

## Dissertação de Mestrado

Instituto de Física "Gleb Wataghin"  
Universidade Estadual de Campinas

# Medidas Simultâneas de Espectroscopia Raman e Propriedades de Transporte Eletrônico

Fábio Machado Ardito

Banca Examinadora: Prof. Dr. Paulo Pureur Neto

Prof Dr. Fernando Cerdeira

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Granado Monteiro da Silva

Co-Orientador: Prof. Dr. Juan Carlos Paredes Campoy

Este exemplar corresponde à  
redação final da Dissertação de  
Mestrado defendida pelo aluno  
Fábio Machado Ardito e aprovada  
pela Comissão Julgadora

Campinas - SP

30 de março de 2010

Campinas, 28/05/10  
Eulfer

\* Projeto financiado pela Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA  
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

Ar28m	<p>Ardito, Fábio Machado</p> <p>Medidas simultâneas de espectroscopia Raman e propriedades de transporte eletrônico / Fábio Machado Ardito. -- Campinas, SP : [s.n.], 2010.</p> <p>Orientadores: Eduardo Granado Monteiro da Silva e Juan Carlos Paredes Campoy.</p> <p>Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".</p> <p>1 1. Raman, Espectroscopia. 2. Hall, Efeito. 3. Resistividade elétrica. 2 4. Grafite. 5. Perovskita dupla. 6. Níveis de Landau. 7. Acoplamento 3 spin-fônon. I. Silva, Eduardo Granado Monteiro da. II. Paredes Campoy, 4 Juan Carlos. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física 5 "Gleb Wataghin". IV. Título.</p> <p style="text-align: right;">6 (vsv/ifgw)</p>
-------	--

- **Título em inglês:** Simultaneous measurements of Raman spectroscopy and electronic transport properties
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
  1. Raman spectroscopy
  2. Hall effect
  3. Electrical resistivity
  4. Graphite
  5. Double Perovskite
  6. Landau levels
  7. Spin-phonon coupling
- **Área de Concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Mestre em Física
- **Banca Examinadora:**

Prof. Eduardo Granado Monteiro da Silva  
Prof. Paulo Pureur Neto  
Prof. Fernando Cerdeira
- **Data da Defesa:** 30-03-2010
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



Secretaria de Pós-Graduação - Tel: (19) 3521-5305 FAX: (19) 3521-4142

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE **FÁBIO MACHADO ARDITO – RA 023725**, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN” DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 30/03/2010

**COMISSÃO JULGADORA:**

Prof. Dr. Eduardo Granado Monteiro da Silva – DEQ/IFGW/UNICAMP  
(Orientador do Candidato)

Prof. Dr. Paulo Purcur Neto – IF/UFRGS

Prof. Dr. Fernando Cerdeira – DFMC/IFGW/UNICAMP



## Dedicatória

*Dedico este trabalho a meu pai, Celso Ardito  
que me despertou o interesse pelas ciências  
e cujo empenho em me proporcionar  
sempre o melhor possível  
me fez chegar até aqui.*



## Agradecimentos

- À minha família pelo apoio desde os meus primeiros passos, e em especial a meu pai, cujos livros, conselhos e conversas me incentivaram a seguir a carreira científica;
- Ao meu grande amigo e orientador Juan Carlos Paredes Campoy, por sempre incitar a curiosidade como estudante, pelos valiosos conselhos que sempre me deu, e principalmente por ter sido um dos meus maiores tutores;
- Ao meu orientador, Eduardo Granado Monteiro da Silva, pela dedicação ao trabalho e paciência comigo no laboratório, inclusive em alguns domingos!
- A todo o pessoal do LMD, em especial ao Rafael Merlo, Luís e Cláudio por me ensinarem várias técnicas e permitirem o uso da sua infra-estrutura, que foi crucial para este projeto;
- À Débora, pela amizade, compreensão e carinho desde os tempos de graduação;
- Ao meu colega do Laboratório de Espectroscopia, Alessandro Lisboa, pelos dados gentilmente cedidos de sua dissertação de mestrado, além da companhia e inúmeras piadinhas infames;
- Aos técnicos do nosso grupo, Zairo e Celso e à secretária do departamento, Cláudia Reis, sempre prontos para nos ajudar quando necessário;
- Aos técnicos da LMBT, Walter e Jacaré pela fabricação urgente de inúmeras peças;
- Aos técnicos do laboratório de ensino de vácuo e criogenia, Renato Lopes e Carlos Salles, pelas incontáveis “ajudinhas” ao longo destes últimos anos;
- Aos meus amigos do LPD, Felipe “Saci” Vallini, Paulo Jarschel e Luís Barea pela amizade, companhia e inúmeros favores;
- À FAPESP, pelo apoio financeiro a este projeto.



## Resumo

Espectroscopia Raman é uma ferramenta muito versátil e poderosa na investigação de mudanças de fase estruturais ou eletrônicas, principalmente quando aliada à possibilidade de se atingir altos campos magnéticos e baixas temperaturas. Neste projeto, introduzimos uma montagem capaz de caracterizar as propriedades de transporte eletrônico simultaneamente à obtenção de espectros Raman nestas condições de temperatura e campo, visando possibilitar a verificação *in-situ* do comportamento macroscópico do material a ser estudado. Descrevemos aqui o procedimento de montagem experimental, configuração, automação e otimização deste sistema. Níveis de ruído muito baixos foram obtidos, consistentes como esperado pelas especificações dos instrumentos utilizados. A montagem foi aplicada a dois casos de interesse à Física do Estado Sólido. Primeiramente, níveis de Landau em grafite pirolítico altamente orientado (HOPG), oriundos da quantização dos níveis de energia dos portadores de carga sob ação de um campo magnético, foram diretamente observados por espectroscopia Raman. Simultaneamente, foram realizadas medidas de magnetorresistência e efeito Hall no HOPG, que comprovaram a reprodutibilidade de efeitos quânticos já reportados na literatura. Também foram investigadas as origens do acoplamento spin-fônon gigante na perovskita dupla  $Ba_2FeReO_6$ , obtendo-se a frequência de um modo de estiramento do oxigênio, em baixas temperaturas e sob um campo magnético de 1,5 tesla, simultaneamente a medidas de magnetorresistência. Estas últimas serviram como uma sonda indireta da orientação relativa dos domínios magnéticos neste material, e comprovaram que as medidas de Raman com campo foram tomadas com os domínios orientados. A ausência de qualquer mudança na frequência do modo de vibração com o campo aplicado indica que o grau de liberdade orbital dos elétrons 5d do Re não é importante no mecanismo de acoplamento spin-fônon neste material.



## Abstract

The Raman Spectroscopy is a powerful and versatile tool in the investigation of structural and electronic phases transitions, specially when allied with the possibility of reaching high magnetic fields and low temperatures. In this project, we introduce an assembly capable of characterizing electronic transport properties simultaneously to the Raman spectra acquisition, in such conditions, allowing *in situ* verification of the macroscopic behavior of the material under study. We describe in this dissertation the procedures of assembly, configuration, automation and optimization of such system. Very low noise levels were obtained, in agreement with the specifications of the instruments used in this system. The assembly was employed in two cases of interest for solid state physics. First, Landau Levels in highly ordered pyrolytic graphite (HOPG), due to energy quantization of charge carriers by a magnetic field, were directly observed by Raman spectroscopy. Simultaneously, magnetoresistance and Hall effect measurements were carried out for HOPG, attesting the reproducibility of quantum effects already reported in the literature. Also, the origin of giant spin-phonon coupling into the double perovskite  $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$  was investigated by obtaining the frequency of the oxygen stretching mode at low temperatures and under a magnetic field of 1.5 tesla, simultaneously to magnetoresistance measurements. The latter were taken as an indirect probe of the relative orientation of the magnetic domains in the material, proving that the Raman experiments with field were obtained with oriented domains. The absence of any change in the frequency of this mode with field indicate that the orbital degree of freedom of the Re 5d electrons is not important for the mechanism of spin-phonon coupling in this material.



# Índice

. Agradecimentos .....	vii
. Resumo .....	ix
. Abstract .....	xi
<b>1 . Espectroscopia Raman .....</b>	<b>19</b>
1.1 . Introdução e História.....	19
1.2 . Base Teórica.....	21
1.3 . Experimental.....	24
<b>2 . Propriedades de transporte eletrônico .....</b>	<b>26</b>
2.1 . Introdução.....	26
2.2 . O Método Convencional de Quatro Pontas.....	28
2.3 . O método de van der Pauw.....	29
2.3.1 . Introdução.....	29
2.3.2 . Resistividade Elétrica.....	30
2.3.2.1 . Fator de Geometria.....	37
2.3.3 . Efeito Hall.....	41
<b>3 . Montagem Experimental .....</b>	<b>45</b>
3.1 . Descrição dos Equipamentos e Montagem.....	45
3.1.1 . Medidas com corrente alternada.....	48
3.1.2 . Interface em LabVIEW.....	49
3.1.3 . Testes de Estabilidade.....	54
<b>4 . Materiais e amostras .....</b>	<b>56</b>
4.1 . Grafeno e Grafite.....	56
4.1.1 . Descrição.....	56
4.1.2 . Níveis de Landau.....	59
4.2 . Perovskita Dupla Ba <sub>2</sub> FeReO <sub>6</sub> .....	63
4.2.1 . Descrição.....	63
4.2.2 . Acoplamento spin-fônon gigante.....	64
<b>5 . Resultados e Discussão .....</b>	<b>69</b>
5.1 . Introdução.....	69
5.2 . Níveis de Landau e Propriedades de Transporte em HOPG.....	69
5.3 . Acoplamento Spin-Fônon Gigante em Ba <sub>2</sub> FeReO <sub>6</sub> .....	76
<b>6 . Conclusões e Perspectivas .....</b>	<b>79</b>
<b>7. Referências.....</b>	<b>81</b>

## Índice de Figuras

Figura 1.1.1: Chandrasekhara Venkata Raman(1888–1970) em seu laboratório.....	19
Figura 1.2.1: Relação entre os níveis de energia do sistema e os tipos de espalhamento. No espalhamento Rayleigh os estados final e inicial possuem a mesma energia. Para o espalhamento Raman é necessário que o estado final seja diferente do inicial. Os estados virtuais são apenas uma representação da energia excedente do fóton.....	23
Figura 1.3.1: Esquema experimental para espectroscopia Raman do Grupo de Propriedades Ópticas e Magnéticas de Sólidos.....	25
Figura 2.1.1: Configuração simples de amostra para caracterização de propriedades de transporte eletrônico.....	26
Figura 2.2.1: Configuração do método convencional de quatro pontas para medida de resistência elétrica: uma corrente flui através dos dois contatos externos e a diferença de potencial é medida entre os dois contatos internos.....	28
Figura 2.3.1: Amostra hipotética representada por um semi-plano infinito para $y > 0$ . Os pontos M, N, O e P são contatos elétricos de tamanho infinitesimal. As setas indicam os pontos pelos quais a corrente entra e sai da amostra. As distâncias entre os contatos são dados por a, b e c.....	30
Figura 2.3.2: Fator de geometria em função da razão $r = R_{AB,CD} / R_{BC,DA}$ .....	33
Figura 2.3.3: Linhas equipotenciais a) para um único contato elétrico e b) para dois contatos elétricos com a corrente fluindo do contato da esquerda para o da direita.....	34
Figura 2.3.4: A amostra que inicialmente era um semi-plano infinito agora é mapeada no plano complexo em um outro formato de disco arbitrário. O contorno de integração usado na dedução é ilustrado pela linha tracejada que desvia dos contatos.....	35
Figura 2.3.5: Resumo do método experimental para obtenção da resistividade elétrica via método de van der Pauw.....	37
Figura 2.3.6: Formatos de amostras recomendados para o método de van der Pauw. O formato de trevo (a) é o mais indicado, porém em formato retangular com os contatos situados nos cantos é aceitável. ....	38
Figura 2.3.7: Número de iterações necessárias em função de $r = R_{MN,OP} / R_{NO,PM}$ para determinadas precisões. Com o caso típico $r \sim 1$ são necessárias menos de 100 iterações para se obter 9 casas decimais de precisão.....	40

Figura 2.3.8: Caminho de integração para o cálculo da diferença de potencial gerada pelo efeito Hall. .....	42
Figura 2.3.9: Resumo do método experimental para obtenção da resistência Hall via método de van der Pauw.....	44
Figura 3.1.1: Esquema da montagem final do equipamento para caracterização de transporte elétrico e espectroscopia Raman.....	46
Figura 3.1.2: Esquema da distribuição dos fios através do switch.....	47
Figura 3.1.3: Eliminação de sinais espúrios utilizando corrente alternada.....	49
Figura 3.1.4: Interface gráfica do software de controle do experimento de resistividade elétrica e efeito Hall usando método de van der Pauw.....	50
Figura 3.1.5: Interface gráfica do software de controle do experimento de resistividade elétrica e efeito Hall usando método convencional de quatro pontas.....	52
Figura 3.1.6: Fluxograma do software que controla e monitora os equipamentos. A diferença entre os programas para método convencional e van der Pauw, é apenas na caixa “Mede potenciais”, na qual fica implícito o método que está sendo usado.....	53
Figura 3.1.7: Exemplo de arquivo de saída exportado para o Microsoft Excel. Pode também ser facilmente exportado para o OriginPro.....	54
Figura 3.1.8: Resistividade do filme de Níquel de 900 nm entre 193 e 201 K.....	54
Figura 3.1.8: Teste de estabilidade com filme fino de Níquel de 900 nm de espessura à temperatura ambiente.....	55
Figura 4.1.1: a) Anéis hexagonais de carbono que formam os planos de grafeno com $a = 2.46 \text{ \AA}$ e ligação entre átomos adjacentes de $1.42 \text{ \AA}$ . b) Os anéis se empilham numa seqüência ABABAB... para formar uma rede hexagonal tridimensional com $c = 6.70 \text{ \AA}$ . A célula unitária é evidenciada pela coloração verde em ambas as figuras.....	57
Figura 4.1.2: Dispersão de energias em uma única camada de grafite (grafeno), retirado da referência 7 .....	58
Figura 4.1.3: Plano representando um gás de elétrons bidimensional. O campo magnético é orientado na direção positiva do eixo z, e é usado o gauge de Landau.....	59
Figura 4.1.4: Estrutura de bandas calculadas usando a aproximação “tight binding” para a) uma única camada de grafeno, b) duas camadas e c) três camadas. Os insets nas figuras a) e b) mostram a dispersão de energia na região do ponto K para uma e duas camadas, respectivamente. A figura d) é a	

estrutura de bandas nesta mesma região, mas para três camadas. As figuras foram extraídas da referência 16.....	62
Figura 4.2.1: Célula unitária da perovskita dupla $Ba_2FeReO_6$ que possui estrutura cúbica com grupo espacial $Fm3m$ , vista na direção do eixo cristalográfico a.....	64
Figura 4.2.2: Espectro Raman entre $100$ e $750\text{ cm}^{-1}$ para temperaturas de $22\text{ K}$ a $293\text{ K}$ , sendo $T_c \sim 304\text{ K}$ e $T_s \sim 309\text{ K}$ . As setas marcam a posição do pico dominante responsável pelas vibrações de estiramento dos oxigênios e seu pico adjacente.....	65
Figura 4.2.3: Deslocamento da frequência do fônon de $615\text{ cm}^{-1}$ como função da temperatura para os grupos de medida 1 (quadrados) e 2 (círculos). O ajuste de uma curva teórica aos dados para $T > T_c$ evidenciam um comportamento não convencional (linha vermelha).....	66
Figura 5.2.1: a) resistência basal em função do campo magnético e b) resistência Hall para a amostra de HOPG.....	70
Figura 5.2.2: Espectro Raman (Stokes) da amostra de HOPG entre $1200$ e $1750\text{ cm}^{-1}$ . É observado o pico referente ao modo $E_{2g}$ . A ausência da banda D, mostrada pela seta, indica boa qualidade da amostra.....	71
Figura 5.2.3: Fônon $E_{2g}$ em função do campo magnético para uma amostra de HOPG. São somadas constantes às intensidades para obter maior clareza no gráfico.....	72
Figura 5.2.4: Espectro Raman entre $7$ e $165\text{ meV}$ do HOPG a $14\text{ K}$ para diferentes valores do campo magnético aplicado. Nota-se o surgimento de uma série de picos largos a partir de $5\text{ T}$ .....	73
Figura 5.2.5: “Fitting” (linha vermelha) de picos múltiplos da parte de baixa energia do espectro (linha preta) obtido a $6,8\text{ T}$ .....	74
Figura 5.2.6: Posições dos picos em função do campo magnético. As linhas tracejada vermelhas são o ajuste dos dados experimentais com a condição de cruzar a origem, pois para $B=0$ não devem haver níveis de Landau.....	75
Figura 5.2.7: a) ajuste dos dados em função de $n$ e b) $[n(n-1)]^{1/2}$ . A flecha indica a posição na qual o ajuste linear cruza o eixo $y$ , fora da origem.....	75
Figura 5.3.1: a) Razão entre as resistências em função do campo e a campo zero, para um ciclo entre $-1,5\text{ T}$ e $+1,5\text{ T}$ a $5\text{ K}$ . Nitidamente se nota um comportamento histerético. b) Derivada da resistência elétrica em relação ao campo magnético. Aqui se verifica que a variação da resistividade se atenua significativamente em torno de $0,5\text{ T}$ , em acordo com estudos de magnetização encontrados na literatura <sup>24</sup> .....	76

Figura 5.3.2: a) Espalhamento Raman da Perovskita Dupla  $Ba_2FeReO_6$  entre  $270$  e  $920\text{ cm}^{-1}$  a  $5\text{ K}$  para  $0$  e  $1,5\text{ T}$  b) ênfase nos picos nas posições de  $617\text{ cm}^{-1}$  e seu adjacente a  $516\text{ cm}^{-1}$ . A linha tracejada indica as posições centrais.....77



# 1 Espectroscopia Raman

## 1.1 Introdução e História

Durante a década de 1920, um cientista indiano chamado Chandrasekhara Venkata Raman estudava o espalhamento de luz por objetos de pequenas dimensões, menores que o seu comprimento de onda, como átomos e moléculas. Era sabido naquela época que quando a luz incide sobre um material ela é espalhada elasticamente, efeito conhecido por espalhamento Rayleigh, e que a intensidade do espalhamento é proporcional à quarta potência da frequência da luz incidente e a luz emergente é polarizada. Este efeito, segundo Lorde Rayleigh, explica a cor azul do céu, mas, ainda segundo ele, a cor azul do oceano devia-se à reflexão do céu pela superfície da água. Raman começou a estudar o fenômeno<sup>1</sup> por não concordar com a explicação proposta por Rayleigh e mostrou, usando a equação de Einstein-Smoluchowski, que a coloração azulada do oceano também se deve ao fato da água do mar tender a espalhar mais os comprimentos de onda menores.



*Figura 1.1.1: Chandrasekhara Venkata Raman(1888–1970) em seu laboratório*

O interesse de Raman pelo assunto o levou a estudar experimentalmente o espalhamento de luz por cristais e líquidos. Com base nos seus resultados, Raman concluiu que havia sempre uma fluorescência “residual” por mais que a substância fosse destilada ou purificada. Paralelamente, um de seus colaboradores, K. R. Ramanathan, estudou a intensidade da luz espalhada por líquidos e mostrou que os resultados concordavam com a teoria quando os líquidos eram compostos por moléculas moderadamente anisotrópicas como álcool, por exemplo, enquanto a teoria falhava para moléculas fortemente anisotrópicas como o benzeno. Estes fatos o levaram a pesquisar a dependência da polarização da luz em função do comprimento de onda.

Em 1923, o físico teórico Adolf Smekal, assumindo que a luz é quantizada, demonstrou que luz monocromática espalhada deveria consistir de uma parcela com comprimento de onda original e de uma com comprimento menor e outra maior. No entanto, uma explicação satisfatória só surgiu por volta de 1925 proposta por Hendrik A. Kramers e Warner Heisenberg, que serviu de pano de fundo para o desenvolvimento inicial da mecânica matricial de Heisenberg. No entanto, cabe frisar que nenhuma destas teorias teve papel decisivo na descoberta de Raman.

