

"Estudo da Forma de Linha de RPE dos Portadores de Carga em Intercalados de Grafite".

Orientador: Dr. Carlos Rettori

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

Campinas, Dezembro de 1987

Candidata: Lygia Christina de Moura Waiamsley

*Debo confirmar a data para a entrega
final do texto definitivo para a banca
Lygia Christina de Moura Waiamsley
- aprovada pela comissão julgadora*

*Prof. Carlos Rettori
23/12/87*

AGRADECIMENTOS

Ao professor Carlos Rettori pela orientação e pelo incentivo.

Aos professores Gaston Eduardo Barberis e Luiz Nunes de Oliveira pelo muito que contribuíram para melhorar a minha compreensão sobre o tema deste trabalho.

A todos aqueles que direta ou indiretamente contribuíram para que este trabalho chegasse a bom termo.

Esta pesquisa foi financiada pela FAPESP e pela UNICAMP através de seu programa de Incentivo Acadêmico.

Abstract

Resumo

- 1- Introdução
- 2- Introdução teórica
 - Estrutura de Banda
 - Efeito spin-órbita
 - Forma de Linha
 - Campos eletromagnéticos na presença de materiais metálicos
- 3- Parte experimental
 - Preparação das amostras
 - Caracterização das amostras
 - Medidas de RPE
- 4- Resultados
- 5- Discussão
 - Linha de RPE observada
 - Valor de g
 - Largura de linha
 - Condições de penetração da microonda em diferentes geometrias
 - Aplicação da teoria de Dyson
 - Efeito da frequência de modulação do campo magnético externo na intensidade e forma da linha de CCSR
- 6- Conclusão e Perspectivas
- 7- Referencias

ABSTRACT

We show that Dyson's theory can be used to explain the CCSR lineshapes in graphite intercalation compounds (GICs). We show that depending on the sample size and conductivity anisotropy we can obtain, using Dyson's theory, the absolute value of c-axis resistivity in GICs. We could also explain the lineshape and intensity anisotropy observed in high magnetic field modulation frequencies.

ABSTRACT

We show that Dyson's theory can be used to explain the CCSR lineshapes in graphite intercalation compounds (GICs). We show that depending on the sample size and conductivity anisotropy we can obtain, using Dyson's theory, the absolute value of c-axis resistivity in GICs. We could also explain the lineshape and intensity anisotropy observed in high magnetic field modulation frequencies.

RESUMO

Nós mostramos que a teoria de Dyson pode ser usada para explicar a forma de linha de CCSR (ressonância de spin dos portadores de carga) em intercalados de grafite (GICs). Mostramos que, dependendo do tamanho da amostra e da anisotropia da condutividade, nós podemos obter o valor absoluto da resistividade no eixo \hat{C} dos GICs. Nós pudemos também explicar a anisotropia na forma e na intensidade da linha de CCSR observada a altas frequências de modulação do campo magnético externo.

1.INTRODUÇÃO

A síntese dos intercalados de grafite já é conhecida desde o início do século mas foi a partir dos anos 70 que o estudo desses materiais ganhou grande interesse em face às suas potenciais aplicações tecnológicas em baterias, catalizadores, condutores etc..

Devido à sua anisotropia, em que as forças das ligações intraplanares são muito maiores que as ligações interplanares, é possível a inserção de camadas atômicas ou moleculares de diferentes espécies químicas chamadas intercalantes entre as camadas do grafite. Esses intercalantes são em geral classificados como doadores se a camada intercalante doa elétrons para o grafite ou aceitadores se a camada intercalante recebe elétrons do grafite. Os doadores mais estudados são os compostos de metais alcalinos como Li, K, Rb e Cs. Os aceitadores são em geral moleculares e entre outros podemos citar cloretos, brometos, e fluoretos metálicos. Muitos destes compostos, são instáveis com exposição ao ar, com os doadores sendo facilmente oxidados e os aceitadores facilmente desabsorvidos, exigindo permanente encapsulamento.

Por outro lado, vários tipos de grafite podem ser utilizados como material base para a intercalação. Os grafites naturais, extraídos de minas, as fibras de carbono importantes por sua resistência mecânica, os

grafite Kish, obtidos da cristalização do carbono durante o processo de fabricação do aço e o HOPG (high oriented pyrolytic graphite) um grafite sintético obtido por um processo de carbonização a altas temperaturas e pressões. Esse grafite é altamente orientado ao longo do eixo \hat{C} (desvio de orientação de 1°), porém as camadas planares são formadas por pequenos cristais com diâmetro médio de $1\mu\text{m}$ orientados aleatoriamente. Devido à facilidade de obtenção dos HOPG este tem sido o material mais utilizado nos intercalados.

Além da modificação em várias propriedades físicas, como por exemplo o aumento da anisotropia elétrica para os aceitadores e a diminuição para os doadores, os intercalados de grafite tem particular interesse físico pelo seu elevado grau de ordenamento estrutural, sendo o ordenamento em estágios o mais característico e importante. O fenômeno de estágio é caracterizado por camadas intercalantes que são periodicamente arranjadas numa matriz de camadas de grafite. Assim os compostos intercalados de grafite são classificados por um índice de estágio n , que denota o número de camadas de grafite entre duas camadas adjacentes de intercalante como pode ser visto na figura (1.1). Na figura (1.2) vemos exemplos de compostos de estágio 1.

Os estudos de CCSR (ressonância de spin dos portadores de carga) dos intercalados de grafite iniciaram-se com Müller e Kleiner (1962). De lá para cá, vários trabalhos de CCSR em doadores (Lauginie 1980, Murata 1982 e Pfluger 1983) e aceitadores (Khanna 1978, Lauginie 1980, Stein

1985, Palchan 1985, Rolla 1986, Saint Jean 1986 e Walmsley 1987) têm tratado da intercalação "in situ", largura de linha, valor de g ou forma de linha desses compostos, fazendo correlações com propriedades de transporte no eixo \hat{C} e no plano. No entanto, a ressonância de spins dos portadores de carga tem sido objeto de diferentes interpretações e vamos expor em forma resumida o tratamento dado à forma de linha de CCSR por alguns desses autores.

Para Khanna o A/B (razão que caracteriza a assimetria da linha) maior do que 1 observado nas suas linhas de intercalados aceitadores é característico de uma ressonância metálica onde o "skin-depth" δ é muito menor que a espessura da amostra. Não é discutida a origem desse "skin-depth". As amostras são feitas a partir de HOPG de espessura variando entre 0,1 e 0,3mm.

Para Lauginie devido ao campo magnético de microonda ser paralelo ao plano o "skin-depth" é governado por σ_a (condutividade planar) e a penetração da microonda é na direção do eixo \hat{C} . As dimensões das amostras não são mencionadas, considerando-se essa análise válida inclusive para amostras na forma de pó.

Stein também considera a penetração na direção do eixo \hat{C} e o "skin-depth" governado por σ_a para amostra de grafite aceitadores de espessura até 0,2mm.

Foi Palchan, no entanto, quem primeiro reconheceu que a contribuição da microonda que penetra com "skin-depth" governado por

σ_c (condutividade no eixo \hat{C}) deveria ser a mais significativa para suas amostras de grande largura e espessura, mas Palchan só analisa as formas de linha do processo de intercalação, baseado numa teoria para forma de linha de filmes finos em substratos (Zevin 1986).

Blinowski(1985) e Saint Jean(1986) consideram discutível a validade dos trabalhos que analisam o "skin-depth" como governado por σ_a e formulam uma teoria baseada no modelo fenomenológico de Kaplan(1959) incluindo anisotropia de difusão para interpretar a forma de linha de intercalados de grafite, obtendo, sob certas condições restritas, fórmulas fechadas para a potencia absorvida. Porém as formas de linha que eles observam em seus experimentos com grafite-AsF₅ não concordam em absoluto com as previstas pela sua teoria.

Um outro aspecto do problema de forma de linha é a anisotropia observada com altas frequencias de modulação do campo magnético externo. Formas de linha anisotrópicas também foram observadas por Müller(1985a), ressaltando este a necessidade de se entender melhor as implicações da anisotropia na forma de linha dos intercalados de grafite(1985b).

O objetivo deste trabalho é então, esclarecer as condições de penetração da microonda no grafite e intercalados e as condições de geometria e dimensões de amostras que vão determinar que "skin-depth" e que direção de difusão deve ser predominante na análise da linha de CCSR. Por outro lado mostraremos que se as dimensões das amostras são corretamente escolhidas a teoria unidimensional de Dyson(1955) pode ser

usada e dá resultados bastante satisfatórios para interpretar a linha de CCSR e para obter o valor absoluto da resistividade no eixo \hat{C} dos intercalados.

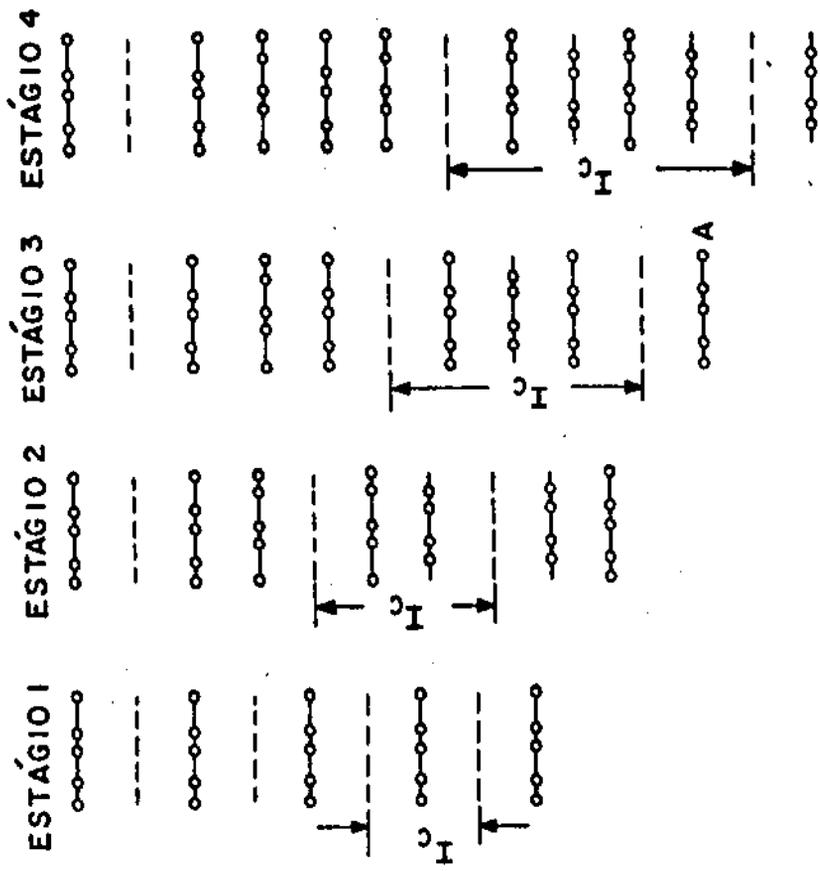


FIG 1.1 Diagrama esquemático ilustrando o fenomeno de estágio. A linha tracejada representa o intercalante.

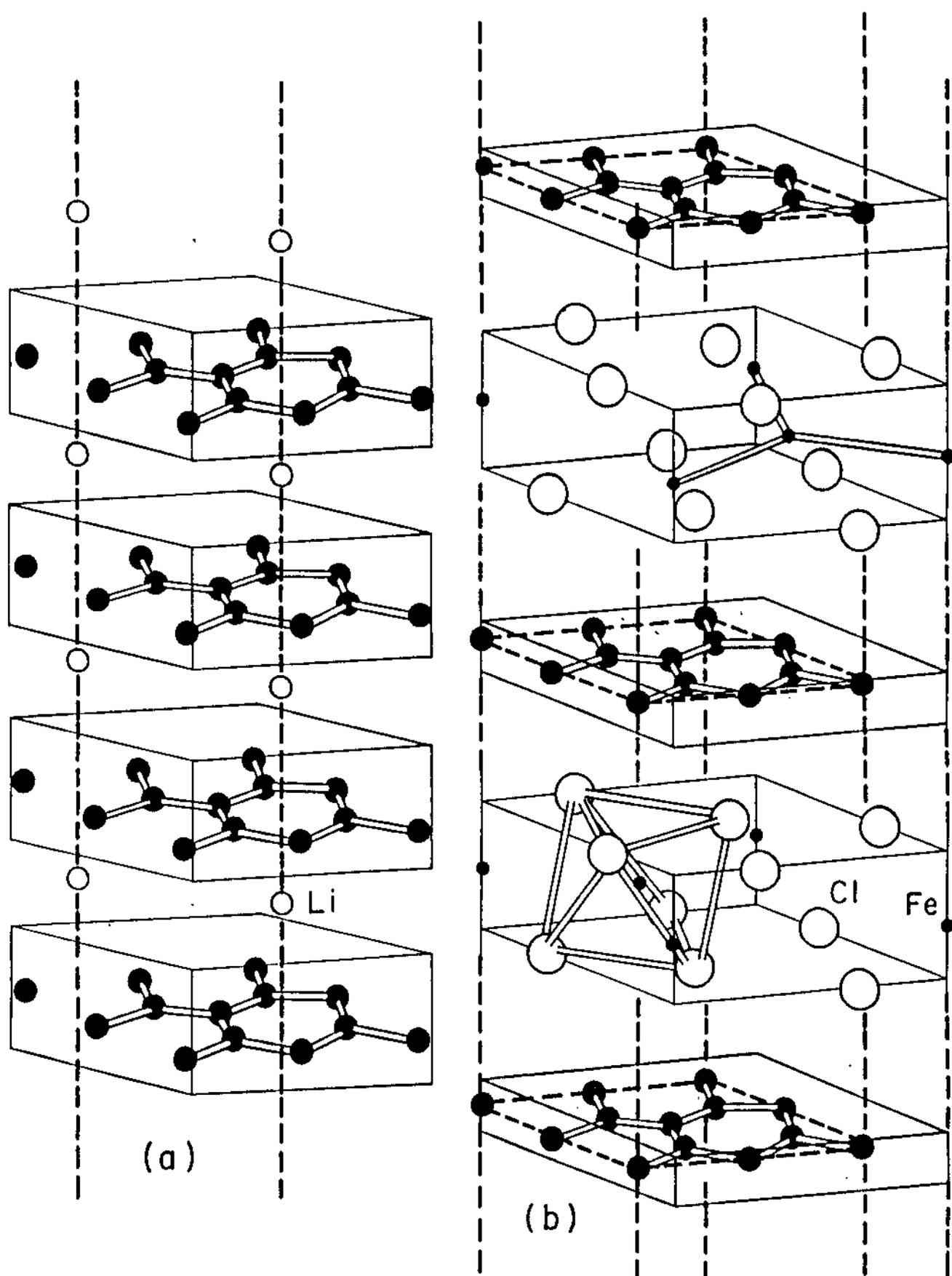


FIG 1.2 Modelo da estrutura dos intercalados de grafite de estágio 1 para os compostos a) C_6Li e b) $C_{6,6}FeCl_3$. A distância entre as camadas de grafite é de $3,71\text{\AA}$ para o C_6Li e $9,37\text{\AA}$ para o $C_{6,6}FeCl_3$.

2.INTRODUCAO TEORICA

Estrutura de Bandas do Grafite

A rede do grafite consiste de camadas de hexágonos dispostas na sequencia A B A B ...figura (2.1). O espaçamento entre camadas é de 3,35Å, grande se comparada à distancia entre vizinhos no plano que é de 1,42Å. Essa diferença sugere a forma de tratamento teórico da estrutura de bandas do grafite:

- Uma camada simples é tratada como um sólido bidimensional, Wallace (1947), Hove (1955) , McClure (1956).
- A interação entre camadas é incluída como uma perturbação, Slonczewski e Weiss (1958), McClure (1957 e 1960).

Modelo Bidimensional

O modelo bidimensional consta de 2 átomos por célula unitária . A interação intraplanar entre os orbitais $2s, 2p_x$ e $2p_y$ dão origem a 3 bandas σ -ligantes e 3 bandas σ -antiligantes. Os orbitais p_z dão origem a duas bandas π onde estão os portadores de carga que são degeneradas por simetria nas seis fronteiras da zona de Brillouin. Nesse modelo, pois, as bandas de valencia e condução estão em contato, dando origem a um semicondutor de "gap zero". Cálculos indicam que as bandas σ estão bastante separadas em energia das bandas π .

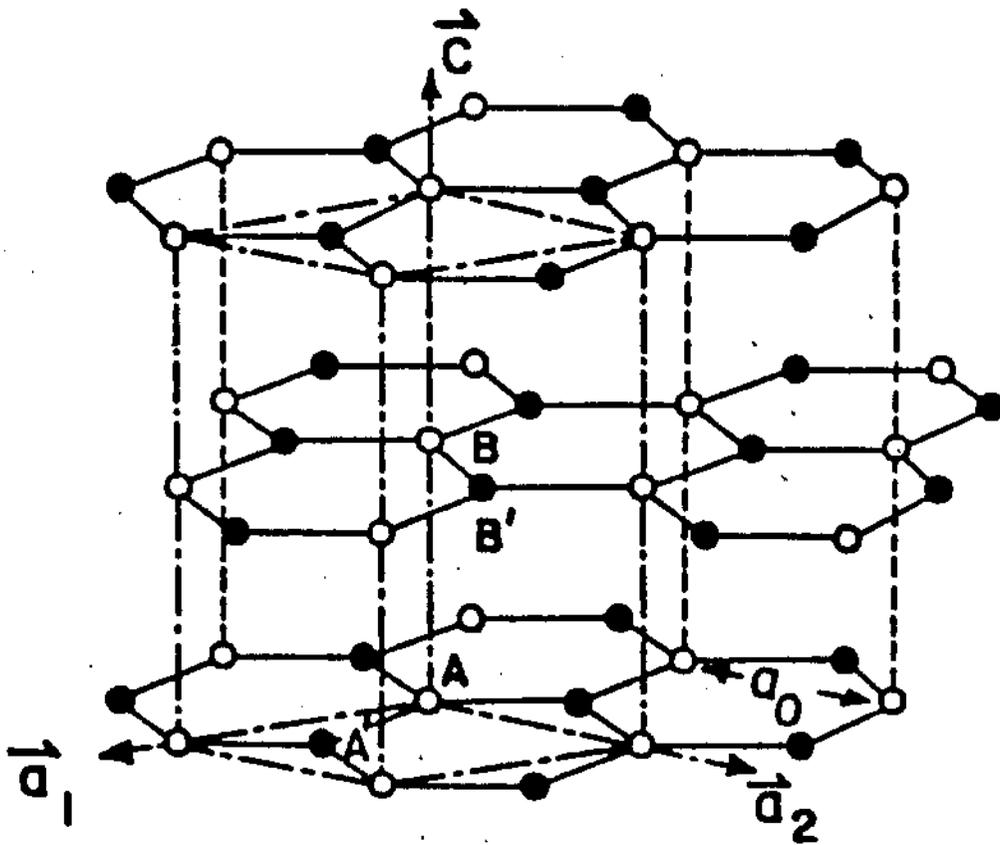


FIG 2.1 A estrutura cristalina do grafite mostrando o empilhamento das camadas na sequencia A B A B A célula unitária com quatro átomos A,B,A' e B' é mostrada. A altura da célula é $2c = 6,708\text{Å}$ e a dimensão basal é $a_0 = 2,46\text{Å}$.

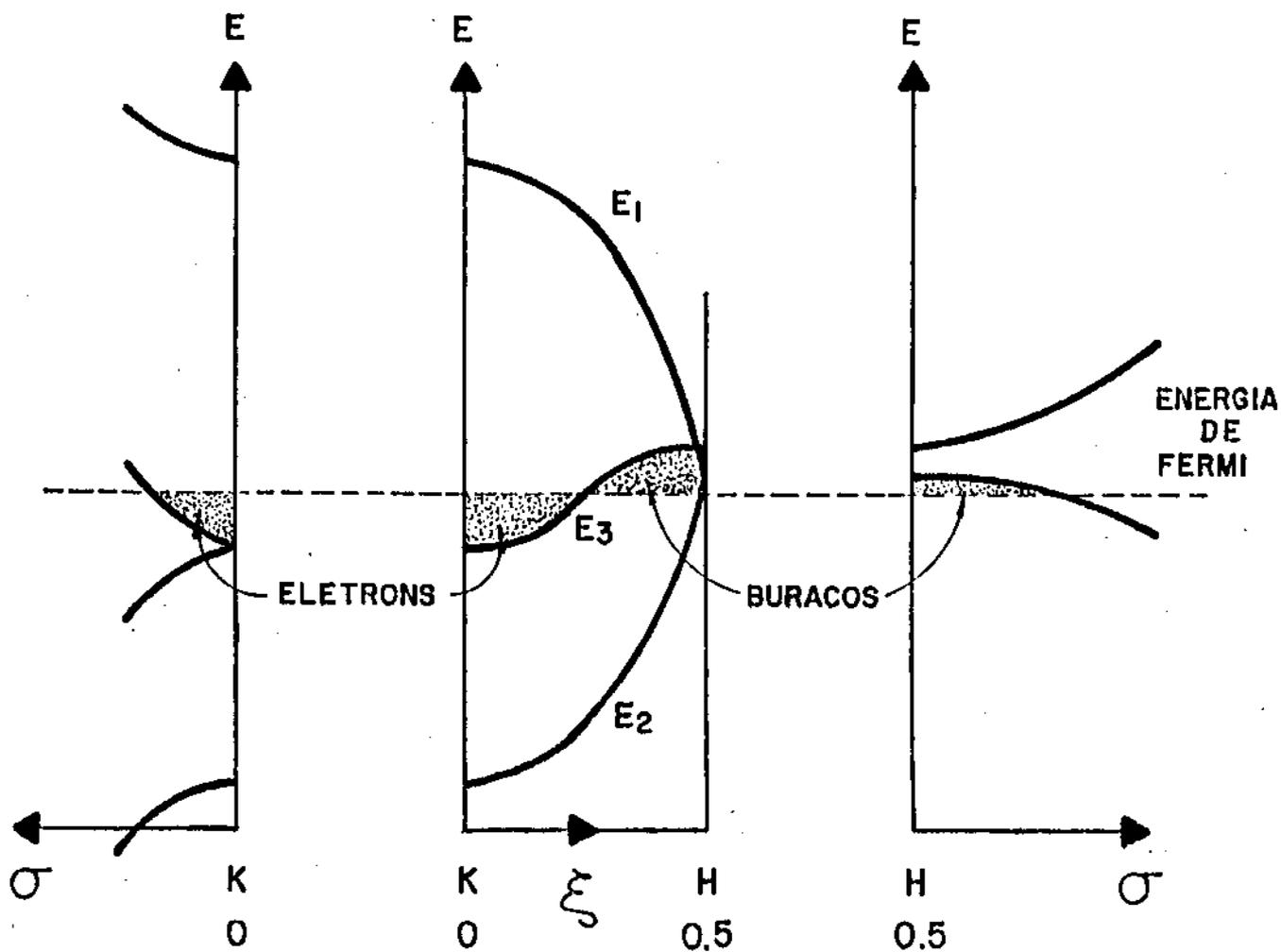
Modelo Tridimensional

Na estrutura tridimensional do grafite a célula unitária é composta por 4 átomos. A rede tem um eixo de parafuso de 180° em relação ao plano da base. Tem-se agora 4 bandas π sendo que duas estão degeneradas ao longo da fronteira vertical da zona (E_g) e duas separam simetricamente em torno de E_g com energias E_1 e E_2 . A energia adquire também uma dependencia em k_z , o vetor de onda paralelo ao eixo \hat{C} , e nesse modelo aparece o "overlap" das bandas responsável pelo caráter semimetálico do grafite.

Estrutura de Bandas dos Intercalados

Diversos cálculos de bandas a partir de primeiros princípios foram feitos para os intercalados de grafite mas todos se restringiram ao estágio 1, (Holzwarth 1977 e 1978, Inoshita 1977 e Ohno 1979). A restrição ao estágio 1 é devida à grande complexidade do problema para estágios mais altos, com células unitárias consistindo de um grande número de átomos dando origem a um número enorme de orbitais, o que torna o problema pouco tratável.

FIG 2.2 Energia das bandas eletrônicas perto do eixo HK no grafite tridimensional obtida usando-se o modelo SWMcG. Ao longo do eixo HK (centro da figura), a banda E_g é duplamente degenerada. Essa degenerescência é removida quando nos afastamos do eixo, como está mostrado no lado esquerdo da figura para $\vec{k} \perp \hat{C}$ mas $\xi=0$ ($\xi=k_z C_0/\pi$). Para $\vec{k} \perp \hat{C}$ e $\xi=1/2$ (na fronteira hexagonal da zona de Brillouin) as quatro bandas π se transformam em pares de bandas duplamente degeneradas, como mostra a lateral direita da figura. (Dresselhaus 1981).



