

**Transporte Elétrico e Magnetotransporte em
Carbono Granular**

Alex Aparecido Ferreira

Abril de 2011

Transporte Eléctrico e Magnetotransporte em Carbono Granular

Alex Aparecido Ferreira

Orientador: Prof. Dr. José Francisco de Sampaio

Co-orientador: Prof. Dr. Geraldo Mathias Ribeiro

Tese a ser apresentada à Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para a obtenção do grau de Doutor em Física.

Abril de 2011

Agradecimentos

A todos que me ajudaram, direta ou indiretamente, na realização desse trabalho.

Especificamente, ao Prof. Sampaio, pela orientação, incentivo e amizade nos últimos anos. Aos Profs. Elmo e Geraldo Mathias, pela co-orientação e ajuda constante.

Aos funcionários e professores do departamento de Física, da biblioteca, das secretarias geral e da Pós-Graduação, do centro de microscopia, da biblioteca, da oficina mecânica e da sala limpa. Em especial, agradeço aos Professores José Marcos, Bernardo Neves, Karla Balzuweit, Rodrigo Gribel e Luiz Orlando; e aos funcionários que ajudaram demais nesse trabalho, principalmente o Clóvis, Pádua, Sérgio, Miquita, Shirley, Clarice, Marluce e Iêda.

Aos colegas de laboratório e da Pós-Graduação.

À família, meus pais e irmãs.

Aos meus amigos, que acompanharam de perto esse meu percurso, seja todo ou em parte. Em especial ao Guila, Gabs, Jotinha, Daniel, Jaque, Zé Bahia, a turma do PI, Carlos Parra e Rodriban, Gustavo, Moisés, Mônica...(se eu esqueci de alguém, perdoe-me: não é ingratidão, mas é a idade!!...)

À Vivi, pelo amor e paciência comigo (que já deve estar acabando, então é melhor defender rápido essa tese..)

Ao CNPq e à FAPEMIG.

Resumo

Nesta tese, estudamos o processo de condução por *hopping* entre estados localizados em amostras com diferentes densidades volumétricas de carbon-black, um tipo de carbono granular. Na primeira parte desse trabalho, identificamos que o regime de Mott se manifesta numa ampla faixa de temperaturas mais altas, para todas as amostras. Em baixas temperaturas, houve um desvio do regime de Mott para um expoente maior, que pode ser o do regime de *hopping* de Efros-Shklovskii, devido às interações Coulombianas entre os elétrons. Contudo, a transição entre os regimes não é clara: há uma faixa de temperaturas onde os expoentes, de ambos os regimes, ajustam bem os dados. Para superar este problema, propomos uma equação, que leva em conta tanto as características do regime de Mott quanto a presença do *gap* Coulombiano. Ajustamos, com essa equação, tanto o regime de Mott quanto a faixa de transição, e observamos que o regime de Efros-Shklovskii deve realmente se manifestar em baixíssimas temperaturas. O comportamento dos parâmetros de condutividade obtidos pelos ajustes são coerentes com os previstos na literatura, para um sistema com estados eletrônicos localizados.

Na segunda parte, estudamos os efeitos da aplicação do campo magnético no processo de condução. Observamos que o quadro geral da magnetoresistência em carbon-black deve ser explicado pelo fenômeno de interferência entre múltiplos caminhos com espalhamentos do elétron durante o “salto” de *hopping*. Contudo, mostraremos que os modelos disponíveis na literatura não são completamente apropriados para analisar os nossos resultados.

Abstract

In this work we have studied the electrical conduction between localized states in samples with different volumetric densities of carbon-black, a kind of granular carbon. Firstly, we have shown that the Mott's variable range hopping (VRH) model fit our data in a large range of temperatures. At low temperatures, we can see a deviation to a larger exponent, which seems to be the one from the Efros-Shklovskii's VRH, due to the Coulomb interactions between the charge carriers. However, the crossover between the both regimes is not clear: there is a temperature range which is fitted by the both exponents. To overcome this issue, we have proposed an equation, considering the density of states which implies a thermally activated correction to the Mott resistivity equation at high temperatures, and connects smoothly to the ES equation, at low temperatures. We have fitted our data using this equation, and we have concluded the ES's regime was not really achieved. The obtained conduction parameters are reasonable, and we argue that transport in carbon nanoparticles and agglomerates occur through localized states and that a soft gap is most probably to exist in the density of states, at the Fermi level, due to the Coulomb interactions.

Secondly, we have studied how the electric transport properties are changed when an magnetic field is applied. We have shown the general behavior of the magnetotransport in CB (when the magnetic field H or the temperature T changes) is explained by the scattering of the electron wavefunctions due to other impurities when the electrons "hops" between two localized states. However, we have concluded the available models are not completely appropriate to explain our data, and some improvements in the models must be proposed.

Sumário

Agradecimentos	i
Resumo	ii
Abstract	iii
1 Motivação	1
2 Condução por <i>Hopping</i>	3
2.1 Modelos de Condução Elétrica por <i>Hopping</i>	3
2.2 Processos de condução por <i>hopping de alcance variável de Mott</i>	9
2.3 Processos de condução por <i>hopping de alcance variável de Efros-Shklovskii</i>	13
2.4 Regimes de condução por <i>hopping</i> de alcance variável Mott e Efros-Shklovskii: generalização e transição de um para outro regime	17
2.5 Superlocalização e <i>Hopping</i> em Materiais descritos como Fractais	20
2.6 Transporte Elétrico em Materiais Granulares	21
3 Resultados Experimentais	23
3.1 <i>Carbon-black</i> ou negro de fumo (CB)	23
3.2 Aparato Experimental e Metodologia	25
3.3 Transporte Elétrico em CB: Resultados e discussão	27
3.3.1 Observação do regimes de condução por HAV	27
3.3.2 Ajustando os regimes de <i>hopping</i> usando o modelo de Aharony e colaboradores	32
3.3.3 Proposta de uma nova equação de <i>hopping</i> a partir da densidade de estados	34
3.3.4 Análise dos dados experimentais usando este novo modelo	38
4 Magnetotransporte em CB	44
4.1 Efeitos de campo magnético na função de onda localizada: contração do raio de localização	45

4.2	Magneto-resistência em CB	48
4.3	Dependência com campo magnético dos parâmetros de condução	56
4.3.1	Ajustando a resistividade em função da temperatura em altos campos aplicados	57
4.3.2	Fenômenos de interferência e espalhamento no processo de condução por <i>hopping</i>	61
4.3.3	Ajustes dos dados: MRN e transição para a MRP . . .	67
5	Conclusões	76
	Referências Bibliográficas	78

Capítulo 1

Motivação

O objetivo desse trabalho, inicialmente, foi determinar os mecanismos de transporte elétrico em um tipo de carbono granular conhecido como “carbon-black” ou negro de fumo, cuja constituição, formada basicamente por planos de grafeno desorganizados, poderiam apresentar estados localizados em sua estrutura eletrônica. Portanto, modelos de condução elétrica por *hopping* deveriam ajustar bem os dados experimentais.

Hopping é amplamente usado para descrever o transporte elétrico em semicondutores dopados, sistemas granulares, polímeros, filmes finos, DNA, nanotubos de carbono, grafeno desordenado, nanofios, etc, onde a localização eletrônica é importante em sua descrição. Neste trabalho, será dada ênfase aos processos de *hopping de alcance variável* (HAV) de Mott (caracterizado por uma densidade de estados constante no nível de Fermi) e de Efros-Shklovskii (definido a partir da presença de um *gap suave* no nível de Fermi, devido às interações coulombianas entre os portadores de carga que participam da condução).

Embora sejam modelos de condução antigos e muito bem estudados, ainda há questões fundamentais que permanecem sem entendimento. Uma delas é a chamada região de “crossover”: enquanto os regimes de condução por *hopping de alcance variável* (HAV) de Mott e Efros-Shklovskii (ES), que devem se manifestar em faixas de temperaturas diferentes, estão bem estabelecidos na literatura, a transição de um para outro regime ainda necessita ser mais bem compreendida. Além do mais, há inconsistências na interpretação dos resultados experimentais apresentados na literatura, como a manifestação do *gap* em temperaturas cuja energia térmica é maior do que a largura do *gap*.

Tais inconsistências também foram encontradas em nossos resultados experimentais. Medimos amostras de “carbon-black” com diferentes densidade volumétricas, e os regimes de HAV foram observados. Porém, a faixa de transição, no nosso caso, contém um intervalo de temperaturas onde

ambos os modelos parecem ser válidos. Para resolver isto, tentamos usar modelos disponíveis na literatura que reproduzem os modelos de HAV nos limites apropriados, além de resolver a faixa de transição. Entretanto, tais modelos produziram parâmetros de condução T_M e T_{ES} (que serão definidos na tese, mas que dependem de grandezas como a densidade de estados, o comprimento de localização e constante dielétrica da amostra) se comportam de forma não confiáveis.

Para resolver isto, propomos um modelo simples, baseado nas densidades de estado propostas nos regimes de Mott e Efros-Shklovskii, que produziu uma equação simples e definiu corretamente onde os regimes de HAV deveriam se manifestar, além de produzir os valores da largura do *gap*.

Aplicamos esse modelo aos nossos dados experimentais com sucesso. Obtivemos valores confiáveis dos parâmetros de condução, assim como a largura do *gap*. Com isso, fomos capazes de especular que o raio de localização eletrônica é menor do que o tamanho da nanopartícula de carbono. Assim, o carbon-black, em sua unidade básica, é um isolante com estados localizados e a presença de *gap* Coulombiano.

Também aplicamos campos magnéticos e analisamos os efeitos nas propriedades de transporte eletrônico. Se a condução no regime de *hopping* em campo nulo permanece com alguns pontos incompreendidos, a magnetoresistência nesse regime é um assunto que apresenta muitas lacunas teóricas. Mostraremos tais problemas experimentalmente, ao considerarmos ingredientes na situação analisada, tais como o espalhamento sofrido pelo elétron no processo do “salto” de hopping e a interferência dos múltiplos caminhos possíveis para a “trajetória” do elétron.

Esperamos que, com esse trabalho, alguns problemas recorrentes na literatura possam ser elucidados, embora muitos outros sejam apontados e que precisam de um melhor entendimento. Contudo, as motivações principais deste trabalho são:

1. verificar se realmente os modelos de *hopping* explicam corretamente os resultados experimentais;
2. estimar a largura do *gap* Coulombiano;
3. e determinar o raio de localização dos portadores de carga através da aplicação de campos magnéticos altos.

Capítulo 2

Condução por *Hopping*

Para analisarmos os dados experimentais, primeiramente será necessário estudarmos os modelos de transporte elétrico disponíveis que possam ser aplicados. Nas primeiras seções, estudaremos o regime de condução entre estados localizados, *hopping*. Na última seção, detalharemos alguns modelos de condução em materiais poli-cristalinos, granulares e desordenados. Os dados experimentais serão analisados à luz desses modelos.

2.1 Modelos de Condução Elétrica por *Hopping*

As propriedades eletrônicas de semicondutores podem ser alteradas devido a inclusão de impurezas, também chamadas de dopantes, em sua estrutura [1]. Se a impureza é doadora, sua energia está próxima do fundo da banda de condução do semicondutor, e esta pode ser facilmente ionizada (via ativação térmica), e seu elétron ser excitado para a banda de condução da rede. O centro da impureza fica positivamente carregado. Este tipo de semicondutor cujas propriedades de transporte eletrônicas são definidas por elétrons de impurezas é usualmente chamado semicondutor tipo *n*.

Por outro lado, se a impureza é aceitadora, ela é capaz de receber um elétron termicamente ativado da banda de valência do semicondutor, tornando-se um centro negativamente carregado e gerando um buraco na banda de valência. Aceitadores têm energia próxima a esta banda, e semicondutores cujas características de transporte eletrônico são definidas por buracos são conhecidos como semicondutores tipo *p*

Uma impureza é doadora ou aceitadora dependendo da sua posição na tabela periódica, e algumas vezes, da natureza do cristal em que está inserida.

Para níveis de impureza rasos, i.e próximos da banda de condução (para



Figura 2.1: Digrama simplificado de um semicondutor, onde $\varepsilon_{c(v)}$ significa energia da banda de condução (valência) e $\varepsilon_{d(a)}$ é o nível de energia das impurezas doadoras (aceitadoras). ε_g é a energia de gap eletrônico.

impureza doadora) ou da banda de valência (para impureza aceitadora), a estrutura e energia do estado da impureza independe de sua natureza química. Estes tipos de impureza permitem uma descrição facilitada de suas características.

Consideremos apenas um doador: sua proximidade ao fundo da banda de condução permite-nos considerar que seu último elétron está fracamente ligado ao centro doador e, portanto, muito longe deste. A blindagem eletrostática, nesse caso, permite-nos considerar que a impureza é uma carga pontual, caracterizando um potencial central de Coulomb [1]:

$$U(r) = -\frac{e^2}{\kappa r} \quad (2.1)$$

onde e é a carga eletrônica, r é a distância do elétron ao centro da impureza e κ é a constante dielétrica da rede (já que, nesse caso, r excede a constante de rede). Considerando este cenário, para uma rede ideal que produz um potencial periódico $V(\vec{r})$, o hamiltoniano para o último elétron da impureza é:

$$H = H_0 + U(\vec{r}) = \frac{-\hbar^2}{2m^*} \nabla^2 + V(\vec{r}) - \frac{e^2}{\kappa r} \quad (2.2)$$

onde m^* é a massa efetiva do elétron. A solução da equação de Schrödinger para este hamiltoniano leva às soluções com funções similares às do átomo de hidrogênio, sendo, portanto chamadas de “impurezas hidrogenóides”. A expressão para a energia, neste caso, é:

$$\varepsilon_t = -\frac{1}{t^2} \frac{e^4 m}{2k^2 \hbar^2}, t = 1, 2, \dots, \xi = \frac{\hbar^2 k}{me^2} \quad (2.3)$$

sendo ξ o raio efetivo de Bohr e k é a constante dielétrica do meio. Este raio efetivo determina as dimensões características da função de onda do elétron na impureza, e, portanto, é usualmente chamado “raio de localização”. O valor de ε_t determina a energia de ionização do doador, levando o elétron para a banda de condução.

Mas se, ao invés de um doador, vários fossem colocados na mesma rede? Como os estados de impurezas pertencentes a diferentes centros influenciam uns aos outros? Se uma impureza colocada no semiconductor gera um estado próximo a uma das bandas, um grupo de impurezas é capaz de gerar uma série de estados que, dependendo de sua quantidade, pode ser chamada de “banda de impurezas” com suas respectivas funções de onda localizadas. O termo banda deve ser usado com cuidado, uma vez que os estados eletrônicos, a princípio, podem continuar localizados e estão aleatoriamente distribuídos.

A descrição deste conjunto de estados localizados pode ser feita de duas maneiras: primeiramente, considere que as impurezas não são aleatoriamente distribuídas no cristal, mas formam uma sub-rede cristalina regular de centros. Através do método “*tight-binding*” o espectro de energia e funções de onda dos elétrons na banda de impurezas podem ser obtidos.

O potencial produzido pela sub-rede de impurezas é da forma:

$$V(\vec{r}) = \sum_j U(\vec{r} - \vec{r}_j) \quad (2.4)$$

onde a soma se estende a todos os sítios da sub-rede de impurezas e $U(\vec{r})$ é o potencial do centro de impurezas simples. Usando a aproximação de massa efetiva, podemos considerar que as funções de onda do elétron submetidas ao potencial V como sendo uma superposição das funções de onda obtidas para o potencial de impureza simples:

$$\psi(\vec{r}) = \sum_j \xi_j \phi(\vec{r} - \vec{r}_j) \quad (2.5)$$

Esta aproximação é válida quando o raio característico ξ da função $\phi(r)$ é pequeno comparado ao parâmetro de rede de impurezas b_0 , fazendo com que superposição das funções de onda das impurezas seja fraca. Para um valor infinitamente grande de b_0 , cada centro de impureza possui apenas dois estados: ε_t , definidos pela Equação 2.3, e $\varepsilon_t + U_0$, onde U_0 é a interação elétron-elétron (para o caso em que haja outro elétron no centro, chamada de interação de *Hubbard*). À medida que b_0 diminui, ambos os níveis se alargam em duas bandas, chamadas sub-bandas de Hubbard, cuja largura

depende da superposições $I(b_0)$ das funções eletrônicas de sítios vizinhos. O número de estados em cada banda é igual ao número de sítios da rede.

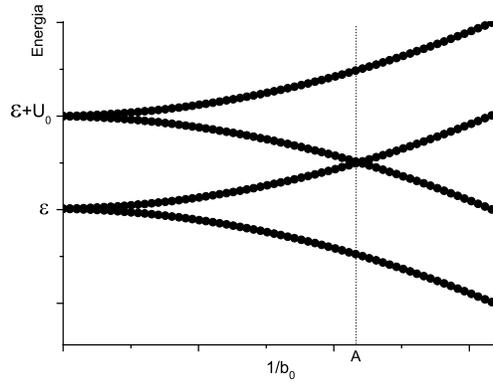


Figura 2.2: Bandas de energia em função do parâmetro de sub-rede b_0 .

Como cada estado é ocupado por um elétron, a banda inferior é completamente preenchida, e a superior permanece vazia. Para valores de b_0^{-1} menores que $A = \frac{1}{b_0}$ o material é um isolante. No caso, $|I(b_0)| \ll U_0$. Diminuindo b_0 , um certo valor de A é alcançado, e a largura do gap desaparece, gerando a chamada transição metal-isolante de Mott, na qual o comportamento tipo metal é alcançado.

A hipótese de uma sub-rede periódica de impurezas leva a descrição do sistema em termo de “bandas” de impurezas. A transição de Mott é estudada qualitativamente pelo modelo de Hubbard, que permite uma solução exata em uma dimensão para o problema.

Uma segunda abordagem do espectro eletrônico de materiais desordenados parte de um sistema diferente: considere que as impurezas, periodicamente dispostas no espaço, são poços de potencial com profundidades aleatórias [1, 2], e ε_j como sendo o desvio do valor médio de energias de certo sítio j .

Estas energias ε_j são aleatórias e não-correlacionadas entre os sítios. A distribuição de energias $P(\varepsilon)$ é tomada como uniforme em algum intervalo W :

$$P(\varepsilon) = \begin{cases} \frac{1}{W}, & \text{se } |\varepsilon| < W/2 \\ 0, & \text{se } |\varepsilon| > W/2 \end{cases} \quad (2.6)$$

Neste caso, as profundidades dos poços variam até uma profundidade W . Este é o chamado *modelo de Anderson*, [1, 2] e que não possui solução exata. Contudo, uma valiosa análise qualitativa é possível de ser feita: qual seria

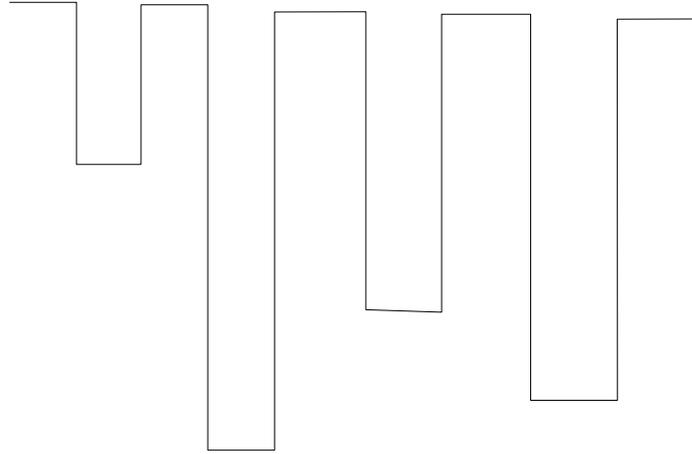


Figura 2.3: Energias no modelo de Anderson para cada centro de impureza.

a probabilidade das funções de onda eletrônicas permanecerem localizadas sobre os centros das impurezas ou se estenderem por todo o sistema?

Para resolver tal questão, Anderson estabeleceu em critério: suponha que num tempo inicial o estado da função de onda Ψ do elétron coincide com a função de onda do centro da impureza no sítio i . Se a função de onda for estendida, esta se espalha por todo o sistema, o que quer dizer que $\lim_{t \rightarrow \infty} |\Psi_i(t)|^2 = 0$.

Se há funções de onda eletrônicas localizadas, estas podem adquirir apenas caudas nos sítios vizinhos com amplitudes que caem exponencialmente. Neste caso, o limite anterior é finito e diferente de zero, e o elétron permanece localizado espacialmente.

Se não houvesse desordem no potencial proposto por Anderson, ou seja, todos os poços de potencial fossem igualmente profundos e periódicos espacialmente, as soluções seriam do tipo de Bloch, onde a função eletrônica seria uma onda plana periódica e que não sofre espalhamento dentro do cristal. A solução para o Hamiltoniano no modelo de Anderson apresenta a inclusão de uma fase e, principalmente, um fator ξ , chamado comprimento de localização do elétron, que tende a infinito no caso de estados estendidos.

O modelo de Anderson propõe a análise do parâmetro W/I , onde I é a integral da superposição entre sítios vizinhos. Se este parâmetro é alto, há maioria de estados localizados na sub-banda de impurezas próxima a banda de condução do cristal (veja a Figura seguinte). À medida que este parâmetro é diminuído até um valor W_c/I , estados estendidos aparecem na sub-banda de impurezas, e para valores ainda menores de W/I , a região de estados estendidos pode ocupar a sub-banda inteira, levando a uma *transição metal-isolante de Anderson*, que pode ser estudada por conceitos de percolação.

Como vimos, este é um modelo baseado na desordem.

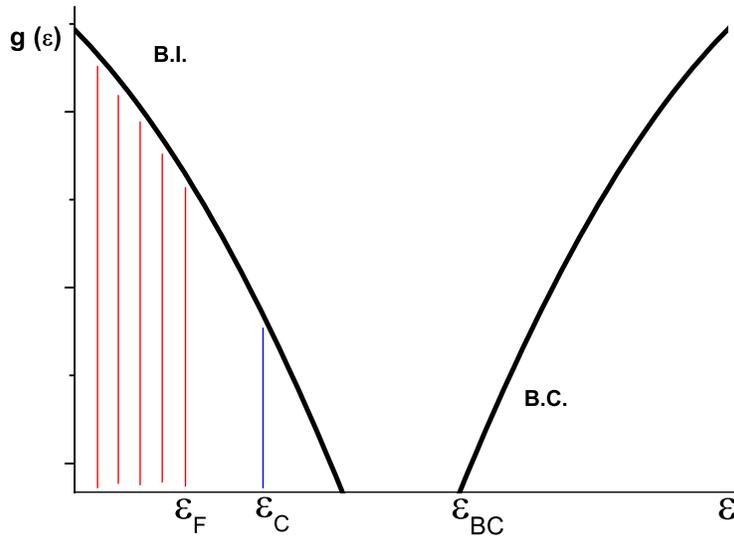


Figura 2.4: Densidade de estados para um semiconductor com impurezas (B.I. = banda de impurezas), onde estão indicados a energia de Fermi ϵ_F e o limiar de mobilidade ϵ_C . A banda de condução (B.C.) também é mostrada.

Como foi referido anteriormente, para algum valor crítico W_c/I toda a sub-banda de impurezas é formada por estados eletrônicos localizados, formando uma espécie de “cauda” próximo à banda de condução do semiconductor. Se W/I não é grande o suficiente, a banda é formada por estados localizados e estendidos espacialmente, separados por um valor ϵ_c de energia chamado de “limiar de mobilidade”. Como sabemos, a energia de Fermi do sistema é definida pelo seu número total de elétrons. Assim sendo, num sistema onde hajam estados localizados ou não, a energia de Fermi ϵ_F pode ser maior ou menor do que ϵ_c . Se for maior, o sistema é metálico. Se for menor, o processo de condução elétrica ocorre via excitação de um elétron na banda de impurezas para a banda de condução do sistema ou através de outro processo termicamente ativado, caso a densidade de estados $N(\epsilon)$ seja finito, entre estados localizados, definido como “*hopping*”.

Antes de prosseguir na discussão do processo de condução por *hopping*, vale lembrar outros dois processos de condução elétrica. Se o elétron for excitado do nível de Fermi até a banda de condução, o processo termicamente ativado resulta numa resistividade dada por:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{\varepsilon_1}{kT}\right) \quad (2.7)$$

onde $\varepsilon_1 \equiv \varepsilon_{BC} - \varepsilon_F$ define a energia de gap de energia entre o nível de Fermi e o fundo da banda de condução do sistema. Por outro lado, se o elétron é excitado até o nível determinado pelo limiar de mobilidade (ou seja, para a sub-banda de estados estendidos), o processo leva a uma resistividade dada por:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{\varepsilon_2}{kT}\right) \quad (2.8)$$

Neste caso, $\varepsilon_2 \equiv \varepsilon_C - \varepsilon_F$ define a diferença de energia entre o nível de Fermi e o limiar de mobilidade. Naturalmente, $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$, o que significa que o primeiro ocorre apenas em temperaturas mais altas. Ambos os processos são excitações de estados localizados para não-localizados. Portanto, excitações entre estados localizados, ou seja, *hopping*, só podem ocorrer em temperaturas inferiores as quais é observada o gap ε_2 . Assim, elétrons têm energia suficiente apenas para “pular” de um estado localizado para outro, vazio. Esse processo é caracterizado por uma energia característica $\varepsilon_3 < \varepsilon_2$, levando a uma equação do tipo:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{\varepsilon_3}{kT}\right) \quad (2.9)$$

Este fenômeno é conhecido como *hopping de primeiros vizinhos* (HPV), pois o “pulo” do elétron é para o estado localizado vazio mais próximo, caracterizado por uma lei de potência tipo $\ln \rho \propto T^{-1}$.

Contudo, Mott [1, 2, 3, 4], a partir da observação de resultados experimentais em alguns sistemas nos quais, à medida que a temperatura decrescia, o expoente diminuía de 1 para $\frac{1}{4}$, propôs (em 1968) o que hoje é chamado de *hopping de alcance variável*, no qual este expoente menor é esperado. Os processos de *hopping de alcance variável de Mott* serão tema da próxima seção.