Continuando os experimentos de Ramanathan, Raman e K. S. Krishnan tentaram determinar o espectro da fluorescência residual encontrada anteriormente. Como a intensidade desse fenômeno é muito baixa, longos tempos de exposição (até 180 horas) dos filmes fotográficos eram necessários para se obter um espectro pois a razão entre as intensidades do espalhamento Rayleigh e do Raman é da ordem de  $10^5$ . Foram observados comprimentos de onda menores do que o incidente em mais de 60 líquidos e gases. Como esse espalhamento tinha uma intensidade relativamente alta e possuía polarização, a hipótese de fluorescência foi descartada, comprovando a descoberta de um novo fenômeno, hoje conhecido por espalhamento Raman.

## 1.2 Base Teórica

O espalhamento da luz é um processo de dois fótons, no qual um fóton incidente é absorvido e excita o sistema que em seguida emite um segundo fóton para retornar à sua condição original. Dentro deste contexto é possível que o segundo fóton tenha a mesma energia que o primeiro, mas seja emitido em direção diferente (espalhamento elástico ou Rayleigh), ou que tenha uma energia diferente do fóton incidente e que também possua direção diferente (espalhamento inelástico ou Raman).

Embora se trate de um fenômeno quântico, um modelo baseado na eletrodinâmica clássica é capaz de fornecer algumas informações importantes e uma boa visualização do processo físico envolvido. Para tanto, consideremos uma molécula na presença de um campo elétrico. Este campo causará o deslocamento das cargas elétricas positivas e negativas em direções opostas, transformando a molécula em um dipolo elétrico. O efeito do campo sobre a molécula, ou seja, a polarização, é dada por

$$P = \alpha E \quad (1.2.1)$$

sendo  $\alpha$  a polarizabilidade.

Se o deslocamento for pequeno, podemos expandir a polarizabilidade em função da distância ao centro da molécula

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial r} \right)_0 \Delta r + \dots \quad (1.2.2)$$

sendo  $\alpha_0$  a polarizabilidade na posição de equilíbrio e  $\left( \frac{\partial \alpha}{\partial r} \right)_0$  a variação da polarizabilidade calculada na origem. Se a molécula vibra em torno da origem de uma maneira sinusoidal e considerando apenas os dois primeiros termos da expansão acima, podemos escrever

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) R_0 \cos(2\pi \nu t) \quad (1.2 3)$$

onde  $\nu$  é a freqüência de oscilação da molécula e  $R_0$  a sua amplitude. Agora, tratando a luz incidente como uma oscilação sinusoidal, de acordo com o modelo clássico do eletromagnetismo, o seu campo elétrico tem a forma

$$E = E_0 \cos(2\pi \nu_0 t) \quad (1.2 4)$$

na qual  $\nu_0$  é a freqüência da luz incidente e  $E_0$  a amplitude.

Combinando as equações 1.2 1, 1.2 3 e 1.2 4, chega-se a

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi \nu_0 t) + E_0 R_0 \left( \frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos(2\pi \nu_0 t) \cos(2\pi \nu t) \quad (1.2 5)$$

Utilizando as propriedades de soma de ângulos para a função cosseno, obtém-se finalmente

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi \nu_0 t) + \frac{E_0 R_0}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \{ \cos[2\pi(\nu_0 + \nu)t] + \cos[2\pi(\nu_0 - \nu)t] \} \quad (1.2 6)$$

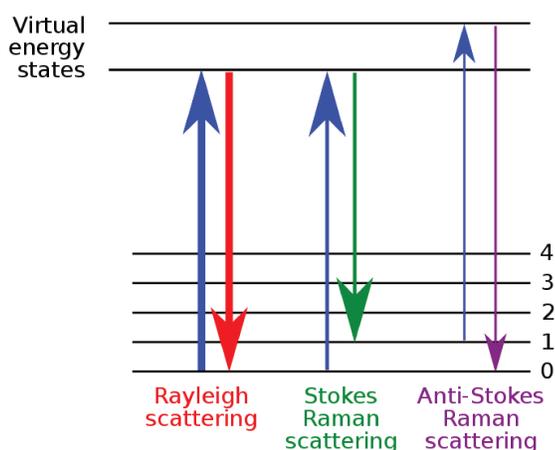
A variação na polarização implica que as cargas elétricas na molécula ou sistema em estudo estão sofrendo deslocamento. No caso em que este deslocamento é periódico, o dipolo oscilante resultante irá induzir uma onda eletromagnética com as mesmas freqüência e polarização do dipolo, que é a radiação espalhada. Analisando a equação acima observa-se três termos: o primeiro com uma freqüência igual à inicial, e portanto refere-se ao espalhamento Rayleigh, e outros dois com freqüências  $\nu_0 \pm \nu$  relacionados ao espalhamento Raman, inelástico. O termo com freqüência menor que a incidente é a chamada linha Stokes, e aquele com maior freqüência é a linha anti-Stokes. Deste modo, em espectroscopia Raman mede-se diferenças de energia em relação à luz incidente. Quando a variação da polarizabilidade é

nula, ou seja,  $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial r}\right)_0 = 0$ , não há espalhamento Raman ativo, pois os dois últimos termos se anulam, o que gera regras de seleção.

Podemos agora estender este efeito de forma qualitativa a um modelo quântico. Um sistema atômico ou molecular irá absorver um fóton se a condição de Bohr for satisfeita, ou seja,

$$\Delta E = h\nu \quad (1.2.7)$$

Quando isso acontece, o sistema irá para um estado excitado e em seguida decairá para outro estado de menor energia igual ou não ao inicial. Se o estado final possuir a mesma energia do estado original, então o fóton emitido terá o comprimento de onda da radiação incidente. Caso os estados inicial e final tenham energias diferentes, esta diferença será subtraída ou somada à energia do fóton inicial, gerando as linhas Stokes e Anti-Stokes, respectivamente.



*Figura 1.2.1: Relação entre os níveis de energia do sistema e os tipos de espalhamento. No espalhamento Rayleigh os estados final e inicial possuem a mesma energia. Para o espalhamento Raman é necessário que o estado final seja diferente do inicial. Os estados virtuais são apenas uma representação da energia excedente do fóton.*

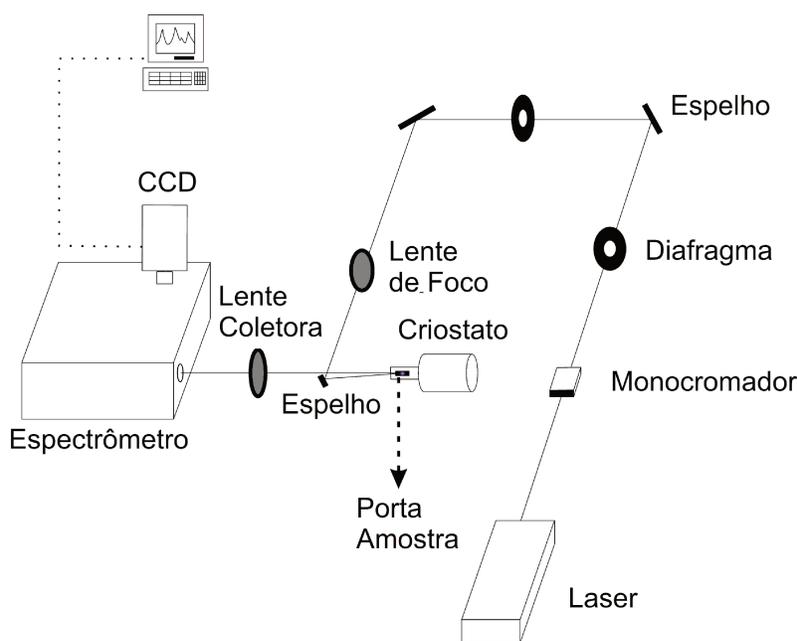
Como exemplo, seja o diagrama de dois níveis na Figura 1.2.1. Para que a linha anti-Stokes ocorra é necessário que o sistema esteja inicialmente ocupando um estado excitado. Como a maior probabilidade é a dele se encontrar num estado de menor energia, o modo Stokes será o mais intenso. Do mesmo modo, a probabilidade de um sistema ser excitado e[ retornar ao seu estado inicial é muito maior do que a de decair a um estado de energia diferente e, por tal motivo, o espalhamento Rayleigh é muito mais intenso que o Raman. Os estados virtuais da figura são usados como maneira de representar a energia excedente que o fóton possui em relação aos sub-níveis envolvidos no processo.

### 1.3 Experimental

Como foi visto nas seções anteriores, a espectroscopia Raman consiste em excitar uma amostra com uma fonte de radiação eletromagnética monocromática no espectro UV – visível, coletar espalhamento inelástico e analisar os comprimentos de onda resultantes. Será descrito a seguir o equipamento disponível no Laboratório de Espectroscopia do Grupo de Propriedades Ópticas e Magnéticas de Sólidos (GPOMS), onde este trabalho foi desenvolvido.

O ponto de partida, seguindo a figura Figura 1.3.1, é a fonte de excitação, neste caso um laser de íon de argônio. Em seguida é posicionado um monocromador, com o intuito de remover linhas de plasma e outros comprimentos de onda originados no laser, de modo a permitir a passagem apenas da linha desejada, geralmente de 488 e 514 nm, mas existem outras linhas disponíveis neste mesmo equipamento. Um sistema de espelhos leva o feixe até a amostra que se encontra dentro de um criostato Janis SOM7 que será descrito em detalhes mais adiante. São utilizadas uma ou duas íris durante o percurso do laser com o objetivo de remover as linhas indesejadas que são desviadas pelo monocromador. Antes de entrar no criostato, uma lente convergente foca o feixe em um ponto de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$  de diâmetro na amostra. Entre a lente convergente e amostra fica um pequeno espelho que direciona o feixe para o ponto desejado. Em seguida, o espalhamento é coletado por outra

lente convergente, de maior diâmetro e distância focal, que leva o feixe até o espectrômetro, onde ele chega com um diâmetro de aproximadamente 200  $\mu\text{m}$ . O espectrômetro é um Jobin Yvon T64000 com três grades de difração de 1800 ranhuras/mm, que pode funcionar em modo triplo aditivo, duplo subtrativo e monocromador simples. O feixe finalmente atinge um *charged-coupled-device* (CCD) refrigerado com nitrogênio líquido. O sinal resultante é adquirido através de um software fornecido pelo fabricante. Toda o aparato é montado sobre uma mesa de óptica de mármore para evitar vibrações e perda de alinhamento. As posições e fixação de todos os componentes foi otimizada durante o ajuste do sistema. Além destes elementos, pode-se ainda adicionar filtros polarizadores.

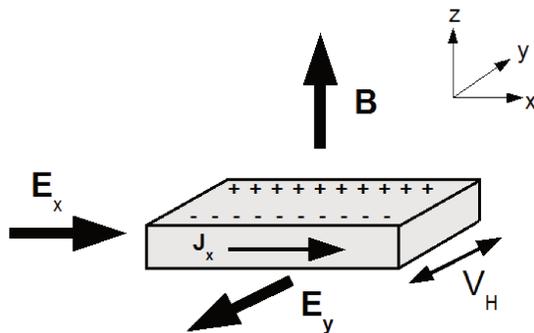


*Figura 1.3.1: Esquema experimental para espectroscopia Raman do Grupo de Propriedades Ópticas e Magnéticas de Sólidos*

## 2 Propriedades de transporte eletrônico

### 2.1 Introdução

No início do século XVIII, quando as bases do eletromagnetismo clássico já eram estabelecidas, surgiu como ferramenta de caracterização de materiais a resistência elétrica e seu recíproco, a condutividade, dadas pela razão entre a corrente que atravessa o material e o potencial medido e seu inverso, respectivamente. No entanto, ficou evidente que essas propriedades não caracterizavam completamente o material, já que dependem da geometria da amostra e obviamente resultam em valores completamente diferentes para amostras do mesmo material.



*Figura 2.1.1: Configuração simples de amostra para caracterização de propriedades de transporte eletrônico*

Por conta disso, necessitava-se de uma nova quantidade, inerente ao material que foram definidas como resistividade e condutividade elétricas, nas quais o formato da amostra é eliminado. No entanto, estas quantidades dependem, por exemplo, do modo como a amostra é preparada, já que para amostras policristalinas o tamanho dos grãos pode acarretar um

aumento nos valores destas propriedades físicas. Assim, um terceiro, e mais profundo, nível de entendimento surgiu através da definição de portadores de carga e mobilidade, mas que, por estarem num nível mais fundamental são dependentes do modelo físico aplicado.

Para uma amostra em forma de barra, como na Figura 2.1.1, mostra-se a configuração típica para caracterização da resistividade e efeito Hall. O campo elétrico  $\mathbf{E}_x$  é responsável pela corrente longitudinal que atravessa a amostra quando não há campo magnético e pode ser aplicado através de uma fonte de corrente ou de tensão. Define-se a resistividade elétrica isotrópica como a relação entre o campo aplicado e a densidade de corrente gerada

$$\rho = \frac{E_x}{J_x} \quad (2.1.1)$$

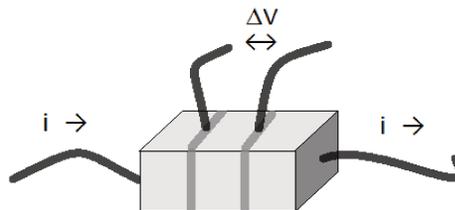
Ao aplicar um campo magnético  $\mathbf{B}$  uniforme perpendicular à superfície da mostra, neste caso orientado ao longo do eixo z, os elétrons de condução ficam sujeitos à força de Lorentz e tenderão a se acumular em uma das laterais da amostra, gerando uma separação de cargas e consequentemente o surgimento de um campo elétrico transversal aqui chamado de  $\mathbf{E}_y$ . Este campo pode ser medido através da diferença de potencial ( $V_H$ ) entre as duas faces opostas normais ao eixo y. Define-se o coeficiente Hall como

$$R_H = \frac{E_y}{J_x B} \quad (2.1.2)$$

No caso esquematizado acima, como os portadores de carga são negativos eles circulam pela amostra com um velocidade média na direção negativa de x. No entanto, se os portadores possuírem carga positiva, como em semi-condutores tipo p, eles se movem no sentido oposto, ou seja, positivo de x. Neste caso, as cargas se acumulariam de forma oposta ao mostrado anteriormente, gerando um campo transversal com sinal oposto. Portanto, o sinal do coeficiente Hall depende do sinal dos portadores, sendo negativo para portadores negativos e positivos caso contrário.

## 2.2 O Método Convencional de Quatro Pontas

As primeiras medições de resistência elétrica eram feitas através de dois contatos elétricos, pelos quais se envia uma corrente elétrica conhecida e mede-se a diferença de potencial. Entretanto, cada elemento do circuito como fios e conexões contribuem com o valor final como se fossem resistências elétricas ligadas em série. Caso a resistência elétrica da amostra seja comparável a de outros componentes do sistema, a medida torna-se inviável.



*Figura 2.2.1: Configuração do método convencional de quatro pontas para medição de resistência elétrica: uma corrente flui através dos dois contatos externos e a diferença de potencial é medida entre os dois contatos internos.*

Explorando a propriedade básica de que voltímetros têm resistência interna muito alta, geralmente da ordem de mega Ohms, criou-se o método de quatro pontas. Neste, a corrente é aplicada através de dois contatos e a tensão medida em outros dois independentes. Como, em termos práticos, não há corrente fluindo pelo voltímetro, a tensão medida é apenas aquela da amostra, independente do resto do sistema. Já a corrente é enviada por uma fonte que mantém seu valor constante e como a amostra está em série com as outras resistências do sistema, garante-se que a corrente definida na fonte está totalmente passando por ela.

Este é o método mais utilizado para medir resistências elétricas. Nele, a amostra, geralmente cortada no formato de uma barra de seção retangular recebe quatro contatos elétricos: dois nas extremidades por onde será passada uma corrente elétrica conhecida e

outros dois no centro por onde serão medidas a diferença de potencial como mostrado na Figura 2.2.1. Em geral mede-se uma resistência que deve ser proporcional à resistividade elétrica do material, se este for isotrópico. Este método é utilizado quando se pretende investigar transições de fase (supercondutoras por exemplo) e não há preocupação com o valor absoluto da resistividade e sim com o seu comportamento em função do parâmetro que está sendo variado (temperatura/campo magnético) . Sua principal vantagem é que torna as medições rápidas pelo fato de não necessitar de ciclagem de contatos.

## **2.3 O método de van der Pauw**

### **2.3.1 Introdução**

Dentre os métodos existentes para determinação da resistividade elétrica, o método de van der Pauw<sup>2</sup> é um dos mais flexíveis. Sua principal vantagem é o fato de a amostra poder possuir um formato arbitrário bidimensional e ainda é possível extrair o coeficiente Hall.

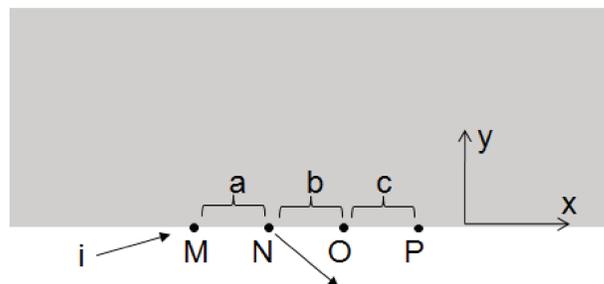
O método consiste na confecção de quatro contatos elétricos dispostos sobre a borda da amostra e de tamanho muito menor que as outras dimensões envolvidas. Obtém-se a resistividade elétrica e o coeficiente Hall alternando os contatos nos quais são injetada a corrente e medido o potencial. Combinações específicas desses valores retornam as variáveis desejadas conforme será mostrado.

Como desvantagens do método pode-se citar principalmente que a ciclagem de contatos requer um intervalo de tempo que pode ser indesejável em casos nos quais as rampas de temperatura ou campo magnético não podem ser suficientemente lentas. Além disso, determinações precisas da resistividade demandariam medições dos valores recíprocos das resistências. Por outro lado, contatos na periferia da amostra tornam-se desejáveis na medida em que desejamos utilizar espectroscopia Raman, pois criamos espaço para iluminar a amostra.

Nos tópicos que seguem, será feita uma discussão a respeito das bases matemáticas e físicas deste método e serão exploradas algumas de suas características. Inicialmente será demonstrado como é possível obter a resistividade elétrica de uma amostra bidimensional de formato arbitrário e quais são as implicações do modelo matemático no experimento físico. Em seguida, o método será estendido para o caso do efeito Hall. Será mostrado também uma forma eficaz de determinar o fator de geometria à partir das resistências medidas experimentalmente.

### 2.3.2 Resistividade Elétrica

Consideremos inicialmente uma amostra que seja um semi-plano infinito com espessura uniforme  $d$ . Os contatos são colocados na borda e uma corrente  $j$  entra pelo contato  $M$  e sai pelo  $N$ , conforme mostrado na Figura 2.3.1.



