

RESSONANCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA
EM GRAFITES INTERCALADOS COM $SbCl_5$

Aluna: Stelamaris Rolla

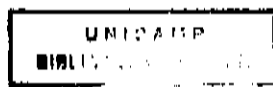
Orientador: Carlos Rettori

*Este exemplar corresponde à
revisão final da tese defendida
pela aluna Stelamaris Rolla,
e aprovada pela Comissão Julgadora.*

G. E. Barberis
Gaston E. Barberis
Presidente da
Comissão -

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

Campinas, março de 1989



AGRADECIMENTOS

Ao professor Carlos Rettori pela orientação.

Aos professores que participaram da minha formação.

Aos amigos pela constante atenção.

A minha família pela compreensão.

A Fapesp pelo suporte financeiro.

A todos que diretamente ou indiretamente participaram para a finalização desse trabalho.

ABSTRACT

In this work we studied the conduction carrier spin resonance (CCSR) in SbCl_5 - Intercalated Graphite. For the experiments we used samples of stages 2, 3 and 4. The CCSR linewidth shows an anomalous broadening at $T = 230$ K. This behaviour reveals first order phase transition at this temperature. We attribute this phase transition to a quasi-2D solid-liquid transformation experienced by molecules of SbCl_5 present in SbCl_5 -GICs. Quenching from the disordered phase reveals a time broadening of the linewidth with a scaling behaviour (t^n) which we attribute to the time growth of the average linear domain size of a weakly incommensurate superlattice. Fittings of the experimental data give $n \approx 0.5$, which is close to the exponents obtained in Monte Carlo simulations for domain growth of degenerate superlattices.

RESUMO

Pela primeira vez, foi estudada a ressonância dos portadores de carga de grafite intercalado com SbCl_5 . As medidas foram realizadas em amostras de estágio 2, 3 e 4. Acompanhamos a largura de linha em função da temperatura e observamos uma histerese térmica em torno de 230 K. Tal comportamento revela uma transição de fase de primeira ordem do tipo sólido-líquido nesta temperatura. Dentro da região de largura de linha irreversível, verificamos que a largura de linha varia com o tempo a uma temperatura fixa. O comportamento temporal da largura de linha varia com t^n . Associamos tal comportamento, ao crescimento de domínios da estrutura ligeiramente incomensurável da espécie molecular SbCl_5 . Os valores de n obtidos por ajuste estão próximos de 0,5 e concordam com os resultados de simulação de Monte Carlo para crescimento de domínios de super-redes degeneradas.

INDICE

I- Introdução	01
II- Introdução Teórica	
II.1- Propriedades Eletrônicas	11
II.2- Efeito do Acoplamento Spin-Órbita	22
II.3- Teoria de Dyson	31
II.4- Cinética de Ordenamento	39
II.5- Modelo de Domínios com Super-Estruturas Ligeiramente Incomensuráveis	45
III- Experimento	
III.1- Preparação das Amostras	49
III.2- Caracterização das Amostras	53
III.3- Experimentos de RPE	59
IV- Resultados, Análises e Discussões	
IV.1- Espectros de Ressonância	63
IV.2- Largura de Linha	66
IV.3- Valor de g	123
IV.4- Intensidade da Ressonância	126
V- Conclusões e Perspectivas	131
VI- Bibliografia	134

I- INTRODUÇÃO

I.1- O que é grafite intercalado?

Compostos de grafite intercalado são compostos formados pela inserção de camadas de átomos ou moléculas (chamadas intercalantes) entre as camadas de carbono do grafite. A intercalação se processa devido à alta anisotropia das camadas de carbono do grafite onde as ligações intraplanares são muito maiores que as interplanares. Essa anisotropia se reflete também na condutividade elétrica. A razão da condutividade no plano σ_a em relação a perpendicular ao plano (no eixo c) σ_c é bastante alta ($\sigma_a/\sigma_c \approx 3.10^3$) [38]. As ligações intraplanares do grafite são do tipo covalente com separação de $1,42 \text{ \AA}$ entre átomos da camada e as interplanares são do tipo Van der Waals com espaçamento entre camadas de $3,35 \text{ \AA}$. Os parâmetros de rede são $a = 2,46 \text{ \AA}$ e $c = 6,70 \text{ \AA}$.

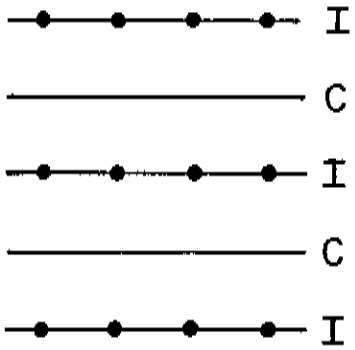
Uma das mais importante características dos grafites intercalados é a propriedade de ordenamento das camadas de intercalante ao longo do eixo c. Classificam-se os compostos pelo seu estágio n, que representa o número de camadas de carbono entre duas camadas subsequentes de intercalante. A figura I.1 indica esquematicamente alguns estágios, onde C representa a camada de carbono e I, a camada de intercalante.

Os grafites utilizados como material básico na intercalação podem ser do tipo:

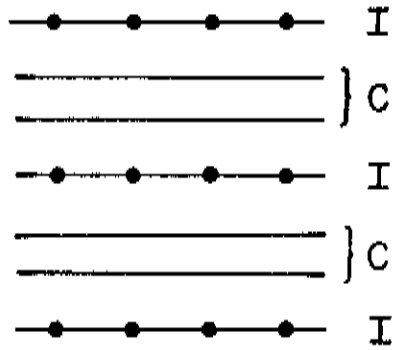
a) HOPG (Highly Oriented Pyrolytic Graphite), produzidos

FIGURA I.1 - Esquema dos estágios 1, 2 e 3 de grafite intercalado, onde C representa a camada de carbono e I a camada de intercalante.

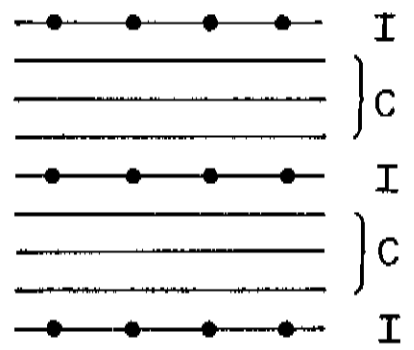
ESTÁGIO 1



ESTÁGIO 2



ESTÁGIO 3



sinteticamente através de tratamentos térmicos a altas temperaturas e pressões. Esse tipo de grafite apresenta microcristais (diâmetro $\approx 1 \mu\text{m}$) com alta orientação ao longo do eixo c (desvio de orientação de aproximadamente 1°) e são os mais utilizados nas intercalações pela facilidade de obtenção.

b) Kish, obtidos pela cristalização do carbono durante o processo de fabricação do aço. Apresentam maior estrutura de ordenamento que o HOPG, porém menor que o cristal natural.

c) Cristal de grafite natural, obtido em minas, mas pouco usado devido a suas pequenas dimensões (1 mm de diâmetro e poucos milímetros de espessura).

d) Fibras de carbono, outro tipo de grafite sintético com grande resistência mecânica pois as ligações interatômicas ao longo do eixo da fibra são muito fortes.

De acordo com o tipo de intercalante usado na preparação do composto de grafite intercalado, podemos classificá-los como doadores (se doam elétrons às camadas de grafite) ou aceitadores (se recebem elétrons da camada de grafite). Os doadores mais estudados são os compostos com metais alcalinos como: K, Rb, Li, bem como alguns metais alcalinos terrosos, lantanídeos e suas ligas metálicas. A maior parte dos compostos aceitadores são preparados usando como intercalante ácidos como H_2SO_4 , HNO_3 ou cloretos, brometos e fluoretos.

A maioria desses compostos intercalados são instáveis no ar, isto é, desintercalam quando expostos ao ar. Sendo assim, são mantidos em ampolas seladas com atmosfera inerte.

I.2- O que se sabe sobre grafite intercalado com SbCl_5 ?

A síntese e o estudo sistemático dos grafites intercalados vêm sendo realizados desde 1930. A intercalação modifica drasticamente as propriedades estruturais, eletrônicas e de rede, tornando-o um material riquíssimo para pesquisa. Recentemente o interesse nesses materiais aumentou ainda mais devido a suas inúmeras aplicações tecnológicas (material básico para construção de eletrodos para baterias, aplicações em catálise química, aplicações eletrônicas).

Dentre os compostos de grafite intercalado (GIC, Graphite Intercalation Compounds), os intercalados com SbCl_5 são considerados uns dos mais estáveis no ar. Alguns experimentos como refletância ótica [1] e espectroscopia Raman [2] confirmam a estabilidade desses compostos na presença de ar.

Espectroscopia Raman também tem sido utilizada como método de caracterização dos estágios em GICs. Experimentos de Raman em SbCl_5 -GIC, estágios de 2 a 5, foram realizados por Eklund et al [2].

Compostos intercalados com moléculas tem sido estudados extensivamente através de difração de raios X. Determinações estruturais completas tem sido muito difíceis. Em geral, os raios X são utilizados para a determinação do estágio. No caso do SbCl_5 -GIC, um dos primeiros trabalhos determinando o parâmetro de rede dos vários estágios foi realizado por Melin et al [3]. Através de técnicas de espalhamento difuso de raios X, Clarke et al [4] investigou o

comportamento estrutural do SbCl_5 nas camadas do grafite intercalado em função da temperatura e do estágio, determinou a existência de duas espécies moleculares formadas a partir de SbCl_5 e descreveu as transições de fase.

Experimentos de difração de raios X em situ foram efetuados em SbCl_5 -GICs por Suematsu et al [5], que através dessa técnica, determinou uma isoterma precisa para obtenção dos estágios entre 2 e 9.

Com relação às propriedades de transporte, Morelli et al [6] mediu a resistividade elétrica no eixo c dos estágios 1, 6 e 10 de SbCl_5 -GIC no intervalo de temperatura entre 1,5 e 300 K. Verificou-se que a resistividade nesses compostos é uma ordem de grandeza maior que a do HOPG (10^{-3} a 10^{-2} Ω m). O caráter metálico aparece somente para estágios baixos e altas temperaturas. Bittner [7] mediu a capacidade térmica de SbCl_5 -GIC, estágios 2 a 6, entre 10 K e 300 K utilizando técnicas de calorimetria a.c.. Os dados evidenciam um processo de ativação térmica para a fase desordenada em 220 K e, também, uma transição de primeira ordem para SbCl_5 -GIC, estágio 2, em 220 K.

Utilizando técnicas de ultrassom pulso-eco, Hwang et al [8] estudou a constante elástica c_{44} relativa ao eixo c e a atenuação transversal do som (α_T) em estágio 4 de SbCl_5 . Observou que não havia propagação de som ao longo do eixo c para temperaturas acima de 230K, indicando a existência de uma fase líquida desordenada. Notou que c_{44} varia em função do tempo e da temperatura. O comportamento anômalo das propriedades elásticas são interpretadas como uma transição

sólido-líquido do intercalante em 230 K.

Friedt et al [9] realizou experimentos de espectroscopia Mössbauer para Sb, em amostras de SbCl_5 -GIC2, que confirmaram a existência de duas espécies moleculares: $\text{Sb}(+5)$ (numa forma molecular indeterminada) e $\text{Sb}(+3)$ (na forma de SbCl_3), intercaladas nas camadas de carbono, na proporção de 2:1 respectivamente.

Medidas de suscetibilidade magnética realizadas por Yosida et al [10], revelam uma histerese térmica entre 225 K e 260 K e indicam também que a magnitude da anomalia é maior quanto maior for o número do estágio. Esse resultado sugere a existência da hibridização do carbono e orbitais moleculares dos intercalantes.

Outros experimentos, como microscopia eletrônica [11,12], apresentam a transição de fase comensurável-incomensurável para grafite intercalado com SbCl_5 , estágios de 2 a 6, na região de 230 K. Tais resultados concordam com a resistividade anômala, que tem dependência com o estágio e histerese térmica [6].

1.3 O que se sabe sobre RPE em grafites intercalados?

Ressonância de spins eletrônicos tem se mostrado uma importante ferramenta na caracterização de materiais como grafite e os compostos intercalados. O carbono apresenta uma intensidade de interação spin-órbita muito pequena (0,00022 eV \approx 1 a 2 K) tornando o valor de g muito próximo ao do elétron livre ($g = 2,0023$), à temperatura ambiente [13]. Wagoner [14] mediu o "g-shift" do grafite para as configurações de campo magnético paralelo e perpendicular ao

eixo c do grafite em relação ao do elétron livre e observou uma grande anisotropia ($g_{//} = 2,0495 \pm 0,0002$ e $g_{\perp} = 2,0026 \pm 0,0002$).

Os primeiros estudos de RPE em compostos de grafite intercalado foram realizados por Henning et al [15] em compostos aceitadores do tipo H_2SO_4 e Br_2 e por Smaller et al [16] em compostos doadores como Li.

As linhas de RPE para os compostos doadores apresentam largura e forma de linha características de amostras metálicas. Os primeiros estudos realizados por Müller et al [17] em compostos doadores mostraram que a anisotropia observada em "g-shift" para o grafite não acontece e que a largura de linha aumenta com o aumento do número atômico do intercalante devido à interação spin-órbita. Medidas mais recentes apresentam "g-shift" nas configurações $H_{//} c$ e $H_{\perp} c$ tanto para aceitadores como para doadores, variação da largura de linha em função da temperatura e do estágio, determinação do tempo de relaxação spin-spin ($T_2 \approx T_1$) e tempo de difusão do spin no eixo c.

Observa-se para compostos aceitadores, em geral, um aumento suave da largura de linha (ΔH) e uma redução de T_2 quando se aumenta a temperatura. Variações abruptas de ΔH , porém, têm revelado transições de fase do tipo ordem-desordem. Através de RPE, Khanna et al [18] observou transição de fase ordem-desordem em AsF_5 -GIC, estágios 1, 2 e 3, Lauginie et al [19] em HNO_3 -GIC, estágio 1, e Stein et al [20] em $AlCl_3$ -GIC, estágio 7.

Medidas de tempo de difusão [20] foram feitas através da análise dos parâmetros da forma de linha do tipo dysoniana obtida por RPE em alguns compostos, baseados no procedimento de Dyson [21],

Feher e Kip [22]. Os valores obtidos para o tempo de difusão são da ordem de 10^{-8} s.

I.4 O que se pretende com esse trabalho?

O grafite intercalado com SbCl_5 é reconhecidamente um dos compostos mais estáveis em presença do ar e com uma das maiores condutividades no plano, $\sigma_a = 2 \cdot 10^7 \Omega^{-1} \text{m}^{-1}$ ($\sigma_{\text{Cu}} = 5,8 \cdot 10^5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) [38]. Esse é um ponto muito importante quando se pretende fazer aplicações tecnológicas desses compostos. Conhecer as propriedades físicas desses materiais torna possível adequar sua utilização nas várias áreas como eletrônica, ótica e mecânica. Dos vários experimentos já realizados com SbCl_5 -GIC, nenhum resultado de RPE nesse composto foi apresentado até o início do nosso trabalho. Sabendo da importância dos experimentos de ressonância como ferramenta para estudo de grafites intercalados e do interesse em se obter maiores informações sobre o sistema SbCl_5 -GIC, estamos propondo estudá-lo através de RPE.

Efetuamos medidas de RPE em amostras de SbCl_5 -GIC, estágios 2, 3 e 4 em função da temperatura, obtendo os parâmetros largura de linha, valor de g e intensidade de ressonância.

Evidências de transição de fase nas amostras de estágio 3 e 4 foram obtidas através da dependência da largura de linha com a temperatura. Esses resultados sugerem uma transição de fase do tipo ordem-desordem, já observada em outros experimentos [4,5,6].

Estudamos a transição de fase através do acompanhamento

da largura de linha em função do tempo para várias temperaturas em torno da temperatura de transição de fase. Resfriamentos a partir da temperatura ambiente revelam aumento da largura de linha em função do tempo, refletindo o comportamento t^n que se atribui ao crescimento no tempo do tamanho médio dos domínios de uma super-rede fracamente incomensurável formada por uma das espécies moleculares intercaladas (SbCl_3).

II- INTRODUÇÃO TEÓRICA

II.1- Propriedades Eletrônicas

II.1.1- Introdução

O tratamento da estrutura eletrônica dos compostos de grafite pode ser simplificado devido à grande semelhança existente na estrutura e nas propriedades eletrônicas dos GICs com os compostos iniciais (grafite e intercalante). O argumento físico básico para tal semelhança está na forte interação intraplanar tanto para as camadas de grafites quanto para as camadas de intercalante, e a fraca ligação interplanar entre o grafite-intercalante e grafite-grafite nos GICs.

Devido à estreita relação entre os compostos intercalados com os materiais básicos (grafite e intercalante) podemos associar a estrutura eletrônica do grafite com a dos GICs no limite de baixa concentração de intercalante. Assim iniciaremos a discussão da estrutura eletrônica dos GICs pela estrutura eletrônica do grafite e sua aplicação ao modelo diluído.

II.1.2- Estrutura de Banda do Grafite

Sendo a estrutura cristalina do grafite muito

anisotrópica, vários modelos de estrutura de banda partem da aproximação bidimensional, usando a interação interplanar entre os orbitais $2s$, $2p_x$ e $2p_y$ para formar os três orbitais de ligação que darão origem às bandas σ na estrutura do grafite em duas dimensões. Nesse modelo, o fraco acoplamento das funções de onda p_z dão origem a duas bandas π , onde estão os portadores de carga que, por razão de simetrias, são degeneradas nos seis vértices da zona de Brillouin, através dos quais passa o nível de Fermi. Apresentamos, na figura II.1, o esquema da Zona de Brillouin (ZB) do grafite e da superfície de Fermi para os elétrons e buracos ao longo do eixo HKH.

A degenerescência das bandas na posição HKH é de particular interesse, uma vez que o nível de Fermi passa através do ponto de degenerescência. Nesse mesmo ponto, as duas bandas σ estão bem abaixo e bem acima da energia das banda π . Modelos de banda tridimensionais confirmam que a superfície de Fermi está perto dos vértices da zona de Brillouin e que a largura da banda π na vizinhança da ZB é muito menor que a separação entre as bandas π e as bandas σ . Esse modelo tem sido usado para interpretação qualitativa de muitos resultados experimentais.

Entretanto, o grafite é um sólido tridimensional apesar da fraca interação entre as camadas. A figura II.2, representa a rede do grafite, que consiste de camadas de hexágonos dispostos na seqüência A/B/A/B com $3,35 \text{ \AA}$ de espaçamento entre as camadas e de

FIGURA II.1- Esquema da Zona de Brillouin com uma versão da superfície de Fermi do grafite para os elétrons e buracos localizados no eixo HK.

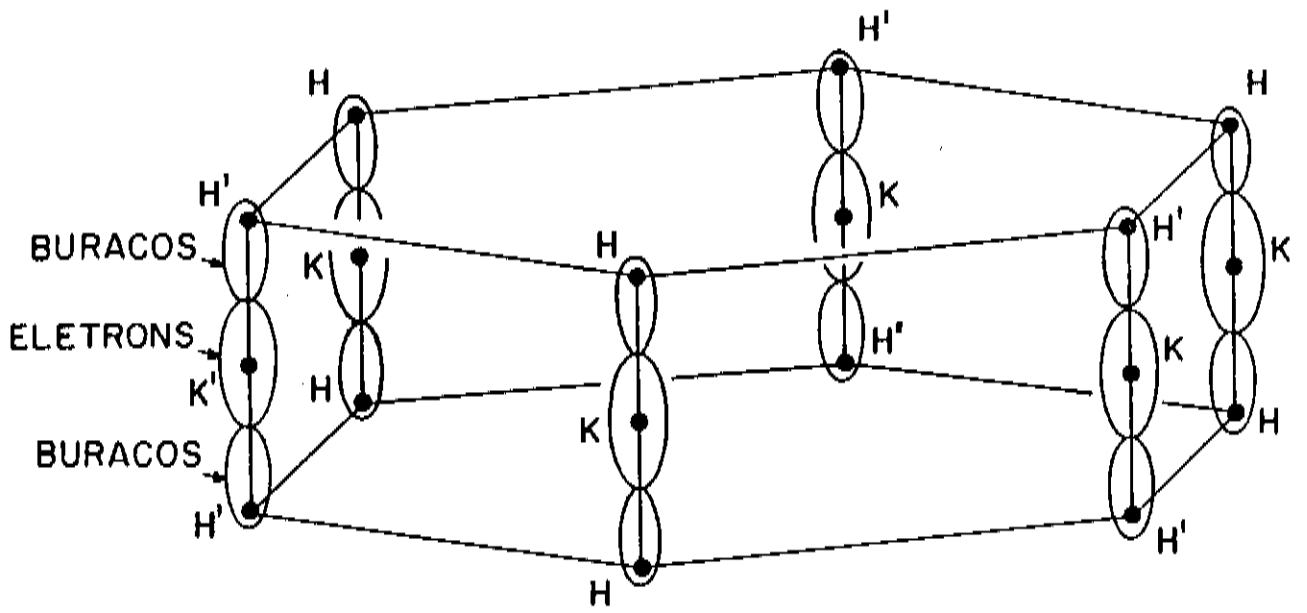
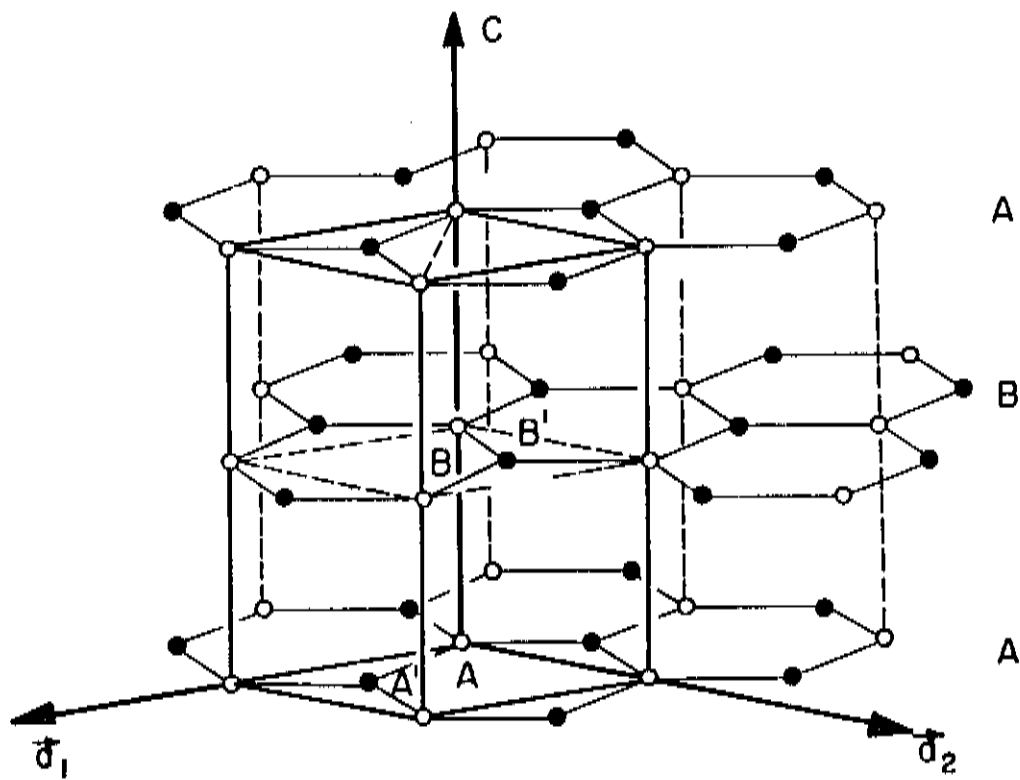


FIGURA II.2- Estrutura cristalina do grafite mostrando o empilhamento das camadas na seqüência A/B/A/B. A célula unitária com quatro átomos A, B, A', B' está marcada. Os parâmetros c e a valem $6,708 \text{ \AA}$ e $2,46 \text{ \AA}$, respectivamente.



1,42 Å^o entre vizinhos no plano.