2.2 Processos de condução por *hopping de alcance variável de Mott*

É possível fazer uma dedução qualitativa deste modelo de condução por *hopping*. Mott considerou que o “salto” do elétron poderia ocorrer entre estados próximos ao nível de Fermi, com uma densidade de estados constante e diferente de zero. Inicialmente, partiremos da rede de resistores aleatórios proposta por Miller e Abrahams [1, 2, 5] em 1960, que é uma rede com sítios de impurezas nos vértices e com resistências entre pares dada por R_{ij} . Esta

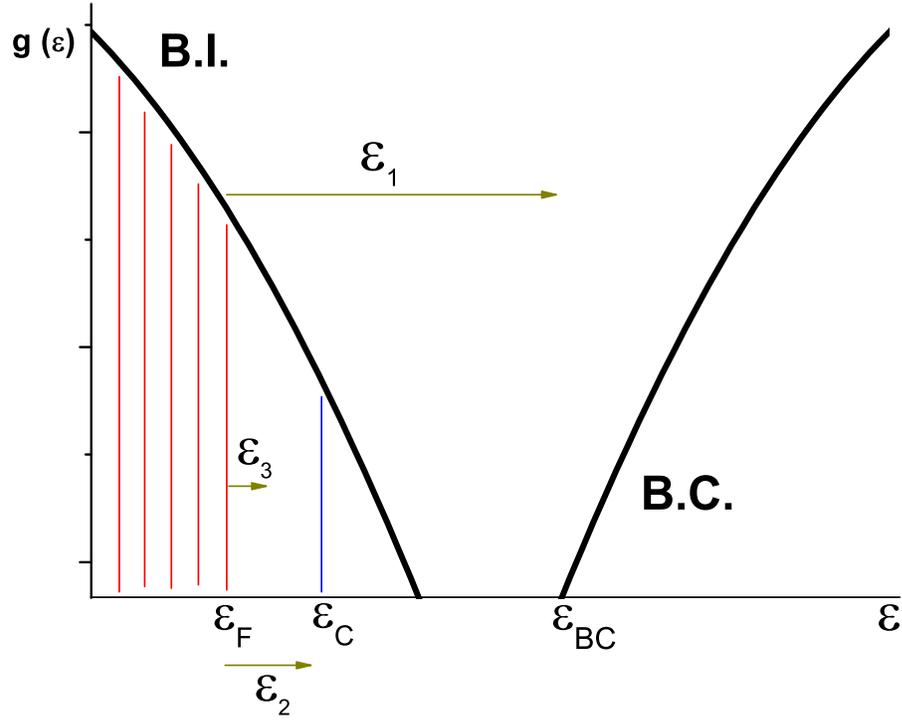


Figura 2.5: Esquema simplificado, mostrando os três processos termicamente ativados, e as respectivas energias ε_1 , ε_2 ou ε_3 , sendo que a última define a energia de HPV.

rede simula um “salto” eletrônico entre dois sítios, a partir da absorção ou emissão de um fônon. Em outras palavras, cada resistor aleatório de valor R_{ij} representa a “resistência” ao salto do elétron (proveniente da competição entre ativação térmica e tunelamento, conforme ficará claro a seguir) entre dois sítios i e j .

Nesta rede, a condutividade da amostra é determinada pela resistência R_{ij} entre os dois sítios entre os quais o pulo é feito [1]. O valor de R_{ij} encontrado por Miller e Abrahams é:

$$R_{ij} = R_{ij}^0 \exp\left(\frac{2r_{ij}}{\xi} + \frac{\varepsilon_{ij}}{kT}\right) \quad (2.10)$$

Vamos chamar o expoente da Equação 2.10 de ξ_{ij} , onde ξ , como já foi mencionado, é o raio de Bohr efetivo da função de onda localizada e:

$$\varepsilon_{ij} = \frac{1}{2} (|\varepsilon_i - \varepsilon_j| + |\varepsilon_i - \varepsilon_F| + |\varepsilon_j - \varepsilon_F|) \quad (2.11)$$

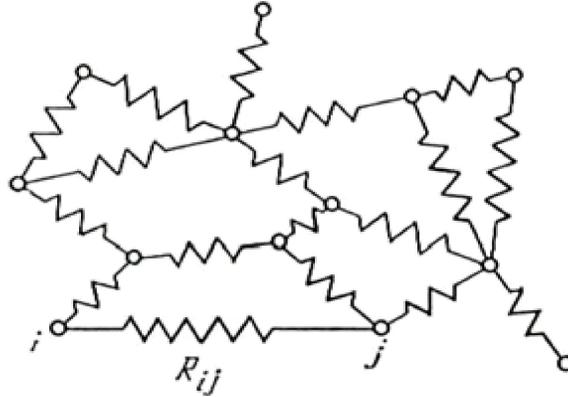


Figura 2.6: Rede de resistores definida por Miller e Abrahams [1, 2, 5]

é a energia necessária para a realização do salto $i \rightarrow j$. Em baixas temperaturas vê-se, na expressão para R_{ij} , que apenas resistências com valor de ε_{ij} pequenos contribuirão para a condução. E pela definição de ε_{ij} , apenas estados com energias muito próximos ao nível de Fermi serão responsáveis por esta contribuição.

Mott considerou que, próximo ao nível de Fermi, a densidade de estados $g(\varepsilon_F)$ é aproximadamente constante e diferente de zero, conforme é mostrado na Figura 2.7. Supondo que os estados que contribuem para a condução estão localizados numa pequena faixa de energia dada por:

$$|\varepsilon_i - \varepsilon_F| \leq \varepsilon_0 \quad (2.12)$$

resultando num número de estados nesta faixa dado por $N(\varepsilon_0) = g(\varepsilon_F)\varepsilon_0$. Sabemos que a separação típica r_{ij} entre estados é $[N(\varepsilon_0)]^{-1/3}$. Substituindo r_{ij} na equação para R_{ij} e considerando $\varepsilon_{ij} = 2\varepsilon_0$, temos a seguinte equação para a resistividade do sistema:

$$\rho = \rho_0 \exp \left(\frac{2}{[g(\varepsilon_F)\varepsilon_0]^{1/3}} + \frac{\varepsilon_0}{kT} \right) \quad (2.13)$$

O primeiro termo entre colchetes é resultado da superposição de funções de onda eletrônicas de sítios diferentes. O segundo é a ativação térmica. A Figura 2.7 representa a competição entre ambos: em baixas temperaturas, é energeticamente favorável para o elétron “saltar” para um sítio com energia menor, mas a barreira de tunelamento entre os sítios original e final não é favorável a este processo. Esta competição entre a ativação térmica e tunelamento leva a um valor de ε_0 que gera um mínimo para $\rho(\varepsilon_0)$ em:

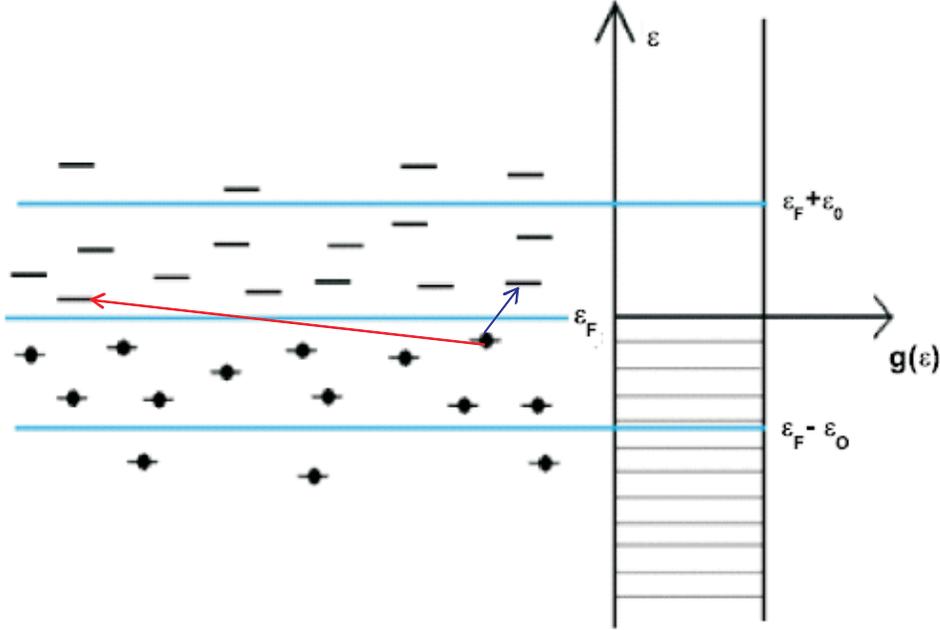


Figura 2.7: Densidade de estados próximo ao nível de Fermi, segundo a suposição de Mott. A seta azul representa um salto para um sítio vizinho (HPV), e a seta vermelha indica o tunelamento para um sítio mais distante, mas em um nível de energia menor (HAV).

$$\varepsilon_0 = \varepsilon(T) = \frac{(kT)^{\frac{3}{4}}}{[g(\varepsilon_F)\xi^3]^{1/4}} \quad (2.14)$$

Efros e Shklovskii [1] chamaram esta grandeza, no sentido apresentado, de “largura da banda otimizada”. Substituindo este valor na Equação 2.13, obtemos:

$$\rho = \rho_{1/4} \exp\left(\frac{T_M}{T}\right)^{\frac{1}{4}} \quad (2.15)$$

$$kT_M = \frac{\beta_M}{g(\varepsilon_F)\xi^3} \quad (2.16)$$

Através deste método, baseado nas idéias primordiais de Mott [3], a constante β_M não pode ser determinada. Ambegaokar e colaboradores [6], usando idéias de percolação, mostraram que β_M tem um valor aproximadamente igual a 21, 2. Embora outros valores tenham sido propostos na literatura, este é o mais aceito atualmente [1].

É possível também fazer uma estimativa do comprimento de pulso do elétron \bar{r} , baseado nas Equação 2.14 e no fato de que a distância típica entre sítios é $[N(\epsilon_0)]^{-1/3}$, sabendo que $N(\epsilon_0) = 2g(\epsilon_F)\epsilon_0$:

$$\bar{r} \approx \xi \left(\frac{T_M}{T} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (2.17)$$

Ou seja, o comprimento médio de *hopping* varia com a temperatura. Por este motivo, este processo é chamado *hopping de alcance variável de Mott* (HAV-Mott).

Todo procedimento feito até aqui para dedução do regime de Mott levou em consideração que o sistema é tri-dimensional. Para o caso bi-dimensional, o procedimento é análogo, que leva a uma equação similar à Equação 2.15, mas com um expoente diferente, $1/3$ e $\beta_M = 13,8$ [1, 2].

Até agora, os processos de condução apresentados são caracterizados pela função $\ln \rho \propto T^{-\alpha}$. Três diferentes processos caracterizam-se com $\alpha = 1$, sendo um deles o regime de HPV, que se manifesta em temperaturas mais baixas que os outros dois. Diminuindo-se ainda mais a temperatura, observamos que o regime HAV-Mott aparece, com $\alpha = 1/4$ ($\alpha = 1/3$, se o sistema for 2-D). Alguns experimentos, em temperaturas ainda mais baixas, mostraram que o expoente poderia ser ainda diferente destes, $\alpha = 1/2$, caracterizando mais um regime. Este quarto processo de condução foi tratado por Efros e Shklovskii, e será apresentado a seguir.

2.3 Processos de condução por *hopping de alcance variável de Efros-Shklovskii*

Efros e Shklovskii [1, 7, 8], para explicar este valor de α , supuseram que em baixíssimas temperaturas, a interação coulombiana entre elétrons de diferentes estados localizados deve ser levada em consideração no processo de condução eletrônica. Próximo ao nível de Fermi, em um sistema tri-dimensional, e considerando tais interações, a densidade de estados $g(\epsilon_F)$ se caracteriza por uma expressão do tipo:

$$g(\epsilon) \propto (\epsilon - \epsilon_F)^2 \quad (2.18)$$

A densidade de estados se anula apenas no nível de Fermi; este é o motivo do “gap” previsto pela Equação 2.18 ser chamado de “gap suave”. Este comportamento da densidade de estados é facilmente obtido considerando o seguinte cenário: partamos do processo da transferência de um elétron num estado fundamental no sítio i para um doador vazio j , de acordo com a Figura 2.8:

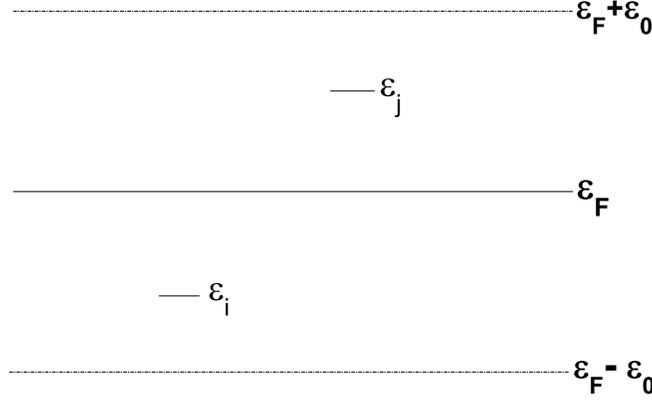


Figura 2.8: Esquema simplificado da transferência de um elétron entre dois sítios

O incremento de energia dado ao elétron é:

$$\Delta_{ij}^j = \epsilon_j - \epsilon_i - \frac{e^2}{\kappa r_{ij}} > 0 \quad (2.19)$$

Para explicar a Equação 2.19, devemos considerar dois passos [1]:

1. Leve o elétron do doador i até o infinito (onde o potencial é nulo). Nesse processo, se consideramos que abaixo do nível de Fermi as energias são negativas, o trabalho realizado foi ϵ_i .
2. Traga o elétron do infinito até o doador j . Neste caso, o trabalho é $-\epsilon_j$.

Contudo, devemos nos lembrar que agora, temos um buraco abaixo do nível de Fermi. Consequentemente, haverá uma interação eletrostática entre esta carga positiva e o elétron, gerando o termo $-\frac{e^2}{\kappa r_{ij}}$.

A desigualdade 2.19 acima deve-se manter para todo valor de $\epsilon_j > 0$ e $\epsilon_i < 0$. Portanto, considerando $\epsilon_j - \epsilon_i = \epsilon$, temos:

$$r_{ij} > \frac{e^2}{\kappa \epsilon}$$

O limite inferior para r_{ij} , diminuindo a faixa de energia de comprimento ϵ , é $r_{ij} = \frac{e^2}{\kappa \epsilon}$. Considerando a aproximação $r_{ij} = N(\epsilon)^{-1/3}$, temos:

$$N(\epsilon) = r_{ij}^{-3} = \frac{\kappa^3 \epsilon^3}{e^6}$$

Então:

$$g(\varepsilon) = \frac{dN(\varepsilon)}{d\varepsilon} = \frac{3\kappa^3\varepsilon^2}{e^6} \propto \varepsilon^2$$

Esta dedução é muito simples, mas é observada em simulações numéricas em semicondutores dopados [1]. Como já foi mencionado, tal dependência quadrática é observada em sistemas tri-dimensionais. Em um filme bi-dimensional, a densidade de estados é linear com a energia próximo ao nível de Fermi.

Uma vez que mostramos que a existência do *gap* suave no nível de Fermi é esperada com as dependências quadrática (3-D) ou linear (2-D), a próxima pergunta é: como esse *gap* manifesta-se experimentalmente? A maneira “mais fácil” é usando uma técnica cohecida como *espectroscopia de tunelamento*, de onde é possível inferir-se o perfil da densidade de estados local de um material a partir da corrente de tunelamento entre uma ponta metálica de um microscópio de varredura por sonda e a superfície deste material, separados de uma certa distância. Massey e Lee [9] foram os primeiros a medir diretamente o *gap* coulombiano de um semicondutor dopado (Si:B) usando esta técnica, observando que a dependência da densidade de estados no nível de Fermi realmente segue o formato proposto na Equação 2.18.

Indiretamente, mede-se o *gap* suave através dos efeitos provocados na condução por *hopping*. Como vimos na Seção 2.2, o HAV-Mott pressupõe uma densidade de estados constante próximo ao nível de Fermi, conforme mostrado na Figura 2.7. Contudo, a interação coulombiana gera um *gap* no nível de Fermi, e produz um perfil para a densidade de estados mostrado na Figura 2.9:

Se a “banda ótima” definida anteriormente, que determina quais estados participam da condução elétrica, for caracterizada por uma densidade de estados constante, então o termo de interação coulombiana é desprezível e o regime de HAV-Mott é observado. Caso contrário, se esta é menor, ou seja, os estados que participam da condução elétrica estão entre $\varepsilon_F - \Delta$ e $\varepsilon_F + \Delta$, temos um desvio do regime de Mott, caracterizado por [1]:

$$\rho = \rho_{1/2} \exp\left(\frac{T_{ES}}{T}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.20)$$

$$kT_{ES} = \frac{\beta_{ES}e^2}{\kappa\xi} \quad (2.21)$$

Para obtermos essa equação, basta repetirmos o processo de minimização do expoente ξ_{ij} mostrada na Seção 2.2, mas considerando a densidade de estados mostrada na Equação 2.18. Neste caso, conforme a Ref. [1], $\beta_{ES} = 2,8$ para um sistema 3-D e, de acordo com a Ref. [10] $\beta_{ES} = 6,2$ para um sistema 2-D. Novamente, embora haja outros valores para estas constantes disponíveis na literatura, os apresentados aqui são os mais aceitos.

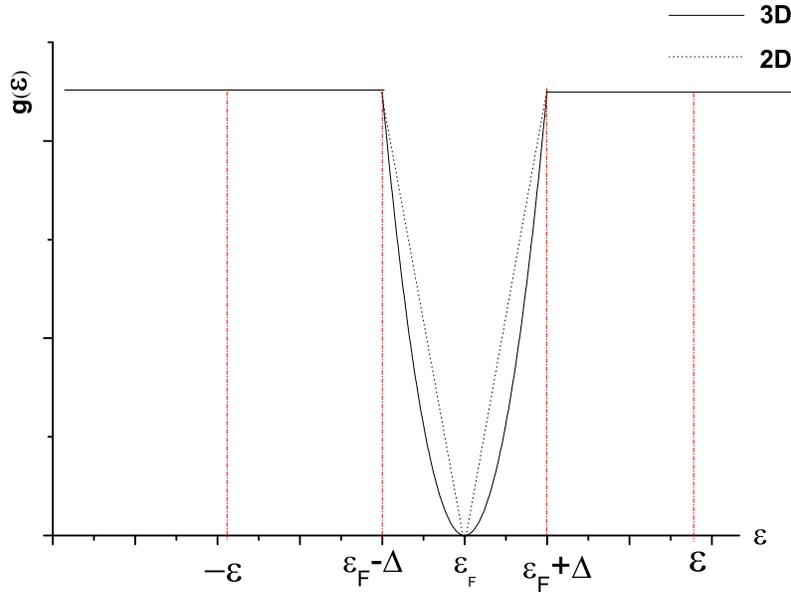


Figura 2.9: Densidade de estados na banda de impurezas, próximo a nível de Fermi, considerando o *gap* suave devido às interações coulombianas

Toda essa discussão foi feita considerando a excitação de apenas um elétron de um para outro estado localizado. Mas, e se houver a transferência simultânea de vários elétrons? Geralmente, a transferência de um elétron pode provocar outras excitações devido ao potencial gerado pelo primeiro. Podemos pensar, nesse caso, que há uma transferência de vários elétrons gerando uma excitação multi-eletrônica, de um estado localizado fundamental para outro de maior energia, ou uma excitação de uma chamada “nuvem polarônica”. Inicialmente, foi proposto que, considerando esse cenário, um decaimento “mais rápido” do que o observado na Equação 2.18 [1, 11], e a partir de simulações computacionais, foi proposto um decaimento exponencial para a densidade de estados $g(\epsilon)$ [12]. Até alguns anos atrás, os efeitos desse decaimento rápido da densidade na resistividade elétrica em baixas temperaturas ainda era uma incógnita, gerando discussões na literatura.

Massey e Lee [13], a partir de medidas de transporte elétrico e espectroscopia de tunelamento, apontaram que, a despeito do decaimento rápido da densidade de estados, os efeitos de uma transição multi-eletrônica seriam percebidos a partir de um valor menor para T_{ES} do que o esperado. Em um trabalho recente, Pollak *et al* [14], baseando-se em uma simulações numéricas e cálculos analíticos, mostraram que estes efeitos realmente são caracterizados também pela Equação 2.20, mas com um valor de T_{ES} menor. Esta parece ser a conclusão mais aceita, atualmente.

2.4 Regimes de condução por *hopping* de alcance variável Mott e Efros-Shklovskii: generalização e transição de um para outro regime

A largura da banda de impurezas costuma ser bastante pequena, da ordem de duas ou três ordens de grandeza menores que o gap suave entre as bandas de valência e condução. Portanto, como já foi indicado anteriormente, condução por *hopping* só é observada em temperaturas inferiores às quais são observadas excitação do elétron da banda de valência ou do nível de Fermi na banda de impurezas para a de condução.

Até o momento, apresentamos três regimes de condução por *hopping* : primeiros vizinhos (HPV), alcance variável de Mott (HAV-Mott) e de Efros-Shklovskii (HAV-ES). Os dois regimes de HAV são caracterizados, como já foi mostrado, por uma dependência do tipo $\ln \rho \propto T^{-\alpha}$. É possível relacionar o expoente α com o expoente n da lei de potência que caracteriza a densidade de estados, $g(\varepsilon) \propto (\varepsilon - \varepsilon_F)^n$. De fato, temos que [1]:

$$\alpha = \frac{n + 1}{n + 1 + d} \quad (2.22)$$

Neste caso, d é a dimensão do sistema. Para $d = 3$ e $n = 2$, $\alpha = 1/2$ e o regime de ES é recuperado. Para $d = 3$ e $n = 0$, $\alpha = 1/4$, e temos o regime de Mott.

É preciso ficar claro que, em princípio, os três regimes devem existir em diferentes temperaturas: o primeiro, termicamente ativado, existe em mais altas temperaturas. Em temperaturas menores, o regime de Mott deve ser atingido, e em temperaturas ainda mais baixas, o regime de ES é alcançado.

Pela Figura 2.4, há duas “faixas de transição” entre os regimes. A transição entre os regimes de HAV vêm sendo alvo de vários trabalhos; em princípio, nesta faixa de temperaturas nenhum dos dois regimes de HAV deveria ajustar os dados experimentais, mas nenhuma equação tem ajustado satisfatoriamente todos os dados experimentais. Um dos trabalhos pioneiros na tentativa de propor uma equação que ajusta a faixa de transição e reproduz corretamente os regimes de Mott e ES nos limites corretos (alta e baixas temperaturas, respectivamente) foi feita por Aharony e colaboradores [15]. Neste trabalho, os autores consideram que a resistividade nos regimes de HAV devem seguir uma lei de escala do tipo:

$$\ln \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right) = Af \left(\frac{T}{T_x} \right) \quad (2.23)$$

onde A e T_x dependem de cada material mas a função $f(x)$, onde $x = \frac{T}{T_x}$

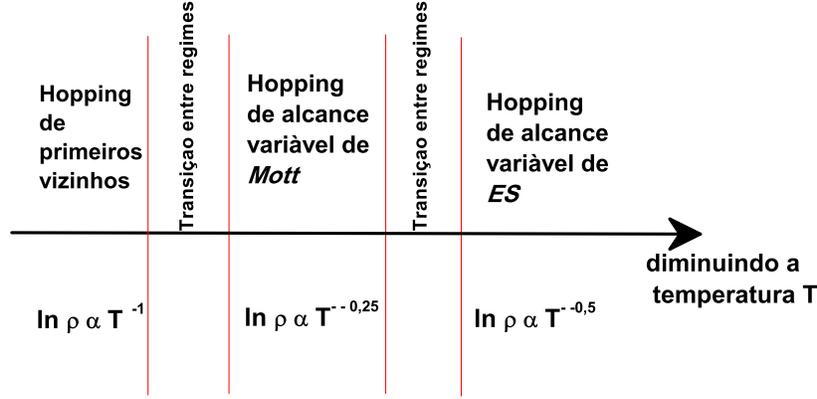


Figura 2.10: Esquema simplificado, indicando a ordem em que os regimes de *hopping* são dominantes

deve ser universal. Nos limites adequados, temos:

$$f(x) = \begin{cases} x^{-1/4}, & \text{se } x \gg 1 \\ x^{-1/2}, & \text{se } x \ll 1 \end{cases}$$

ou seja, os regimes de HAV de Mott e ES são recuperados. Meir [16] mostrou que a relação de escala dada pela Equação 2.23 é correta para 3-D e, posteriormente, Amir e colaboradores [17] estenderam isso para qualquer dimensão. Aharony e colaboradores propuseram que, ao otimizar a probabilidade de *hopping* dada pelo expoente da Equação 2.10, deve-se considerar que a energia de salto ε_{ij} deve ser uma soma das energias de ambos regimes de *hopping*, ou seja,

$$\varepsilon_{ij} = \frac{\alpha_1}{g_0 r_{ij}^3} + \frac{\alpha_2 e^2}{\kappa r_{ij}} \quad (2.24)$$

onde o do primeiro termo é o salto no regime de HAV-Mott e o segundo é a energia de salto no regime de ES. Os parâmetros α são obtidos, como já foi mencionado, pelo método de percolação. Considerando isso, os autores propuseram que a função $f(x)$ pode ter a seguinte forma [15]:

$$f(x) = \frac{1 + \frac{(1+x)^{1/2}-1}{x}}{[(1+x)^{1/2} - 1]^{1/2}} \quad (2.25)$$

Os parâmetros A e T_x na Equação 2.25 estão relacionados com os anteriores T_M e T_{ES} através das seguintes relações:

$$T_M = A^4 T_x \quad T_{ES} = \frac{9}{2} A^2 T_x \quad (2.26)$$

Na Ref. [15], alguns resultados experimentais ajustados são apresentados, além de trabalhos como os de Biskupski e colaboradores [18]. Embora a Equação 2.25 seja a mais simples até agora proposta, ela falha em lidar com alguns dados experimentais relatados [16] ou não produz parâmetros ajustados satisfatórios [19]. Além do mais, um formato para a densidade de estados, nesse modelo, não foi proposto.

