

MEDIDAS DE MAGNETORESISTIVIDADE TRANSVERSA EM GRAFITE INTERCALADO COM FeCl_3

M. P. da Silva[†], C. Santos, A. Hengeltraub, e G. M. Gualberto

Instituto de Física "Gleb Wataghin" - UNICAMP

C. P. 6165 - 13081 Campinas - S.P.

[†]Dep^{to} de Física Teórica e Experimental - UFGN
59000 Natal - R.N.

RESUMO

Foram produzidas amostras de grafite intercalado com FeCl_3 a partir de grafite pirolítico altamente orientado (HOPG). Controlando a pressão e a temperatura no processo de intercalação foram produzidas amostras com vários índices de estágio, caracterizadas por difração de raios-X. Utilizando um criostato de hélio líquido e uma bobina supercondutora, foram feitas medidas de magnetoresistividade transversa em amostras com diferentes estágios, variando a temperatura e o campo magnético. São feitas comparações de resultados obtidos com modelos teóricos para mecanismos de condução elétrica em compostos de grafite intercalado.

1. INTRODUÇÃO

O grafite tem uma estrutura formada por camadas onde átomos de carbono, ligados covalentemente, formam hexágonos regulares de $1,42\text{\AA}$ de lado, ver Fig. 1. As interações entre átomos de diferentes camadas são fracas, do tipo Van der Waals.

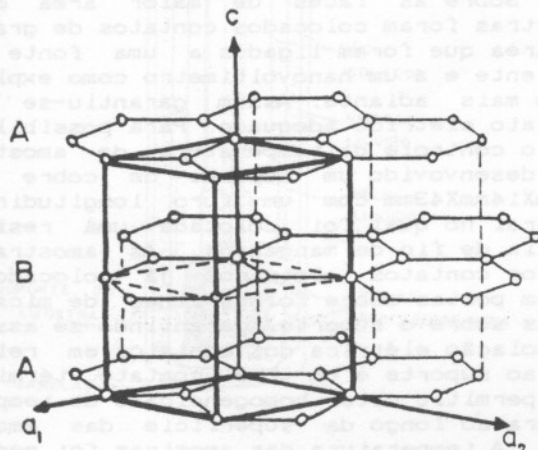


Fig. 1 - Estrutura do grafite

A distância média entre duas camadas é de $3,35\text{\AA}$. Esta estrutura altamente anisotrópica favorece a intercalação: átomos ou moléculas de diferentes espécies químicas podem ser introduzidos entre camadas de carbono formando arranjos espaciais denominados compostos de grafite intercalados (CGI) [1]. Ainda mais, através da variação controlada de pressão e temperatura o processo de intercalação produz sistemas em que ocorre o fenômeno de estágio: o intercalante ordena-se em camadas que ficam separadas uma da outra por n ($n = 1$ ou 2 ou 3 , etc.) camadas de átomos de carbono; n é o índice do estágio.

Os intercalantes podem ser do tipo doador ou aceitador se, respectivamente, cedem ou recebem elétrons do grafite. Alterando a densidade de portadores de carga elétrica os intercalantes podem produzir modificações significativas nos valores da condutividade elétrica do grafite. De fato, a mobilidade dos elétrons ao longo das camadas de carbono é muito maior que no cobre, porém a baixa densidade de portadores faz que a condutividade elétrica ao longo das camadas de carbono, σ_a , seja 5% da condutividade do cobre [2].

Entretanto, o grafite intercalado com SbF_5 (CGI- SbF_5) tem σ_a cerca de 7% maior que a condutividade do cobre [3]. A possibilidade de obter CGI de elevada condutividade elétrica torna atraente o seu estudo visando aplicações tecnológicas, havendo interesse na sua utilização ainda em eletrodos de baterias [4] e em catálise química [5].

Medidas de magnetoresistividade, definida por $[\rho(H) - \rho(0)]/\rho(0)$ onde $\rho(H)$ é a resistividade com campo magnético H e $\rho(0)$ é a correspondente grandeza na ausência de campo magnético, permitem obter informações a respeito da densidade de portadores e dos mecanismos de condução elétrica.

Neste trabalho são apresentados detalhes da produção de CGI- FeCl_3 com diferentes índices de estágio e alguns resultados de medidas de magnetoresistividade transversa destes sistemas. Estas medidas

foram efetuadas aplicando-se um campo magnético em direção paralela aos planos de carbono e determinando a resistividade na direção do eixo c ortogonal a estes planos.

2. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Utilizou-se o método da fase gasosa a duas temperaturas. Para isto foi produzido FeCl_3 in situ pela reação de cloro gasoso com um fio de ferro dentro de uma ampola de pyrex que já continha um pequeno bloco de grafite.