*Figura 2.3.1: Amostra hipotética representada por um semi-plano infinito para  $y > 0$ . Os pontos  $M$ ,  $N$ ,  $O$  e  $P$  são contatos elétricos de tamanho infinitesimal. As setas indicam os pontos pelos quais a corrente entra e sai da amostra. As distâncias entre os contatos são dados por  $a$ ,  $b$  e  $c$ .*

A uma distância  $r$  do ponto  $M$ , a densidade de corrente é:

$$J = \frac{j}{\pi r d}$$

Se o material obedece à Lei de Ohm e é isotrópico no plano da medida,

$$E = \rho J = \frac{\rho j}{\pi r d}$$

Então, a diferença de potencial entre os pontos  $O$  e  $P$  devida à corrente que *entra por M* é:

$$(V_P - V_O)_M = \int_P^O E dr = \frac{\rho j}{\pi d} \int_P^O \frac{dr}{r}$$

que resulta em

$$(V_P - V_O)_M = \frac{\rho j}{\pi d} \ln \left( \frac{a+b}{a+b+c} \right) .$$

Considerando agora que a corrente *sai* pelo ponto  $N$ , a diferença de potencial entre os pontos  $O$  e  $P$  é:

$$(V_P - V_O)_N = - \int_P^O E dr = \frac{-\rho j}{\pi d} \int_P^O \frac{dr}{r}$$

$$(V_P - V_O)_N = \frac{\rho j}{\pi d} \ln \left( \frac{b+c}{b} \right)$$

Usando o princípio de superposição, a diferença de potencial total entre os pontos  $O$  e  $P$  devida a corrente que entra em  $M$  e sai em  $N$  é

$$(V_P - V_O)_M + (V_P - V_O)_N = \frac{\rho j}{\pi d} \ln \left( \frac{a+b}{a+b+c} \right) + \frac{\rho j}{\pi d} \ln \left( \frac{b+c}{b} \right) = \frac{\rho j}{\pi d} \ln \frac{(a+b)(b+c)}{(a+b+c)b}$$

Vamos agora definir a “resistência” entre os pontos  $O$  e  $P$ , devido a corrente que entra em  $M$  e sai em  $N$  como sendo a razão entre o potencial calculado acima e a corrente que passa pela amostra,

$$R_{MN,OP} = \frac{(V_P - V_O)_{M,N}}{j} = \frac{\rho}{\pi d} \ln \frac{(a+b)(b+c)}{(a+b+c)b} \quad (2.3 1)$$

Agora, podemos calcular a *resistência*  $R_{NO,PM}$ . Para isso, seguimos os mesmos passos do caso anterior. A diferença de potencial entre os pontos  $P$  e  $M$ , para a corrente entrando pelo ponto  $N$  é dada por

$$(V_M - V_P)_N = \int_M^P E dr = \frac{\rho j}{\pi d} \int_M^P \frac{dr}{r}$$

$$(V_P - V_M)_N = \frac{\rho j}{\pi d} \ln \frac{b+c}{a}$$

Analogamente, a diferença de potencial entre os pontos  $P$  e  $M$ , com a corrente saindo pelo ponto  $O$  é

$$(V_P - V_M)_O = \frac{\rho j}{\pi d} \ln \frac{a+b}{c}$$

Novamente, usamos o princípio de superposição para encontrar a diferença de potencial total desta configuração de contatos.

$$(V_P - V_M)_N + (V_P - V_M)_O = \frac{\rho j}{\pi d} \ln \frac{b+c}{a} + \frac{\rho j}{\pi d} \ln \frac{a+b}{c} = \frac{\rho j}{\pi d} \ln \frac{(a+b)(b+c)}{ca}$$

Definimos agora a “resistência” entre os pontos  $P$  e  $M$  como sendo o potencial calculado acima dividido pela corrente.

$$R_{NO,PM} = \frac{(V_M - V_P)_{N,O}}{j} = \frac{\rho}{\pi d} \ln \frac{(a+b)(b+c)}{ca} \quad (2.3 2)$$

Das equações 2.3 1 e 2.3 2 podemos escrever:

$$\exp\left(\frac{-\pi d}{\rho} R_{MN,OP}\right) = \frac{(a+b+c)b}{(a+b)(b+c)} \quad \text{e} \quad \exp\left(\frac{-\pi d}{\rho} R_{NO,PM}\right) = \frac{ca}{(a+b)(b+c)}$$

Somando estes dois últimos resultados, obtemos

$$\exp\left(\frac{-\pi d}{\rho} R_{MN,OP}\right) + \exp\left(\frac{-\pi d}{\rho} R_{NO,PM}\right) = \frac{(a+b+c)b + ca}{(a+b)(b+c)}$$

Sabendo que  $(a+b+c)b + ca = (a+b)(b+c)$  encontramos o *Teorema de van der Pauw*:

$$\exp\left(\frac{-\pi d}{\rho} R_{NO,PM}\right) + \exp\left(\frac{-\pi d}{\rho} R_{MN,OP}\right) = 1 \quad (2.3 3)$$

Embora este teorema relacione o valor de duas resistências e da espessura da amostra que podem ser determinadas experimentalmente com o valor da resistividade elétrica, ainda é necessário trabalhar esta equação de modo a torná-la prática. Para tanto, pode-se manipular algebricamente esta equação, chegando em:

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \left( \frac{R_{MN,OP} + R_{NO,PM}}{2} \right) f \left( \frac{R_{MN,OP}}{R_{NO,PM}} \right) \quad (2.3.4)$$

A função  $f$  é conhecida como “fator de geometria” e é dada por:

$$\cosh \left\{ \frac{R_{MN,OP}/R_{NO,PM} - 1}{R_{MN,OP}/R_{NO,PM} + 1} \frac{\ln 2}{f} \right\} = \frac{1}{2} \exp \frac{\ln 2}{f} \quad (2.3.5)$$

A Figura 2.3.2 mostra o valor do fator de geometria em função da razão entre  $R_{MN,OP}$  e  $R_{NO,PM}$ .

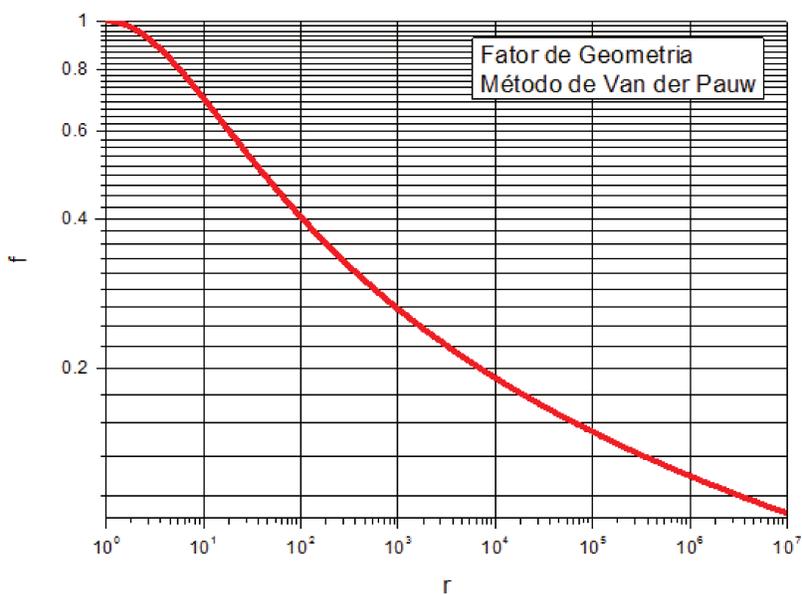


Figura 2.3.2: Fator de geometria em função da razão  $r = R_{AB,CD} / R_{BC,DA}$

Até este ponto, o teorema é válido apenas para uma amostra que seja um semi-plano infinito, condição impossível em termos práticos. Precisamos agora mostrar que o teorema é válido para uma amostra de forma arbitrária. Para tanto iremos recorrer à representação do potencial elétrico no plano complexo. O potencial elétrico pode ser representado por uma função harmônica  $f(z) = u(x,y) + iv(x,y)$  com  $u$  e  $v$  reais, sendo que  $u$  é o potencial elétrico. A componente normal da corrente que atravessa um contorno de integração arbitrário no plano

complexo é obtida de

$$j = \frac{d}{\rho} \int_a^b E_n ds = \frac{d}{\rho} \int_a^b \left( -\frac{\partial u}{\partial y} dx + \frac{\partial u}{\partial x} dy \right)$$

Porém, a função  $f(z)$  é harmônica, então usando as condições de Cauchy-Riemann, chegamos em

$$j = \frac{d}{\rho} \int_a^b \left( \frac{\partial v}{\partial x} dx + \frac{\partial v}{\partial y} dy \right) = \frac{d}{\rho} (v(b) - v(a)) \quad (2.3.6)$$

O potencial elétrico devido a um ponto na representação do plano complexo é dado por

$$f(z) = A \log z .$$

Vamos agora passar para coordenadas polares,  $z = x + iy = r e^{i\theta}$ ,  $r = \sqrt{x^2 + y^2}$  e

$\theta = \tan^{-1} \frac{y}{x}$ . Com isso,  $f(z) = A \log(r e^{i\theta}) = A \log(r) + Ai\theta$  e concluímos que

$u(x, y) = A \log(r)$  e  $v(x, y) = A\theta$ . No caso em que há dois contatos elétricos, o resultado final é obtido novamente através do princípio de superposição. A Figura 2.3.3a mostra as equipotenciais das funções  $u$  e  $v$ . A Figura 2.3.3b mostra a superposição de dois contatos.

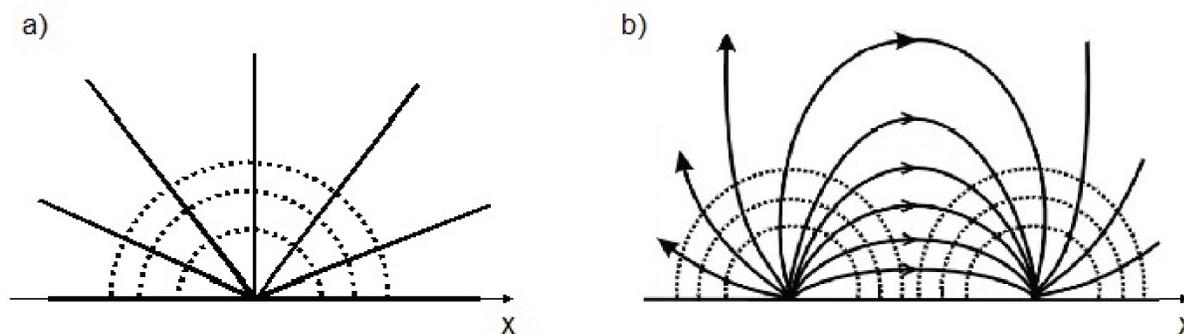
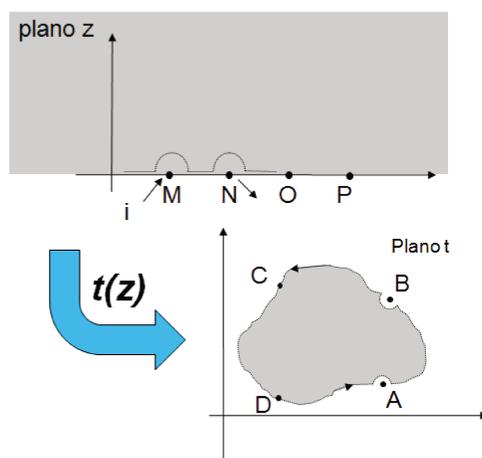


Figura 2.3.3: Linhas equipotenciais a) para um único contato elétrico e b) para dois contatos elétricos com a corrente fluindo do contato da esquerda para o da direita.

Aplicando a equação 2.3.6 ao contorno da amostra e desviando dos contatos, a função  $v$  se mantém constante sobre o eixo real, mas ao passar pelas singularidades em  $M$  e  $N$  a integral

assume os valores  $\frac{\pm \rho j}{d}$  respectivamente. Portanto, seguindo o contorno de integração da Figura 2.3.4, se calcularmos a integral entre  $+\infty$  e  $-\infty$  o valor dela não se altera, pois a contribuição do contorno sobre o ponto  $M$  é cancelada pela do ponto  $N$ . Deste modo, a contribuição devida aos contatos é eliminada.

O teorema do mapa de Riemann diz que sempre é possível encontrar uma função analítica  $t(z)$  na qual o semi-plano superior do plano  $z$  é mapeado na amostra num plano  $t$ , desde que o domínio seja simplesmente conexo. Sejam  $A, B, C$  e  $D$  as imagens dos pontos  $P, Q, R$  e  $S$  no plano  $t$ . Agora podemos contornar a amostra e desviar das singularidades, pois suas contribuições sempre se anularão. No entanto, para que possamos fazer isso, a amostra não pode conter furos, pois como já mencionado, ela deve representar um domínio simplesmente conexo para que o teorema seja válido. O procedimento é ilustrado na Figura 2.3.4. Além disso, equação de Laplace é invariante sob mapeamento conforme em duas dimensões. Podemos garantir que as soluções desta equação nos dois sistemas de coordenadas são iguais se obedecem às mesmas condições de contorno.



*Figura 2.3.4: A amostra que inicialmente era um semi-plano infinito agora é mapeada no plano complexo em um outro formato de disco arbitrário. O contorno de integração usado na dedução é ilustrado pela linha tracejada que desvia dos contatos.*

No plano  $t$ , a integral toma os valores  $\frac{\pm \rho' j'}{d'}$  nos pontos A e B, respectivamente.

Fazendo  $\frac{\pm \rho' j'}{d'} = \frac{\pm \rho j}{d}$  a solução da eq. de Laplace é equivalente nos dois planos e, portanto, o Teorema de Van der Pauw é válido para qualquer amostra de formato arbitrário, desde que ela obedeça às seguintes condições:

- 1-) Seja isotrópica no plano da medida;
- 2-) Tenha espessura muito menor que as outras dimensões, de modo que a bidimensionalidade seja garantida;
- 3-) Não possua “furos”, para garantir que ela represente um domínio simplesmente conexo;
- 4-) Que os contatos elétricos estejam localizados na sua periferia, de modo a possibilitar o caminho de integração adequado;
- 5-) Os contatos devem ter dimensões desprezíveis frente à dimensões da amostra, visto que a dedução é válida para potenciais gerados por ponto sobre a superfície da amostra.

Do ponto de vista experimental, o procedimento para determinar a resistividade à partir da equação 2.3 4 consiste em alocar quatro contatos elétricos com a menor dimensão possível sobre as bordas de uma amostra que seja aproximadamente bidimensional, ou seja, seja uma fatia bem fina. Em seguida o que se faz é aplicar a corrente elétrica entre dois contatos consecutivos e medir a diferença de potencial entre os outros dois. Em seguida, injeta-se a corrente nos dois contatos consecutivos seguintes e mede-se o potencial nos outros dois restantes. Deste modo, obtém-se  $R_{MN,OP}$  e  $R_{NO,PM}$  cuja razão dará o fator de geometria que associado aos seus valores dará o valor da resistividade do material, de acordo com a equação 4. A *Figura 2.3.5* ilustra o processo.

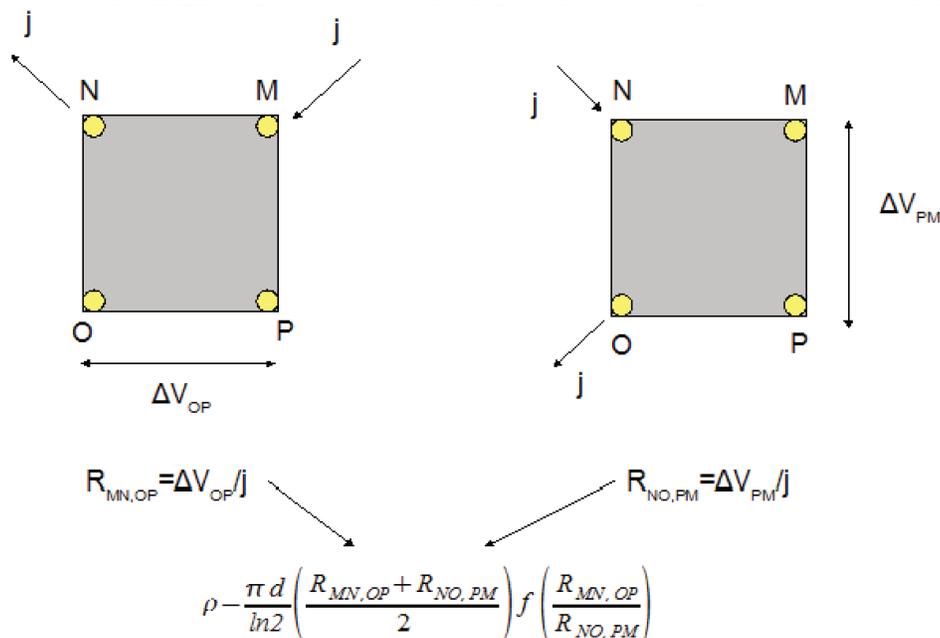


Figura 2.3.5: Resumo do método experimental para obtenção da resistividade elétrica via método de van der Pauw.

### 2.3.2.1 Fator de Geometria

Analisando o fator de geometria, mostrado na Figura 2.3.2, notamos que quando a razão entre  $R_{MN,OP}$  e  $R_{NO,PM}$  é igual a um,  $f$  também se torna unitária. Nesta configuração, a resistividade se reduz a

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \left( \frac{R_{MN,OP} + R_{NO,PM}}{2} \right) \quad (2.3.7)$$

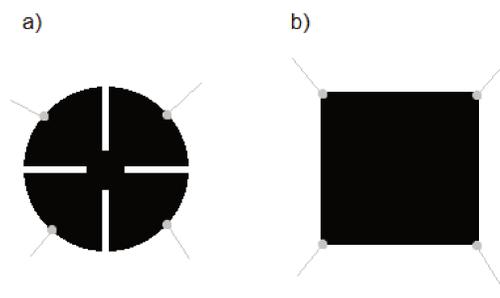
Como  $R_{MN,OP}$  e  $R_{NO,PM}$  são iguais, a expressão se reduz ainda mais

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} R_{MN,OP}$$

Deste modo basta apenas uma medida de resistência para se obter a resistividade. Assim, quando uma amostra possui uma linha de simetria e seus contatos estão posicionados

também de forma simétrica, o cálculo do fator de geometria e a ciclagem de contatos torna-se desnecessária.

Baseado nisso, L. J. Van der Pauw, em seu artigo original sugere alguns formatos otimizados que as amostras devem ter, explorando as propriedades de simetria, que podem facilitar o processo de medida. A Figura 2.3.6 mostra dois desses formatos, sendo o de trevo o mais recomendado.



*Figura 2.3.6: Formatos de amostras recomendados para o método de van der Pauw. O formato de trevo (a) é o mais indicado, porém em formato retangular com os contatos situados nos cantos é aceitável.*

Embora a função que define o fator de geometria não pode ser resolvida algebricamente, mas precisamos de seu valor caso a amostra a ser medida não seja simétrica<sup>3</sup>. Porém, podemos encontrar valores com alta precisão e curto tempo de cálculo para ela da maneira a seguir. Partindo da equação 2.3 4,

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \left( \frac{R_{MN,OP} + R_{NO,PM}}{2} \right) f \left( \frac{R_{MN,OP}}{R_{NO,PM}} \right)$$

e usando o teorema de van der Pauw (equação 2.3 3)

$$\exp \left( -\frac{\pi d}{\rho} R_{MN,OP} \right) + \exp \left( -\frac{\pi d}{\rho} R_{NO,PM} \right) = 1$$

podemos escrever

$$\exp\left(-\frac{2 \ln 2}{f} \frac{R_{MN,OP}}{R_{MN,OP} + R_{NO,PM}}\right) + \exp\left(-\frac{2 \ln 2}{f} \frac{R_{NO,PM}}{R_{MN,OP} + R_{NO,PM}}\right) = 1$$

Usaremos  $r = R_{MN,OP}/R_{NO,PM}$  para simplificar a notação.

$$\exp\left(-\frac{2 \ln 2}{f} \frac{r}{r+1}\right) + \exp\left(-\frac{2 \ln 2}{f} \frac{1}{r+1}\right) = 1$$

Agora, aplicamos o logaritmo natural, pois pretendemos isolar a função  $f$  de um dos membros da equação

$$\frac{-2 \ln 2}{(r+1)f} = \ln \left\{ 1 - \exp \left[ \frac{-2r \ln 2}{(r+1)f} \right] \right\}$$

Finalmente, com mais um pouco de manipulação, chegamos em

$$f = \frac{-2r \ln 2}{(r+1) \ln \left\{ 1 - \exp \left[ \frac{-2r \ln 2}{(r+1)f} \right] \right\}}$$

Agora, podemos notar que a função  $f$  se encontra em ambos os membros da equação. Portanto parece razoável utilizar um método iterativo para encontrar o seu valor. Para tanto, usamos como ponto de partida  $f_0 = 1$ .

$$f_{(n+1)} = \frac{-2r \ln 2}{(r+1) \ln \left\{ 1 - \exp \left[ \frac{-2r \ln 2}{(r+1)f_n} \right] \right\}} \quad (2.38)$$

Outra possibilidade é partirmos da equação 2.3 5 e usarmos a notação  $r = R_{MN,OP}/R_{NO,PM}$  de modo a obtermos

$$\cosh \left[ \frac{\ln 2}{f} \left( \frac{r-1}{r+1} \right) \right] = \frac{1}{2} \exp \frac{\ln 2}{f}$$

Extraindo o logaritmo natural,

$$\ln \left\{ 2 \cosh \left[ \frac{\ln 2}{f} \left( \frac{r-1}{r+1} \right) \right] \right\} = \frac{\ln 2}{f}$$

E então isolamos uma das funções  $f$

$$f = \frac{\ln 2}{\ln \left\{ 2 \cosh \left[ \frac{\ln 2 (r-1)}{(r+1) f} \right] \right\}}$$

Finalmente, obtemos uma equação para extrair seu resultado fazendo várias iterações com  $f_0 = 1$ .

$$f_{n+1} = \frac{\ln 2}{\ln \left\{ 2 \cosh \left[ \frac{\ln 2 (r-1)}{(r+1) f_n} \right] \right\}} \quad (2.3.9)$$

A Figura 2.3.7 mostra o número de iterações necessárias para se obter uma dada precisão na determinação de  $f$  em função de  $r = R_{MN,OP}/R_{NO,PM}$ . Notamos que com aproximadamente 300 iterações podemos obter nove casas decimais de precisão para o fator de geometria através da equação 2.3.8 para o caso real  $r \sim 1$ . Entretanto, obtém-se a mesma precisão com menos iterações conforme a assimetria da amostra cresce, ou  $r$  aumenta. O cálculo de  $f$  com 300 iterações não leva mais que um segundo e portanto podemos considerar que não há custo de processamento no algoritmo. Por isso podemos considerar que somos capazes de cobrir todos os casos possíveis usando 300 iterações sem desperdício de tempo.