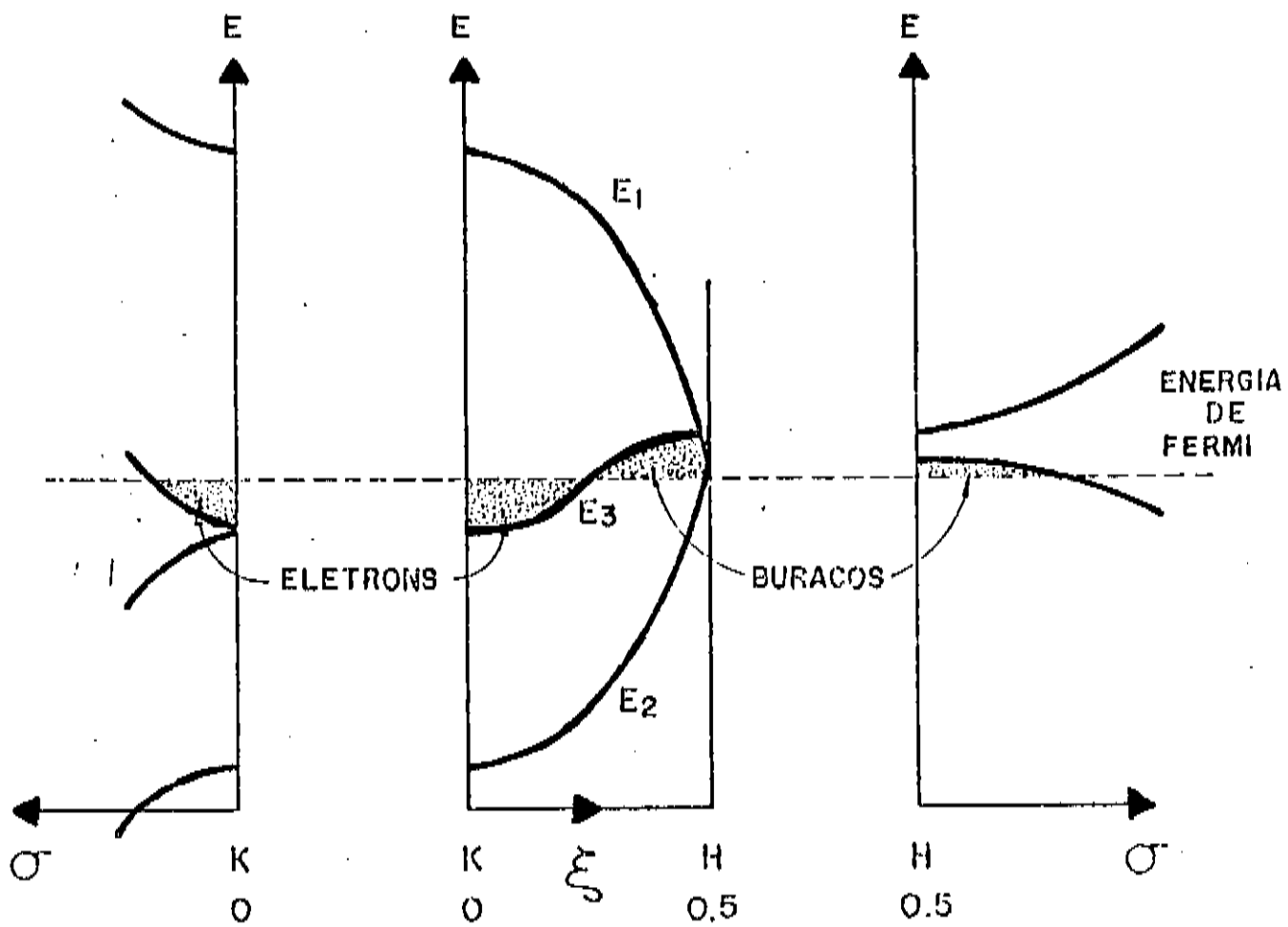
Mesmo sendo fraca a interação entre as camadas, ela é responsável por profundos efeitos nas quatro bandas π próximas aos vértices da ZB, causando uma superposição de bandas que é responsável pelo caráter semi-metálico do grafite (o modelo bidimensional dá origem a um caráter semiconductor de gap zero). Slonczewski et al [23] e McClure [24] desenvolveram um cálculo detalhado das relações de dispersões das bandas que é conhecido como modelo SWMcC (Slonczewski-Weiss-McClure). Na figura II.3, apresentamos o esquema de bandas obtido através do modelo de SWMcC. As quatro soluções da banda π ao longo do vértice da ZB são apresentadas como duas soluções não degeneradas E_1 e E_2 e duas degeneradas E_g . A degenerescência dos dois níveis E_g é removida quando se desloca para dentro da ZB, tomando-se como referência o plano $\epsilon = 0$, representado no lado esquerdo da figura II.3.

No ponto H ($\epsilon = 1/2$), os níveis de E_1 e E_2 são degenerados e a dupla degenerescência desses níveis é mantida nos planos $\epsilon = + 1/2$, no interior da ZB, como mostra o lado direito da figura II.3.

II.1.3- Estrutura de Banda dos Grafites Intercalados

a) Modelo Diluído

FIGURA II.3- Energia das bandas eletrônicas perto do eixo HK do grafite tridimensional obtido usando-se o modelo de bandas de SWMcC. Ao longo do eixo HK (centro da figura), a banda E_g é duplamente degenerada. Essa degenerescência é removida quando nos afastamos do eixo, como está ilustrado no lado esquerdo da figura, para o vetor K perpendicular ao eixo c , mas no plano $\varepsilon = 0$. Para $K \perp c$ e no plano $\varepsilon = 1/2$ (na fronteira hexagonal da ZB), as quatro bandas π se transformam em pares de bandas duplamente degeneradas, como mostra o lado direito da figura [38].



Baseado nas estruturas de bandas do grafite obtidas pelo modelo SWMcC, McClure [25] propôs o modelo diluído para compostos de grafite intercalado, aplicando-o aos compostos de bromo. De acordo com o modelo, o nível de Fermi aumenta para acomodar os novos elétrons provenientes da intercalação de doadores ou o nível de Fermi abaixa para acomodar os buracos criados pela intercalação de aceitadores. O ponto básico desse modelo é a observação de que a camada intercalante é efetivamente blindada por uma única camada de grafite adjacente. Nessas condições, nas camadas de grafites interiores, em compostos com estágios superiores a 4, a estrutura é basicamente grafite com modificação de alguns parâmetros.

b) Outros cálculos

Outros cálculos de modelos de bandas para grafites intercalados foram feitos a partir de primeiros princípios, mas restritos a estágio 1 (Holzwarth et al [26,27], Inoshita et al [28] e Ohno et al [29]). A restrição se deve à complexidade do tratamento do problema para estágios mais altos, onde as células unitárias consistem de um grande número de átomos originando um enorme número de orbitais. Por exemplo, o composto de lítio apresenta, para estágio 1 uma célula unitária de 8 átomos de carbono e um de lítio, para estágio

2. a célula unitária passa a ter 36 átomos de carbono e três de lítio. O problema se intensifica se lembrarmos que, para aceitadores, o intercalante é constituído de moléculas grandes contendo de 4 a 6 átomos. Nessas condições, o modelo diluído tem se mostrado o principal instrumento para as interpretações qualitativas dos resultados obtidos para os compostos intercalados.

II.2- Efeito de Acoplamento Spin-Órbita

II.2.1- Introdução

Em 1954, Elliot [30] publicou um artigo referente aos efeitos do acoplamento spin-órbita (SO) sobre a estrutura de bandas eletrônicas de uma rede cristalina. O objetivo do estudo foi entender a influência da interação SO no comportamento do valor de g e na relaxação spin-rede da ressonância dos portadores de carga de alguns semicondutores. Os cálculos foram feitos considerando-se elétrons que podem se mover livremente através do cristal. Embora tenham sido feitos para estados de energia de particular interesse em semicondutores, a expressão geral resultante é aplicável para casos como, por exemplo, ressonância de elétrons de condução em metais alcalinos e de transição (Feher et al [22], Monod [32] e Beuneu et al [33]). Os resultados dos cálculos mostram que as propriedades de ressonância podem ser bastante alteradas se o nível de Fermi está perto ou longe do ponto onde a banda é degenerada. Conseqüentemente, importantes informações sobre as bandas podem ser obtidas através de ressonância magnética dos elétrons de condução.

Elliot calculou o efeito de acoplamento spin-órbita na teoria de banda de elétrons de uma rede cristalina, particularmente para bandas em semicondutores de estrutura tipo diamante, dopados com

impureza. O valor de g é calculado para elétrons ocupando vários estados possíveis de energia e diferentes resultados foram obtidos de acordo com a distancia entre o nível de Fermi e a banda degenerada. Também foram calculadas as modificações do tempo de relaxação devido ao efeito de spin-órbita que concordaram com os resultados observados em silício e metais alcalinos.

A inclusão do termo de interação SO no hamiltoniano, transforma as funções de Bloch, misturando os estados Zeeman $| + \rangle$ e $| - \rangle$. As autofunções resultantes podem ser escritas como:

$$(a_k | + \rangle + b_k | - \rangle) e^{-i\mathbf{k}\mathbf{r}} \quad (\text{II.2.1})$$

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

II.2.2- Cálculo do Valor de g

A hamiltoniana Zeeman de interação entre o campo magnético e o momento magnético de um elétron é $\beta H (1+2s)$. Essa interação remove a dupla degenerescência dos estados eletrônicos e provoca a separação entre os níveis de energia equivalente a $g \beta H_0$, onde g é definido como o elemento de matriz $2(1+2s)$ na direção do campo magnético. Em geral o valor de g depende da direção do campo magnético H_0 e do vetor K. Porém, em metais, as colisões dos elétrons com os fonons da rede e as impurezas são muito frequentes (10^{-13} s) de tal modo que o experimento vê apenas um valor médio. O cálculo do valor médio de g envolve as seguintes situações:

(a) Elétrons numa banda não degenerada

Na ausência do acoplamento SO, as funções de onda são simplesmente o produto das funções de onda orbital e de spin ($\psi | + \rangle$ e $\psi | - \rangle$).

Em todos os estados singletos, o momento magnético orbital está congelado de maneira que todos os estados possuem o mesmo valor de g. A interação SO afeta o valor de g através da mistura com outros níveis eletrônicos excitados que possuam o mesmo K e as mesmas propriedades de transformações. Se o elemento de matriz da interação SO for pequeno comparado com a separação entre os níveis de energia, a

função de onda pode ser escrita usando-se teoria de perturbação. Segundo as aproximações de Elliot, o resultado do elemento de matriz l_z em primeira ordem será:

$$\frac{\sum \langle \chi_0 | l_z | \chi_n \rangle \langle \chi_n | l_z | \chi_0 \rangle}{E_0(K) - E_n(K)} \quad (II.2.2)$$

O valor médio dos elementos de matriz de l para todas as direções será da mesma ordem de grandeza e a variação do valor de g será da ordem de

$$\Delta g \propto \lambda / \Delta E \quad (II.2.3)$$

onde λ é a constante de acoplamento SO e ΔE , a separação em energia da banda mais próxima.

(b) Elétrons em bandas degeneradas

Se a energia cinética do sistema é grande em comparação à energia do acoplamento SO, o procedimento é semelhante ao anterior. Introdúz-se o efeito SO como perturbação em primeira ordem e calcula-se o Δg_r para uma banda r degenerada, cujo resultado é dado por :

$$\Delta g_r = \frac{2}{3} \sum_{\mathbf{k}=\mathbf{r}} \frac{\lambda}{E_r(\mathbf{K}) - E_{\mathbf{0}}(\mathbf{K})} \quad (\text{II.2.4})$$

Tomando a média para todas as direções de \mathbf{K} nas bandas com energia igual a energia de Fermi (E_F) obtém-se:

$$\Delta g = \frac{2}{3} \frac{\lambda C}{E_F} \quad (\text{II.2.5})$$

onde C é uma constante que envolve uma integral das massas efetivas correspondentes aos níveis de energia.

No caso de bandas degeneradas com energia comparável ao do SO, Elliot sugere soluções numéricas.

II.2.3- Relaxação Spin-Rede e Largura de Linha

Segundo Overhauser [34], o tempo de relaxação pode ser definido em termos do número de elétrons com spin paralelo ao campo magnético aplicado (N_+) e o número de spins antiparalelos (N_-). Sendo D , a diferença de população ($D = N_+ - N_-$) e D_0 a diferença no equilíbrio, temos:

$$\frac{D_0 - D}{\tau} = \frac{dD}{dt} = W_{+-} - W_{-+} \quad (\text{II.2.6})$$

onde W_{+-} é a taxa de transição dos elétrons do estado (+) para o estado (-). A mais, W é proporcional ao quadrado do elemento de matriz da interação entre o elétron e a rede que causa o "spin-flip".

Considerando-se a interação SO, onde H_{int} é o hamiltoniano de interação, existem os seguintes tipos de comportamento:

i) a interação espalha o elétron de K para K' sem mudança de spin e o elemento de matriz é dado por :

$$\langle K, + | H_{int} | K', + \rangle \quad \int_{\Omega} \quad (II.2.7)$$

ii) a mesma interação espalha o elétron e causa uma transição de um estado de spin para um outro e o elemento de matriz é dado por:

$$\langle K, + | H_{int} | K', - \rangle \quad \int_{\Omega} \quad (II.2.8)$$

Elliot demonstrou que, em alguns casos, a razão (c) entre os dois elementos de matrizes é proporcional à razão entre as probabilidades de ter o spin para baixo e para cima. Portanto a probabilidade de um elétron fazer uma transição $|K, +\rangle$ a $|K', -\rangle$ é c^2 vezes a probabilidade dele fazer uma transição $|K, +\rangle$ a $|K', +\rangle$. Como o elemento de matriz (II.2.7) determina o tempo de relaxação característico de espalhamento na resistividade elétrica τ_r e o

$$\frac{W_{+-}}{W_{++}} = \frac{c^2}{1} = \frac{p^2}{1}$$

elemento de matriz (II.2.8) determina o tempo de relaxação para o spin-flip, podemos escrever:

$$c^2 \tau_s = \tau_r \quad (\text{II.2.9})$$

Mas $c \approx \lambda/\Delta E \approx \Delta g$.

Logo o tempo de relaxação é dado por:

$$\tau_s = \tau_r / (g - 2)^2 \quad (\text{II.2.10})$$

nas condições em que o acoplamento SO é pequeno e g é próximo de 2.

Os cálculos aplicados ao caso de espalhamento pela rede de metais alcalinos resultam em:

(a) para $T \gg \theta_D$

$$\tau_s = \tau_r / 30 (g-2)^2 \quad (\text{II.2.11})$$

(b) para $T \ll \theta_D$

$$\tau_s = \frac{\tau_r}{(g-2)^2} \frac{T^2}{\theta^2} \quad (\text{II.2.12})$$

onde θ_D é a temperatura de Debye.

A largura de linha do espectro de ressonância, tanto dos grafites como dos intercalados, pode ser interpretada através da teoria de Elliot. Vamos chamar de T_1 o tempo de relaxação spin-rede (o tempo que a magnetização longitudinal relaxa) e T_2 o tempo de relaxação spin-spin (tempo que a magnetização transversal demora para

relaxar). Sabe-se que, em metais, T_1 é aproximadamente igual a T_2 . Por outro lado T_2 está relacionado com a largura de linha (ΔH) em casos que o espectro de RPE não apresente alargamento inhomogêneo, assim

$$T_2 = \frac{1}{\gamma \Delta H} \quad (\text{II.2.13})$$

onde γ é o fator giromagnético.

Associando $\tau_s = T_1$ na expressão (II.2.12) no limite de $T \ll \theta_D$ (caso do grafite puro), temos

$$T_1 = \frac{\tau_r T^2}{g^2 \theta_D^2} \quad (\text{II.2.14})$$

A largura de linha fica dada por

$$\Delta H = \frac{\Delta g^2 \theta_D^2 e}{\gamma m^* \mu T^2} \quad (\text{II.2.15})$$

onde e = carga do elétron, m^* = massa efetiva e μ a mobilidade planar.

Através da substituição de valores adequados, a expressão anterior explica bastante bem os valores da largura de linha para o HOPG [45].

No caso dos intercalados, onde $200K < \theta_D < 400K$ a aproximação válida para a largura de linha é dada por

$$\Delta H \approx \frac{\Delta g^2}{\gamma \sigma_r} \quad (\text{II.2.16})$$

Um aspecto bastante delicado é o fato de que não se sabe com certeza se, em intercalados, a largura de linha é exclusivamente devido a T_2 ou se o efeito se deve a uma distribuição

de valores de g resultante da inomogeneidade.

II.3- Teoria de Dyson para Forma de Linha

Experimentos de ressonância paramagnética em metais devidos a eletrons de condução ou impurezas localizadas mostram formas de linha assimétricas (simétricas em isolantes) que dependem da difusão dos elétrons de condução dentro e fora da região de penetração da microonda (δ = comprimento de penetração de microonda).

Dyson [21] elaborou a teoria de ressonância paramagnética de eletrons de condução em metais que foi usada para explicar os resultados obtidos por Feher e Kip [22]. A análise e interpretação da ressonância de spin dos portadores de carga do grafite intercalado foram realizadas, com base nesses trabalhos. Apresentamos a seguir uma descrição sucinta da teoria e sua utilização.

As hipóteses utilizadas na elaboração da teoria são:
i) os elétrons de condução são considerados como um gás de elétrons
ii) o spin dos elétrons são considerados variáveis quânticas independentes, fracamente acopladas ao momento orbital via acoplamento SO .

Consideremos uma amostra metálica de volume V colocada numa cavidade ressonante onde o campo magnético de microonda é dado por

$$\vec{H}_1(\vec{r}) e^{-i\omega t} + c. c. \quad (II.3.1)$$

onde c.c. é o complexo conjugado, ν é a frequência fixa e $\vec{H}_1(r)$ é uma função complexa dependente da posição r .

O sistema está mergulhado num campo magnético uniforme \vec{H}_0 , orientando os spins dos elétrons de forma paralela a \vec{H}_0 . Durante o experimento, H_0 varia lentamente e a condição de ressonância acontece quando

$$h\nu = 2\mu |\vec{H}_0| \quad (\text{II.3.2})$$

onde μ é o momento magnético efetivo do elétron.

Sob a ação do campo oscilante (II.3.1), aparece no metal uma magnetização macroscópica

$$\vec{M}(r) e^{-i\nu t} + \text{c.c.} \quad (\text{II.3.3})$$

devido à transição de estado de spin dos elétrons de condução. Na condição de ressonância, quando ν está próximo de ω , M que é uma função de H_1 deve aumentar significativamente. Experimentalmente esse efeito é observado através da variação do Q da cavidade quando ν ou H_0 variam. Essa quantidade é uma medida da energia total de microonda absorvida pela amostra em ressonância. Para interpretar o experimento, Dyson calcula H_1 e M como função de H_0 . Primeiramente, é feito o cálculo da magnetização produzida por H_1 e, a seguir, a expressão é substituída nas equações de Maxwell para a obtenção de soluções auto-consistentes.

Para o estudo da magnetização, o modelo considera que existe uma probabilidade $T_2^{-1} \exp(-(t-t'))$ de que um elétron

observado em t sofra uma colisão com "spin-flip" no intervalo de tempo $(t', t'+dt')$.

A magnetização é transportada pela amostra através da difusão dos elétrons de condução. A partir da forma geral da magnetização, aplicam-se as condições de placa infinita nas direções x e y com volume dado pela espessura θ (condições que se aproximam das experimentais).

Experimentalmente o que se observa é a energia de microonda absorvida por unidade de tempo e por unidade de área. Isso corresponde ao parte real do vetor de Poyting calculado para a superfície

$$P = \frac{c}{4\pi} \operatorname{Re} \left(\vec{n} \left(\vec{E}_o \times \vec{H}_{\mu_o} \right) \right) \quad (\text{II.3.4})$$

Seja a impedância superficial complexa definida como

$$Z = \frac{4\pi}{c} \left(\vec{n} \left(\vec{E}_o \times \vec{H}_{\mu_o} \right) \right) / \left| \vec{H}_{\mu_o} \right|^2 \quad (\text{II.3.5})$$

Assim, a potência pode ser reescrita

$$P = \left(\frac{c}{4\pi} \right)^2 \left| \vec{H}_{\mu_o} \right|^2 \operatorname{Re} Z \quad (\text{II.3.6})$$

O resultado de Z é obtido através da substituição da expressão da magnetização nas equações de Maxwell

$$\operatorname{rot} \vec{H}_{\mu} = \frac{4\pi}{c} \vec{J} \quad (\text{II.3.7})$$

$$\operatorname{rot} \vec{E} = - \frac{1}{c} \frac{\delta \vec{B}}{\delta t} = \frac{1}{c} \vec{w} \quad \vec{B} \quad (\text{II.3.8})$$

onde

$$\vec{B} = \vec{H}_{\mu} + 4\pi \vec{M} \quad (\text{II.3.9})$$

e

$$\vec{J} = \sigma \vec{E} \quad (\text{II.3.10})$$

Aplicando as condições de contorno e simetrias adequadas, a expressão final para a impedância obtida por Dyson foi

$$Z = \frac{2}{\sigma \theta} (F + 1/2 \pi w_0 \chi a^2 T^2 [G(\alpha) - G(\gamma)]) \quad (\text{II.3.11})$$

sendo $F = -u \operatorname{tg} u$

$$G(\alpha) = \frac{i}{(w^2 - u^2)^2} \left[2u^2 \frac{\operatorname{cotg} w}{w} + (w^2 - 3u^2) \frac{\operatorname{cotg} u}{u} + (w^2 - u^2) \operatorname{cosec}^2 u \right] \quad (\text{II.3.12})$$

onde

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

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

$$\lambda = \frac{\theta}{\delta}, \quad a = \frac{\lambda}{R}, \quad R = \left(\frac{T_D}{T_2} \right)^{1/2}$$

$$\alpha = w - w_0, \quad x = T_2 \alpha$$

e

δ = skin-depth, θ = espessura, T_D = tempo de difusão, T_2 = tempo de relaxação do spin e χ = suscetibilidade estática.

O espectrômetro de RPE fornece a derivada da potência absorvida. Assim, derivando com respeito a α , temos

$$\frac{\delta G}{\delta \alpha} = \frac{T_2 \lambda^2 R^2}{(w^2 - u^2)^3} \left[2u^2 \frac{\cotg w}{w} + (w^2 - 3u^2) \frac{\cotg u}{u} + (w^2 - u^2) \operatorname{cosec}^2 u \right]$$

$$+ \frac{i T_2}{w^2 - u^2} \left[2u^2 \left(\frac{\operatorname{cosec}^2 w}{w} - \frac{\cotg^2 w}{w} \right) \frac{dw}{dx} + 1/2 \lambda^2 R^2 i \left(\frac{\cotg u}{u} + \operatorname{cosec}^2 u \right) \right] \quad (\text{II.3.13})$$

onde

$$\frac{dw}{dx} = \frac{x}{2} (1+x^2)^{-1/2} \left\{ \left[(1+x^2)^{1/2} - 1 \right]^{-1/2} + i \left[(1+x^2)^{1/2} + 1 \right]^{-1/2} \right\} \quad (\text{II.3.14})$$

Finalmente, a forma da derivada da potência absorvida pode ser escrita como

$$\frac{dP}{dw} = N F_{(R)}^2 \left(\frac{dG}{dw} \right)_{(R)} - N F_{(I)}^2 \left(\frac{dG}{dw} \right)_{(I)} \quad (\text{II.3.15})$$

onde os subíndices (R) e (I) indicam parte real e imaginária e N é um fator multiplicativo que depende de alguns parâmetros que não afetam a forma de linha.

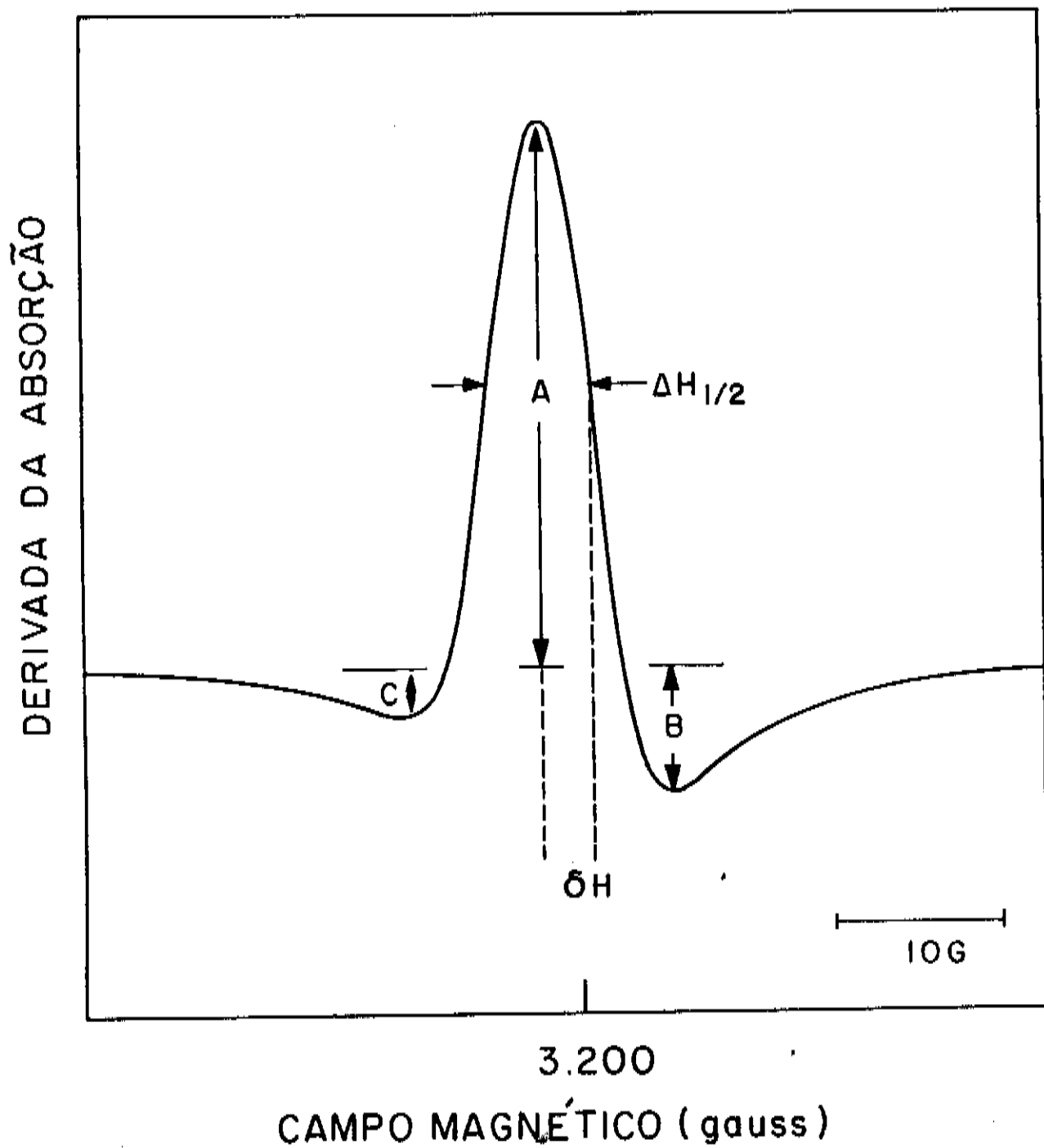
A forma de linha obtida a partir do cálculo de Dyson é chamada de linha Dysoniana. Essas linhas dependem dos parâmetros λ e R, definidos na página anterior, relacionados à geometria da amostra. A validade dos cálculos de Dyson foram comprovados através dos experimentos de Feher e Kip [22].