Grafite natural não é adequado para medidas de magnetoresistividade devido à grande quantidade de inhomogeneidades e impurezas e devido às suas dimensões reduzidas, insuficientes para um bom contato elétrico essencial em medidas de resistividade. Utilizou-se HOPG produzido pela Union Carbide Co. É grafite altamente orientado com desvios de orientação do eixo c inferiores a 1%. As amostras de HOPG, com dimensões da ordem de $5\text{mm} \times 6\text{mm} \times 0,5\text{mm}$, foram lavadas em solvente orgânico e foram retiradas algumas camadas externas com o uso de fita adesiva. Em seguida o HOPG foi colocado na ampola de pyrex (Fig. 2)

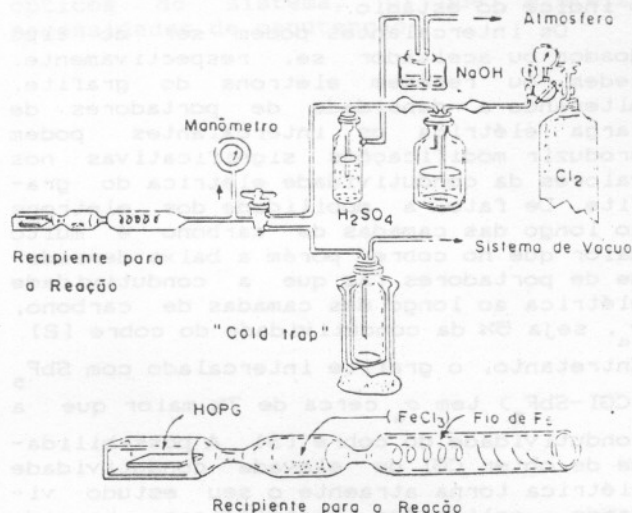


Fig. 2 - Sistema para preparação de CGI - FeCl_3

a qual foi conectada a um sistema de vácuo primário (Edwards mod. ED-50) utilizado para limpeza do sistema e posterior controle da pressão na ampola. Após a limpeza deixou-se fluir Cl_2 gasoso, filtrado em solução de H_2SO_4 , pela ampola onde reagiu com o Fe aquecido a 300°C formando FeCl_3 . Finalmente, com o auxílio da bomba de vácuo, a pressão na ampola foi reduzida a valores entre $6,7 \times 10^{-4}$ Pa e $8,0 \times 10^{-4}$ Pa, dependendo do estágio que se pretendia obter,

e a ampola foi selada. A etapa seguinte consistiu em manter a temperatura do grafite em $t_g = 350^\circ\text{C}$ enquanto a temperatura t_i do intercalante foi fixada em valores listados na Tabela 1 de acordo com o estágio que se pretendia obter. Foram assim produzidas amostras com índices de estágio 1, 2, 3, 4, 5, 6 e 11. As amostras foram analisadas e caracterizadas por difração de raios-X ($\lambda = 1,542\text{\AA}$, monocromador de LiF, observando-se as reflexões (001)), em um difratômetro Philips mod. PW 1380/60. Foram aproveitadas cerca de 30% das amostras produzidas rejeitando-se aquelas que tinham falhas de empilhamento ou estágios mistos.

TABELA 1

ESTÁGIO	t_i ($^\circ\text{C}$)	PRESSÃO (kPa)	TEMPO (h)
1	317	80	480
2	300	80	86
3	227	80	192
4	216	80	62
5	202	73	48
6	216	73	6
11	192	73	6

3. MEDIDAS DE MAGNETORESISTIVIDADE

Foi efetuada uma série de medidas da magnetoresistividade transversa das amostras de CGI- FeCl_3 com diferentes índices de estágio.

Sobre as faces de maior área das amostras foram colocados contatos de grande área que foram ligados a uma fonte de corrente e a um nanovoltímetro como explicado mais adiante. Assim garantiu-se um contato elétrico adequado. Para possibilitar o controle da temperatura da amostra foi desenvolvido um suporte de cobre de $14\text{mm} \times 14\text{mm} \times 43\text{mm}$ com um furo longitudinal central no qual foi colocada uma resistência de fio de manganina. As amostras, com os contatos elétricos já colocados, foram postas sobre folhas finas de mica e estas sobre o suporte, garantindo-se assim a isolamento elétrica dos contatos em relação ao suporte e um bom contato térmico que permitiu obter homogeneidade de temperatura ao longo da superfície das amostras. A temperatura das amostras foi medida por um termopar ($\text{Au}+0,3\%\text{Fe}$)xChromel e por um diodo de GaAs colados sobre o suporte de cobre. Este, por sua vez, foi colocado ao longo do eixo de uma bobina