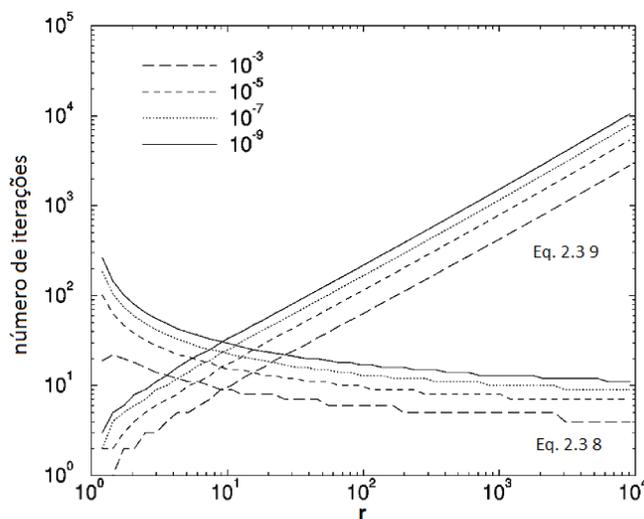


Figura 2.3.7: Número de iterações necessárias em função de  $r = R_{MN,OP}/R_{NO,PM}$  para determinadas precisões. Com o caso típico  $r \sim 1$  são necessárias menos de 100 iterações para se obter 9 casas decimais de precisão.

### 2.3.3 Efeito Hall

Com a mesma amostra tratada pelo modelo acima descrito, mas agora aplicando um campo magnético uniforme normal à sua superfície pode-se obter a mobilidade Hall da maneira como segue. Do eletromagnetismo clássico, vale a equação de continuidade

$$\nabla \cdot \mathbf{J} = -\frac{\partial q}{\partial t} \quad (2.3 10)$$

Um certo tempo após a aplicação do campo magnético, o sistema se torna estático e portanto, a densidade de carga,  $q$ , é independente do tempo. Logo,

$$\nabla \cdot \mathbf{J} = 0 \quad (2.3 11)$$

Da lei de Ampère-Maxwell tem-se

$$\nabla \times \frac{\mathbf{B}}{\mu} = \mathbf{J} + \epsilon \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (2.3 12)$$

Mas o campo elétrico é estático, portanto o último termo é nulo. Tomando o rotacional de ambos os lados da equação e usando a identidade de derivadas segundas adequada chega-se à

$$\frac{1}{\mu} \nabla \times \nabla \times \mathbf{B} = \nabla (\nabla \cdot \mathbf{B}) - \nabla^2 \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{J} \quad (2.3 13)$$

Da segunda equação de Maxwell, o primeiro termo da direita se anula. Com isso, tem-se

$$\frac{-1}{\mu} \nabla^2 \mathbf{B} = \nabla \times \mathbf{J} \quad (2.3 14)$$

Entretanto, o campo magnético é uniforme e por consequência seu gradiente é nulo. Portanto,

$$\text{rot } \mathbf{J} = 0 \quad (2.3 15)$$

As equações 2.3 11 e 2.3 15 implicam que as linhas de fluxo de corrente não se alteram mesmo quando há aplicação de campo magnético. Logo em seguida, os elétrons livres, que agora estão sujeitos à força de Lorentz, terão suas trajetórias desviadas e irão se acumular em

uma das laterais da amostra conforme ilustrado na figura Figura 2.1.1. Como consequência, surge uma distribuição não uniforme de cargas positivas e negativas na amostra que cria uma nova componente do campo elétrico ( $E_y$ ), além da componente inicial gerada pela fonte de corrente ( $E_x$ ). Com isso, o campo elétrico resultante não está mais na direção da corrente, mas desviado, de modo a compensar o efeito do campo magnético fazendo com que as linhas de fluxo de corrente não se alterem. Assim, as condições iniciais do método são mantidas e permitem-nos expandi-lo de modo a medir a voltagem transversal.

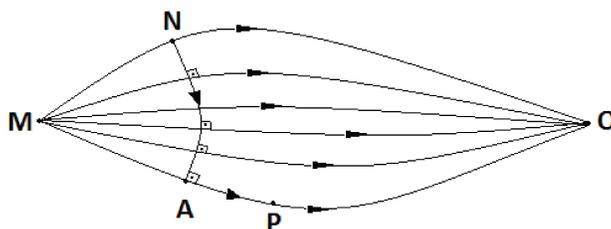


Figura 2.3.8: Caminho de integração para o cálculo da diferença de potencial gerada pelo efeito Hall.

Seja a situação mostrada da Figura 2.3.8 onde a corrente é aplicada no ponto  $M$ , sai pelo ponto  $O$  e queremos calcular a diferença de potencial entre os pontos  $P$  e  $N$ . Para tanto, vamos integrar a componente  $E_y$  do campo elétrico partindo do ponto  $N$  até o ponto  $P$ , passando pelo ponto auxiliar  $A$ , de modo a fazer uma trajetória perpendicular às linhas de corrente até o ponto  $A$  e em seguida indo sobre uma dessas linhas até o ponto  $N$  sendo que esta última parte não contribui no valor da integral pois  $E_y$  é sempre perpendicular às linhas de corrente. Temos então

$$\Delta(V_P - V_N) = \int_P^A E_y ds \quad (2.3 16)$$

Usando a equação 2.1 2,

$$\Delta(V_P - V_N) = \mu_H B \int_P^A J ds = \mu_H B \frac{i_{MO}}{d} \quad (2.3 17)$$

sendo  $d$  a espessura da amostra, conforme notação prévia.

Rearranjando os termos,

$$R_H = \frac{d}{B} \frac{\Delta(V_P - V_N)}{i_{MO}} = \frac{d}{B} \Delta R_{MO, NP} \quad (2.3 18)$$

que pode ser obtida experimentalmente da seguinte forma

$$\Delta R_{MO, NP} = R_{MO, NP}(B) - R_{MO, NP}(0) \quad (2.3 19)$$

Como os valores de  $\Delta R_{MO, NP}$  podem ser muito pequenos, principalmente para baixos campos, uma segunda medida com  $B$  em sentido oposto pode ser feita, e tirada uma média das duas resistências

$$\frac{1}{2} [R_{MN, OP}(B) - R_{MN, OP}(0) + R_{MO, NP}(0) - R_{MO, NP}(-B)] = \frac{1}{2} [R_{MO, NP}(B) - R_{MO, NP}(-B)] \quad (2.3 20)$$

que resulta em

$$\Delta R_{MO, NP} = \frac{1}{2} [R_{MO, NP}(B) - R_{MO, NP}(-B)] \quad (2.3 21)$$

No entanto, a inversão do campo magnética demanda bastante tempo e energia, o que inviabilizaria este tipo de medida. Porém, utilizando a simetria dos coeficientes de transporte de Onsager<sup>4</sup> tem-se a relação

$$R_{MO, NP}(-B) = R_{NP, MO}(+B) \quad (2.3 22)$$

de onde chega-se finalmente em

$$\Delta R_{MO, NP} = \frac{1}{2} [R_{MO, NP}(B) - R_{NP, MO}(B)] \quad (2.3 23)$$

a partir da qual pode-se calcular o coeficiente Hall sem a necessidade de inversão de campo, necessitando apenas da troca de contatos. a quantidade definida pela equação 2.3 23 e usa-se a notação  $R_H$  para esta medida ao invés do coeficiente Hall. No restante desta tese denotaremos por  $R_H$  a resistência Hall conforme mostrada acima. A Figura 2.3.9 sumariza o método de medida da resistência Hall.

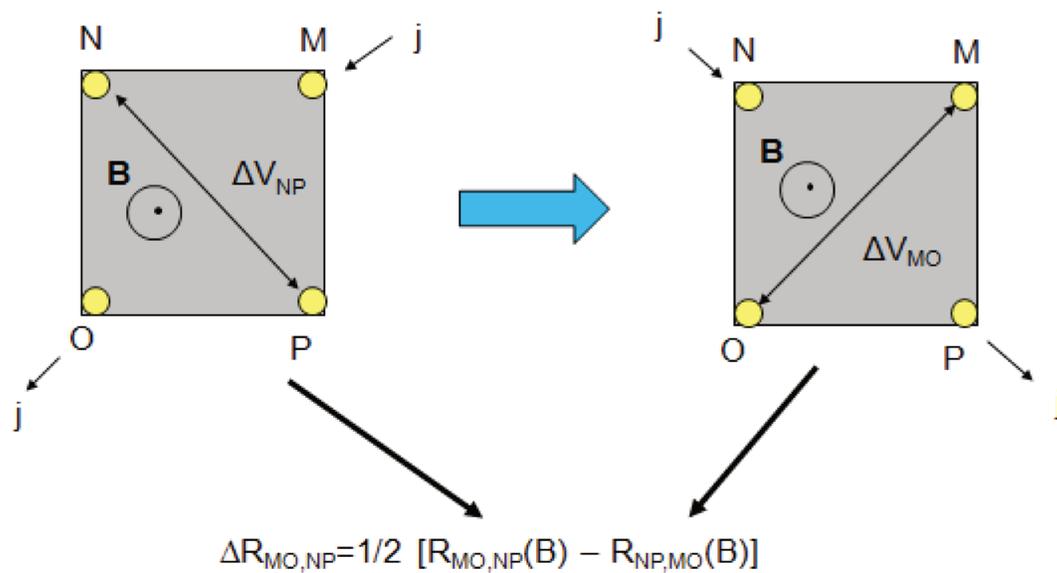


Figura 2.3.9: Resumo do método experimental para obtenção da resistência Hall via método de van der Pauw.

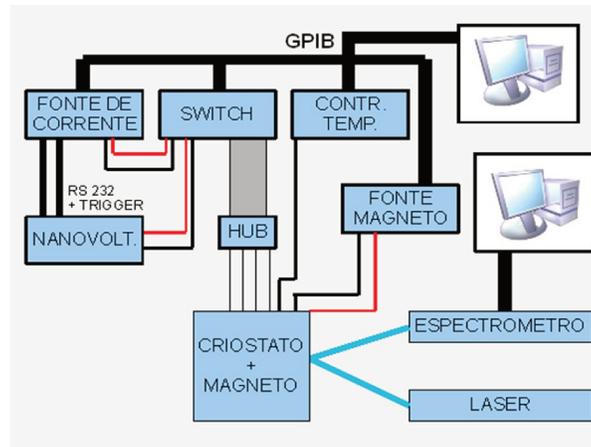
## 3 Montagem Experimental

### 3.1 Descrição dos Equipamentos e Montagem

Para o sistema de caracterização de propriedades de transporte foram usados uma fonte de corrente 6221, um nanovoltímetro 2182A, um switch 7005 e uma placa multiplexadora 7011S, todos do fabricante Keithley. Paralelo a isso há ainda um controlador de temperatura Lakeshore C340 e uma fonte de alta corrente Cryomagnetics CS-4 para o magneto. Todos estes equipamentos acima descritos possuem interface GPIB (IEEE 488) que possibilita a integração entre eles através da linguagem de programação LabVIEW. A fonte de corrente e o nanovoltímetro formam um sistema integrado capaz de medir com corrente alternada a fim de eliminar influência de sinais espúrios de período relativamente longo, maior que o da corrente alternada. Além disso, ele também conta com um sistema de filtro analógico e estatístico, através da média móvel de um conjunto de medidas cujo valor pode ser lido pela interface GPIB. Com esta configuração, o ruído típico do conjunto é de 3 nV. A Figura 3.1.1 mostra o esquema da integração do sistema.

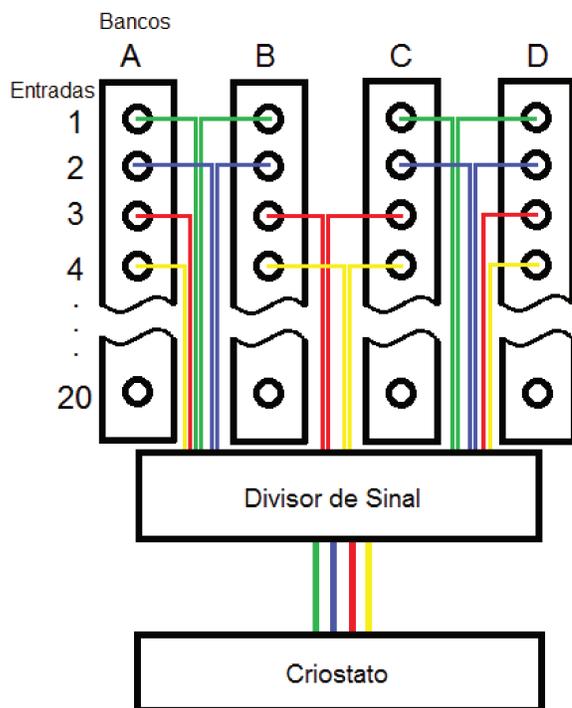
As conexões entre o equipamento de medida e a amostra foram feitas usando-se fios de manganin através de um passante com conector na cabeça do insert do criostato. Quatro fios foram soldados neste passante, enrolados entre si e depois fixados ao insert até o compartimento da amostra. O esquema típico na nossa montagem para amostra consiste numa placa de fenolite, na qual deixamos quatro pequenas ilhas onde soldamos os fios do criostato e os fios de ouro que fazem os contatos na amostra. A escolha deste método se deve ao fato de tornar a fixação dos fios bastante firme, minimizando vibrações destes quando aplicado campo magnético, que pode gerar flutuações no sinal advindo da amostra, além de apoiar mecanicamente os fios nas soldas e não nos contatos da amostra, evitando que contatos se

rompam.



*Figura 3.1.1: Esquema da montagem final do equipamento para caracterização de transporte elétrico e espectroscopia Raman*

É necessário que cada fio que sai do criostato seja dividido em outros quatro, de modo a possibilitar o chaveamento de contatos. Para este fim foi construído um divisor de sinal com quatro entradas e dezesseis saídas. Para levar o sinal do passante do criostato ao divisor foi fabricado um cabo específico de quatro vias, blindado eletricamente através de uma malha de fios externos e conectores especiais. Para o divisor de sinal foi desenhado um circuito elétrico, impresso numa placa de fenolite e depois corroído. Este circuito possui uma trilha que é conectada à carcaça do divisor, à extremidade do plug do cabo e por fim a um terra. As conexões de terra são feitas no conhecido esquema *star grounding*, bastante utilizado em sistemas de áudio de alta fidelidade, sendo então propício ao uso em sistemas que trabalham com baixo nível de ruído. Além disso, as conexões internas do divisor de sinal usam *bornes* do tipo KRE, no qual é apenas necessário colocar o fio na posição e apertar um parafuso para efetuar a montagem. Com isso torna-se relativamente fácil a instalação e eventuais mudanças posteriores na configuração. Já a carcaça foi fabricada a partir de uma caixa padrão plástica de eletrônica, a qual foi revestida internamente com alumínio para que se tornasse eletricamente blindada e possibilitasse o aterramento, conforme já mencionado. A FIGURA mostra uma fotografia da parte interna desse divisor de sinal já finalizado e instalado.



*Figura 3.1.2: Esquema da distribuição dos fios através do switch*

A placa multiplexadora é composta de quatro bancos de conectores com dez entradas em cada uma. Cada entrada é ligada ao banco por um relé que faz o chaveamento do sinal. Quando o relé é fechado a entrada passa a estar em contato com o banco. Deste modo, escolhendo as entradas corretas a serem usadas podemos alternar as conexões entre os fios do criostato com a fonte de corrente e o nanovoltímetro, dando grande flexibilidade ao sistema. Cada banco foi conectado a uma ponta da fonte de corrente e do nanovoltímetro. Cada um dos quatro fios advindos da amostra são divididos em outros quatro, conforme já explicado, e cada um desses quatro fios é conectado à uma entrada de cada banco. Assim, qualquer um dos quatro contatos da amostra pode ser conectado a qualquer uma das quatro pontas do sistema fonte/nanovoltímetro, permitindo o chaveamento dos contatos em qualquer ordem desejada. A Figura 3.1.2 ilustra o esquema da instalação. Quais entradas serão abertas ou fechadas são controladas remotamente através da interface GPIB.

### 3.1.1 Medidas com corrente alternada

Realizar medidas de baixas resistências elétricas com corrente contínua é uma tarefa muito suscetível a ruídos e variações de sinal devidos a efeitos como, por exemplo, a formação de termopares nas junções entre metais diferentes, tais como soldas entre cobre e estanho dispostos pelo sistema todo e sujeitos a gradientes de temperatura dentro e fora do criostato, criando variações lentas de sinal, mas que, muitas vezes, inviabilizam o experimento.

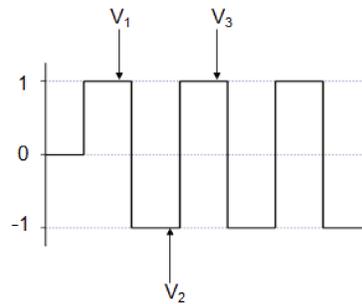
Como forma de eliminar este problema, costuma-se usar corrente alternada. Neste método, é passada pela amostra uma corrente em forma de onda quadrada. Conforme indicado na Figura 3.1.3, faz-se uma medição com a corrente no sentido positivo ( $V_1$ ), em seguida faz-se outra medição com a corrente no sentido negativo ( $V_2$ ) e por fim uma última no sentido positivo novamente ( $V_3$ ). Com estes três valores, faz-se a seguinte média:

$$V = \frac{V_1 - 2V_2 + V_3}{4}$$

O princípio deste método é que as correntes espúrias independem do sentido de aplicação da corrente na amostra. Assim, quando se inverte a corrente pela fonte, apenas a componente devido à ela é invertida, enquanto que sinais oriundos de outras fontes não se invertem e são eliminados pela equação acima. Com este processo, conseguimos sinais com ruído típico de 3 nV, estando no limite estabelecido pelo fabricante do equipamento. Porém, alguns parâmetros devem ser ajustados de acordo com cada experimento para obtenção de melhores resultados. Pode-se alterar valores para a amplitude positiva da corrente, para a amplitude negativa e período. O módulo das amplitudes pode ser ajustado desde 2 nA até 114 mA, enquanto o período pode variar entre 0,001 s até  $10^4$  s.