Modelo Diluido

Devido à dificuldade de cálculos de primeiros princípios, muitas propriedades físicas dos intercalados de grafite tem sido estudadas com base no chamado modelo diluido. Esse modelo está baseado nas bandas do grafite do modelo de Slonczewski-Weiss e McClure (SWMcC) e foi inicialmente proposto por McClure para aplicação aos compostos de grafite- Br_2 . De acordo com o modelo, o nível de Fermi aumenta para acomodar os elétrons adicionais provenientes da intercalação com doadores ou o nível de Fermi abaixa para acomodar os buracos, na intercalação com aceitadores. A suposição básica do modelo é a observação de que a camada intercalante é efetivamente blindada por uma única camada de grafite adjacente, de modo que para as camadas interiores, em compostos com estágio ~ 3 , a estrutura é basicamente grafite com modificação em alguns parâmetros.

Efeito Spin-órbita

O efeito do acoplamento spin-órbita sobre os níveis de bandas dos eletrons numa rede é tratado por Elliot (1954). Os valores de g são calculados para vários casos possíveis de estados eletronicos e diferentes valores são obtidos para o caso de o nível de Fermi estar perto ou distante de uma banda degenerada. Elliot também obtem uma expressão para o tempo de relaxação spin-rede levando em conta o efeito do acoplamento spin-órbita sobre as funções de onda. Faremos a seguir um breve resumo dos seus resultados.

Cálculo dos Valores de g

A hamiltoniana de interação entre um campo magnético e um eletron é $\beta \vec{H}_0 \cdot \vec{s}$. Esta remove a dupla degenerescencia dos estados eletronicos e causa o "splitting" $g\beta H_0$, definindo dessa forma g como o elemento de matriz de $2\vec{s}$ na direção do campo. Em geral g deve depender da direção de \vec{H}_0 e de \vec{k} . No entanto num metal, as colisões com as ondas da rede e impurezas acontecem tão frequentemente que o experimento vê apenas um efeito médio.

A-Eletrons numa Banda Não Degenerada

Na ausencia do acoplamento spin-órbita as funções de onda para qualquer vetor \vec{k} são simples produtos das funções orbitais χ pelas

funções $|+ \rangle$ e $|- \rangle$. Em todos os estados singlete o momento magnético orbital está "quenched" e em tais estados se tem o g do elétron livre. O acoplamento spin-órbita vai misturar as funções de onda de todas as bandas. Como os elementos de matriz do acoplamento spin-órbita são pequenos comparados com a separação entre bandas, pode-se escrever usando teoria de perturbação em primeira ordem:

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

onde $\zeta = \zeta(r)$ é a parte radial da hamiltoniana spin-órbita.

O valor médio para as outras direções será da mesma ordem de grandeza de modo que podemos escrever:

$$\Delta g \sim \frac{\lambda}{\Delta E}$$

onde Δg é a diferença entre g e g_0 (fator g do elétron livre) e

onde λ é a constante de acoplamento spin-órbita e ΔE a separação em energia para a banda mais próxima.

Elétrons em Bandas Degeneradas

B- Se a energia cinética do sistema é grande em comparação com a energia do acoplamento spin-órbita, Elliot calcula o Δg_r para uma banda r degenerada como sendo:

$$\Delta \epsilon_r = \frac{2}{3} \sum_{s=r} \frac{\lambda}{E_r(\vec{k}) - E_s(\vec{k})}$$

É necessário então tomar a média para os estados eletrônicos nas bandas com energia igual à energia de Fermi.

$$\Delta g = \int_0^{4\pi} \sum_r \rho_r \Delta \epsilon_r d\Omega / \int_0^{4\pi} \sum_r \rho_r d\Omega$$

onde ρ_r é a densidade de estados de energia na superfície de Fermi e $d\Omega$ é o ângulo sólido entre \vec{k} e $\vec{k}+d\vec{k}$.

C-No caso de bandas degeneradas com energia comparável ao spin-órbita, Elliot ressalta que soluções numéricas se fazem necessárias. No entanto, o Δg deve ser da mesma ordem de grandeza que no caso B para qualquer degenerescência que é removida pelo acoplamento spin-órbita, e deve diferir bastante de 2. Se existe uma degenerescência que não é afetada pelo spin-órbita, o caso A deve ser aplicado.

Tempo de Relaxação Spin-Rede

Sendo o tempo de relaxação spin-rede uma medida da interação entre os spins e a rede e como a interação entre a rede e o momento orbital dos elétrons é grande, é esperada grande influência da interação spin-órbita no tempo de relaxação. O tempo de relaxação τ_s pode ser

definido em termos do número N_+ de elétrons com spins paralelos ao campo magnético aplicado e o número N_- de spins antiparalelos. Se a diferença de população $D = N_+ - N_-$ é no equilíbrio igual a D_0 temos que:

$$\frac{D_0 - D}{\tau_S} = \frac{dD}{dt} = W_{+-} - W_{-+}$$

onde W_{+-} é a taxa de transição dos elétrons de $|+\rangle$ para $|-\rangle$. $W_{+-} \propto |M_{\vec{k}+\vec{k}'}|^2$ onde $M_{\vec{k}+\vec{k}'} = \langle +\vec{k} | H_{int} | \vec{k}-\rangle$ é o elemento de matriz que dá o "spin-flip" devido ao espalhamento dos elétrons pelos fónons da rede (H_{int} é a hamiltoniana de interação elétron-fónon). Por outro lado $M_{\vec{k}\vec{k}'} = \langle \vec{k} | H_{int} | \vec{k}' \rangle$ é a matriz do espalhamento de um elétron de \vec{k} para \vec{k}' pela interação com os fónons da rede sem mudança de spin. Devido a que o efeito spin-órbita introduz em cada função de spin uma mistura com a outra orientação e que essa mistura, como foi visto anteriormente é proporcional a Δg , temos que:

$$M_{\vec{k}+\vec{k}'} \sim \Delta g M_{\vec{k}\vec{k}'}$$

onde $\Delta g \sim \lambda/\Delta E$, ou seja, os elementos de matriz do espalhamento dos elétrons com ou sem "spin-flip" são proporcionais e a razão de proporcionalidade é Δg . A menos de um fator angular o elemento de matriz sem "spin-flip" pode ser identificado com o elemento de matriz da resistividade e podemos escrever:

$$\tau_S \sim \tau_R / \Delta g^2$$

onde τ_R é o tempo de relaxação da resistividade. Para $T \gg \theta_D$, onde θ_D é a

temperatura de Debye, Elliot obtem:

$$\tau_S = \alpha \tau_r / \Delta \epsilon^2$$

onde α é um fator menor que a unidade a altas temperaturas. Para $T \ll \theta_D$ vamos ter:

$$\tau_S = \frac{\tau_r T^2}{\Delta \epsilon^2 \theta_D^2}$$

Forma de Linha

A teoria de ressonancia paramagnética de eletrons de condução em metais foi desenvolvida por Dyson(1955) para explicar os resultados experimentais de Feher e Kip(1955).

Para a elaboração do modelo dos eletrons num metal algumas suposições foram feitas:

- Os eletrons de condução são considerados como um gás de eletrons livres.
- O spin de cada eletron é considerado como uma variável quantica independente que é fracamente acoplada ao movimento orbital via mecanismo spin-órbita (Elliot).

Vamos então descrever a ressonancia paramagnética em metais. Se uma amostra metálica é colocada numa cavidade ressonante na qual o campo de microonda é

$$\vec{H}_\mu(\vec{r}) \exp(-i\omega_0 t) + \text{c.c.}$$

onde c.c. significa complexo conjugado. Todo o sistema está imerso num campo magnético uniforme H_0 , de modo que os spins dos eletrons estão orientados paralelos ao campo H_0 . Quando se cumpre a condição de ressonancia $h\nu_0 = 2\mu |H_0|$ onde μ é o momento magnético efetivo do eletron, será criada no metal uma magnetização devido à transição de estado de spin dos eletrons de condução. Por outro lado a penetração do campo de

microonda no metal será afetada pela magnetização. Em particular o valor de H_μ deve ter maior variação quando a magnetização for grande, isto é, perto da condição de ressonância. Dyson calcula então a magnetização $\vec{M}(\vec{r})$ em função de H_0 e H_μ , para substituindo a expressão para a magnetização nas equações de Maxwell, obter soluções autoconsistentes de H_0 e $H_\mu(\vec{r})$.

Para estudar a magnetização, consideremos inicialmente o valor esperado de um spin no tempo t que no momento inicial t' estava no estado u_1 (paralelo ao campo):

$$\rho(t, t') = \vec{k} + i\mu/\hbar \int_{t'}^t [\vec{s} \cdot \vec{H}_\mu(\vec{r}(u)) \exp(-i\alpha u - i\omega_0 t) \vec{s}^* \cdot \vec{H}_\mu(\vec{r}(u)) \exp(-i\gamma u - i\omega_0 t) + c.c.] du$$

$$\vec{s} = (u_1^* \vec{\sigma} u_2)$$

u_2 é o estado de spin antiparalelo ao campo e $\vec{\sigma}$ é a matriz de Pauli. De acordo com o modelo, existe uma probabilidade $T_2^{-1} \exp(-(t-t')/T_2) dt'$ de que um eletrão observado no tempo t sofra sua última colisão com "spin flip" no intervalo $(t', t'+dt')$. Além disso é necessário considerar a preferéncia termodinâmica pelo estado de mais baixa energia. Por outro lado, para calcular a intensidade macroscópica de magnetização produzida pelos eletrões observados no ponto \vec{r} no tempo t é preciso tomar a média sobre todas as possíveis histórias anteriores de um eletrão que esteja em \vec{r} no tempo t . Seja então $G(\vec{r}', u, \vec{r}, t)$ a probabilidade que um eletrão observado em \vec{r} no tempo t , estivesse em \vec{r}' no tempo u .

Temos então:

$$\vec{M}(\vec{r}, t) = \chi |\vec{H}_0| \vec{k} + \frac{1}{2} i\chi \omega_0 \int_{-\infty}^t \exp(-(t-u)/T_2) du \times \int_V G(\vec{r}', u, \vec{r}, t) d\vec{r}'$$

$$\times [\vec{s}_\mu \cdot \vec{H}_\mu(\vec{r}') \exp(-i\gamma u - i\omega_0 t) \vec{s}^{*} - \vec{s}_\mu \cdot \vec{H}_\mu(\vec{r}') \exp(-i\gamma u + i\omega_0 t) \vec{s}] + c.c.$$

A expressão acima para a magnetização é absolutamente geral. De interesse experimental é a aplicação para uma placa plana infinita nas direções x e y ocupando um volume $0 \leq z \leq \theta$ onde θ é a espessura da placa. É suposto que os campos dependem apenas de z de forma que o problema é essencialmente unidimensional. O campo magnético é o mesmo nos dois lados da placa e uma função par de $(z-\theta/2)$.

A função $G(\vec{r}', u, \vec{r}, t)$ que representa a forma como a magnetização é carregada a medida que os eletrons de condução se difundem é expressa pela função de Green para o problema difusivo, com fronteira finita. Assim para $t=u$, G deve satisfazer a equação de difusão:

$$\nabla^2 G - (v\Lambda/3)^{-1} \frac{\partial G}{\partial t} = \delta(\vec{r}-\vec{r}') \delta(u)$$

A função G é obtida como expansão de autofunções $\Psi_n(\vec{r})$, $n=0,1,2,\dots$, que satisfazem a equação de Helmholtz na região limitada $(\hat{n} \cdot \nabla \Psi_n = 0)$ e formam uma base ortogonal completa.

Expandindo também:

$$\vec{H}_\mu(\vec{r}) = \sum_n \vec{h}_n \Psi_n(\vec{r}) \quad \text{onde} \quad \vec{h}_n = \int \Psi_n^* \vec{H}_\mu d\vec{r}$$

e substituindo a expansão para a função de Green e para $\vec{H}_\mu(\vec{r})$ na expressão para $M(\vec{r}, t)$ e fazendo as integrações espaciais e temporais se obtém a expressão geral para a magnetização. Para particularizar para uma placa plana, as autofunções Ψ_n são então funções da forma $\cos \frac{2\pi n z}{\theta}$

A quantidade observada experimentalmente é a energia de microonda absorvida por unidade de tempo e por unidade de área da superfície, que vem a ser a parte real da componente normal do vetor de Poyting complexo calculado exatamente fora da superfície.

$$P = \frac{c}{4\pi} \operatorname{Re} \langle \hat{n} \cdot (\vec{E}_o \times \vec{H}_{\mu o}) \rangle$$

definindo a impedância superficial complexa como:

$$Z = \frac{4\pi}{c} \langle \hat{n} \cdot (\vec{E}_o \times \vec{H}_{\mu o}) \rangle / |\vec{H}_{\mu o}|^2$$

pode-se escrever:

$$P = \frac{c^2}{(4\pi)^2} |\vec{H}_{\mu o}|^2 \operatorname{Re} Z$$

Para calcular Z é então necessário substituir a expressão para a magnetização M nas equações de Maxwell:

$$\text{rot} \vec{H}_\mu = \frac{4\pi}{c} \vec{j}$$

$$\text{rot} \vec{E} = - \frac{1}{c} \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = \frac{i \omega}{c} \vec{B}$$

onde $\vec{B} = \vec{H}_\mu + 4\pi \vec{M}$ e $\vec{j} = c \vec{E}$.

Além disso é necessário considerar as condições de contorno de \vec{H}_μ e \vec{E} em $z=0$ e $z=\theta$. Devido à simetria em $z=0$, $\vec{E} = \vec{E}_0$ e em $z=\theta$, $\vec{E} = -\vec{E}_0$. A expressão final para a impedancia superficial complexa Z obtida por Dyson é:

$$Z = \frac{2}{c\theta} \left(F + \frac{1}{2} \pi \omega_0 \chi a^2 T^2 F^2 [G(\alpha) - G(\gamma)] \right)$$

sendo

$$F = -u \operatorname{tgu}$$

$$G(\alpha) = \frac{1}{(w^2 - u^2)^2} [2u^2 (\cot w/w) + (w^2 - 3u^2) (\cot u/u) + (w^2 - u^2) \operatorname{cosec}^2 u]$$

onde

$$u = \frac{1}{2} \lambda (1+i), \quad u^2 = \frac{1}{2} i \lambda^2, \quad w = \frac{1}{2} a(\xi + i\eta), \quad w^2 = \frac{1}{2} a^2(ix-1)$$

$$\xi = (\sin \alpha) [(1+x^2) - 1]^{1/2}, \quad \eta = [(1+x^2) + 1]^{1/2}$$

$$\lambda = \theta/\delta, \quad a = \lambda R, \quad R = (T_D/T_2)^{1/2}, \quad \alpha = \omega - \omega_0, \quad x = T_2 \alpha$$

sendo δ o "skin-depth" da microonda, T_D o tempo de difusão, T_2 o tempo de relaxação do spin e χ a susceptibilidade estática.

O espectrometro de RPE dá a derivada da potencia absorvida. Derivando então com respeito a α vamos obter:

$$\frac{\partial G}{\partial \alpha} = \frac{T_2 \lambda^2 R^2}{(w^2 - u^2)^3} [2u^2 (\cot w/w) + (w^2 - 3u^2) (\cot u/u) + (w^2 - u^2) \csc^2 u] +$$

$$\frac{i T_2}{(w^2 - u^2)^2} [2u^2 (-(\csc^2 w/w) - (\cot^2 w/w)) \frac{dw}{dx} + \frac{1}{2} \lambda^2 R^2 ((\cot u/u) + \csc^2 u)]$$

$$\frac{dw}{dx} = \frac{x}{2} [(1+x^2)^{-1/2} ((1+x^2)^{1/2} - 1)^{-1/2} + i((1+x^2)^{1/2} + 1)^{-1/2}]$$

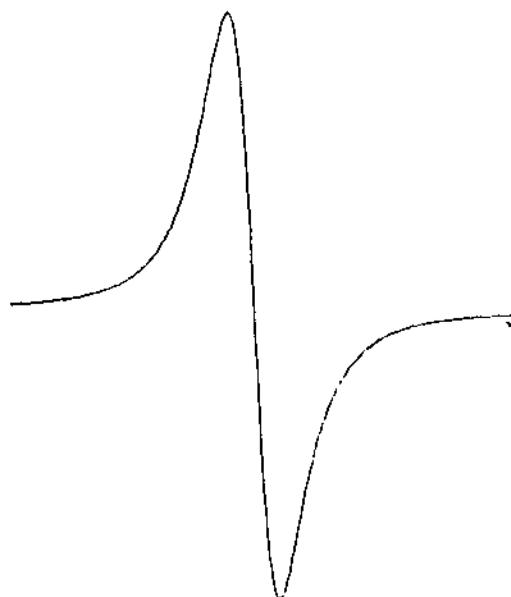
Escrevemos então a derivada da absorção como:

$$\frac{dP}{d\omega} = N F^2 (R) \left(\frac{dG}{d\omega} \right) (R) - N F^2 (I) \left(\frac{dG}{d\omega} \right) (I)$$

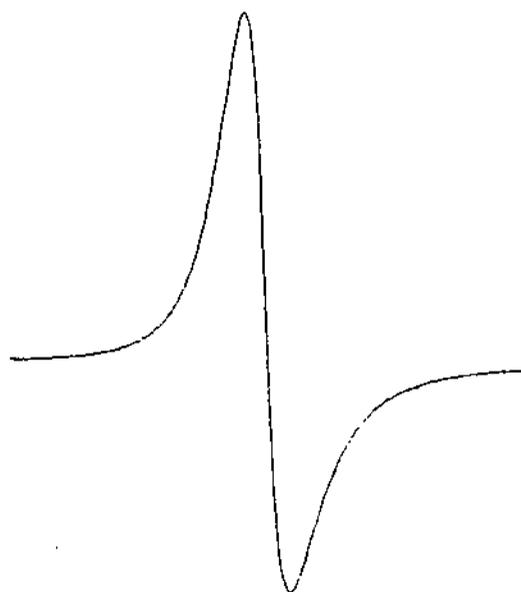
onde N é um fator multiplicativo que depende de vários parâmetros mas que não afeta a forma da linha e (R) e (I) correspondem às partes real e imaginária respectivamente.

A expressão acima para a derivada da potência absorvida foi calculada no computador para vários valores dos parâmetros λ e R. As figuras a seguir mostram a forma de linha obtida para 3 casos:

1º CASO - AMOSTRA FINA ($\lambda \leq 2$)

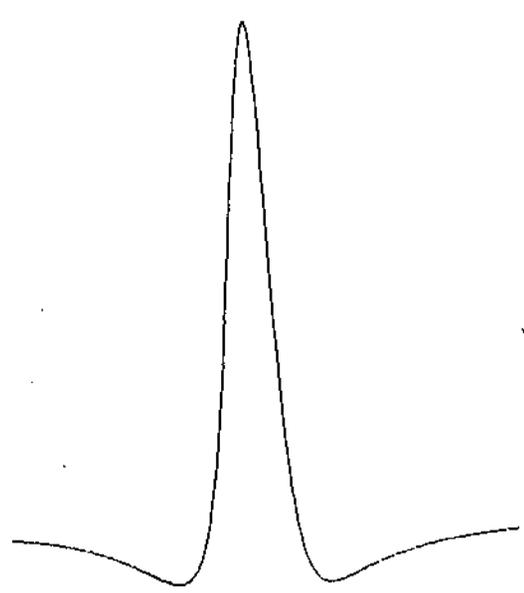


$R=0,5$ e $\lambda=0,1$

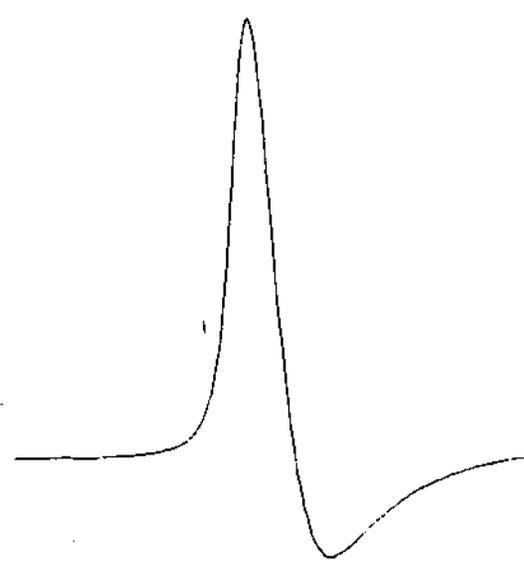


$R=0,5$ e $\lambda=1,0$

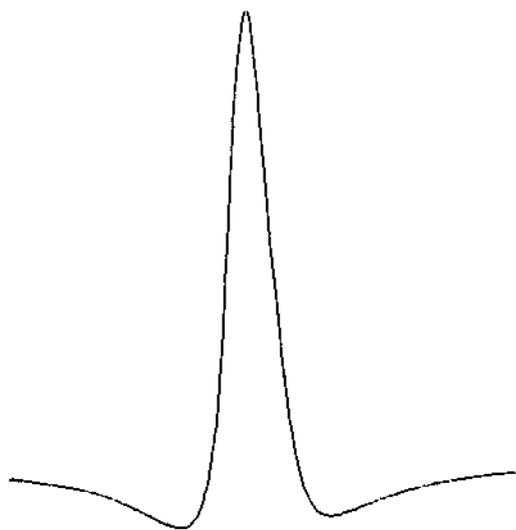
2º CASO - INTERMEDIARIO ($\lambda > 2$) e ($\lambda < 8$, R grande) ou ($\lambda < 30$, R pequeno)



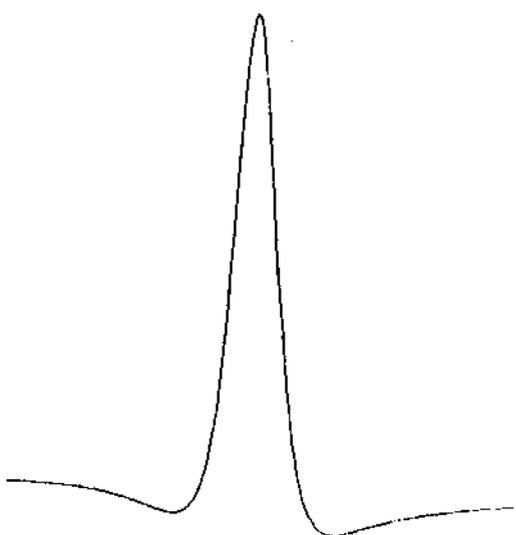
R=0,2 e $\lambda=3,14$



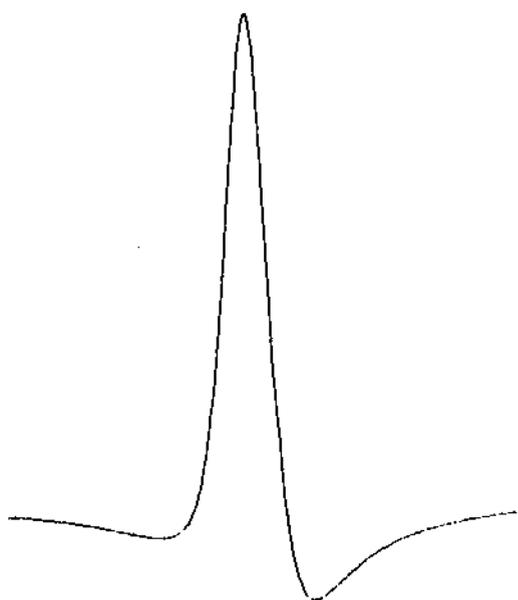
R=1,0 e $\lambda=4,5$



$R=0,3$ e $\lambda=4,0$

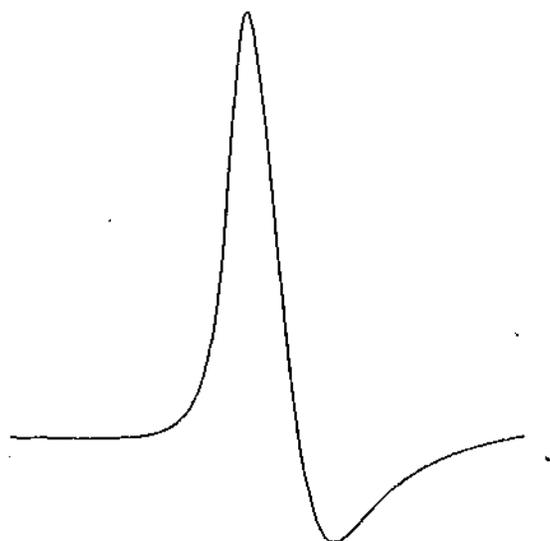


$R=0,3$ e $\lambda=7,0$

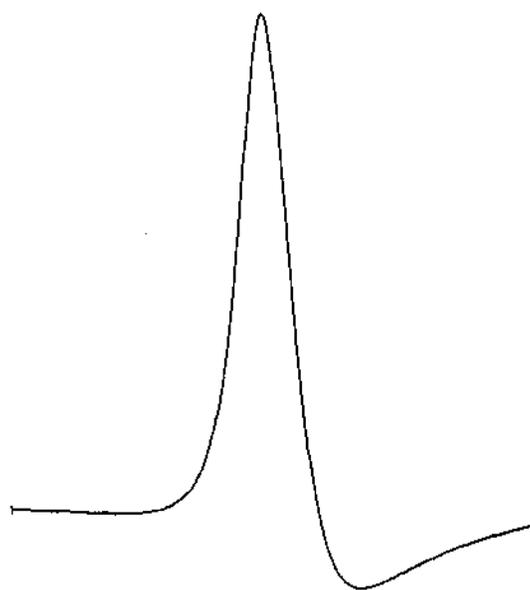


$R=4,0$ e $\lambda=2,7$

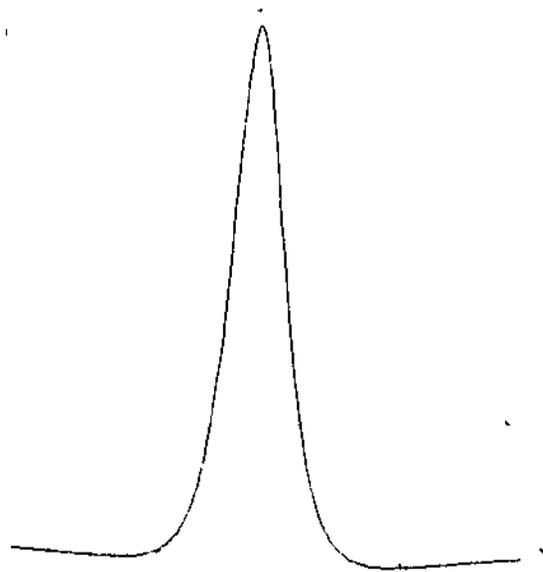
3° CASO - AMOSTRA GROSSA ($\theta \gg \delta$)