Ainda no intuito de equacionar a transição entre regimes, Yigal Meir [16] partiu de cálculos usando um cenário percolativo da rede de resistores de Miller e Abrahams [5] (mas considerando interações coulombianas) para resolver o problema. Adicionalmente, o autor considerou um formato para a densidade de estados mais suave. Em outras palavras, a transição da densidade para quase-partículas constante para um $g(\epsilon)$ deve ser equacionada da seguinte forma:

$$g(\epsilon) = g_0 \frac{\epsilon^2}{\epsilon^2 + \epsilon_0^2} \quad (2.27)$$

onde ϵ_0 é uma constante (aqui, ϵ é tal que $\epsilon = 0$ no nível de Fermi). Note que, para $\epsilon \ll \epsilon_0$, a dependência quadrática simples é recuperada. Por outro lado, se $\epsilon \gg \epsilon_0$, a densidade de estados converge para o valor constante g_0 . Essa forma para a densidade de estados é mais suave e diferenciável em $\epsilon_F \pm \Delta$, veja Figura 2.9. Contudo, usando a função dada pela Equação 2.27, Meir chegou a uma equação integral muito complicada para a dependência da resistividade com a temperatura, mas que se mostrou melhor ao ajustar alguns dados experimentais do que a equação de Aharony e colaboradores.

Na tentativa de se obter outras fórmulas mais simples que ajustem os dados experimentais. Agrinskaya e Kozub [20] simplificaram o procedimento de cálculo de Meir, mas obtiveram uma equação apenas um pouco mais simples. Rosebaum e colaboradores [21] usaram uma densidade de estados similar à Equação 2.27 e o mesmo procedimento de minimização apresentado aqui na seção 2.2 para obtenção do regime de Mott. Contudo, a fórmula para resistividade obtida por eles depende dos valores de T_M e T_{ES} ajustados anteriormente, a partir dos dados experimentais, em cada um dos regimes medidos separadamente. Neste caso, se o regime de HAV-ES não for atingido experimentalmente, mas apenas a faixa de transição, esta fórmula falha. Além disso, os valores de T_M e T_{ES} devem ser ajustados com exatidão e, conforme veremos do decorrer dessa tese, dependendo da faixa de temperaturas medida, os valores desses parâmetros pode ser comprometida com erros experimentais inerentes ao regime.

Outros trabalhos [22] também tentaram abordar o problema, mas uma equação simples e amplamente aplicável aos dados experimentais e que ajuste bem os dados experimentais, produzindo valores razoáveis para os parâmetros ajustáveis, ainda não foi proposta. Nos próximos capítulos, proporemos uma

equação simples, que ajuste tanto os regimes de Mott e ES quanto a transição entre ambos os regimes. Antes, porém, iremos apresentar um último modelo de *hopping*, em materiais que podem ser descritos como fractais.

2.5 Superlocalização e *Hopping* em Materiais descritos como Fractais

van der Putten e colaboradores [23] argumentaram que, em compósitos de polímero e CB, o fenômeno da superlocalização eletrônica seria observada. Em sistema com estados localizados, a função de onda eletrônica deve se comportar da forma:

$$\phi \propto \exp\left(-\frac{r}{a}\right)^\zeta \quad (2.28)$$

Para um sistema localizado de Anderson, o expoente $\zeta = 1$ e os modelos de HAV previamente discutidos são válidos. Contudo, Lévy e Souillard [24] apontaram que, em meios fractais, a função de onda eletrônica deve decair mais rapidamente do que a Equação 2.28, ou seja, $\zeta > 1$. Neste cenário, os expoentes característicos dos regimes de *hopping* são diferentes. Deutscher e colaboradores [25] mostraram que, em sistemas onde interações coulombianas são desprezíveis e, repetindo o processo de minimização de Mott apresentada na Seção 2.2 e na concentração crítica de percolação (a concentração onde o primeiro caminho condutivo no compósito é construído, veja as Referências [26, 27], a equação de condução deve seguir:

$$\ln \rho = \ln \rho_0 + \left(\frac{T_0}{T}\right)^\gamma \quad (2.29)$$

e o expoente γ deve ser igual a $3/7$, bem próximo do expoente do regime de HAV-ES, mas com um ponto importante: o parâmetro T_0 apresentado na Equação 2.29 deve ser independente da desordem como, por exemplo, a concentração de CB no compósito. Para uma concentração de CB um pouco maior do que a concentração crítica e em temperaturas bem baixas, uma transição para o regime usual de HAV-Mott deve ser observado.

van der Putten e colaboradores [23] consideraram uma densidade de estados mais compatível com os compósitos de CB, levando em conta a formação do *gap* devido às interações coulombianas, chegando a um expoente $\approx 0,66$. Os autores observaram tal expoente em compósitos de polímero-CB, com um valor de T_0 aproximadamente independente da concentração, e eles argumentam que o fenômeno da superlocalização é observado em tais materiais. Este trabalho gerou certa controvérsia na literatura [28], já que o salto de *hopping* calculado pelos autores foi menor que o raio de localização

e os dados podem ser ajustados por equações de *hopping* com pré-fatores dependentes da temperatura.

Dessa maneira, vamos analisar os dados experimentais a partir dos modelos apresentados nessa seção, com o objetivo de identificar o mais adequado ao nosso caso.

2.6 Transporte Elétrico em Materiais Granulares

No decorrer deste capítulo, apresentamos modelos amplamente usados para explicar o transporte elétrico em materiais com estados localizados, e vêm sendo usados amplamente em semicondutores dopados, assim como materiais granulares [1]. Contudo, há modelos especificamente propostos para materiais granulares e desordenados. Nesta seção, vamos sumarizar alguns deles.

Transporte em materiais granulares e poli-cristalinos vêm sendo estudados há muitas décadas. Seto propôs [29] um modelo para explicar o transporte elétrico em amostras de filme de silício poli-cristalino dopado com boro. Baseado na idéia da formação de “estados-armadilha” nas fronteiras entre os pequenos cristais da amostra, onde portadores de carga são aprisionados e geram um potencial que determina o transporte das cargas livres, o autor chegou a seguinte equação para analisar seus dados experimentais:

$$\sigma \propto \begin{cases} \exp\left[-\frac{\frac{1}{2}\epsilon_G - \epsilon_F}{kT}\right], & \text{se } NL < Q_T \\ T^{-1/2} \exp\left[\frac{-\epsilon_B}{kT}\right], & \text{se } NL > Q_T \end{cases} \quad (2.30)$$

onde L é a largura do grão, simplificada como sendo a mesma para todos estes. Neste modelo, apenas um tipo de impureza está presente no material e todas são doadoras ionizadas e com concentração volumétrica uniforme N e Q_T é a densidade por área de “armadilhas”; ϵ_G é a largura de *gap* do silício cristalino numa temperatura T e ϵ_F é energia de Fermi. Com o uso da Equação 2.30, Seto [29] foi capaz de analisar os dados experimentais deste tipo de amostra.

Sheng, junto com colaboradores, elaborou modelos para ajustar resultados experimentais de diversos tipos de materiais granulares e \ou desordenados. Um dos primeiros trabalhos [30] trata do transporte elétrico em metais granulares. Partindo da energia de excitação de um elétron entre dois grãos e da distância entre eles, Sheng e colaboradores chegaram a uma equação para a resistividade com a mesma dependência com a temperatura que o regime de HAV-ES, ou seja, $\ln \rho \propto T^{-1/2}$.

Posteriormente, Sheng e Klafter [31] analisaram materiais granulares com altas resistências, usando um método chamado “método de caminho crítico”

para determinar a resistividade através da probabilidade de “pulo” entre grãos com diferentes energias. Neste cenário, os autores acharam que a resistividade devia seguir um comportamento do tipo $\ln \rho \propto T^{-1/2}$ para uma ampla faixa de temperaturas, com uma transição para $\ln \rho \propto T^{-1/4}$ em baixas temperaturas e $\ln \rho \propto T^{-\alpha}$, com $\alpha > 1/2$ para temperaturas muito altas. É preciso enfatizar, neste caso, que em baixas temperaturas, a mudança do expoente $1/2$ para $1/4$ acontece na ordem inversa de temperatura ao observado no regime de *hopping*

Sheng e colaboradores [32] também trabalharam com transporte eletrônico em amostras de polímero\carbon-black e elaboraram um modelo para analisar a condução em compósitos de carbono-PVC. Neste caso há formação de aglomerados de carbono, imersos em uma matriz isolante polimérica. Diferentemente de trabalhos anteriores, onde a energia de ativação para transportar um elétron de um grão para outro tinha um papel fundamental nos cálculos, os autores consideraram desprezível a energia necessária para um elétron "pular" de um aglomerado para outro (veremos no próximo capítulo que os aglomerados de carbon-black podem ter muitas nanopartículas de carbono). Assim, o tunelamento, neste caso, pode ser visto entre o “bulk” de dois condutores. Além do mais, as barreiras de tunelamento são termicamente moduladas.

Baseado nessas hipóteses, para campos elétricos baixos, os autores chegaram à seguinte equação para a resistividade:

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{T_0}{T_1 + T}\right) \quad (2.31)$$

onde os parâmetros T_0 e T_1 dependem de características como a área e a distância entre as placas paralelas de um capacitor, por exemplo (este capacitor é uma aproximação para as barreiras entre os condutores). Embora esta característica seja diferente para cada junção, os autores argumentam que, para uma distribuição de T_0 e T_1 , a Equação 2.31 deve descrever bem a resistividade de todo o compósito. Argumentos semelhantes levam a uma equação para a densidade de corrente em função do campo aplicado para campos altos. Posteriormente, Sheng [33] generalizou esse cenário.

Capítulo 3

Resultados Experimentais

Neste terceiro capítulo, apresentaremos o material que utilizamos nesse trabalho (o “carbon-black”, conhecido também como “negro de fumo”), a montagem e os procedimentos experimentais (o criostato usado, as amostras medidas e o procedimento experimental) do nosso trabalho, os resultados obtidos e a discussão a respeito destes.

3.1 *Carbon-black* ou negro de fumo (CB)

O objetivo desta seção é apresentar, sucintamente, algumas características do material que usamos neste primeiro trabalho: o negro de fumo ou “carbon black”.

Segundo a usual definição introdutória [34, 35], “carbon black” é um nome genérico para um grupo de produtos industriais constituídos de uma forma primária, as partículas de negro de fumo, que se organizam em cadeias chamados agregados, que por sua vez são as menores unidades na qual o material se dispersa. Estes agregados, por fim, podem se juntar em formações maiores, chamados aglomerados.

Este produto já vem sendo usado há vários séculos. Chineses e indianos já usavam um preliminar deste material como pigmentos para tintas desde o século III a.C.[34]. Além de continuar sendo usado para este fim, o *carbon-black*(CB) é atualmente usado como pigmento para plásticos, pneus, fibras e borracha, além de outras aplicações [35]. Seu uso industrial está relacionado às suas características, como área superficial específica, tamanho da partícula, estrutura e condutividade.

O negro de fumo pode ser produzido, basicamente, por dois métodos: a combustão incompleta e a decomposição térmica de hidrocarbonetos. A diferença entre estes, respectivamente, é a presença ou não de oxigênio no processo. Estes dois processos são responsáveis pela quase totalidade do negro de fumo produzido no mundo, sendo o processo de combustão

incompleta o principal. Cada um destes métodos pode ser subdividido em outros, com diferentes hidrocarbonetos usados. Controlando as condições experimentais da reação, diferentes tipos de negro de fumo, com diferentes características, podem ser produzidos.

As partículas primárias se unem através de fortes forças eletrostáticas, organizando estruturas maiores, os agregados. Estes agregados podem se ramificar em estruturas tridimensionais complexas, determinando o que chamamos de negro de fumo de altas estruturas. Caso contrário, se o agregado é formado por poucas partículas, o negro de fumo é chamado de baixa estrutura.

Ao falarmos da estrutura de negro de fumo, estamos nos referindo a microestrutura de cada um dos agregados. Cada partícula tem um formato que pode, geralmente, ser aproximada como esférica, e é formada por planos de grafite, orientados aleatoriamente, formando uma estrutura desordenada. Estas partículas são muito pequenas (com diâmetros geralmente menores do que 300 nm), cujo diâmetro pode ser controlado durante a produção, a partir das condições do processo utilizado.

Para determinar a estrutura deste material usa-se a técnica de absorção de óleo pelo pó. Geralmente, determina-se a quantidade de dibutilftalato (DBP) absorvido por 100 g de negro de fumo. Esse valor determina o grau de ramificação desses agregados: um alto valor de absorção significa que o pó é altamente estruturado, com agregados ramificados. Um baixo valor de absorção significa, pelo contrário, que os agregados são pouco ramificados.

Aglomerados são compostos de agregados ligados por forças de Van der Waals, ou seja, podem ser dispersos em unidades menores até, no limite, do tamanho de agregados individuais.

O negro de fumo utilizado é o *Vulcan XC72R*, cedido pela Cabot Corp [35]. É um material muito leve e macio, de densidade igual a $1,87g/cm^3$, desconsiderando o espaço vazio entre os aglomerados. Segundo as notas técnicas desta empresa, este material é de fácil dispersão, com absorção de $DBP = 192mL/100mg$, sendo considerada de média estrutura, com tamanho de partícula média igual a 30 nm. Todas estas informações estão mais detalhadas nas Refs. [34] e [35].

Para verificar algumas destas informações, foram feitas imagens de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para analisar as características morfológicas dos agregados. Observou-se que os agregados são realmente formados por partículas primárias indivisíveis mecanicamente, pois os planos de grafeno de cada partícula funde-se com os planos das vizinhas mais próximas, gerando apenas uma estrutura. Em média, encontramos que as nanopartículas têm diâmetro médio entre 30 e 40nm, e os planos de grafeno (representados como franjas na Figura 3.1) encontram-se sem nenhuma organização aparente em larga escala.

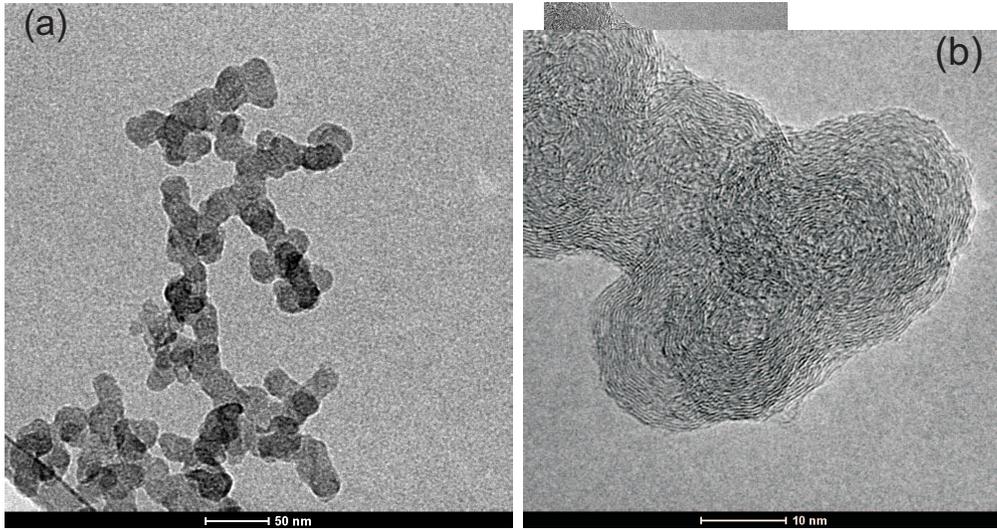


Figura 3.1: a) Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) de um agregado de um carbon-black. b) Detalhe de uma nanopartícula de carbon-black

3.2 Aparato Experimental e Metodologia

Usualmente, as propriedades elétricas do *carbon-black* são estudadas misturando-se esse material a uma matriz polimérica. Neste caso, tanto os regimes de condução quanto o comportamento percolativo da resistividade em função da concentração de CB podem ser estudados [36]. Como não temos tal matriz polimérica para sustentar mecanicamente o negro de fumo, usamos um porta-amostra para este fim. Este porta-amostra é cilíndrico, feito de material isolante elétrico, e cujas tampas, feitas de cobre, funcionam como contato elétrico. O carbono é pressionado dentro deste porta-amostra, de volume conhecido, com diferentes massas de pó, produzindo assim diferentes densidades volumétricas de negro de fumo. Esta grandeza, a densidade volumétrica, também será utilizada como parâmetro de análise.

Um esquema do porta-amostra é mostrado abaixo na Figura 3.2:

Naturalmente, a densidade d de cada amostra é calculada simplesmente por:

$$d = \frac{m}{V_p}$$

onde m é a massa do CB inserida dentro do porta-amostra, cujo volume é V_p .

Para medirmos a resistividade, usamos contatos elétricos na forma de “pseudo-4 pontos”. A palavra *pseudo* é usada aqui porque, efetivamente, existem apenas dois pontos de contato elétrico. No entanto, como fica claro pela Figura 3.2, conectamos dois fios nestes pontos para aplicarmos corrente

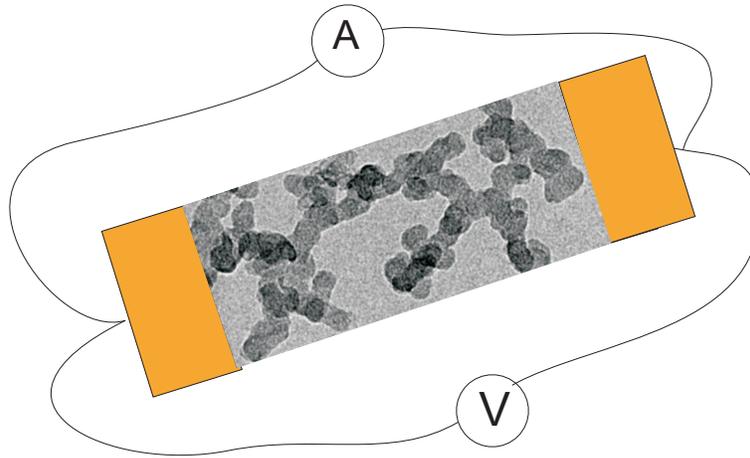


Figura 3.2: Esquema do porta-amostra

elétrica através de uma fonte de corrente e medimos a diferença de potencial usando um multímetro, a partir de outros dois fios, independentes, mas conectados nestas mesmas tampas de cobre.

Poderíamos aplicar corrente e anotar a diferença de potencial usando apenas dois pontos, usando uma fonte de corrente apropriada. Entretanto várias amostras têm resistências muito baixas, da ordem de grandeza da resistência dos fios, o que levaria-nos a um erro experimental considerável.

Os porta-amostras têm formato cilíndrico, como já foi enfatizado. Se A é área da seção reta deste cilindro e l é seu comprimento, a resistividade ρ de cada amostra é dada por:

$$\rho = \frac{V A}{I l}$$

onde V é a diferença de potencial lida no multímetro e I é a corrente elétrica aplicada pela fonte de corrente. O volume do porta-amostra, obviamente, é $V_p = Al$.

Portanto, diferentes amostras, com diferentes densidades volumétricas, foram feitas e a resistividade elétrica foi medida para cada uma delas, em diferentes temperaturas e campo magnéticos. Na literatura, medidas da resistividade em função da compactação do pó de CB já foram feitas, mas em temperatura ambiente, para aplicação de idéias de percolação [37], teoria de meio efetivo [38] ou para estudos estruturais [39].

Porém, o estudo da dependência da resistividade em função da temperatura e campo magnético em algumas amostras de carbono (com amostras preparadas de diferentes maneiras) do tipo coque e bambu termicamente tratado, e de “carbon-glassy” [40], além de carbono de estrutura porosa tais como aerogéis e fibras ativadas [41] já são bem antigos.

No nosso caso, para variarmos a temperatura, usamos um criostato de imersão em hélio líquido da *Oxford*, onde é possível colocar a amostra em um banho de hélio líquido. O espaço onde a amostra é colocada localiza-se dentro de uma bobina supercondutora, que também está imersa em hélio líquido. Quando a bobina está imersa, campos de até 15 T são obtidas dentro desta. O espaço da amostra não está sempre em contato com o espaço da bobina: usando uma chamada “válvula agulha”, é possível separar ambos os espaços. Assim, usando uma bomba mecânica, hélio líquido pode ser injetado da região da bobina até à da amostra. Após esse espaço encher, podemos fechar a válvula agulha e continuar a bombear a região. Através da diminuição da pressão, a temperatura do hélio líquido cai de 4.2K para temperaturas inferiores a 1,4K e, conseqüentemente, a temperatura da amostra cai até esse valor.

Se quisermos aquecer a amostra acima de 4,2K, podemos usar um *heater*, na saída do gás da região da bobina para a da amostra. Neste caso, o líquido pode ser evaporado, elevando a temperatura do espaço da amostra. A temperatura do *heater* é medida por um controlador de temperatura *ITC 5* da *Oxford*, que também é responsável por fornecer a potência necessária para aquecer o *heater*. Um outro sensor de temperatura de ródio-ferro (Rh-Fe número 4113, 27 Ω), foi colocado bem próximo à amostra. É a temperatura deste sensor que é armazenada.

Portanto, para diferentes amostras, com densidades diferentes, a resistividade de cada uma delas foi medida em função da temperatura, em uma faixa entre 1,4 e 180 K. Os resultados serão amostrados na próxima seção.

3.3 Transporte Elétrico em CB: Resultados e discussão

3.3.1 Observação do regimes de condução por HAV

Em um trabalho anterior [26], observamos que a resistividade elétrica do CB em função da densidade volumétrica apresenta um comportamento percolativo. Além disso, para cada densidade, foi medida a resistividade elétrica em função da temperatura T (entre 300 K e 10 K), em um criostato de imersão em gás de Hélio, onde regimes de *hopping* de alcance variável foram identificados, conforme verificado na Figura 3.3.

Observamos que os dados são ajustados muito bem por um expoente 1/4 numa faixa mais ampla de temperaturas. Contudo, esta faixa varia com a densidade: para amostras de baixa densidade, esta se estende desde altas temperaturas até baixas, onde um pequeno desvio ocorre para

o que acreditamos ser outro regime. Este expoente observado pode ser característico tanto do regimes de HAV-Mott quanto do modelo de Sheng e Klafter baseada na energia das partículas carregadas[31]. Assim, os modelos de Sheng e colaboradores [30] para barreiras de tunelamento termicamente moduladas pode ser descartado. O mesmo vale para o modelo de *hopping* em sistemas fractais [25], pois o expoente experimental é diferente do esperado, igual a $3/7$ (Além do mais, embora em temperaturas bem baixas, até $1,2K$, seja possível ajustar os dados usando este expoente, o parâmetro T_0 apresenta forte dependência com a densidade volumétrica, o que, pelo modelo, não seria esperado).

Em amostras de alta densidade, observamos um desvio em altas temperaturas para um regime ainda não identificado. Em baixas temperaturas, porém, a resistividade é melhor ajustada pelo expoente $1/4$, embora a faixa de ajuste seja bastante diminuída.

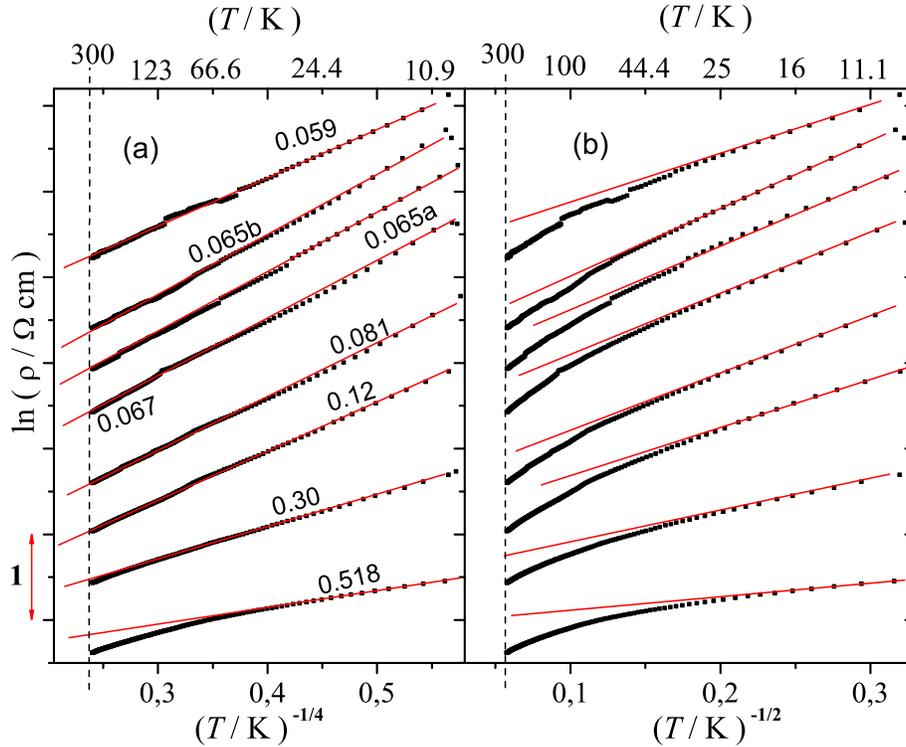


Figura 3.3: Dependência do logaritmo da resistividade com $T^{-0,25}$ e com $T^{-0,5}$ para algumas amostras de CB com diferentes densidades(ρ em $\Omega.cm$ T em K) apresentadas na Referência [26]

Observamos que em algumas amostras há descontinuidades na resistividade em várias amostras com baixas densidades. Após estas

descontinuidades, a derivada variou ou não, durante a varredura, num processo aleatório. Acreditamos que isso foi devido ao rearranjo dos grãos de carbono dentro do porta-amostra, e isto pode eventualmente mudar um pouco a densidade local e alterando o valor da derivada. Outras amostras apresentaram um comportamento diferente do regime de Mott a partir deste ponto da varredura de temperatura. Isto pode ser bem explicado através do modelo de percolação [27]: verificamos anteriormente [26] que as amostras de CB são um sistema percolativo, e que a resistividade $\rho_{1/4}$ das curvas ajustadas a partir da Equação 2.15 em função da densidade volumétrica segue uma lei de potência do tipo $\rho \propto (d - d_c)^{-t}$, onde d_c é a densidade crítica e t é um expoente que depende, em princípio, apenas da dimensionalidade do sistema. Em densidades bem pequenas, próximas ao limiar de percolação, as amostras podem ser bastante heterogêneas, ao contrário daquelas com $d \gg d_c$. Tais heterogeneidades podem provocar tal instabilidades das amostras.

Considerando que a grande maioria das amostras apresenta claramente o expoente 1/4, podemos desconsiderar as amostras que apresentam mudança da derivada e/ou comportamento diferente do padrão, pois estas não são homogêneas. Após este processo, restaram 21 amostras que apresentam o regime claro e ininterrupto, com o mesmo expoente, de 300 até 10K.