Como uma forma de obter dados ainda mais estáveis, utiliza-se um filtro de média (*average filter*), no qual é feita uma média móvel sobre um número definido de medições que pode variar de 2 até 300. Para melhores resultados deve-se combinar os melhores parâmetros entre corrente alternada e filtro. Cabe ressaltar que o filtro pode causar efeitos de retardamento durante a ciclagem de contatos, o que eleva significativamente o tempo de

espera entre medições consecutivas. Em geral, o sistema bem configurado leva em torno de 7 s entre duas medições. No entanto, quando não é necessária a ciclagem de contatos, uma rampa de temperatura ou campo magnético suficientemente lentos com intervalo entre medidas da ordem de 1 s são mais que suficientes para a obtenção de bons dados.



*Figura 3.1.3: Eliminação de sinais espúrios utilizando corrente alternada.*

### 3.1.2 Interface em LabVIEW

Todo o controle e automação da aquisição de dados foi feita utilizando a linguagem de programação LabVIEW. Os equipamentos são conectados através de uma interface GPIB. O software foi programado de modo a permitir a varredura com campo magnético ou temperatura e os parâmetros ajustáveis são dispostos na tela de modo que o usuário possa alterá-los antes de iniciar o experimento. Os dados adquiridos são imediatamente salvos em um arquivo de saída especificado pelo usuário, no qual todos os parâmetros do sistema são registrados. Este arquivo possui separação de colunas através de tabulação, que permite que ele seja facilmente importado por softwares específicos de tratamento de dados e análise de gráficos. A figura Figura 3.1.4 mostra a interface gráfica desenvolvida para uso com o método de van der Pauw. Todo o processo de ciclagem de contatos e processamento dos dados obtidos é feito pelo software, que retorna automaticamente o valor da resistividade e do coeficiente Hall. O fator de geometria é calculado com o algoritmo mostrado anteriormente, através da

equação 2.3 8. Já a Figura 3.1.5 mostra a interface para o software que utiliza o método convencional, e os princípios de funcionamento e parâmetros seguem a mesma lógica da versão para van der Pauw.

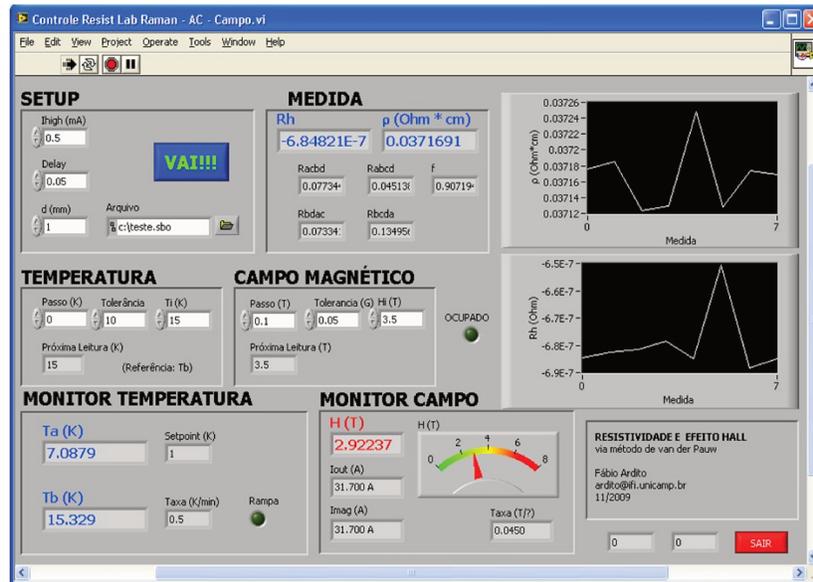


Figura 3.1.4: Interface gráfica do software de controle do experimento de resistividade elétrica e efeito Hall usando método de van der Pauw.

Será descrito a seguir o funcionamento do software que utiliza o método de van der Pauw. Os parâmetros a serem definidos inicialmente pelo usuário se encontram nas caixas “Setup”, “Temperatura” e “Campo Magnético” e suas funções são:

- Em “Setup”
  - **Ihigh** é a amplitude da onda quadrada que será enviada através da amostra, conforme definido na seção anterior, em mA;
  - **Delay** é o período da onda, em segundos;
  - **d** é a espessura da amostra, requerido apenas no método de van der Pauw, em mm;
- Em “Temperatura”
  - **Ti** ou temperatura inicial, é aquela na qual será feita a primeira medição;
  - **Passo** é o intervalo entre medidas adjacentes, ou seja, é o valor que será somado a **Ti**

após a primeira medida. Para a segunda medida, soma-se o **Passo** novamente ao valor anterior e assim sucessivamente. Deve-se notar que uma rampa decrescente requer que seja definido um valor negativo para este parâmetro.

- **Tolerância** é uma amplitude de valores no qual a medição será acionada. Por exemplo, suponha que seja definido  $T_i = 10 \text{ K}$  e que haja uma instabilidade de  $2 \text{ K}$  no criostato. Neste caso, define-se uma **tolerância** igual a  $2 \text{ K}$ , garantindo que a medição será feita no intervalo desejável. Caso se use uma rampa ou se tenha estabilidade suficiente deve-se usar um valor pequeno como  $0,1 \text{ K}$ . Outra utilidade deste parâmetro é que se desejarmos fazer medições à temperatura constante, basta definir um valor qualquer para **Ti**, fazer **Passo** igual a zero e assumir um valor alto para a **tolerância**. Ou ainda pode-se usar um valor pequeno para este parâmetro de modo a parar as medições caso o sistema se torne instável.
- Em “*Campo Magnético*”, de forma semelhante à caixa “*Temperatura*”:
  - **Bi** é o campo magnético inicial;
  - **Passo** é o intervalo entre as medidas;
  - **Tolerância** define a amplitude nos quais os parâmetros são válidos. Entretanto, no caso do campo magnético não há problemas de instabilidade, porém este campo pode ser usado, da mesma maneira que no caso da temperatura, caso se deseje realizar medições com campo constante.

Os monitores são descritos a seguir:

- Em “*Medida*”:
  - **Rh** é a última resistência Hall medida;
  - **$\rho$**  é a última resistividade calculada levando em conta o fator de geometria;
  - **Rabcd, Rbcda, Racbd e Rbdac** são as últimas resistências medidas;
  - **f** é o fator de geometria obtido à partir dos últimos valores de  $R_{abcd}$  e  $R_{bcda}$ .
- Em “*Monitor Temperatura*”:

- **Ta** mostra a temperatura do sensor A do controlador de temperatura;
  - **Tb** mostra a temperatura do sensor B do controlador de temperatura, geralmente é o sensor que fica acima do porta-amostras;
  - **Setpoint** é a temperatura “alvo” do controlador;
  - **Taxa** mostra qual o valor da rampa de temperatura;
  - **Rampa** indica se foi ou não definida uma rampa de temperatura.
- Em “*Campo Magnético*”:
    - **H** mostra o valor atual do campo magnético, em Tesla;
    - **Iout** mostra o valor da atual da corrente na fonte;
    - **Imag** mostra a corrente no magneto supercondutor. Este valor é a base para o cálculo do valor do cabo;
    - **Taxa** exibe a taxa na qual o campo está sendo aplicado;
    - Mostrador “analógico” exibe o valor atual do campo magnético
  - Gráficos: exibem os valores da resistividade e resistência Hall.

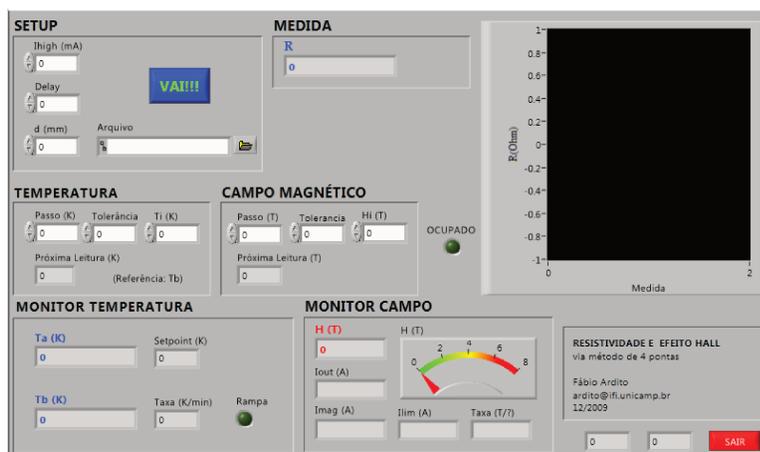
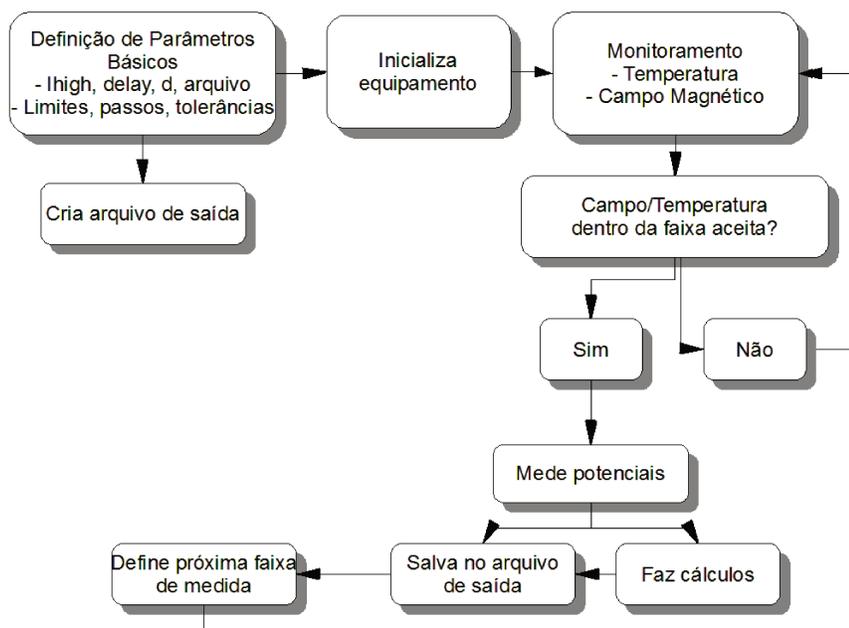


Figura 3.1.5: Interface gráfica do software de controle do experimento de resistividade elétrica e efeito Hall usando método convencional de quatro pontas.

Para o software que utiliza o método convencional, os campos são semelhantes, mas na caixa “Medida” tem-se apenas um campo que mostra a última resistência medida e há apenas um gráfico, referente à esta resistência. Além disso, não há o parâmetro  $d$  pois para este método não é necessário conhecer a espessura da amostra, já que por este método não se determina a resistividade e sim a resistência elétrica. A Figura 3.1.6 é o fluxograma de funcionamento de ambos os softwares. A diferença entre os dois é apenas na caixa “Mede potenciais”, na qual fica implícito o método que está sendo usado. Como já mencionado, a diferença básica entre os dois métodos, do ponto de vista de instrumentação, é que para o convencional não é necessária a ciclagem de contatos e uma medição é feita a cada 1 s. Para o método de van der Pauw, é necessário um intervalo de aproximadamente 10 s entre cada ciclagem, o que totaliza o tempo total de medida em cerca de 40 s.



*Figura 3.1.6: Fluxograma do software que controla e monitora os equipamentos. A diferença entre os programas para método convencional e van der Pauw, é apenas na caixa “Mede potenciais”, na qual fica implícito o método que está sendo usado*

O arquivo de saída é gravado no formato ASCII e os campos são separados por tabulação, permitindo a exportação para qualquer software que trabalhe com planilhas. Um exemplo do arquivo de saída importado através do *Microsoft Excel* é mostrado na Figura 3.1.7.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
1	Resistividade modo DELTA Keithley 6221_2182A												
2	Fábio Ardito - GPOMS - 02/2009 - ardito@ifi.unicamp.br												
3	Ihigh(mA)	Delay(s)	H(T)	Ta (K)	Tb(K)	Rabcd(ohm)	Rcdab(ohm)	Racbd(ohm)	Rcbda(ohm)	f	Resistiv(Ohm *cm)	Rh(ohm)	
4	1.00E+01	5.00E-02	6.80E+00	7.28E+00	1.55E+01	3.12E-01	1.65E-01	1.60E-01	1.56E-01	9.66E-01	1.05E-01	-3.06E-07	
5	1.00E+01	5.00E-02	6.72E+00	7.13E+00	1.48E+01	3.12E-01	1.65E-01	1.60E-01	1.56E-01	9.66E-01	1.05E-01	-3.04E-07	
6	1.00E+01	5.00E-02	6.65E+00	7.11E+00	1.49E+01	3.10E-01	1.64E-01	1.59E-01	1.54E-01	9.67E-01	1.04E-01	-3.22E-07	
7	1.00E+01	5.00E-02	6.57E+00	7.16E+00	1.50E+01	3.07E-01	1.64E-01	1.57E-01	1.53E-01	9.67E-01	1.04E-01	-3.29E-07	
8	1.00E+01	5.00E-02	6.49E+00	7.15E+00	1.50E+01	3.05E-01	1.63E-01	1.56E-01	1.52E-01	9.67E-01	1.03E-01	-3.37E-07	
9	1.00E+01	5.00E-02	6.41E+00	7.16E+00	1.50E+01	3.02E-01	1.62E-01	1.55E-01	1.50E-01	9.68E-01	1.02E-01	-3.49E-07	
10	1.00E+01	5.00E-02	6.33E+00	7.20E+00	1.51E+01	3.00E-01	1.61E-01	1.53E-01	1.49E-01	9.68E-01	1.01E-01	-3.58E-07	
11	1.00E+01	5.00E-02	6.25E+00	7.20E+00	1.51E+01	2.97E-01	1.60E-01	1.52E-01	1.47E-01	9.68E-01	1.01E-01	-3.68E-07	

Figura 3.1.7: Exemplo de arquivo de saída exportado para o *Microsoft Excel*. Pode também ser facilmente exportado para o *OriginPro*.

### 3.1.3 Testes de Estabilidade

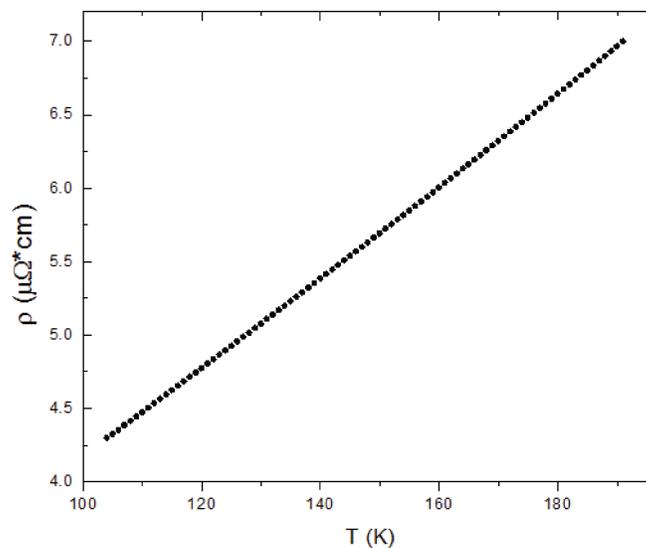
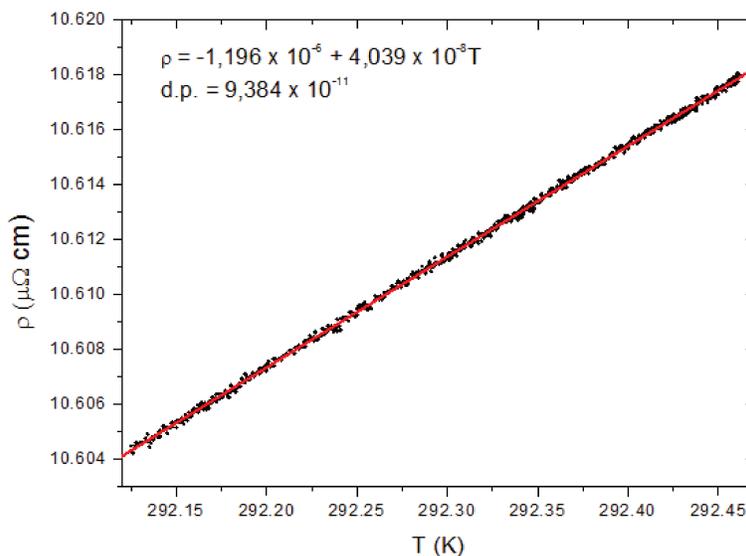


Figura 3.1.8: Resistividade do filme de Níquel de 900 nm entre 193 e 201 K.

Como teste para o sistema, foram feitas as seguintes medidas em uma amostra de filme fino de níquel de espessura 900nm em formato de trevo depositado sobre um substrato de

pyrex. Quatro contatos foram feitos com adesivo epóxi condutor e fios de ouro, na periferia da amostra e com o menor diâmetro possível de modo a possibilitar a aplicação do método de van der Pauw. A resistividade em função da temperatura é mostrada na Figura 3.1.8.

Como teste de estabilidade o sistema foi deixado à temperatura ambiente durante cerca de 20 horas enquanto se media a resistividade e a temperatura a cada 20 s. Os dados são plotados na Figura 3.1.8 a seguir, de onde se obteve um desvio padrão de  $9.384 \times 10^{-11} \Omega\text{cm}$ , indicando incerteza experimental na quarta casa decimal da medida. Este parâmetro é muito importante pois evidencia a capacidade do sistema de medir valores de resistência com alta resolução, o que possibilitará a identificação de pequenos efeitos, como o Hall quântico e Shubnikov – de Haas.



*Figura 3.1.8: Teste de estabilidade com filme fino de Níquel de 900 nm de espessura à temperatura ambiente.*

## 4 Materiais e amostras

### 4.1 Grafeno e Grafite

#### 4.1.1 Descrição

O carbono é o elemento químico de número atômico 6, que pode ter massa atômica 12, 13 ou 14; sendo os dois primeiros estáveis e o último radioativo. Pode formar vários tipos de hibridização orbital e com isso é capaz de se combinar de diversas maneiras, dando a origem a materiais com características físicas completamente diferentes, como grafite, diamante e carbono amorfo. A configuração eletrônica de um átomo de carbono livre é  $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ . Quando ocorre hibridização do tipo  $sp^2$  têm-se a formação de grafite, e quando é do tipo  $sp^3$  as ligações tendem a se tornar tetraédricas, formando diamante. Em outros elementos do grupo IV, como Si e Ge, há tendência apenas de hibridização  $sp^3$  por apresentarem orbitais atômicos internos completos, enquanto o carbono possui apenas o orbital esférico  $1s^2$  completo, o que facilita as demais hibridizações.

O grafite é um material conhecido pelo homem há muito tempo, tem aparência quase negra e opaca na forma policristalina, é um bom condutor de calor e eletricidade, é bastante inerte a reações químicas e oxidação. Também é um material bastante mole, o que o torna ideal em aplicações corriqueiras como na fabricação de lápis e lubrificantes. Na sua forma monocristalina suas características se tornam altamente anisotrópicas e intrigantes como será visto adiante. Em sua forma cristalográfica perfeita, conhecida como grafite Kish, possui densidade de 2,265 g/ml e estrutura hexagonal. Esta forma ocorre naturalmente em minas de carvão ou pode ser obtida através de métodos artificiais.

Uma das maneiras de se obter grafite com alta orientação é através da decomposição pirolítica de gases que contém carbono, como o metano e o acetileno. Eles são aquecidos até se

tornarem termodinamicamente instáveis, decompondo-se e liberando carbono de alta pureza que passa a se depositar sobre um substrato aquecido. Sob as condições adequadas, o carbono tende a se acumular de maneira organizada, em camadas altamente orientadas, gerando cristais de alta pureza e qualidade, com densidades entre 1,6 e 2,5 g/ml. O material gerado neste processo é o HOPG, sigla em inglês para *Highly Ordered Pyrolytic Graphite*.

Devido à hibridização  $sp^2$ , os átomos de carbono tendem a se agrupar através de ligações covalentes fortes ( $\sigma$ ) em anéis hexagonais, que se conectam entre si formando uma folha. Esta folha é uma rede hexagonal 2D com distância inter-atômica<sup>5</sup> de 1.42 Å e parâmetro de rede  $a = 2.46$  Å. Uma única folha destas é chamada de grafeno. O empilhamento de Bernal (ABABAB...) do grafeno, que se dá por interação do tipo van der Waals ( $\pi$ ), muito mais fraca que a covalente, possui distância entre planos de 3.35 Å, formando assim uma estrutura tridimensional hexagonal com  $c = 6.70$  Å, como na Figura 4.1.1. Cada célula unitária, grupo espacial  $P6_3/mmc(D^4_{6h})$ , contém 4 átomos de carbono.