$R=1,0$ e $\lambda=30$

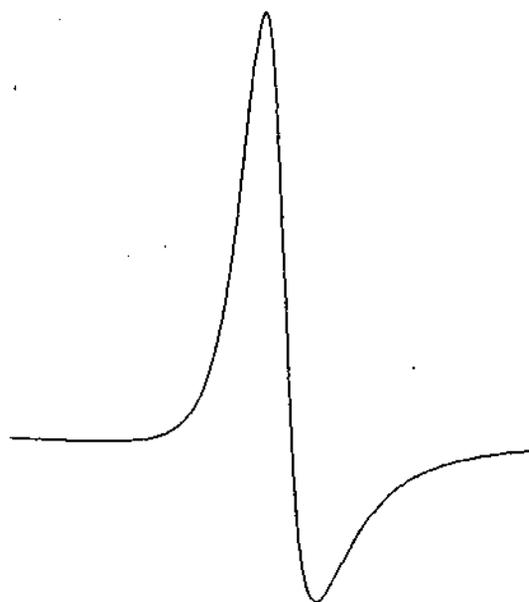


$R=0,5$ e $\lambda=60$

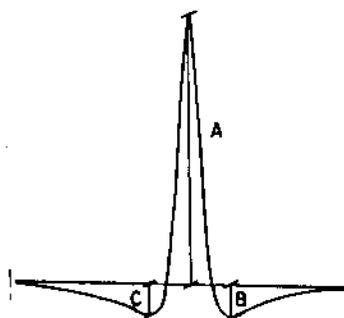


$R=0,1$ e $\lambda=70$

Limite não difusivo:



Para melhor compreender a forma de linha vamos definir os tres parametros que aparecem numa Dysoniana típica:



e veremos que informação podemos obter a partir deles.

1- Para o caso de amostras finas , em que praticamente toda a amostra tem microonda, vemos que de forma semelhante ao que acontece em isolantes as linhas são quase lorentzianas (razão A/B próxima de 1) e a forma de linha independe de R , o que significa que nesse limite a absorção independe da difusão do eletrón.

2- Para o caso intermediário vemos que a forma de linha se caracteriza na maioria dos casos por um máximo central e dois mínimos nas regiões de alto e baixo campo, podendo o de alto campo ser maior, igual ou menor ao de baixo campo dependendo dos valores dos parametros R e λ . A esse mínimo de baixo campo chamamos de parametro C e na figura (2.5) ele aparece em função dos parametros R e λ .

3- No limite de amostras grossas da teoria a forma de linha praticamente

independe do parametro λ . Feher e Kip(1955) graficaram os valores de A/B em função de R para esse limite da teoria de Dyson e isso é mostrado na figura (2.6). Por outro lado, esse limite é obtido mais rapidamente quanto maior é o valor de R , ver figura (2.7). Isto equivale a dizer que para grandes valores de R o eletron relaxa muitas vezes dentro do "skin-depth" o que significa chegar mais rapidamente à condição de amostra grossa.

b) Quando a amostra é grossa e $R \gg 1$ temos o chamado limite não difusivo. A parte real da impedancia superficial complexa varia aproximadamente como:

$$\text{Re}Z \propto (1 - T_2(\omega - \omega_0)) / (1 - T_2^2(\omega - \omega_0)^2)$$

sendo independente da difusão e com razão $A/B \rightarrow 2,55$. Este é o caso para linhas de impurezas magnéticas localizadas num metal ou para portadores de carga com tempos de difusão muito longos.

FIG 2.5 Parametro C (mínimo de baixo campo) e seu aparecimento na forma de linha de CCSR obtida da teoria de Dyson em função dos parametros R e λ .

Região onde aparece o parâmetro
C na teoria de Dyson

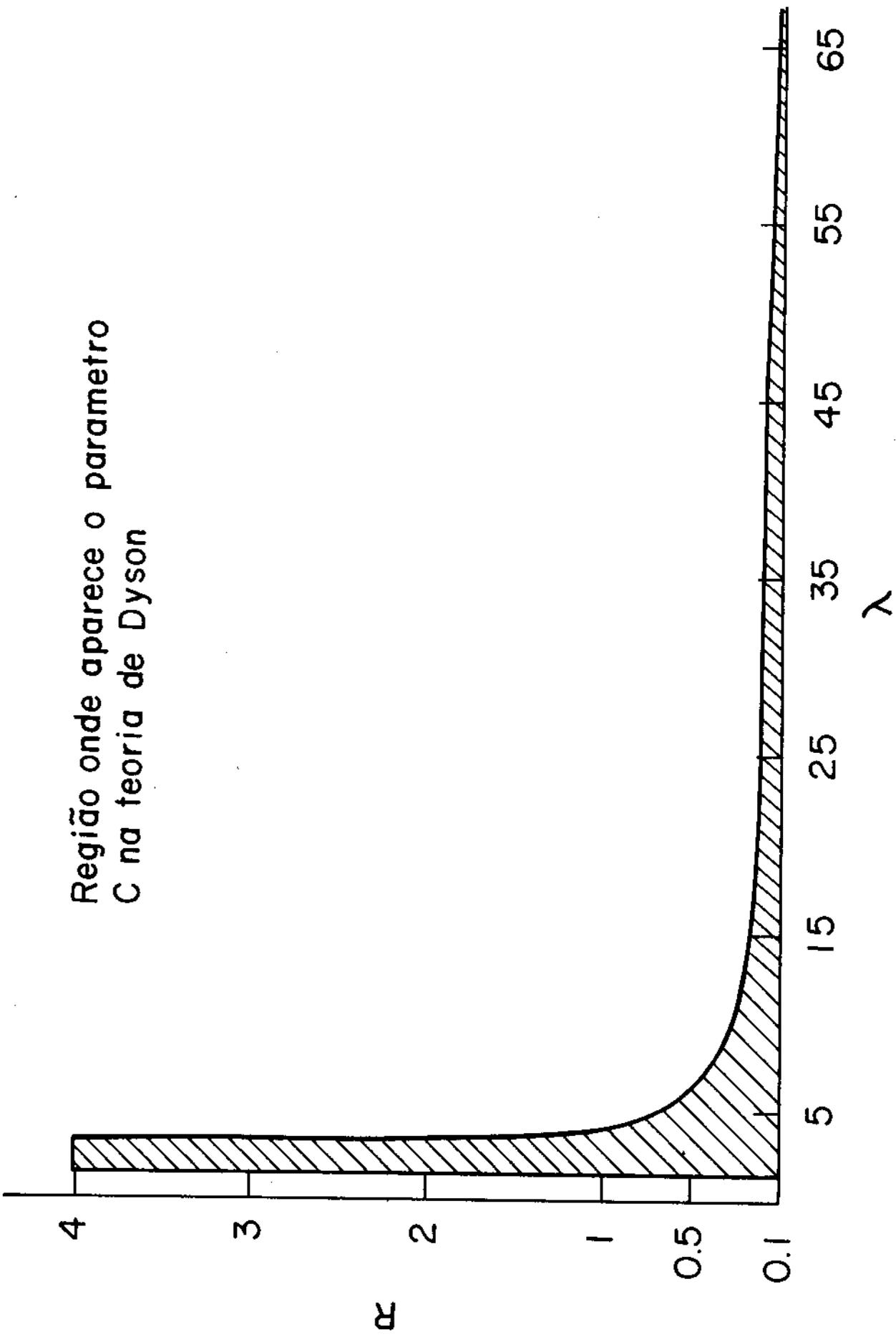


FIG 2.6 $A/B \times R$ para a derivada da potencia absorvida devido à ressonancia de spin eletrónico em placas metálicas grossas (Feher e Kip 1955).

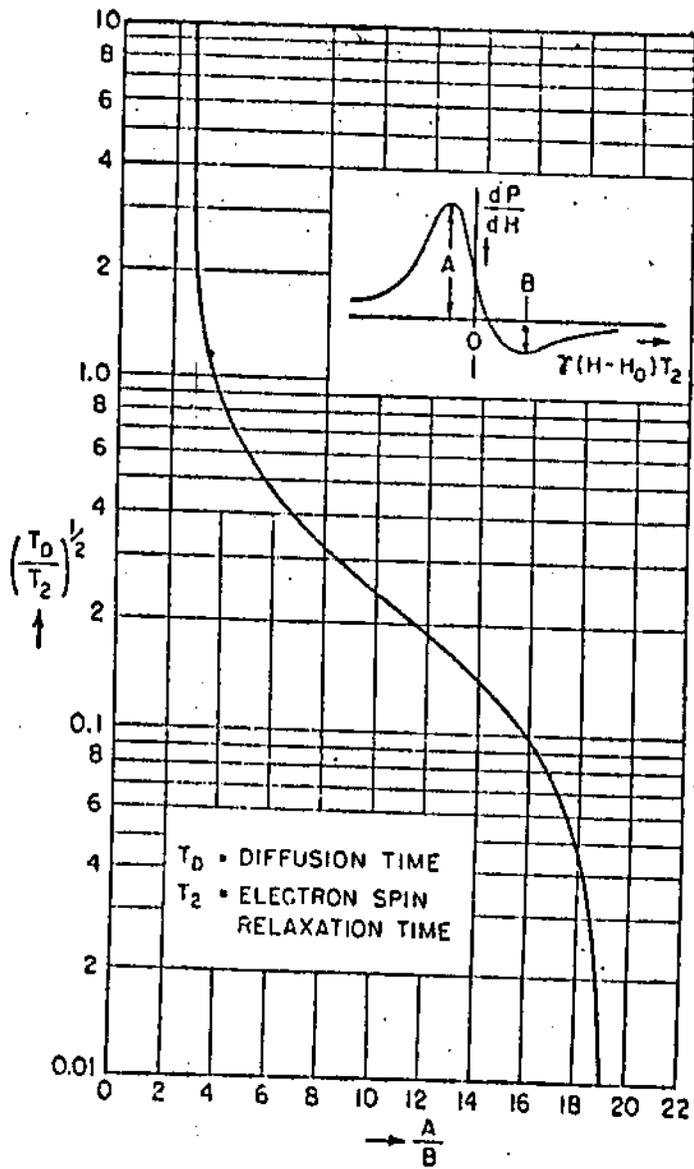
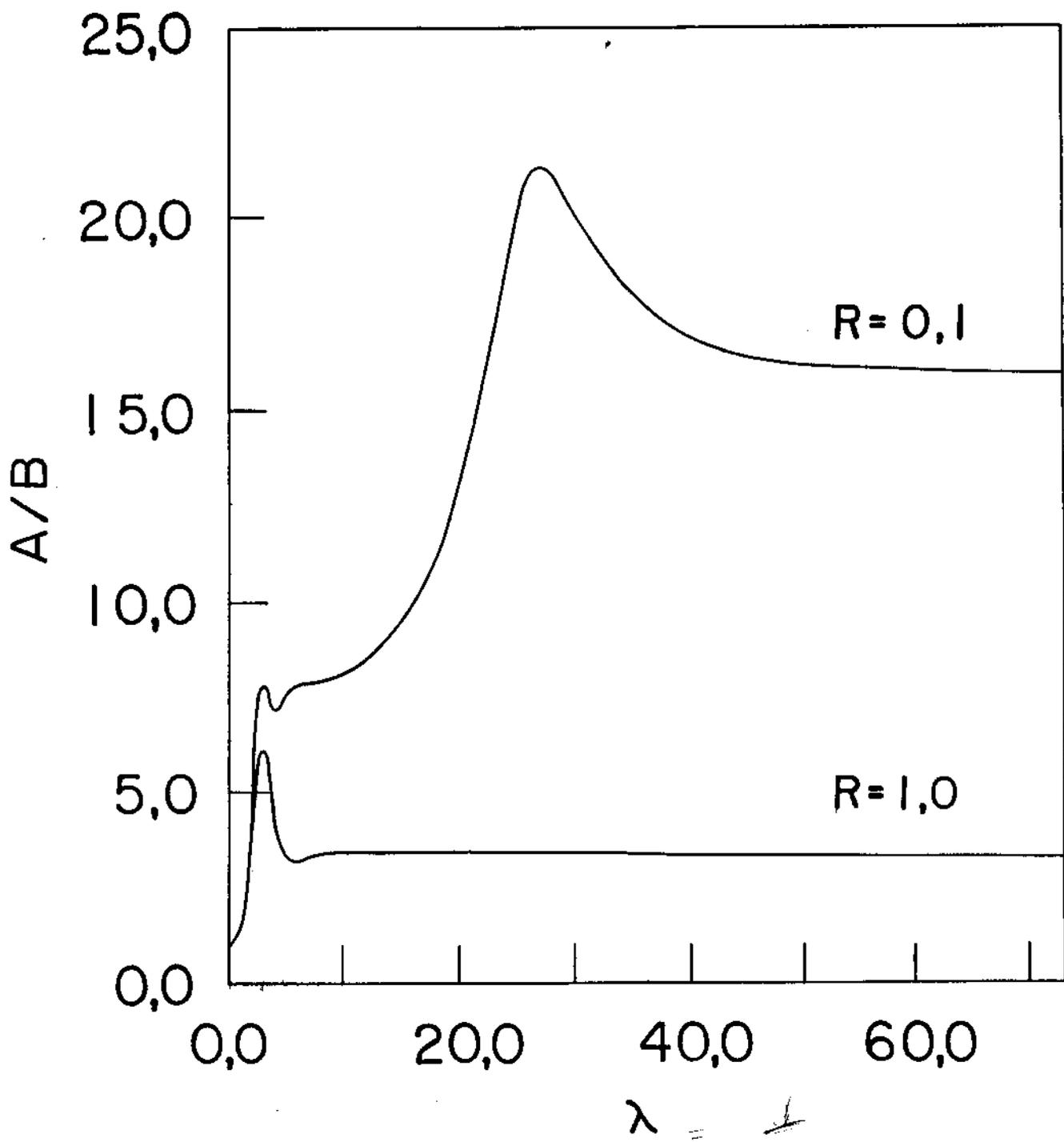
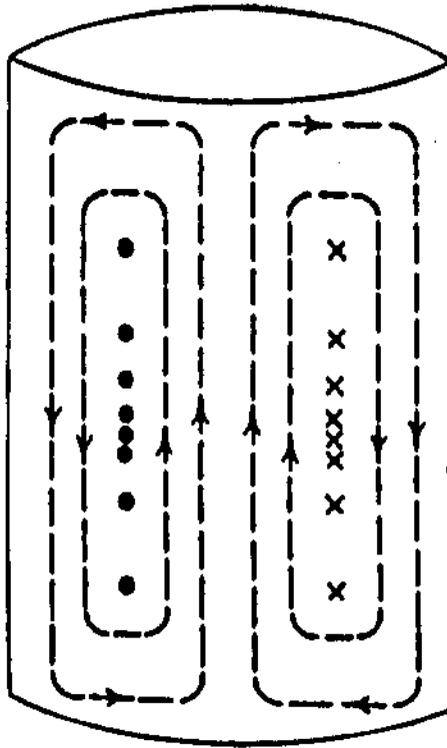


FIG 2.7 $A/B \times \lambda$ na teoria de Dyson para dois valores do parametro R, $R=1,0$ e $R=0,1$.





----- \vec{H}
 xxxxxxxx \vec{E}

FIG 2.8 Configuração de campos eletromagnéticos numa cavidade ressonante cilíndrica no modo TE_{011} .

Campos Eletromagnéticos na Presença de Materiais Metálicos

Num condutor perfeito, na presença de campos magnéticos oscilantes, as cargas superficiais se movem em resposta a campos magnéticos tangenciais para produzir sempre a densidade superficial de corrente }
correta:

$$\hat{n} \times \vec{H} = \frac{4\pi}{c} \vec{J}$$

para dar campo magnético nulo num condutor perfeito (num condutor não perfeito o campo é nulo a menos de uma casca superficial de profundidade aproximadamente igual ao "skin-depth"). Além disso:

$$\hat{n} \cdot (\vec{B} - \vec{B}_c) = 0$$

onde \vec{B}_c é a indução magnética no interior do condutor. Dessas condições de contorno vemos que exatamente fora da superfície de um condutor perfeito apenas campos \vec{H} tangenciais podem existir.

Um exemplo disso é a distribuição de campos no interior de cavidade ressonante, como a mostrada na figura (2.8). Ve-se que a distribuição de campos é de tal forma que \vec{H} é sempre tangente à superfície metálica.

Campos Quase Estacionários

Consideremos agora o que acontece na faixa de frequências baixas, ou mais especificamente entre 1KHz e 100KHz. Vamos estar na chamada

chamada condição de quase estacionaridade onde

$$L \ll \lambda$$

sendo L uma dimensão típica da amostra metálica (milímetros) e λ é o comprimento de onda que está na faixa de quilômetros. Nesse caso, temos em primeira aproximação:

$$\text{rot } \vec{H}_{\text{est}} = 0$$

onde \vec{H}_{est} é o valor que toma o campo magnético longe da superfície metálica. Dessa forma o campo elétrico é nulo em primeira aproximação e conseqüentemente as correntes, e a condição de ter apenas campos magnéticos tangenciais fica relaxada. Se, além disso, temos um material paramagnético podemos escrever simplesmente:

$$\vec{H} = \vec{H}_c$$

3. PARTE EXPERIMENTAL

Preparação das Amostras

As amostras foram preparadas a partir do HOPG (High Oriented Pyrolytic Graphite) fornecido pela Union Carbide. No nosso trabalho utilizamos os intercalados de grafite- AlCl_3 cuja síntese em nosso laboratório se iniciou a partir do trabalho de Stein (1985) e grafite- SbCl_5 cujas amostras foram cedidos pelos professores Y. Yosida e H. Suematsu como parte de um programa de cooperação entre nosso laboratório e a Universidade de Tohoku, Japão. Também utilizamos algumas amostras grafite-K intercaladas em nosso laboratório.

Todas as amostras foram preparadas pelo método de duas zonas de transporte de vapor. Por esse método, o intercalante é aquecido a certa temperatura T_1 e o grafite, que está a certa distancia, a uma temperatura mais alta T_2 . O estágio do composto é controlado pela diferença $T_2 - T_1$, sendo que valores menores da diferença $T_2 - T_1$ correspondem a estágios mais baixos. Para cada intercalante vamos ter condições especiais de crescimento e temperaturas características. Passaremos a descreve-las para o AlCl_3 , SbCl_5 e K.

Para a síntese do grafite- AlCl_3 limalha de alumínio é aquecida e feita reagir com o gás Cl_2 formando sal de AlCl_3 no reator mostrado na figura (3.1). Informações sobre esse reator existente no Laboratório de Propriedades Magnéticas estão pormenorizadas no trabalho de Ceotto

(1987). O tubo contendo o grafite, o sal de AlCl_3 e Cl_2 é selada a pressão de 200 torr e colocada num forno de duas zonas de temperatura sendo $T_i=235^\circ\text{C}$ e $T_g=286^\circ\text{C}$ sendo os estágios escolhidos ao se variar a quantidade de material intercalante (Gualberto 1980). O tempo para a intercalação vai depender da espessura da amostra, do volume e do estágio, sendo que se a amostra é fina e não muito grande se pode obter estágio 1 em 24 horas.

Para o grafite- SbCl_5 o ponto de partida é o SbCl_5 líquido que é selado em vácuo junto com o HOPG num tubo como o mostrado na figura (3.2). A ampola é colocada num forno de duas zonas de temperatura com $T_g=222^\circ\text{C}$ e $T_i=150^\circ\text{C}$ e 130°C para os estágios 3 e 4 respectivamente (Yosida 1986). O tempo médio para intercalação é da ordem de sete dias.

Para o grafite-K uma versão semelhante do tubo descrito acima foi utilizada. Potássio sólido foi transferido numa atmosfera de Argônio para o tubo mostrado na figura (3.2) onde já estava colocado, na parte mais fina, o HOPG. O tubo foi evacuado para limpeza e purgado com He gás, sendo então fechado à pressão de 200 torr. O K foi aquecido e no estado líquido ocupou a área maior do tubo. O sistema foi colocado por 4 dias num forno de 2 zonas de temperatura com $T_g=387^\circ\text{C}$ e $T_i=285^\circ\text{C}$ (Nishitani 1983) ao final dos quais uma amostra de cor azul característica de estágio 2 (Dresselhaus 1980) foi obtida. Estágio alto de cor cinza levemente azulado foi obtido para maior espessura de

amostra e menor tempo de intercalação: 2 dias.

Caracterização das Amostras

A caracterização das amostras para determinação dos estágios foi feita utilizando-se difração de raios X com alvo de cobre ($\lambda=1,5418\text{\AA}$) tendo sido a espessura dos tubos das amostras reduzida através da imersão em ácido fluorídrico diluído para permitir a penetração da radiação através da parede.

Na figura (3.3) é mostrado um espectro de difração (001) característico para uma amostra de grafite- AlCl_3 estágio 1. Quanto maior o estágio mais próximos aparecerão os picos no espectro. Estágios mistos podem ser caracterizados por apresentarem picos largos indicativos de dois picos de estágios subsequentes não resolvidos. O espaçamento entre os picos (001) num dado espectro é determinado pelo ângulo de difração θ , do feixe incidente sobre os planos do intercalado. Usando a lei de Bragg:

$$\lambda = 2I_c \text{sen}\theta$$

onde I_c é o parâmetro de rede correspondente à superestrutura formada ao longo do eixo \hat{C} , que pode ser escrito como:

$$I_c = (n-1)c_o + d_s$$

onde c_o é a distância entre camadas de grafite adjacentes que permanece igual ao espaçamento no grafite puro ($c_o=3,35\text{\AA}$) e d_s é a distância entre duas camadas de grafite separadas por uma de intercalante.

Medidas de RPE

Os experimentos de RPE foram realizados num espectrometro de reflexão comercial VARIAN, modelo E-15, operando em banda X. Esse modelo permite utilizar campos magnéticos de até 18KG, com precisão de $1/30000$.

Dois tipos básicos de experimentos foram realizados neste trabalho:

1- Experimentos de RPE em função da temperatura na faixa de 100K a 300K.

Foram realizados numa cavidade retangular operando no modo TE_{102} . Para a variação da temperatura foi adaptado um sistema de fluxo de gás nitrogenio, com um sistema de pré-resfriamento que consiste de uma serpentina mergulhada em nitrogenio líquido. A temperatura é variada entre 100K e 300K através do gás frio por dissipação de calor na resistencia elétrica, controlada por um sensor de platina ligado em ponte de Wheatstone com o controlador. O sensor de platina está colocado em contato direto com o fluxo de gás, bem próximo à resistencia, de modo que o sistema tem uma resposta muito rápida, requerendo muito pouco tempo para estabilização.

A temperatura é medida por um termopar Au(0,7% Fe)-chromel preso ao tubo da amostra, imerso no fluxo de gás. Devido à necessidade de manter o termopar fora da cavidade, existe uma distancia de cerca de

2 cm entre a ponta do termopar e a amostra.