Portanto, estes dados podem ser analisados tanto à luz do regime de Mott quanto do regime proposto por Sheng e Klafter [31]. Num trabalho anterior, analisamos os dados usando o modelo de Mott, onde foi feito um ajuste considerando as Equações 2.15 and 2.16, a saber:

$$\ln \rho = \ln \rho_{1/4} + \left(\frac{T_M}{T} \right)^{1/4}$$

O parâmetro T_M apresentou uma forte dependência com a densidade, conforme é mostrado na Figura 3.4.

Pela Equação 2.16, o parâmetro T_M é inversamente proporcional ao cubo do raio de localização eletrônica. A Figura 3.4, portanto, sugere que este raio pode tender a zero para amostras com densidade muito mais alta, levando a uma transição metal-isolante. Contudo, para uma amostra com densidade de 0.90 g/cm^3 , tal transição não foi observada.

Fizemos a análise na Referência [26] considerando que o regime HAV-Mott é o mais apropriado para analisar os dados. Contudo, conforme já foi mencionado, pode-se argumentar que o modelo de Sheng [31] apresentado na Seção 2.6 pode também ajustar os dados, já que também prevê um expoente 1/4, igual ao regime de Mott. Nós decidimos analisar o regime de HAV-Mott porque, em temperaturas um pouco mais baixas que 10 K (o criostato de imersão em gás Hélio chegava até aproximadamente 7 K, mas o controle de temperatura nesta faixa não era tão bom) o expoente parecia se desviar de 1/4 para um valor maior e que parecia ser igual a 1/2 em amostras com

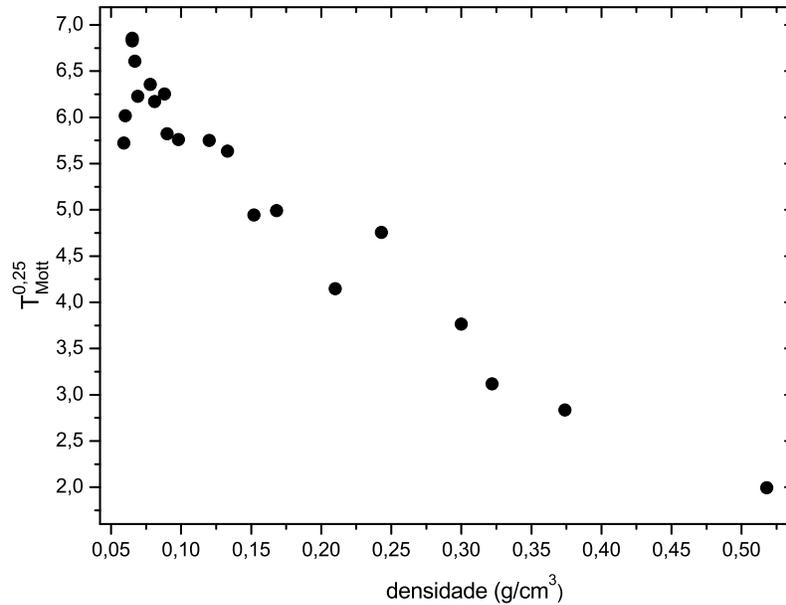


Figura 3.4: Parâmetro $T_M^{1/4}$ em função da densidade apresentadas na Referência [26].

densidades baixas. Contudo, este experimento com esta faixa de temperatura não permitiu dizer, com certeza, que o regime de HAV-ES foi alcançado (além do modelo de Sheng [31], nenhum dos modelos apresentados na Seção 2.6 ajustou os dados corretamente).

Para resolver esta dúvida, portanto, foi necessário medir em temperaturas ainda mais baixas, que exigiram medidas em um criostato de imersão em Hélio líquido, apresentado na Seção 3.2, para confirmar ou não se o regime de HAV-ES seria observado. Novas amostras foram preparadas e inseridas no criostato. Estas novas amostras, contudo, tiveram valor da resistividade coerentes com os apresentados na Referência [26]. A resistividade foi medida numa faixa de temperaturas entre 180 K e 1,2 K, aproximadamente. O regime de Mott foi apresentado sem descontinuidades nas 7 amostras mostradas na Figura 3.5, consideradas, portanto, homogêneas e adequadas para o estudo de transporte.

Da Figura 3.6, em baixas temperaturas o expoente $1/2$ é claramente observado e, em temperaturas mais altas, o expoente $1/4$ é recuperado, conforme mostrado na Figura 3.5. Portanto, o transporte elétrico em CB é mesmo por *hopping*, e o modelo de Sheng e Klafter [31] pode também ser descartado. Contudo, fica evidente um fato inesperado: há uma faixa de temperaturas, definida pelas linhas pontilhadas cinzas, que são ajustados por ambos os expoentes. Isto coloca em dúvida os valores que seriam obtidos para

o parâmetro T_{ES} se um ajuste linear fosse feito nos gráficos $\ln \rho$ versus $T^{-1/2}$. Os valores de T_M também podem não ser confiáveis, pois os parâmetros obtidos nos ajustes lineares nos gráficos $\ln \rho$ versus $T^{-1/4}$ também podem sofrer desvios dos valores corretos devido a essa “mistura” de regimes, e portanto, a Figura 3.4 pode não ser correta.

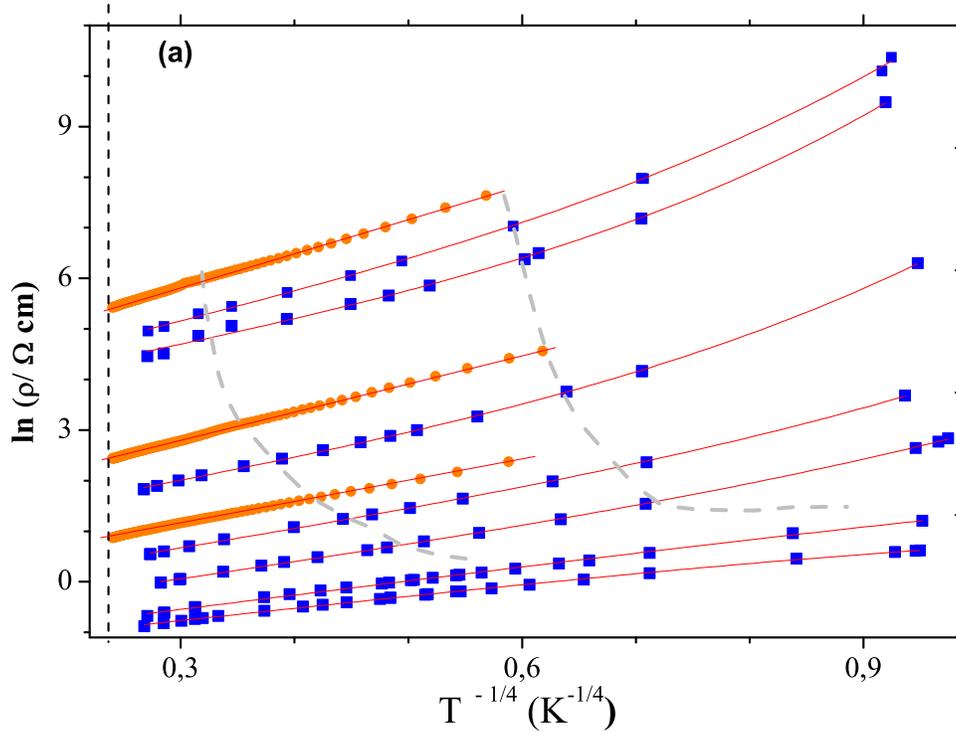


Figura 3.5: Resistividade ρ versus $T^{-1/4}$. Os símbolos quadrados foram medidos entre aproximadamente 180 k e 1,2 K. A densidade das amostras apresentadas, da maior resistividade para menor e em g/cm^3 , é: 0,068; 0,073; 0,165; 0,25; 0,34; 0,41; 0,48. Os símbolos circulares são os dados mostrados na Figura 3.3 correspondendo às densidades com densidades iguais à 0,067, 0,12 e 0,21 g/cm^3 , mostradas aqui apenas para comparação

Para resolver esta dúvida, seria necessário ajustar os dados experimentais usando uma equação que ajuste ambos os regimes, e que forneça os parâmetros de condução corretamente. A primeira tentativa, naturalmente, seria tentar usar a Equação 2.25, resultado do modelo de Aharony e colaboradores [15], por esta ser mais simples e por fornecer os parâmetros de Mott e ES. Contudo, o modelo de Aharony não se baseia num formato para a densidade de estados e, como veremos a seguir, não produz parâmetros de condutividade que variam de uma forma suave com a densidade volumétrica. Por isso, tentamos encontrar uma equação mais simples do que a 2.25 (ou

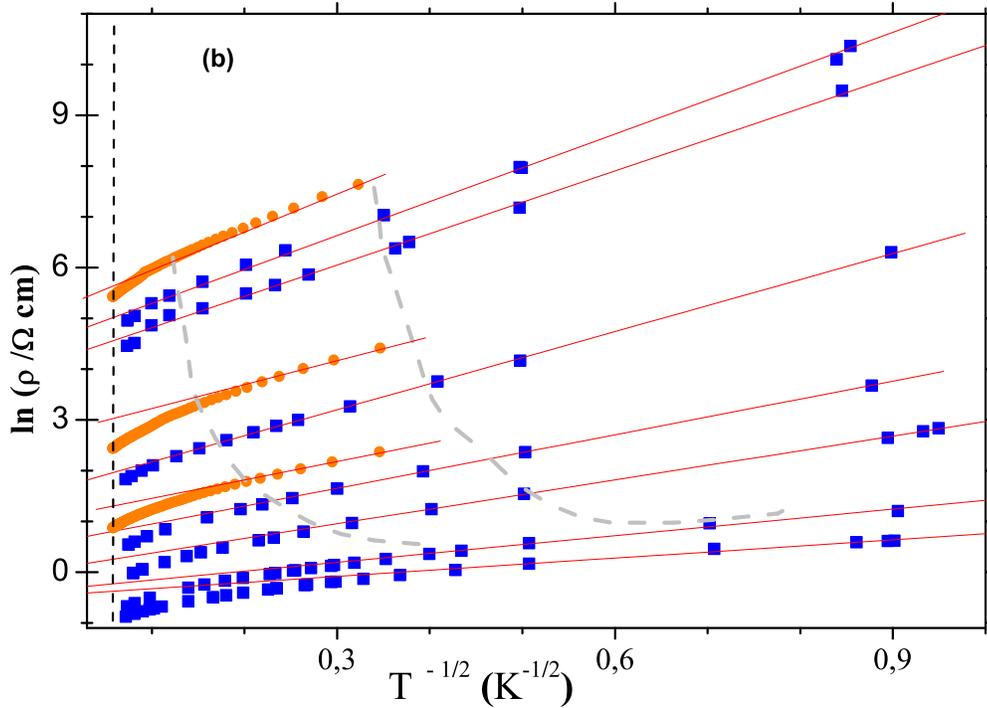


Figura 3.6: Resistividade ρ versus $T^{-1/2}$ para os mesmos dados mostrados na Figura 3.5

seja, mais simples que todas as existentes na literatura, veja a Seção 2.4) e que também tenha um fundamento físico mais forte, baseado num formato razoável para a densidade de estados (conforme vimos, a Equação 2.25 é heurística, e os próprios autores da Ref. [15] recomendam que novas equações sejam propostas, desde que satisfaçam a relação de escala dada pela Eq. 2.23.

Nas duas próximas seções apresentamos essas discussões. Primeiro, ajustaremos os dados com o modelo de Aharony e, em seguida, proporemos uma equação mais simples, baseando-nos nas características básicas das densidades de estado dos regimes de Mott e ES. Por fim, a comparação entre os ajustes e os parâmetros de Mott e ES obtidos será feita.

3.3.2 Ajustando os regimes de *hopping* usando o modelo de Aharony e colaboradores

Usamos a Equação 2.25, cujos parâmetros se relacionam com os usuais de Mott e ES através da Equação 2.26. Os dados ajustados são os das Figuras 3.5 e 3.6, com temperaturas entre aproximadamente 180 K até 1,4 K e com

densidades iguais a 0,073; 0,165; 0,25 e 0,34 g/cm^3 . Fica claro que bons ajustes são obtidos para estas amostras (as amostras com densidades mais altas apresentam fundamentalmente o regime de Mott, sendo que a transição para o regime de HAV-ES não foi observado na faixa de temperaturas medida).

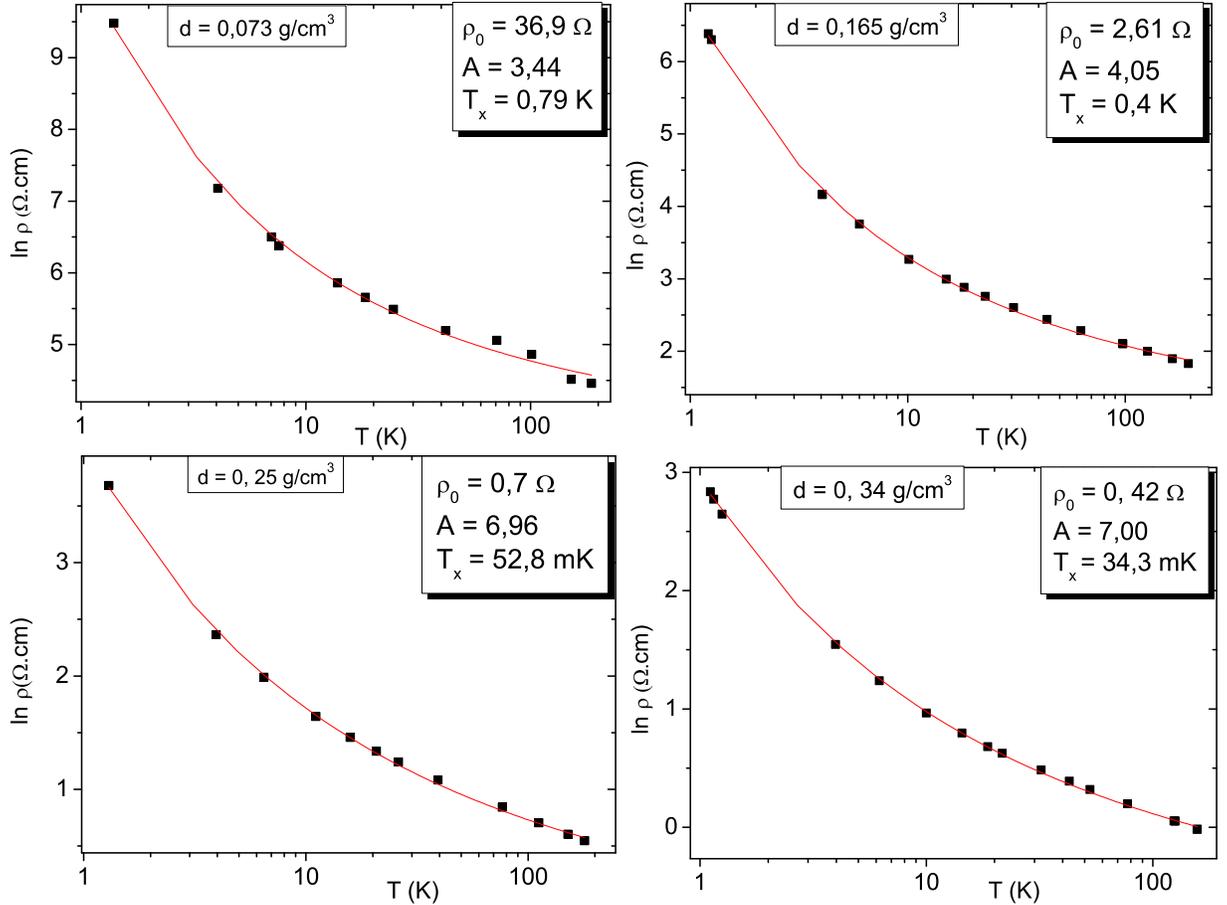


Figura 3.7: Ajustes do logaritmo da resistividade ρ versus T para quatro densidades volumétricas apresentadas nas Figuras 3.5 e 3.6, usando a Equação 2.25

Sendo assim, aparentemente o nosso problema está resolvido, já que obtemos os valores dos parâmetros de *hopping* sem interferência da superposição dos regimes. Mas, ao fazermos um gráfico da dependência desses parâmetros com a densidade, como mostramos na Figura 3.8, onde os parâmetros T_M , T_{ES} e $T_{gap} = \frac{\Delta}{k_B}$ são apresentados, temos um comportamento não suave sobretudo para T_M e nenhuma aparente correlação entre este e o parâmetro T_{ES} . Veremos na Seção 3.3.3 que deveria haver tal correlação.

O uso do modelo de Aharony e colaboradores também não produziu valores razoáveis para os parâmetros de *hopping* em outros trabalhos sobre

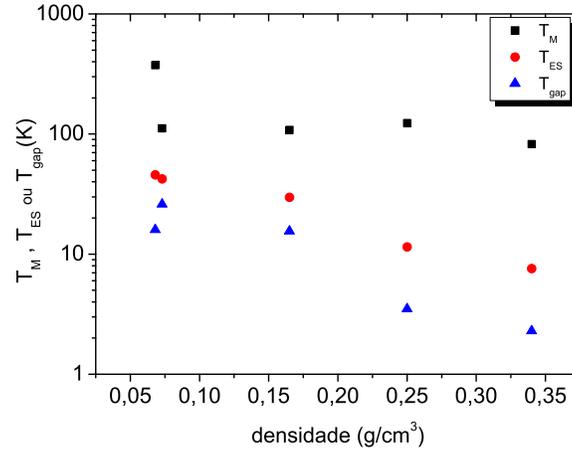


Figura 3.8: Parâmetros T_M , T_{ES} e T_{gap} obtidos pelos ajustes usando o modelo de Aharony e colaboradores

a condução elétrica em semicondutores dopados [19]. Além do mais, como foi apontado na Seção 2.4, este modelo foi construído de forma heurística e sem definir um modelo para a densidade de estados que gera a Equação 2.25. Na Seção 3.3.3 a seguir, apresentaremos um modelo simples, que respeita a relação de escala 2.23 apontada por Aharony e colaboradores, mas com um formato para a densidade de estados.

3.3.3 Proposta de uma nova equação de *hopping* a partir da densidade de estados

Efros e Shklovskii [1] propuseram que, para semicondutores amorfos, a densidade de estados deve se comportar como a Figura 2.9 apresentada anteriormente. Como também já foi mencionado na Seção 2.2, o processo de minimização do expoente da resistividade, que é decorrente da competição entre o tunelamento eletrônico e excitação térmica, só leva em consideração ou o valor constante da densidade de estados (para obtenção do regime de Mott) ou a dependência quadrática devido às interações coulombianas mostrada na Equação 2.18 (que leva ao regime de HAV-ES). Nenhum autor, contudo, jamais considerou a possibilidade de contar os estados entre $\pm\varepsilon$ mostrados na Figura 2.9 e repetir o procedimento de minimização citada para obtenção da equação da resistividade em função da temperatura. Nesse cenário, para $\varepsilon \rightarrow \infty$, ou seja, quando o *gap* é pequeno comparado à faixa otimizada definida por Efros e Shklovskii [1] e mostrada anteriormente na Seção 2.2, o regime de HAV-Mott deve ser dominante. Por outro lado, quando esta faixa for do tamanho do *gap* coulombiano, o regime de HAV-

ES deve ser claro. Entre esses dois limites, a equação obtida pelo processo de minimização deve ajustar os dados experimentais na faixa de transição, além de ajustar corretamente os regimes de HAV-Mott e ES nos limites de temperatura adequados.

Por mais simples que essa idéia possa parecer, nenhum autor propôs tal análise do problema. Vamos resolver este problema para d dimensões. Sendo assim, vamos escrever a densidade mostrada na Figura 2.9 matematicamente:

$$g(\varepsilon) = \begin{cases} g_0 \left| \frac{\varepsilon}{\Delta} \right|^{d-1}, & \text{se } |\varepsilon| \leq \Delta \\ g_0, & \text{se } |\varepsilon| > \Delta \end{cases} \quad (3.1)$$

(No presente texto, usaremos $g_0 = g(\varepsilon_F)$, indistintamente.) A densidade deve ser contínua em $\pm\Delta$, embora a derivada não seja. Segundo Efros e Shklovskii [1] o valor de Δ depende da dimensionalidade do sistema. Para $d = 3$ e 2 , respectivamente, temos:

$$\Delta = e^3 \sqrt{\frac{g_0}{\theta_d \kappa^3}} \quad e \quad \Delta = \frac{e^4 g_0}{\theta_d \kappa^2} \quad (3.2)$$

Neste caso, $\theta_d = \frac{3}{d}$. O próximo passo é fazer a contagem de estados entre $\pm\varepsilon$ definidos na Figura 2.9 que participam da condução por *hopping* definidos pela chamada “banda de energias otimizada”. Isto é facilmente obtido a partir de:

$$N(\varepsilon) = 2 \int_0^\varepsilon g(\varepsilon') d\varepsilon' = \begin{cases} 2\varepsilon \frac{g(\varepsilon)}{d}, & \text{se } \varepsilon \leq \Delta \\ 2g_0 \left[\varepsilon - \Delta \frac{d-1}{d} \right], & \text{se } |\varepsilon| > \Delta \end{cases} \quad (3.3)$$

Devemos lembrar que o processo mostrado na Seção 2.2 para obtenção do regime de Mott se baseava na minimização da resistência do salto e , por consequência, da resistividade mostrada na Equação 2.10. Contudo, conforme foi apontado por [6], este processo não produz a constante β_M corretamente na Equação 2.16, que fornece o parâmetro T_M . Para facilitar os cálculos, ao invés de repetirmos o processo mostrado em [6] que envolve percolação, vamos reescrever a Equação 2.10 da seguinte forma:

$$\ln \frac{R}{R_0} = 2\alpha_1 \frac{r(\varepsilon)}{\xi} + \alpha_2 \frac{\varepsilon}{k_B T} \quad (3.4)$$

onde α_1 e α_2 são tais que devem produzir os valores corretos de β_M e β_{ES} . Vamos substituir a distância do salto $r(\varepsilon)$ por $N(\varepsilon)^{-1/d}$. Repetindo o processo de minimização apresentado na Seção 2.2, encontramos a largura da banda otimizada ε_h e o salto de *hopping* r_h :

$$\frac{\alpha_2 \varepsilon_h}{k_B T} = \begin{cases} \frac{1}{2} \left(\frac{T_{ES}}{T} \right)^{1/2}, & \text{se } T \leq T_{lim} \\ \frac{1}{d+1} \left(\frac{T_M}{T} \right)^{\frac{1}{d+1}} + \frac{T_1}{T}, & \text{se } T > T_{lim} \end{cases} \quad (3.5)$$

$$\frac{2\alpha_1 r_h}{\xi} = \begin{cases} \frac{1}{2} \left(\frac{T_{ES}}{T}\right)^{1/2}, & \text{se } T \leq T_{lim} \\ \frac{1}{d+1} \left(\frac{T_M}{T}\right)^{\frac{1}{d+1}}, & \text{se } T > T_{lim} \end{cases} \quad (3.6)$$

$$\ln \frac{\rho}{\rho_0} = \begin{cases} \left(\frac{T_{ES}}{T}\right)^{1/2}, & \text{se } T \leq T_{lim} \\ \left(\frac{T_M}{T}\right)^{\frac{1}{d+1}} + \frac{T_1}{T}, & \text{se } T > T_{lim} \end{cases} \quad (3.7)$$

A Equação 3.7 ajusta ambos os regimes de HAV, que estão agora bem separados por um valor bem definido de temperatura: T_{lim} . Além do mais, a largura do *gap* suave fica bem definido a partir do novo parâmetro T_1 :

$$\alpha_2 \Delta = \frac{k_B T_1 d}{d-1} \quad (3.8)$$

E os parâmetros T_M e T_{ES} estão conectados aos novos T_1 e T_{lim} :

$$T_1 = \frac{d^2 - 1}{4d^2} T_{ES} \left[\left(\frac{d+1}{2d} \right)^2 \frac{T_{ES}}{T_M} \right]^{\frac{1}{d-1}} \quad (3.9)$$

$$k_B T_{lim} = \frac{4(\alpha_2 \Delta)^2}{k_B T_{ES}} \quad (3.10)$$

A Equação 3.7 é contínua e diferenciável. Em temperaturas inferiores a T_{lim} o regime de HAV-ES é totalmente recuperado. Acima dessa temperatura, o regime de HAV-Mott se manifesta, adicionado a um termo T^{-1} . Em temperaturas muito altas, apenas o regime de Mott deve se manifestar, de tal forma que a faixa de transição é ajustada por este termo T^{-1} . Mais uma vez, devemos lembrar que este processo não permite obter os valores de β_M e β_{ES} , de tal forma que os valores de α_1 e α_2 nas equações anteriores devem fornecer os valores de β obtidos pelo processo de percolação [1, 6]. Pela Referência [1], temos que, para 3-D, $\beta_M = 21,2$ e $\beta_{ES} = 2,8$, o que gera $\alpha_1 = 1,35$ e $\alpha_2 = 0,226$. Para o caso 2-D, temos $\beta_M = 13,8$, segundo a Referência [10] temos $\beta_{ES} = 6,2$, o que produz $\alpha_1 = 1,3$ e $\alpha_2 = 0,59$

Para verificar a consistência da Equação 3.7, devemos primeiramente verificar se esta segue a lei de escala apontada por Aharony e colaboradores [15] e Meir [16]. Vamos definir, por conveniência, $x \equiv \frac{T_{lim}}{T}$ e $A \equiv \left(\frac{T_{ES}}{T_M}\right)^{\frac{1}{2}}$. Com isso, podemos escrever:

$$f_d(x) = \begin{cases} x^{\frac{1}{2}}, & \text{se } x \geq 1 \\ \frac{d+1}{2d} x^{\frac{1}{d+1}} + \frac{d-1}{2d} x, & \text{se } x < 1 \end{cases} \quad (3.11)$$

A função $f_3(x)$ é mostrada na Figura 3.9 nas escalas $x^{1/2}$ (escala superior do gráfico) e $x^{1/4}$ (escala inferior). As linhas pontilhadas que partem da

origem são os regimes usuais de Mott e ES, em suas respectivas escalas lineares. Vamos analisar, primeiramente, a função $f_3(x)$, chamada de curva 2 e na escala superior do gráfico e compará-la com a reta de ES. A função f_3 deveria coincidir com a equação de ES apenas para $x \geq 1$ mas, em valores menores de x , ao redor de $\sqrt{x} \geq 0,84$, estas já coincidem, gerando um valor correto para T_{ES} obtido pela derivada destas. Note, contudo, que para valores menores do que este, é possível traçar retas em certas faixas de temperatura na curva 2, gerando a impressão de que o regime de HAV-ES é atingido. Isto é incorreto pois, nesse caso, as derivadas da curva 2 e da reta de ES não coincidem, gerando valores errados para o parâmetro T_{ES}

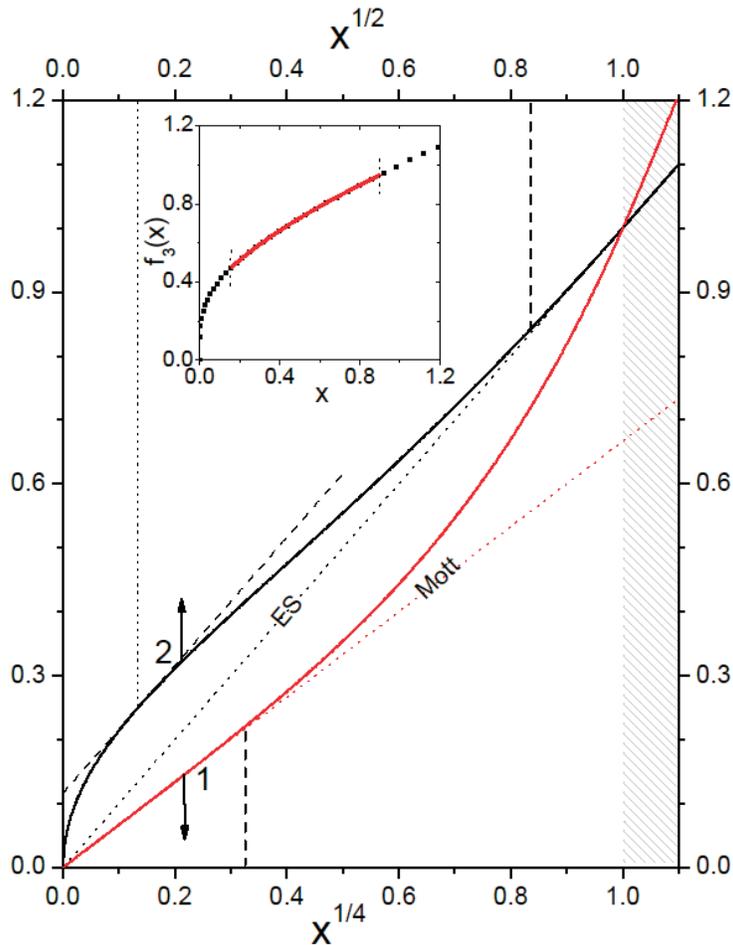


Figura 3.9: Função $f_3(x)$ em diferentes escalas $x^{1/2}$ e $x^{1/4}$. As linhas pontilhadas que partem da origem são as equações de Mott e ES. Em destaque, mostramos uma porção da função $f_3(x)$ ajustada por uma lei de potência, dada por $a + bx^s$, onde $0,5 < s < 1$

Por outro lado, a curva 1, que escreve a função f_3 na escala $x^{1/4}$, coincide com a reta de Mott para valores $\sqrt[4]{x} \leq 0,33$. Para valores maiores que este, as derivadas de ambas as funções são diferentes, gerando também valores errados de T_M . Usando esses valores, podemos descrever matematicamente a faixa de transição, para 3-D e 2-D, respectivamente:

$$1,4T_{lim} < T < 80T_{lim} \quad e \quad 1,4T_{lim} < T < 37T_{lim} \quad (3.12)$$

É verdade que um formato mais realista para a densidade de estados seria conveniente, mas como mostramos na Referência [42], diferentes resultados experimentais apresentados na literatura podem ser ajustados com a Equação 3.7, o que comprova a aplicabilidade desta. Além do mais, mostramos em destaque na Figura 3.9 que os expoentes encontrados na literatura que eventualmente sejam maiores que $1/2$ são, na verdade, porções da função $f_3(x)$ ajustadas em escalas de x não apropriadas.