Do espectro obtido, podemos tirar os parâmetros como: (i) valor de g (a partir de δH); (ii) a largura de linha (ΔH), que

está relacionada com o inverso do tempo de relaxação T_2 , e (iii) A/B , que está relacionado com o tempo de difusão T_D . No trabalho de Feher e Kip, aparece publicado os gráficos das funções $(T_D/T_2)^{1/2} \times \delta H$, $(T_D/T_2)^{1/2} \times \Delta H$ e $(T_D/T_2)^{1/2} \times A/B$ em amostras grossas ($\lambda \gg 1$). Assim, dos parâmetros obtidos no experimento, podemos calcular os valores de g , T_2 , T_D . Na figura II.4, mostramos o espectro e os parâmetros obtidos na ressonância.

Walmsley et al [35] em sua tese de doutorado, conseguiu variar a forma de linha, através de cálculos computacionais, modificando os parâmetros λ e R . Os resultados apresentam três formas de linhas típicas e distintas que podem ser relacionadas aos limites de espessuras de amostras grossa, fina e intermediária como no caso de Dyson. No caso intermediário, o valor absoluto da resistividade do material pode ser obtido através do ajuste das formas de linhas obtidas experimentalmente.

FIGURA II.4- Espectro típico de Dyson com os parâmetros A, B, C, δH e $\Delta H_{1/2}$. A curva representa a derivada da absorção da microonda numa plaqueta metálica com espessura maior que o comprimento de penetração da microonda.



II.4 - Cinética de Ordenamento em Duas Dimensões

Recentemente muitos experimentos tem estudado estruturas de rede de átomos que são adsorvidos em superfícies de sólidos. Para altas temperaturas, os átomos adsorvidos encontram-se numa fase desordenada (gasosa ou líquida) na superfície enquanto, para baixas temperaturas, eles formam estruturas periódicas. Experimentos semelhantes tem estudado as chamadas super-redes que são estruturas periódicas de constantes de rede maiores que a do substrato. As super-redes formadas podem ser classificadas em comensuráveis ou incomensuráveis. A estrutura é dita comensurável quando a periodicidade da super-rede é um múltiplo racional da constante de rede do substrato. No estudo de estruturas de super-redes, os compostos intercalados têm sido incluídos, devido ao grande espaçamento das camadas de intercalante e a sua periodicidade. Os comportamentos das camadas de intercalantes são considerados quasi bidimensionais.

Muitos dos aspectos experimentais e teóricos estudados em superfícies envolvem propriedades de equilíbrio e transições de fases das estruturas nas camadas das super-redes. Safran et al[36] estudou detalhes teóricos da dependência temporal e da temperatura com o tamanho dos domínios de um sistema ordenado com vários estados degenerados em equilíbrio. Os sistemas são modificados a partir de um estado desordenado de alta temperatura para um de baixa temperatura,

passando por uma temperatura crítica T_c e a cinética de ordenamento, analisada. Tanto métodos como o de Monte Carlo ou como modelos analíticos de interação das paredes de domínios são usados para estudar a cinética após o congelamento de sistemas bidimensionais com estados de equilíbrio degenerados (degenerescência Q , número de estados degenerados do modelo de Potts).

A cinética de crescimento de domínios é de interesse imediato nos estudos de superfícies e na metalurgia. O ordenamento em sistemas de mais de um estado de equilíbrio é bem conhecido para sistemas tridimensionais (ligas binárias) com duas sub-redes equivalentes obtidas do "quench" de alta para baixas temperaturas. Quando o parâmetro de ordem é conservado em três dimensões, o tamanho médio dos domínios aumenta com a raiz quadrada do tempo (comprovado por simulações de Monte Carlo). No caso bidimensional (superfícies), o comportamento temporal não se altera. Sahni et al [37] publicou um estudo detalhado de simulação de Monte Carlo aplicado ao crescimento de domínios em sistemas bidimensionais devido a um "quench" de alta para baixa temperatura, tanto para pequena degenerescência ($Q = 3, 4$ e 6) como grande degenerescência ($Q = 12$ e 64). Os principais pontos desse trabalho são: i) a análise do expoente de crescimento n definido por $R \sim t^n$, onde R é o tamanho médio do domínio; ii) a demonstração da invariância temporal das distribuições dos tamanhos e formas de domínios. Para "quench" em redes triangulares em todas as temperaturas

e em redes quadradas a altas temperaturas ($T > T_c$), o expoente de crescimento varia de 0,5 ($Q=2$) até o valor assintótico 0,41 (altos Q). A dependência temporal do tamanho médio de domínio é ajustado pela expressão

$$R^m - R_0^m = B t \quad (\text{II.4.1})$$

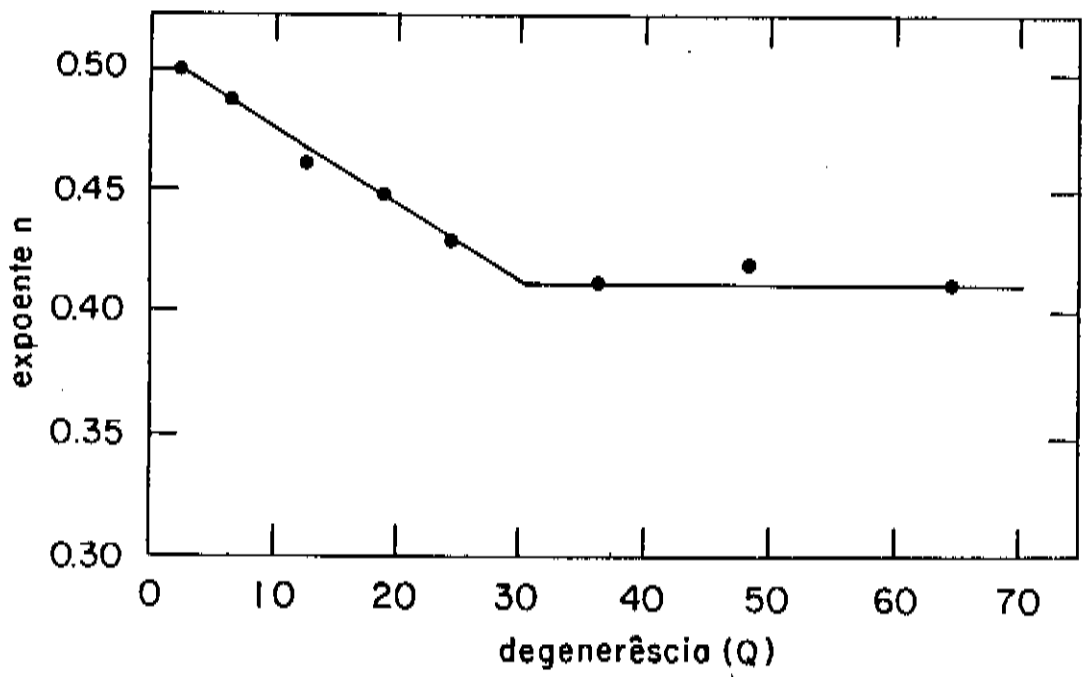
onde R_0 é o tamanho médio de domínio em $t = 0$. Quando $R \gg R_0$, a equação anterior pode ser simplificada para

$$R = C t^n \quad (\text{II.4.2})$$

onde $n = 1/m$. A figura II.5 mostra o gráfico do expoente n em função da degenerescência Q de uma rede triangular em $T \cong 0$. O expoente n diminui linearmente com o aumento da degenerescência para $Q < 30$. Extrapolando a curva para o limite de Ising ($Q = 2$), obtem-se o resultado bem conhecido de $n = 1/2$ [49]. Para $Q > 30$, o expoente é independente de Q com valor de $n = 0,41 \pm 0,02$. Para redes quadradas com interações de curto alcance, o expoente é zero para baixa temperatura, mas aproxima-se do valor universal de $n = 0,41$ a temperaturas mais altas.

Os compostos de grafites intercalados podem ser considerados como estruturas quasi-bidimensionais e exibem muitas estruturas ordenadas (fases). Dresselhaus et al [38] apresenta e classifica algumas das fases conhecidas. Vários tipos de transições de fase foram estudadas, incluindo transições estruturais associadas a mudança de estágios, mudanças de ordem entre camadas, mudança da ordem

FIGURA II.5 -Gráfico dos expoentes n em função da degenerescência obtidos por simulação de Monte Carlo para crescimento de domínios [37].

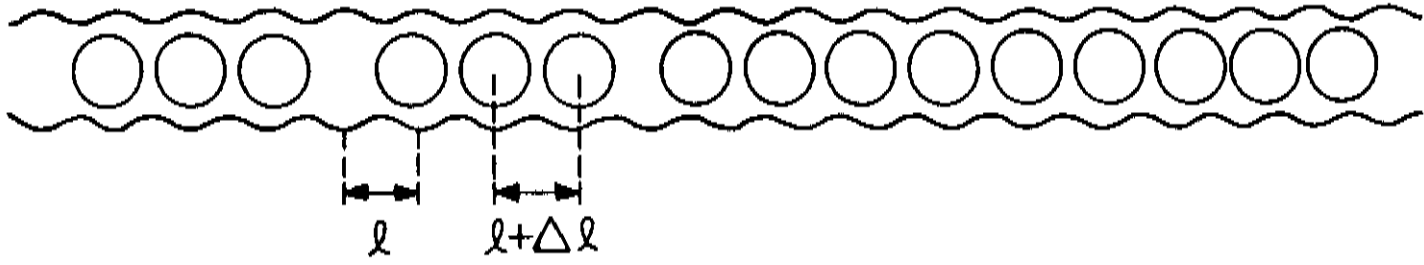


no interior das camadas, transições magnéticas e supercondutoras [38]. As transições podem ser induzidas por variação de temperatura, pressão e, em alguns casos, por variação na pressão de vapor do intercalante.

II. 5 - Modelo de Domínios com Super-estruturas Ligeiramente Incomensuráveis

Estudos de atenuação ultrassônica [8] revelaram transições de fase em grafite intercalado com SbCl_5 que foram associadas à transição de fase tipo sólido-líquido. Hwang et al [8] propõe um modelo que explica o comportamento temporal de c_{44} baseado no crescimento de domínios com super-estruturas ligeiramente incomensuráveis. Na figura II.6, apresentamos um esquema do modelo. As ondulações correspondem ao potencial periódico do grafite e " l ", à distância entre dois mínimos desse potencial. O comprimento " $l + \Delta l$ " corresponde à distância intermolecular do intercalante. Quando a amostra é resfriada abaixo da temperatura de transição, a fase líquida se congela em pequenos domínios de estruturas incomensuráveis. Se o tamanho do domínio é muito menor que $l^2/\Delta l$, como no lado esquerdo da figura II.6, a maior parte das moléculas dos intercalantes estão no mínimo do poço de potencial do grafite. Nessas condições, o intercalante não interfere drasticamente no potencial do grafite. Ao aquecermos a amostra, até a região da temperatura de transição, as moléculas de intercalante ganham energia suficiente para migrarem de suas posições. Os domínios crescem com o tempo até encontrarem um limite. Quando o tamanho dos domínios se torna comparável com $l^2/\Delta l$, conforme o lado direito da figura II.6, algumas das moléculas de

FIGURA II.6- Esquema do modelo de crescimento de domínios com estrutura ligeiramente incomensurável. A letra l representa a distância entre os mínimos do potencial periódico do grafite e $l+\Delta l$, a distância entre os mínimos do potencial periódico do intercalante.



intercalante estão próximas do topo do poço de potencial, alterando ligeiramente a periodicidade do potencial do grafite. No caso de RPE, os portadores de carga na camada de carbono do grafite sofrem maior espalhamento, diminuindo, assim, a mobilidade à medida que os domínios crescem. Segundo os cálculos de Elliot (Eq. II.2.15), a largura de linha é inversamente proporcional à mobilidade. Assim, com o crescimento de domínios, a mobilidade dos portadores de carga diminui e a largura de linha aumenta.

III - EXPERIMENTO

III.1- Preparação das Amostras

Os compostos de grafite intercalado podem ser obtidos através de várias técnicas de intercalação. As amostras utilizadas nesse trabalho foram obtidas através do método de duas zonas de transporte de vapor. O método consiste em manter o grafite encapsulado na presença do material a ser intercalado, separados a certa distância, com o grafite colocado a uma temperatura T_G mais alta que a temperatura do intercalante T_I . O estágio do composto é controlado pela diferença de temperatura $T_G - T_I$, sendo que estágios mais baixos correspondem a menores valores para a diferença de temperatura. Os materiais básicos utilizados para o nosso composto são grafite tipo HOPG e $SbCl_5$ na forma líquida. Na figura III.1 mostramos o esquema da ampola utilizada para a intercalação.

A temperatura do grafite é mantida constante e igual a $220^\circ C$ e a do intercalante depende do estágio; assim para estágios 2, 3 e 4 temos temperaturas iguais a $190^\circ C$, $150^\circ C$ e $130^\circ C$, respectivamente. O tempo de intercalação é de aproximadamente uma semana [5,47] para prevenir exfoliações da amostra. As dimensões típicas das amostras são paralelepípedos de $(3 \times 4 \times 0.5) mm^3$. Embora o grafite intercalado com $SbCl_5$ seja estável em ar, nós preferimos manter as amostras seladas em tubos contendo atmosfera de hélio (10^{-1} torr) melhorando, assim, o contato térmico nos experimentos em função da temperatura e prevenindo

FIGURA III.1- Esquema da ampola utilizada na intercalação de SbCl_5 , onde T_G corresponde à temperatura do grafite e T_I , à temperatura do intercalante.



GRAFITE

INTERCALANTE

$T_G = 220$

$T_I =$ 190° C (estágio 2)
150° C (estágio 3)
130° C (estágio 4)

deterioração por longos períodos de tempo.

III.2- Caracterização das Amostras

Experimentos de difração de raios X, medida da variação do peso do composto antes e depois da intercalação e espectroscopia Raman são utilizados para caracterização das amostras de intercalados segundo o estágio.

Caracterizamos as nossas amostras através de difração de raios X utilizando alvo de cobre ($\lambda_{\text{Cu}} = 1,5418 \text{ \AA}$). A difração de raios X é feita na direção (000). Os espaçamentos entre os picos dos espectros são determinados pelo ângulo de difração θ do feixe incidente sobre os planos do intercalante.

Sejam I_c o parâmetro de rede correspondente a super-estrutura formada ao longo do eixo c, c_0 , a distância entre as camadas de grafite adjacentes que permanecem igual a do grafite puro ($c_0 = 3,35 \text{ \AA}$) e d_n , a distância entre duas camadas de grafite separadas por uma de intercalante. Através da Lei de Bragg

$$2 d_n \sin \theta = n \lambda$$

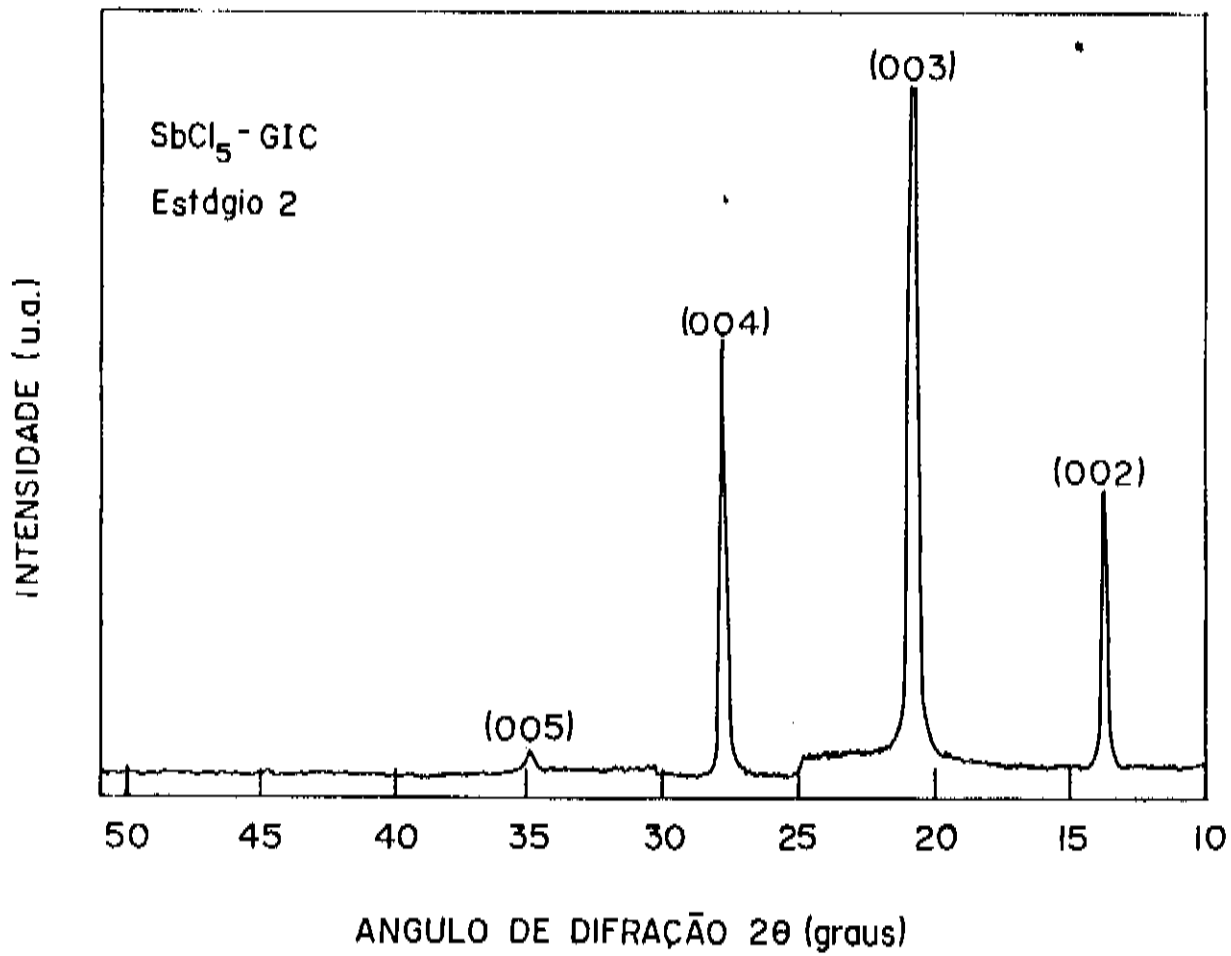
determina-se os valores de I_c que são substituídos na expressão

$$I_c = (n - 1) c_0 + d_n$$

para determinação de n (índice do estágio). Na figura III.2, mostramos os espectros de difração de raios X das amostras de SbCl_5 -GIC, estágios 2, 3 e 4.

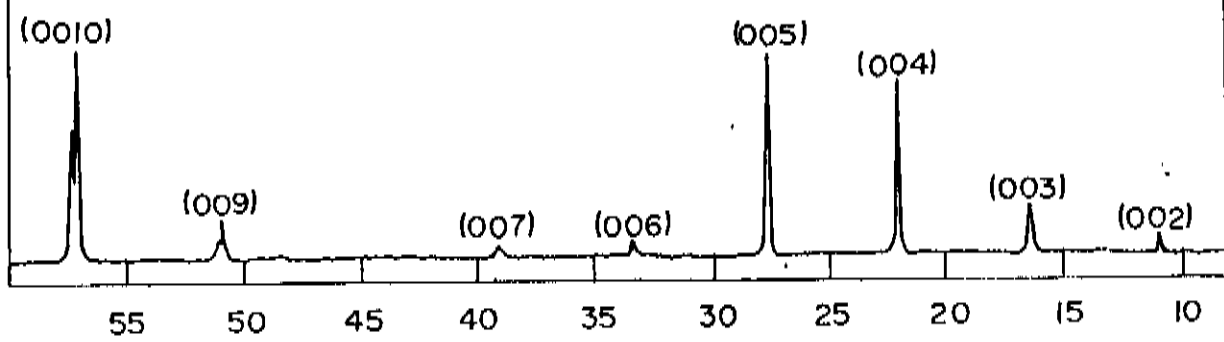
Um ponto importante na caracterização via raios X que vale a pena frisar é a possibilidade do uso de alvo de Cu (até então se utilizava alvo de Mo). A redução das paredes do tubo com ácido

FIGURA III.2- Espectros da difração de raios X na direção (000) das amostras de SbCl_5 -GIC (a) estágio 2, (b) estágio 3 e (c) estágio 4.



SbCl₅-GIC
Estógio 3

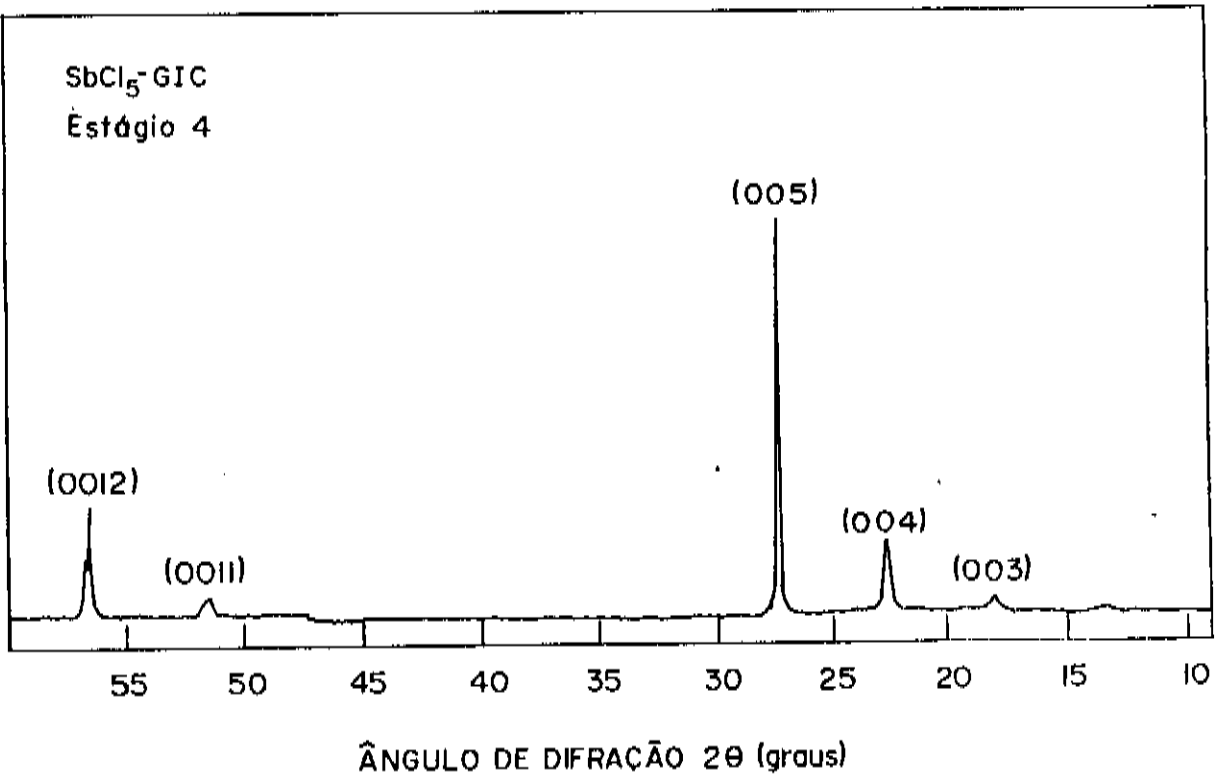
INTENSIDADE (u.a.)