A leitura da temperatura a partir do termopar é feita por um medidor Air Products com referencia eletrônica e convertendo automaticamente a Kelvin a tensão produzida na junção do termopar.

A amostra foi colocada em pé no centro da cavidade em duas orientações relativas ao campo magnético externo H_0 :

a) Para medidas da forma de linha com a temperatura usou-se $H_0 \perp \hat{C}$ e frequência de modulação de 1KHz.

b) Para observação da variação do espectro de RPE com a frequência de modulação do campo magnético externo, a baixa temperatura, usou-se $H_0 \parallel \hat{C}$ e a frequência de modulação foi variada de 1KHz para 100KHz.

2- Experimentos de RPE a temperatura ambiente em duas orientações do campo magnético externo $H_0 \perp \hat{C}$ e $H_0 \parallel \hat{C}$ nas frequências de modulação de 1KHz, 10KHz, 25KHz e 100KHz.

Foram realizadas numa cavidade cilíndrica operando no modo TE_{011} . Essa cavidade possui a parte superior móvel, de forma que a guia de onda e as bobinas de modulação podem girar, ao se girar o eletroímã. Portanto é o sistema mais apropriado para comparação de intensidade e forma de linha entre as posições $H_0 \perp \hat{C}$ e $H_0 \parallel \hat{C}$, para várias frequências de modulação, pois a amostra é mantida fixa na cavidade e o eletroímã é girado. Desse modo evita-se interpretações errôneas por mal posicionamento da amostra, mudanças no acoplamento da cavidade etc que surgem quando se usa a cavidade retangular e se tem que girar a amostra.

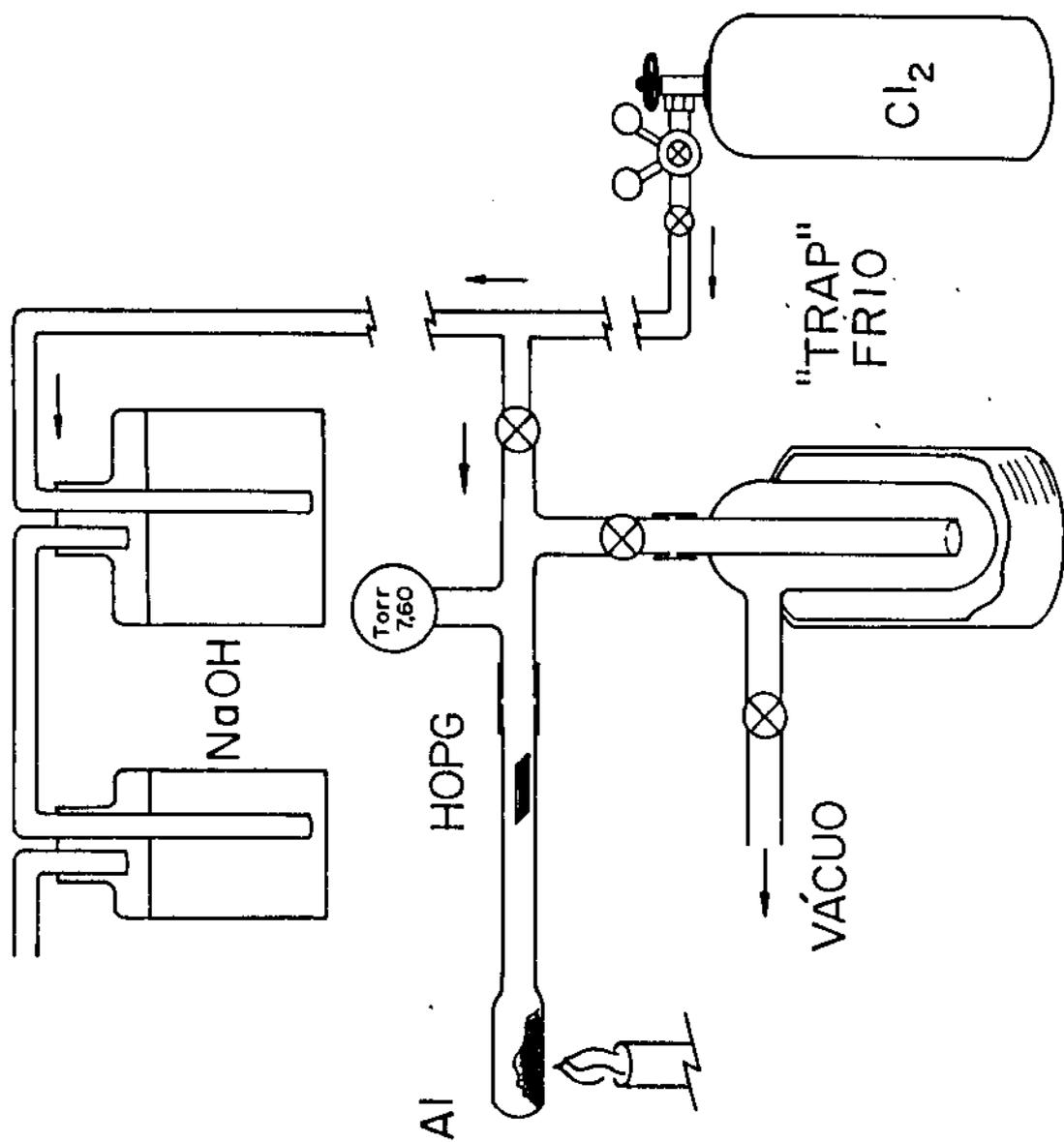


FIG 3.1 Reator de cloro usado na preparação do AlCl_3 .

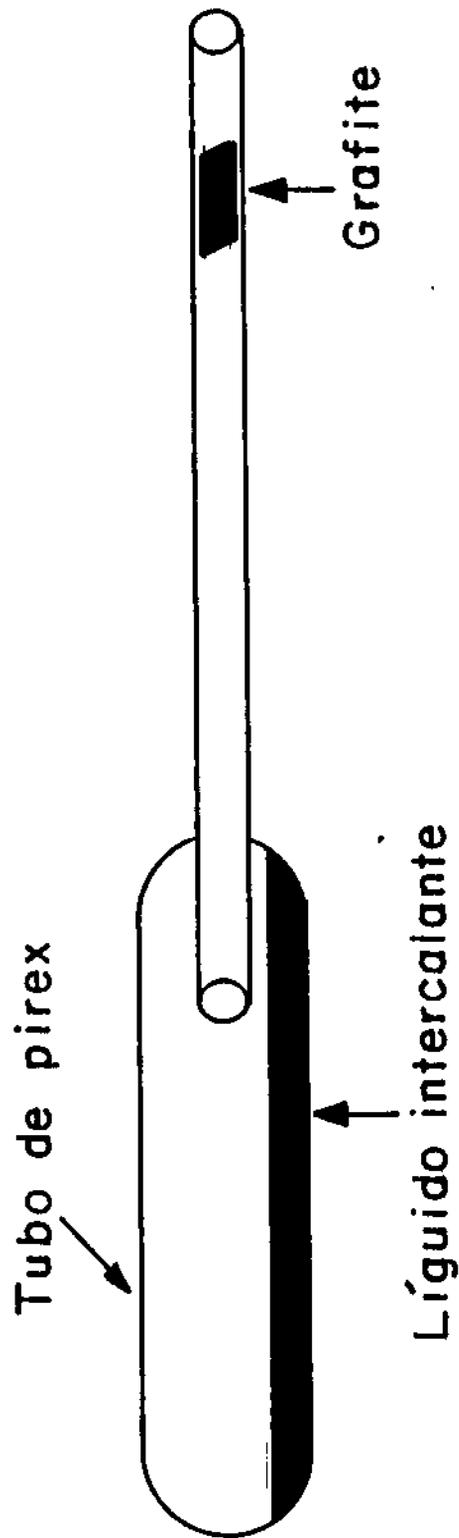
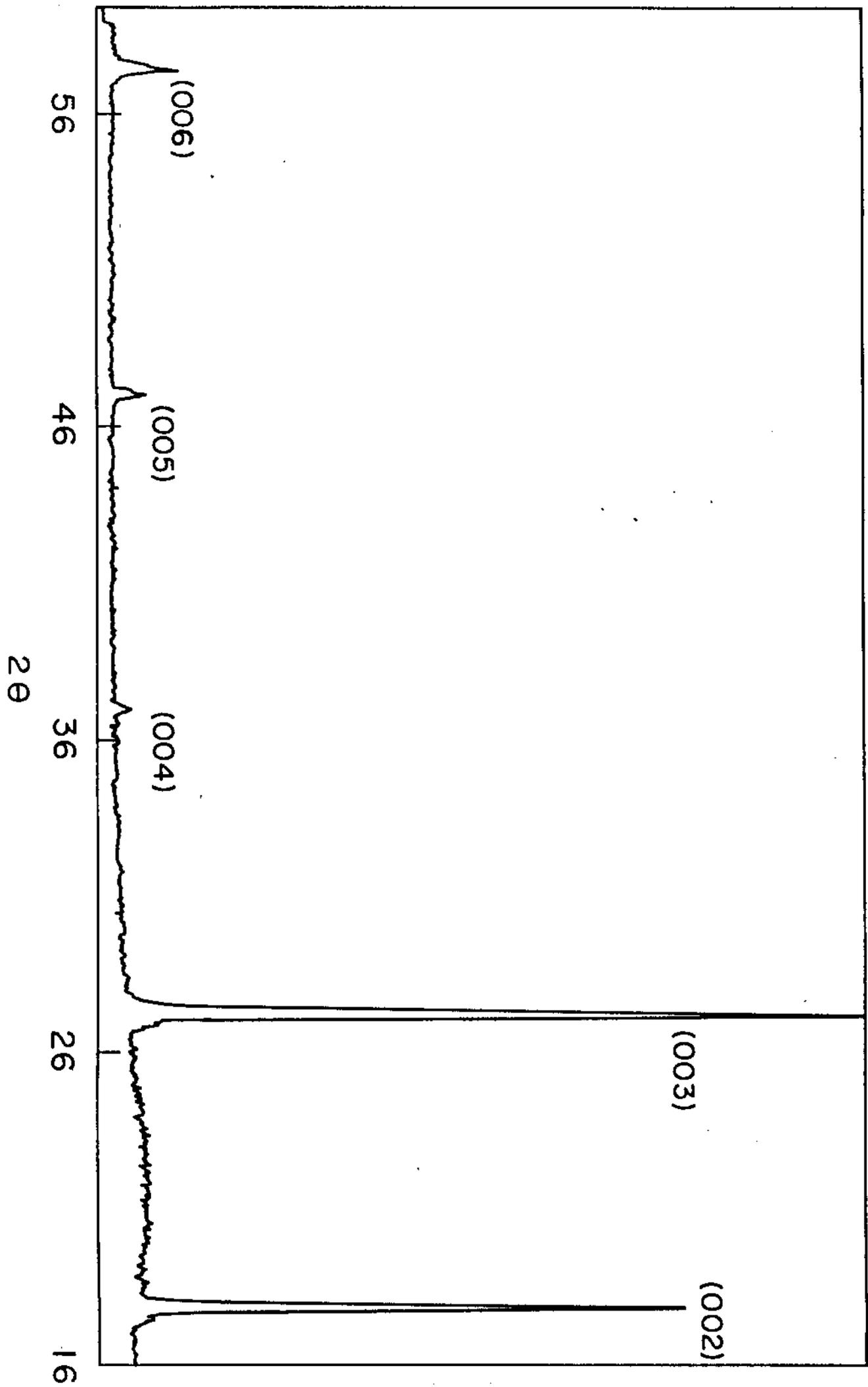


FIG 3.2 Tubo de amostras usado na preparação de intercalados de grafite a partir do intercalante líquido.

Fig. 3.3 Espectro de Difração (001) de Raio X para o grafite – AlCl₃ estágio 1



4.RESULTADOS

A figura (4.1) mostra as configurações que foram utilizadas nos experimentos.

Na figura (4.2) mostramos o ajuste de mínimos quadrados para a largura de linha do HOPG com $H_0 \perp C$ em função da temperatura. O ajuste foi feito supondo $\Delta H_{\perp}(T) = CteT^{\alpha}$. O valor obtido para o expoente foi $\alpha = -0,43$.

As figuras (4.3) e (4.4) mostram a variação da forma da linha de "CCSR" (ressonância de spin dos portadores de carga) no HOPG e grafite- $AlCl_3$ estágio 1 em função da espessura (d) da amostra para amostras com mesmo comprimento (h) e mesma largura.

As figuras (4.5) e (4.6) mostram os espectros de RPE de uma amostra fina (d=0,08mm) e de outra grossa (d=1,0mm) nas três configurações da figura 4.1 (a, b e c).

A figura (4.7) mostra os espectros de RPE do grafite- $SbCl_5$ estágio 3 para algumas temperaturas. O mesmo é mostrado na figura (4.8) para o estágio 4. A linha contínua é o ajuste teórico com uma forma de linha Dysoniana.

A tabela (4.1) apresenta os resultados dos valores obtidos para a resistividade no eixo \hat{C} para os estágios 3 e 4 do grafite $SbCl_5$.

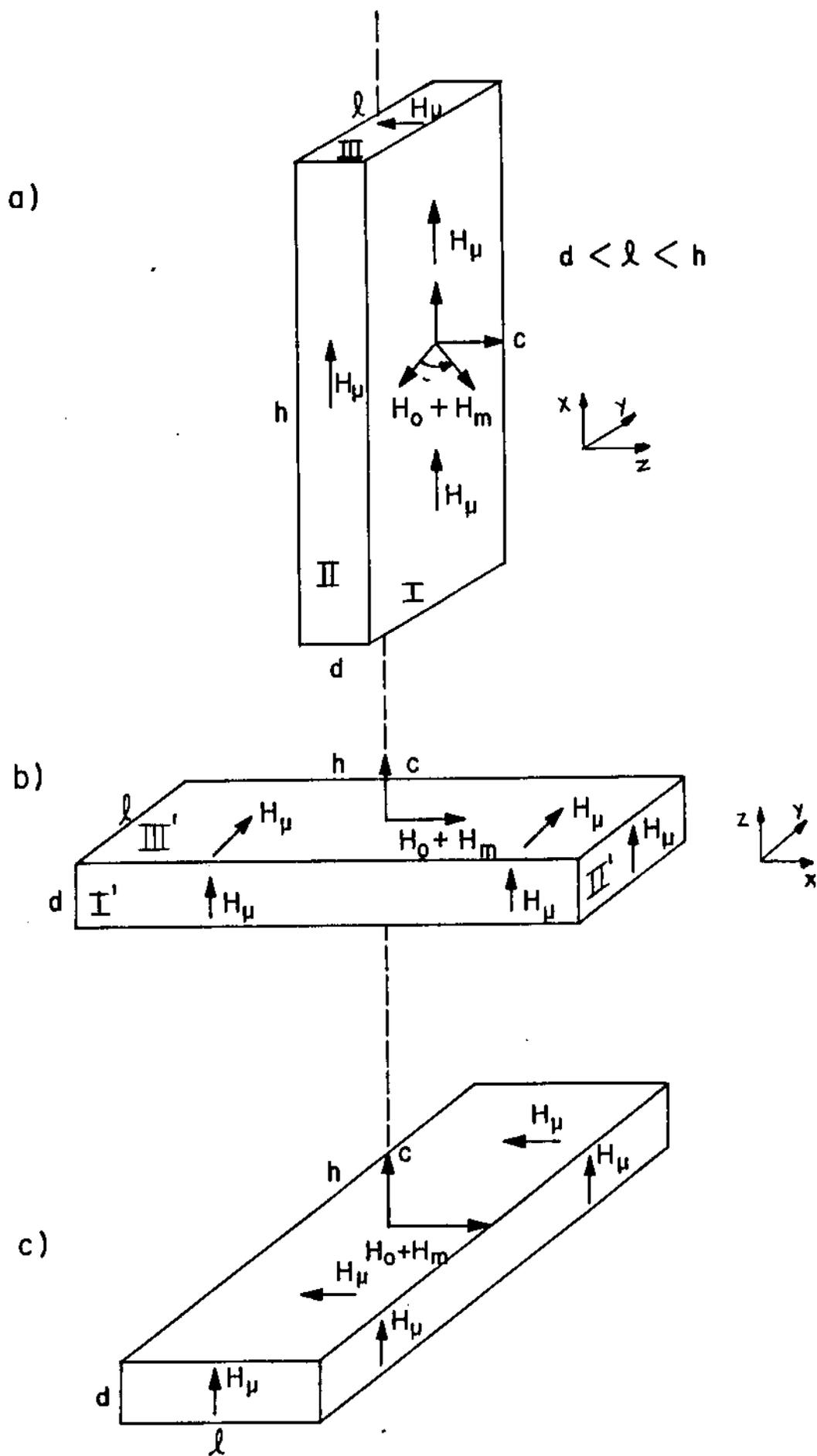


FIG 4.1 Configurações eletromagnéticas e forma das amostras utilizadas nos experimentos de GCSR.

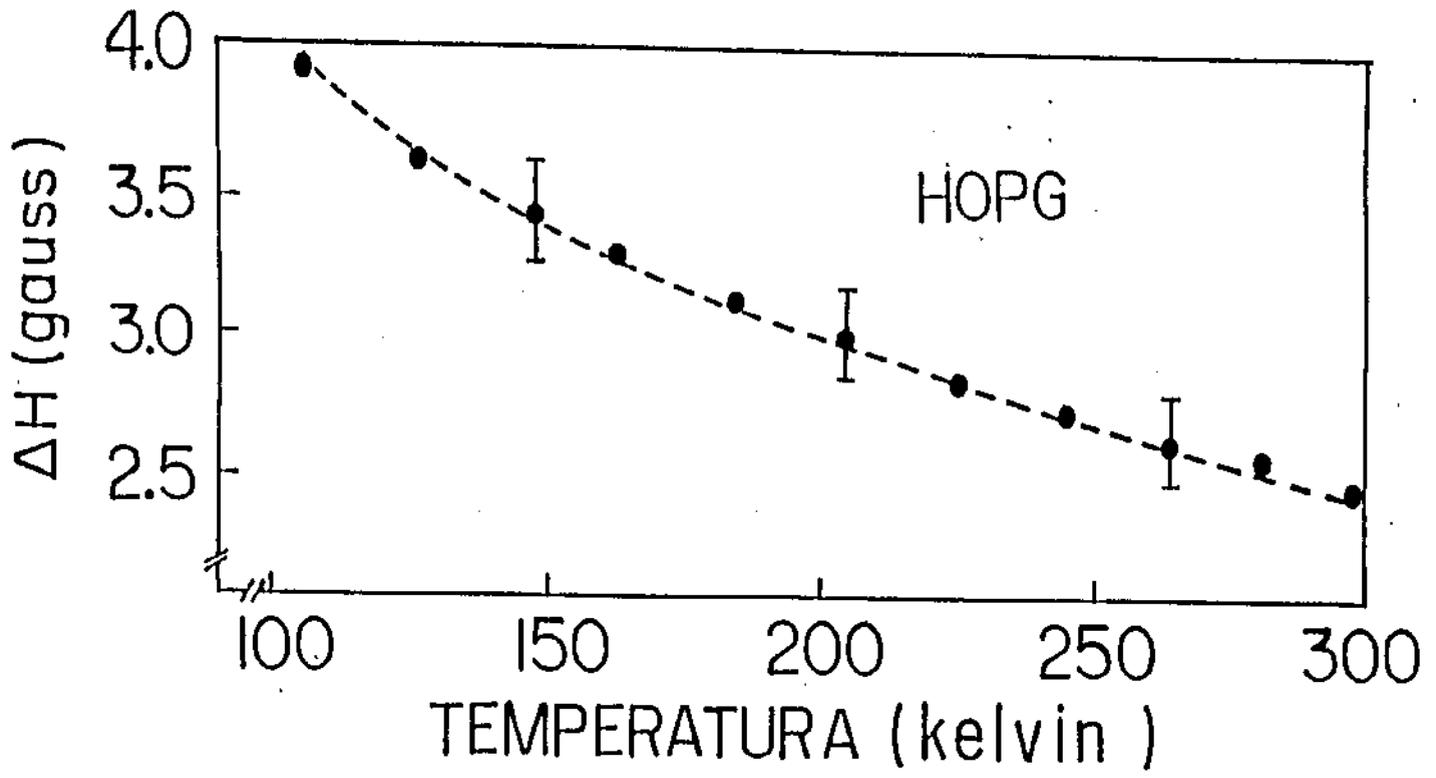
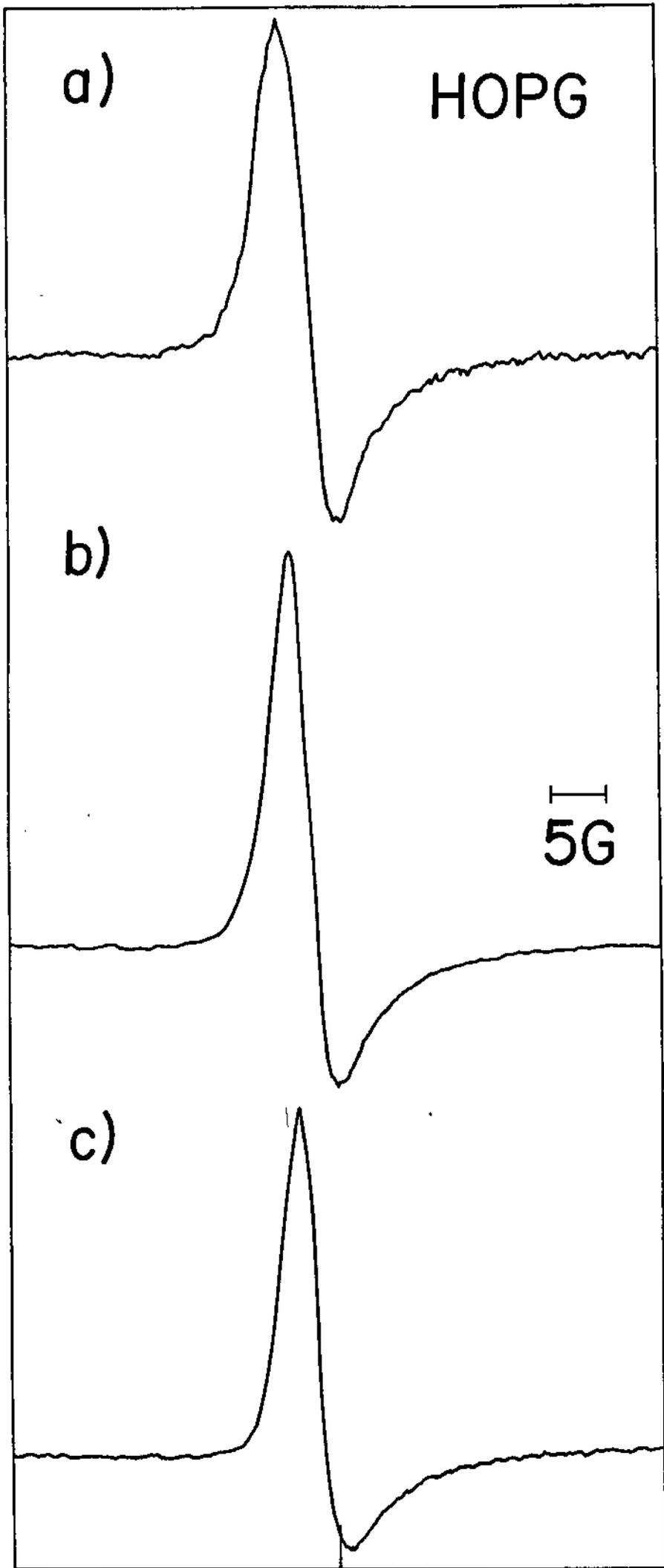


FIG 4.2 Dependência com a temperatura da largura de linha do HOPG, $\Delta H_{\perp}(T)$. A linha tracejada é o melhor ajuste e dá $\Delta H \propto T^{-0,49}$.

FIG 4.3 Espectro de CCSR à temperatura ambiente e com $H_o \perp \hat{C}$ para tres amostras de HOPG de mesma largura e altura mas diferentes espessuras: a) $d=0,08\text{mm}$; b) $d=0,22\text{mm}$; c) $d=1,0\text{mm}$, na configuração da figura (4.1a).