Finalmente, a partir dessa Figura 3.9 podemos obter uma regra que pode auxiliar-nos para determinarmos se o regime de HAV-ES foi realmente alcançado: ajustamos os regimes de Mott e ES com o tradicional formato $\ln \rho = \ln \rho_0 + \left(\frac{T}{T}\right)^\nu$, onde $\nu = 1/2$ ou $1/4$. Se os valores de $\ln \rho_0$ são iguais para ambos os expoentes, os regimes de Mott e ES devem ter sido corretamente atingidos.

3.3.4 Análise dos dados experimentais usando este novo modelo

Pelas Figuras 3.5 e 3.6 já ficou evidente que os parâmetros $\ln \rho_0$ obtidos pelos ajustes usando as equações de Mott e ES não são os mesmos [43]. Portanto, ajustamos os dados usando a Equação 3.7, gerando curvas que reproduzem muito bem os dados experimentais, conforme mostramos na Figura 3.10.

Os valores de T_{lim} obtidos são realmente baixos, mostrando que o regime de HAV-ES realmente não foi atingido. Para as amostras de baixa densidade, $T_{lim} \approx 1K$, e este valor cai para $T_{lim} \approx 0,26K$, para a amostra com densidade igual a $0,34g/cm^3$. As amostras com densidade d igual a $0,41$ e $0,48g/cm^3$ não apresentam o regime de HAV-ES. Em outras palavras, os parâmetros T_1 e T_{lim} não puderam ser obtidos sem um considerável erro experimental, mostrando que, para que o regime de ES nessas amostras fosse atingido, temperaturas muito menores às que medimos seriam necessárias.

Já que a faixa de temperaturas onde o regime de HAV-ES não foi atingido, se tivéssemos feito a análise considerando as retas mostradas na escala de $T^{-1/2}$, os valores de T_{ES} obtidos seriam incorretos, levando a conclusões errôneas sobre o transporte elétrico no material. Os parâmetros T_M , T_{ES} e T_{gap} são mostrados na Figura 3.11 em função da densidade volumétrica. Fica claro que todos os três parâmetros dependem suavemente com a densidade,

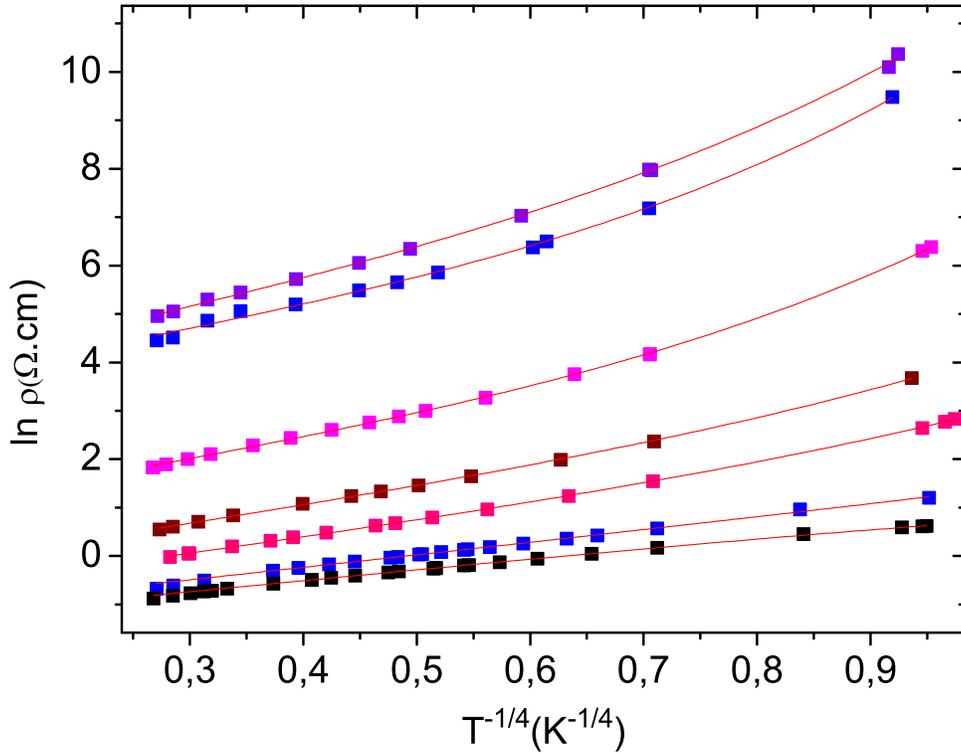


Figura 3.10: Ajustes dos dados experimentais mostrados na Figura 3.5 usando a Equação 3.7

ao contrário dos obtidos a partir da equação de Aharony mostrados na Figura 3.8. Isto é esperado, uma vez que de acordo com as Equações 2.16 (que mostra que $T_M \propto (g_0 \xi^3)^{-1}$, Equação 2.21 (que define que $T_{ES} \propto (\kappa \xi)^{-1}$ e a definição do *gap* dada pela Equação 3.2 (em 3-D), todos esses parâmetros deveriam realmente decrescer quando a densidade aumenta, já que o comprimento de localização e a constante dielétrica devem aumentar quando a densidade da amostra também aumenta.

A Figura 3.11 mostra que as três temperaturas características de condução elétrica na amostra têm um comportamento similar com a densidade, o que nos leva a pensar se estes três parâmetros não são proporcionais. E, de fato, são: se multiplicarmos T_{ES} por B^2 e T_{gap} por B^3 , estes dois se igualam a T_M , sendo B igual a 3,1.

Se usarmos essas relações e substituí-las nas equações que definem o *gap* (Equação 3.2) e os parâmetros T_M e T_{ES} obtemos que:

$$\kappa \propto \xi^2 \quad e \quad \Delta \sim (g_0 \xi^3)^{-1} \sim \frac{e^2}{\kappa \xi} \quad (3.13)$$

A primeira relação é esperada para um sistema onde haja estados

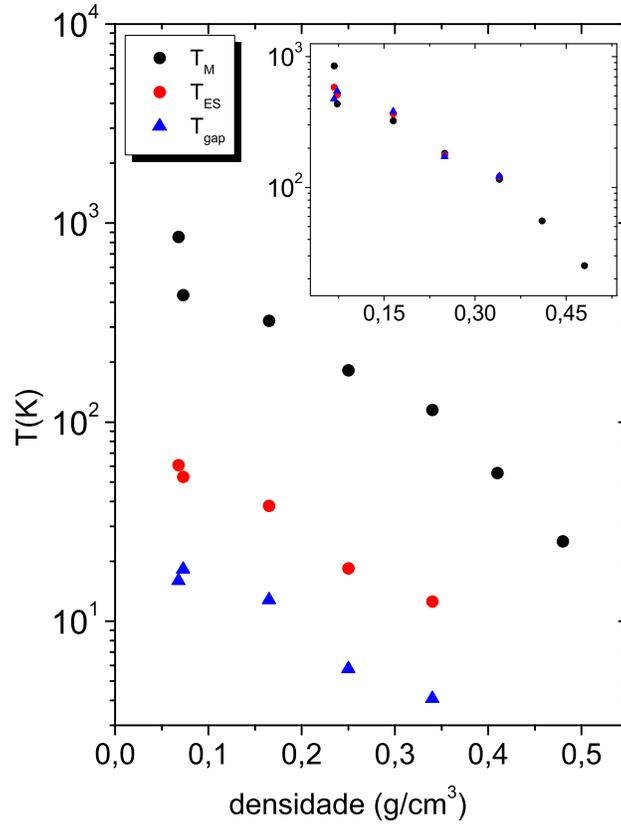


Figura 3.11: T_M , T_{ES} e $T_{gap} = \frac{\Delta}{k_B}$ obtidos a partir dos ajustes dos dados experimentais mostrados na Figura 3.10. Em destaque, T_M , B^2T_{ES} e B^3T_{gap} . O parâmetro B , definido no texto, é igual a 3,1.

localizados [4]. A segunda indica que a largura do gap é da ordem da interação coulombiana entre os dois portadores de carga que participam do processo de *hopping*, separados por uma distância igual ao comprimento de localização dos portadores. Se usarmos o fato de que T_M e a largura do *gap* estão empiricamente ligados e a Equação 3.5, temos que:

$$\frac{\varepsilon_h}{\Delta} = 0,67 + 2,58 \left(\frac{T}{T_{gap}} \right)^{\frac{3}{4}} \quad (3.14)$$

Para a amostra com densidade $d = 0,073g/cm^3$ encontramos $T_{gap} \approx 18,3K$. A menor temperatura alcançada em nosso criostato foi de 1,2 K, que levados à Equação 3.14, produz $\frac{\varepsilon_h}{\Delta} \approx 1$. Para amostras com densidades mais altas, o valor de T_{gap} cai, o que leva a valores de $\frac{\varepsilon_h}{\Delta} > 1$, o que mostra que o regime de HAV-ES “puro” realmente não foi alcançado.

Um fato que surge dos parâmetros obtidos experimentalmente: para a

amostra mais densa, $d = 0,34g/cm^3$ que foi ajustada usando a Equação 3.7 encontramos $T_M = 115,3$ K. A menor temperatura obtida no experimento foi 1,2 K. Substituindo esses valores na Equação 3.6, encontramos que $\frac{r_h}{\xi} < 1$, ou seja, o salto de *hopping* é menor que o comprimento de localização. Isto não ocorre para temperaturas menores que $T = 8,47mK$ nessa amostra. Para a amostra menos densa, o salto é maior que o raio de localização para temperaturas menores que $T = 62,6mK$. Isso indica que o raio de localização realmente aumenta com a densidade volumétrica, a ponto de haver outros estados disponíveis dentro do volume localizado que permitem o salto do portador de cargas.

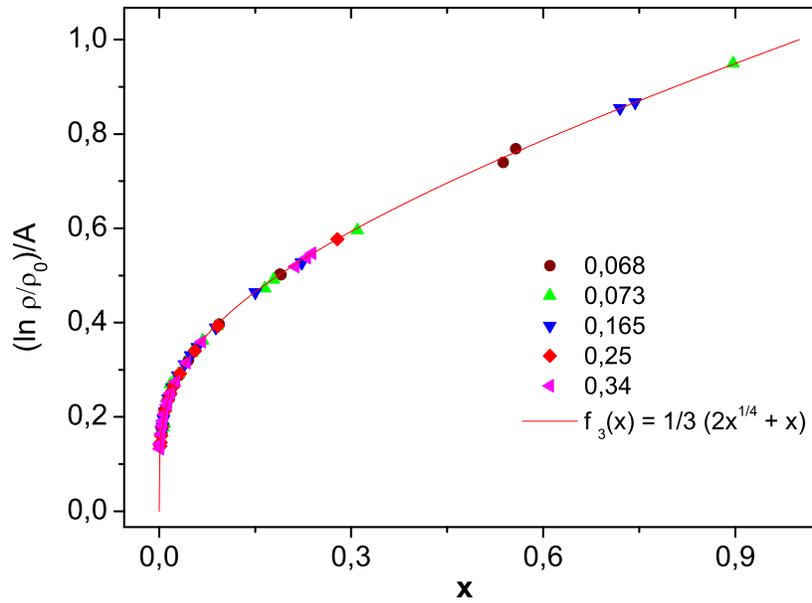


Figura 3.12: Dados Experimentais para todas as amostras, numa escala de $\ln\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)/A$ em função de x e a função $f_3(x)$ dada pela Equação 3.11

Além do mais, é possível concluir que o salto ocorre dentro da nanopartícula de carbono da seguinte forma: considere, a partir da Figura 3.1 que a nanopartícula tenha 40 nm de diâmetro. A partir da definição de T_{ES} dada pela Equação 2.21, podemos calcular o valor do produto $\kappa\xi = \frac{47}{T_{ES}} \mu m / K$. Para a amostra $d = 0,34g/cm^3$ encontramos $\kappa\xi = 3,7\mu m$ e, para $d = 0,068g/cm^3$, temos $\kappa\xi = 770nm$. Para que o comprimento de localização esteja dentro da nanopartícula, é necessário que a constante dielétrica seja igual a 93, para a amostra mais densa, e igual a 19, para a segunda, com menor densidade. Estes valores estão coerentes com aqueles observados em compósitos com CB ou via espectroscopia de impedância que fizemos nessas amostras (embora estas medidas não tenham fornecido dados

conclusivos a respeito da constante dielétrica do CB). Ou seja, os agregados de CB são isolantes que conduzem via estados localizados que estão dentro da nanopartícula. Assim, mesmo para amostras muito densas, não deve ocorrer uma transição metal-isolante. Isto está de acordo com uma amostra que testamos, com densidade igual a $0,90\text{g/cm}^3$, onde a resistividade sempre aumenta com a diminuição de temperatura. Pela Figura 3.11, podemos extrapolar que a largura do *gap* é ainda maior em agregados individuais, o que evidencia o caráter isolante dessas estruturas de carbono.

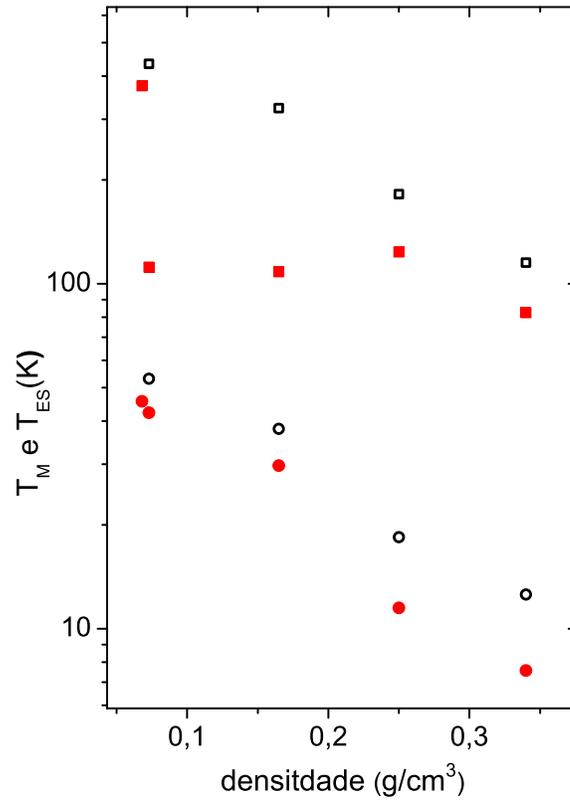


Figura 3.13: Parâmetros T_M (símbolos quadrados) e T_{ES} (círculos) usando o modelo disponível nesse trabalho e obtidos via a Equação 2.25 e o modelo de Aharony e colaboradores [15]

Para finalizar esta seção, apresentaremos duas figuras. Primeiramente, podemos apresentar os dados mostrados e ajustados na Figura 3.10 colapsados em apenas uma curva. Para tal, definimos $x \equiv \frac{T_{lim}}{T}$ e $A \equiv$

$\left(\frac{T_{ES}}{T_{lim}}\right)^{1/2}$ e, usando os valores obtidos a partir dos ajustes, os dados para todas as amostras foram colocados num mesmo gráfico numa escala $\ln\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right)/A$ em função de x . Como era de esperar, os dados experimentais de todas as amostras são muito bem descritas a partir da função mostrada na Equação 3.11, mostrando que a Equação 3.7 e os dados experimentais seguem a lei de escala proposta por Aharony e colaboradores [15]. Isto é mostrado na Figura 3.12.

E, finalmente, comparamos na Figura 3.13 as temperaturas características T_M e T_{ES} obtidas usando a Equação 2.25, proposta por Aharony e colaboradores [15] (pontos em vermelho), e a Equação 3.7, proposta neste trabalho (pontos em preto).

Conforme já mencionamos na seção 3.3.2, os parâmetros de condutividade T_M e T_{ES} obtidos pelo modelo de Aharony não são proporcionais, o que levaria que a relação $\xi^2 \propto \kappa$ não é válido para nossas amostras. Ou seja, uma conclusão contrária ao que foi obtida usando nosso modelo. Consideramos isso uma evidência que o presente modelo é adequado para ajustar dados de condutividade elétrica em materiais que apresentem condução por *hopping*, mas medidas em outros materiais são necessárias para que uma melhor comparação profunda entre ambos os modelos seja feita.

Estes resultados foram aceitos para publicação [44].

Capítulo 4

Magnetotransporte em CB

Nos capítulos anteriores, mostramos que o modelo de condução por *hopping* é o que melhor ajusta os dados experimentais, produzindo parâmetros razoáveis quando usamos uma nova formulação para o problema, mostrada na Seção 3.3.3 que gera uma equação que ajusta os regimes de HAV, além da faixa de transição. Para completar a análise das propriedades elétricas do material, para cada ponto experimental mostrado na Figura 3.10, em uma temperatura fixa, foi aplicado um campo de até 15 T, e a resistividade em função do campo magnético foi obtida.

Nesse capítulo, discutiremos o magnetotransporte elétrico em carbon-black. Observamos que, em baixas temperaturas a resistividade aumenta com a aplicação do campo magnético, gerando uma magnetoresistência positiva (MRP) e, em temperaturas mais altas a magnetoresistência se torna negativa (MRN). Não há, contudo, um modelo teórico “fechado” para a magnetocondutividade no regime de hopping, que responda à todas as variáveis envolvidas e explique os gráficos obtidos. Devido a isso, este capítulo terá um formato diferente dos anteriores: ao invés de apresentarmos um capítulo com o resumo dos modelos teóricos existentes e outro, apresentando os resultados experimentais, teremos apenas este capítulo onde a teoria e os resultados serão mostrados.

Majoritariamente, foram feitas medidas para um campo magnético aplicado paralelo ao eixo do porta-amostra. Medidas com campo perpendicular ao eixo não mostraram diferenças entre as duas orientações.

Na primeira seção, iniciaremos com uma discussão básica: como o campo magnético aplicado afeta as funções de onda do elétron localizado?

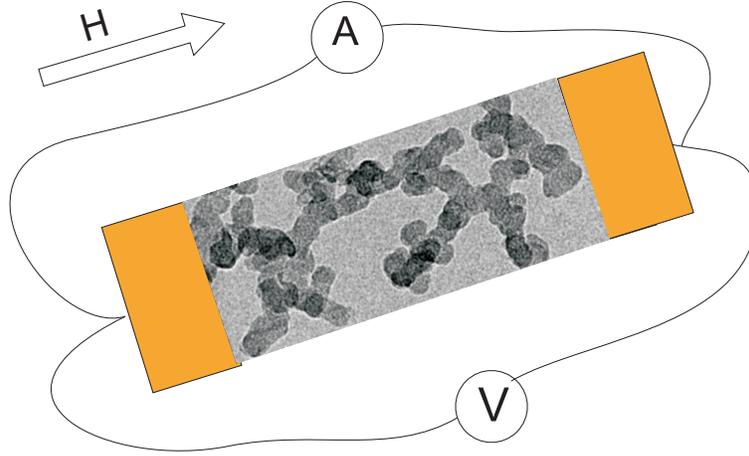


Figura 4.1: Figura ilustrativa de um porta-amostra e a orientação do campo magnético nas amostras medidas

4.1 Efeitos de campo magnético na função de onda localizada: contração do raio de localização

Como foi feito no capítulo anterior, vamos partir da aproximação de que as impurezas são caracterizadas por funções de onda do tipo hidrogenóides. Isto é feito no livro de Efros e Shklovskii [1], onde os autores fazem a dedução partindo da equação de Shrodinger de um elétron num doador e submetido a um campo magnético \vec{H} paralelo ao eixo z das coordenadas cilíndricas (usadas como sistemas de coordenadas), associado a um potencial vetor \vec{A} , modifica a equação de Schrodinger de tal forma que observamos o aparecimento de uma “energia potencial magnética” E_M dada por:

$$E_M = \frac{\hbar^2 r^2}{8m\lambda^4} \quad (4.1)$$

onde r é a componente radial das coordenadas cilíndricas e λ é o chamado “raio magnético” dado por:

$$\lambda = \left(\frac{\hbar}{eH} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.2)$$

Nesse caso, não há solução explícita para a Equação de Scrodinger, exceto nos limites assintóticos de $\frac{\lambda}{\xi}$, onde ξ , definido anteriormente como raio de localização, ainda mantém esse conceito e, na presente discussão, é análogo ao raio de Bohr da impureza na ausência de campos externos aplicados. Para

campos muitíssimo pequenos há poucos efeitos da aplicação do campo de tal forma que a energia do elétron e seu raio de Bohr permanecem praticamente inalterados. Para campos maiores, as mudanças são mais dramáticas.

Apenas com o intuito de exemplificar isso, lembremos que, na ausência de campos aplicados, a função de onda ψ do elétron num doador decai exponencialmente com uma distância r' da origem, ou seja, $\psi \propto \exp\left(\frac{-r'}{\xi}\right)$. Mas se um campo relativamente fraco for aplicado, haverá apenas uma pequena correção no expoente dada por:

$$\psi \propto \exp\left(\frac{-r'}{\xi} + \frac{-r^2 r' \xi}{24\lambda^4}\right) \quad (4.3)$$

Quando nos referimos a campo suficientemente fraco, referimo-nos a condição $\lambda \gg \xi$ mas com $\xi \leq r \leq \frac{\lambda^2}{\xi}$, ou seja, o decaimento exponencial da 4.3 é válido longe, mas não muito longe do eixo z . Ambos os termos no expoente podem ser encarados como barreiras de potencial que o elétron deve atravessar quando tunela de um sítio para um outro. A primeira barreira é a usual (ou seja, é a barreira em campo nulo pela qual o elétron deve tunelar), mas a segunda depende do campo aplicado. Segundo Efros e Shklovskii [1], essa dá significado físico ao comprimento $\frac{\lambda^2}{\xi}$: quando $r \approx \frac{\lambda^2}{\xi}$, a segunda barreira se torna tão alta quanto a primeira. Assim, se o segundo termo é pequeno, este é apenas uma correção na função de onda. Mas se $r \gg \frac{\lambda^2}{\xi}$, o segundo termo governa o decaimento exponencial de tal forma que podemos encarar a função de onda do elétron como sendo quase igual a de um elétron livre no campo magnético. Expressando isso matematicamente, temos:

$$\psi \propto \exp\left(\frac{-|z|}{\xi} + \frac{-r^2}{4\lambda^2}\right) \quad (4.4)$$

A Equação 4.3 é a expressão em campos baixos e a Equação 4.4 se refere a situação de campos altos. Naturalmente, esta definição de alto e baixo depende das condições dadas para cada equação, ou seja, da relação entre ξ e λ , e não do valor do campo em si. Por exemplo, a condição $\lambda \approx \xi$ não está englobada nas condições acima. Nestas condições, a faixa $\xi \leq r \leq \frac{\lambda^2}{\xi}$ diminui até que $\lambda \approx \xi$ é satisfeito. Nesse caso, a forma assintótica da função de onda é idêntico ao que temos na Equação 4.4, mas substituindo ξ por ξ_H dado por:

$$\xi_H = \frac{\hbar}{\sqrt{2mE_H}} \quad (4.5)$$

este é o “raio de Bohr” da impureza que passa a depender do campo, uma vez que E_H é a energia do auto-estado do elétron sob a aplicação de um campo. Quando $\lambda \gg \xi$, temos $E_H = E_0$ e $\xi_H = \xi$, ou seja, a condição $\lambda \approx \xi$ está contida na Equação 4.4.