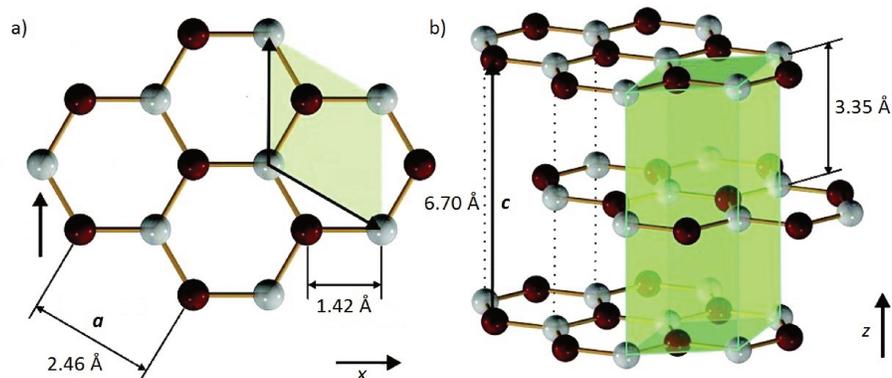
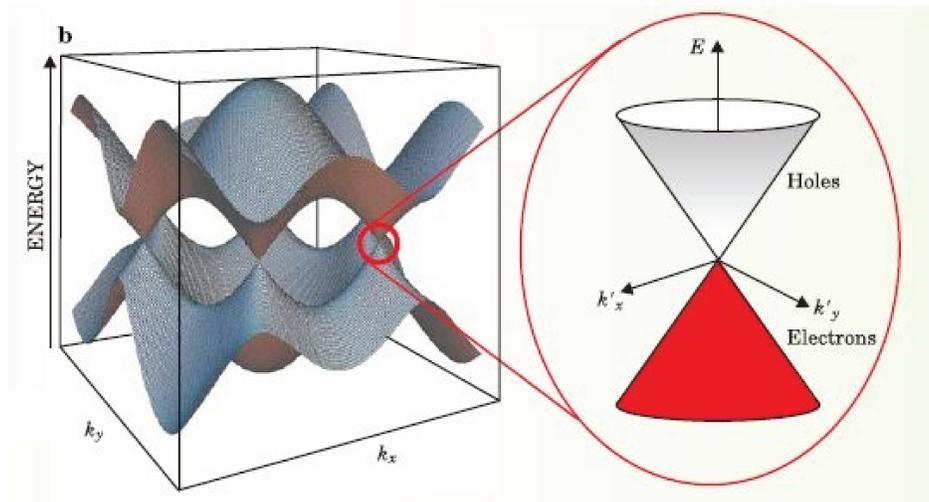


Figura 4.1.1: a) Anéis hexagonais de carbono que formam os planos de grafeno com  $a = 2.46$  Å e ligação entre átomos adjacentes de 1.42 Å. b) Os anéis se empilham numa seqüência ABABAB... para formar uma rede hexagonal tridimensional com  $c = 6.70$  Å. A célula unitária é evidenciada pela coloração verde em ambas as figuras.

A sobreposição dos orbitais  $p_z$  é responsável pela condução elétrica no grafite, sendo mais forte entre átomos adjacentes nos anéis hexagonais do que entre os planos, mais

longamente espaçados. Isso leva a uma grande anisotropia na resistividade elétrica sendo que a razão entre a resistividade na direção dos planos ( $\rho_b$ ) e a resistividade na direção  $c$  ( $\rho_c$ ) é da ordem de  $10^4$ .



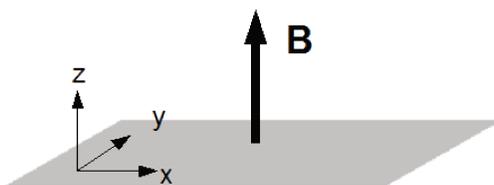
*Figura 4.1.2: Dispersão de energias em uma única camada de grafite (grafeno), retirado da referência 7*

Existem diversos modelos teóricos baseados na alta anisotropia do grafite, aproximando o material por um único plano de grafeno<sup>5</sup>. A superfície de Fermi nesta configuração se torna dois pontos nos lados opostos da zona de Brillouin bidimensional (K e K') onde há o encontro entre a banda de valência e a de condução, apresentando uma relação de dispersão cônica, ou seja, a energia é proporcional ao momento ( $E = \pm v|p|$ ). Os portadores de carga podem então ser representados por partículas relativísticas de massa efetiva nula e spin  $1/2$ <sup>6,7</sup>, denominados férmions de Dirac. No grafeno eles possuem velocidade  $v \sim 10^6$  m/s. É importante notar que esses efeitos são relacionados aos elétrons que se movem na direção do plano do grafeno, através das ligações  $\pi$ . No entanto, as fracas ligações entre planos adjacentes devem modificar drasticamente as propriedades do grafite em relação ao grafeno<sup>8</sup>. Entretanto, ambos ainda devem compartilhar alguns aspectos. Outras características que devem ser citadas são a presença de uma transição metal-isolante através de campo magnético aplicado perpendicular

aos planos de grafeno<sup>9,10,11</sup> e coexistência de efeito Hall quântico originário de férmions de Dirac e quasi-partículas com massa<sup>9,12</sup>.

A espectroscopia Raman pode ser usada como uma ferramenta de caracterização de materiais com estrutura do grafite. O espectro de estruturas formadas a partir de hibridização  $sp^2$  do carbono possui um pico devido ao fônon  $E_{2g}$  típico de redes hexagonais<sup>13</sup>, que no caso dos materiais gráfiticos se encontra em  $1575\text{ cm}^{-1}$  e frequentemente também possuem a chamada “banda D” em  $1355\text{ cm}^{-1}$  para  $\lambda = 488\text{ nm}$ , ocasionada por defeitos na rede. A ausência dessa banda é, portanto, característica de amostras de boa qualidade. Há ainda a ativação de um segundo harmônico<sup>14</sup> através de um espalhamento elétron-fônon ressonante chamado 2D na região de  $2700\text{ cm}^{-1}$ . A energia e a forma desta banda variam com a quantidade de camadas das amostras e a intensidade relativa cerca de 4 vezes menor que a do modo  $E_{2g}$  para o HOPG<sup>15</sup>. Para o grafeno a intensidade relativa se inverte enquanto a banda 2D se torna mais fina. Além disso é conhecido que o laser empregado na espectroscopia Raman pode penetrar pelo menos 20 camadas atômicas, sendo uma técnica com capacidade para sondar o além da superfície.

#### 4.1.2 Níveis de Landau



*Figura 4.1.3: Plano representando um gás de elétrons bidimensional. O campo magnético é orientado na direção positiva do eixo z, e é usado o gauge de Landau.*

Será feita uma breve discussão a respeito dos efeitos de um campo magnético sobre um elétron livre, e em seguida mostrados alguns resultados teóricos obtidos na literatura.

Inicialmente, consideremos um elétron submetido a um campo magnético na direção do eixo  $z$  positivo, representado pelo *gauge de Landau*, à temperatura zero, o qual é dado por

$$\mathbf{B}=(0,0,B) \text{ e } \mathbf{A}=(0,Bx,0) \quad (4.1 6)$$

O Hamiltoniano, desconsiderando o termo de spin, é dado então por

$$H=\frac{1}{2m}(\mathbf{p}-e\mathbf{A})^2+V(\mathbf{r}) \quad (4.1 2)$$

Se considerarmos que o potencial pode ser dividido na forma  $V(r) = V(x,y) + V_z(z)$ , a equação de Schrödinger pode ser dividida em duas partes, uma que depende das variáveis  $x$  e  $y$  e uma outra que dependa apenas de  $z$ . No caso em que não há campo elétrico e não se leva em conta a rede cristalina pode-se considerar  $V(r)$  igual a zero, ou seja, um gás de elétrons bidimensional. Com isso, a equação de Schrödinger para o caso acima passa a ser

$$\frac{1}{2m}(\mathbf{p}-e\mathbf{A})^2\Psi(x,y,z)=\epsilon\Psi(x,y,z) \quad (4.1 3)$$

Utilizando o potencial vetor  $\mathbf{A}$ , como definido anteriormente, a equação 4.1 3 não tem dependência em  $y$ . Portanto a solução para  $y$  é da forma de ondas planas. Entretanto, para  $x$ , esta equação pode ser manipulada chegando-se em

$$\frac{-\hbar}{2m} \frac{d^2}{dx^2} \Psi(x,y,z) + \frac{e^2 B^2}{2m c^2} \left[ x - \frac{p_y c}{eB} \right]^2 \Psi(x,y,z) = \left[ \epsilon - \frac{p_z^2}{2m} \right] \Psi(x,y,z) \quad (4.1 4)$$

Tomando  $X = \frac{p_y c}{eB}$  a equação acima nitidamente se torna análoga à de um oscilador harmônico simples, deslocado da origem por uma constante  $X$ . Com isso, a energia do sistema é descrita por

$$E_n = \hbar \omega_c \left( n + \frac{1}{2} \right) + \frac{p_z^2}{2m'} \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (4.1 5)$$

na qual  $\omega_c = \frac{eB}{m'c}$  é a frequência ciclotrônica, e  $m'$  a massa efetiva. No entanto, para um sistema 2D, podemos considerar que  $p_z$  é nulo, resultando nos chamados *níveis de Landau* para um gás de elétrons 2D:

$$E_n = \hbar \omega_c \left( n + \frac{1}{2} \right) \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (4.1 6)$$

Este modelo não leva em conta a rede cristalina (toma  $V = 0$ ) e também despreza as interações entre elétrons. Como é de se esperar, para o grafeno e mesmo para o grafite, vários autores reportam relações de dispersão de energia diferentes, relacionados com o espectro de energias mostrado na Figura 4.1.2. Através de cálculos usando a aproximação “*tight binding*”<sup>16</sup>, é mostrado que a complexidade das bandas aumenta com o número de camadas de grafeno e surgem desvios do modelo de única camada (Figura 4.1.4), principalmente nos pontos  $K$  e  $K'$ , nas extremidades da zona de Brillouin, o que sugere que outros tipos de quantização sejam esperados de acordo com o número de camadas.

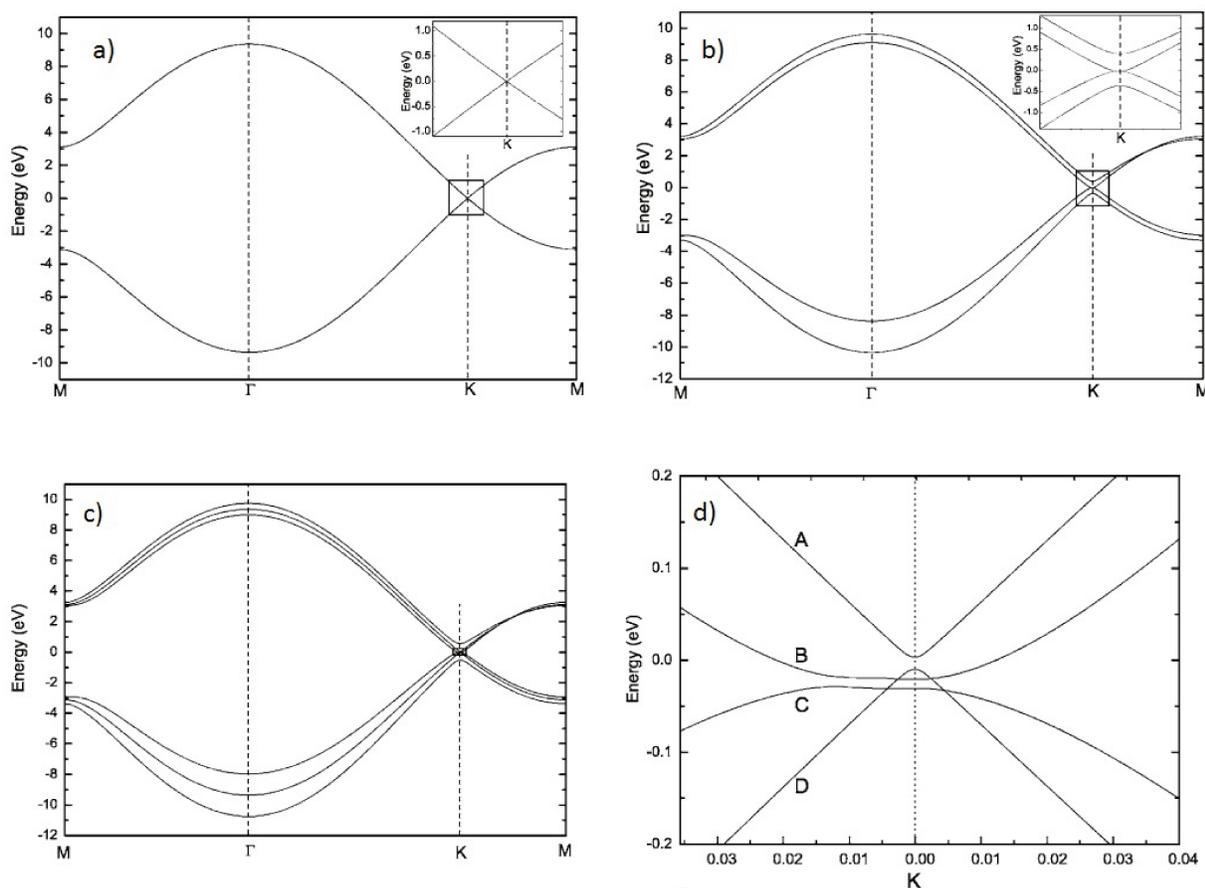
Para o caso de elétrons que obedecem a uma relação de dispersão linear, ou seja, elétrons relativísticos com massa efetiva nula, utilizando métodos da eletrodinâmica quântica com a equação de Dirac obtém-se<sup>17</sup>, para as mesmas condições de campo magnético, os níveis de Landau como

$$E_n = \text{sgn}(n) [2e\hbar v_f^2 |n| B]^{1/2} \quad n = \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots \quad (4.1 7)$$

A presença deste tipo de quantização já foi também encontrada em grafite<sup>12,18</sup>, evidenciando mais uma vez que ambos podem partilhar dos mesmos princípios básicos. Devido à complexidade das bandas aumentar com o número de camadas, existe ainda uma terceira categoria, referente a férmions com massa sujeitos à uma dispersão quadrática em camadas duplas de grafeno. Neste caso, os níveis de Landau são dados por<sup>19</sup>

$$E_n = \text{sgn}(n) \hbar \omega_c [ |n| (|n| + 1) ]^{1/2} \quad n = \dots, -2, -1, 0, 1, 2, \dots \quad (4.1 8)$$

Nas duas últimas equações, o índice positivo (negativo) se refere à energia dos elétrons (buracos). As relações de dispersão não atingem somente os níveis de Landau mas também outras propriedades como a resistividade<sup>6,17</sup> (efeito Shubnikov de Haas), resistência Hall<sup>19</sup> (efeito Hall quântico) e magnetização<sup>6</sup> (efeito de Haas – van Alphen).



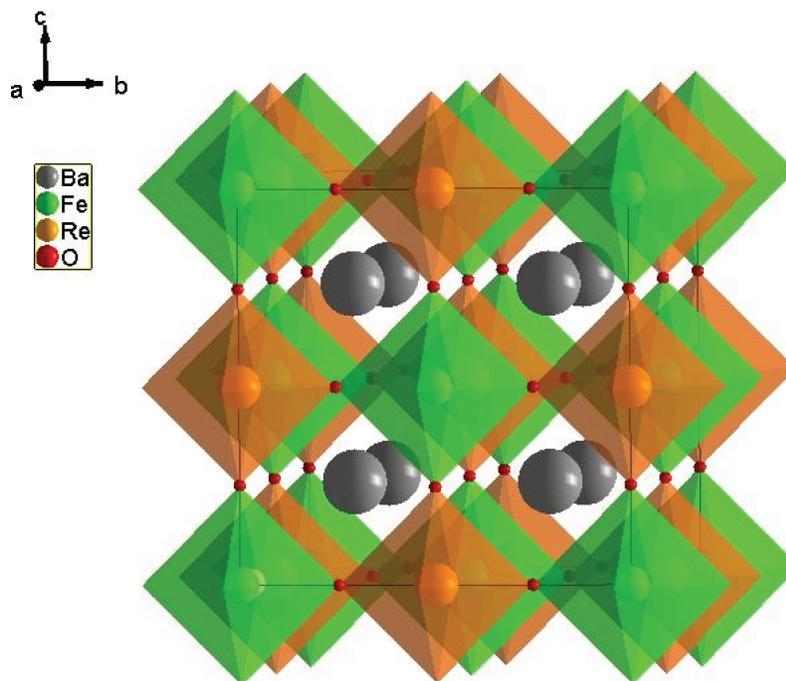
*Figura 4.1.4: Estrutura de bandas calculadas usando a aproximação “tight binding” para a) uma única camada de grafeno, b) duas camadas e c) três camadas. Os insets nas figuras a) e b) mostram a dispersão de energia na região do ponto K para uma e duas camadas, respectivamente. A figura d) é a estrutura de bandas nesta mesma região, mas para três camadas. As figuras foram extraídas da referência 16.*

## 4.2 Perovskita Dupla $Ba_2FeReO_6$

### 4.2.1 Descrição

As perovskitas são materiais com fórmula estequiométrica  $ABO_3$ , na qual A é um íon alcalino terroso, e B é um íon de metal de transição octaedricamente coordenado. Nas perovskitas duplas, o íon B é substituído por dois íons B' e B'' muito diferentes em carga ou tamanho, resultando na estequiometria  $A_2B'B''O_6$ . A célula unitária, idealmente, é do tipo cúbico com grupo espacial  $Fm\bar{3}m$ . Porém, pode haver redução da simetria da célula devido a incompatibilidade de tamanho entre os íons A e B, fazendo com que haja perovskitas com células unitárias romboédricas, tetragonais, ortorrômbicas e monoclinicas. Elas podem ainda ser classificadas como tipo ordenado e desordenado, dependendo do grau de ordem de longo alcance dos cátions B' e B''. As propriedades físicas dessa classe de materiais podem ser alteradas em função dos tamanhos relativos, valências e ordenamento dos sítios A e B sendo que a magnetorresistência é um aspecto comum a todos os compostos desta família.

Na década de 1950 foram publicados os primeiros estudos<sup>20</sup> sobre o comportamento ferromagnético de manganitas  $AmnO_3$ , onde A é um cátion di- ou trivalente, para qual a existência de uma valência mista foi atribuída como responsável pelo comportamento ferromagnético através do mecanismo de dupla troca<sup>21</sup>. Alguns anos mais tarde, em 1961, foi encontrado um comportamento ferrimagnético acima da temperatura ambiente em perovskitas duplas com Re<sup>22</sup> no sítio B''. Experimentos subsequentes com perovskitas à base de Fe com B'' ocupado por Mo e Re mostraram ferromagnetismo acima da temperatura ambiente ( $T_c \sim 305$  K)<sup>23</sup>. Além desta característica, elas ainda possuem propriedades de transporte dependentes de spin<sup>24</sup>, pois é um sistema meio metálico, ou seja, a condução de elétrons depende da orientação do spin.