DERIVADA DA ABSORÇÃO



HOPG

a)

b)

c)

5G

3250

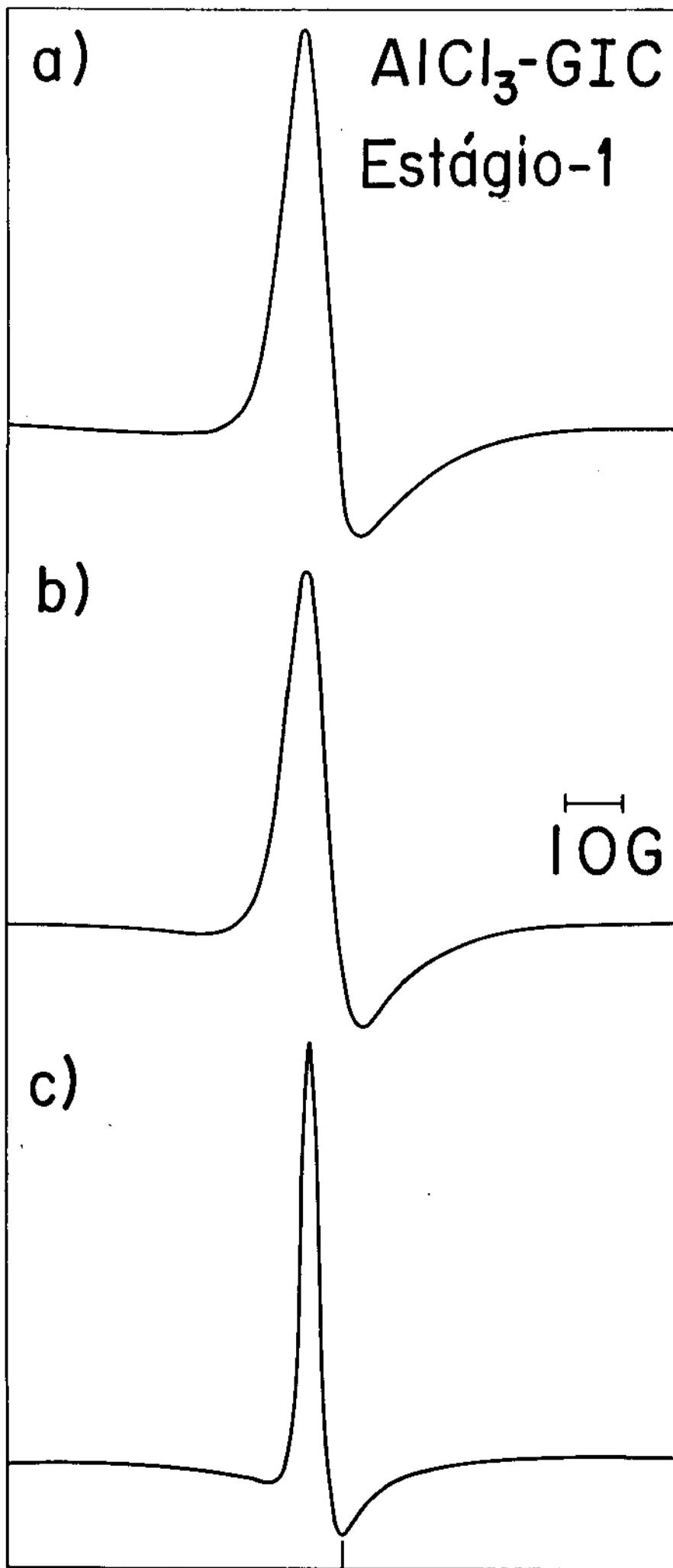
3280

3310

CAMPO MAGNÉTICO (GAUSS)

FIG 4.4 Espectro de CCSR a temperatura ambiente e com $H_o \perp \hat{C}$ para tres amostras de grafite- $AlCl_3$ de estágio 1 de mesma largura e altura mas diferentes espessuras: a) $d=0,08mm$; b) $d=0,4mm$; c) $d=0,6mm$, na configuração da figura (4.1a).

DERIVADA DA ABSORÇÃO



3336

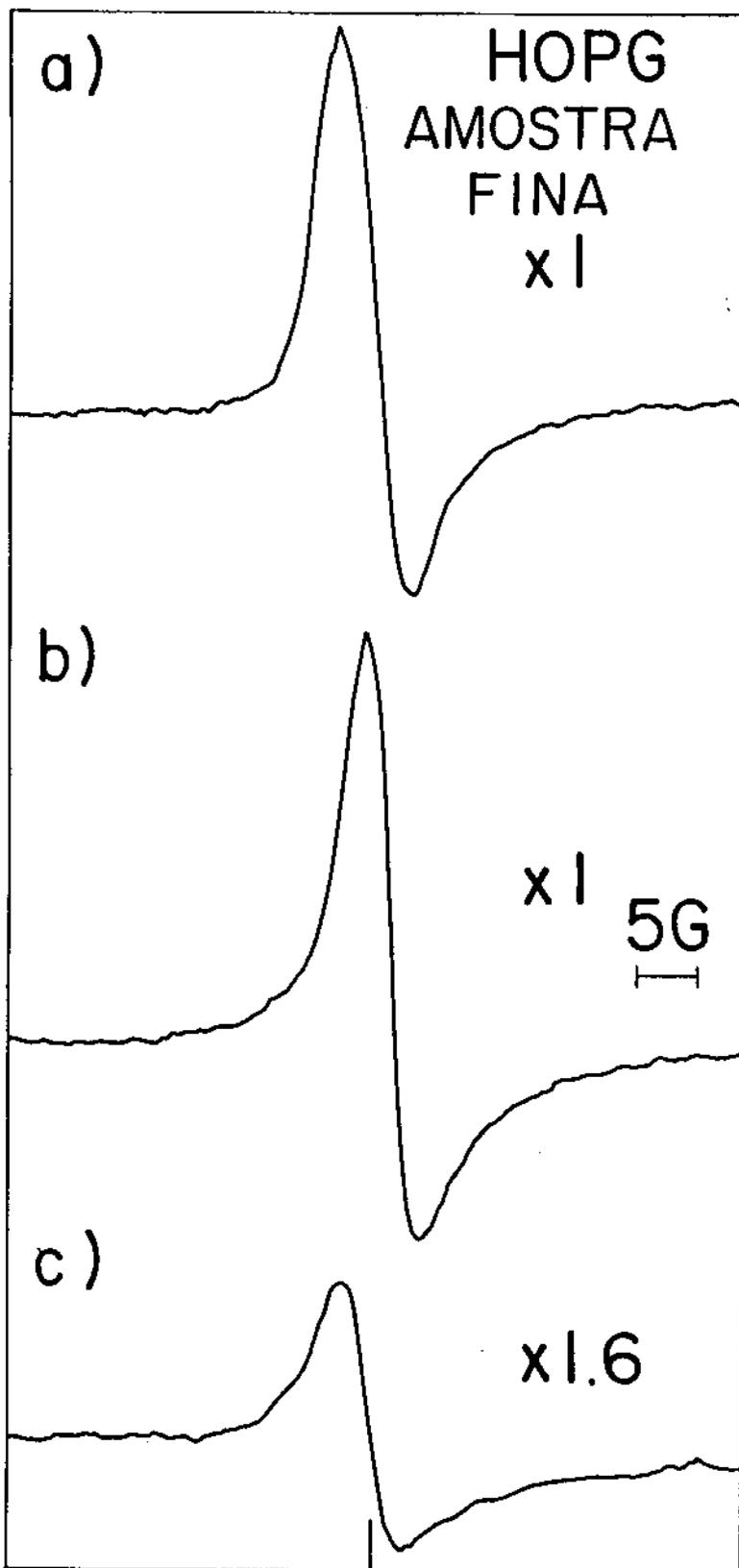
3396

3456

CAMPO MAGNÉTICO(GAUSS)

FIG 4.5 Espectros de CCSR para uma amostra fina de HOPG ($d=0,08\text{mm}$) nas tres configurações da figura (4.1).

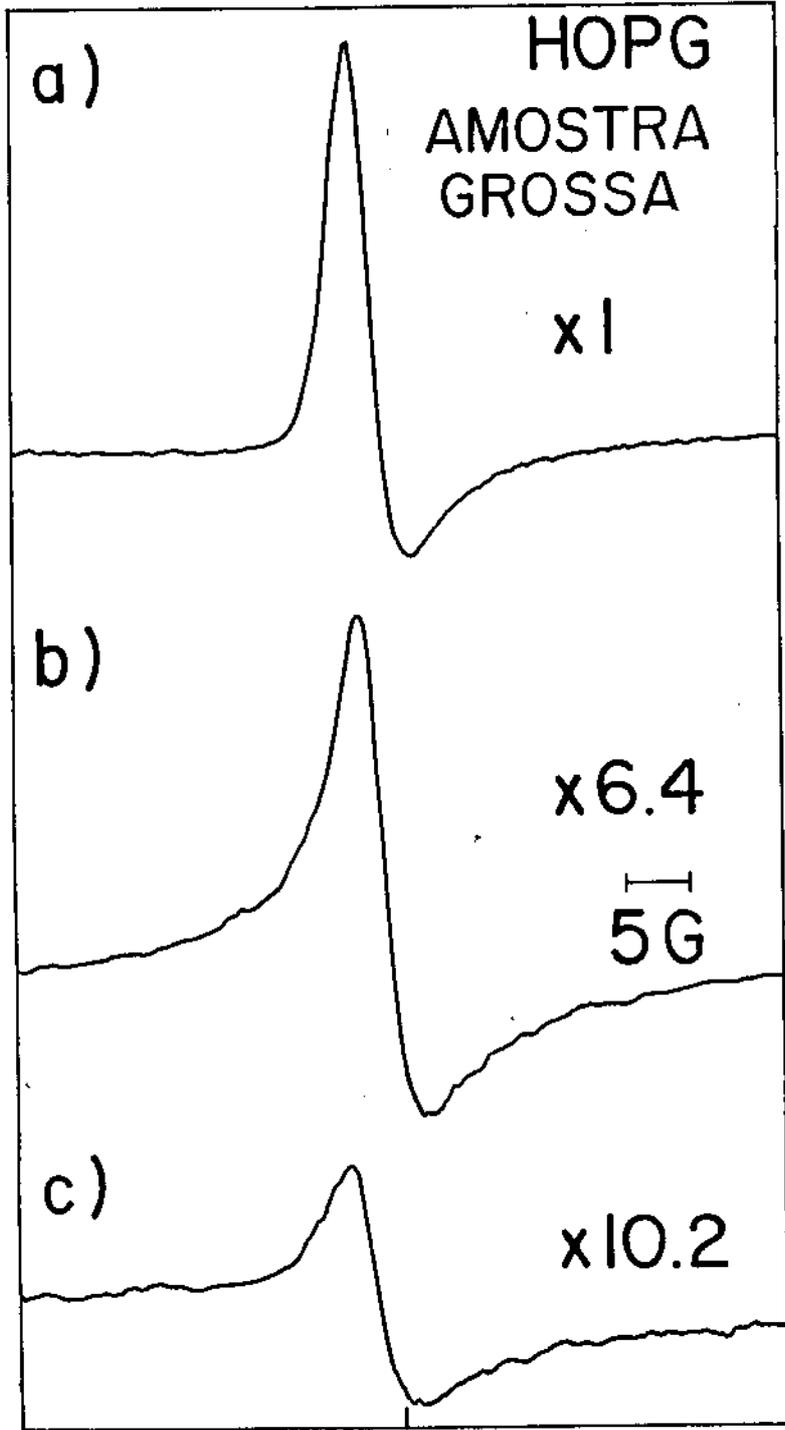
DERIVADA DA ABSORÇÃO



3247 3277 3407
CAMPO MAGNÉTICO (GAUSS)

FIG 4.6 Espectros de CCSR para uma amostra grossa de HOPG (d=1,0mm) nas tres configurações da figura (4.1).

DERIVADA DA ABSORÇÃO



3250 3280 3410
CAMPO MAGNÉTICO (GAUSS)

FIG 4.7 Espectros de CCSR (cruzes) e ajuste à teoria de Dyson (linha sólida) . Os parametros de ajuste são: a) $R=0,177\pm 0,050$ e $\lambda=4,3\pm 0,1$; b) $R=0,31\pm 0,01$ e $\lambda=6,00\pm 0,05$; c) $R=0,43\pm 0,05$ e $\lambda=6,21\pm 0,01$, para uma amostra de grafite- $SbCl_5$ de estágio 3 de dimensões $d=0,8\text{mm}$, $l=2,9\text{mm}$ e $h=3,0\text{mm}$.

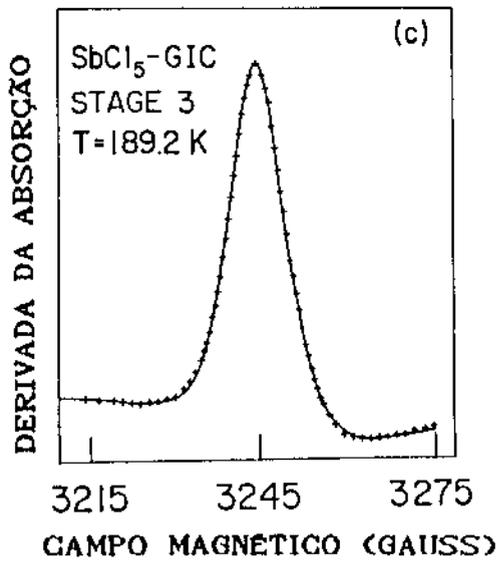
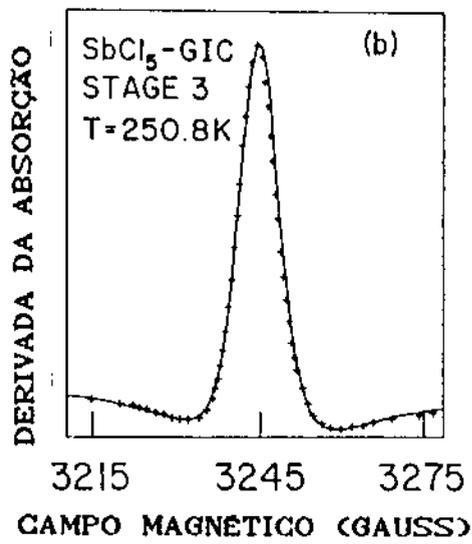
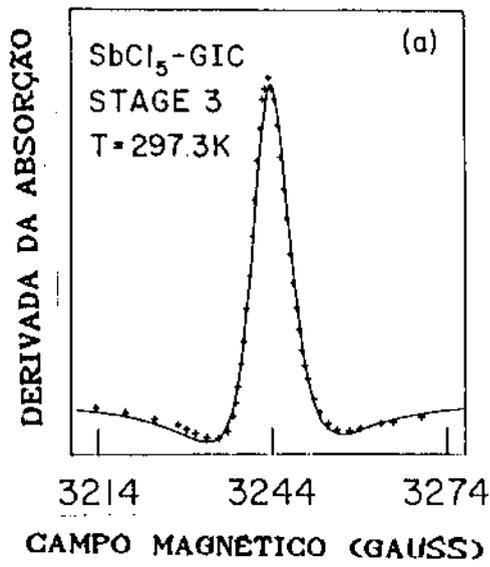
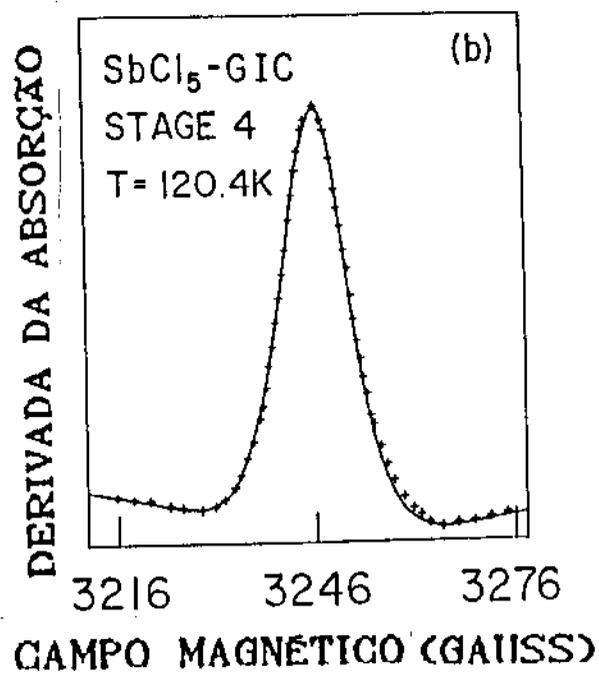
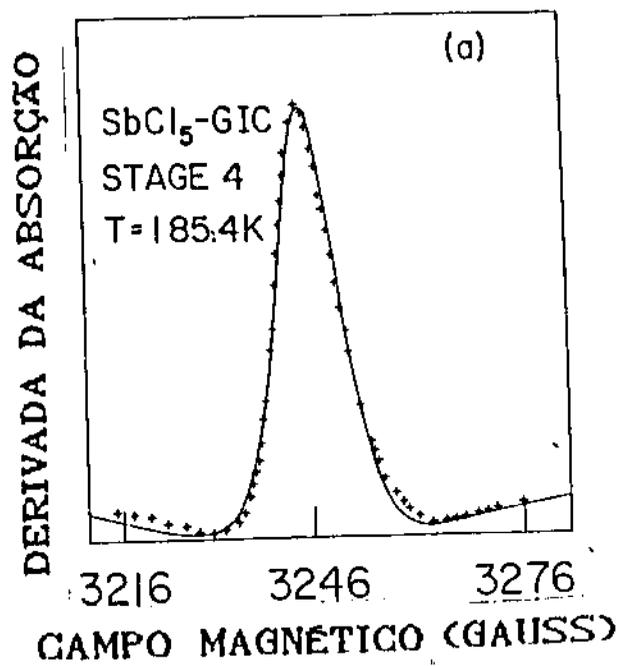


FIG 4.8 Espectros de CCSR (cruzes) e ajuste à teoria de Dyson (linha sólida). Os parâmetros de ajuste são: a) $R=0,20\pm0,05$ e $\lambda=5,2\pm0,1$; b) $R=0,371\pm0,005$ e $\lambda=5,75\pm0,05$, para uma amostra de grafite-SbCl₅ de estágio 4 de dimensões $d=1,0\text{mm}$, $l=2,4\text{mm}$ e $h=2,8\text{mm}$.



obtidos dos espectros de CCSR (ver figuras 4.7 e 4.8) comparados aos valores da literatura obtidos pelo método tradicional de quatro pontos.

A figura (4.9) mostra os espectros de RPE de uma amostra de dimensões ($d=1,0\text{mm}$ $l=1,4\text{mm}$ e $h=3,6\text{mm}$) de grafite- AlCl_3 estágio 2 para algumas temperaturas. A linha contínua é o ajuste teórico com uma forma de linha Dysoniana.

A figura (4.10) mostra o gráfico da resistividade no eixo \hat{C} , ρ_c versus temperatura obtido a partir dos parâmetros do ajuste dos espectros mostrados na figura (4.9).

A figura (4.11) mostra o gráfico de resistividade planar normalizada $(\rho_a(T)/\rho_a(300\text{K})) \times T$ obtida a partir do quadrado da intensidade normalizada.

A figura (4.12) mostra a variação da forma de linha de CCSR para uma amostra de dimensões ($d=0,6\text{mm}$, $l=2,2\text{mm}$ e $h=7,0\text{mm}$) de grafite AlCl_3 estágio 1 em função da frequência de modulação do campo magnético externo na condição $H_0 \parallel \hat{C}$, para as frequências de 1KHz, 25KHz e 100KHz.

A figura (4.13) mostra a variação na forma e na intensidade da linha de CCSR para a amostra da figura 4.12 com $H_0 \parallel \hat{C}$ e frequência de

modulação do campo magnético externo de 100KHz comparadas com a forma e a intensidade da linha com $H_o \perp \hat{C}$. O mesmo é mostrado na figura (4.14) para a amostra de grafite- $AlCl_3$ estágio 2 da figura 4.9.

A figura (4.15) mostra a variação na forma e na intensidade da linha de CCSR na configuração $H_o \parallel \hat{C}$ na frequência de modulação do campo magnético externo de 100KHz para uma amostra de $SbCl_5$ de dimensões ($d=0,8mm, l=2,9mm$ e $h=3,0mm$) comparada com a forma e a intensidade da linha na configuração $H_o \perp \hat{C}$.

A figura (4.16) mostra a variação na forma da linha de CCSR para $H_o \parallel \hat{C}$ para a amostra da figura 4.15 com as frequências de modulação do campo magnético externo de 1Khz, 10KHz, 25KHz e 100KHz.

TABELA 4.1

Resistividade no eixo \hat{C} do grafite $SbCl_5$ ($10^{-9} \Omega\cdot m$)

	Temperatura	GCSR	(*)	(**)
estágio 3	297K	16,3±2,0	13	15
	266K	11,6±1,0	11	13,5
	251K	8,4±0,7	10	13
	231K	7,8±0,6	9,5	12
	189K	7,8±0,6	7,5	11,5
estágio 4	185K	7,6±0,9	6,2	11,5
	166K	7,4±0,9	6,2	11
	120K	6,2±0,6	6,2	10

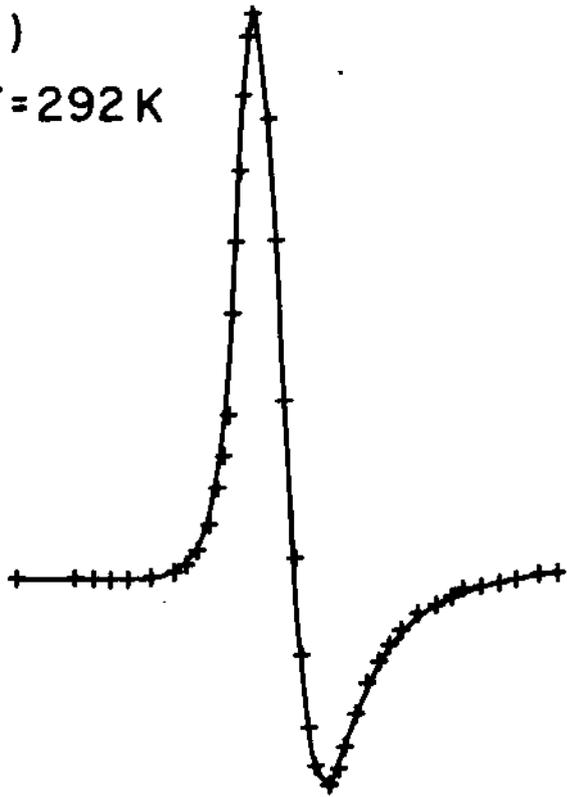
(*) Morelli (1983)

(**) Piraux (1985)

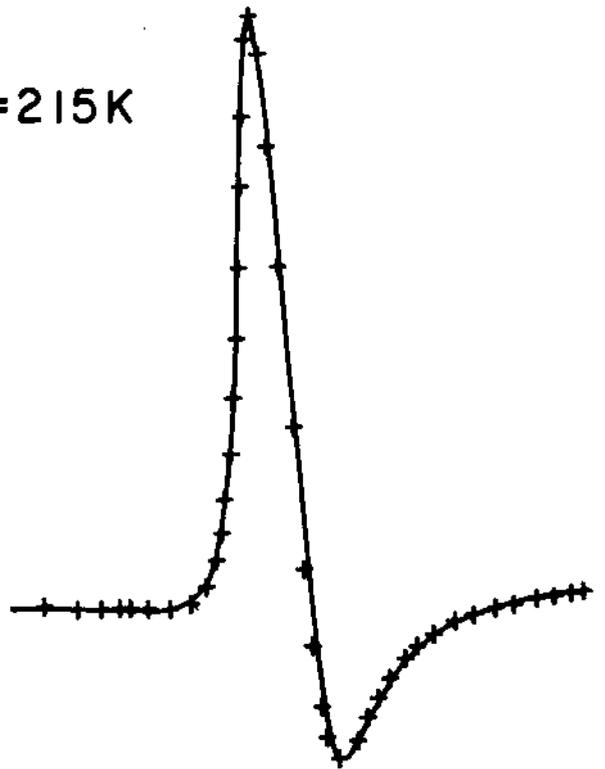
FIG 4.9 Espectros de CCSR (cruzes) e ajuste à teoria de Dyson (linha sólida). Os parâmetros de ajuste são: a) $R=0,1$ e $\lambda=1,605$; b) $R=0,1$ e $\lambda=1,86$; c) $R=0,1$ e $\lambda=2,21$, para amostras de grafite- AlCl_3 de estágio 2 de dimensões $d=1,0\text{mm}$, $l=1,4\text{mm}$ e $h=3,6\text{mm}$.