ÂNGULO DE DIFRAÇÃO 2θ (graus)

SbCl₅-GIC
Estágio 4

INTENSIDADE (u.a.)



fluorídrico diluído possibilitou maior penetração da radiação através das paredes.

A caracterização por variação de peso consiste em comparar o peso do grafite antes e depois da intercalação e obter a massa de intercalante que ficou presa no grafite. Esse processo confirmou os estágios 2, 3 e 4 das amostras de SbCl_5 -GIC. Convém ressaltar que esse método só é útil para amostras estáveis.

Fizemos testes de estabilidade das amostras de SbCl_5 -GIC comparando os espectros de raios X antes e depois da caracterização por peso e transferência das amostras para os tubos de medidas de RPE e verificamos que os espectros são idênticos.

III.3- Experimentos de RPE

Os experimentos de ressonância paramagnética eletrônica foram realizados num espectrômetro de reflexão Banda-X e Banda-Q, marca Varian, modelo E-15, com campo magnético de até 18kG, controlado por uma ponta Hall. A frequência de microonda gerada por um Klystron é mantida fixa e o campo varia para se obter a condição de ressonância. O campo magnético foi calibrado em torno de 3200 G para banda-X (e 12.500 G para banda-Q) usando-se amostra padrão de RPE fornecida pelo fabricante. A precisão da calibração é de um Gauss em trinta mil.

A frequência da microonda foi medida por um contador de frequência da Hewlett-Packard e está situada em torno de 9,1 GHz com precisão de 0,1 MHz, em banda-X. Em banda-Q, a frequência é medida por um freqüencímetro de cavidade variável (condâmetro) com precisão de 1 MHz.

As medidas em banda-X foram feitas em uma cavidade retangular convencional trabalhando no modo TE_{102} , com modulação de campo magnético nas frequências 1, 10 e 100 KHz e amplitude de modulação da ordem de 1 Gauss.

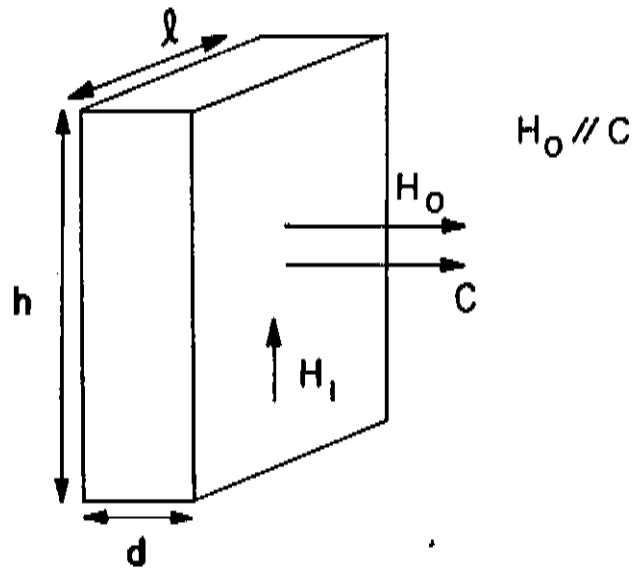
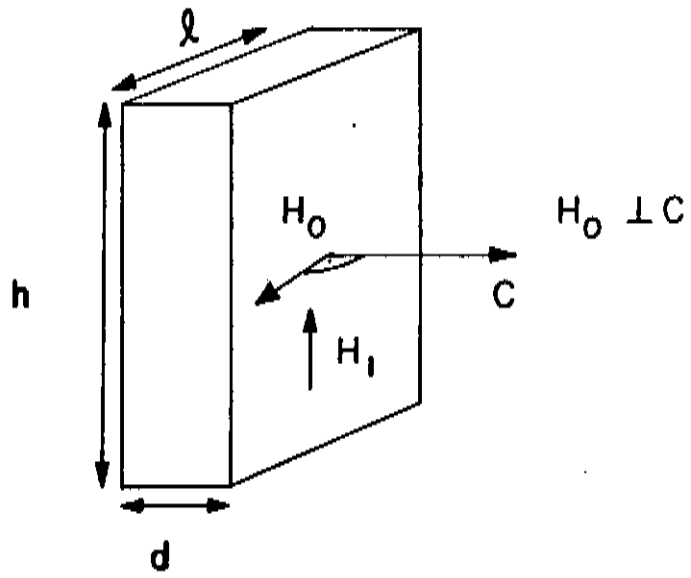
A variação de temperatura foi realizada através de um sistema de fluxo de gás nitrogênio, pré-esfriado através de uma serpentina mergulhada em nitrogênio líquido, permitindo variações de temperatura entre 100 e 300 K. O aquecimento do gás é feito por dissipação de calor numa resistência elétrica e o controle de temperatura por um sensor de platina ligado em ponte de Wheatstone com

o controlador. O sensor de platina está colocado em contato direto com o fluxo de gás, bem próximo a resistência, de forma que o sistema tem resposta muito rápida permitindo uma estabilização de temperatura num tempo muito pequeno (≈ 10 s).

A medida de temperatura é feita através de termopar de ouro-cromel ($\text{Au}_{0.7\%}$ -cromel). O termopar é colocado em contato direto com o tubo da amostra, imerso no tubo de quartzo do sistema de fluxo, por onde passa o gás de nitrogênio, o mais próximo possível da amostra e fora da cavidade. Nessas condições o gradiente de temperatura é mínimo (≈ 1 K). A leitura da temperatura é feita por um medidor de temperatura da Air Products com referência eletrônica, evitando-se a referência de gelo e convertendo automaticamente a tensão produzida pela junção do termopar em graus Kelvin. A precisão da medida de temperatura é estimada em 1 K a 100 K.

As amostras são colocadas em pé no centro da cavidade com o campo de microonda (H_1) paralelo ao plano a do grafite e o campo magnético estático (H_0) perpendicular ou paralelo ao eixo c do grafite ($H_0 \perp c$ ou $H_0 // c$), conforme a figura III.3. A orientação adotada para todas as medidas em função do tempo e da temperatura foi a de $H_0 \perp c$ devido às condições de penetração da microonda a serem apresentadas nas discussões de resultados.

FIGURA III.3- Representação da orientação da amostra de grafite intercalado na cavidade para o experimento de ressonância, onde H_0 é o campo magnético externo e H_1 é o campo de microonda. As dimensões da amostra são $l \times h \times d$.

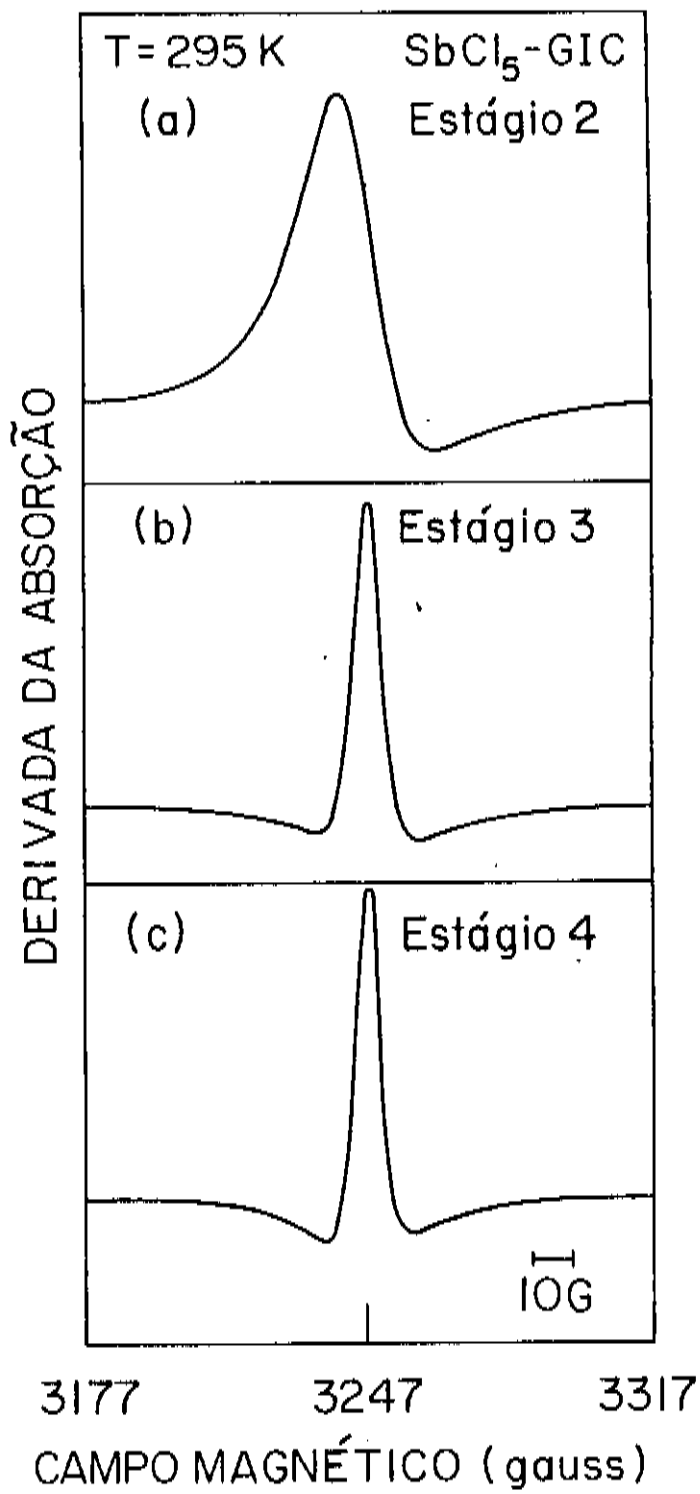


IV - RESULTADOS, ANÁLISES E DISCUSSÕES

IV.1 - Espectros de Ressonância

Na figura IV.1, apresentamos os espectros da ressonância dos portadores de carga (buracos, no caso dos aceitadores) na camada de carbono, à temperatura ambiente, para os estágios 2, 3 e 4 de grafite intercalado com SbCl_5 (SbCl_5 -GIC). Os espectros apresentam forma de linha dysoniana e, através da análise da forma de linha de Dyson, determinamos os parâmetros da ressonância. A medida do valor de g apresentou-se independente da temperatura e do estágio dentro da precisão do experimento e o valor obtido foi de $2,0025 \pm 0,0015$. A forma da linha é fortemente dependente da temperatura. Para a nossa configuração experimental, a forma de linha depende do tempo que os portadores de carga demoram para difundir através do "skin-depth" perpendicular ao eixo c e das dimensões da amostra relativa ao "skin-depth" perpendicular a c .

FIGURA IV.1- Espectro de ressonância dos portadores de carga de SbCl_5 -GIC. A temperatura ambiente com $H_0 \perp c$, banda-X, (a) estágio 2, (b) estágio 3 e (c) estágio 4.



IV.2 Largura de Linha

IV.2.a - Variação com a Temperatura

Dos parâmetros de ressonância, acompanhamos a largura de linha (ΔH) em função da temperatura das amostras de SbCl_5 -GIC. Nas figuras IV.2, IV.3 e IV.4, apresentamos os resultados da largura de linha em função da temperatura entre 100 e 300 K para os estágios 2, 3 e 4, respectivamente.

A amostra estágio 2 apresenta, conforme a figura IV.2, dentro da precisão do experimento, largura de linha reversível em todo intervalo de temperatura e nenhuma anomalia ou transição foi observada.

Para as amostras de estágios 3 e 4, conforme figuras IV.3 e IV.4, na região de temperatura acima de 240 K, a largura de linha apresenta um comportamento totalmente reversível durante o processo de resfriamento e aquecimento da amostra. Para temperaturas abaixo de 190 K, a largura de linha também apresenta comportamento reversível, porém a largura de linha residual (largura de linha a baixa temperatura) depende da velocidade com que se varia a temperatura ao resfriar a amostra. Assim, quanto mais rápido for realizado o experimento, menor é o aumento de ΔH .

As curvas (a) e (c) das figuras IV.3 e IV.4

FIGURA IV.2- Largura de linha em função da temperatura da amostra de SbCl_5 -GIC, estágio 2, com $H_0 \perp c$, banda-X, aquecendo e resfriando.

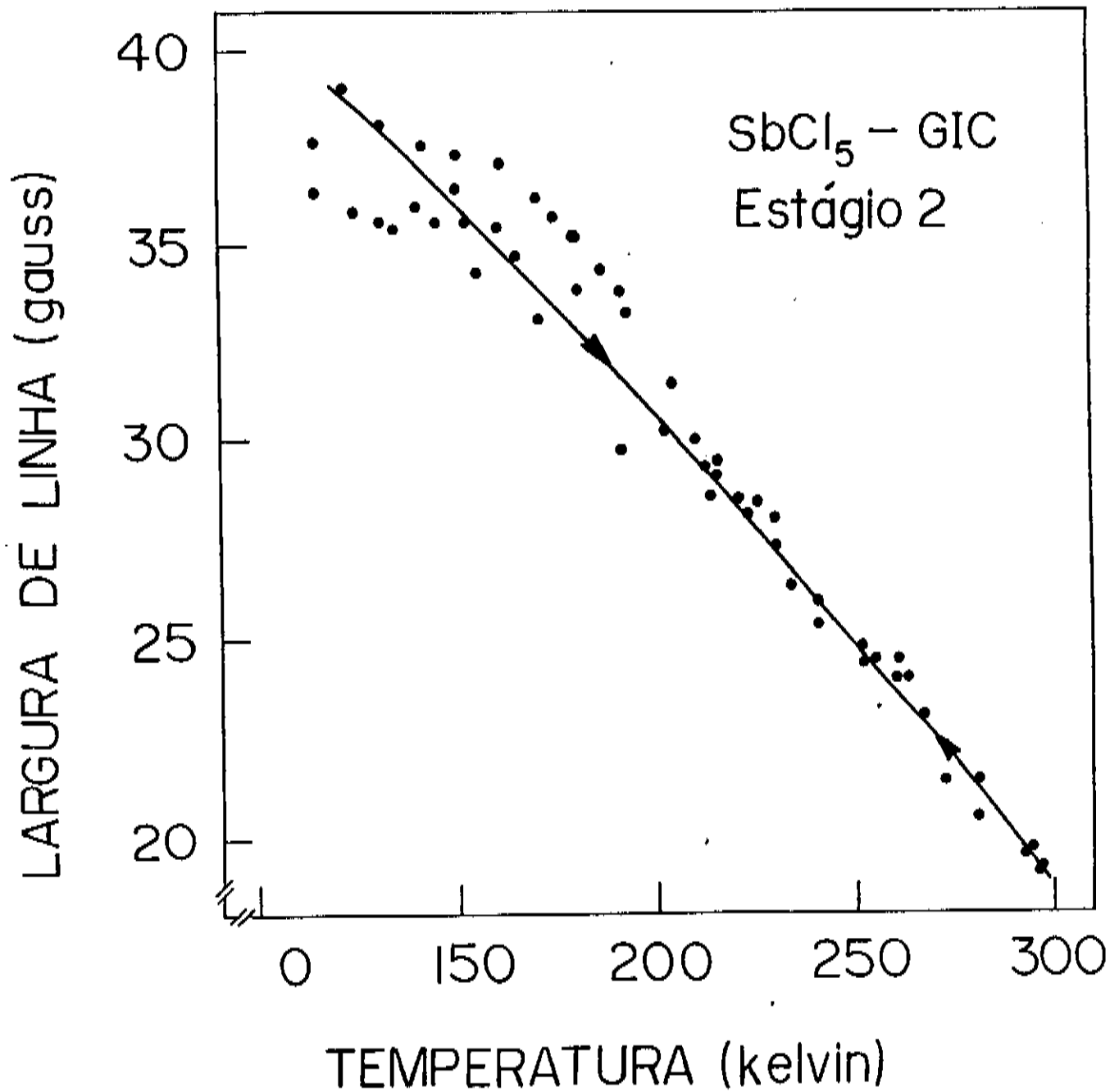


FIGURA IV.3- Largura de linha em função da temperatura da amostra de SbCl_5 -GIC, estágio 3, com $H_0 \perp c$, banda-X, aquecendo e resfriando a amostra. As curvas (a), (b) e (c) correspondem a diferentes taxas de variação de temperatura iguais a 5K/min, 2K/min e 0,5K/min, respectivamente.

LARGURA DE LINHA (gauss)

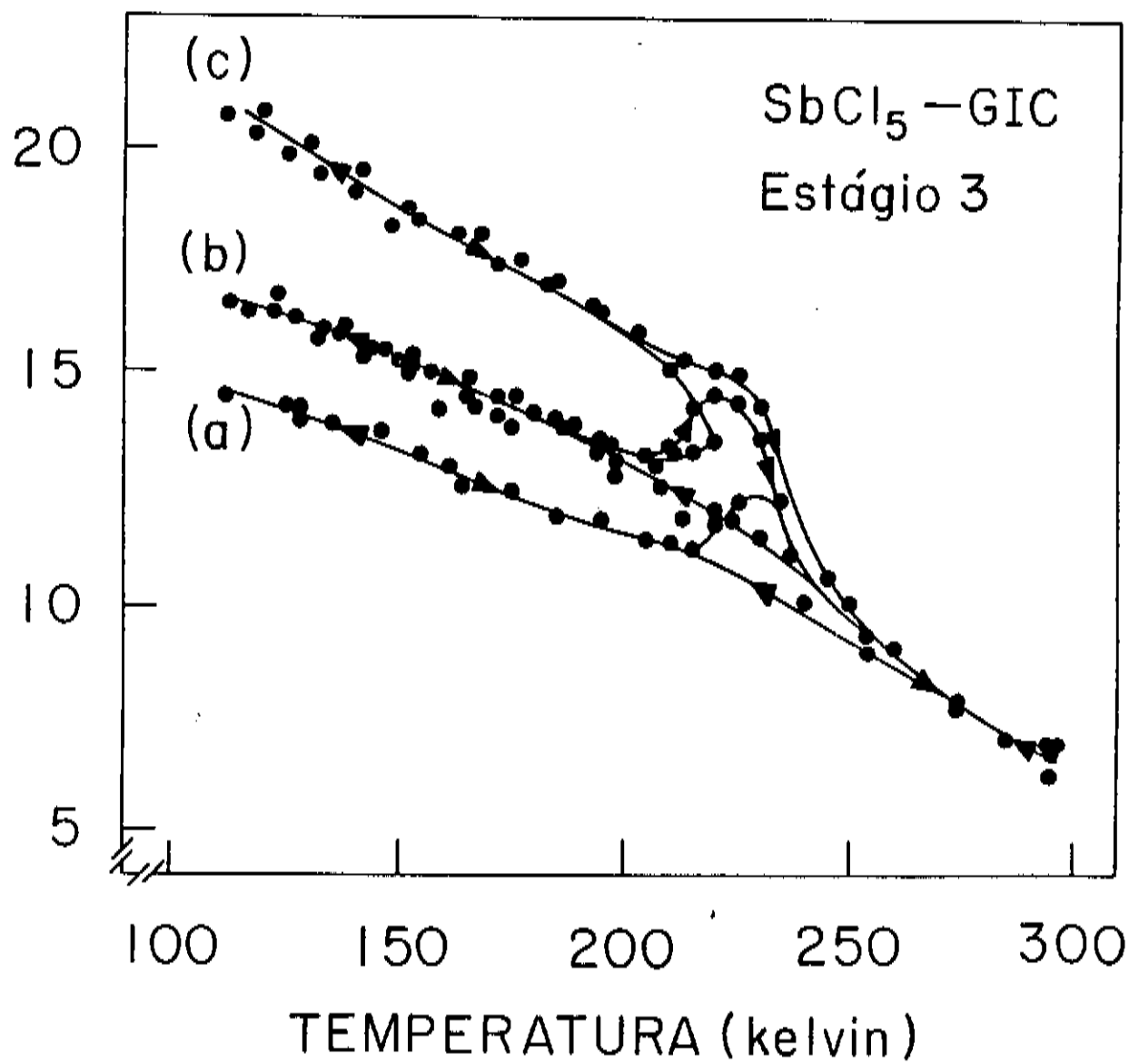
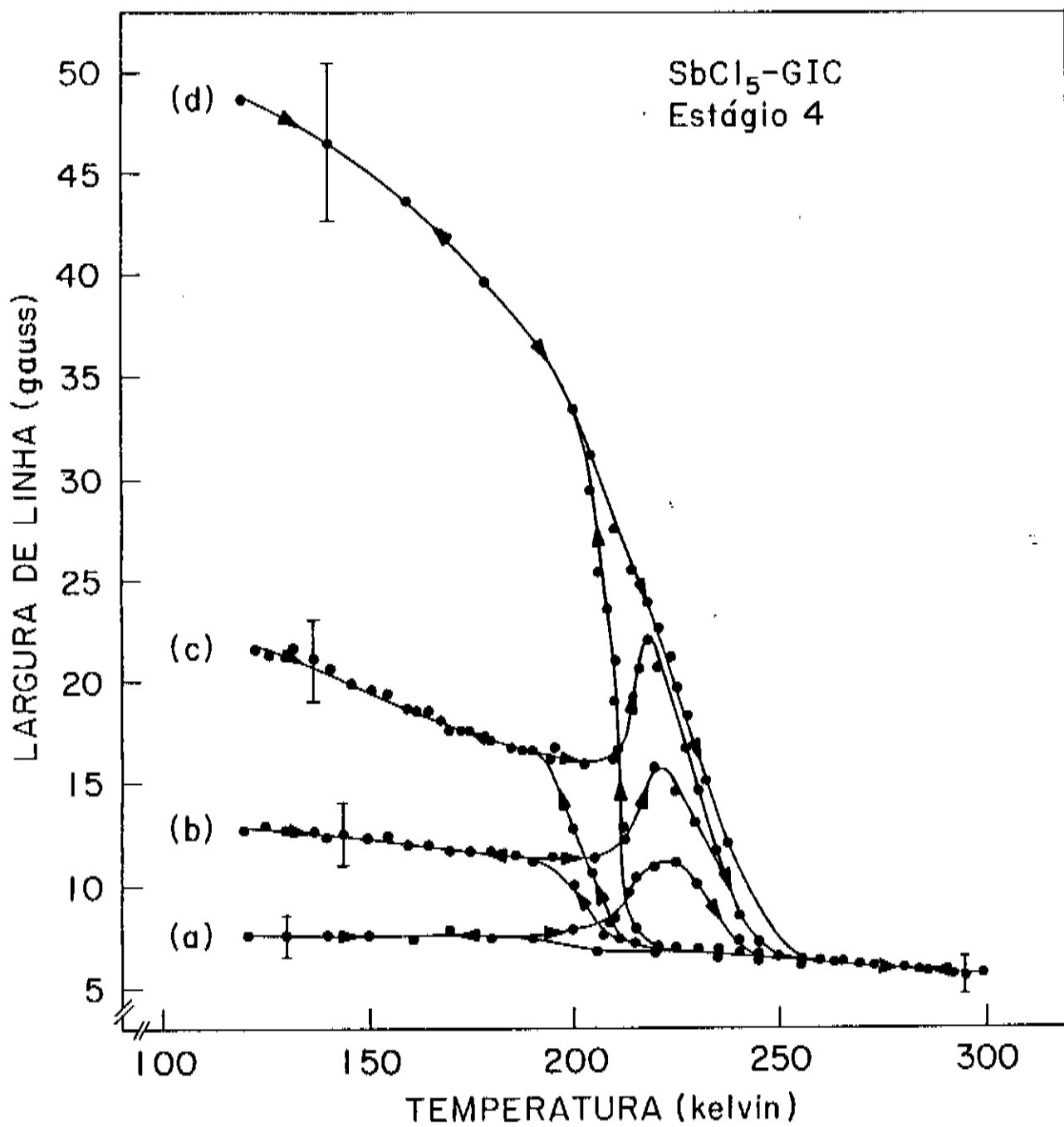


FIGURA IV.4- Largura de linha em função da temperatura da amostra de SbCl_5 -GIC, estágio 4, com $H_0 \perp c$, banda-X. aquecendo e resfriando a amostra. As curvas (a), (b), (c) e (d) correspondem a diferentes taxas de variação de temperatura iguais a 5K/min, 2K/min, 0,5K/min e 0,05K/min, respectivamente.



correspondem às taxas de variação da temperatura rápida (5K/min.) e lenta (0,5K/min), respectivamente. A curva (d) da figura IV.4 corresponde a uma variação muito lenta (0,05 K/min). As outras curvas correspondem a taxas de variações intermediárias, conforme especificada na legenda da figura.

Na região de temperatura entre 190K e 240K, das figuras IV.3 e IV.4, observamos que o comportamento da largura de linha é irreversível. Para uma mesma velocidade de resfriamento e aquecimento, observamos um maior crescimento da largura de linha quando a amostra é aquecida, o que significa que o sistema memoriza a sua história térmica. Histereses térmicas similares às observadas no comportamento da largura de linha da ressonância também foram observadas em espalhamento de raios X [4,39], estudos de ultrassom [7,40], experimentos de suscetibilidade magnética [10] em SbCl_5 -GICs e em experimentos de RPE em AlCl_3 -GICs [10,41]. A histerese térmica em todos os experimentos é interpretada devido a uma transição de fase de primeira ordem do tipo sólido-líquido. Definimos, nesse trabalho, a temperatura de transição como a temperatura na qual a largura de linha volta a ser reversível no aquecimento. Assim a temperatura de transição determinada em nossos experimentos está em torno de 240 K.