Para campos muito fortes, na condição $\lambda \ll \xi$, o campo aplicado provoca um decaimento ainda mais forte da função de onda caracterizado por uma energia do elétron dada por:

$$E_H = E_0 \ln \left(\frac{H}{H_0} \right)^2, \quad H_0 = \frac{cm^2 e^3}{\kappa^2 \hbar^3} \quad (4.6)$$

onde c é a velocidade da luz, m é massa do elétron. O que fica bem claro é que, em todas as condições citadas aqui, a aplicação de um campo magnético forte provoca uma redução da “cauda” das funções de onda eletrônicas, ou seja, o decaimento exponencial é ainda mais rápido. Em outras palavras, *a aplicação de um campo magnético contrai a função de onda do elétron*. Esta é a conclusão mais importante até aqui, nesta seção.

Se a função de onda do elétron é mais localizada, toda a discussão subsequente à definição do expoente ξ_{ij} da resistência R_{ij} dada pela Equação 2.10 deve ser refeita. Há uma variação $\Delta\xi$ devido à aplicação do campo magnético, e quando repetimos o processo de minimização desse expoente para obtenção da “banda ótima”, obtemos novos comportamentos nos regimes de HAV. Por exemplo, no regime de Mott e para campos fracos, temos o seguinte comportamento da resistividade elétrica:

$$\ln \frac{\rho(H)}{\rho(0)} = \frac{5}{2016} \frac{e^2 \xi^4 H^2}{c^2 \hbar^2} \left(\frac{T_M}{T} \right)^{\frac{3}{4}} \quad (4.7)$$

E, para campos altos:

$$\ln \frac{\rho(H)}{\rho(0)} = \left[\frac{T_M(H)}{T} \right]^{\frac{1}{3}}, \quad T_M(H) = \frac{2,1eH}{g(\epsilon_F) c \hbar \xi_H k_B} \quad (4.8)$$

De acordo com Efros e Shklovskii, a dependência de ξ_H com o campo magnético é muito mais fraca que a dependência linear no numerador, o que leva a $T_M \propto H$.

O que fica evidente nas Equações 4.7 e 4.8 é que a contração da função de onda dos elétrons leva a uma MRP. Isto é óbvio quando lembramos que, para que haja um “salto” entre dois estados localizados, a superposição das funções de onda deve ser considerável. Esta superposição, porém, diminui se um campo é aplicado devido à contração citada.

Por curiosidade, para uma densidade de estados igual à mostrada na Equação 2.18, que leva ao regime de HAV-ES, o procedimento leva, para campos baixos, à:

$$\ln \frac{\rho(H)}{\rho(0)} = 0.0015 \left(\frac{\xi}{\lambda} \right)^4 \left(\frac{T_{ES}}{T} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (4.9)$$

E, para campos altos:

$$\ln \frac{\rho(H)}{\rho(0)} = \left(\frac{T_{ES}(H)}{T} \right)^{\frac{3}{5}}, \quad T_{ES}(H) = \frac{3,17e^2}{\kappa\xi^*}, \quad \xi^* = (\lambda^2\xi_H)^{1/3} \quad (4.10)$$

Na Referência [1], estas equações estão deduzidas, mas esta é a conclusão principal desta seção: a contração do raio de localização leva sempre a uma MRP.

Na próxima seção, apresentaremos um quadro geral do que foi observado para a magnetoresistência para as amostras de carbon-black, e compararemos com a conclusão da presente seção.

4.2 Magnetoresistência em CB

Para a amostra com densidade igual a $0,48g/cm^3$, apresentamos na Figura 4.2 o comportamento geral da magnetoresistência $MR = \frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(0)}$ em função do campo magnético aplicado, em diferentes temperaturas.

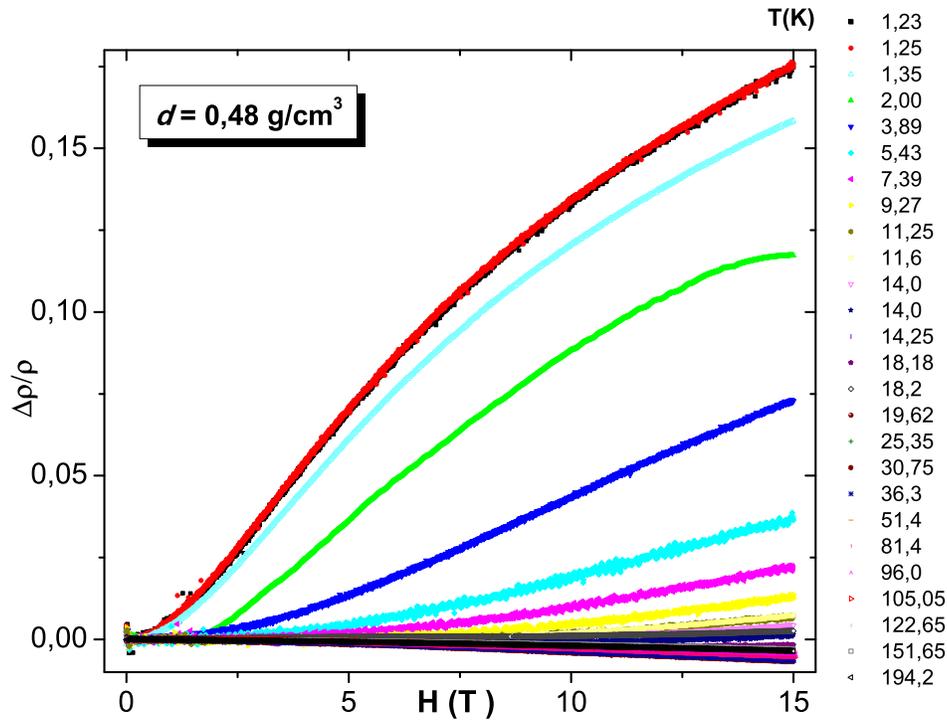


Figura 4.2: Magnetoresistência para a amostra $d = 0,48g/cm^3$ em diferentes temperaturas

Para algumas temperaturas, resolvemos exibir nas Figuras 4.2 e 4.3 as curvas de magnetoresistência suavizadas, a partir do uso de programas de tratamento de dados.

De $T = 1,23K$ até aproximadamente $10K$, é evidente que há uma MRP dominante, de cerca de 17% de variação da resistência, na temperatura mais baixa. Entretanto, em $15 K$, a MR é próxima de zero, e em temperaturas um pouco maiores, ela se torna negativa. Em temperaturas um pouco acima de $15 K$ uma competição entre componentes positiva e negativa da MR se torna bastante evidente, e rapidamente ela se torna apenas negativa ($\approx 18K$) em todas as faixas de campo magnético. Na figura 4.3 mostramos em detalhes a MRN. Note que o módulo máximo da MR (ou seja, num campo aplicado de $15 T$) é muito pequena (o valor máximo obtido para a MRN foi de $\approx 0,67\%$), mas este valor máximo varia com a temperatura: atinge $\approx 0,67\%$ em torno de $32 K$ e depois cai $\approx 0,3\%$ em torno de $150 K$.

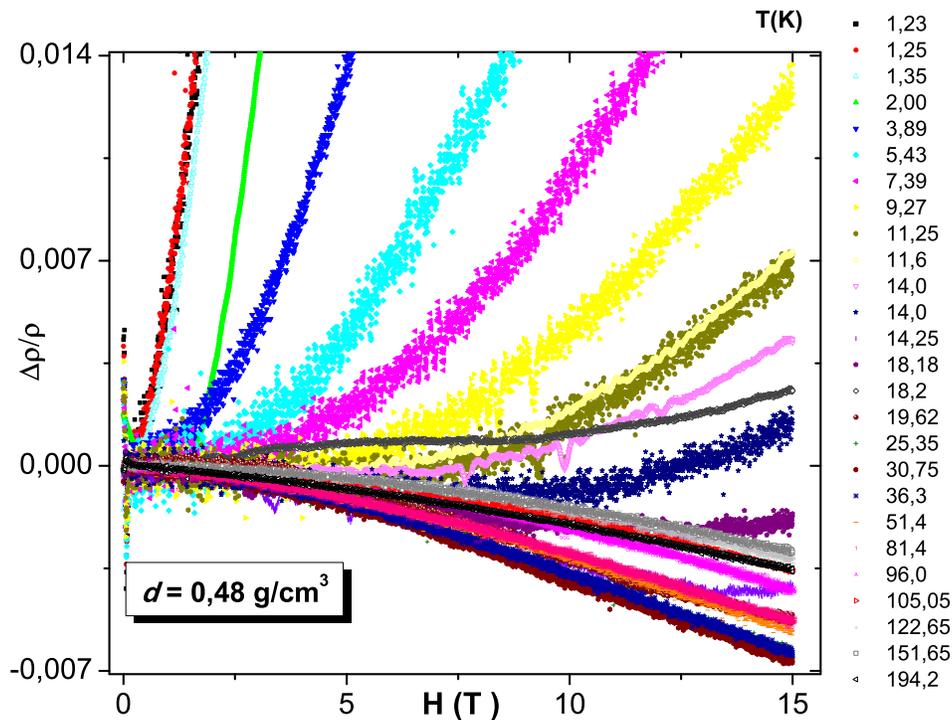


Figura 4.3: Detalhe da magnetoresistência negativa para a amostra $d = 0,48g/cm^3$ em diferentes temperaturas

O mesmo comportamento ocorre para todas as amostras com densidades menores. A amostra com uma das densidades mais baixas, $d = 0,073g/cm^3$, ou seja próxima da densidade crítica, também apresenta o

mesmo comportamento. Em temperaturas baixas, a MR é fortemente positiva, atingindo valores maiores do que 20%.

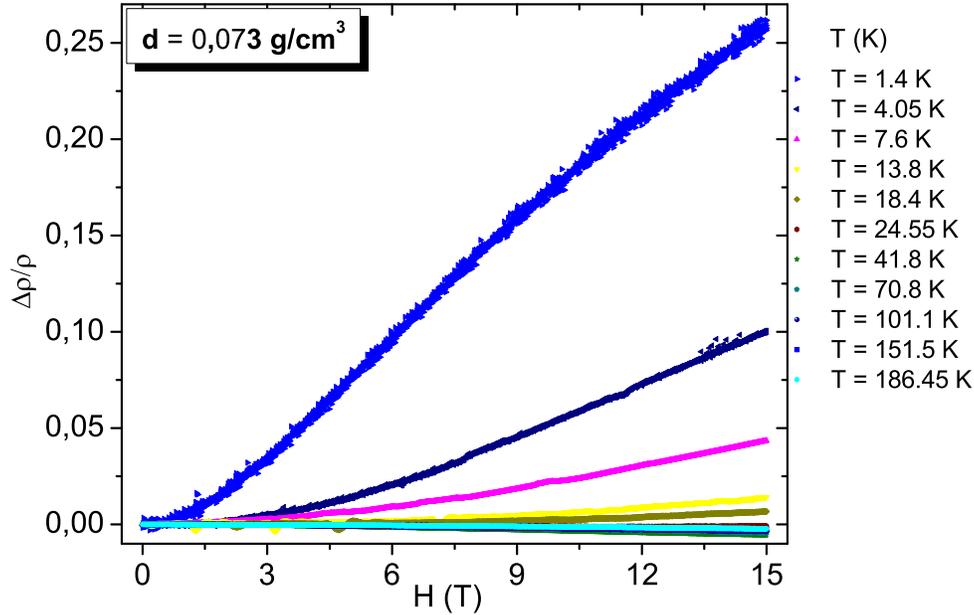


Figura 4.4: Magnetoresistência para a amostra $d = 0,073 \text{ g/cm}^3$ em diferentes temperaturas

Em temperaturas mais altas, a magnetoresistência se torna negativa, novamente com um módulo baixo, conforme mostrado na Figura 4.5.

Na literatura, comportamento similar já foi observado em filmes de carbono amorfo próximo à transição metal-isolante (mas não foi observada a MRN em altas temperaturas) [45], e em redes de carbono mesoscópicas [46] que apresentam regimes de condução por HAV uma grande MRP em baixas temperaturas (onde os expoentes esperados para MR em HAV foram observados) e uma pequena MRN, que não foi analisada profundamente. Em compósitos de polímero-CB, tal comportamento de ambas as componentes positiva e negativa da MR também foi observado [47], mas nesse caso os dados foram explicados a partir dos modelos de superlocalização da função de onda eletrônica, o que já foi descartado em nossos dados experimentais.

Vamos, agora, analisar cada faixa de temperatura. Nestes regimes de MR, visualmente a mais interessante é a parte negativa. Isto devido à muito interessante dependência com H^2 da resistividade: como já foi dito, acima

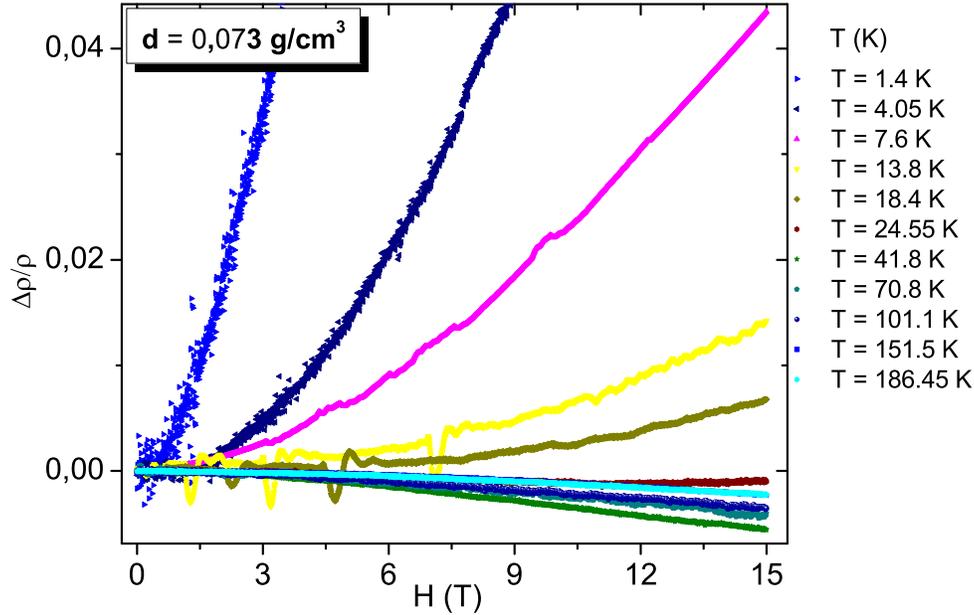


Figura 4.5: Detalhe da magnetoresistência negativa para a amostra $d = 0,073 \text{ g/cm}^3$ em diferentes temperaturas

de $15 \sim 20 \text{ K}$ a MR passa de quase zero para negativa, com um módulo bem pequeno. Contudo, experimentalmente, há uma dificuldade em obter-se as curvas de MRN devido a esse módulo pequeno: enquanto a temperatura é fixa em um dado valor, o campo magnético varia entre 0 e 15 T, num processo que pode variar entre 25 e 30 minutos (entre a subida e a descida do campo. A variação do campo magnético foi feita numa taxa entre 1 e $1,25 \text{ T/min}$). A estabilização da temperatura é particularmente difícil em temperaturas acima de 100 K e, mesmo em temperaturas fixas, variações da ordem de 0,1 K são esperadas. Além do mais, o próprio sensor de temperatura na amostra tem uma pequena MR, contribuindo para uma pequena variação de temperatura. Embora estas flutuações sejam usuais, para o nosso sistema onde a variação de temperatura provoca uma variação exponencial (do tipo HAV-Mott) na resistividade, isto provoca uma mudança considerável na resistividade que, embora não suprima a MRN, impede que uma análise mais profunda seja feita.

Contudo, para minimizarmos esse problema, armazenamos os dados da resistividade, campo magnético e temperatura do sensor durante a subida e a descida de campo, para uma mesma amostra. Assim, fizemos uma média

aritmética dos dados quando o campo vai de 0 a 15 T e de 15 T a campo nulo.

O resultado final é surpreendente: o logaritmo desta resistividade “média” é proporcional a H^2 , acima de alguma temperatura entre 40 e 50 K, até as temperaturas mais altas medidas nas curvas de MR, para *todas* as amostras, *entre 0 e 15 T*. Na Figura 4.6 mostramos o logaritmo da razão entre os valores da resistividade para campos diferentes de zero e para $H = 0$, para quatro amostras e em temperaturas fixas.

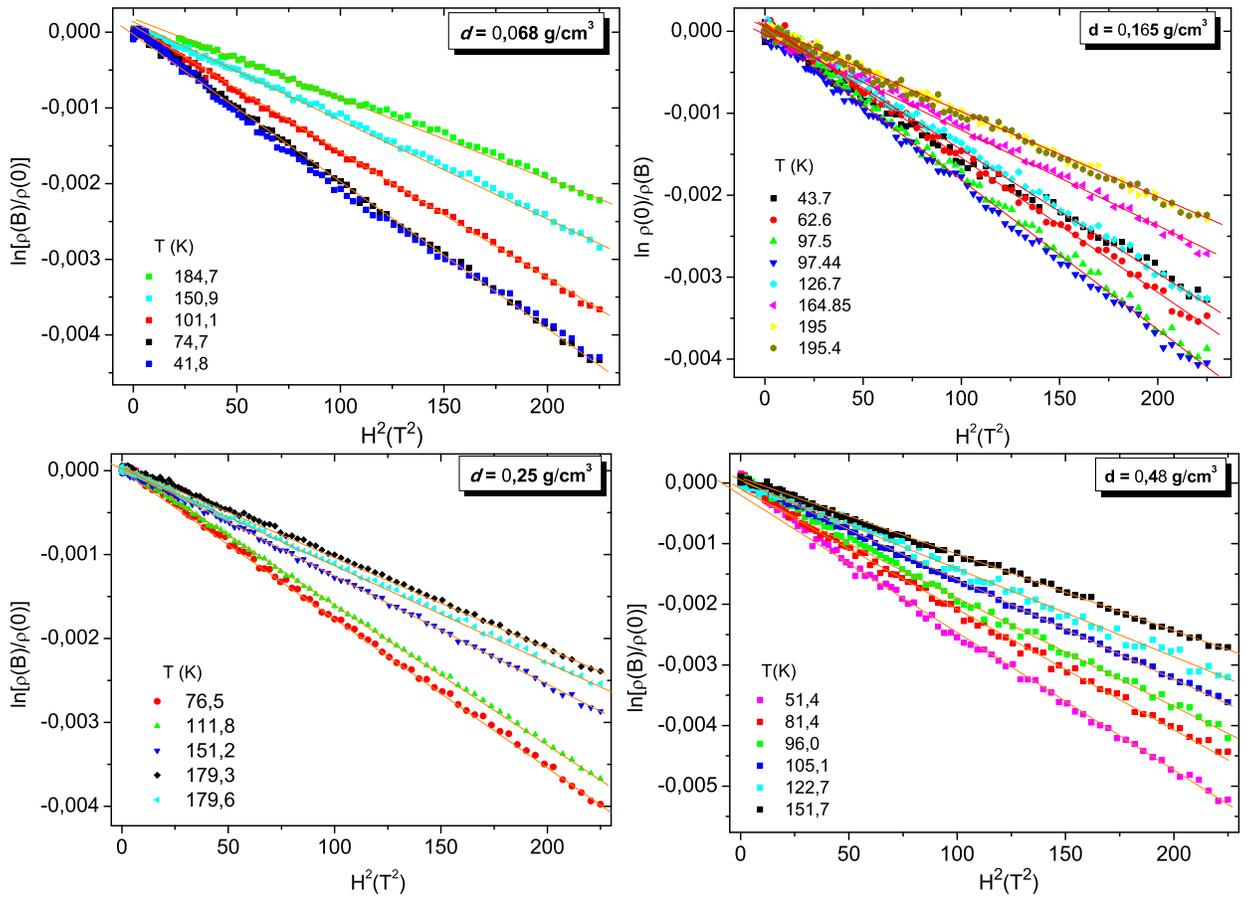


Figura 4.6: Magnetoresistência em função do campo magnético para quatro densidades volumétricas apresentadas e em diferentes temperaturas

Estes resultados mostram que as fórmulas dadas na Seção 4.1 não devem ajustar nossos dados experimentais em todas as temperaturas, já que considerando apenas a contração da função de onda, uma MRP deveria ser observada, já que nossos resultados mostram que há uma mistura de fenômenos que levam a MRP competindo com MRN. Vamos, portanto, analisar a componente positiva da MR em temperaturas muito baixas.

Como já comentamos anteriormente, em temperaturas menores do que

15 ~ 20 K a MR passa de zero para positiva, mas com um grande aumento do módulo da MR entre, aproximadamente, 10K e 1,4K. Não há uma dependência aparente com o campo magnético, tal como uma lei de potência, válida para toda a faixa de campos magnéticos. Na verdade, quando a temperatura da amostra é aumentada a partir de aproximadamente 4 K, o que se observa é o surgimento de faixas de campo magnético ajustadas por uma lei do tipo H^2 , mas a faixa de validade desta lei varia com o aumento de temperaturas: para $T \approx 4K$, $\ln \rho \propto H^2$ em baixos campos mas, a medida que a temperatura aumenta, esta lei é válida em campos tão altos quanto 15 T. Para duas amostras, com densidade $d = 0,48g/cm^3$ e $d = 0,41g/cm^3$ mostramos tal quadro na Figura 4.7 e 4.8.

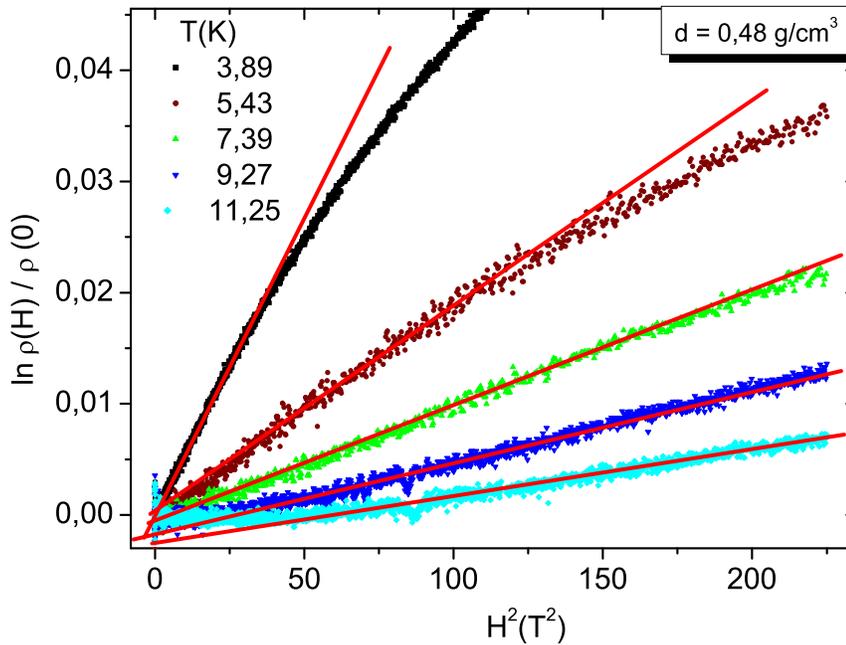


Figura 4.7: Magnetoresistência positiva em função de H^2 para $d = 0,48g/cm^3$ em diferentes temperaturas

A dependência $\ln \rho \propto H^2$ é esperada para a MR para ambos os regimes de HAV, mas *em baixos campos*. Conforme vimos, este comportamento varia com a temperatura, e desaparece dependendo dos valores de T e campo magnético.

Por fim, em relação à MR positiva, na temperatura mais baixa medida para cada amostra, temos que em altos campos, $\ln \rho \propto H^p$, onde p parece ser

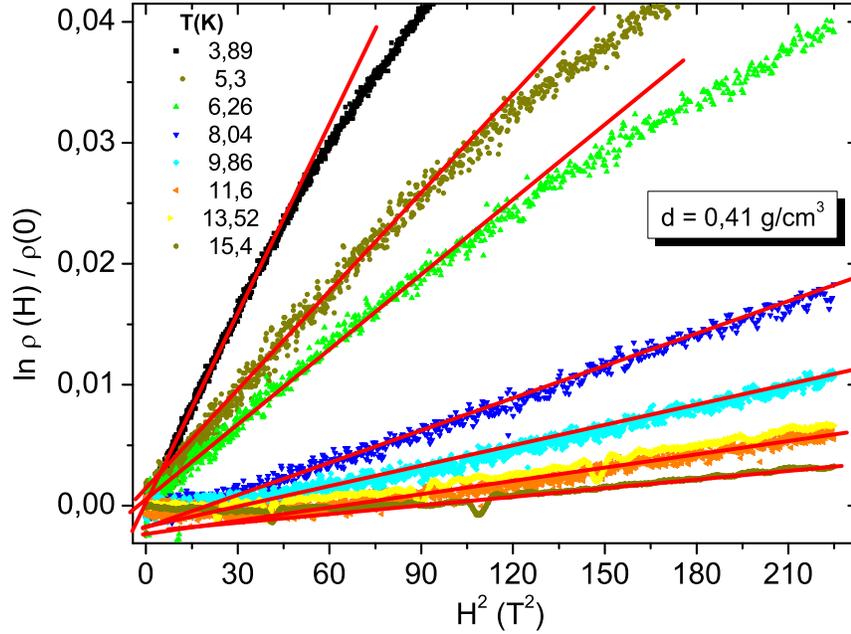


Figura 4.8: Magnetoresistência positiva em função de H^2 para $d = 0,41 \text{ g/cm}^3$ em diferentes temperaturas

bem próximo de $1/3$ para amostras com densidade mais alta, mas tende a ser maior, aproximadamente igual a $1/2$ para amostras com densidades menores. Isto é mostrado para duas amostras na Figura 4.9.