GRAFITE - AlCl_3 ESTÁGIO 2

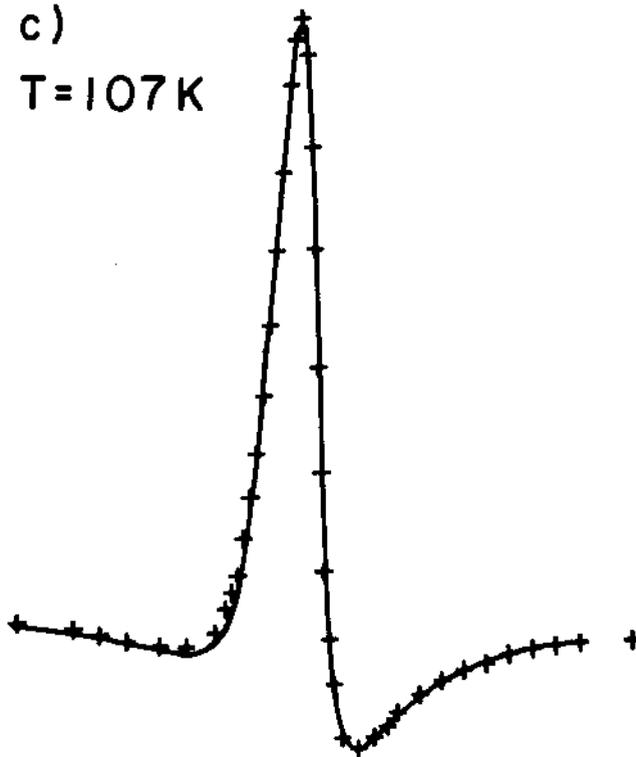
a)
T=292 K



b)
T=215 K



c)
T=107 K



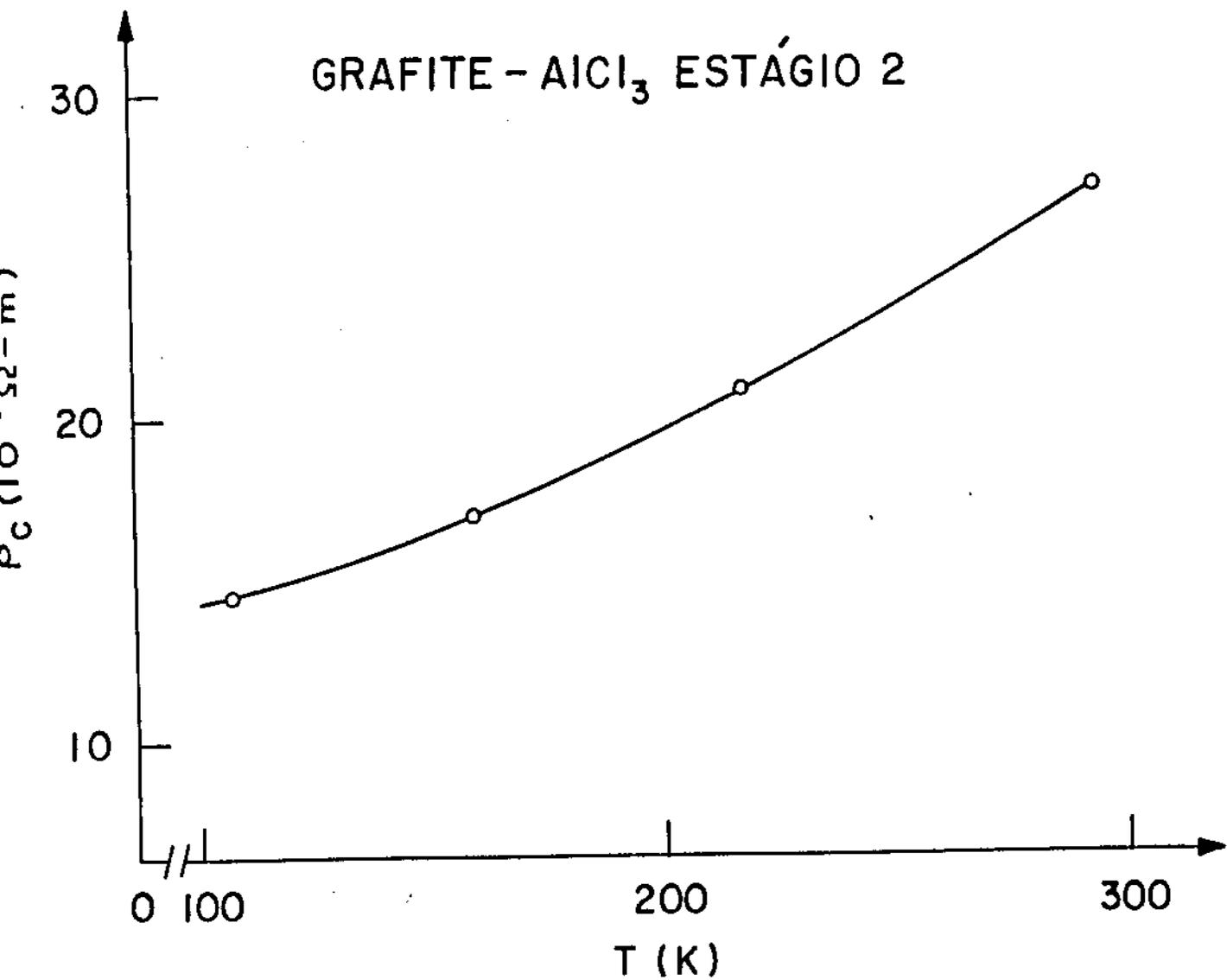


FIG 4.10 Resistividade ρ_c em função da temperatura para o estágio 2 de grafite- AlCl_3 obtida a partir do ajuste da figura (4.9).

GRAFITE - AlCl_3 - ESTÁGIO 2

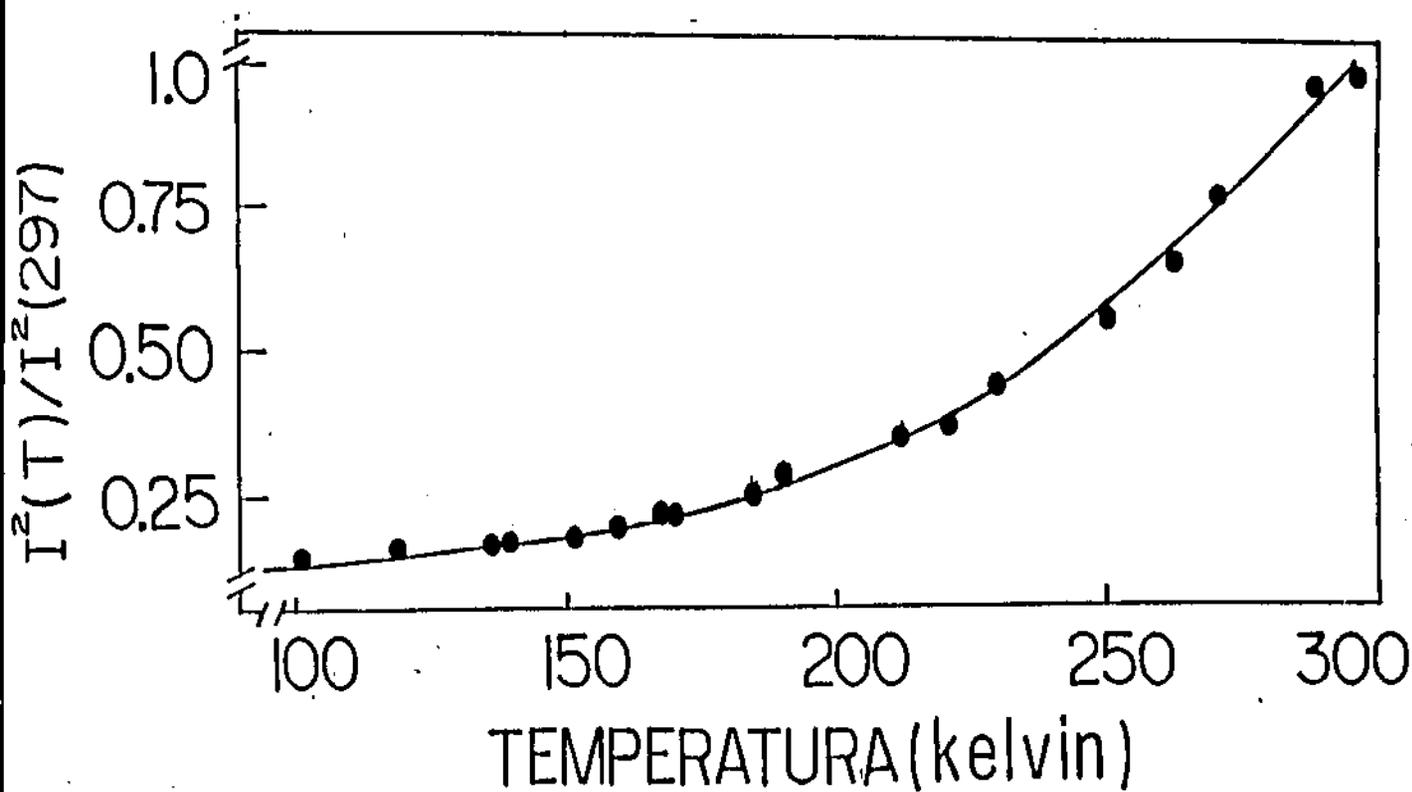
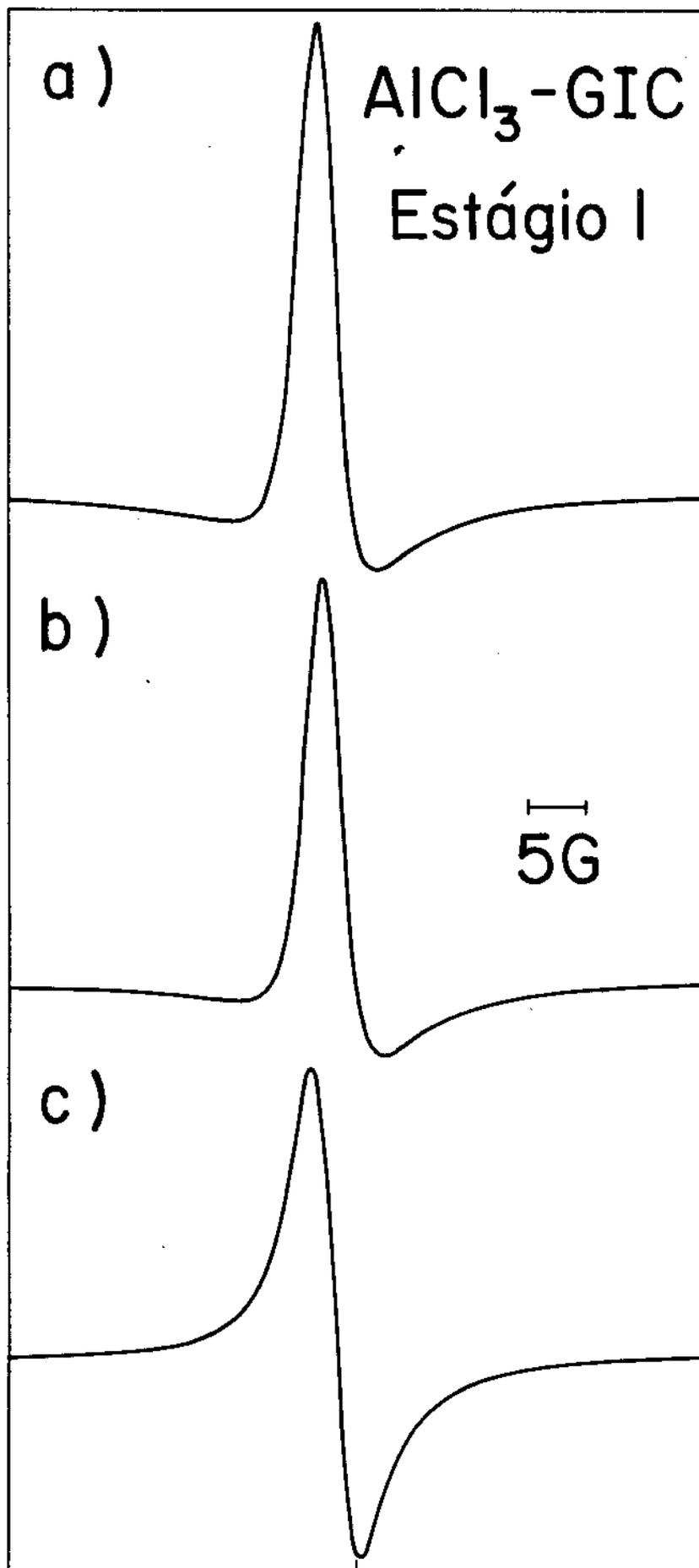


FIG 4.11 Dependência com a temperatura do quadrado da intensidade normalizada, para uma amostra de grafite- AlCl_3 de estágio 2 e dimensões $d=0,1\text{mm}$, $l=2,7\text{mm}$ e $h=7,0\text{mm}$.

FIG 4.12 Variação da forma de linha de CCSR à temperatura ambiente em função da frequência de modulação do campo magnético externo, com $H_0 \parallel \hat{C}$, na configuração da figura (4.1a), para uma amostra de grafite- $AlCl_3$ de estágio 1 e dimensões $d=0,6mm$, $l=2,2mm$ e $h=7,0mm$:
a) $\nu_m = 1KHz$; b) $\nu_m = 25KHz$; c) $\nu_m = 100KHz$.

DERIVADA DA ABSORÇÃO



3361

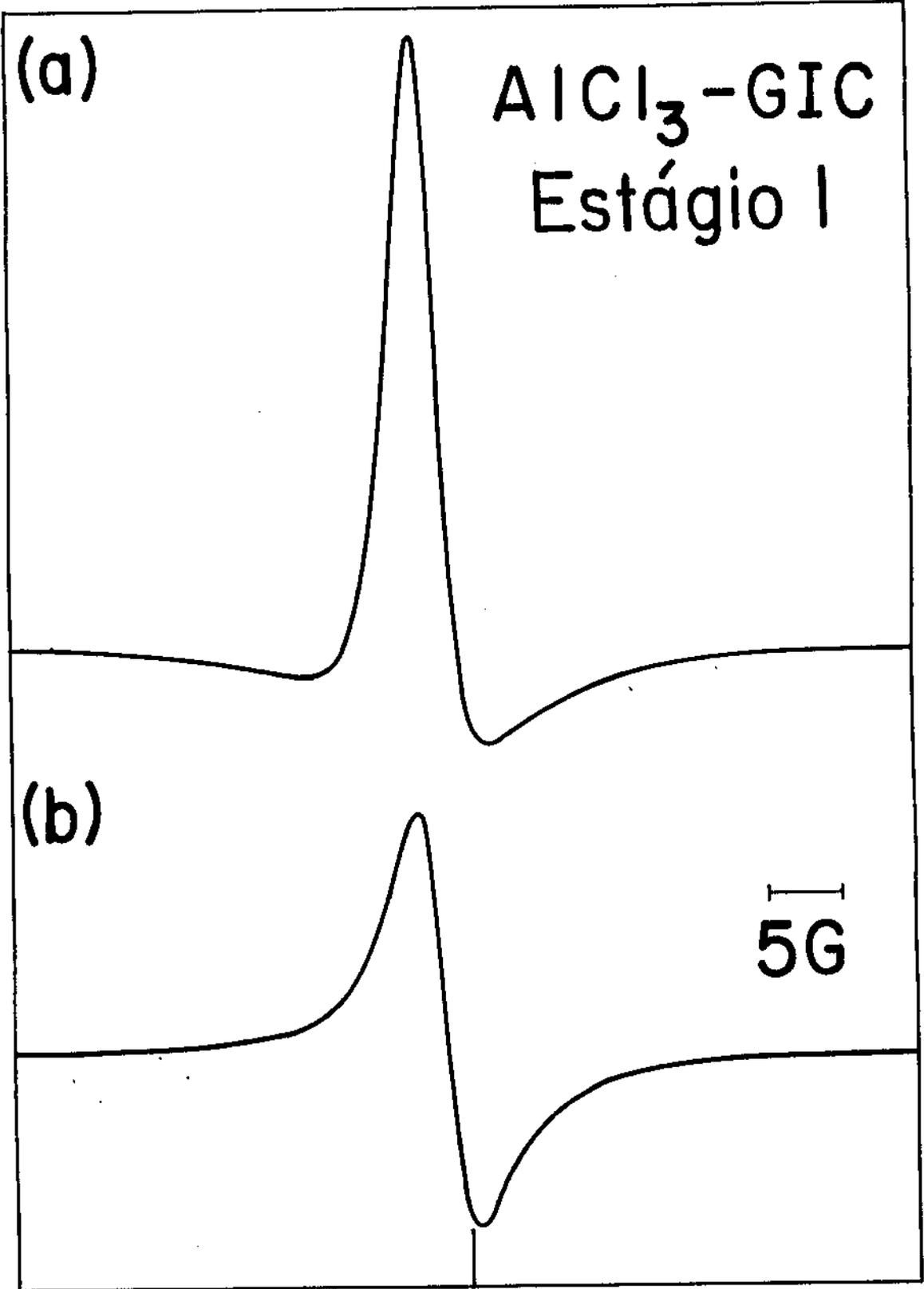
3391

3421

CAMPO MAGNÉTICO (GAUSS)

FIG 4.13 Anisotropia observada na intensidade e na forma de linha de CCSR à temperatura ambiente para $\nu_m = 100\text{KHz}$ para a amostra de grafite- AlCl_3 de estágio 1 da figura (4.12), na configuração da figura (4.1a): a) $H_o \perp \hat{C}$; b) $H_o \parallel \hat{C}$.

DERIVADA DA ABSORÇÃO



3361

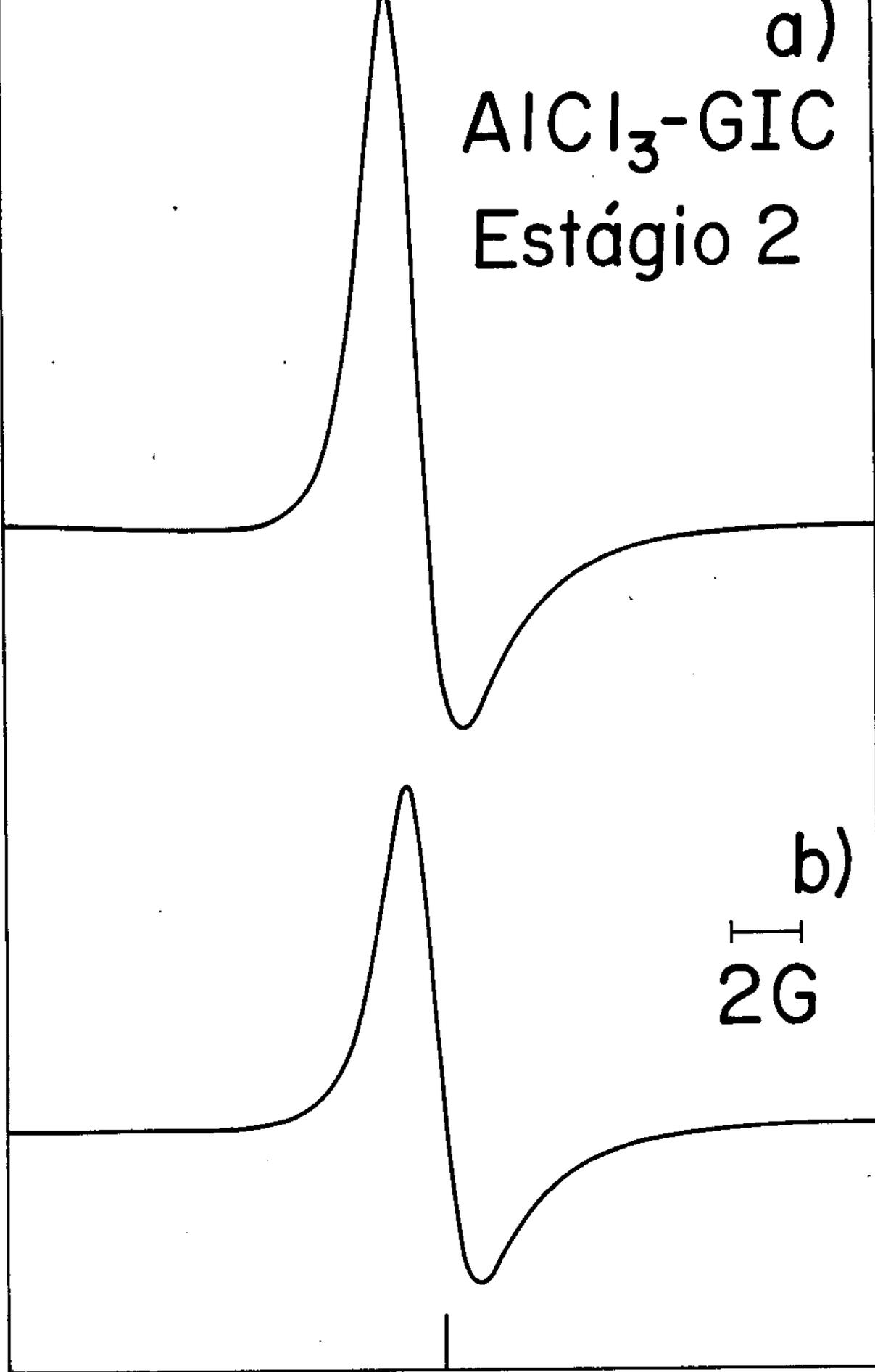
3391

3421

CAMPO MAGNÉTICO (GAUSS)

FIG 4.14 Anisotropia observada na intensidade e na forma de linha de CCSR à temperatura ambiente para $\nu_m = 100\text{KHz}$ para uma amostra de grafite- AlCl_3 de estágio 2 de dimensões $d=1,0\text{mm}$, $l=1,4\text{mm}$ e $h=3,6\text{mm}$, na configuração da figura (4.1a): a) $H_o \perp \hat{C}$; b) $H_o \parallel \hat{C}$.

DERIVADA DA ABSORÇÃO



a)
 $\text{AlCl}_3\text{-GIC}$
Estágio 2

b)
2G

3379

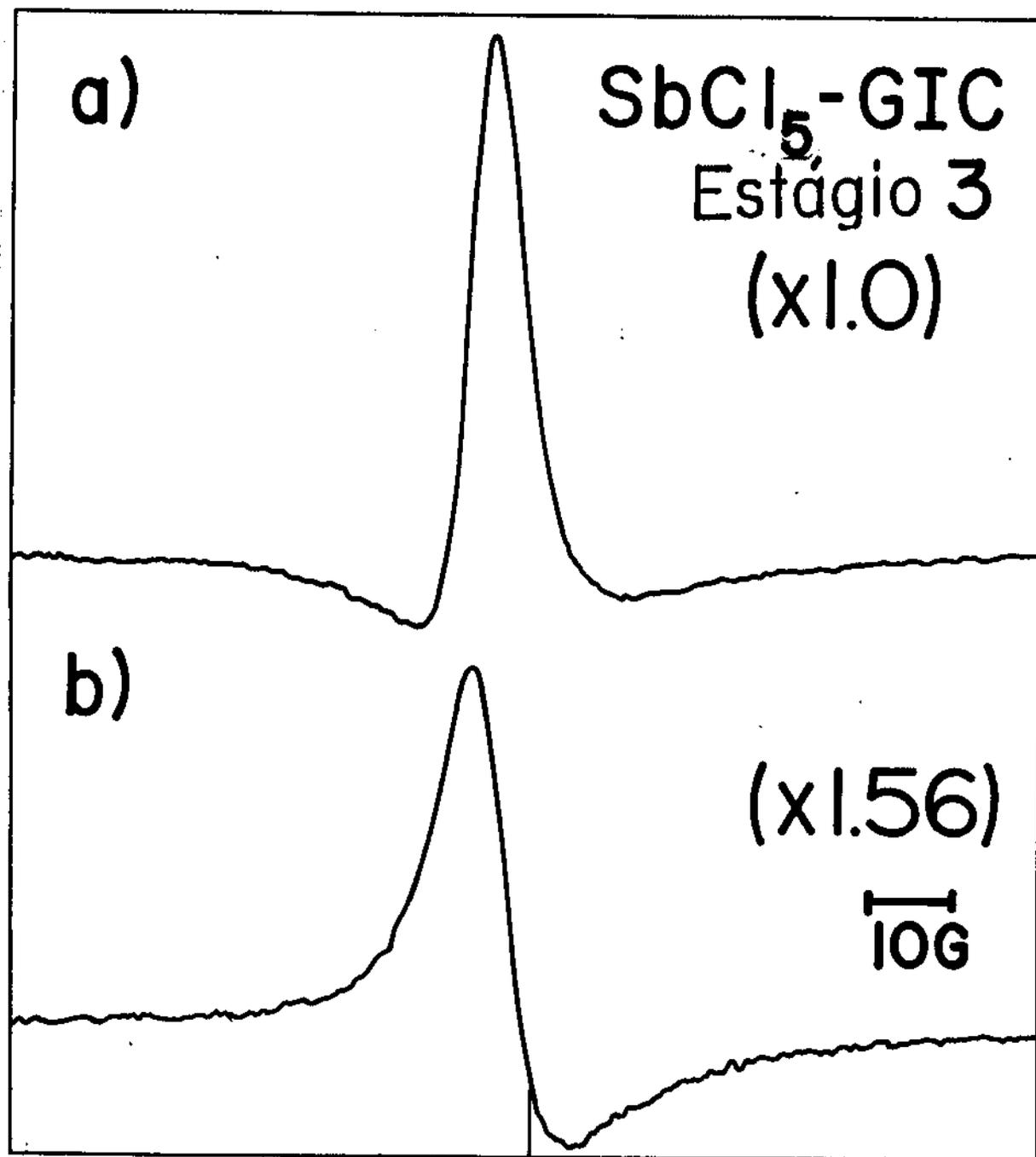
3391

3403

CAMPO MAGNÉTICO (GAUSS)

FIG 4.15 Anisotropia observada na intensidade e na forma de linha de CCSR à temperatura ambiente para $\nu_m = 100\text{KHz}$ para uma amostra de grafite- SbCl_5 de estágio 3 e dimensões $d=0,8\text{mm}$, $l=2,9\text{mm}$ e $h=3,0\text{mm}$, na configuração da figura (4.1a): a) $H_o \perp \hat{C}$; b) $H_o \parallel \hat{C}$.