Assumimos que a principal contribuição para a largura de linha vem da relaxação spin-rede através dos fonons, via acoplamento spin-órbita dos portadores de carga. De acordo com os

cálculos de Elliot, a largura de linha é inversamente proporcional à mobilidade no plano $\mu(\text{CT})$ e diretamente proporcional ao parâmetro de acoplamento spin-órbita λ_{SO} ,

$$\Delta H \sim \frac{\lambda_{\text{SO}}}{\mu(\text{CT})} \quad (\text{IV.2.1})$$

Assim, o aumento da largura de linha pode ser interpretado tanto por a redução na mobilidade como por um aumento do acoplamento SO.

Baseados na primeira interpretação, podemos relacionar o comportamento anômalo observado na largura de linha das amostras estágio 3 e 4 em torno de 225 K a um decréscimo na mobilidade $\mu(\text{CT})$ e conseqüente aumento na largura de linha. Essa interpretação concorda com as medidas de resistividade no plano efetuadas por Clarke et al [12] onde a amostra ao ser aquecida a partir de temperaturas inferiores a 225 K (temperatura de transição) apresenta maior resistividade no plano (ρ_{α}) que ao ser resfriada. Stein et al [10,41] observa mudanças correspondentes na intensidade e na forma de linha da ressonância em AlCl_3 -GIC.

Da literatura [4], sabe-se que o SbCl_5 ao ser intercalado entre as camadas de carbono apresenta-se na forma de duas espécies moleculares: SbCl_5 e SbCl_5^- , conforme a equação abaixo



Há evidências [48] de que pode haver outras espécies

moleculares como produto da reação e que podem ser consideradas como impurezas residuais uma vez que suas quantidades são relativamente menores que as de SbCl_9 e SbCl_6^- .

A anomalia em torno de 225K evidenciada pela mobilidade, em nosso experimento, deve ser causada pela transição de fase sólido-líquido, quasi-bidimensional, que ocorre com a espécie molecular SbCl_9 , proposta por Clarke et al [4] e estudada através de raios X. Acima de 225 K, existem evidências [4,8] da coexistência de uma fase líquida das moléculas de SbCl_9 e uma fase com estrutura comensurável $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ ($R \pm 19.11^\circ$) de moléculas de SbCl_6^- . Abaixo de 225 K, existem também evidências [4,8] de que a fase líquida se transforma numa fase fracamente incomensurável muito próxima da estrutura comensurável $(\sqrt{39} \times \sqrt{39})$ ($R \pm 16.1^\circ$) e a fase comensurável $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$ coexistente não se altera. Baseados nesse comportamento, interpretamos a anomalia na largura de linha da seguinte maneira: ao resfriarmos rapidamente a amostra, é possível que a fase líquida observada a alta temperatura se congele numa fase de não equilíbrio, desordenada, que forma pequenos domínios de fases quase comensuráveis $(\sqrt{39} \times \sqrt{39})$. Se o tamanho linear médio desses pequenos domínios é comparável à distância comensurável da estrutura do grafite, as moléculas de SbCl_9 estão no ponto mais baixo das paredes do poço de potencial do grafite [8], praticamente não afetam a mobilidade dos portadores de carga na transição e, conseqüentemente, a

largura de linha é pouco alterada. No intervalo de temperatura onde a largura de linha é irreversível, a energia dada pelo aquecimento faz com que pequenos domínios movam-se dentro das galerias de grafite e cresçam com o tempo, favorecendo a formação de maiores domínios ($\sqrt{39} \times \sqrt{39}$) quase comensuráveis. A incomensurabilidade desses domínios maiores pode induzir uma mudança significativa na densidade de cargas nas camadas de grafite, causando uma redução no livre caminho médio dos portadores de carga e conseqüente aumento da largura de linha da ressonância.

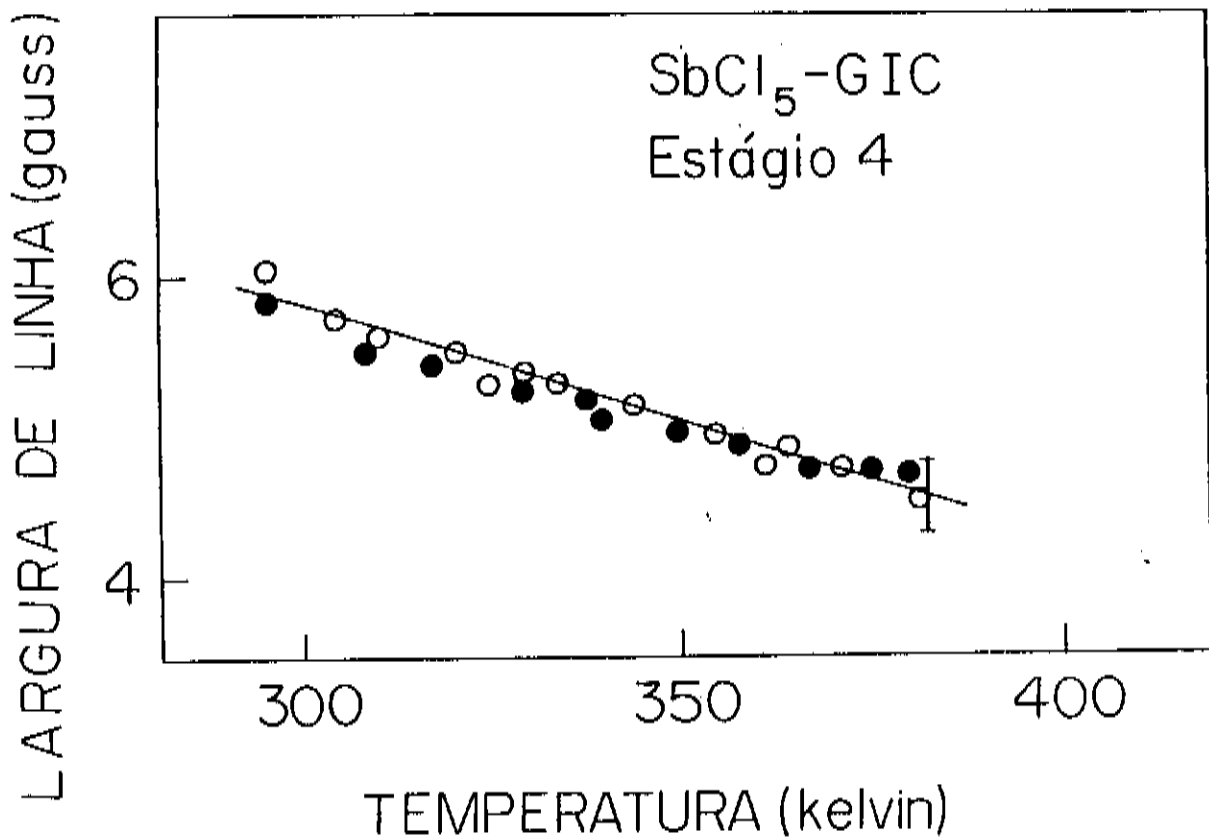
O aumento da largura de linha devido ao aumento do acoplamento spin-órbita pode ser interpretado como conseqüência de uma desproporção do número de átomos Sb em relação aos de C. Assim, quando os domínios crescem, as paredes dos domínios irão empurrando as outras espécies moleculares residuais, permitindo que apareçam, dentro dos domínios de Daummas-Herold [3], bordas de grãos ou regiões que forma fronteiras entre domínios com maiores concentrações de Sb em relação a C, que, via acoplamento SO, (ver eq. II.2.1), devem causar um aumento no espalhamento spin-flip dos portadores de carga. Ou também uma distribuição de valores de g (segundo eq. II.2.3). Somente através de experimentos em duas frequências, por exemplo, banda X e banda Q, poderemos elucidar um ou outro mecanismo. Experimentos à temperatura ambiente comprovaram que as ressonâncias dos portadores são inhomogêneas para amostra de estágio 3. Deveríamos fazer o mesmo para os outros

estágios (2 e 4).

Para o estágio 2, não observamos nenhuma anomalia na largura de linha, ao contrário do que se observa por outras técnicas. Isso ocorre porque a separação entre 2D e 3D ocorre justamente entre os estágios 2 e 3. Para amostras de estágio baixo, a correlação entre planos pode ser responsável pela permanência da fase fracamente incomensurável, obtida a baixas temperaturas até a temperatura ambiente. O alargamento observado em ΔH para estágio 2 deve ser o esperado na transição de fase para estágios baixos.

Clarke et al [39] observou, através de experimentos de raios X, uma transição de fase em torno de 370 K para amostras de $SbCl_5$ -GIC, estágio 6, que corresponde a uma transição de fase da estrutura $(\sqrt{7} \times \sqrt{7})$. Utilizando a amostra estágio 4 de $SbCl_5$ -GIC, onde observamos maior alargamento em ΔH , variamos a temperatura acima da ambiente até 400 K e acompanhamos a largura de linha. Conforme a figura IV.5, notamos que nenhuma mudança brusca aconteceu em torno de 370 K e a curva mantém seu comportamento monótono e decrescente. Aumentamos ainda mais a temperatura, para observar a transição líquido-gás da espécie $SbCl_5$. Notamos, porém, que, ao retornarmos à temperatura ambiente a largura de linha apresentava outro valor. Resfriamos a amostra até 100 K e, após esse tratamento térmico, a amostra continuava a apresentar um valor diferente de largura de linha à temperatura ambiente. Tal

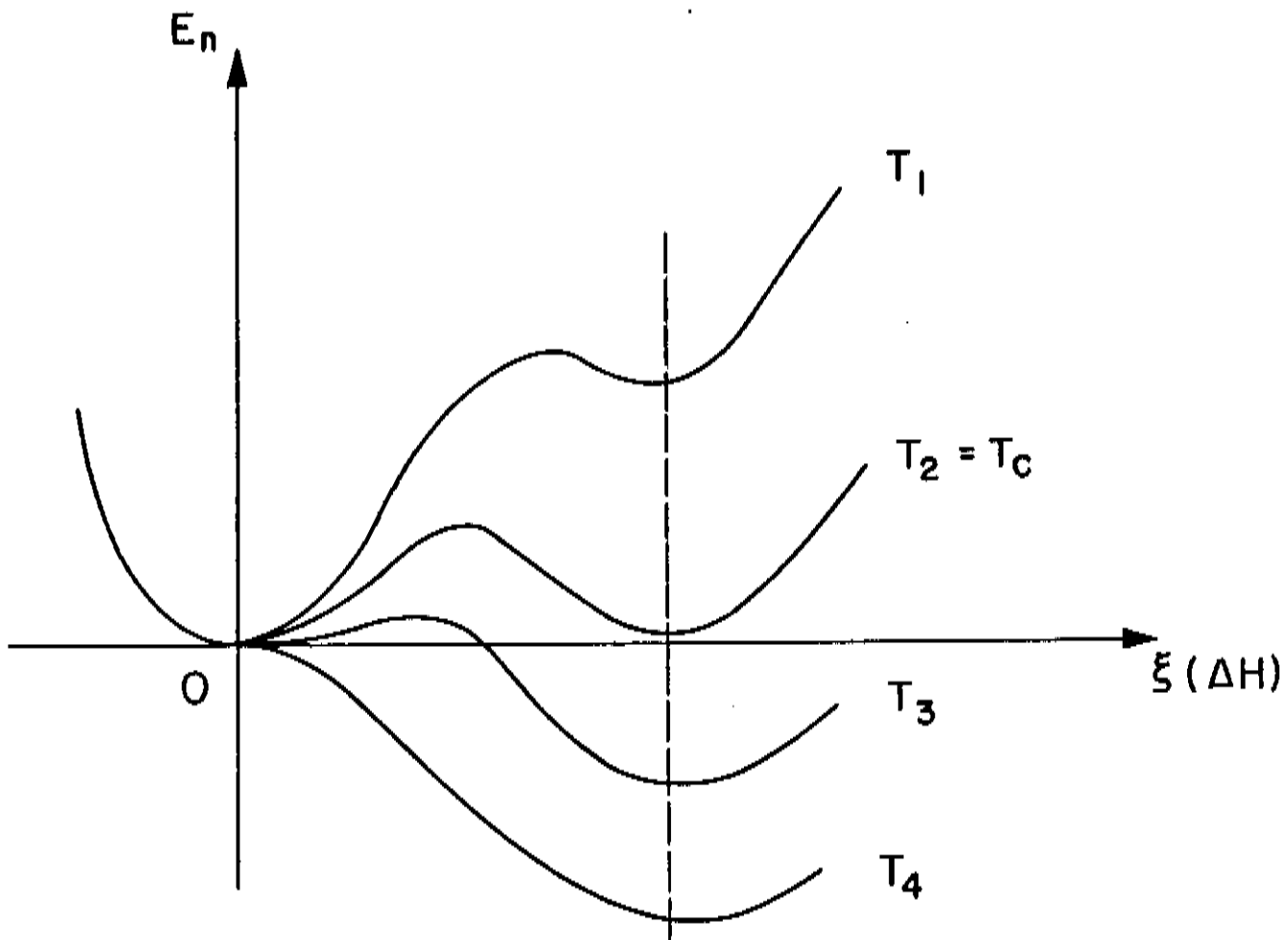
FIGURA IV.5- Largura de linha em função da temperatura da amostra de SbCl_5 -GIC, estágio 4, para temperaturas acima da ambiente. Os círculos abertos correspondem a resfriamento e os cheios a aquecimento.



comportamento levou-nos a suspeitar de que a amostra havia desintercalado. A amostra foi caracterizada novamente através de difração de raios X e o espectro apresentou mudanças drásticas, indicando a desintercalação.

A histerese térmica pode ser entendida através do modelo apresentado na figura IV.6, onde associamos a energia em função de um pseudo parâmetro de ordem que, no caso, seria a largura de linha. O parâmetro de ordem $\xi=0$ corresponde a uma estrutura desordenada (fase líquida) e $\xi = 0$, a uma estrutura ordenada (fase sólida). As quatro curvas mostradas na figura IV.6 correspondem a quatro situações que podem ocorrer ao se passar pela transição de fase de 1ª ordem. Ao resfriarmos a amostra, podemos observar que, para a temperatura T_1 , existem dois possíveis estados: um desordenado, tipo líquido ($\xi = 0$), e um ordenado, tipo sólido ($\xi = 0$). A essa temperatura, o mínimo de energia corresponde à fase líquida. A coexistência dos dois estados é pouco provável pois a energia fornecida para transpor a barreira que os separa é muito grande. Ao atingirmos a temperatura T_2 , que corresponde à temperatura de transição, a barreira entre os estados líquido e sólido diminui. A coexistência entre os dois estados é mais provável. Como estamos vindo de $T_1 > T_2$, acreditamos que a fase líquida predomine. Abaixando a temperatura para T_2 , observamos que a fase desordenada ainda pode existir, mesmo com $T_2 < T_2$. Porém, como a barreira é muito pequena

FIGURA IV.6- Gráfico de energia E_n em função do parâmetro de ordem ξ para diversas temperaturas ($T_1 > T_2 > T_3 > T_4$) usado como modelo para explicação da histerese térmica.



qualquer energia é suficiente para criar o ordenamento. Atribuimos tal comportamento a uma fase metaestável semelhante a de um líquido super-resfriado. Finalmente, ao atingirmos a temperatura T_4 , estamos com uma fase totalmente ordenada (sólida), dependendo da velocidade de resfriamento e da altura da barreira, esta estrutura ordenada poderá estar formada por pequenos ou grandes domínios. Vamos fazer agora o caminho inverso, aquecendo a amostra. Partimos da temperatura mais baixa T_4 , onde encontramos todos os domínios ordenados (fase sólida). Aquecemos a amostra até a temperatura de transição T_2 . Nessa temperatura, dependendo da energia fornecida, é possível transpor a barreira entre a fase líquida e a fase sólida. Porém, como estamos vindo de temperaturas mais baixas, novamente, dependendo da velocidade do aquecimento e da altura da barreira, a fase ordenada com domínios pequenos ou grandes ainda podem predominar. Aumentarmos ainda mais a temperatura até atingir T_1 , com $T_1 > T_2$. Mesmo a temperaturas superiores a de transição, é possível encontrarmos uma fase metaestável ordenada. Essa fase pode, por qualquer instabilidade, transformar-se numa fase desordenada. Associamos esse último comportamento a uma fase tipo sólido superaquecido. Sabemos que a largura de linha está associada à mobilidade dos portadores de carga na camada de carbono. Podemos, assim, relacionar a uma fase desordenada, uma largura de linha pequena e a uma fase ordenada, uma largura de linha grande. Dessa forma é compreensível que para a fase de líquido super-resfriado a largura de

linha seja menor que a de um sólido superaquecido, dando lugar ao ciclo de histerese observado.

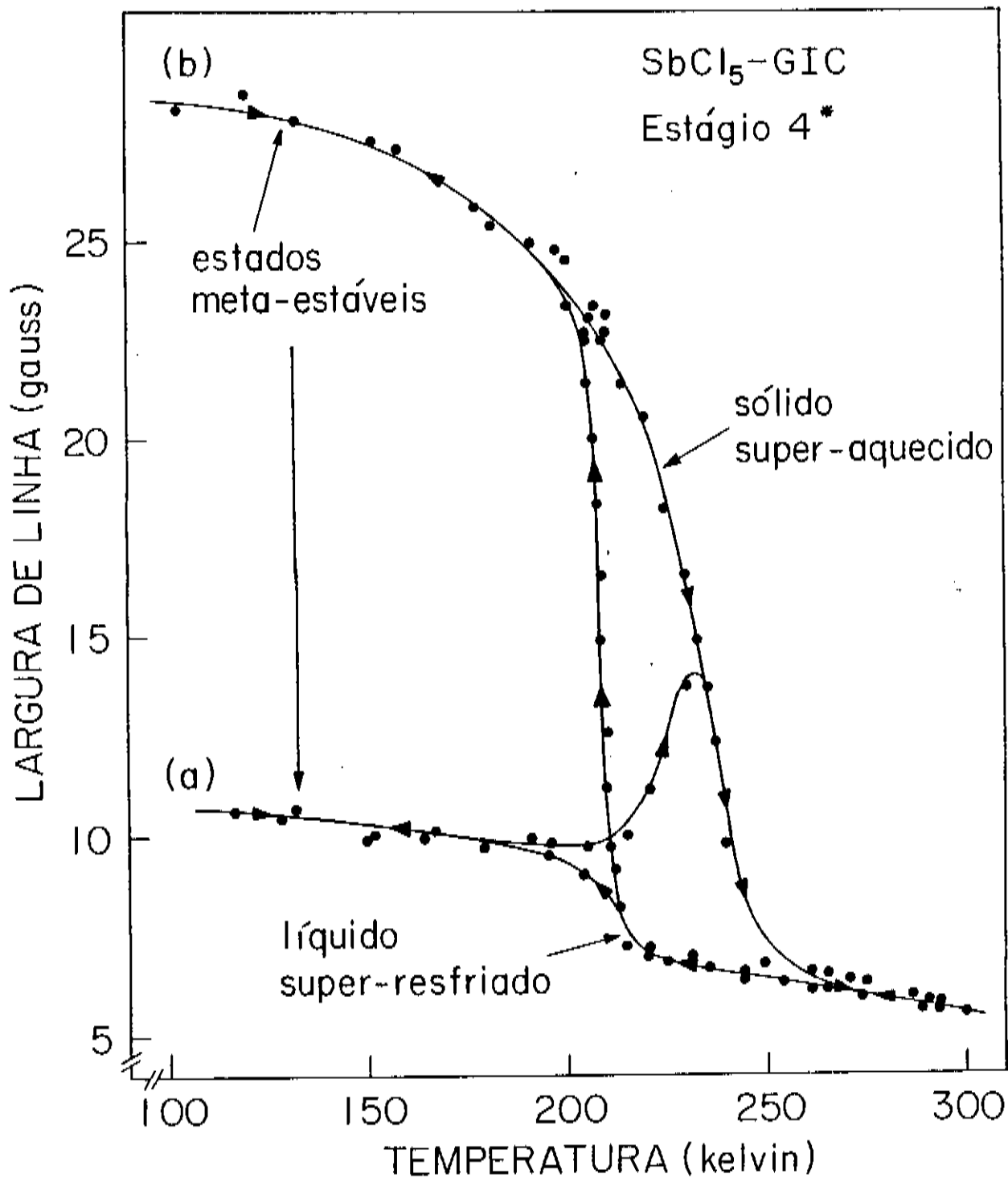
Caracterizamos também outra amostra de SbCl_5 -GIC, estágio 4, que denominaremos daqui para frente de estágio 4^{II}. Fizemos medidas de RPE em função da temperatura e encontramos, para a largura de linha, o mesmo comportamento de histerese térmica. Apresentamos, na figura IV.7, a dependência da largura de linha em função da temperatura da amostra SbCl_5 -GIC, estágio 4^{II}. As taxas de variação de temperatura das curvas (a) e (b) correspondem a 5 K/min. e 0,5 K/min., respectivamente.

IV. 2. b - Variação com o Tempo

Tendo em vista o comportamento anômalo da largura de linha em função da temperatura na região entre 190K e 245K, interpretamos essa variação como consequência de um processo ativado termicamente, onde pequenos domínios da fase ordenada vão crescendo até que a energia térmica seja suficiente para quebrar as paredes desses domínios e atingir a fase desordenada. É importante esclarecer que de acordo com a nossa interpretação, o alargamento de ΔH a $T < T_c$, a diminuição da mobilidade ou o aumento da interação S_0 (homogenea ou inomogenea), seria fortemente eliminada (motional narrowing) pela transição de fase ordem-desordem, ou seja, pela movimentação das

FIGURA IV.7- Variação da largura de linha em função da temperatura para a amostra $\text{SbCl}_5\text{-GIC}$, estágio 4*, com $H_0 \perp c$, banda-X, aquecendo e resfriando. As taxas de variação da temperatura são iguais a (a) 5K/min e (b) 0,5 K/min.

FIGURA IV.7- Variação da largura de linha em função da temperatura para a amostra $\text{SbCl}_5\text{-GIC}$, estágio 4*, com $H_0 \perp c$, banda-X, aquecendo e resfriando. As taxas de variação da temperatura são iguais a (a) 5K/min e (b) 0,5 K/min.



moléculas acima da temperatura de transição T_c .

Observamos que, mantida a temperatura fixa num ponto da região onde a largura de linha é irreversível, devido ao crescimento dos domínios, o valor dessa largura aumenta com o tempo. Isso tornou possível o estudo da cinética de crescimento da estrutura quasi bidimensional dos domínios acompanhando a evolução temporal da largura de linha entre 190K e 245 K.

Para as medidas da largura de linha em função do tempo, a amostra é resfriada rapidamente até 110 K e, em seguida, aquecida na mesma velocidade até a temperatura final T_f onde se deseja acompanhar a ressonância. A largura de linha é acompanhada no intervalo de tempo de 5 horas. Durante o experimento, observamos que o máximo de ΔH acontece para temperatura de 210 K que denominaremos de T^* (temperatura de máxima largura de linha em função do tempo). Nas figuras IV.8 e 9, apresentamos a dependência temporal da largura de linha da ressonância dos portadores de carga na região irreversível ($190K < T < 245K$) para várias temperaturas, divididas em $T \leq T^*$ e em $T \geq T^*$, respectivamente.

Verificamos também que, para $T > T^*$, dentro da região irreversível, a cinética obtida, para uma mesma temperatura T_f , é mais lenta quando a temperatura é obtida por resfriamento a partir da temperatura ambiente do que para temperaturas obtidas por aquecimento a partir de 110 K. Na figura IV.10, apresentamos a variação da largura

FIGURA IV.8- Variação temporal da largura de linha da ressonância da amostra de SbCl_5 -GIC, estágio 4, para temperaturas menores que T^* ($T^* = 210\text{K}$).

