-desordem, no CGI-FeCl₃, em T ≈ 147K, acompanhada de uma histerese característica de um processo irreversível em 120 ≤ T ≤ 160K. Transição análoga foi observada para o composto com ZnCl₂, em T ≈ 187K, porém não foi verificada nenhuma histerese em ρ_C para este composto.

Para o CGI-FeCl₃, há uma forte indicação que a histerese é provocada pela troca eletrônica dos cátions de Fe (Fe³⁺ e Fe²⁺) [12,13,14], responsável pela variação, no tempo, da mobilidade μ_C dos portadores. A possível transição de fase ordem-desordem tem sua origem no ordenamento dos defeitos produzidos por vacâncias na sub-rede intercalada do FeCl₃.

(d) Medidas de magnetoresistência na direção c

As conclusões mais importantes que podemos tirar das medidas de magnetoresistência como função do campo magnético e da temperatura, são as seguintes:

A magnetoresistência, a campo fixo, varia para, os CGI's não apenas com a temperatura, mas também com a concentração do composto. $\Delta\rho/\rho_0$ diminui para valores crescentes de n , atinge um mínimo em $n=5$ e volta a crescer na direção de estágios mais diluídos.

Ajustes às curvas de $\Delta\rho/\rho_0 \times H$ forneceram os limites inferiores da região de altos campos. Estes limites variam de 19.0 a 25.0 KGauss, dependendo do estágio. Na região de baixos campos, a dependência é bastante diferente daquela prevista pelo modelo de bandas. Isto se constitui num argumento fortíssimo de que a condução no eixo- c , para o HOPG e para os CGI's usados neste trabalho, não se faz por mecanismos de bandas.

Possivelmente, as oscilações encontradas na magnetoresistência do CGI- FeCl_3 , apresentadas na figura 4.23, são consequências das influências do campo magnético e da temperatura sobre flutuações espaciais de magnetização, produzidas por impurezas e deslocamentos, por polarização dos spins dos portadores e pela concentração de portadores no composto.

(e) Outras considerações

1) Alguns fatores, tanto de caráter teórico como experimental foram, de certa forma, limitantes deste trabalho.

Limitações teóricas - Um dos problemas menos estudados nos CGI's é o das transições ordem-desordem na camada, quando variam as condições externas (temperatura, pressão e, para CGI's magnéticos, o campo magnético). Na maioria dos CGI's aceitadores esta questão permanece obscura. Por outro lado, estes problemas estão intimamente relacionados à elucidação do mecanismo de formação do

espectro elétron-buraco do CGI, na base dos sistemas eletrônicos do intercalante e do grafite. Cálculos de primeiros princípios da estrutura eletrônica tem mostrado que este problema fundamental está distante de ser resolvido.

De fato, faltam para estes sistemas não apenas uma teoria quantitativa das propriedades eletrônicas, mas diríamos até, uma teoria qualitativa adequada.

Em particular, gostaríamos de enfatizar a importância científica da investigação nas propriedades de transporte na direção perpendicular às camadas. A natureza da condutividade ao longo do eixo-c, especialmente em cristais aceitadores perfeitos, ainda não está bem entendida, nem ao menos é claro se σ_c pode ser descrita em termos da equação cinética.

Limitações experimentais - a impossibilidade de realizar medidas de raio-X a baixas temperaturas, não nos permitiu um estudo mais aprofundado sobre a estrutura (comensurabilidade, tamanho de domínios, etc) das fases envolvidas na região de transição.

Devido à inércia térmica do criostato usado, não foi possível taxas de variação de temperatura muito rápidas, que nos permitissem melhor caracterizar a cinética das transições de fase através de medidas de ρ_c .

O nosso equipamento de medidas de magnetoresistência, que podia gerar campos magnéticos de no máximo 40 KGauss, nos limitou a medidas em regiões de baixos campos ou regiões onde não há uma separação nítida do que seriam efeitos de baixos campos ou efeitos quânticos provenientes da aplicação de altos campos.

ii) Como as transições de fase afetam os mecanismos de espalhamento dos portadores, medidas de resistividade dependentes da temperatura possuem a vantagem da simplicidade mas, por outro lado, devem estar sempre aliadas a outras técnicas de medidas. Deste modo, o presente trabalho abre um leque de alternativas para outros trabalhos nos CGI- FeCl_3 , ZnCl_2 , onde destacamos:

- Raio-X em baixas temperaturas - proporciona o exame das fases envolvidas nas transições;

- Efeito Hall - aliado à magnetoresistência em altos e baixos campos, na direção c , permite a determinação de massas efetivas, mobilidades, concentração de portadores, superfícies de Fermi etc., dos CGI's.

Em relação à preparação das amostras, sugerimos estudos mais detalhados da cinética de intercalação, mais especificamente, para o composto de grafite- $ZnCl_2$, a fim de que se possa atingir um nível técnico de produção de amostras de alta qualidade para futuras aplicações.

Como extensão deste trabalho, abre-se a possibilidade da realização de um programa interdisciplinar de pesquisa em outros compostos de intercalação, caso do hospedeiro MoS_2 (Molibdenita natural), material que ocorre em abundância no país.

Finalmente, em relação ao futuro dos compostos de intercalação, temos a dizer que o desafio intelectual é grande e a promessa de aplicações práticas se constitui num grande fator de motivação. A adição de novas informações químicas e estruturais (espalhamento Raman, raio-X, etc.) assim como o uso das mais variadas técnicas de estrutura eletrônica (teoria de bandas, fenômenos quânticos de ressonância, etc.), sem sombra de dúvida, tornarão mais rápido o progresso na direção do uso tecnológico desses materiais.

REFERENCIAS DAS CONCLUSÕES

- 1- A.A. Bernussi, M.P. da Silva e G.M. Gualberto - Rev. Bras. de Vácuo e Apl. vol.1 e 2, 89 (1984)
- 2 - M.P. da Silva, A.A. Bernussi e G.M. Gualberto - (aceito para publicação em Synthetic Metals) (1989)
- 3 - M.P. da Silva, A.A. Bernussi e G.M. Gualberto - (aceito para publicação na Revista Brasileira de Física) (1989)
- 4 - S.Y. Leung, C. Underhill, G. Dresselhaus, T. Krapchev, R. Olgilvie e M.S. Dresselhaus - Phys. Rev. 76A, 1, 89, (1980)
- 5 - M.P. da Silva, C. Santos e G.M. Gualberto - (submetido a Synthetic Metals) (1989)
- 6 - M.S. Dresselhaus e G. Dresselhaus - Advances in Physics, vol. 30, 2, 229 (1981)
- 7 - N.F. Mott - Phil. Mag. 26, 1015 (1972)
- 8 - K. Sugihara - Phys. Rev. B29, 10, 5872 (1984)
- 9 - I.L. Spain - Chemistry and Physics of Carbon (New York; Marcel Dekker, vol.8, 1973) pg. 1
- 10 - D.T. Morelli e C. Uher - Phys. Rev. B27, 4, 2477 (1983)
- 11 - C. Uher e M.L. Sander - Phys. Rev. B27, 2, 1326 (1983)