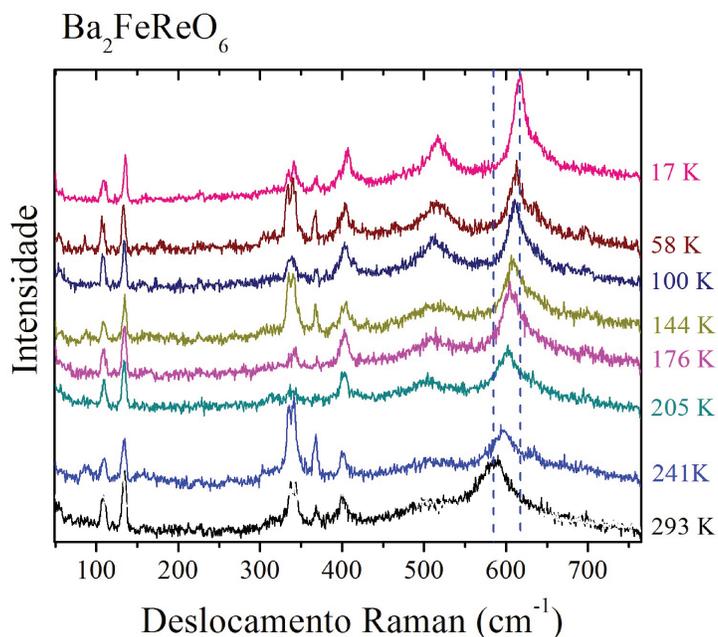
*Figura 4.2.1: Célula unitária da perovskita dupla  $Ba_2FeReO_6$  que possui estrutura cúbica com grupo espacial  $Fm3m$ , vista na direção do eixo cristalográfico  $a$ .*

Em geral, elementos 5d no estado sólido são não magnéticos e orbitalmente inativos mas podem ter seu comportamento magnético despertado por hibridização com elétrons 3d de íons próximos por efeitos de tamanho de partícula. Os momentos magnéticos do Re 5d formam uma subrede ferromagnética que faz um acoplamento anti ferromagnético com os momentos do Fe 3d, resultando numa rede ferrimagnética. Além disso o momento magnético orbital 5d não satisfeito do Re devido ao acoplamento spin-órbita cria uma grande anisotropia magnética. Na Figura 4.2.1 é mostrada a célula unitária da perovskita dupla  $Ba_2FeReO_6$ .

## 4.2.2 Acoplamento spin-fônon gigante

Em 2009, foi realizado um estudo de espectroscopia Raman em função da temperatura para a perovskita dupla  $Ba_2FeReO_6$  que foi o tema da tese de mestrado do aluno do laboratório

de Espectroscopia Raman, Alessandro Ferreira Lisboa Moreira, cujos resultados e conclusões serão mostrados a seguir (Referência M813e da do acervo de teses da Biblioteca do Instituto de Física “Gleb Wataghin”). Em perovskitas a região de energia de primeira ordem costuma ocorrer até  $750 \text{ cm}^{-1}$ <sup>25,26</sup>, sendo esperados quatro modos Raman ativos conforme.

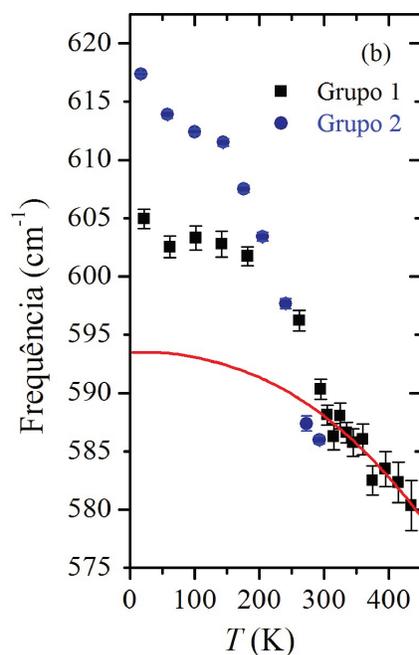


*Figura 4.2.2: Espectro Raman entre  $100$  e  $750 \text{ cm}^{-1}$  para temperaturas de  $22 \text{ K}$  a  $293 \text{ K}$ , sendo  $T_c \sim 304 \text{ K}$  e  $T_s \sim 309 \text{ K}$ . As setas marcam a posição do pico dominante responsável pelas vibrações de estiramento dos oxigênios e seu pico adjacente.*

Foram realizadas medidas do espectro da perovskita dupla descrita nesta seção entre  $100$  e  $750 \text{ cm}^{-1}$  em função da temperatura, desde  $22$  até  $435 \text{ K}$ , cujos resultados se encontram na Figura 4.2.2. Dois picos, que em baixas temperaturas ocorrem em  $510$  e  $615 \text{ cm}^{-1}$ , sendo o último indicado pelas linhas tracejadas, sofrem um deslocamento considerável entre  $22$  e  $305 \text{ K}$ , e após esta temperatura o deslocamento passa a ser bem menor. Como já discutido, essa perovskita sofre uma transição estrutural a uma temperatura  $T_s \sim 309 \text{ K}$ , deixando de ser cúbica e passando a ser tetragonal, além de ter ordenamento magnético abaixo de  $T_c \sim 304 \text{ K}$ . Além disso, o modo em  $615 \text{ cm}^{-1}$  sofre alargamento com o aumento da temperatura e atenuação da

intensidade. Também é possível notar que esse modo se sobrepõe ao de  $510\text{ cm}^{-1}$ . Os outros dois fônons, abaixo de  $500\text{ cm}^{-1}$  não apresentam desvio de posição significativo com a temperatura.

As posições dos dois fônons que sofrem deslocamento foram obtidas através do ajuste de curvas gaussianas e mostrados nos gráficos da Figura 4.2.3, no qual nota-se uma variação de  $20\text{ cm}^{-1}$  nos dados experimentais do grupo 1 (quadrados) e de mais de  $30\text{ cm}^{-1}$  para o grupo 2 (círculos). A linha vermelha é um ajuste teórico das posições acima da temperatura de transição,  $T_c$ , através de um modelo que leva em conta o processo de decaimento de um fônon em outros dois ou três fônons<sup>27</sup> e demonstra o comportamento convencional.



*Figura 4.2.3: Deslocamento da frequência do fônon de  $615\text{ cm}^{-1}$  como função da temperatura para os grupos de medida 1 (quadrados) e 2 (círculos). O ajuste de uma curva teórica aos dados para  $T > T_c$  evidenciam um comportamento não convencional (linha vermelha)*

De acordo com esses dados, o deslocamento anômalo do fônon de  $605 \text{ cm}^{-1}$  é observado em temperaturas abaixo de  $T_c \sim 305 \text{ K}$ , em que há ordenamento ferrimagnético, e há também uma transição de fase cúbica para tetragonal. Estes fatos levam a crer que o efeito observado está relacionado ao magnetismo. São feitas duas hipóteses visando a explicação do deslocamento encontrado:

### 1. Acoplamento spin-fônon

Em geral, a seguinte equação<sup>28</sup> descreve o deslocamento de frequência de fônons com a temperatura em materiais magnéticos

$$\Delta \omega_\alpha(T) = (\Delta \omega_\alpha)_{rede} + (\Delta \omega_\alpha)_{anarm} + (\Delta \omega_\alpha)_{ren} + (\Delta \omega_\alpha)_{spin-fonon} \quad (4.2.1)$$

O primeiro termo, referente a variações de volume, ou magnetostricção, não é um provável candidato a explicar o deslocamento de frequência pois não são conhecidas mudanças de volume da célula unitária abaixo de  $T_c$  para este composto na literatura. O segundo termo diz respeito ao deslocamento da frequência anarmônica a volume constante, mas não pode apresentar uma mudança abrupta nas proximidades de  $T_c$ . O terceiro termo tem a ver com renormalização de estados eletrônicos na temperatura crítica, mas essa perovskita não apresenta este comportamento. Já o quarto termo, sobre acoplamento spin-fônon, é um forte suspeito pois correlações magnéticas e fônons podem se acoplar através de uma modulação da integral de troca pelas vibrações da rede cristalina<sup>28,29</sup>.

### 2. Acoplamento órbita-spin-fônon (OSP)

Devido ao forte acoplamento spin-órbita no sítio do Re 5d, e levando em conta que existem efeitos de correlação de Coulomb entre esses sítios, pode-se inferir que deve haver uma grande polarização dos elétrons de condução abaixo de  $T_c$ . O OSP foi sugerido como possível explicação para o desvio anômalo da energia do fônon de estiramento do oxigênio na

manganita  $\text{LaMnO}_3$ <sup>30,31</sup>, que possui características semelhantes aos da perovskita estudada com o modo de vibração de estiramento do oxigênio em  $615 \text{ cm}^{-1}$  e ordenamento orbital na fase de ordenamento magnético. Por esses motivos, o OSP passa a ser uma explicação plausível para desvio anômalo encontrado em  $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$ .

## 5 Resultados e Discussão

### 5.1 Introdução

Os resultados mostrados a seguir serviram como primeira utilização prática e como teste do sistema de caracterização de transporte eletrônico que foi montado no Laboratório de Espectroscopia Raman do Grupo de Propriedades Ópticas e Magnéticas de Sólidos, do IFGW, UNICAMP, descrito no capítulo 3.

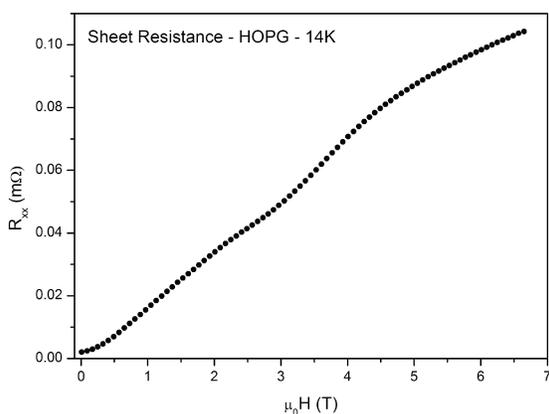
Primeiramente será mostrado o estudo de níveis de Landau em uma amostra de HOPG e a caracterização de suas propriedades de transporte. Em uma segunda amostra, a perovskita dupla  $Ba_2FeReO_6$  foi feito um estudo simultâneo da resistividade elétrica e espectroscopia Raman a fim de se determinar se uma das duas hipóteses levantadas no capítulo 4 **acerca** do acoplamento spin-fônon gigante pode ser verdadeira.

### 5.2 Níveis de Landau e Propriedades de Transporte em HOPG

Nestes experimentos, foi utilizada uma amostra de HOPG fornecido pela *SPI Supplies*. Com a finalidade de obter espectros Raman de boa qualidade, foi feita a clivagem sob atmosfera de uma amostra de cerca de  $5 \times 4 \times 1 \text{ mm}^3$  utilizando uma fita adesiva, resultando numa amostra de aproximadamente  $5 \times 4 \times 0.3 \text{ mm}^3$ . Em seguida, quatro contatos elétricos foram feitos em sua periferia usando tinta condutora à base de prata e fios de ouro. Os fios de ouro foram então soldados a uma placa de fenolite na qual são soldados os fios do criostato, conforme já descrito anteriormente.

Para efeito de caracterização, foram obtidas as curvas de resistividade elétrica e resistência Hall, com o equipamento descrito no capítulo 3, em função do campo magnético a uma temperatura de 14 K. Foi utilizada a geometria de van der Pauw, e os parâmetros do experimento foram corrente alternada com amplitude de 10 mA, período de 0.005 s com filtro analógico e estatístico usando média móvel sobre 50 medidas. O campo magnético foi de 6,8 a 0 T a uma taxa de 0.03 T/min. O passo entre medidas foi 0.08 T.

a)



b)

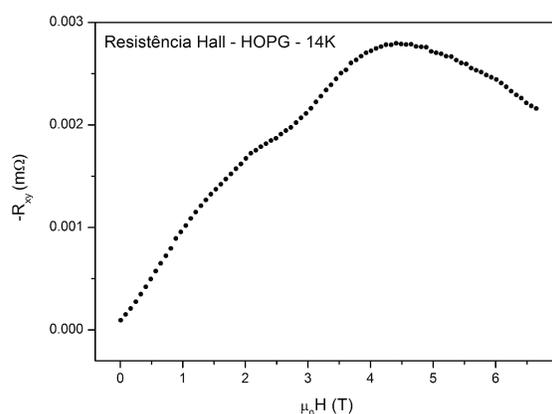
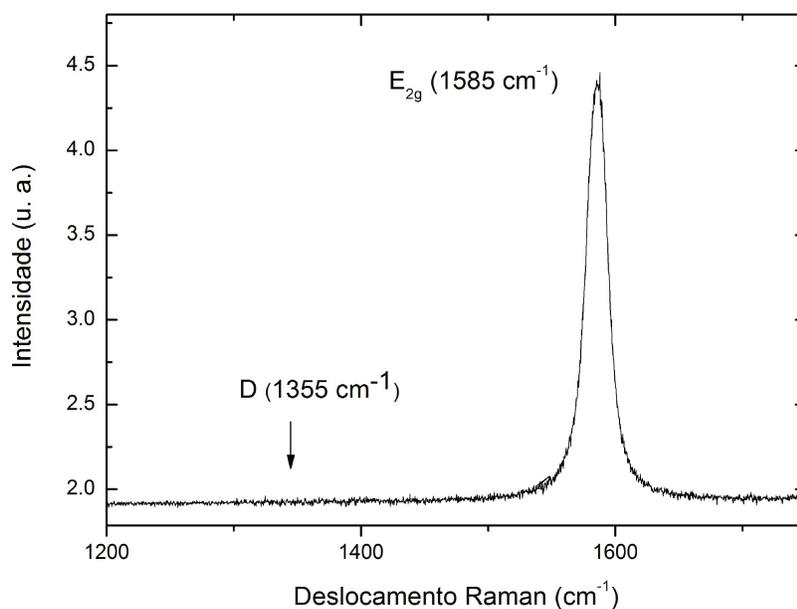


Figura 5.2.1: a) resistência basal em função do campo magnético e b) resistência Hall para a amostra de HOPG.

Os resultados da caracterização de transporte são mostrados na Figura 5.2.1. Em a) temos a resistência do plano basal, perpendicular ao eixo cristalográfico  $c$  e em b) a resistência Hall. Ambas as medidas são curvas bastante suaves e possuem a mesma forma da amostra HOPG-3 da referência 32, evidenciando a boa qualidade da amostra e de nosso sistema de medidas.<sup>32</sup>

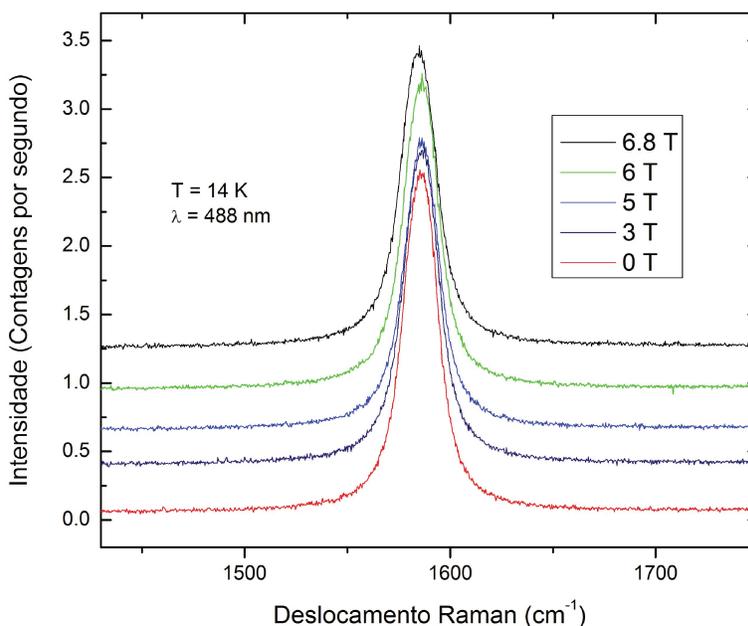
Para os experimentos de espectroscopia Raman, a fonte de excitação foi um laser de íon de  $\text{Ar}^+/\text{Kr}^+$  configurado na linha de 488 nm com potência média de 50 mW focalizado na amostra em aproximadamente 100  $\mu\text{m}$  de diâmetro. O espalhamento foi coletado através de

uma lente convergente e direcionado para o monocromador, no esquema mostrado na figura Figura 1.3.1. Para cada valor de campo magnético, aplicado na direção paralela ao eixo cristalográfico  $c$  da amostra, foram realizadas três medidas de modo a obter espectros de 50 até  $1700\text{ cm}^{-1}$ . Cada uma dessas três medidas foi o resultado da média de 6 espectros com tempo de exposição de 15 minutos cada a uma temperatura média de  $14(2)\text{ K}$ .



*Figura 5.2.2: Espectro Raman (Stokes) da amostra de HOPG entre 1200 e  $1750\text{ cm}^{-1}$ . É observado o pico referente ao modo  $E_{2g}$ . A ausência da banda D, mostrada pela seta, indica boa qualidade da amostra.*

Foram medidos espectros para campos de 0, 3, 5, 6 e 6,8 T. A Figura 5.2.2 mostra o espectro para a região entre  $1200$  e  $1750\text{ cm}^{-1}$ , a uma temperatura de  $14\text{ K}$  e sem campo magnético. É observado apenas o pico referente ao modo  $E_{2g}$  em  $1585\text{ cm}^{-1}$ , e também a ausência da banda D, dentro da sensibilidade do nosso equipamento, que está relacionada a defeitos na estrutura do grafite, o que indica a boa qualidade da amostra.



*Figura 5.2.3: Fônon  $E_{2g}$  em função do campo magnético para uma amostra de HOPG. São somadas constantes às intensidades para obter maior clareza no gráfico.*

Na Figura 5.2.3 é mostrado o modo  $E_{2g}$  em função do campo magnético, a 14 K, de 0 a 6,8 T. Apesar de apresentar algum deslocamento com o campo, nenhum efeito sistemático é observado, tendo em vista que estes deslocamentos estão dentro da incerteza experimental e, por isso, não notamos efeitos apreciáveis da aplicação de campo magnético. Entretanto, a parte de energias mais baixas do espectro passa a apresentar uma espécie de enrugamento conforme campos de intensidades mais altas são aplicadas. Os espectros para a faixa de 7 a 165 meV são exibidos na Figura 5.2.4. Apesar de níveis de Landau terem sido previstos teoricamente<sup>33,34,35</sup> e observados em semicondutores<sup>36,37</sup> há mais de 4 décadas, apenas muito recentemente foram observados em grafite pelo nosso grupo de pesquisa<sup>38</sup>.

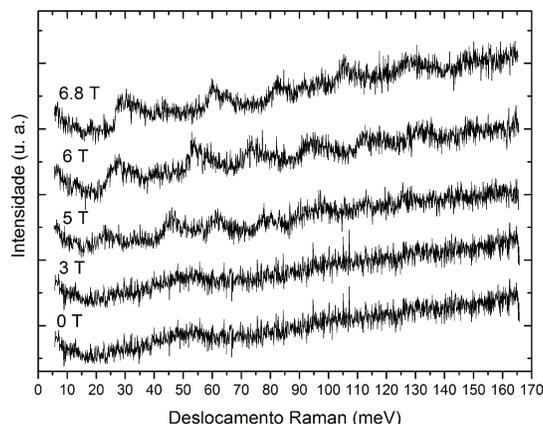


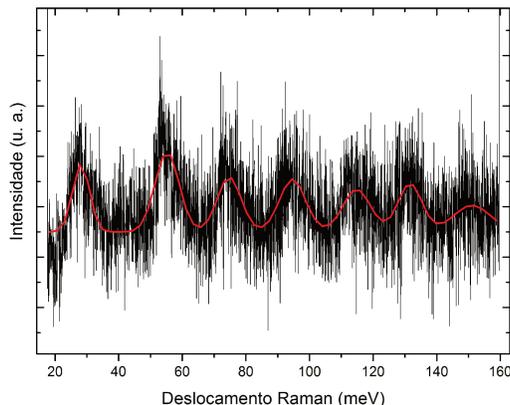
Figura 5.2.4: Espectro Raman entre 7 e 165 meV do HOPG a 14 K para diferentes valores do campo magnético aplicado. Nota-se o surgimento de uma série de picos largos a partir de 5 T.

Partindo dos espectros da Figura 5.2.4, foi feito um ajuste de uma linha reta que foi em seguida subtraída, de modo a eliminar a inclinação das linhas. Em seguida, cada pico foi fitado com uma função Gaussiana,

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \left( \frac{w}{4(x - x_c)^2 + w^2} \right) \quad (5.2.1)$$

onde  $A$  é a área integrada,  $w$  é a largura à meia altura e  $x_c$  a posição central. Somando-se os ajustes para todos os picos do espectro, obtém-se o resultado mostrado na Figura 5.2.5. Com este procedimento, foram obtidas as posições de todos os picos dos espectros obtidos.