supercondutora cujo campo magnético era paralelo às faces de maior área das amostras, ou seja, ortogonal ao eixo c do grafite. Como a resistividade foi medida ao longo do eixo c efetivamente mediu-se a magnetoresistividade transversa quando havia campo magnético aplicado. A bobina supercondutora (do tipo split-pair, formada por dois solenóides de fios multifilamentados de nióbio-titânio com temperatura de transição de 9,5K) que pode gerar, na parte central, campos de até 50kG com corrente de 48,4A, foi colocada no interior de um criostato como mostra a Fig. 3. Nesta figura, TC é o tubo central onde ficam as amostras, POT é o reservatório secundário de hélio e IVC é o isolamento de vácuo central. Uma bomba rotatória Edwards mod. ED50 e uma bomba difusora Edwards mod. E02, com armadilha de nitrogênio líquido, permitiram obter um vácuo de isolamento de $1,3 \times 10^{-4}$ Pa. O vácuo nas câmaras internas foi obtido utilizando uma bomba rotatória Edwards mod. ED200 e uma bomba difusora Edwards E02. O criostato tem a dupla finalidade de permitir uma varredura da temperatura das amostras desde a temperatura do hélio líquido até a ambiente, mantendo porém a temperatura da bobina supercondutora a 4,2K.

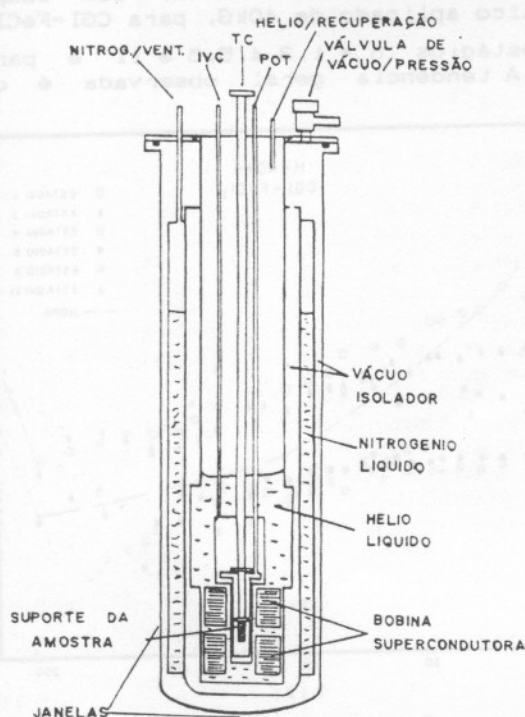


Fig. 3 - Criostato para medidas de magnetoresistividade

Para realizar as medidas elétricas

feitas para determinar a magnetoresistividade utilizou-se uma fonte de corrente estabilizada controlada por um gerador de varredura que permite programar a taxa de fornecimento de corrente da fonte para a bobina supercondutora. O controlador da temperatura das amostras na presença de campo magnético foi construído no Laboratório de Baixas Temperaturas do Dep. de Física do Estado Sólido e Ciência dos Materiais do IFGW - UNICAMP, e tem um diodo de GaAs como sensor. Finalmente, foram empregados uma fonte de corrente Keithley Instruments mod. 255, que permitiu aplicar às amostras correntes de 100mA a 1A, e um nanovoltímetro Keithley Instruments mod. 148 que mede tensões DC de um nanovolt a 1 volt.

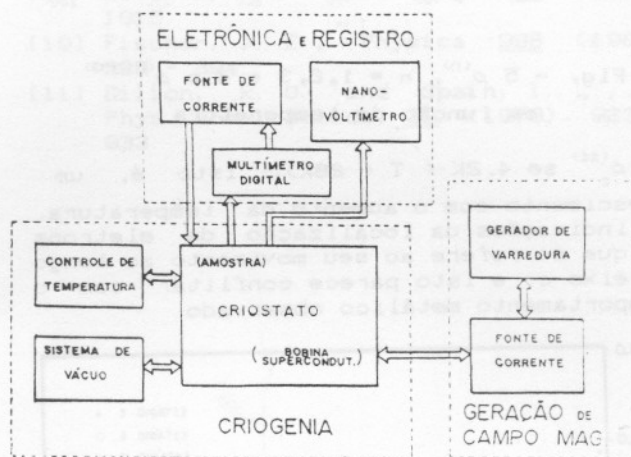


Fig. 4 - Diagrama do sistema de medida de magnetoresistividade

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As figuras 5 e 6 apresentam resultados de medidas da resistividade ao longo do eixo c de amostras com índices de estágio $n = 1, 2, 3, 4$ e $5, 6, 11$, respectivamente, para valores da temperatura de 4,2K a 300K. Os dois gráficos contêm os valores correspondentes da resistividade do grafite (HOPG), para efeito de comparação.