O expoente $p = 1/3$ é esperado para o regime de HAV-Mott em altos campos, conforme mostrado na Equação 4.8, mas um expoente maior do que esse não é esperado dentro desse cenário.

A primeira conclusão direta destes resultados experimentais: *as fórmulas dadas para a MR devido à contração da função de onda mostrada na Seção 4.1 não são adequadas para analisar os nossos dados experimentais em todas as temperaturas*[48]. Enquanto, nesse cenário de contração, é esperado apenas MR a positiva, uma componente negativa é observada. Além disso, na MRP os expoentes esperados (sobretudo em altos campos) para a MR no regime de *hopping* não foram observados claramente (embora, nesse caso, podemos considerar que uma mistura de expoentes possa estar impedindo essa observação).

A contração da função de onda eletrônica deve ser esperada em sistemas com estados localizados, como é o nosso caso. Podemos enumerar, pelo menos, três hipóteses que possam explicar essa diferença entre os

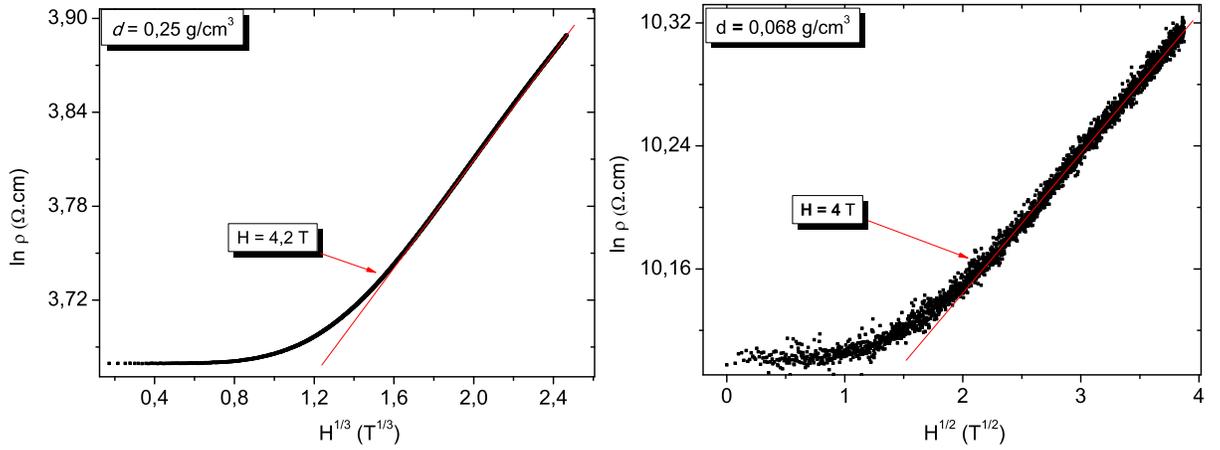


Figura 4.9: Magnetoresistência positiva em função de H^p para $d = 0,25\text{g/cm}^3$ e $p = 1/3$ e $d = 0,068\text{g/cm}^3$ com $p = 1/2$ em baixas temperaturas ($T = 1,4\text{ K}$).

comportamentos na MRP:

1. A aproximação que usamos para a função de onda eletrônica, considerando-a do tipo hidrogenóide. Deveríamos, portanto, usar uma função mais realista, considerando algum modelo mais adequado sobretudo para amostras com baixa densidade, onde um expoente $p = 1/2$ foi observado e não é esperado nos regimes de *hopping*;
2. A Figura 2.9 deve ser considerada, gerando uma mistura de expoentes que não permite a observação clara destes, ou mesmo uma dedução de novas equações para a magnetoresistência, considerando uma faixa de transição de campos magnéticos;
3. Ou ambos cenários devem ser considerados.

Infelizmente, não temos um modelo considerando estes pontos e, portanto, os dados na MRP não foram ajustados usando nenhuma equação. Entretanto, é de se esperar que a contração de onda eletrônica, fundamentalmente, deva levar a uma MR positiva. Então, qual o processo que ocorre nos gráficos mostrados na Figura 4.6?

Tentaremos responder a esta questão nas duas próximas seções. Primeiramente, vamos analisar qual é o comportamento dos parâmetros T_M e T_{ES} em função do campo magnético aplicado. Como a densidade de estados, o raio de localização e a largura do *gap* suave dependem desses parâmetros, obteremos informações importantes acerca do processo microscópico do magnetotransporte. E, em seguida, apresentaremos um ingrediente que pode resolver a questão do parágrafo anterior: além da função de onda contrair, o espalhamento do elétron no processo de *hopping* por outros estados

localizados e a interferência dos múltiplos caminhos eletrônicos pode explicar esse fenômeno.

4.3 Dependência com campo magnético dos parâmetros de condução

Na Seção 4.1 apresentamos as Equações 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10 que mostraram como a resistividade no regime de condução por hopping deveria variar com a temperatura no caso de um campo magnético aplicado. Contudo, concluímos anteriormente que estas equações não eram adequadas para ajustar os dados experimentais para a dependência da resistividade com H . Por consequência, é de se imaginar que estas equações não devam ajustar a dependência da resistividade com a temperatura. Em alguns casos, fomos capazes de observar isso diretamente. Como exemplo, a Equação 4.7 prevê que, no regime de Mott e em campos baixos, a resistividade devia ser tal que $\ln \rho \propto AT^{-1/4} + BT^{-3/4}$ (o primeiro termo é devido a ρ_0 , a resistividade em campo nulo, que ainda mantém uma dependência com a temperatura) e, em campos altos, $\ln \rho \propto AT^{-1/4} + BT^{-1/3}$, conforme Equações 4.7 e 4.8. Contudo, a dependência do tipo $T^{-1/4}$ se manteve em temperaturas altas, adicionada a um termo proporcional a T^{-1} em temperaturas baixas, para todos os campos magnéticos aplicados. Ou seja, a Equação 3.7 ainda se mantém. Pode ser perguntado, contudo, por que esta equação se mantém pois, segundo a Referência [1], o expoente ξ_{ij} da Equação 2.10 deva ser diferente para um campo aplicado.

Para respondermos a esta pergunta, teríamos que, anteriormente, testar as hipóteses apresentadas na Seção 4.2 para a razão das Equações 4.7, 4.8, 4.9 e 4.10 não ajustarem adequadamente dependência da resistividade com campo magnético e temperatura. Contudo, podemos inferir que o coeficiente da Equações 4.7 e 4.8 devem ser muito pequenos, de tal forma que as componentes devido aos campos, que dependem da temperatura e geram as correções $T^{-3/4}$ e $T^{-1/3}$ em baixos e altos campos respectivamente, devem ser bem pequenos. Dessa forma, a dependência com temperatura deve ser definida pelo termo $\rho(0)$, que por sua vez, é definido pela Equação 3.7.

Ajustes muito bons usando esta Equação 3.7 para *todas as amostras e em todos os campos magnéticos aplicados* mostra-nos que é adequada para ajustar os dados experimentais nessa situação, o que implica que o formato para a densidade de estados mostrada na Figura 2.9 se mantém quando o campo magnético é aplicado. Porém, os valores que definem este formato, como o valor da densidade de estados constante próximo ao nível de Fermi, a largura do *gap* no nível de Fermi e o raio de localização devem mudar. Assim, todos os efeitos da aplicação do campo magnético são mensurados a

partir da variação desses parâmetros, quando a resistividade é ajustada em campos não-nulos, usando a Equação 3.7.

Além do mais, sabendo que o raio de localização contrai a medida que o campo aumenta, é de se esperar que a condução se faça entre estados localizados, e que esta equação realmente se mantenha. Vamos mostrar isso a partir dos ajustes experimentais, mostrando que os parâmetros T_M e T_{ES} variam continuamente com campo, o que implica que a densidade de estados constante definida no regime de Mott, o raio de localização e a largura do gap coulombiano mudam.

4.3.1 Ajustando a resistividade em função da temperatura em altos campos aplicados

Na Figura 4.10 apresentamos os dados experimentais apresentados na Figura 3.5 para um campo magnético aplicado igual a 15 T. Observamos que os dados experimentais são muito bem ajustados usando a Equação 3.7.

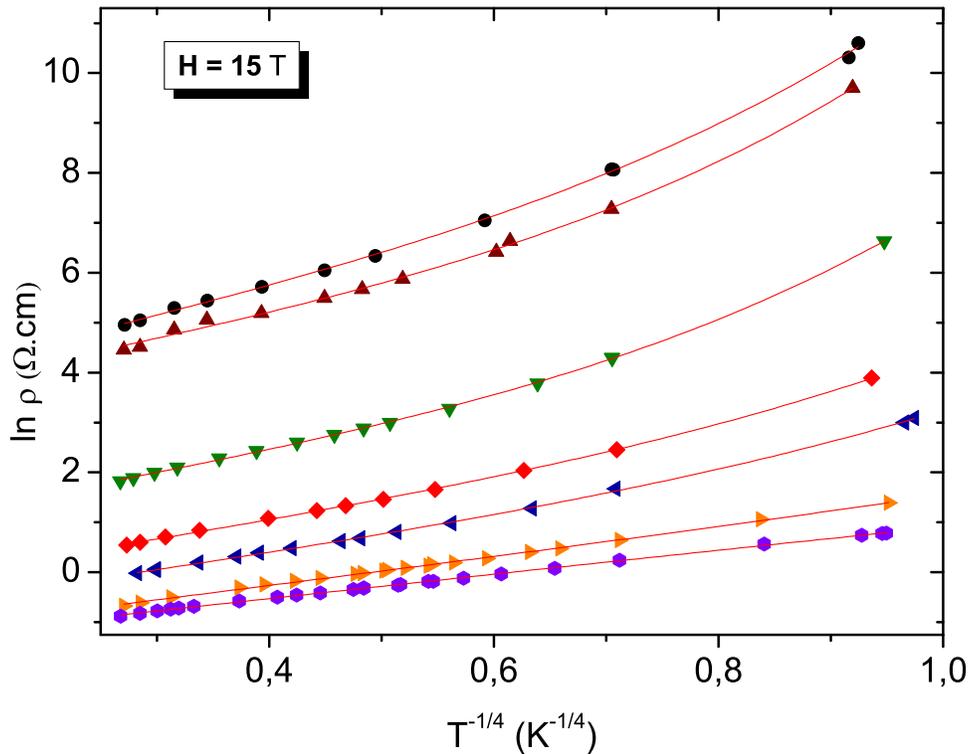


Figura 4.10: Ajustes dos dados experimentais mostrados na Figura 3.5 usando a Equação 3.7 e para um campo aplicado $H = 15 \text{ T}$

Na sub-seção 3.3.4 comentamos que a amostra com densidade igual

a $0,41g/cm^3$ apresentava basicamente o regime de HAV-Mott, e que o parâmetro T_1 da Equação 3.7 não pôde ser bem determinado sem um grande erro experimental, o que indicou que o regime de HAV-ES deveria se manifestar em temperaturas ainda mais baixas. Contudo, em $H = 15T$, esta amostra apresenta um desvio do regime de HAV-Mott com $T_1 = 0,23 \pm 0,06K$, indicando que o *gap* coulombiano pode ser perceptível quando um campo muito forte é aplicado. Isto corrobora nossas considerações iniciais desta seção, mostrando que a aplicação do campo produz uma variação dos parâmetros de condução via estados localizados. Na amostra com densidade mais alta, $d = 0,48g/cm^3$, nem mesmo a aplicação do campo magnético permitiu obtermos este parâmetro T_1 , indicando que o *gap* só seria perceptível em temperaturas muito mais baixas ou campos mais altos.

Os ajustes produziram parâmetros $\ln \rho_0$, T_1 e T_M que dependem do campo aplicado de forma bem semelhante para todas as amostras.

O parâmetro de Mott, T_M , apresenta um mínimo à medida que o campo varia. Para as amostras com densidade entre $0,073$ e $0,34 g/cm^3$, o comportamento do parâmetro T_M é muito similar, com um mínimo entre 6 e 7 T. Na amostra com densidade igual a $0,41 g/cm^3$ este mínimo é próximo de 5 T, e tende para valores ainda menores para a amostra de densidade mais alta, $0,48 g/cm^3$.

Já o parâmetro T_{ES} tem um comportamento diferente: seu valor aumenta com a aplicação do campo magnético para todas as amostras (exceto para a amostra com densidade igual a $0,41 g/cm^3$, onde parece haver um máximo para T_{ES} em campos altos, porém num valor bem próximo ao campo magnético máximo permitido por nosso aparato experimental).

Este quadro, para os dois parâmetros, é mostrado na Figura 4.11, onde são apresentados os valores de $T_M^{1/4}$ e T_{ES} em unidades arbitrárias, para que o comportamento desse parâmetro para todas as amostras seja comparado.

Como já foi enfatizado anteriormente, é esperado que o raio de localização ξ diminua com o campo magnético aplicado. Mas a Figura 4.11 mostra um mínimo no parâmetro T_M . Portanto, de acordo com a Equação 2.16, a densidade de estados no nível de Fermi deve aumentar com o campo magnético de modo a estabelecer uma competição com a mudança do raio de localização.

É fácil compreender este aumento de $g(F)$ quando lembramos da formação de bandas de energias em sólidos [49]. Quando átomos de um cristal estão muito distantes, a integral de superposição entre as funções de onda vizinhas é próximo de zero. Esta integral deve considerar a correção no hamiltoniano de um elétron num átomo devido á todos os vizinhos. Sabemos que, quando dois átomos são aproximados, do infinito até uma distância mensurável, os estados eletrônicos destes são perturbados e passam a ter valores não-degenerados. Quando vários átomos estão próximos, esses estados perturbados podem ter

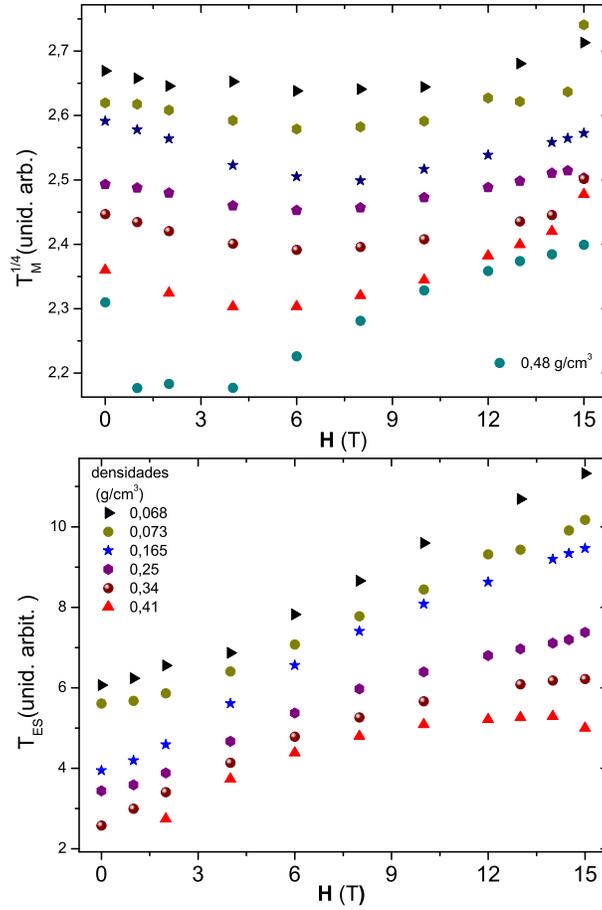


Figura 4.11: Valores dos parâmetros $T_M^{1/4}$ e T_{ES} obtido a partir ajustes dos dados experimentais em diferentes campos magnéticos, usando a Equação 3.7.

valores de energia que variam continuamente entre certos valores, gerando as bandas de energia. De acordo com o modelo *tight binding* para determinação da estrutura eletrônica, quanto maior a superposição entre funções de onda, mais larga será a banda gerada por estes níveis eletrônicos. Este é o princípio básico para formação de bandas de energias em sólidos. À medida que o campo magnético aumenta, o raio de localização dos estados diminui e, portanto, a integral de superposição entre vizinhos decresce. Conseqüentemente, a largura da “banda localizada” diminui e, com isso, a densidade de estados por unidade de volume por energia próximo ao nível de Fermi na Eq.2.16 deve aumentar.

A dependência do coeficiente T_{ES} com campo magnético é mais simples, já que apenas aumenta com H . Como este parâmetro depende do inverso do produto entre κ e ξ , e este último diminui com o campo magnético, isto já justifica o comportamento de T_{ES} .

A primeira impressão obtida da Figura 4.11 é que não existe mais a proporcionalidade entre T_M e T_{ES} evidenciadas para os dados experimentais em campo nulo, discutidos na Seção 3.3.4. Entretanto, deve se lembrar que esta análise é feita para um determinado valor do campo magnético. Mostramos na Figura 4.12 que tal proporcionalidade se mantém em 15 T: multiplicando o parâmetro T_{ES} por 3^2 , observa-se uma razoável coincidência, similar ao observado na Figura 3.11.

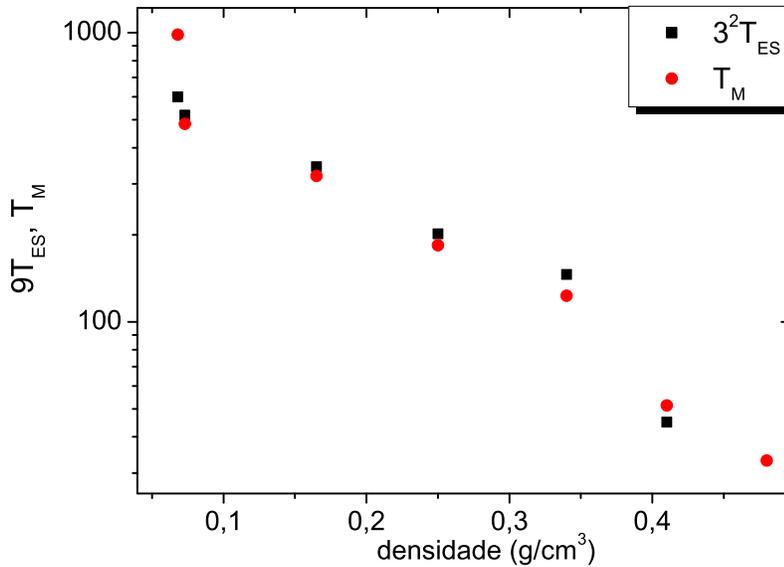


Figura 4.12: Valores dos parâmetros T_M e $3^2 T_{ES}$ obtido a partir ajustes dos dados experimentais em 15 T, usando a Equação 3.7.

Outro exemplo do efeito da aplicação do campo magnético nos parâmetros de condutividade é mostrado na Figura 4.13, que evidencia que a largura do *gap* suave é consideravelmente afetada em densidades mais altas.

Tendo em vista a Equação 3.2, o comportamento deste “magneto-gap”, mostrado na Fig.4.13, indica que $g(\epsilon_F)$ aumenta mais com campo magnético do que κ^3 .

Na próxima seção, mostraremos como o fenômeno de interferência dos caminhos de *hopping* interferem na magnetoresistência. Considerando a MRP, mostraremos que a dependência de T_{ES} com o campo pode ser prevista. Compararemos esta previsão com os nossos resultados.

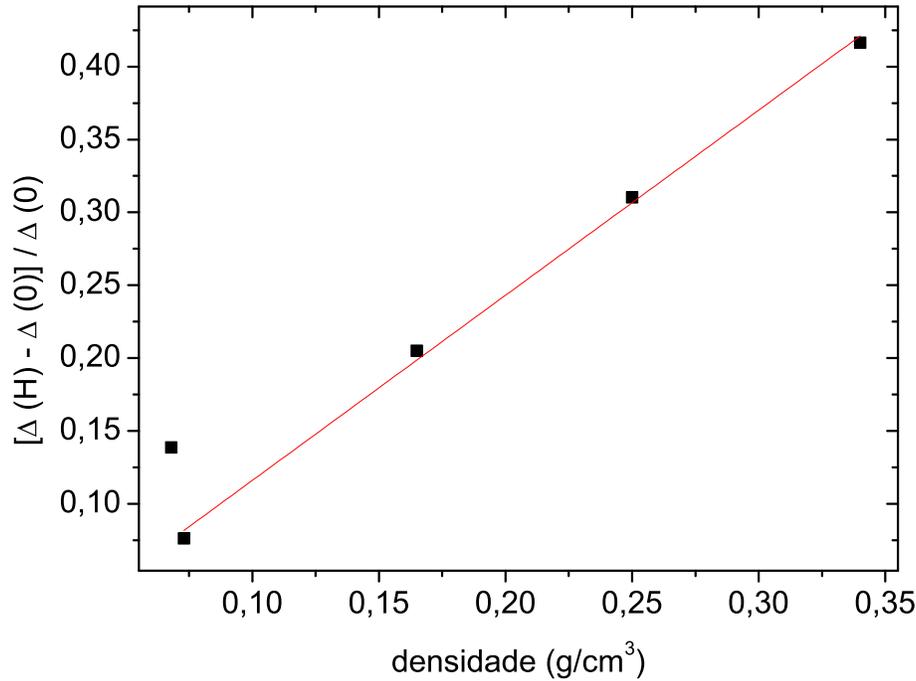


Figura 4.13: Variação percentual do gap entre 0 e 15 T, em função da densidade volumétrica.

4.3.2 Fenômenos de interferência e espalhamento no processo de condução por *hopping*

Ao “saltar” entre dois estados localizados, um processo competitivo entre tunelamento e ativação térmica transporta o elétron entre sítios com energias diferentes e com distâncias variáveis. Entre o sítio original e o final, contudo, pode haver uma série de outros estados que podem participar decisivamente do processo de condução. Afinal, pode ser perguntado se o elétron pode sofrer algum tipo de espalhamento entre os estados inicial e final, devido a outros sítios entre estes dois iniciais.

Efeitos da interferência e espalhamento eletrônico no processo de condução por *hopping* são discutidos no trabalho de Shklovskii e Spivak [50], que sintetiza vários desses efeitos, tais como a mudança de sinal da magnetoresistência, oscilações não-periódicas da resistividade quando o campo magnético varia para amostras de dimensões micro- ou nanoscópicas (chamadas de oscilações mesoscópicas), efeitos de spin na magnetoresistência, entre outros. Uma revisão mais recente foi dada por Agrinskaya e colaboradores [51].

Primordialmente, Nguyen e colaboradores [50, 52] mostraram que a probabilidade de um elétron saltar uma longa distância é influenciada

pelo espalhamento provocado pelas outras impurezas entre 1 e 2 e pela interferência dos muitos caminhos possíveis para o tunelamento eletrônico entre estes sítios inicial e final do pulo.

É de se esperar, realmente, que se a distância de salto r_{12} é muito maior do que a distância média $N^{-1/3}$ de sítios, onde N é a concentração de impurezas, haja um processo de espalhamento. A probabilidade de pulo deve ser proporcional à integral de superposição, que por sua vez é proporcional à função de onda do elétron na impureza 1 em um ponto qualquer no espaço onde haja algum centro. No caso do tunelamento entre dois sítios 1 e 2, todos os centros de impureza estão contidos numa “concha” de comprimento r e diâmetro $(r\xi)^{1/2}$, mostrada na Figura 4.14:

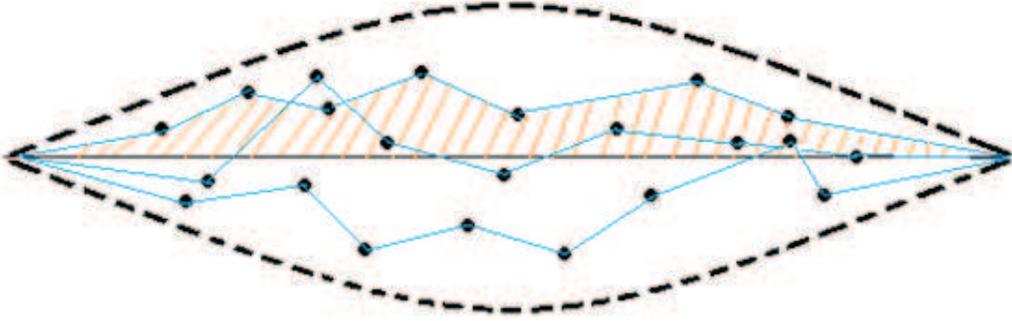


Figura 4.14: Conjunto de caminhos possíveis para o elétron, sofrendo espalhamento.

Nguyen e colaboradores [52] consideraram que há um número muito grande de “espalhadores i ” entre os estados 1 e 2, e que em cada espalhamento sofrido pelo elétron num espalhador qualquer, a função de onda é dada por:

$$\psi_{esp} = \psi_{inc}(r_i) \frac{\mu_i}{4\pi|r - r_i|} \exp\left(-\frac{|r - r_i|}{\xi}\right), \quad \mu_i \equiv \frac{8\pi\xi\epsilon_i}{\epsilon_1 - \epsilon_i} \quad (4.11)$$

onde ψ_{esp} é a função de onda espalhada pelo centro espalhador i e ψ_{inc} é a onda incidente. A grandeza μ_i é a chamada de “amplitude de espalhamento”.

Quando um elétron “salta” do sítio 1 para o sítio 2, a função de onda $\psi_1(r_2)$ no sítio 2 é:

$$\begin{aligned} \psi_1(r_2) = & \psi_{inc}(r_2) + \sum_i \frac{\mu_i \psi_{inc}(r_i)}{4\pi|r_i - r_2|} \exp\left(-\frac{|r_i - r_2|}{\xi}\right) \\ & + \sum_{ij} \frac{\mu_i \psi_{inc}(r_i)}{4\pi|r_2 - r_i|} \exp\left(-\frac{|r_j - r_i|}{\xi}\right) \frac{\mu_j}{4\pi|r_j - r_2|} \exp\left(-\frac{|r_j - r_2|}{\xi}\right) + \dots = \sum_{\Gamma} \psi_{\Gamma}(r_2) \end{aligned} \quad (4.12)$$

Cada termo da série acima é a contribuição de cada caminho Γ para a função de onda do elétron que pula da impureza 1 para a 2 após sofrer vários espalhamentos. Podemos simplificar a Equação 4.12 da seguinte maneira:

$$\psi_1(r_2) = J\psi(r_2), \quad J \equiv \sum_{\Gamma} J_{\Gamma} \quad (4.13)$$

A constante J , portanto, mostra que a função de onda do elétron deve ser “corrigida”, levando em consideração todas as impurezas entre os saltos. Na referência [50], onde as Equações 4.12 e 4.13 são detalhadas, uma característica do salto deve ser mencionada: não é considerada a possibilidade de haver retro-espalhamento do elétron. Ou seja, o elétron deve fazer o percurso dentro da região definida na Figura 4.14 entre 1 e 2.