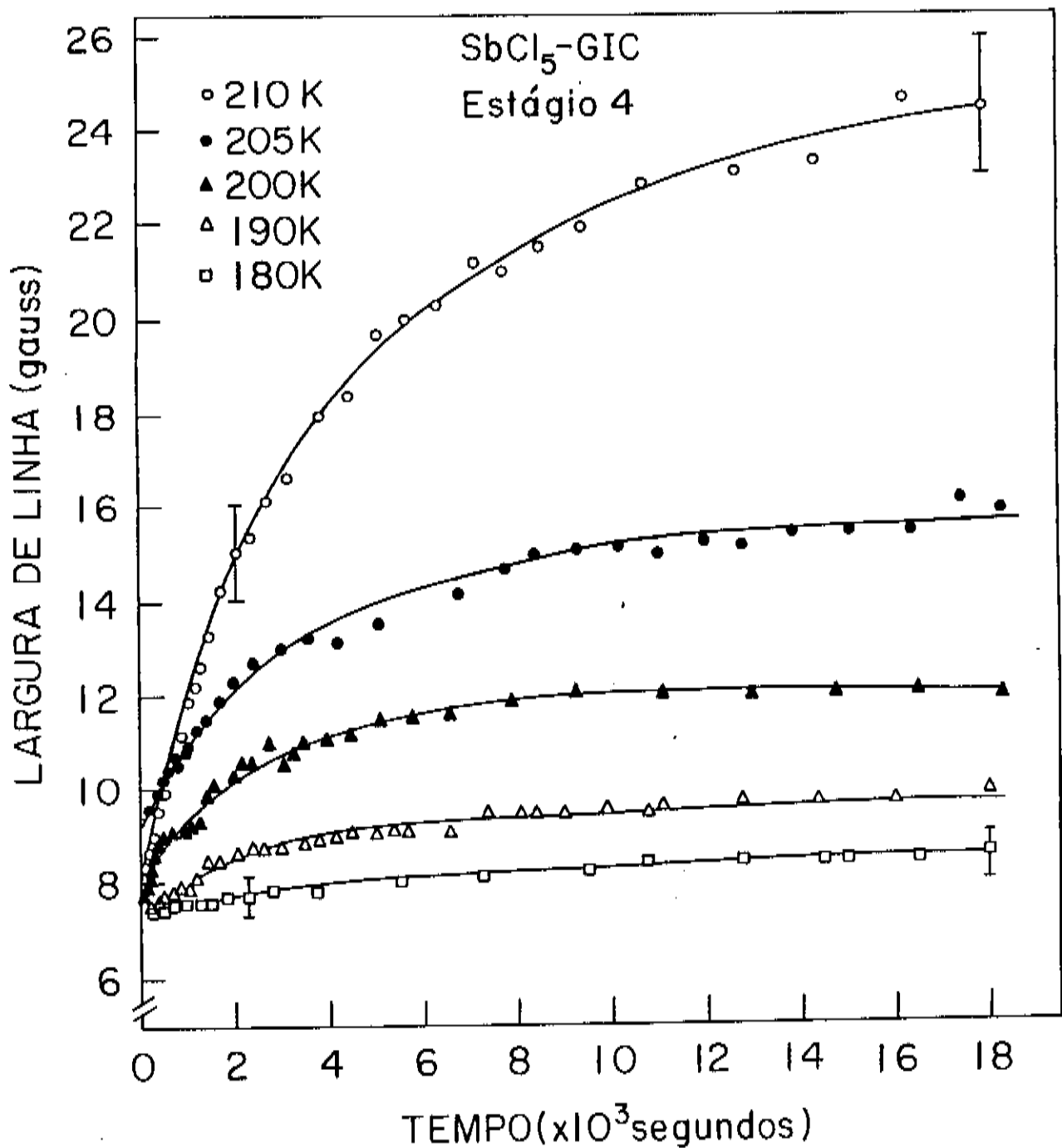


FIGURA IV.9- Variação temporal de largura de linha de SbCl_5 -GIC, estágio 4, para temperaturas maiores que T^* ($T^*=210\text{K}$).

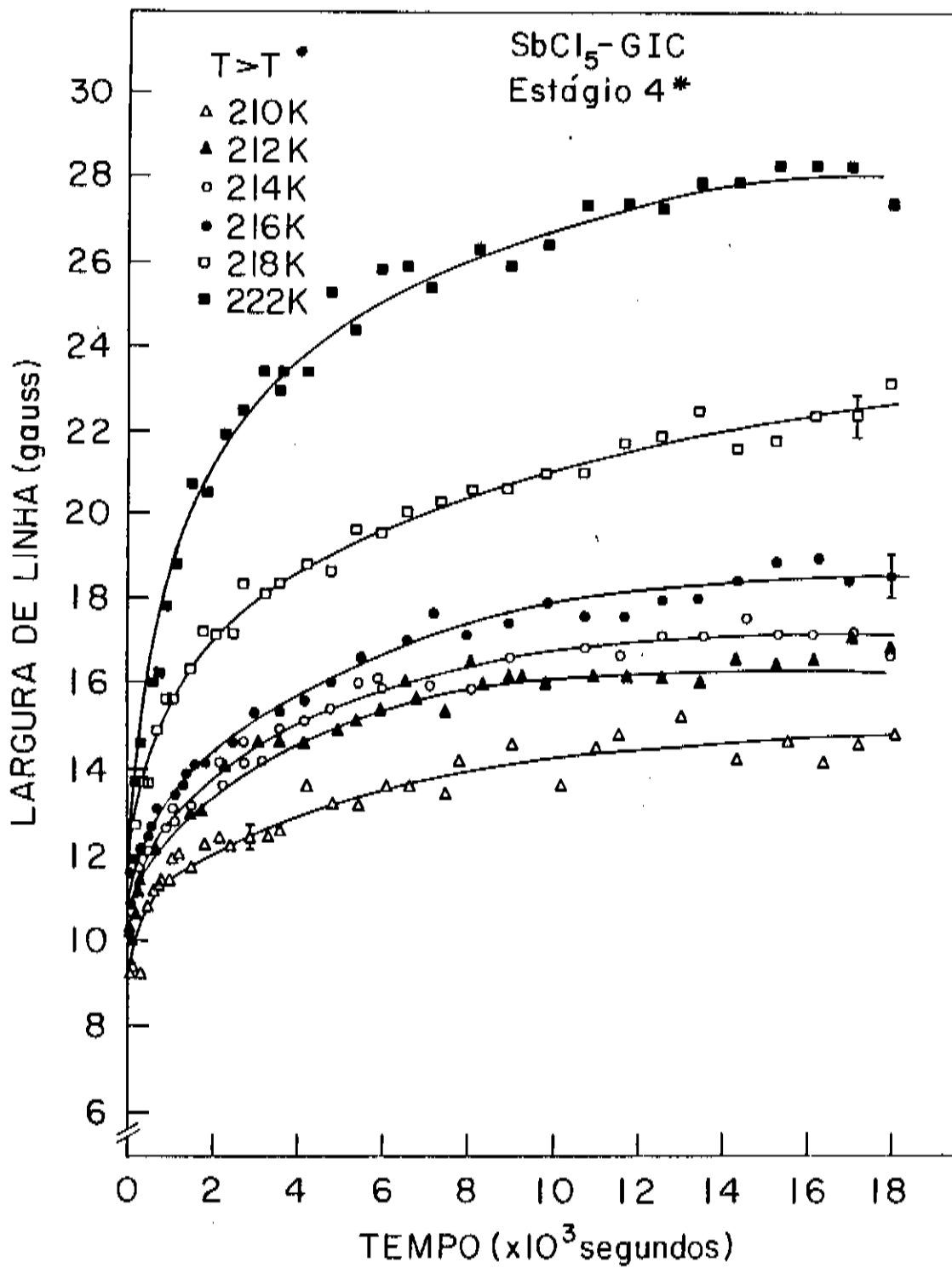
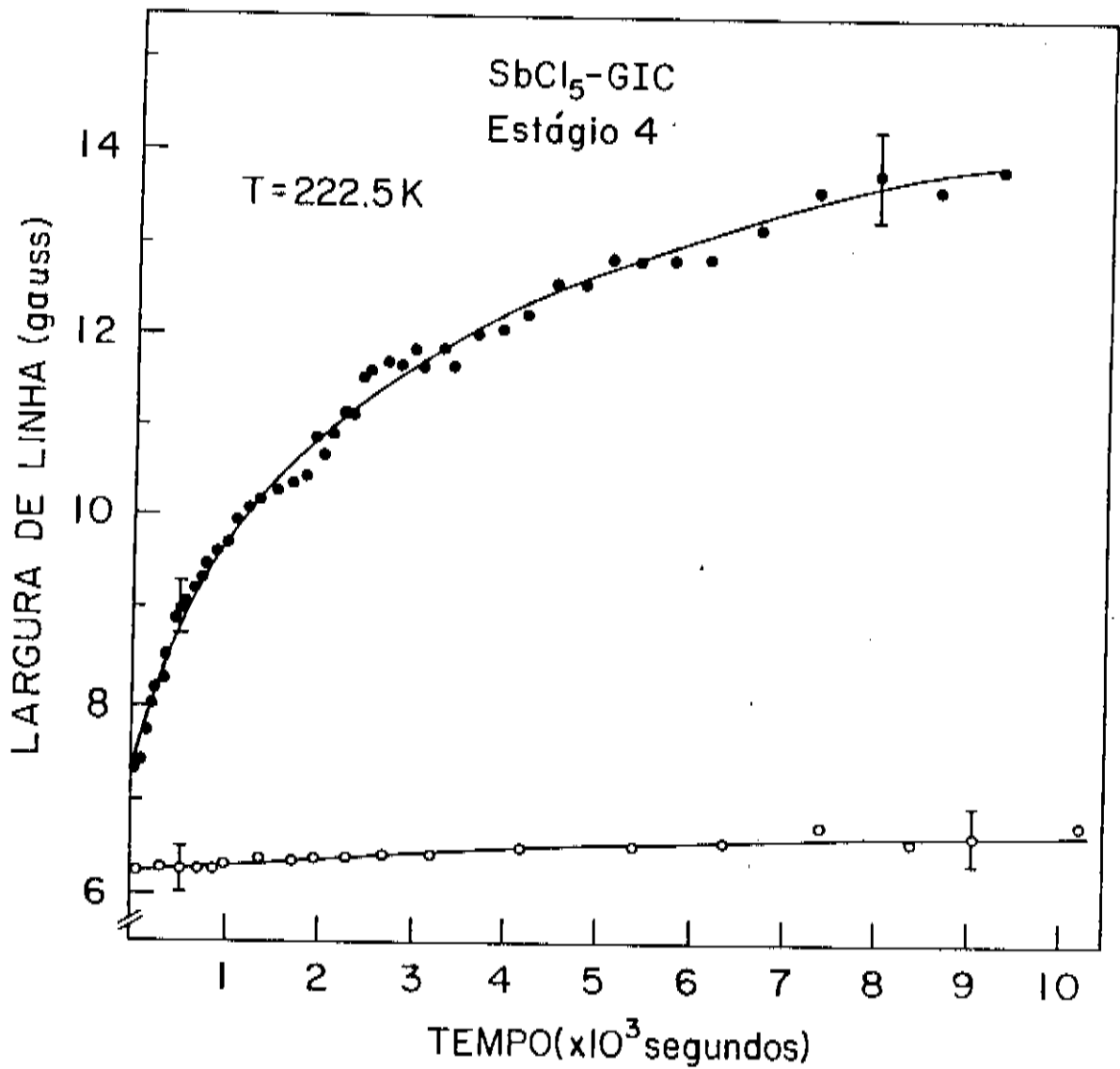


FIGURA IV.10- Dependência temporal da largura de linha de SbCl_5 -GIC, estágio 4, na temperatura $T_f=222,5$ K. Os círculos abertos correspondem a T_f obtido por resfriamento a partir da temperatura ambiente e os pontos cheios correspondem a T_f obtido por aquecimento a partir de baixa temperatura (110K).



de linha em função do tempo para $T_f = 222,5$ K obtida por aquecimento e resfriamento. Já na figura IV.11 mostramos a variação da largura de linha em função do tempo onde T_f escolhido fica na região de $T < T^*$ e notamos que a dependência temporal da largura de linha é, dentro da precisão do experimento, praticamente a mesma para T_f obtido por resfriamento e aquecimento.

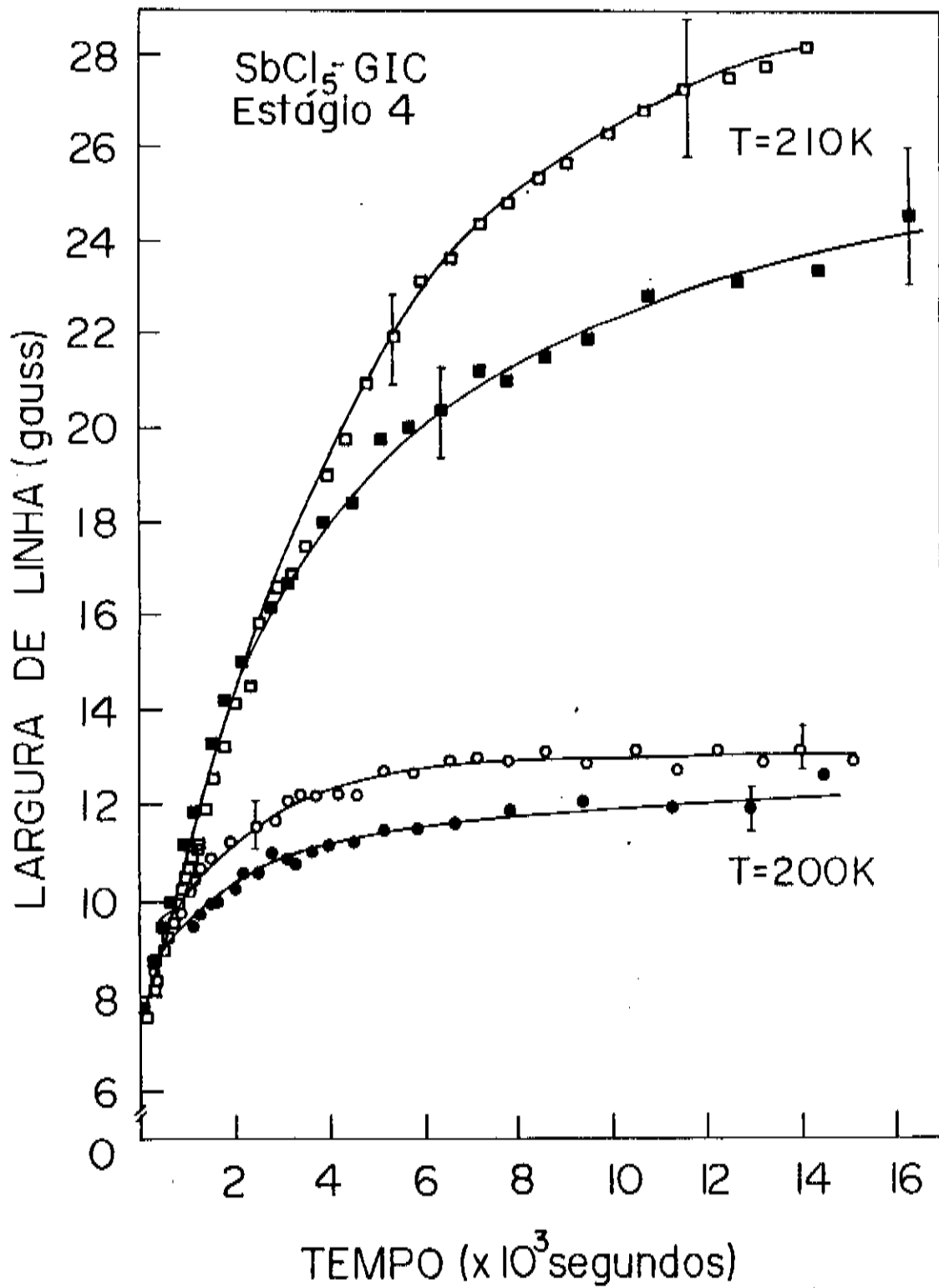
Os dois comportamentos descritos acima podem ser entendidos se lembrarmos que, ao esfriarmos estamos congelando uma estrutura de domínios desordenada enquanto, ao aquecermos, estamos permitindo o crescimento dos domínios da fase ordenada, de forma que a mobilidade dos portadores de carga seja diferente nos dois casos. Consequentemente, a largura de linha nos dois casos (líquido super-resfriado e sólido super-aquecido) também difere (no primeiro caso a mobilidade é maior que no segundo caso).

Dos estudos de cinética de crescimento de domínios, sabe-se que o tamanho médio dos domínios (L) varia com o tempo na forma de t^n . A largura de linha, conforme discutimos no item anterior, está relacionada com o inverso da mobilidade ou com o acoplamento spin órbita. Os domínios, quando crescem, diminuem a mobilidade dos portadores de carga. Associamos então o tamanho médio dos domínios (L) com a largura de linha de forma que

$$[\Delta H(t) - \Delta H(0)] \sim t^n \quad (\text{IV.2.2})$$

Usando os valores de ΔH e t para as diversas

FIGURA IV.11- Dependência temporal da largura de linha da ressonância para $T_f = T^*$ e $T_f < T^*$. Os círculos abertos correspondem a T_f obtido por resfriamento a partir da temperatura ambiente e os pontos cheios correspondem a T_f obtido por aquecimento a partir de baixa temperatura (110 K).



temperaturas. foram traçados os gráficos de $\ln [\Delta H(t) - \Delta H(0)] \times \ln t$. Conforme a figura IV.12, observamos que a variação é linear com duas inclinações bem definidas, ajustadas pelo método de mínimos quadrados. Nessa figura, apresentamos apenas as curvas para $T = 200 \text{ K}$ e $T = 218 \text{ K}$, mas o mesmo comportamento vale para as outras temperaturas. As duas inclinações da reta para uma mesma temperatura T_f indicam duas velocidades de crescimento diferentes. A primeira região corresponde a um crescimento rápido e a segunda região, a um crescimento mais lento. Esse comportamento se deve provavelmente, a defeitos que podem provocar "pinning" das paredes dos domínios ou ao próprio limite dos domínios de Daummas-Herold. Outra possível interpretação é um comportamento competitivo em que os domínios crescem, mas tem energia suficiente para terem suas paredes destruídas (processo de liquefação).

O expoente n foi obtido através do melhor ajuste dos dados experimentais com os valores de $\ln [\Delta H(t) - \Delta H(0)] \times \ln t$, para tempos maiores que 300 s ($R(t) - R(0) \rightarrow R(t)$). Na tabela I, apresentamos os expoentes obtidos dentro do intervalo $190 \text{ K} < T < 245 \text{ K}$, exceto para $T \approx T^*$, para as duas inclinações ($t < 50 \text{ min.}$ e $t > 50 \text{ min.}$)

FIGURA IV.12- Gráfico de $\ln [\Delta H(t) - \Delta H(\infty)]$ x $\ln t$ para $SbCl_5$ -GIC, estágio 4, com o ajuste que determina a inclinação correspondente ao valor do expoente n.

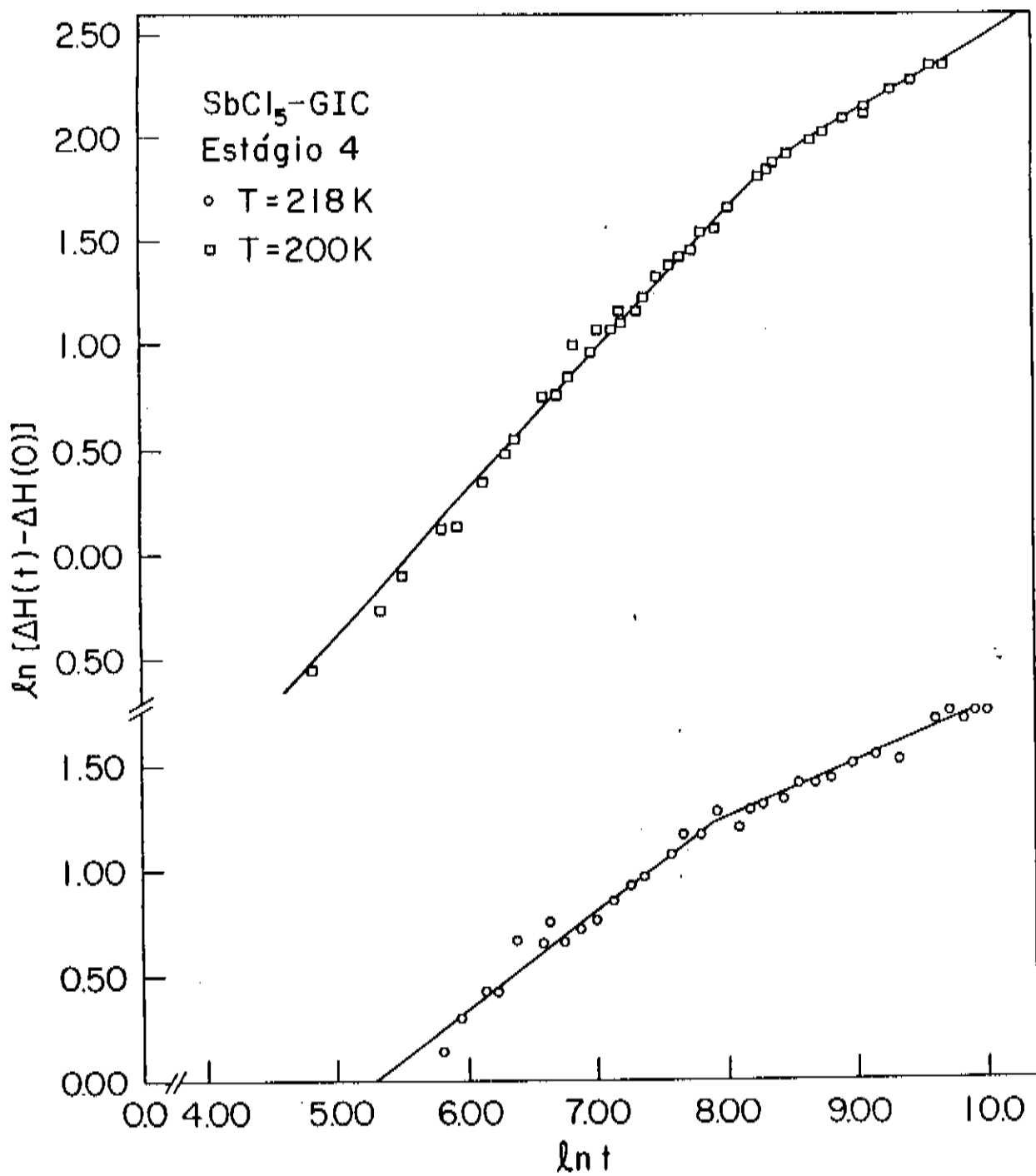


TABELA I- Expoentes obtidos para t^n

T_f (K)	n	
	t < 50min.	t > 50min.
180	0,49	0,20
190	0,51	0,23
200	0,47	0,27
200	0,50	0,17
205	0,49	0,26
218	0,67	0,39
222,5	0,54	0,34
228	0,59	0,46
235	0,54	0,57

Para $T \simeq T^*$, a cinética é muito mais rápida e parece indicar a presença de um comportamento crítico em torno de T^* . Fizemos novas cinéticas, para determinarmos a existência ou não do comportamento crítico, nas temperaturas 206, 208, 209, 210, 211, 212 e 216 K numa nova amostra de $SbCl_5$ -GIC, estágio 4, devidamente caracterizada, uma vez que a amostra anterior desintercalou quando elevamos a temperatura acima da ambiente. Observamos que T^* mudou, pois o máximo valor de ΔH aconteceu em 216K, embora para esse conjunto de cinéticas não fizemos nenhuma cinética para temperaturas superiores. Para confirmar o valor máximo de T^* , escolhemos novas temperaturas em torno de 216 K e fizemos outra seqüência de

cinéticas. Através desses dados, conseguimos determinar, para a amostra SbCl_5 -GIC, estágio 4^{*}, a temperatura T^* em torno de 221 K. Nas figuras IV.13 e 14, apresentamos a dependência temporal da largura de linha para $T \leq T^*$ e $T \geq T^*$, onde as temperaturas fixadas foram obtidas através do mesmo procedimento. Podemos observar que o comportamento das curvas é semelhante e que foram ajustadas com t^n . Na figura IV.15, mostramos as curvas de $\ln [\Delta H(t) - \Delta H(0)] \times \ln t$ com o ajuste que determina os valores dos expoentes n para duas temperaturas, uma acima e outra abaixo de T^* .

Na tabela II, apresentamos os valores dos expoentes n para $t < 50$ min. e $t > 50$ min., incluindo a região de $T \approx T^*$.

FIGURA IV.13- Variação da largura de linha com o tempo para amostra de SbCl_5 -GIC, estágio 4*, para temperaturas superiores a T^* ($T^*=221$ K).