DERIVADA DA ABSORÇÃO



3363

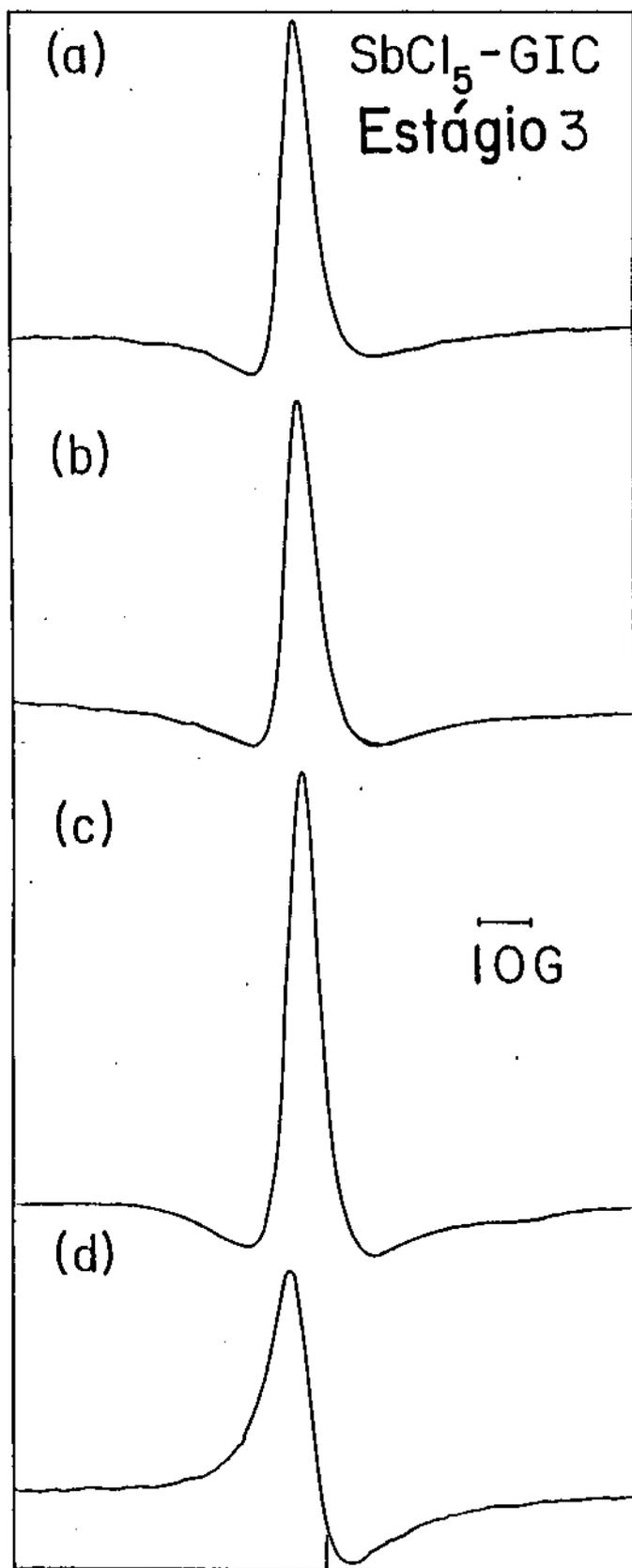
3393

3453

AMPO MAGNÉTICO (GAUSS)

FIG 4.16 Variação da forma de linha de CCSR à temperatura ambiente em função da frequência de modulação do campo magnético externo com $H_o \perp \hat{C}$, na configuração da figura (4.1a) para a amostra de grafite-SbCl₅ da figura (4.15): a) $\nu_m = 1\text{KHz}$; b) $\nu_m = 10\text{KHz}$; c) $\nu_m = 25\text{KHz}$; d) $\nu_m = 100\text{KHz}$.

DERIVADA DA ABSORÇÃO



3363

3393

3453

CAMPO MAGNÉTICO (GAUSS)

5.DISCUSSAO

Linha de RPE Observada

No grafite se observa uma ressonancia de portadores de carga (caracterizada por uma linha Dysoniana) intensa e anisotrópica. Wagoner(1960) obtém para a ressonancia à temperatura ambiente os valores de $g_{\parallel}=2,0495$ e $g_{\perp}=2,0026$. Além disso o g_{\parallel} é dependente da temperatura decrescendo a medida que a temperatura aumenta. O mesmo comportamento foi observado por Stein(1985) para o HOPG.

Nos intercalados também se observa uma linha Dysoniana e intensa, porém, praticamente isotrópica ($g_{\sim} 2,0040$). Não se observa mudança significativa do valor de g em função do intercalante, do estágio ou da temperatura.

Uma das questões levantadas no início dos trabalhos de RPE em intercalados dizia respeito ao fato de não serem observadas duas linhas de ressonancia, uma devido ao grafite e outra ao intercalante. A resposta para essa questão reside no fato de que os portadores de carga estão confinados às camadas adjacentes ao intercalante. Isso explicou os resultados de Battalan(1978) que encontrou frequencias de oscilações magnetotérmicas idênticas nos estágios 2 e 4 de compostos aceitadores. Também Shieh(1979) conclui que muito pouca carga é transferida para as

camadas interiores com base em seus resultados de transições óticas de baixa energia. Por outro lado Pietronero(1978) calculou a blindagem não linear como função da densidade de carga e descobriu que a densidade deveria cair por uma ordem de grandeza nas camadas interiores em relação à adjacente. Palchan(1983) observa o fenomeno de transeferencia de carga das camadas interiores do grafite para as camadas adjacentes ao intercalante, monitorando por RPE a intercalação para compostos de grafite-F. Antes da intercalação ele vê a linha de HOPG a ambiente, na posição $H_0 \parallel \hat{C}$, com $g_{\parallel} = 2,047$. Imediatamente depois da exposição à atmosfera de fluor, a mesma linha do HOPG é observada na mesma posição com intensidade levemente menor, e uma linha simétrica (característica de um filme superficial) bem mais intensa é observada com $g = 2,000$. Após 80 minutos de exposição ao F_2 se observa uma drástica redução na linha do HOPG e a linha em $g = 2,000$ aparece com mesma intensidade mas agora não mais simétrica.

Valor de g

Com base na teoria de Elliot e na estrutura de bandas do grafite McClure e Yafet(1962) explicaram o comportamento do g observado no grafite por Wagoner, tanto no que diz respeito à anisotropia $g_{\parallel} \gg g_{\perp}$ quanto à dependencia com a temperatura do g_{\parallel} .

Quando o campo magnético está no plano, na ausencia do acoplamento

spin-órbita, o momento magnético orbital na direção do campo está "quenched" nos 2 estados π degenerados (modelo bidimensional). O acoplamento spin-órbita mistura orbitais π e σ tendo spins orientados na direção do campo e isso resulta numa diferença em relação ao g do elétron livre dada por:

$$\Delta g_{\perp} = 2 \sum_{\sigma} \frac{\langle \pi | l_z | \sigma \rangle \langle \sigma | \frac{1}{2} l_z \zeta(r) | \pi \rangle}{E_{\pi} - E_{\sigma}}$$

Sendo a constante do spin-órbita para os estados 2p do carbono $\lambda_{2p} = 3,7 \times 10^{-3} \text{ eV}$ e com uma diferença em energia das bandas σ mais próximas para as bandas π de 10eV, eles obtêm $\Delta g_{\perp} = 3,7 \times 10^{-4}$ em razoável concordância com o valor experimental. Esse caso pode ser classificado dentro da teoria de Elliot como o caso em que a degenerescência não é removida pelo acoplamento spin-órbita.

Para o Δg_{\parallel} é necessário considerar o modelo tridimensional do grafite. Quase todos os portadores estão nas bandas degeneradas $E_3(k_z)$, com os elétrons perto de $k_z=0$ e os buracos perto de $k_z=\pm\pi/C_0$. O acoplamento spin-órbita remove a degenerescência das bandas E_3 ao longo da direção HK e McClure e Yafet calculam o Δg_{\parallel} encontrando os níveis de energia dos portadores na presença do campo. A matriz da hamiltoniana entre os 4 orbitais π é tratada exatamente e a contribuição dos orbitais σ em 2^a ordem. Para calcular o valor médio de Δg_{\parallel} tem-se que tomar a média sobre a superfície de Fermi como faz Elliot em seu caso B. O

ajuste da teoria com os dados experimentais de Wagoner de g_{\parallel} para várias temperaturas entre ambiente e nitrogênio líquido, permitiu a obtenção do "splitting" de spin-órbita e uma primeira determinação de alguns parâmetros da estrutura de bandas do grafite, até então desconhecidos.

Para os intercalados, o valor de g é isotrópico e próximo do valor de g_{\perp} do grafite. Esse resultado pode ser interpretado com a ajuda do modelo diluído, em que o aumento dos portadores desloca o nível de Fermi para cima (doadores) ou para baixo (aceitadores) do ponto onde a banda do grafite é degenerada, deste modo, possibilitando a interpretação do Δg de acordo com o caso A de Elliot. Uma outra interpretação alternativa é que a intercalação, ao abaixar o grau de simetria da estrutura cristalina, remove a degenerescência das bandas π ao longo da direção HK.

Largura de Linha

Diferentemente do que tem sido observado em metais, em que a largura de linha de CCSR aumenta com o aumento da temperatura, Beuneu(1977) e Monod(1979), no HOPG e intercalados de grafite a largura de linha de CCSR diminui com o aumento da temperatura.

Vamos usar a teoria de Elliot para o HOPG, identificando $\tau_S = T_1$ o tempo de relaxação spin-rede ou o tempo em que a magnetização longitudinal relaxa. Em metais, de um modo geral $T_1 \sim T_2$ onde T_2 é o

tempo de relaxação da magnetização transversal. Se a linha de RPE não está inhomogeneamente alargada T_2 está relacionado com a largura da linha por:

$$T_2 = \frac{1}{\gamma \Delta H}$$

onde γ é o fator giromagnético. Para $T \ll \Theta_D$ a expressão obtida por Elliot é:

$$T_1 \sim \frac{\tau_r T^2}{\Delta g^2 \Theta_D^2}$$

o que dá para ΔH a expressão:

$$\Delta H_{\perp} \sim \frac{\Delta g_{\perp}^2 \Theta_D^2}{\gamma \tau_r T^2}$$

que pode ser reescrita como:

$$\Delta H_{\perp} \sim \frac{\Delta g_{\perp}^2 \Theta_D^2 e}{\gamma m^* \mu T^2}$$

onde e é a carga do elétron, m^* é a massa efetiva e μ é a mobilidade, que vamos supor ser a mobilidade planar μ_a substituindo então os valores

$$\Delta g_{\perp} = 2.0035 \text{ Stein(1985)}$$

$$\Theta_D = 400\text{K} \text{ (Murray 1969 e Mizutani 1978)}$$

$$m^* = 0.05m_e \text{ (Dresselhaus 1980)}$$

$$\mu_a(100\text{K}) = 6 \times 10^6 \text{ cm}^2\text{-statvolt}^{-1}\text{-s}^{-1} \text{ (Spain 1967)}$$

$$\gamma = 1,76 \times 10^7 \text{ gauss}^{-1}\text{-s}^{-1}$$

Estimamos o valor de $\Delta H_{\perp}(100\text{K}) \sim 2,30$ gauss. Esse valor concorda em ordem de grandeza com o valor obtido experimentalmente de $\Delta H_{\perp\text{exp}}(100\text{K}) = 3,70$ gauss, indicando que o mecanismo de Elliot pode explicar a largura de linha no HOPG. O fato de estarmos considerando só ΔH_{\perp} é devido ao fato de que a expressão de Elliot só pode ser aplicada para esse caso, onde o valor de g é próximo de 2. Por outro lado, a partir da relação de Elliot podemos escrever a dependencia com a temperatura da largura de linha como:

$$\Delta H_{\perp}(T) \propto \frac{1}{T^{-3/2} T^2} \propto T^{-1/2}$$

porque a mobilidade planar para o grafite varia com a temperatura com $T^{-3/2}$ (Spain 1967). Do ajuste de mínimos quadrados dos dados experimentais na forma $\Delta H_{\perp} = CT^{\alpha}$ obtivemos $\alpha = -0,43$. Esse resultado é mostrado na figura (4.2).

Nos intercalados a teoria de Elliot não pode mais ser usada no limite $T \ll \Theta_D$ pois para os intercalados ($200 < \Theta_D < 400$) (Murray 1969 e

Mizutani 1978). Para os intercalados a relação de Elliot deve ser usada na forma:

$$\Delta H(T) \propto \frac{\Delta g^2}{\gamma \tau_r^2}$$

Por outro lado, em vários compostos, sobretudo em aceitadores, a largura de linha mostra evidencia de uma transição tipo ordem-desordem (Khanna 1978, Stein 1985b).

A largura de linha de CCSR em compostos de metais alcalinos doadores varia quase uma ordem de grandeza ao se passar por exemplo do estágio 1 do grafite-Li ($\Delta H_{C_6Li} = 2,64G$, Lauginie 1980) ao estágio 1 do grafite-K ($\Delta H_{C_6K} \cong 10G$, Murata 1982) e mais uma ordem de grandeza ao se passar ao estágio 1 do grafite-Rb ($\Delta H_{C_6Rb} \sim 90G$, Murata 1982) e não é observada no grafite-Cs (ΔH_{C_6Cs} não observada, Müller 1962). Como o "splitting do spin-órbita cresce com o número atômico Z, esse resultado pode ser tomado como consequência da interação spin-órbita como sugerido por Elliot. Para aceitadores Davidov (1983) também observou aumento na largura de linha com o número atômico em compostos moleculares de F com P, Ge, As, Sb e I. No entanto, não se vê na literatura uma correlação sistemática entre Δg e ΔH com exceção do trabalho de Müller (1962). Outro fato que não é entendido é que tanto para doadores como para aceitadores a largura de linha apresenta um mínimo no estágio 2 (em alguns compostos

no estágio 3). De qualquer forma, para uma análise do problema à luz da teoria de Elliot a resistividade nos intercalados tem que ser melhor conhecida.

Um outro aspecto da questão da largura de linha em intercalados é a dúvida que surge sobretudo em relação a linhas muito largas, se o ΔH é devido a T_2 ou se se deve a uma distribuição de valores de g devido à inhomogeneidades. Medidas de RPE em outras frequências de microonda são necessárias para esclarecer esse ponto e amostras de dimensões apropriadas para cavidade de banda Q (35 GHz) devem ser preparadas no Laboratório de Propriedades Magnéticas.

Condições de Penetração da Microonda em Diferentes Geometrias

Vimos no capítulo 2 as condições de contorno para campos oscilantes num meio condutor. A introdução de uma amostra metálica no centro da cavidade ressonante mostrada na figura (2.8) vai perturbar as linhas de campo de modo a satisfazer à condição de que H_μ (campo magnético de microonda) seja tangente à superfície metálica. Isso pode ser checado se analisarmos as figuras (4.5b) e (4.5c). Temos os espectros de RPE de uma amostra retangular fina deitada no centro da cavidade. A microonda deve penetrar principalmente pelas faces superior e inferior. Por outro lado o campo magnético externo H_0 vai estar sempre

perpendicular a uma parte da microonda e paralelo à outra. Então para duas direções perpendiculares do campo H_0 se deve esperar intensidades diferentes uma vez que quando $\vec{H}_0 \parallel \vec{H}_\mu$ a condição de ressonância não é satisfeita. As figuras (4.5b) e (4.5c) mostram que isso efetivamente ocorre. Raciocínio semelhante pode ser aplicado aos espectros das figuras (4.6b) e (4.6c), apenas com a diferença que neste caso também existe microonda entrando pelas bordas.

Vamos analisar agora em detalhe a penetração da microonda para as configurações da figura 4.1a e 4.1b. Para a figura 4.1a temos que pela face denominada I a microonda penetra com o campo elétrico paralelo ao plano. Isso significa que no termo de corrente que aparece na equação de Maxwell teremos $j_y = \sigma_a E'_y$ e o "skin-depth" será governado por σ_a . Por outro lado, a difusão dos portadores se dará ao longo do eixo \hat{C} , e chamaremos de T_{Dc} o tempo de difusão para esse processo. É importante frisar que esse é o tempo para os portadores de carga atravessarem o "skin-depth" δ_a com a velocidade dada pelas propriedades de transporte no eixo \hat{C} .

Na face II a microonda penetra com o campo elétrico paralelo ao eixo \hat{C} . O "skin-depth" é governado por σ_c e a difusão se dá na direção y . O tempo de difusão T_{Da} é então o tempo que os portadores levam para atravessar o "skin-depth" δ_c com a velocidade dada pelas propriedades de transporte no plano.

Na face III podemos diferenciar dois casos, conforme foi visto nas

figuras 4.5b, 4.6b e 4.5c e 4.6c. Quando o campo magnético externo é perpendicular ao eixo \hat{C} da amostra, vamos ter o campo elétrico da microonda paralelo ao plano, portanto o "skin-depth" governado por σ_a . A difusão se dará na direção do eixo x e agora é necessário definir outro tempo de difusão que chamaremos de T_{Daa} , que é o tempo que os portadores de carga levam para atravessar o "skin-depth" δ_a com a velocidade dada pelas propriedades de transporte no plano. Por outro lado quando o campo magnético externo é paralelo ao eixo \hat{C} da amostra, vamos ter o campo elétrico da microonda paralelo ao eixo \hat{C} , o "skin-depth" governado por σ_c e a difusão na direção x com tempo de difusão T_{Da} .

Para amostras de diferentes geometrias e diferentes anisotropias (razão σ_a/σ_c) deve variar a contribuição da microonda que entra pelas faces I, II e III. Se numa primeira aproximação desprezamos a contribuição da face III devido à inhomogeneidade da microonda e por ser na prática a de menor área, é razoável supor que para as outras duas faces a contribuição à intensidade da linha observada seja dada por:

$$\frac{I(II)}{I(I)} = \frac{d}{l} \sqrt{\frac{\rho_c}{\rho_a}}$$

Essa relação pode no entanto estar subestimando a contribuição de I(I) devido ao fato de que para essa face o "skin-depth" foi estimado no caso ideal de distribuição homogênea de carga. No entanto como foi visto no Capítulo 2 quando foi discutida a blindagem do intercalante, essa

distribuição varia ao longo do eixo \hat{C} . Um modelo teórico para essa distribuição é discutido por Pietronero (1978).

De qualquer forma é razoável esperar que para amostras grossas e materiais muito anisotrópicos a penetração pela face II domine. Por outro lado, para amostras muito finas e materiais menos anisotrópicos a penetração pela face I deve dominar. De um modo geral podemos esperar variação do espectro de CCSR em função da espessura da amostra. E isso realmente acontece e está mostrado nas figuras (4.3) e (4.4) para o HOPG e grafite- AlCl_3 respectivamente.

Vamos agora passar a discutir a configuração da figura (4.1b). Para as faces I' e II', a microonda penetra com o campo elétrico paralelo ao plano, logo o "skin-depth" é governado por σ_a e a difusão se dá também ao longo do plano com tempo de difusão T_{Daa} .

Para a face III', a microonda penetra com o campo elétrico paralelo ao plano, logo o "skin-depth" é governado por σ_a e a difusão se dá ao longo do eixo \hat{C} com tempo de difusão T_{Dc} .

A comparação da ressonância de uma mesma amostra nas configurações de (4.1a) e (4.1b) nos dá outra possibilidade de checar a veracidade de nossas suposições. Vamos discutir o que esperamos do espectro de CCSR de uma amostra muito fina de HOPG ($d=0.08\text{mm}$) na configuração da figura 4.1a. Para essa configuração esperamos que a contribuição dominante seja da face I, logo, esperamos que o "skin-depth" seja governado por σ_a e o tempo de difusão seja T_{Dc} . Para a configuração da figura (4.1b) vamos

esperar que a maior contribuição seja da face III' e de novo teremos σ_a e T_{Dc} . Logo, não devemos esperar variação na intensidade da ressonância para essa amostra. Isso pode ser observado comparando as figuras (4.5a) e (4.5b).

Mas para uma amostra grossa de HOPG ($d=1,0\text{mm}$) não devemos esperar observar a mesma intensidade nos espectros das duas configurações. Para a configuração da figura (4.1a) devemos ter agora a contribuição dominante à intensidade proveniente da face II, logo, o "skin-depth" será dado por σ_c e o tempo de difusão por T_{Da} . Para a configuração da figura (4.1b) devemos ter contribuição de I', II' e III', logo, vamos ter uma combinação de σ_a e T_{Dc} e de σ_a e T_{Daa} . Como $\delta_c \sim 10\delta_a$ devemos esperar, como de fato ocorre e pode ser visto comparando as figuras (4.6a) e (4.6b) que a intensidade da linha observada na configuração da figura (4.1a) é muito maior que a observada na configuração da figura (4.1b).

Aplicação da Teoria de Dyson

Vimos na discussão precedente que em certas situações limites podemos ter a penetração da microonda predominantemente por uma das faces da amostra. Nessas situações, vamos então aplicar a teoria desenvolvida por Dyson para a placa plana infinita, cientes de que ao fazer isso estamos fazendo algumas aproximações:

1- A teoria de Dyson é para o caso unidimensional. Aqui estamos

desprezando a penetração da microonda nas outras faces que não a que dá contribuição dominante.

2- A teoria se aplica a meios homogêneos e isotrópicos. Aqui a anisotropia será tratada de acordo com a discussão feita anteriormente e não levaremos em conta a inhomogeneidade da distribuição de cargas a não ser pelo fato de admitirmos que δ_a possa estar subestimado.

A aplicação da teoria de Dyson será feita em 3 geometrias de amostras que corresponderão a aplicação da teoria de Dyson nas três regiões discutidas no Capítulo 2: Amostra fina, Região intermediária e amostra grossa. Levando em conta que, dependendo da situação, a difusão dos portadores pode ser ao longo da largura da amostra, ora vamos ter $\theta=d$, ora vamos ter $\theta=1$.

Vimos que quando a amostra é grossa, a penetração é predominantemente pela face II da figura (4.1a) e vamos ter o "skin-depth" δ_c e a difusão dos portadores ao longo do eixo y com tempo de difusão T_{Da} . Podemos portanto identificar $\delta=\delta_c$ e $\theta=1$. Para os intercalados aceitadores esses "skin-depths" são de décimos de milímetros. A largura das amostras situa-se em geral entre 1,5 a 3,5mm. De modo que estamos em geral nos casos de "amostra fina" ou "caso intermediário".

Aplicação da Teoria de Dyson no "Caso Intermediário".

As amostras grossas de grafite-SbCl₅ se constituem num bom exemplo

da aplicação da teoria de Dyson para o "caso intermediário", com aspas para designar que aqui $\theta=1$ e $l > 2\delta_c$. Da forma de linha obtida para a amostra de estágio 3 ($d=0,8\text{mm}$ $l=2,9\text{mm}$ e $h=3,0\text{mm}$) e de estágio 4 ($d=1,0\text{mm}$, $l=2,4\text{mm}$ e $h=2,8\text{mm}$) em várias temperaturas pode-se observar claramente os tres parametros A,B e C descritos no Capítulo 2. A partir deles foi então feito um ajuste para se obter os valores dos parametros $R=(T_{Da}/T_2)^{1/2}$ e $\lambda=l/\delta_c$. Para a amostra de estágio 3 o ajuste foi feito entre ambiente e 180K. A partir dessa temperatura, o pequeno valor observado para o parametro C, reduziria bastante a precisão na determinação de R e λ . Por outro lado, para a amostra de estágio 4 a temperaturas maiores que 190K não foi possível ajustar a forma de linha a uma Dysoniana. Possivelmente o aumento de $\rho_a(T)$ para altas temperaturas (Zellar 1979) torna a contribuição da face I da figura (4.1a) não desprezível. Na figura (4.7) é mostrado o espectro e seu ajuste teórico para algumas temperaturas da amostra de estágio 3. A figura (4.8) mostra o mesmo para a amostra de estágio 4.