As posições obtidas foram plotadas em função do campo magnético. Torna-se evidente na Figura 5.2.6 que podemos agrupar os pontos e indexá-los como é indicado pelas linhas retas da figura, levando em conta que em  $B = 0$  não existe quantização de Landau, as linhas devem obrigatoriamente cruzar a origem, o que facilita a distinção entre níveis diferentes na hora de indexá-los.



*Figura 5.2.5: “Fitting” (linha vermelha) de picos múltiplos da parte de baixa energia do espectro (linha preta) obtido a 6,8 T*

A inclinação de cada linha obtida do ajuste, é então graficada contra o índice do nível de Landau,  $n$  (equação 4.1 6) e  $[n(n-1)]^{1/2}$  (equação 4.1 8) na Figura 5.2.7 *a* e *b* respectivamente. Em espectroscopia Raman se mede apenas transições entre níveis de energia, como foi discutido no capítulo 1. Por isso, independentemente do modelo utilizado,  $\Delta E = E_n - E_0$  se anula quando tentamos encontrar a energia do estado fundamental e por isso a linha vermelha da figura deve necessariamente cruzar a origem. Porém, este não é o caso da figura Figura 5.2.7 *a*, indicado pela seta à esquerda. As barras de erro das medidas são menores que os pontos e, portanto, a possibilidade dos níveis de Landau desta amostra seguirem a equação 4.1 6 é descartada. Outras tentativas de indexação partindo da Figura 5.2.6 são improváveis e também não validam a equação.

Por outro lado, quando se usa a indexação  $[n(n-1)]^{1/2}$  o ajuste linear dos dados naturalmente cruza a origem dentro do erro experimental permitido. Entretanto deve ser salientado que a indexação dos picos começa com  $n = 2$ , pois  $E_0$  e  $E_1$  são idênticamente nulos.

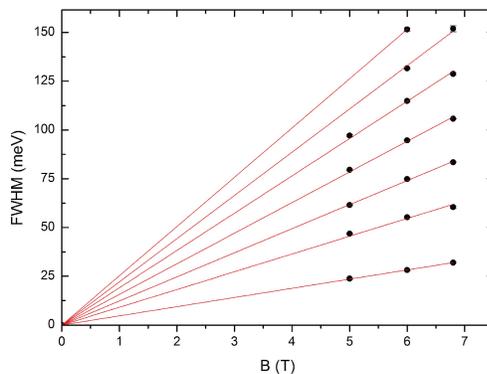
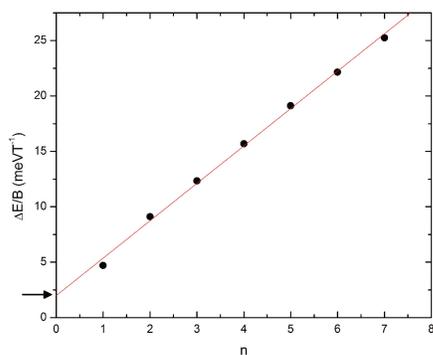


Figura 5.2.6: Posições dos picos em função do campo magnético. As linhas tracejada vermelhas são o ajuste dos dados experimentais com a condição de cruzar a origem, pois para  $B=0$  não devem haver níveis de Landau.

Do coeficiente angular obtido desse ajuste, a massa efetiva encontrada foi de  $m' = 0,033(1)m_e$ , repetindo o resultado já encontrado anteriormente pelo nosso grupo<sup>38</sup> e tendo excelente acordo com  $m' = 0,028(3)m_e$  encontrado através de STS<sup>18</sup>. Temos que enfatizar o fato de que a amostra utilizada neste trabalho não é a mesma que foi estudada no artigo do nosso grupo e nem mesmo possui a mesma origem, já que naquele caso era fornecida pelo *Instituto de Pesquisa "Graphite"* enquanto a presente foi fabricada pela *SPI Supplies*.

a)



b)

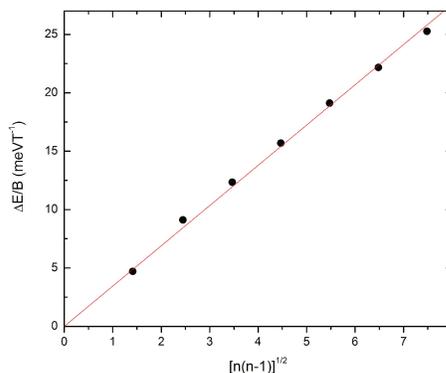
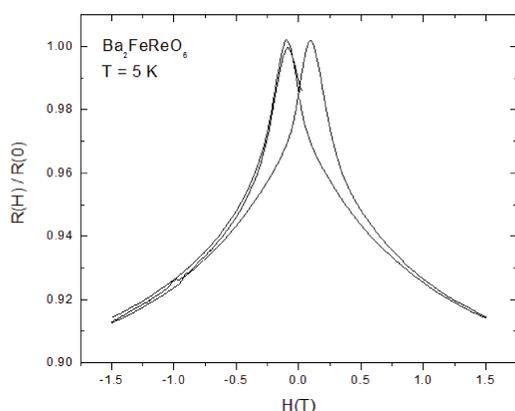


Figura 5.2.7: a) ajuste dos dados em função de  $n$  e b)  $[n(n-1)]^{1/2}$ . A flecha indica a posição na qual o ajuste linear cruza o eixo  $y$ , fora da origem.

### 5.3 Acoplamento Spin-Fônon Gigante em $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$

Como meio de se obter uma validação para uma das duas hipóteses feitas no capítulo 4, foi feito um experimento de medidas simultâneas de espectroscopia Raman e resistividade elétrica em função da temperatura e do campo magnético, sendo possível monitorar o comportamento do fônon anômalo e da resistividade elétrica. Caso a primeira hipótese seja verdadeira (acoplamento spin-fônon gigante), não se deve esperar o deslocamento do fônon em função do campo magnético, pois não são esperados efeitos de magnetostrição neste composto, como já mencionado. Por outro lado, caso a segunda hipótese seja verdadeira, ou seja, exista um acoplamento órbita-spin-fônon, deve surgir algum deslocamento do fônon anômalo em função do campo magnético para  $T < T_C$ , pois tanto os orbitais 5d do Re e 3d do Fe estariam mudando sua orientação para a direção do campo magnético aplicado. Além disso, o ordenamento dos domínios magnéticos deve ter como consequência efeitos de

a)



b)

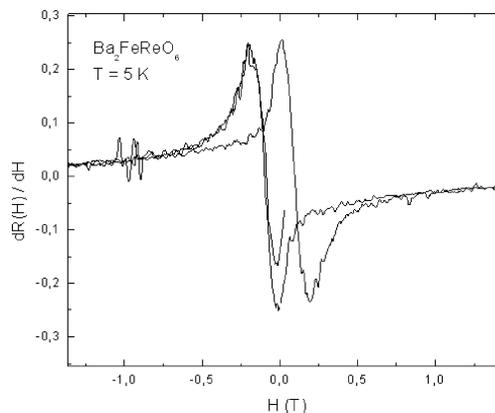
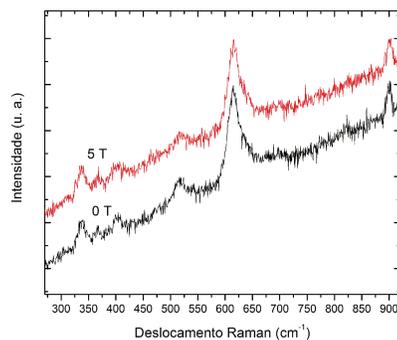


Figura 5.3.1: a) Razão entre as resistências em função do campo e a campo zero, para um ciclo entre  $-1,5\text{ T}$  e  $+1,5\text{ T}$  a  $5\text{ K}$ . Nitidamente se nota um comportamento histerético. b) Derivada da resistência elétrica em relação ao campo magnético. Aqui se verifica que a variação da resistividade se atenua significativamente em torno de  $0,5\text{ T}$ , em acordo com estudos de magnetização encontrados na literatura<sup>24</sup>.

magnetorresistência. Caso haja de fato o OSP a posição do fônon deverá ter uma relação com variações na resistividade.

Medidas de resistividade elétrica foram tomadas com corrente alternada de 10 mA, período de 5 ms e filtro de estatístico de 50 contagens, utilizando o método convencional mostram uma diminuição na resistência. Os dados foram adquiridos após magnetizar a amostra com 1,5 T e retornar a 0 T. Foi feito um ciclo  $0 \rightarrow -1,5 \rightarrow 1,5 \rightarrow -1,5$  T. Primeiramente cabe notar que a razão entre a magnetorresistência e a a resistência a campo zero, Figura 5.3.1a, quando o campo magnético tem intensidade de  $\pm 1,5$  T é de aproximadamente 0,91; em excelente acordo com valores encontrados na literatura<sup>39</sup>, o que, juntamente com a suavidade da curva, enfatiza o bom funcionamento da nossa montagem. Além disso, é evidente que há um comportamento histerético sempre que o campo é invertido. A derivada desta curva, Figura 5.3.1b, revela que em torno de  $\pm 0,5$  T há uma atenuação na variação da resistência. Estudos de magnetização neste material indicam este mesmo comportamento<sup>24</sup>, havendo saturação da magnetização em aproximadamente  $\pm 0,5$  T, o que nos induz a concluir que a resistividade elétrica esteja relacionada com o ordenamento de domínios magnéticos, uma vez que ambas as propriedades saturam para o mesmo valor de campo.

a)



b)

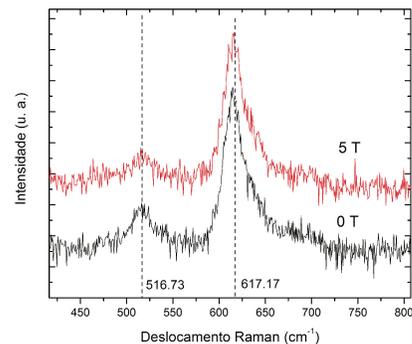


Figura 5.3.2: a) Espalhamento Raman da Perovskita Dupla  $Ba_2FeReO_6$  entre  $270$  e  $920\text{ cm}^{-1}$  a  $5\text{ K}$  para  $0$  e  $1,5\text{ T}$  b) ênfase nos picos nas posições de  $617\text{ cm}^{-1}$  e seu adjacente a  $516\text{ cm}^{-1}$ . A linha tracejada indica as posições centrais.

Novamente para os experimentos de espectroscopia Raman, a fonte de excitação foi um laser de Ar<sup>+</sup>/Kr<sup>+</sup>, configurado em 488 nm com potência média de 50 mW focalizado na amostra num ponto de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$  de diâmetro. O espalhamento foi coletado através de uma lente convergente e direcionado para o monocromador, no esquema mostrado na figura Figura 1.3.1. Os espectros Raman resultantes são mostrados na Figura 5.3.2 e foram obtidos a uma temperatura de 5K para 0 e 1,5 T através da média de dois espectros de 15 minutos cada. Na Figura 5.3.2a é mostrado o espectro completo. Os picos sob investigação estão na Figura 5.3.2b, na qual o background linear foi removido para favorecer o ajuste das curvas gaussianas e melhorar a visualização.

Tabela 5.3.1: Dados obtidos do ajuste da curva Gaussiana aos picos do espectro Raman.

	<b>Pico 1</b>		
<b>Campo (T)</b>	<b>Posição</b>	<b>Área integrada</b>	<b>Largura</b>
0	$617,2 \pm 0,3$	$28,06 \pm 0,6$	$27 \pm 0,6$
1,5	$617,1 \pm 0,3$	$25,5 \pm 0,6$	$26,0 \pm 0,6$
	<b>Pico 2</b>		
0	$516,7 \pm 1,1$	$5,06 \pm 0,5$	$21,0 \pm 2,3$
1,5	$517,3 \pm 1,6$	$3,0 \pm 0,5$	$20,3 \pm 3,4$

Como mostram os dados, não há um deslocamento considerável do pico na posição  $617 \text{ cm}^{-1}$ , associado ao acoplamento spin-fônon gigante, pois as duas posições se encontram na mesma faixa de erro. À mesma conclusão se chega com relação ao fônon adjacente.

Entretanto, embora as mudanças de resistividade indiquem que há ordenamento de orbitais, a espectroscopia Raman não revelou mudanças no fônon anômalo. Com isso, podemos chegar à conclusão de que a primeira hipótese é a mais provável, ou seja, que as anomalias de frequência observadas em função da temperatura no modo de estiramento do oxigênio se tratem de evidências da ocorrência de um acoplamento spin-fônon gigante.

## 6 Conclusões e Perspectivas

Nesta tese de mestrado, foi adaptado a instrumentação necessária para caracterização de propriedades de transporte eletrônico a um sistema de espectroscopia Raman de alta resolução, a baixas temperaturas e altos campos magnéticos. Testes preliminares com amostras ideais de filme fino de Ni indicaram a boa qualidade da montagem experimental e baixa flutuação e ruído nos valores obtidos, resultando num desvio padrão que deixou a incerteza experimental na quinta casa decimal da resistividade medida. Os resultados obtidos para as amostras não ideais de grafite pirolítico (HOPG) e para a perovskita dupla  $\text{Ba}_2\text{FeReO}_6$  comprovam a capacidade operacional do equipamento e ilustram o potencial da técnica para futuras aplicações.

Num futuro próximo, pretendemos utilizar este equipamento extensivamente no estudo de materiais gráfiticos, pois como feito neste trabalho, pode-se observar os níveis de Landau através da espectroscopia Raman e ainda, em condições adequadas de temperatura, observar o efeito Hall quântico, ambos consequências dos variados tipos de dispersão de energias eletrônicas que estes materiais apresentam. Isto torna o nosso sistema uma dupla sonda para a identificação destes efeitos, o que nos dá esperanças de obter contribuições originais na elucidação de questões relacionadas à esta área que vem se despontando nos últimos anos. Há a possibilidade, ainda, de uma expansão neste sistema através de uma porta de voltagem (tradução livre do termo *voltage gate* encontrado na literatura) que é usada para variar a densidade de portadores nas amostras<sup>17</sup>, abrindo um novo leque de possibilidades de investigações.

Além disso é possível fazer o monitoramento de mudanças de fase, utilizando as medidas de resistividade elétrica como parâmetro, por exemplo, em sistemas supercondutores onde pode-se monitorar o estado supercondutor em função do campo magnético ou temperatura enquanto se investiga o sistema antes e depois da transição com espectroscopia Raman. As medidas na perovskita dupla fazem uso desta faceta do sistema, no qual se pode

verificar indiretamente a saturação magnética da amostra, enquanto medidas simultâneas de espectroscopia Raman mostram a ausência de qualquer mudança na frequência dos modos de vibração relevantes em função do campo aplicado, indicando que o grau de liberdade orbital dos elétrons 5d do Re não é importante no mecanismo de acoplamento spin-fônon deste material.

## 7 Referências

81

- 1 Rajinder Singh, Phys. Perspect. 4, 399–420 (2002)
- 2 L. J. van der Pauw, Phillips Research Reports , 1 (1958)
- 3 W. K. Chan, Review of Scientific Instruments, **71**, 3964-3965 (2000 )
- 4 L. Onsager, Phys. Rev. **37**, 405 (1931)
- 5 M. S. Dresselhaus, K. Sugihara, I. L. Spain and H. A. Goldberg. Graphite Fibers and Filaments, Springer-Verlag, Berlin (1988)
- 6 I. A. Luk'yanchuk and Y. Kopelevich, Phys. Rev. Lett. **93**, 166402 (2004)
- 7 M. Wilson, Physics Today, **59**, 21 -23 (2006)
- 8 Y. Kopelevich, P. Esquinazi, Adv. Mat. **19**, 4559-4563 (2007)
- 9 Y. Kopelevich, J. H. S. Torres, R. R. Da Silva, F. Mrowka, H. Kempa and P. Esquinazi, Phys. Rev Lett. **90**, 156402 (2003)
- 10 X. Du, S. W. Tsai, D. L. Maslov and <sup>a</sup> F Herbard, Phys. Rev. Lett. **94**, 166601 (2005)
- 11 Y. Kopelevich, J. C. Medina Pantoja, R. R. Da Silva, and S. Moehlecke, Phys. Rev. B. **73**, 165128 (2006)
- 12 I. A. Luk'yanchuk and Y. Kopelevich, Phys. Rev. Lett. **97**, 256801 (2006)
- 13 F. Tuinstra and J. L. Koenig, J. Chem. Phys. **53**, 1126 (1970)
- 14 R. Saito, A. Jorio, A. G. Souza Filho, G. Dresselhauss, M. S. Dresselhauss and M. <sup>a</sup> Pimenta, Phys. Rev. Lett. **88**, 027401 (2001)
- 15 A. Gupta, G. Chen, P. Joshi, S. Tadigadapa and P. C. Eklund, Nano Lett. **6**, 2667 (2006)
- 16 B. Partoens and F. M. Peeters, Phys. Rev. B, **70**, 075404 (2006)
- 17 K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos and A. A. Firsov, Nature **438**, 197 (2005)
- 18 G. Li and E. Y. Andrei, Nat. Phys. **3**, 623 (2007)
- 19 E. McCann and V. I. Fal'ko, Phys. Rev. Lett. **96**, 086805
- 20 G. H. Jonker, J. H. van Santen. Physica **16**, 337 (1950).
- 21 C. Zenner. Phys. Rev. **82**, 403 (1951).
- 22 J. Longo and R. J. Ward. J. Am. Chem. Soc. **83**, 2816 (1961).
- 23 A W Sleight, J Longo and R Ward. Inorg. Chem. **1**, 245 (1962).

## 7 Referências

82

- 24D. Serrata, J. M. De Teresa, M. R. Ibarra. J. Phys. Condens. Matter 19, 023201 (2007).
- 25Y. Yang, J.Y.Sun, K.Zhu, Y.L.Liu, J.Chen, X.R.Xing. Phys. B. **404**, 171 (2009).
- 26 D. Serrata, J. M. De Teresa, M. R. Ibarra. J. Phys. Condens. Matter **19**, 023201 (2007).
- 27 M. Balkanski, R. F. Wallis, and E. Haro. Phys. Rev. B **28**, 1928 (1983).
- 28E. Granado, A. Garcia, J. A. Sanjurjo, C. Rettori, I. Torriani, F. Prado, R. D. Sanchez, A. Carneiro, and S. B. Oseroff. Phys. Rev. B **60**, 11879 (1999).
- 29 E. Granado, P. G. Pagliuso, J. A. Sanjurjo, c. Rettori, M. A. Subramanian, S. -W. Cheong, and S. B. Oseroff. Phys. Rev. B 60, 6513 (1999)
- 30 E. Granado, N. O. Moreno, A. Garcia, J. A. Sanjurjo, C. Rettori, I. Torriani, S. B. Oseroff, J. J. Neumeier, K. J. McClellan, S.-W. Cheong, and Y. Tokura. Phys. Rev. B 58, 11435 (1998).
- 31E. Granado, A. Garcia, J. A. Sanjurjo, C. Rettori, I. Torriani, F. Prado, R. D. Sanchez, A. Carneiro, and S. B. Oseroff. Phys. Rev. B **60**, 11879 (1999).
- 32 Y. Kopelevich, J. H. S. Torres and R. R. Silva, Phys. Rev. Lett. **90**, 156402 (2003)
- 33 P. A Wolff, Phys. Rev. Lett. **16**, 225 (1966)
- 34 Y. Yafet, Phys. Rev. **152**, 858 (1966)
- 35 E. G. Mishchenko, Phys. Rev. B, **53**, 2083 (1996)
- 36 R. E. Slusher, C. K N. Patel and P. <sup>a</sup> Fleury, Phys. Rev. Lett. **18**, 77 (1967)
- 37 C. K. N. Patel and R. E. Slusher, Phys. Rev. **167**, 413 (1968)
- 38 A. F. García-Flores, H. Terashita, E. Granado e Y. Kopelevich, Phys. Rev. B, **79**, 113105 (2009)
- 39 J. Gopalakrishnan *et al.* Phys. Rev. B, **62**, 9538 (2000)