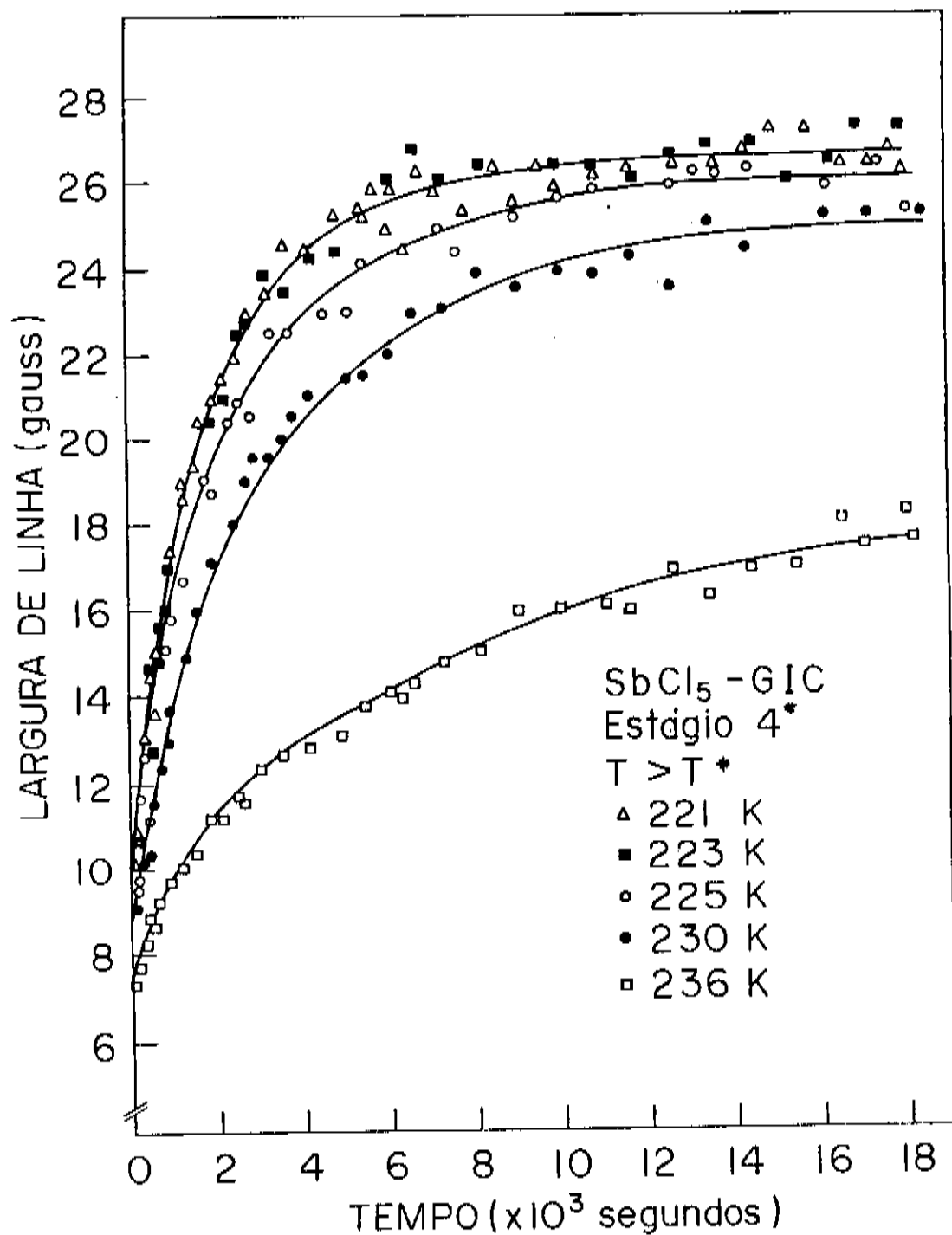


FIGURA IV.14- Variação da largura de linha com o tempo para amostra de SbCl_5 -GIC, estágio 4*, para temperaturas inferiores a T^* ($T^*=221 \text{ K}$).

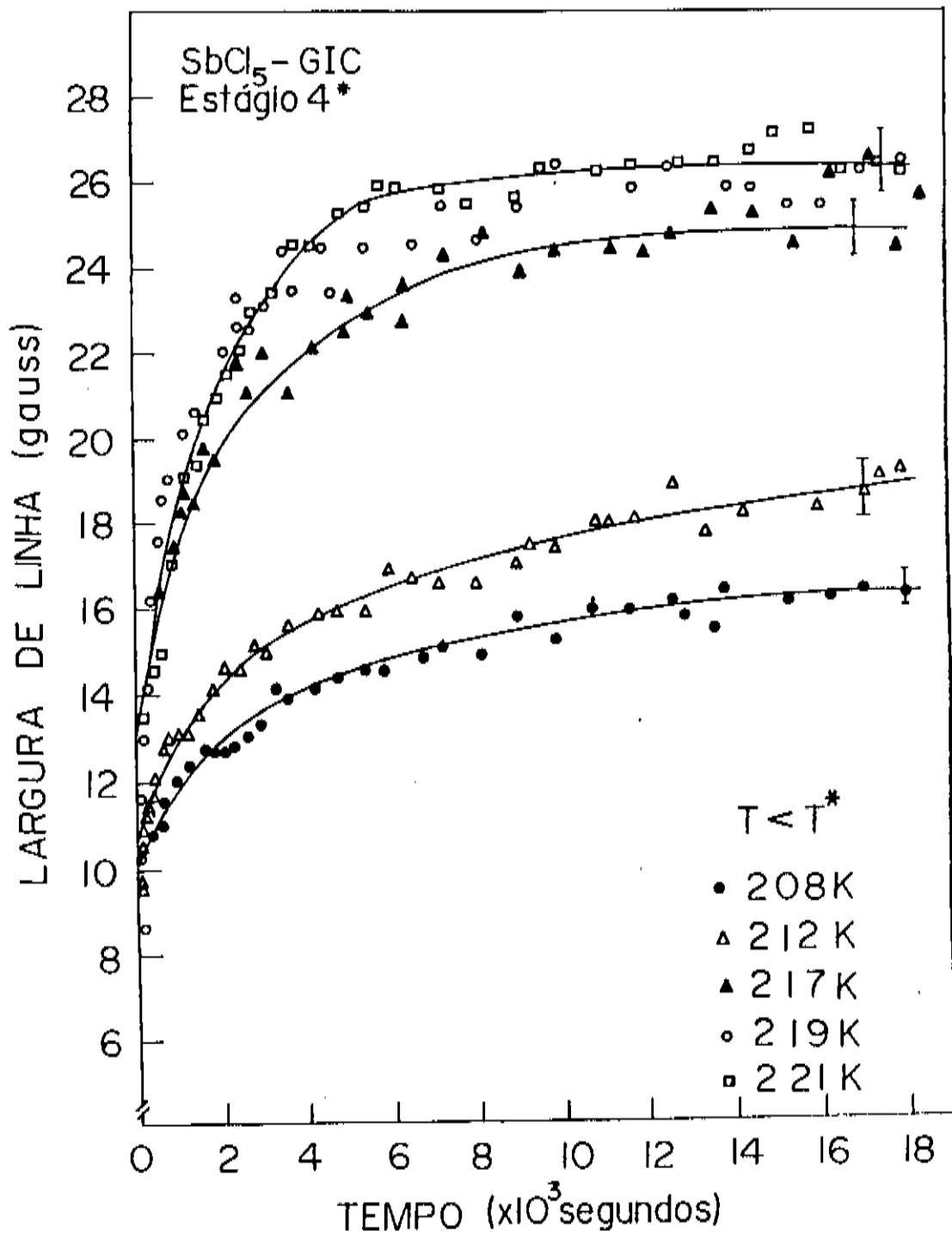


FIGURA IV.15- Gráfico de $\ln [\Delta H(t) - \Delta H(\infty)]$ x $\ln t$ para SbCl_5 -GIC, estágio 4*, cuja inclinação corresponde ao expoente n , obtido pelo melhor ajuste.

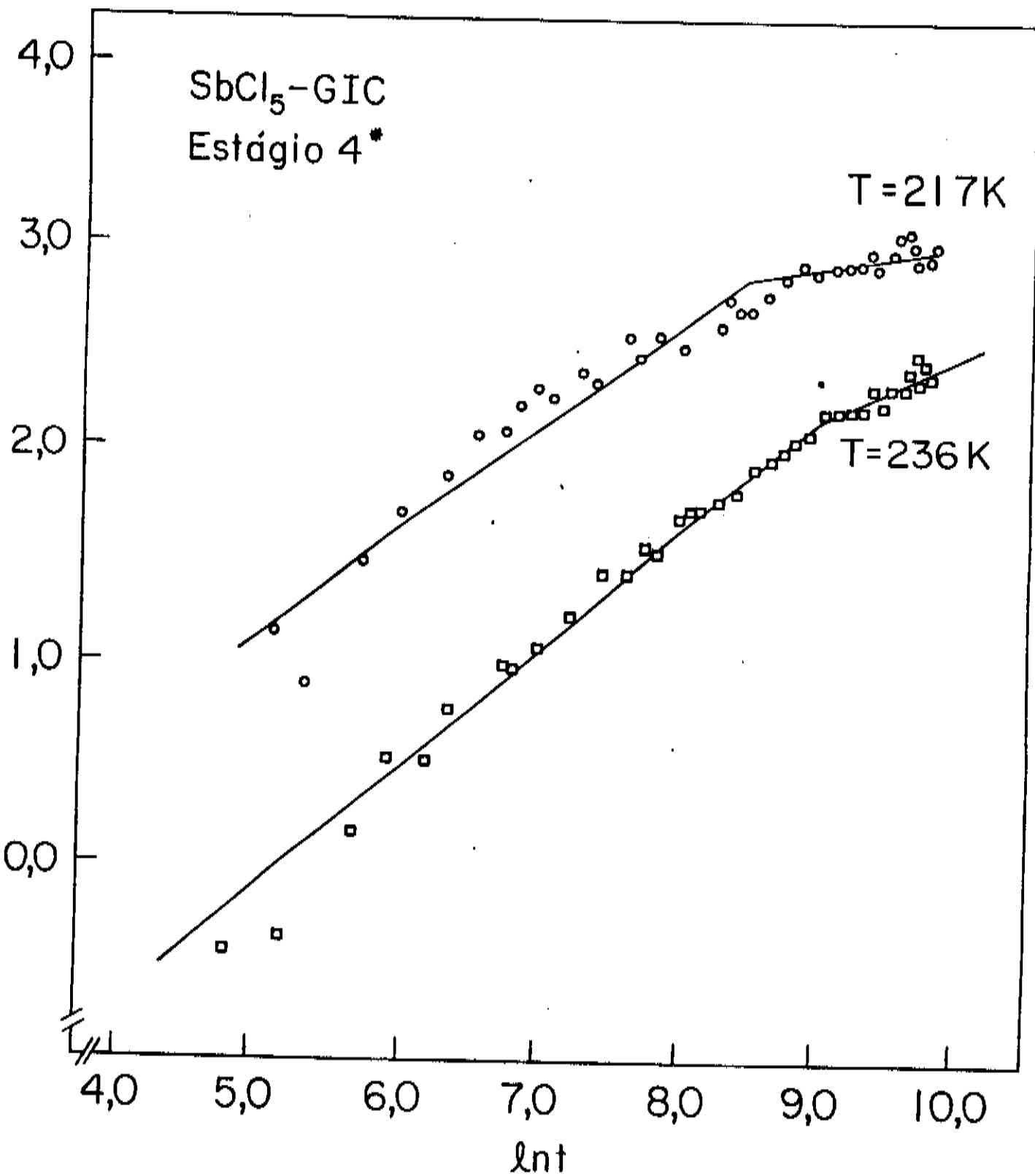


TABELA II - Expoentes para ajuste de t^n

T	n	
	t < 50min.	t > 50min.
206	0,38	0,22
208	0,30	0,29
209	0,41	0,16
210	0,45	0,24
211	0,48	0,28
212	0,39	0,24
216	0,46	0,24
217	0,38	0,11
219	0,37	0,12
221	0,49	0,09
223	0,58	0,01
225	0,53	0,09
230	0,62	0,18
236	0,54	0,28

Simulações de Monte Carlo [37] para cinética de crescimento de domínios em sistemas bidimensionais que sofrem modificações de alta para baixa temperatura, tanto para alta como baixa degenerescência, mostram um comportamento universal com lei exponencial cujos expoentes variam de 0,5 (Q = 2, limite de Ising) até

0,41 ($Q > 30$). Embora nenhuma simulação tenha sido feita para estruturas incomensuráveis, nossos resultados de dependência temporal de largura de linha em torno de T^* concordam qualitativamente com as simulações de Monte Carlo para redes triangulares, quadradas e "honeycomb". Os expoentes estão próximos de 0,5 na primeira região ($t < 50$ min). Para temperaturas menores que T^* , nossos resultados mostram que a cinética é um pouco mais lenta e, para temperaturas abaixo de 190 K ($\text{SbCl}_5\text{-GIC4}$) e 221 K ($\text{SbCl}_5\text{-GIC4}^*$), os domínios parecem estar congelados. Embora a simulação de Monte Carlo para redes quadradas ou "honeycomb" mostram um forte efeito de "pinning" para baixas temperaturas, nós não podemos associá-lo a nossa fase porque, primeiramente, não existem, como já dissemos, simulações de Monte Carlo para cinéticas de crescimento de domínio para fases fracamente incomensuráveis e, em segundo, porque a estrutura de fase das moléculas de SbCl_5 para temperaturas abaixo da transição é hexagonal (comprovada experimentalmente).

Na região de $t > 50$ min., os expoentes são menores que 0,25 e observamos uma cinética muito lenta, porém um pouco mais efetiva para $T < T^*$ do que para $T > T^*$. Mouritsen [43], analisando simulações de crescimento de domínios de fases "herringbone" (espinha de peixe) após "quenched" de alta para baixa temperatura, observou que a variação temporal do raio médio do domínio apresenta expoentes cujos valores são da ordem de 0,25. Esse modelo descreve bastante bem as

propriedades de orientação comensurável de N_2 adsorvido em grafite. Os valores são próximos dos valores que obtivemos para o expoente n na região $t > 50\text{min}$. Esse trabalho parece bastante controverso, gerando inclusive vários artigos que discutem a validade dos resultados.

Para temperaturas muito próximas de T^* , onde a largura de linha cresce muito rapidamente, o expoente parece se afastar um pouco mais do valor 0,5. Para a amostra de $SbCl_5$ -GIC4 ($T^* = 210\text{ K}$), o expoente chega perto de 1 e, para $SbCl_5$ -GIC4* ($T^* = 221\text{ K}$), fica em torno de 0,7. Porém em ambos os casos o expoente não chega a divergir ($n \rightarrow \infty$) indicando que não existe nenhum comportamento crítico para ΔH .

Dos valores de n apresentados nas tabelas I e II, observamos uma pequena variação em torno de $n = 0,5$ que também acontece próximo de T^* . Sendo assim procuramos verificar na literatura se existia algum comportamento para crescimento de domínios que, além de levar em conta a dependência temporal, apresentasse uma dependência também com a temperatura. Allen e Cahn [44] desenvolveram uma teoria microscópica para o movimento do contorno de domínios onde se verifica que a velocidade de crescimento do domínio é linearmente proporcional à curvatura média do grão. Ao contrário das teorias anteriores, a constante de proporcionalidade não inclui a energia livre da superfície específica. Medidas de cinética de crescimento de domínio em ligas de Fe-Al em função da temperatura foram efetuadas e os resultados são consistentes com a teoria. Segundo Allen e Cahn, a

cinética de crescimento de domínios tem dependência com a temperatura da seguinte forma

$$f(T) = \left[\frac{T - T_c}{T_c} \right]^\gamma \exp\left(\frac{-Q}{RT}\right) \quad (\text{IV.2.3})$$

(I) (II)

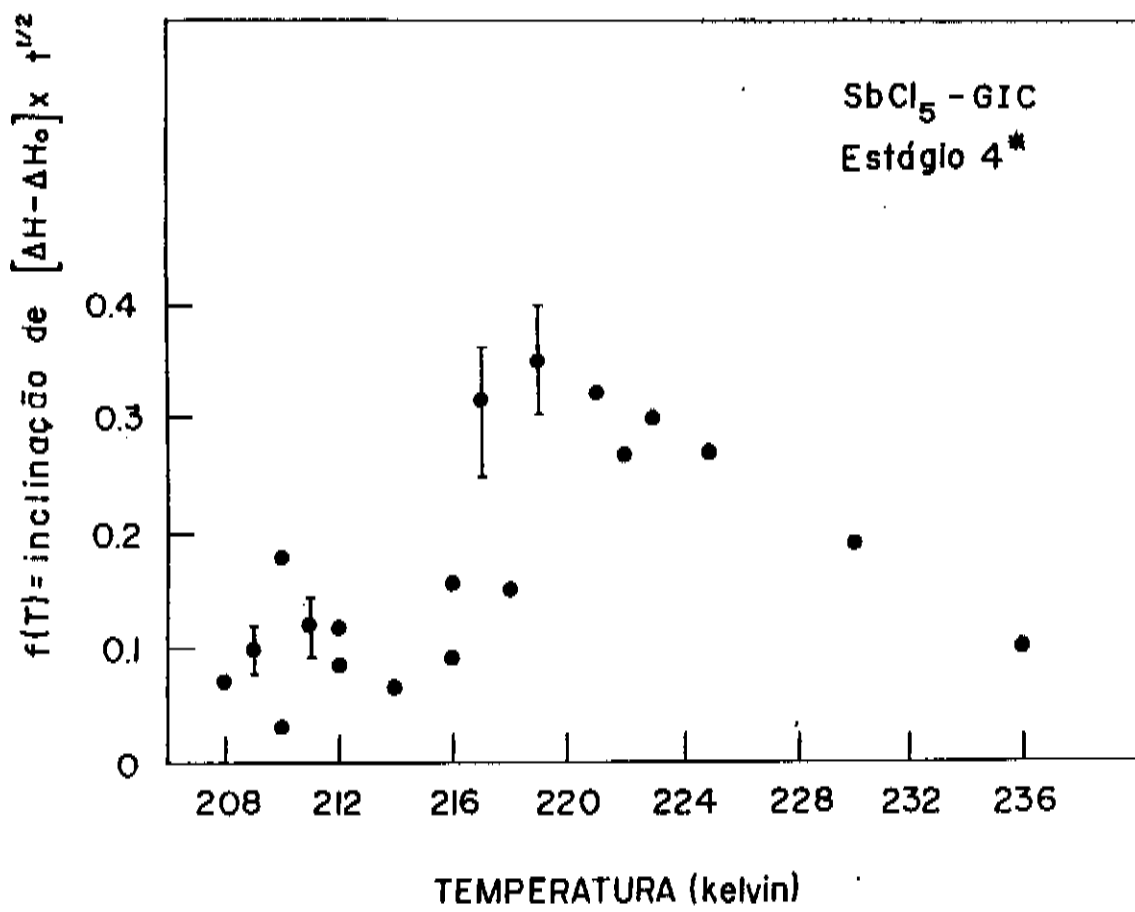
com $\gamma = 1.3$ (coeficiente crítico relativo a compressibilidade isotérmica) e valor de Q (energia de ativação) que ajusta os resultados experimentais estão no intervalo de $200 \text{ kJ/mol} \leq Q \leq 270 \text{ kJ/mol}$. Baseados nesse artigo, procuramos encontrar para a largura de linha em função do tempo uma dependência similar com a temperatura. Lembrando que a variação da largura de linha está associada à variação do tamanho médio do domínio, inclusive com expoentes da ordem de $1/2$, escrevemos que

$$[\Delta H(t) - \Delta H(0)] \sim f(T) t^{1/2} \quad (\text{IV.2.4})$$

onde $f(T)$ é o pré-fator dependente da temperatura.

Construímos assim, para cada temperatura o gráfico de $\Delta H \times t^{1/2}$ que apresentou um comportamento linear cuja inclinação corresponde ao valor de $f(T)$ para aquela temperatura. A partir desses valores construímos o gráfico de $f(T) \times T$ que apresentamos na figura IV.16. Podemos observar que a curva apresenta um valor máximo em T^* . Verificamos que o termo (I) da expressão IV.2.3 tem maior influência na região acima de T^* enquanto o termo (II) tem maior influência na região abaixo de T^* . Conseguimos ajustar relativamente bem o termo (I) em $T > T^*$, com os parâmetros $\gamma = 1.2 \pm 0.2$ e $T_c = 242 \text{ K}$; e o termo (II),

FIGURA IV.16- Gráfico do pré-fator $f(T)$ em função da temperatura, onde cada ponto foi obtido pela inclinação do gráfico de $[\Delta H(t) - \Delta H(0)] \times t^{1/2}$ para cada temperatura da cinética.



em $T < T^*$, com valores de $Q/R = 1000$ K. Esses resultados são bastante bons pois $\gamma = 1.3$ é o valor obtido na literatura [44] como expoente de transição de fase de sistemas fluidos, definido a partir da compressibilidade isotérmica. A mais, 1050 K é o calor latente de fusão de $SbCl_5$ [7] e 1530 K, ao calor latente de fusão do $SbCl_3$. Portanto, o valor obtido $Q = 8300$ J/mol é razoável por ser da ordem do calor de fusão do material intercalante e muito menor que os obtidos para as ligas de Fe-Al [44].

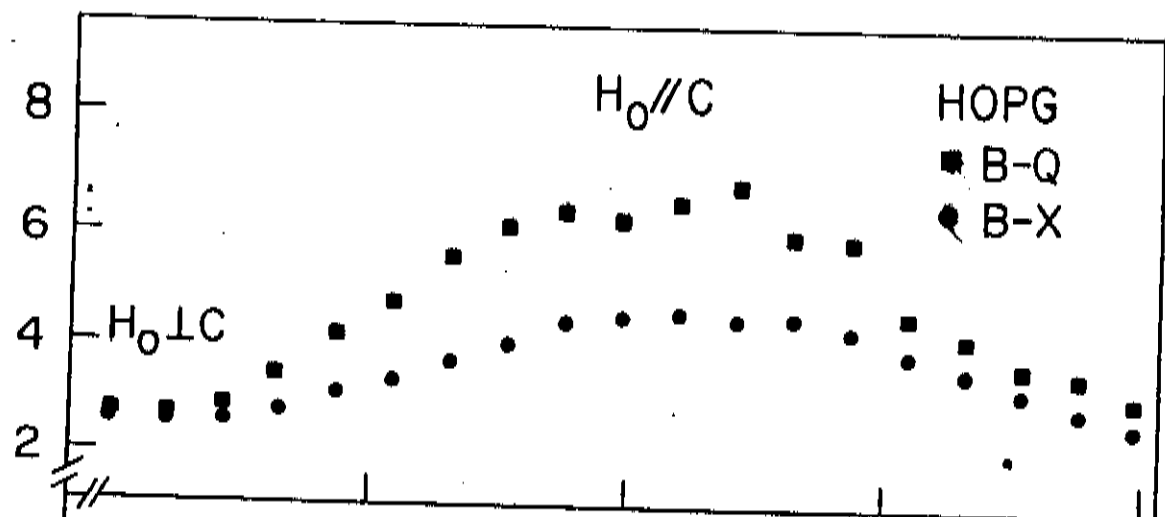
IV.2.c - Homogeneidade x Inomogeneidade

Stein [45] determinou a largura de linha e o valor de g para as amostras de HOPG em função do ângulo entre o campo externo H_0 e o eixo c em banda-X. Observou que o valor de g é anisotrópico com Δg pequeno na geometria $H_0 \perp c$. A largura de linha apresenta também acentuada anisotropia que é atribuída ao efeito mosaico. Na região onde Δg é máximo, também a largura de linha aumenta devido à inomogeneidade resultante de pequenas desorientações das microrregiões da amostra.

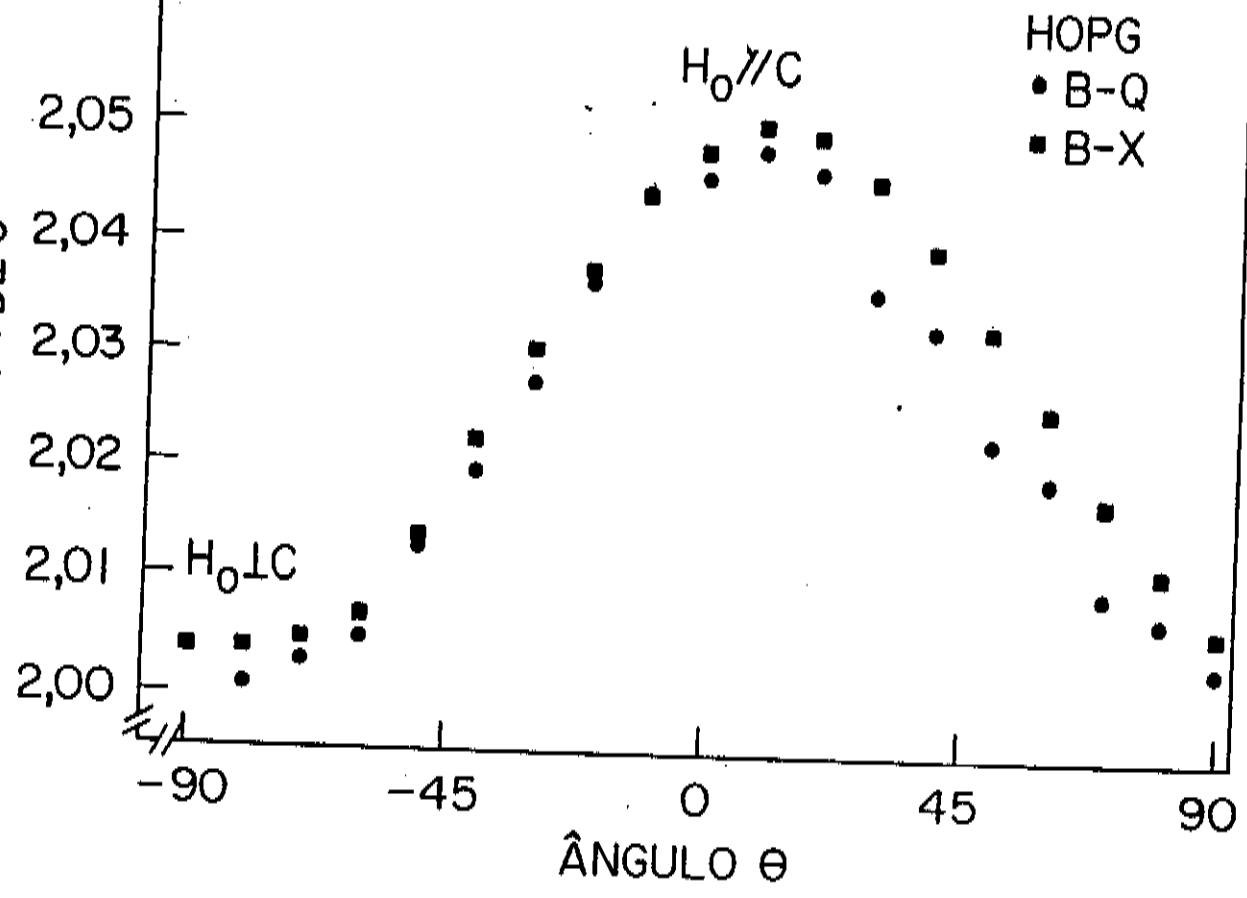
Quando se trabalha com amostras onde ΔH é muito larga, pode acontecer que ΔH não seja somente devido a T_2 mas também devido à distribuição de valores de g provenientes de inomogeneidades. Medidas de RPE em diferentes frequências de microonda podem elucidar tal comportamento. Fizemos assim medidas de RPE em HOPG usando frequências de microondas de 9 GHz (Banda-X) e de 35 GHz (Banda-Q) e frequência de modulação 1 kHz. Determinamos, através da ressonância, os valores de g e ΔH em função do ângulo entre H_0 e c , à temperatura ambiente. Na figura IV.17.a e IV.17.b, apresentamos a variação angular da largura de linha e o valor de g para HOPG nas duas frequências de microondas escolhidas. Podemos observar que o valor de g é anisotrópico e independente da frequência de microonda, apresentando valor máximo na direção $H_0 // c$. Quanto à largura de linha, verificamos que, na direção

FIGURA IV.17- Variação angular da largura de linha e do valor de g para HOPG, em banda-X e banda-Q.