Do parametro ajustado $\lambda=l/\delta_c$ é então possível obter o "skin-depth" δ_c . E conhecendo o valor de l e da frequencia de microonda ω é possível obter o valor da resistividade ρ_c a partir da expressão para o "skin-depth":

$$\lambda=l/\delta_c \quad \Rightarrow \quad \delta_c = \frac{l}{\lambda}$$

$$\delta_c = \sqrt{\frac{2\rho_c}{\omega \mu}}$$

Para os materiais paramagnéticos podemos tomar sem problemas $\mu = \mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \Omega\text{-s/m}$. Dessa forma escrevemos:

$$\rho_c = \frac{1}{2} \frac{l^2}{\lambda^2} \omega \mu_0$$

A tabela (4.1) mostra os valores de ρ_c que nós obtivemos pelo método descrito acima para as amostras de estágio 3 e 4 de grafite-SbCl₅ e os valores existentes na literatura (Morelli 1983 e Piraux1985) obtidos por medidas de resistividade d.c. utilizando o método tradicional de 4 pontos. Considerando que cada autor usou amostras diferentes, achamos boa concordância dos resultados que nós obtivemos, dentro das limitações do método, com os constantes da literatura.

Aplicação da Teoria de Dyson no Caso de "Amostra Fina"

Novamente neste contexto "amostra fina" significa amostra estreita. Temos uma amostra grossa de grafite-AlCl₃ estágio 2 de dimensões (d=1,0mm, l=1,4mm e h=3,6mm). Aqui temos novamente (δ_c, T_{Da}) e acreditamos estar na região $k \ll 2\delta$. De fato as linhas observadas a temperatura ambiente tem pequeno valor da razão A/B e não se observa o parametro C, indicando ser realmente esse o caso. A medida que tomamos espectros a temperaturas mais baixas, vemos tanto a razão A/B começar a

aumentar como começar a aparecer o parâmetro C , característico do começo do aparecimento da chamada região intermediária da teoria de Dyson. Na figura (4.9) a linha experimental e o ajuste teórico com a teoria de Dyson são mostrados. Observe-se a não dependência nessa região do valor do parâmetro R .

Na figura (4.10) podemos ver os valores de ρ_c para várias temperaturas, obtidos pelo método descrito no parágrafo anterior. Infelizmente não há na literatura dados para ρ_c no estágio 2 do grafite- AlCl_3 , de forma que não temos condição de checar esse resultado.

Aplicação da Teoria de Dyson ao Caso de "Amostras Grossas"

Quando as amostras são finas, daí as aspás, ($d < 0,1\text{mm}$) a penetração pela face I da figura (4.1a) domina. Nesse caso, como já foi visto, o "skin-depth" é δ_a e o tempo de difusão T_{Dc} . Nessa situação temos $\delta_a \ll d$ e estaremos no caso de amostras grossas da teoria de Dyson. Nesse limite, como foi visto no Capítulo 2, a forma de linha depende apenas do parâmetro R . Portanto, não se pode extrair nenhum valor absoluto de resistividade para este caso. Podemos, no entanto, extrair a dependência com a temperatura da resistividade ρ_a , levando em conta que a intensidade da linha de ressonância é dada por:

$$I \propto X S \sqrt{\rho_a(T)}$$

onde X é a susceptibilidade, S é a área da amostra e o termo em $\rho_a(T)$ é a contribuição devido ao "skin-depth" na intensidade. A susceptibilidade devido a um gás de Fermi de elétrons de condução é:

$$X = \frac{3 N \mu^2}{2 \epsilon_F}$$

onde N é a densidade de portadores, μ é o magneton de Bohr e ϵ_F é a energia de Fermi que é independente da temperatura para $k_B T \ll \epsilon_F$. Para os intercalados as temperaturas de Fermi são da ordem de 5000K (Dresselhaus 1981) de modo que podemos escrever:

$$\frac{I^2(T)}{I^2(297)} = \frac{\rho_a(T)}{\rho_a(297)}$$

Para uma amostra de grafite- AlCl_3 estágio 2 de dimensões ($d=0,1\text{mm}$, $l=2,7\text{mm}$ e $h=7,0\text{mm}$) a dependência com a temperatura do quadrado da intensidade normalizada está mostrado na figura (4.11). A dependência com a temperatura obtida concorda com a observada em geral para intercalados aceitadores (Zeller 1979, Murray 1969).

Efeito da Frequência de Modulação do Campo Magnético Externo na Intensidade e Forma de Linha de Intercalados de Grafite.

Nos espectrometros de reflexão, o campo magnético externo H_0 é modulado por uma frequência de áudio ν_m de modo que o sinal detetado é a

derivada da potencia absorvida. Em geral a forma de linha não deve ser afetada pela frequencia de modulação usada.

Em amostras grossas ($d \geq 0,3\text{mm}$) de grafite- AlCl_3 e grafite- SbCl_5 , observamos variação na forma e na intensidade da linha de CCSR, na condição $H_0 \parallel \hat{C}$, em função da frequencia de modulação do campo magnético H_0 , quando comparados aos espectros na condição $H_0 \perp \hat{C}$, os quais não sofrem modificação com a frequencia de modulação. Efeito semelhante foi reportado por Saint Jean (1986) para o grafite- AsF_5 . Embora o efeito tenha sido observado em várias amostras, selecionamos amostras de grafite- AlCl_3 estágio 1 ($d=0,6\text{mm}$, $l=2,2\text{mm}$ e $h=7,0\text{mm}$), estágio 2 ($d=1,0\text{mm}$, $l=1,4\text{mm}$ e $h=3,6\text{mm}$) e de grafite- SbCl_5 estágio 3 ($d=0,8\text{mm}$, $l=2,9\text{mm}$ e $h=3,0\text{mm}$) como representativas do efeito. A seguir descreveremos sucintamente o efeito observado em cada uma dessas amostras.

Na amostra de grafite- AlCl_3 estágio 2 observamos que a intensidade da linha diminui a partir de 1KHz, na condição $H_0 \parallel \hat{C}$, em relação à condição $H_0 \perp \hat{C}$, para uma dada frequencia de modulação do campo magnético externo e esse efeito é maior a medida que a frequencia de modulação aumenta. Variação na forma de linha só foi observada para a frequencia de 100KHz. Para essa frequencia os espectros estão mostrados na figura (4.14).

Para a amostra de grafite- AlCl_3 estágio 1 a mesma variação na intensidade da linha a partir de 1KHz é observada, mas a variação na forma da linha já é perceptível a 25KHz sendo porém drástica a 100KHz. A

figura (4.12) mostra esse comportamento. Na figura (4.13) está mostrada a variação de forma e intensidade de linha para $H_0 \parallel \hat{C}$ comparado com $H_0 \perp \hat{C}$ para a frequência de 100KHz.

Para a amostra de grafite-SbCl₅ estágio 3 também se observa variação na intensidade da linha a partir de 1KHz e a variação na forma da linha se dá já a partir de 10KHz. Isso pode ser visto na figura (4.16). A figura (4.15) mostra a variação na forma e na intensidade da linha para $H_0 \parallel \hat{C}$ comparado com $H_0 \perp \hat{C}$ para a frequência de 100KHz.

Além desses resultados experimentais queremos acrescentar outros que consideramos importantes para a compreensão do problema:

- Em amostras finas de grafite-AlCl₃ estágio 1 (d=0,08mm, l=2,4mm e h=6,0mm) e estágio 2 (d=0,1mm, l=2,7mm e h=7,0mm) e do doador grafite-K estágio 2 (d=0,05mm, l=3,0mm e h=5,0mm) não foi observado efeito de frequência de modulação na forma ou na intensidade de linha a temperatura ambiente. Para T_~ 100K um leve efeito foi observado nas amostras de grafite-AlCl₃, mas na amostra de grafite-K nenhum efeito foi observado mesmo a T_~ 15K.
- Para o HOPG nenhum efeito de frequência de modulação foi observado a temperatura ambiente mesmo para amostras muito grossas (d_~ 1,5mm).
- Não observamos mudanças na forma de linha em função da amplitude de modulação.

- Em uma amostra grossa de grafite-K de estágio alto (caracterizada apenas pela cor) se observou efeito de frequência de modulação à temperatura ambiente.

Para analisarmos estes resultados começamos por observar que no espectros com efeito de frequência, para $H_0 \parallel \hat{C}$, a linha de ressonância tem razão A/B menor que a correspondente para $H_0 \perp \hat{C}$. Isso nos levou a imaginar que para $H_0 \parallel \hat{C}$ a frequência de modulação do campo magnético externo estava mudando o tempo de difusão dos portadores pois como está mostrado na figuras (2.5) e (2.6), uma diminuição na razão A/B pode corresponder a um aumento no parâmetro $R=(T_D/T_2)^{1/2}$. Por outro lado nos intercalados os maiores tempos de difusão são da ordem de 10^{-7} s. A mais alta frequência de modulação da um período de 10^{-5} s. Assim, não parece claro a forma como a frequência de modulação do campo magnético externo afetaria a difusão dos portadores. Por outro lado, se a trajetória dos portadores estivesse sendo mudada de alguma maneira pelos campos de modulação, então o efeito deveria depender da amplitude do campo de modulação e isso não é observado.

A percepção de que também a intensidade da linha era afetada pelo efeito de frequência, nos fez procurar em outra direção a explicação para o fenômeno.

Quando $H_0 \perp \hat{C}$, as correntes de modulação estão no plano x-z, logo o

"skin-depth" da modulação tem componentes no plano e ao longo do eixo \hat{C} . Como a anisotropia é grande ($\rho_c \gg \rho_a$) a componente ao longo do eixo \hat{C} , δ_c^m domina. Mas $\delta_c^m(100\text{KHz}) \sim 30\text{mm}$, o que significa que esse "skin-depth" é maior que as dimensões das amostras utilizadas, e que num experimento típico, toda a amostra estará uniformemente modulada para qualquer das frequências de modulação utilizadas de modo que não há efeito de frequência de modulação na condição $H_o \perp \hat{C}$. Para o caso de $H_o \parallel \hat{C}$, as correntes de modulação estão no plano e temos o "skin-depth" da modulação δ_a^m . Para amostras grossas a penetração da microonda será principalmente pela face II da figura (4.1a) como já foi discutido. Mas agora $\delta_a^m(\nu_m)$ é pequeno, podendo para as frequências de modulação mais elevadas se tornar menor que o "skin-depth" da microonda que denominaremos a partir de agora δ_c^H . Nesse caso, a medida que a frequência de modulação aumenta, menor região da amostra é modulada o que significa que o sinal de RPE não é mais proveniente de toda a amostra. Isso traz duas consequências. A primeira e imediata é que a intensidade da ressonância cai. A segunda é que pelo fato de estarmos observando a ressonância de apenas uma parte da amostra a forma de linha muda. Essa mudança é no sentido de aumento da componente de absorção.

Para os espectros da figura (4.15) nós fizemos uma simulação da forma de linha para diferentes frequências de modulação utilizando a teoria de Dyson. Para a linha de 1KHz quando não é observado efeito de frequência sobre a forma, o valor dos parâmetros R e λ foi obtido do

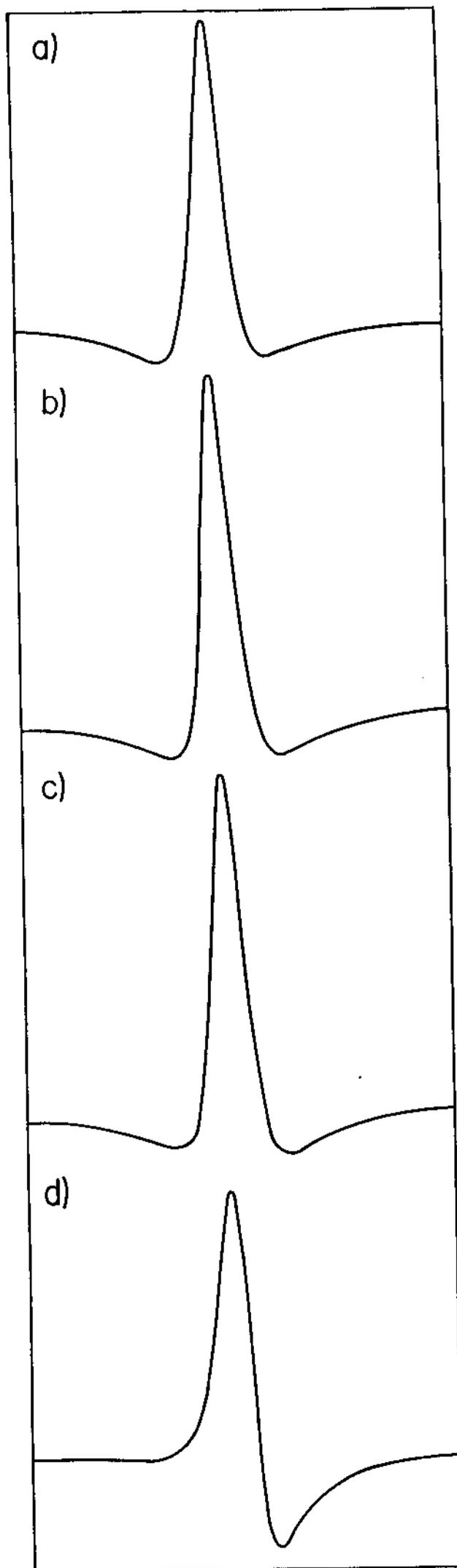
ajuste para a mesma amostra mostrado na figura (4.7a). Então o valor de R foi mantido constante e decrescendo o valor de λ obtivemos as formas de linha mostradas na figura (5.1). Se escrevemos $\lambda = l_{\text{eff}} / \delta_c^H$ podemos atribuir o decréscimo em λ a um decréscimo em l_{eff} .

A não observação do efeito de frequência para o HOPG é consistente com toda essa análise. Para o HOPG $\delta_a^m(100\text{KHz}) \sim 1,0\text{mm}$ ainda muito maior que $\delta_c^H \sim 0,2\text{mm}$.

Para amostras finas a não observação do efeito de frequência a temperatura ambiente também pode ser facilmente entendida. Para amostras finas, como foi discutido anteriormente, a microonda penetra predominante pela face I, com "skin-depth" δ_a^H . Como $\delta_a^H \gg \delta_a^m$ não vemos efeito de frequência de modulação. Por outro lado, a medida que a temperatura é baixada a anisotropia da resistividade aumenta de modo que a $T \sim 100\text{K}$ para o grafite- AlCl_3 a penetração pela face II da figura (4.1a) passa a ser não desprezível e um pequeno efeito de frequência começa a ser observado. Como os doadores de baixos estágios são muito mais isotrópicos, mesmo a $T \sim 15\text{K}$ não se observa efeito de frequência para o grafite-K, estágio 2, embora se observe para a amostra de grafite-K de estágio alto (maior anisotropia) já a temperatura ambiente.

FIG 5.1 Simulação dos espectros de CCSR da figura (4.16) usando a teoria de Dyson. Parametros da simulação: a) $R=0,177$ e $\lambda=4,3$; b) $R=0,177$ e $\lambda=3,14$; c) $R=0,177$ e $\lambda=2,9$; d) $R=0,177$ e $\lambda=1,7$.

DERIVADA DA ABSORÇÃO



CAMPO MAGNÉTICO

6. CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

Neste trabalho mostramos que a teoria de Dyson pode ser usada para se analisar a forma de linha em intercalados de grafite e desta análise pode-se obter em determinadas condições de anisotropia e tamanho de amostra a resistividade no eixo \hat{C} . Esse procedimento pode então ser usado como um método alternativo para compostos em que devido à necessidade de encapsulamento, a resistividade não possa ser obtida por métodos tradicionais de contato. As limitações ao uso do método seriam então os compostos ferromagnéticos como FeCl_2 , por exemplo, nos quais a ressonância dos portadores de carga não é observada, sendo apenas observada a ressonância do Ferro. Também se excluem os compostos em que a ressonância não é observada devido ao alargamento da linha pela interação spin-órbita como por exemplo no Br_2 . Em alguns compostos em que se observa ressonância, algumas amostras podem apresentar uma ressonância inhomogeneamente alargada e estas devem ser excluídas da análise de Dyson. É importante observar também que quanto maior a anisotropia de um composto, mais fácil se torna a utilização do método.

A resistividade no eixo \hat{C} do grafite e intercalados é presentemente um problema em aberto. Apesar das várias tentativas (Sugihara 1985, 1987, Shimamura 1985 e Markiewicz 1986) nenhum dos mecanismos propostos é capaz de explicar satisfatoriamente as principais características da resistividade no eixo \hat{C} do grafite e intercalados, no

que diz respeito à dependência com a temperatura (nos estágios baixos a resistividade aumenta com a temperatura, nos estágios altos diminui com a temperatura, no grafite aumenta até 40K quando então passa a diminuir) e valor absoluto ($10^{-3}\Omega\text{ m} \leq \rho_c \leq 10^{-2}\Omega\text{ m}$) para muitos aceitadores, o que dá um livre caminho médio da ordem da distancia interatomica, sendo pouco característico da condução por bandas e sugerindo problemas de localização.

Uma abordagem fenomenológica do problema foi iniciada por nós com o auxílio do professor Luiz Nunes de Oliveira e se baseia no trabalho de Pietronero(1978) do cálculo da distribuição de carga no eixo \hat{C} , $\rho(z)$ e da distribuição do nível de Fermi $\mu(z)$ entre diferentes camadas de grafite num intercalado aceitador. O cálculo de $\rho(z)$ é feito em termos de um modelo de Thomas-Fermi generalizado o que equivale a usar a equação de transporte de Boltzmann com tempo de relaxação τ infinito. Para tratar a resistividade introduzimos um termo de choques, com τ finito e usamos os parametros de banda do modelo diluido para intercalados (Dresselhaus 1977). Para estágios $n \geq 3$ esperamos obter boa concordancia com os resultados experimentais.

É interessante observar que apesar de termos uma resistividade no eixo \hat{C} bastante mal comportada, a teoria de Dyson ainda assim dá resultados bastante satisfatórios. A extensão da teoria de forma de linha para incluir, além dos eletrons de condução, impurezas magnéticas localizadas foi feita por Pifer e Longo (1971). A observação de RPE de

impurezas de Mn^{2+} em grafite- $AlCl_3$ juntamente com a linha de CCSR em nosso laboratório feita por Ceotto (1987), sugere uma extensão natural deste trabalho na interpretação de tais formas de linha que podem trazer informação adicional sobre a camada intercalante.

7.REFERENCIAS

Batallan,F., J. Bok, I. Rosenman and J. Melin. Phys. Rev. Letters,41,330 (1978).

Beuneu,F.and P. Monod. Physica 86-88 B, 265 (1977).

Blinowski, J., P. Kacman, C. Rigaux and M. Saint Jean. Synthetic Metals 12, 419 (1985).

Ceotto Filho, G.; Tese de Mestrado, IFGW, UNICAMP, Setembro de 1987.

Davidov, D., O. Milo, I. Palchan and H. Selig. Synthetic Metals 8, 83 (1983).

Dresselhaus, M. S., G. Dresselhaus and J. E. Fischer. Phys. Rev. B15, 3180 (1977).

Dresselhaus, M. S. and G. Dresselhaus. Advances in Physics 30, n.2 (1981).

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

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

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

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

Hove, J. E.; Phys. Rev. **100**, 645 (1955).

Kaplan, J. I.; Phys. Rev. **115**, 575 (1959).

Khanna, S. K.; E. R. Falardeau, A. J. Heeger and J. E. Fischer. Solid State Commun. **25**, 1059 (1978).

Lauginie, P., H. Estrade, J. Conard, D. Guerard, P. Lagrange and M. El Makrini. Physica **99B**, 514 (1980).

Markiewicz, R. S.; Solid State Commun. **57**, 237 (1986).

McClure, J. W.; Phys. Rev. **104**, 666 (1956).

McClure, J. W.; Phys. Rev. **108**, 612 (1957).

McClure, J. W.; Phys. Rev. **119**, 606 (1960).

McClure, J. W. and Y. Yafet. Proceedings of 5th Conference on Carbon **1**, 22 (1962).

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

Monod, P. and F. Beuneu. Phys. Rev. **B19**, 911 (1979).

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

Murata, M. and H. Suematsu. Journal of Phys. Soc. Jpn. **51**, 1337 (1982).

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

Müller, K. A., P. Pfluger, V. Geiser and H. J. Güntherodt. Solid State Commun. **55**, 803 (1985).

Müller, K. A.; Ver carta na última página desta tese.

Müller, K. S. and R. Kleiner. Phys. Letters **1**, 98 (1962).

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

Palchan, I., D. Davidov and H. Selig. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **161**, 657 (1983).

Palchan, I., D. Davidov, V. Zevin, G. Polatsck and H. Selig. *Phys. Rev.* **B32**, 5554 (1985).

Pflugger, P., K. A. Müller, W. Berlinger, V. Geiser and H. J. Güntherodt. *Synthetic Metals* **8**, 15 (1983).

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

Pifer, J. H. and R. Longo. *Phys. Rev.* **B3**, 663 (1969).

Piroux, L., J-P Issi and P. C. Eklund. *Solid State Commun.* **56**, 413 (1985).

Rolla, S., L. Walmsley, H. Suematsu, I. Torriani, G. Rettori and Y. Yosida. *Solid State Commun.* **58**, 333 (1986).

Saint Jean, M., C. Rigaux, J. Blinowski, B. Clerjaud, P. Kacman and G.

Furdin. *Annales de Physique* **11**, 215 (1986).

Shiew, G. G., R. L. Schmidt and J. E. Fischer. *Phys. Rev.* **B20**, 3351 (1979).

Shimamura, S.; *Synthetic Metals* **12**, 365 (1985).

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

Spain, I. L., A. R. Ubbelohde and D. A. Young. *Proc. Royal Soc.* **V262**, A1128, 345 (1967).

Stein, R. M., L. Walmsley and G. Rettori. *Phys. Rev.* **B32**, 4134 (1985).

Stein, R.M., L. Walmsley, G. M. Gualberto and G. Rettori. *Phys. Rev.* **B32**, 4774 (1985).

Sugihara, Ko.; *Phys. Rev.* **B29**, 5872 (1984).

Sugihara, Ko; 4th International Simposium on Graphite Intercalation Compounds, Jerusalem, Israel (Maio de 1987). A ser publicado no *Synthetic Metals*.

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

Wallace, P. R.; Phys. Rev. **71**, 622 (1947).

Walmsley, L.; 4th International Symposium on Graphite Intercalation Compounds, Jerusalem, Israel. A ser publicado no Synthetic Metals.

Yosida, Y., K. Sato, K. Suda and H. Suematsu. Journal of Phys. Soc. Jpn **55**, 561 (1986).

Zeller, G., L. A. Pendry and F. L. Vogel. Journal of Mat. Science **14**, 2241 (1979).

Zevin, V. and J. T. Suss. Phys. Rev. **B34**, 7260 (1986).



International Business Machines Corporation

Forschungslaboratorium Zurich
Zurich Research Laboratory

Säumerstrasse 4
8803 Rüschlikon/Switzerland
telefon (01) 724 81 11
telex 53 626 ibmurch

October 22, 1985

Dr. R.M.Stein
Dr. L. Walmsley
Dr. C. Rettori
Instituto de Fisica
Universidade Estadual de Campinas
UNICAMP
Caixa Postal 1170
13100 Campinas
Sao Paulo
Brazil

Dear Drs. Stein, Walmsley and Rettori,

I just read your fine paper in P.R.B, 32 4134 on CCSR in $AlCl_3$ graphite intercalation compounds. The reason for which I write to you is my resumed activity in this field, after a 21 years interruption.

In your CCSR experiments you observe, upon cooling, an increasing diffusion time $T_{D\parallel}$ for stages (1), 2 and 4, and you assign this to thermal activated hopping. I should like to bring your attention to an analogous case of increasing $T_{D\parallel}$ we observed recently in LiC_6 . The increase in $T_{D\parallel} \gg 3\mu$ sec is such that we look at it as metallic 3D to near 2D transition.

The outcome of recent theory by Prof. Tosatti's group indicates that in LiC_6 a 3D-band exists, the bottom of which lies just above E_F . Upon cooling LiC_6 one freezes out the carriers in this band, which then yields the 3D to 2D transition.

May be you allow me a word on the application of the Dyson theory. Freeman, Dyson and later theoreticians who deduced the CCSR line shapes always assumed isotropic conductivity. This is certainly not so in GJC. One should try to interest a theoretician to calculate the implications of this anisotropy.

Sincerely yours,

K. Alex Müller

K. Alex Müller