Nota-se na Fig. 6 que a resistividade do grafite cresce ligeiramente com a temperatura, entre 4,2K e cerca de 46K, decrescendo depois até 300K. Este comportamento já foi relatado anteriormente [6].

Os valores da resistividade $\rho_c^{(n)}$, onde n é o índice de estágio, das amostras CGI-FeCl₃ são significativamente maiores que a resistividade do HOPG o que é de se esperar já que o FeCl₃ é um intercalante

aceitador. É notável o caráter metálico exibido por $\rho_c^{(n)}$ para $n = 1, 2, 3$ e 4 (e pa-

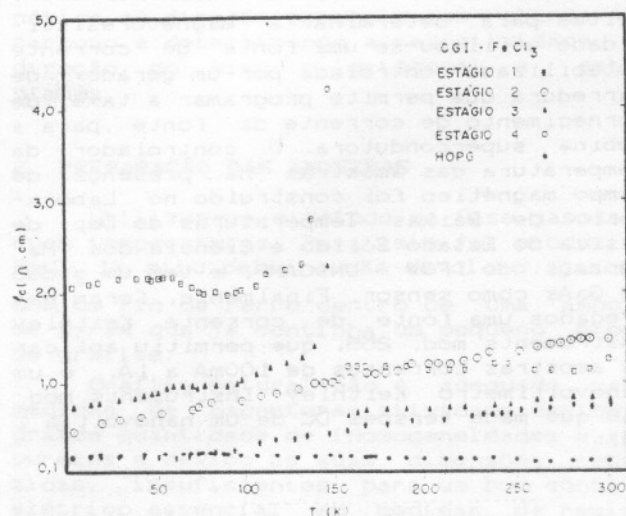


Fig. - 5 $\rho_c^{(n)}$, $n = 1, 2, 3$ e 4 e $\rho^{(HOPG)}$ em função da temperatura

ra $\rho_c^{(11)}$ se $4.2K < T < 28K$), isto é, um crescimento com o aumento da temperatura. Há indicações da localização de elétrons no que se refere ao seu movimento ao longo do eixo c , e isto parece conflitar com o comportamento metálico observado.

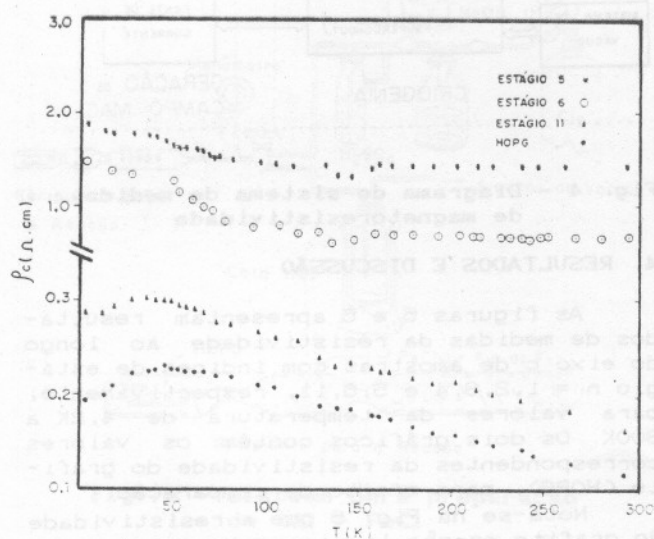


Fig. - 6 $\rho_c^{(n)}$, $n = 5, 6$ e 11 e $\rho_c^{(HOPG)}$ em função da temperatura

De fato, utilizando a relação oriunda do modelo de Drude $\rho = \frac{m_c^*}{m_e} \frac{1}{v_c N e^2 \tau}$, tomou-se para a massa efetiva $m_c^* = 10m_0$ [m_0 é a massa do elétron livre], para a densidade eletrônica $N = 7.21 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ [7], para a velocidade de arraste $v_c = 2 \times 10^5 \text{ cm/s}$ [8]