LARGURA DE LINHA (gauss)



VALOR DEG



ÂNGULO θ

$H_0 \perp c$, a largura de linha é a mesma para ambas as frequências de microonda enquanto, para a configuração $H_0 // c$, a largura de linha quase dobra em relação a $H_0 \perp c$, comparando as frequências de microonda. Esse comportamento último descrito para a largura de linha indica que, na direção $H_0 // c$, a ressonância é inhomogênea e, para $H_0 \perp c$, é homogênea. Na figura IV.18, apresentamos os espectros de ressonância de HOPG com $H_0 \perp c$ para $\nu_{\mu} = 9$ GHz e $\nu_{\mu} = 35$ GHz, onde podemos observar a mesma forma e largura de linha.

Experimentos de banda-Q realizados em $SbCl_5$ -GIC, estágio 3, demonstraram que, na direção $H_0 \perp c$ onde, para HOPG, a ressonância era homogênea, a largura de linha aumenta. Seu valor dobra indicando assim que, após a intercalação a ressonância se torna inhomogênea também para $H_0 \perp c$. Na figura IV.19, mostramos os espectros de ressonância para $SbCl_5$ -GIC3, com $H_0 \perp c$, para banda-X e banda-Q, com frequência de modulação 1 kHz. Podemos notar que a forma de linha muda radicalmente e a largura de linha aumenta quase o dobro em banda-Q.

Esse comportamento é uma séria limitação para o uso da teoria de Dyson na análise do espectro da ressonância dos portadores de carga dos grafites intercalados.

FIGURA IV.18- Espectro da ressonância de HOPG, na configuração $H_o \perp c$ para banda-X ($\nu_{\mu} = 9$ GHz) e banda-Q ($\nu_{\mu} = 35$ GHz), à temperatura ambiente.

CAMPO MAGNÉTICO (gauss)

3367

3387

3407

DERIVADA DA ABSORÇÃO

HOPG($H_0 \perp C$)

B-X

1 kHz

2G

HOPG($H_0 \perp C$)

B-Q

1 kHz

2G

12382

12402

12422

CAMPO MAGNÉTICO (gauss)

FIGURA IV.19- Espectros de ressonância de $SbCl_5$ -GIC, estágio 3, com $H_0 \perp c$, em banda-X e banda-Q, à temperatura ambiente.

CAMPO MAGNÉTICO (gauss)

3300

3400

3500

DERIVADA DA ABSORÇÃO

SbCl₅-GIC3

H₀ ⊥ C

B-X

1 kHz

10G

SbCl₅-GIC3

H₀ ⊥ C

B-Q

1 kHz

10G

12415

12515

12615

CAMPO MAGNÉTICO (gauss)

IV.3 - Valor de g

Como já discutimos no item IV.2.c, o valor de g em HOPG é anisotrópico. A variação de g com a temperatura concorda com os resultados de Wagoner [14] e pode ser interpretada através do efeito SO usando teoria de Elliot [30]. O valor de Δg é menor na direção onde o campo magnético externo está perpendicular ao eixo c que corresponde a situação onde os elétrons estão numa banda não degenerada (caso 'a' da teoria de Elliot) e independente da temperatura. Para $H_0 // c$, o valor de Δg é máximo e depende da temperatura, correspondendo ao caso 'b' da teoria de Elliot, onde os elétrons com energia maior que o efeito SO ocupam estados com energia próxima ao ponto onde a banda é degenerada. Os valores de g obtidos para HOPG, em banda-X para temperatura ambiente e a baixa temperatura estão apresentados na tabela III

TABELA III- Valor de g em função da temperatura para HOPG, banda-X

T(K)	g_{\perp} ($\pm 0,0015$)	$g_{//}$ ($\pm 0,0015$)
300	2,0041	2,0501
110	2,0028	2,1129

Os valores de g em função do ângulo entre H_0 e c estão

IV.3 - Valor de g

Como já discutimos no item IV.2.c, o valor de g em HOPG é anisotrópico. A variação de g com a temperatura concorda com os resultados de Wagoner [14] e pode ser interpretada através do efeito SO usando teoria de Elliot [30]. O valor de Δg é menor na direção onde o campo magnético externo está perpendicular ao eixo c que corresponde a situação onde os elétrons estão numa banda não degenerada (caso 'a' da teoria de Elliot) e independente da temperatura. Para $H_0 // c$, o valor de Δg é máximo e depende da temperatura, correspondendo ao caso 'b' da teoria de Elliot, onde os elétrons com energia maior que o efeito SO ocupam estados com energia próxima ao ponto onde a banda é degenerada. Os valores de g obtidos para HOPG, em banda-X para temperatura ambiente e a baixa temperatura estão apresentados na tabela III

TABELA III- Valor de g em função da temperatura para HOPG, banda-X

T(K)	g_{\perp} ($\pm 0,0015$)	$g_{//}$ ($\pm 0,0015$)
300	2,0041	2,0501
110	2,0028	2,1129

Os valores de g em função do ângulo entre H_0 e c estão

apresentados na figura IV.17.

A mesma amostra de grafite foi colocada em banda-Q. Da da ressonância, à temperatura ambiente, determinamos a dependência dos valores de g em função do ângulo entre H_0 e c . Verificamos, da figura IV.19, que o comportamento é o mesmo de banda-X com valores iguais a

$$g_{\perp} = 2,0041 \pm 0,0015 \quad \text{e} \quad g_{//} = 2,0481 \pm 0,0015$$

Da ressonância dos portadores de carga do grafite intercalado com $SbCl_5$, estágios 2, 3 e 4, obtivemos valores de g isotrópicos com valores iguais a $2,0025 \pm 0,0015$. Como podemos observar, o valor de g para o grafite intercalado é próximo ao valor do HOPG com $H_0 \perp c$. Esse resultado está de acordo com os resultados publicados anteriormente para doadores e aceitadores [38]. Concordam também com o modelo diluído para GICs [46], onde um aumento na densidade das cargas livres desloca o nível de Fermi para longe da banda degenerada do grafite. Tal deslocamento do nível de Fermi faz com que o efeito do acoplamento SO no valor de g seja menor, semelhante ao caso de g perpendicular ($H_0 \perp c$) no HOPG, onde a pequena contribuição provém da mistura, via spin-órbita, entre os orbitais π e σ de mais alta energia [13].

IV. 4 - Intensidade de Ressonância

Na figura IV.20, apresentamos os resultados do quadrado da intensidade normalizada à temperatura ambiente para a amostra estágio 4 de SbCl_5 -GIC em função da temperatura com duas velocidades diferentes (lenta e rápida) para aquecer e resfriar a amostra. Podemos observar que a intensidade diminui quando se abaixa a temperatura e a histerese térmica observada na largura de linha não aparece.

A intensidade da ressonância é proporcional ao comprimento de penetração da microonda (δ). Na forma clássica, o comprimento de microonda (δ) é definido como

$$\delta = \left(\frac{c^2}{2\pi\sigma\omega} \right)^{1/2} = \left(\frac{c^2\rho}{2\pi\omega} \right)^{1/2}$$

onde σ é a condutividade, ρ , a resistividade e ω , a frequência de microonda. Assim a intensidade ao quadrado é proporcional à resistividade.

Dependendo da penetração da microonda, a resistividade que se relaciona com a intensidade pode ser a planar (ρ_a) ou ao longo do eixo c (ρ_c).

O estudo das condições de penetração da microonda dependente da geometria da amostra foi realizado por Walmsley [35] e aqui faremos uma breve discussão para tentar entender, na nossa geometria, como se relaciona o quadrado da intensidade com a resistividade.

A amostra colocada na cavidade é retangular e suas dimensões são denominadas de d (espessura), l (largura) e h (comprimento) conforme a figura III.3.

De acordo com as condições de contorno de uma amostra metálica colocada numa cavidade ressonante para configuração II.3.a, temos que, pela face (lxh) , a microonda penetra com o campo elétrico paralelo ao plano. Isso significa que, no termo de corrente da equação de Maxwell, teremos $j_y = \sigma_a E_y$ e o "skin-depth" será governado por σ_a . Entretanto a difusão dos portadores se dará ao longo do eixo c e chamaremos de T_{DC} o tempo de difusão desse processo. Esse é o tempo que os portadores de carga demoram para atravessar o "skin-depth" δ_a .

Na face (dxh) , a microonda penetra com o campo elétrico paralelo ao eixo c . O "skin-depth" é governado por σ_c e a difusão se dá na direção dos planos de carbono. O tempo de difusão T_{Da} é o tempo que os portadores levam para atravessar o skin-depth δ_c .

Na face (dxl) , se H_0 é perpendicular a c , o campo elétrico da microonda é paralelo ao plano e o "skin-depth" é governado por σ_a com tempo de difusão T_{Da} , (tempo para atravessar o "skin-depth" δ_a).

Nessas condições, diferentes geometrias e anisotropias (σ_a/σ_c) devem variar a contribuição da microonda que entra pelas faces (lxh, dxh, dxl) . No caso de nossas amostras, sabemos que $\sigma_a/\sigma_c \cong 10^{-2}$, o que significa que $\delta_c \cong 10 \delta_a$. Assim, no limite de amostras grossas,

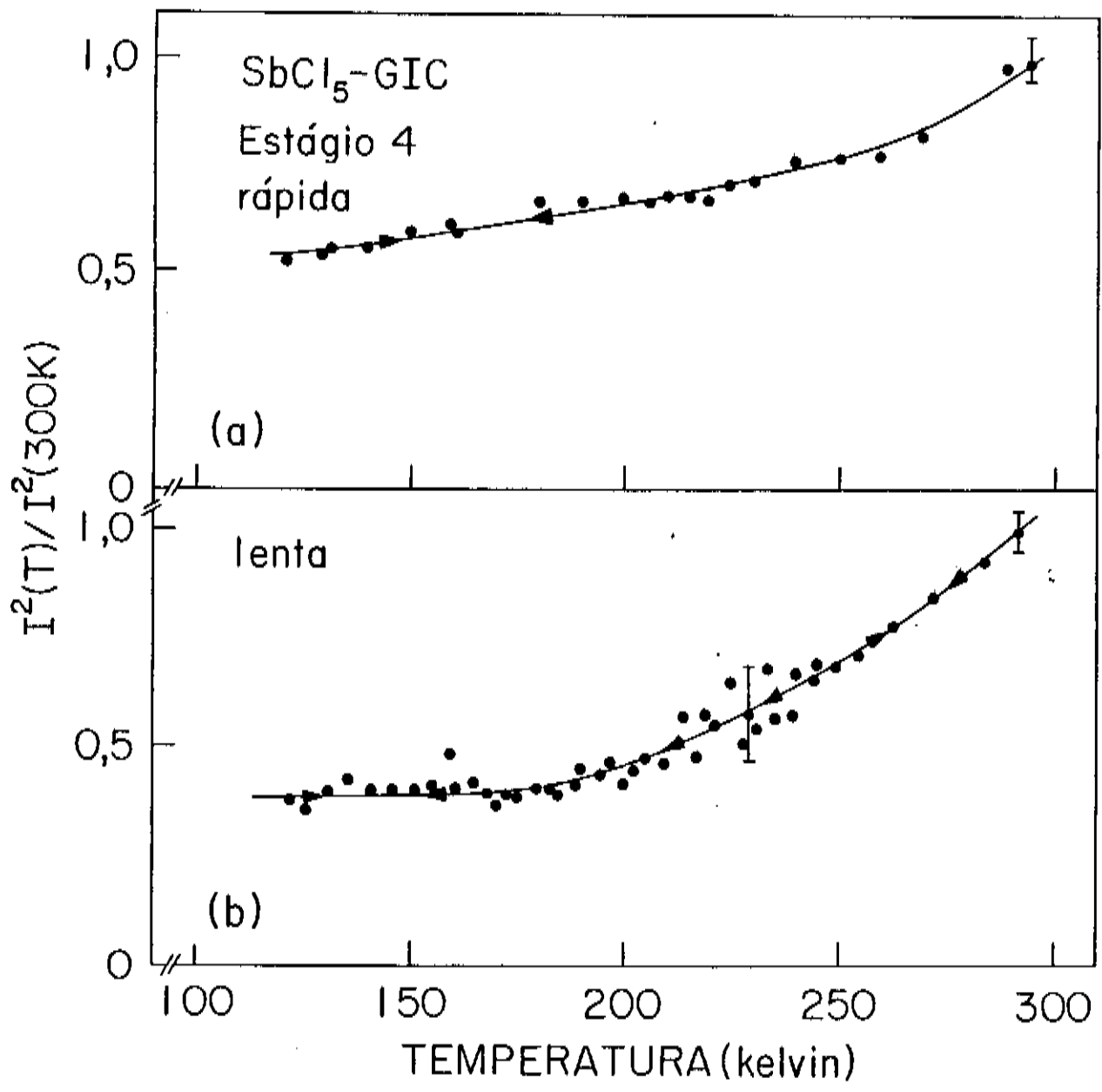
temos como contribuição dominante a intensidade proveniente da face (dxh), logo o "skin-depth" será dado por σ_c e o tempo de difusão T_{da} .

Agora podemos interpretar o quadrado da intensidade da ressonância como proporcional à resistividade ρ_c .

Comparando a variação do quadrado da intensidade normalizada em função da temperatura apresentada na figura IV.20 com os dados experimentais de resistividade em função da temperatura [6] para $SbCl_5$ -GIC4, verificamos que o comportamento decrescente é o mesmo para ambos. Notamos também que, em especial para o estágio 4 na região da transição, o valor da resistividade quase não se altera o que concorda com os resultados obtidos para a intensidade.

Monitoramos também o quadrado da intensidade da ressonância normalizada em função do tempo para várias temperaturas em torno da temperatura de transição e observamos que a intensidade se mantém constante ao longo da cinética. Esse resultado era o esperado uma vez que o quadrado da intensidade em função da temperatura não apresentou nenhuma histerese térmica.

FIGURA IV.20- Gráfico do quadrado da intensidade da ressonância normalizada em função da temperatura para SbCl_5 -GIC, estágio 4, com taxas de variação de temperatura (a) rápida (5 K/min) e (b) lenta (0,5K/min).



V- CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Em primeiro lugar, queremos lembrar que o nosso trabalho foi o primeiro a realizar medidas de RPE em grafite intercalado com SbCl_5 . Criamos um procedimento sistemático na realização do experimento de ressonância em função da temperatura e em função do tempo.

No andamento do trabalho, consideramos relevante a possibilidade de através de experimento de RPE, observar e estudar a transição de fase tipo ordem-desordem, quasi-bidimensional, nos compostos intercalados com SbCl_5 . A transição observada por outras técnicas como difração de raios X, susceptibilidade magnética, calorimetria a.c. e atenuação ultrassônica confirmam que o experimento de RPE é uma técnica bastante poderosa para determinação de transições de fase em compostos intercalados.

Observamos que a largura de linha da ressonância é o parâmetro que melhor revela a transição de fase associada, no nosso caso, à espécie molecular SbCl_5 que muda da fase desordenada (líquida) para uma fase ordenada. Na transição verifica-se uma histerese térmica na largura de linha que depende do aquecimento ou resfriamento da amostra e da velocidade com que se varia a temperatura. A histerese térmica indica a transição de 1ª ordem com possibilidade de se obter um líquido super-resfriado ou a de um sólido superaquecido. A temperatura de transição de fase concorda bem com a obtida na literatura [4].

Outro aspecto importante do trabalho foi o estudo da cinética de crescimento de domínios via RPE. Observando que a largura de linha (ΔH) mudava com o tempo na região onde ΔH é irreversível, encontramos um comportamento temporal para a largura de linha com t^n , associado ao crescimento de domínios.

Do ajuste dos dados de $\ln [\Delta H(t) - \Delta H(\infty)] \times \ln t$, obtivemos expoentes com valores iguais a 0,5 que correspondem a valores típicos de simulação de Monte Carlo para crescimento de domínios bidimensionais. Conseguimos encontrar também uma dependência com a temperatura para a cinética de ordenamento. Através dessa dependência, obtivemos uma energia de ativação da ordem do calor latente de fusão de $SbCl_3$ e confirmamos a temperatura de transição de fase.

Notamos também que os grafites intercalados mostraram-se muito úteis para estudo de transições quasi-bidimensionais e que, com RPE, é possível estudar essas transições.

Outro resultado importante, obtido das medidas de RPE, é a possibilidade de se obter informações sobre o comportamento da resistividade desses compostos sem efetivamente medi-la por métodos que dependam do contato elétrico, principalmente, no caso de amostras que não podem ser expostas ao ar. A geometria da nossa amostra contribui para a complementação do estudo de penetração de microonda, dado bastante útil para a determinação da forma de linha da ressonância.

Chamamos a atenção quanto a aplicabilidade da Teoria de Dyson em grafites e em grafites intercalados no que diz respeito a homogeneidade ou inhomogeneidade das ressonâncias observadas.

Pudemos comprovar a estabilidade dessas amostras, tanto por método de raios X como por RPE, obtendo o mesmo comportamento antes e depois da amostra ser exposta ao ar.

Na parte de preparação e caracterização das amostras, construímos o forno de duas zonas de temperatura com controle independente. Desenvolvemos a técnica de intercalação do grafite com SbCl_5 , que pode ser estendida a qualquer intercalante líquido. Na caracterização de raios X, conseguimos utilizar alvo de Cu ao invés de Mo.

Como continuidade do trabalho, poderemos preparar amostras de estágio mais alto e tentar observar se a histerese térmica aumenta ainda mais, bem como observar se o comportamento da intensidade da ressonância concorda com os de resistividade ρ_c em função da temperatura para estágios altos.

Gostaríamos também de conseguir simulações de Monte Carlo para crescimento de domínios de estruturas incomensuráveis e comparar com os nossos resultados de cinética.

VI - Bibliografia

- [1] V. R. K. Murthy, D. S. Smith e P. C. Eklund, Mater. Sci. Engng. 45, 77 (1980).
- [2] P. C. Eklund, V. R. K. Murthy, D. S. Smith, Synth. Metals 2, 99 (1980).
- [3] J. Melin, A. Herold, Carbon 13, 357 (1975).
- [4] H. Homma, R. Clarke, Phys. Rev. B31, 5865 (1985).
- [5] Y. Yosida, K. Sato, K. Suda, H. Suematsu, J. Phys. Soc. Jp. 55, 561 (1986).
- [6] D. T. Morelli, C. Uher, Phys. Rev. B27, 2477 (1983).
- [7] D. N. Bittner, M. Bretz, Phys. Rev. B31, 1060 (1985).
- [8] D. W. Hwang, G. Nicolaidis, Solid St. Comm. 49, 483 (1984).
- [9] J. M. Friedt, R. Poinson, L. Soderholm, Solid St. Comm. 49, 223 (1984).
- [10] Y. Yosida, K. Sato, S. Tanuma, Y. Iye, Synth. Metals 12, 319 (1985).
- [11] G. Timp, M. S. Dresselhaus, Phys. Rev. B26, 2323 (1982).
- [12] R. Clarke, M. Elzinga, J. N. Gray, H. Homma, D. T. Morelli, M. J. Winokur, C. Uher, Phys. Rev. B26, 5250 (1982).
- [13] J. M. McClure, Y. Yafet, Proceedings the Fifth Conference on Carbon, vol. 1, pag. 22, 1982.
- [14] G. Wagoner, Phys. Rev. 118, 847 (1960).
- [15] G. R. Henning, B. Smaller, E. L. Yasaitis, Phys. Rev 95, 1088 (1954).

- [16] C. Smaller, G. R. Henning, E. L. Yasaitis, Phys. Rev. 97, 239 (1954).
- [17] K. A. Muller, R. Kleiner, Phys. Letters 1, 98 (1962).
- [18] S. K. Khanna, E. R. Falardeau, A. J. Heeger, J. E. Fischer, Solid St. Comm. 25, 519 (1978).
- [19] P. Lauginie, J. Conard, H. Estrade, D. Guerard, M. ElMakrini, P. Lagrange, H. Fuzellier, G. Furdiau, R. Vasse, Extended Abstract of the 14th Biennial Conference on Carbon, 1979.
- [20] R. M. Stein, L. Walmsley, G. M. Gualberto, C. Rettori, Phys. Rev. B32, 4774 (1985).
- [21] F. J. Dyson, Phys. Rev. 98, 349 (1955).
- [22] G. Feher, A. F. Kip, Phys. Rev. 98, 337 (1955).
- [23] J. C. Slonczewski, P. R. Weiss, Phys. Rev. 109, 272 (1958).
- [24] J. W. McClure, Phys. Rev. 108, 812 (1957).
- [25] J. W. McClure, Phys. Rev. 119, 808 (1960).
- [26] N. A. W. Holzwarth, S. Rabiti, Mat. Sci. Engng. 31, 195 (1977).
- [27] N. A. W. Holzwarth, L. A. Girifalco, S. Rabu, Phys. Rev. 18, 5208 (1978).
- [28] T. Inoshita, K. Nakao, H. Kamimura, J. Phys. Soc. Jp. 43, 1237 (1977).
- [29] T. Ohno, K. Nakao, H. Kamimura, J. Phys. Soc. Jp. 47, 1125 (1979).
- [30] R. J. Elliot, Phys. Rev. 98, 268 (1954).
- [31] R. J. Elliot, Phys. Rev. 98, 280 (1954).
- [32] P. Monod, Colloque C6 8, 1472 (1978).

- [33] F. Beuneu, P. Monod, Phys. Rev. B18, 2422 (1978).
- [34] A. W. Overhauser, Phys. Rev. 89, 689 (1953).
- [35] L. Walmsley, Tese de Doutorado, IFGW-Unicamp, (1987).
- [36] S. A. Safran, P. S. Sahni, G. S. Grest, Phys. Rev. B28, 2693 (1983).
- [37] P. S. Sahni, D. J. Srolovitz, G. S. Grest, M. P. Anderson, S. A. Safran, Phys. Rev. B28, 2705 (1983).
- [38] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, Adv. Phys. 30, 139 (1981).
- [39] H. Homma, R. Clarke, Phys. Rev. Letters 52, 629 (1984).
- [40] M. Suzuki, R. Inada, S. Tanuma, K. Suzuki, M. Ichihara, J. Phys. Soc. Jp. 53, 3052 (1984).
- [41] R. M. Stein, L. Walmsley, C. Rettori, Phys. Rev. B32, 4134 (1985).
- [42] R. M. Stein, L. Walmsley, S. Rolla, C. Rettori, Phys. Rev B33, 6524 (1986).
- [43] O. G. Mouritsen, Phys. Rev. B28, 3150 (1983).
- [44] S. M. Allen, J. W. Cahn, Acta Metall. 27, 1085 (1979).
- [45] R. M. Stein, Tese de Doutorado, IFGW-Unicamp, 1985.
- [46] J. E. Fischer, Mat. Sci. Engng. 31, 211 (1977).
- [47] S. Rolla, L. Walmsley, H. Suematsu, I. Torriani e C. Rettori, Sol. State Comm. 58, 333 (1986).
- [48] P. Boolchand, W. J. Bresser, D. McDaniel e K. Sisson, Sol. State Comm. 40, 1049 (1981).
- [49] I. M. Lifshitz, Sov. Phys. Jept 11, 939 (1962).