sendo e a carga do elétron, obteve-se para o livre caminho médio o valor $\bar{l}_c = 1.2\text{\AA}$, quando foi utilizado o menor valor medido de todas as resistividades $\rho_c^{(1)} = 0.08 \Omega \cdot \text{cm}$ (em $T = 4.2K$). Este é pois o maior valor para o livre caminho médio sendo, no entanto, menor que o espaçamento atômico. Ainda mais, as resistividades são cerca de duas ordens de grandeza maiores que o valor máximo da resistividade metálica a partir do qual, segundo Mott [9], as funções de onda dos elétrons começam a ser localizadas. Pode-se, entretanto, explicar o caráter metálico observado para as resistividades $\rho_c^{(n)}$, $n = 1, 2, 3$ e 4, com o mesmo modelo utilizado por Mott [9] para o HOPG: existiriam canais muito estreitos, de alta condutividade, na direção c que no caso das amostras de HOPG-FeCl₃ teriam origem no processo de intercalação. Adicionalmente, a densidade de defeitos aumenta quando diminui o índice de estágio [10]. Logo, espera-se que o caráter metálico seja mais pronunciado para estágios de baixo índice, o que de fato se observa nas Figs. 5 e 6.

Finalmente a Fig. 7 mostra a variação da magnetoresistividade transversa com a temperatura, $4.2 < T < 200K$, com campo magnético aplicado de 40kG, para CGI-FeCl₃ com estágios $n = 1, 3, 4, 5, 6$ e 11 e para HOPG. A tendência geral observada é de

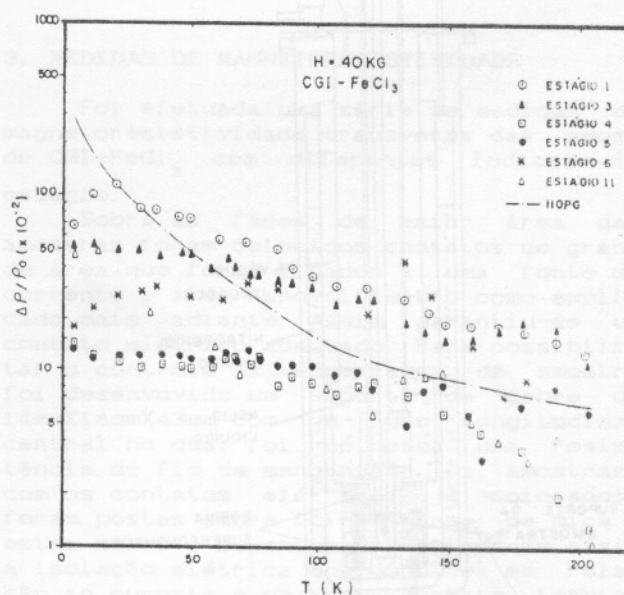


Fig. 7 - Magnetoresistividade transversa em função da temperatura

diminuição da resistividade com a temperatura. Admitindo-se um modelo de condução por hopping associado a níveis localiza-

dos, a ativação térmica explica a diminuição observada na resistividade quando a temperatura cresce.

5. CONCLUSÕES

A análise feita para explicar o comportamento metálico da resistividade dos CGI-FeCl₃ de baixo índice de estágio e para explicar o comportamento da magnetoresistividade transversa indica uma localização dos elétrons com relação ao movimento ao longo do eixo c e uma possível condução por hopping nesta direção. Este modelo é consistente e sua análise será aprofundada em outro trabalho onde serão analisados resultados de medidas da magnetoresistividade transversa sob campo magnético na faixa [0 - 40]kG e a temperatura fixada em T = 4,2K.

6. - REFERÊNCIAS

[1] Hooley, J. G., Mater. Sci. Eng. 31 (1977) 17 - 24.

[2] Spain, I. L., Chemistry and Physics of Carbon, Vol. 8, p. 105, N. Y., Marcel Dekker, 1973.
 [3] Vogel, F. L., J. Mat. Sci. 12 (1977) 982 - 986.
 [4] Armand, M. and Touzain, P., Mater. Sci. Eng. 31 (1977) 319 - 329.
 [5] Whittigham, M. S. and Ebert, L. B., Physics and Chemistry of Materials with Layered Structures, Vol. 6, Levy, F., ed., Reidel, Dordrecht, 1979.
 [6] Morelli, D. T. and Uher, C., Phys. Rev. B 27 (1983) 2477 - 2479.
 [7] Vogel, F. L., Molecular Metals, Hattfield, W. E., ed., Plenum Press, N. Y., p. 61, 1961.
 [8] Sugihara, K., Phys. Rev. B 29 (1984) 5872 - 5877.
 [9] Mott, N. F., Phil. Mag., 26 (1972) 1015.
 [10] Fischer, J. E., Physica 99B (1980) 383 - 394.
 [11] Dillon, R. O. and Spain, I. L., J. Phys. Chem. Solids, 39 (1978) 923 - 933.

FÍSICA DE PLASMAS