A possibilidade de haver retro-espalhamento é considerada no fenômeno de localização fraca, que surge, por exemplo, em filmes finos de metais desordenados. Nestes casos, os tempos de vida de auto-estado de energia do elétron é muito maior do que a de um auto-estado de momento, o que quer dizer que elétrons são espalhados por impurezas elasticamente [53], sem perda de coerência. Com isto, há uma possibilidade razoável do elétron retroceder. A aplicação de um campo magnético, contudo, quebra essa coerência ao introduzir uma fase na função de onda eletrônica, o que impede que haja uma interferência positiva entre dois diferentes caminhos mostrados na Figura 4.14. Neste caso, portanto, uma magnetoresistência negativa seria esperada.

No caso de *hopping* entre estados localizados em um isolante, o processo de condução em si já demanda uma perda de energia, implicando na perda de coerência no processo de salto, e retro-espalhamento deve ser desconsiderado.

Retornemos à descrição do parâmetro J . A inclusão de um campo magnético uniforme \vec{H} acrescenta a este parâmetro uma diferença de fase para cada caminho Γ dada por:

$$J = \sum_{\Gamma} J_{\Gamma} e^{i\varphi_{\Gamma}}, \quad \varphi_{\Gamma} = \frac{2\pi H S_{\Gamma}}{\Phi_0} \quad (4.14)$$

onde $\Phi_0 = hc/e$ é o quanta de fluxo magnético e S_{Γ} é a área abaixo (ou acima) formada entre um caminho reto entre os sítios 1 e 2 e a trajetória feita pelo elétron.

O efeito dessa mudança de fase pode ser percebido claramente na observação do efeito Aharonov-Bohm em amostras cilíndricas pequenas que são isolantes e que apresentam condução por *hopping* [50, 54]. Essas oscilações são devido ao caráter oscilatório do parâmetro J dado pela Eq. 4.14.

Em amostras macroscópicas, porém, uma média dessas oscilações é feita para cada um dos caminhos microscópicos da Figura 4.14, o que leva a uma magnetoresistência negativa em baixos campos. Considerando um grande número de impurezas espalhadoras, Shklovskii e Spivak [50] encontraram que a magnetoresistência negativa deveria ser linear com o campo aplicado, para baixos valores de H . Usando um modelo simples, Nguyen e colaboradores [52, 50] obtiveram a magnetoresistência a partir do comportamento de J usando uma distribuição muito simples de energias das impurezas entre os sítios 1 e 2, com apenas dois níveis existentes, dadas por $h(\varepsilon)$:

$$h(\varepsilon_i) = (1 - x)\delta(\varepsilon_i - W) + x\delta(\varepsilon_i - \frac{W}{A}) \quad (4.15)$$

onde $x \leq 0,5$, $W > 0$, $|A| \geq 1$ e $\frac{W}{|A|} \gg V$ (estas duas desigualdades correspondem à situação de regime isolante, ou seja, semicondutores levemente dopados), onde V é a interação entre sítios primeiros vizinhos (que se anula quando este não é o caso) e é usada no hamiltoniano de Anderson, no qual Nguyen e colaboradores baseiam o seu trabalho [52]. Nesta simulação, fica claro que uma transição da MR positiva para negativa ocorre em valores negativos de A , e que esta componente negativa torna-se maior (em módulo) para maiores valores de x , conforme Figura 4.15.

Portanto, a MR sofre uma mudança de sinal quando efeitos de espalhamento são considerados. Esse comportamento já foi observado experimentalmente em alguns trabalhos relatados na literatura [55]. Spivak e Shklovskii [50] mostram que em campos muito baixos:

$$\ln \frac{\rho}{\rho_0} = -\frac{r^3 \xi J_0^2}{\Phi_0} H^2 e^{\zeta_c(0)/2} \quad (4.16)$$

onde r é o valor do “salto” do elétron, J_0^2 é o valor característico de J e $\zeta_c(0)$ é o comprimento de correlação percolativo da amostra [26]. Este comportamento, dado por $\ln \rho \propto H^2$, também foi obtido por Sivan e colaboradores [56, 57] e uma mudança de sinal da MR em função da desordem da amostra, semelhante à mostrada na Figura 4.15.

Segundo Spivak e Shklovskii [50], para campos maiores do que um valor H_1 dado por:

$$H_1 = \frac{J_0 \Phi_0}{r^{3/2} \xi^{1/2}} \exp\left(-\frac{1}{2} \zeta_c(0)\right) \quad (4.17)$$

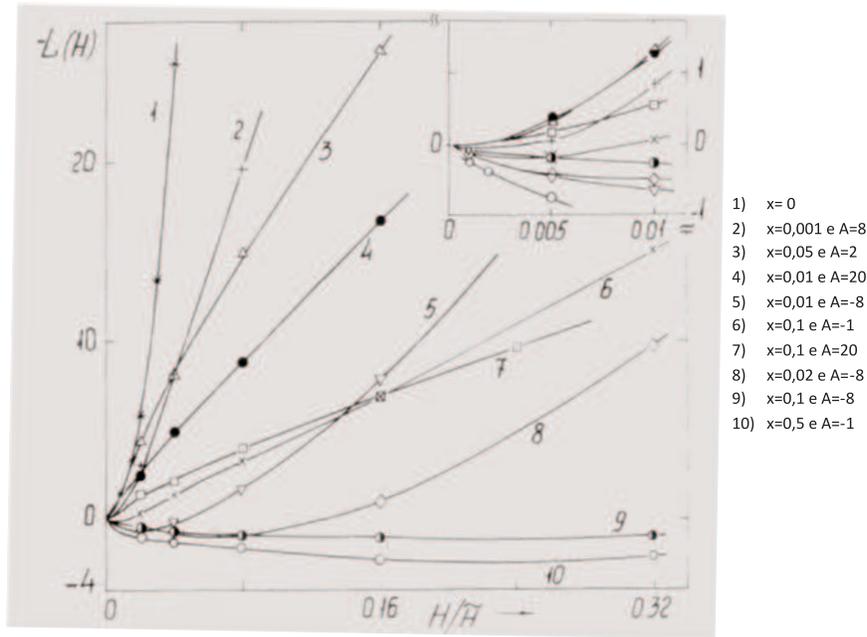


Figura 4.15: A grandeza $L(H)$, segundo formalismo de Nguyen e colaboradores [50, 52], é proporcional a MR. Na figura, reproduzida destas referências, $L(H)$ é simulada para vários valores de A e x , mostrados ao lado. Em destaque, no alto da figura, a região de campos baixos.

a dependência do logaritmo da resistividade com o campo segue um comportamento linear:

$$\ln \frac{\rho}{\rho_0} \approx -\frac{r\sqrt{r\xi}}{\Phi_0}|H| \quad (4.18)$$

Agrinskaya e colaboradores [51, 58] também obtiveram uma relação linear para a MRN que converge para um valor positivo, baseando-se na competição entre a interação entre os spins dos elétrons de condução e os centros espalhadores (somada à contração da função de onda eletrônica) com o espalhamento devido a essas impurezas que leva à componente negativa da MR. Shirmacher também obteve um regime linear para a MRN, a partir de uma aproximação de meio efetivo [59], cujos coeficientes diminuem quando a temperatura aumenta. Na Ref. [60], outros exemplos experimentais onde o espalhamento spin-órbita é discutido.

Observando a Figura 4.15, não fica claro qual parâmetro físico (temperatura, desordem, etc) que provoca a transição da MRP para a negativa. Se considerarmos que x contém as informações de temperatura, nossos dados não são corretamente modelados. Contudo, devemos lembrar que o modelo que gera a figura é baseado em um cenário muito simplificado.

De fato, a natureza da MR negativa no regime de *hopping* não é totalmente entendida e um modelo, que explique à todas as observações experimentais, ainda não existe.

Fenômenos de espalhamento provocam apenas MRN? A seguir, trataremos do que foi chamado por Shklovskii e Spivak de “magnetoresistência positiva anômala” [50]. O termo “anômala” foi usado pelos autores pois o resultado difere da MRP esperada quando consideramos apenas à contração da função de onda: no presente caso, consideraremos tanto à contração quanto o espalhamento dessa função, resultando numa correção de ψ nos casos extremos definidos pela Equação 4.3, no caso de campos fracos aplicados, e pela Equação 4.4, na situação de campos fortes.

No caso de campos fortes, no regime de HAV-ES e em um sistema 3-D, o parâmetro T_{ES} passa a depender do campo da seguinte maneira:

$$T_{ES} \propto \frac{\sqrt{H}}{\kappa} \quad (4.19)$$

Em campos fracos, porém, o cenário é mais complexo, levando à duas equações para $\ln \frac{\rho}{\rho_0} \propto H^p$ no regime de HAV-ES, cujos limites dependem das concentrações de impurezas e do raio de localização da amostra:

$$\ln \frac{\rho}{\rho_0} = \left(\frac{T_{ES}}{T} \right)^{1/2} \times \begin{cases} \left(\frac{\xi}{\lambda^2 N^{1/3}} \right)^{6/5}, & \text{se } N^{1/6} \xi^{-1/2} \ll \lambda \ll N^{-3/8} \xi^{-1/8} \\ \left(\frac{\xi}{\lambda} \right)^{4/3} \left(\ln \frac{1}{\emptyset} \right)^{2/3}, & \text{se } N^{-3/8} \xi^{-1/8} \ll \lambda \ll \xi \left(\frac{T_{ES}}{T} \right)^{3/8} \end{cases} \quad (4.20)$$

onde λ é o raio magnético, N é a concentração de impurezas e \emptyset é uma constante numérica. No limite de campos muitos fracos, a dependência do tipo H^2 é recuperada. Na Figura 4.15, o caso $x = 0$ reproduz esse cenário, onde o espalhamento do elétron não acontece.

Por fim, pode ser perguntado como o *spin* eletrônico e dos sítios pode interferir nos fenômenos de espalhamento no processo de *hopping* e, por consequência, nos processos de magnetoresistência [50]. Agrinskaya e colaboradores [51] mostraram que, com o alinhamento dos spins devido à aplicação de um campo magnético fraco, uma MRP é encontrada, e, em baixos campos:

$$\ln \frac{\rho}{\rho_0} \propto H^2 \quad (4.21)$$

onde a constante de proporcionalidade na Equação 4.21 varia com T^{-2} , onde T é a temperatura. Demishev e colaboradores [61] encontraram a mesma dependência com campo em baixos campos, mas uma saturação da MR em campos muitos altos, aplicando os resultados à materiais carbônicos (veja, também, a Ref. [62]).

Na Tabela 4.1 todos os comportamentos assintóticos são sumarizados, com a respectiva dependência H^p .

Dependência de $\ln \frac{\rho}{\rho_0}$ em função de H nos modelos de HAV			
Modelo	Campos Muito Fracos	Campos Fracos	Campos Fortes
Contração da Função de Onda - Mott		$+H^2$ (Eq.4.7)	$+H^{1/3}$ (Eq.4.8)
Contração da Função de Onda - ES		$+H^2$ (Eq. 4.9)	$+H^{1/5}$ (Eq.4.10)
Espalhamento Múltiplo e Interferência - MRN		$-H^2$ (Eq. 4.16)	$-H$ (Eq. 4.18)
MRP Anômala - ES	$+H^2$ (Eq. 4.20)	$+H^{6/5}$ ou $+H^{2/3}$ (Eq. 4.20)	$+H^{1/4}$ (Eq. 4.19)
Efeito de Spin		$+H^2$ (Eq. 4.21)	

Tabela 4.1: Sumário de todos os expoentes encontrados nos modelos de MR no regime de *hopping* nos limites assintóticos de campo apropriados

Na próxima seção, apresentaremos os ajustes baseados nas Referências [50, 51, 52, 56, 61], que estão disponíveis na literatura atualmente, mostrando os parâmetros obtidos e a razoabilidade destes.

4.3.3 Ajustes dos dados: MRN e transição para a MRP

A Figura 4.6 evidencia que a Equação 4.16 é apropriada para ajustar os dados de MRN em altas temperaturas. Um ponto que permanece sem completa compreensão é que $\ln \rho \propto H^2$ deveria ser válido em campos baixos, mas a Figura 4.6 mostra que esta relação é válida para campos tão altos quanto 15 T, de tal forma que a parte linear da MRN não pôde ser observada. Pode ser considerado que estas definições de “campos altos ou baixos” não são claros, e estas dependem da temperatura da amostra.

Todas as amostras em temperaturas mais altas apresentam apenas o comportamento $\ln \rho \propto H^2$ entre 0 e 15 T. Isso facilita a obtenção de parâmetros ajustáveis, uma vez que podemos simplesmente fazer um ajuste linear. Isto fica claro na Figura 4.6, onde $\ln \frac{\rho}{\rho_0} = -aH^2$, e o valor de a aumenta com a diminuição de temperatura para todas as amostras.

Em temperaturas mais baixas, numa faixa entre $\sim 20K$ e $\sim 50 - 70K$ um desvio do regime quadrático foi observado e que se assemelha ao regime linear. Essa transição foi prevista por por Shklovskii e Spivak [50], dada pela Equação 4.18. Definir experimentalmente a transição entre os

regimes quadrático e linear é difícil de ser observada experimentalmente. Em temperaturas onde ocorre a transição entre as componentes positiva e negativa da MR, foi possível observar um mínimo no gráfico de $\ln \frac{\rho}{\rho_0}$ em função de H . Nesse caso, três regimes (a quadrática e a linear, da MRN, e possivelmente a quadrática, devido à combinação de contração e espalhamento, apresentado na seção anterior).

Para tanto, amostras nessas faixas de temperatura foram ajustadas da seguinte forma:

$$\ln \frac{\rho}{\rho_0} = \begin{cases} -aH^2 & \text{se } H \leq H_0 \\ -bH + \frac{b^2}{4a} & \text{se } H > H_0 \end{cases} \quad (4.22)$$

Devido a continuidade de $\ln \frac{\rho}{\rho_0}$ e de sua derivada, a função usada é a mostrada acima, com H_0 dado por:

$$H_0 = \frac{b}{2a} \quad (4.23)$$

Como não sabemos a fórmula de transição entre os comportamentos quadrático e linear, apenas propusemos a Equação 4.22 impondo as condições de continuidade. Esta equação proposta só é válida para a componente negativa. No caso em que um mínimo é observado na MR, uma função cH^2 é somada, para que o termo positivo possa ser ajustado (lembramos que a , b e c são parâmetros ajustáveis). Para certificar que o processo de ajuste forneça valores razoáveis, o parâmetro a obtido usando a Equação 4.22 deve ser igual ao coeficiente dos ajustes lineares feitos na Figura 4.6. E de fato, os valores são coerentes. Todas as sete amostras medidas em altos campos foram ajustados numa faixa de temperaturas que varia entre 180 K (nesse caso, apenas o regime quadrático foi observado) e $\sim 14K$ (nesta temperatura, já surge o termo positivo da MR). Alguns exemplos são mostrados nas Figuras 4.16 e 4.17.

Os ajustes mostram claramente que o parâmetro a da Equação 4.22 sempre aumenta enquanto a temperatura diminui. Considerando a Equação 4.16, esse comportamento seria esperado se supusermos que a “distância do salto” do elétron ao cubo (lembramos que, no regime de Mott, por exemplo, o valor do salto é dado pela Equação 2.17, que aumenta quando a temperatura diminui), multiplicado pelo valor $e^{\zeta c(0)/2}$ (que, segundo os modelos de *hopping*, é igual a $(\frac{T_M}{T})^{1/4}$ no regime de Mott [1, 2, 3, 4], mas no nosso caso, deveria ser somado a um termo $\frac{T_1}{T}$) domine o valor do parâmetro a , em detrimento de J_0^2 , que leva em consideração o número de processos de espalhamento durante o salto do elétron.

A dependência com a temperatura de J_0^2 não deve ser considerável, uma vez que é uma construção quântica das funções de onda eletrônicas. Dessa maneira, o parâmetro a deve realmente cair com a temperatura, e isto foi

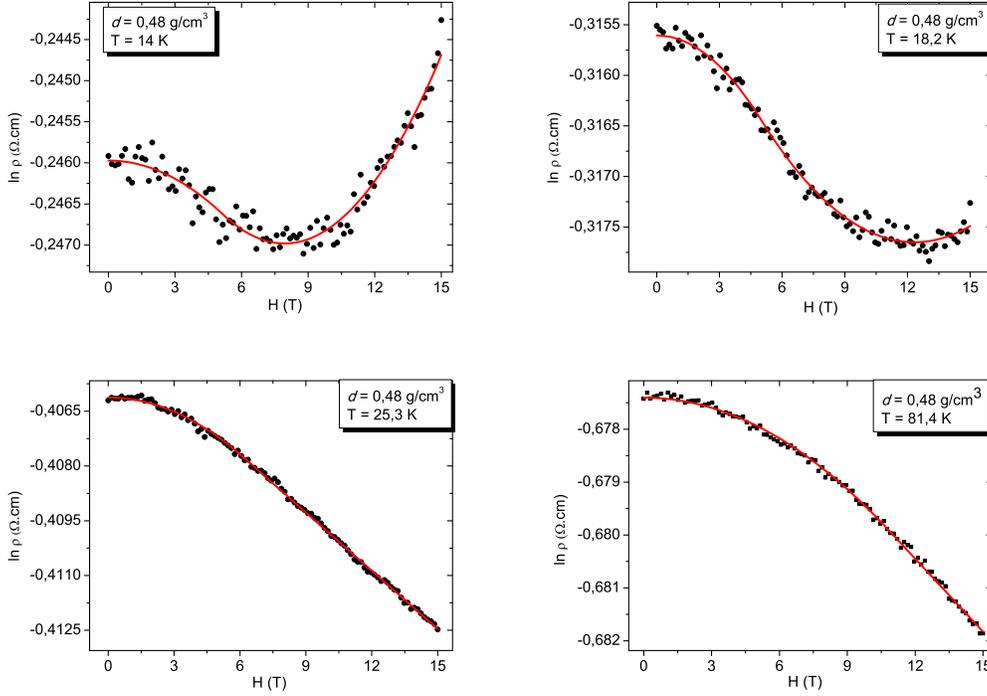


Figura 4.16: Ajustes de $\ln \frac{\rho}{\rho_0}$ para $d = 0,48 \text{ g/cm}^3$, usando a Equação 4.22, em diferentes temperaturas.

realmente observado para todas as amostras, conforme é mostrado na Figura 4.18.

O que mais chama atenção na Fig. 4.18 é o fato de que o parâmetro a independe da densidade volumétrica: todos os dados, de todas as amostras, variam da mesma forma e com mesmo valor com a temperatura. Considerando a Equação 4.16, este é um comportamento inesperado, já que o coeficiente linear dessa equação depende dos parâmetros T_M e T_{ES} (através do salto de *hopping*) e do raio de localização da amostra, que variam com a densidade, conforme já foi mostrado. Portanto, ou o modelo proposto por Nguyen e outros autores [52, 50] está incompleto ou incorreto, ou o produto de J_0^2 com os parâmetros de Mott e ES, de alguma forma, é constante.

Contudo, parece improvável que esta grandeza, que mede os efeitos das impurezas entre os sítios nos quais ocorre *hopping*, não dependa da densidade volumétrica. Além do mais, as definições do salto de *hopping* devem depender do regime de condução (Mott ou ES “puros” ou o regime de transição definido pela Equação 3.7), e isto claramente depende da densidade do material. Em resumo, o comportamento quadrático da Equação 4.16 ajusta nossos dados, o que é um indicativo que os modelos de espalhamento múltiplo

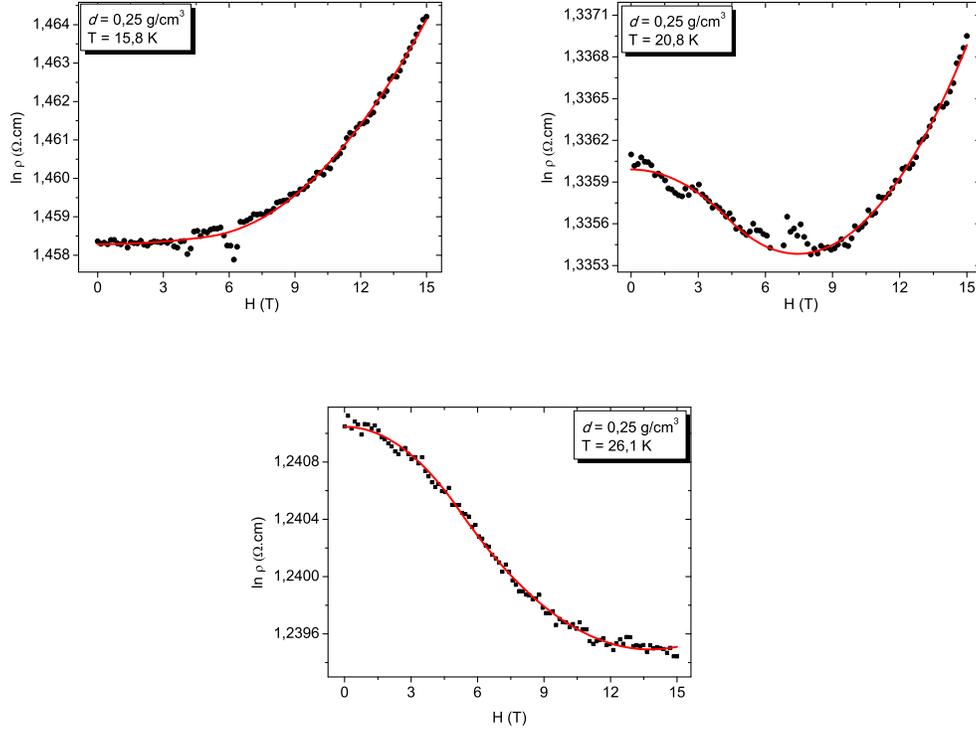


Figura 4.17: Ajustes de $\ln \frac{\rho}{\rho_0}$ para $d = 0,25 \text{ g/cm}^3$, usando a Equação 4.22, em diferentes temperaturas.

podem ser usados em nossos dados experimentais, mas com uma dependência do coeficiente a com a densidade diferente do que seria previsto por estes modelos.

O parâmetro b também deveria aumentar com a diminuição de temperatura, de acordo com a Equação 4.18 e com as conclusões de Angriskaya e colaboradores [51] e Shirmacher [59]. E isto é observado, embora com muito mais ruído do que o observado na Figura 4.18. Isto é devido ao fato do regime linear estar entre o quadrático negativo e a componente positiva da MR. Devido a esse ruído, não é possível observar o mesmo colapso dos dados do parâmetro b quando a densidade varia, como vimos na Fig. 4.18. Neste cenário, o valor de H_0 , que separa os regimes linear e quadrático da MRN, tem um comportamento decrescente com o decréscimo da temperatura, e pode ser obtido com menor erro experimental. Isso permitiu-nos observar que este parâmetro também colapsa quando sua dependência com a densidade é mostrada, veja a Figura 4.19. Baseado nos gráficos de a e H_0 (Figuras 4.18 e 4.19), podemos inferir que o parâmetro b também deve colapsar para todas as amostras.

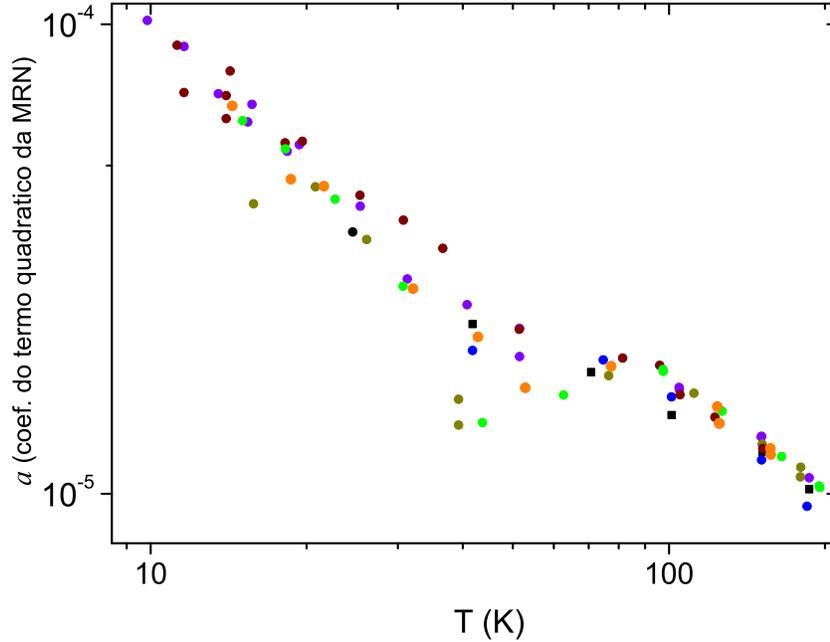


Figura 4.18: Parâmetro a da MRN, obtido a partir da Equação 4.22.

O próximo passo é a análise do comportamento da MRP, que surge em temperaturas baixas, ver Tabela 4.1. Inicialmente, $\ln \frac{\rho}{\rho_0} = cB^2$, como já foi mencionado anteriormente. Este regime é o primeiro a concorrer com a MRN, geralmente surgindo em temperaturas inferiores as 15 K para todas as amostras (veja, por exemplo, as curvas de MR nas figuras anteriores, que apresentam um mínimo). O comportamento quadrático da MR é previsto quando consideramos a contração da função de onda eletrônica (veja Seção 4.1) ou nos modelos que levam em consideração o *spin* eletrônico (conforme mostrado no fim da seção anterior, 4.3.2).

A medida que a temperatura diminui, o regime quadrático sobrepõe-se à MRN e, em temperaturas ainda mais baixas, passa a concorrer com outro regime de MRP, caracterizado por $\ln \frac{\rho}{\rho_0} \propto B^p$, onde p depende do modelo: no caso da contração da função de onda, conforme já explicitado nas Equações 4.8 e 4.10, $p = 1/3$ no regime de Mott ou $1/5$ no regime de ES. Caso o espalhamento seja considerado, o expoente (ainda no regime de ES) pode ser igual a $1/4$ em campos altos (veja a discussão sobre a relação dada pela Eq. 4.19) ou $6/5$ e $2/3$ em campos baixos, conforme mostrado na Equação 4.20 (veja Tabela 4.1).

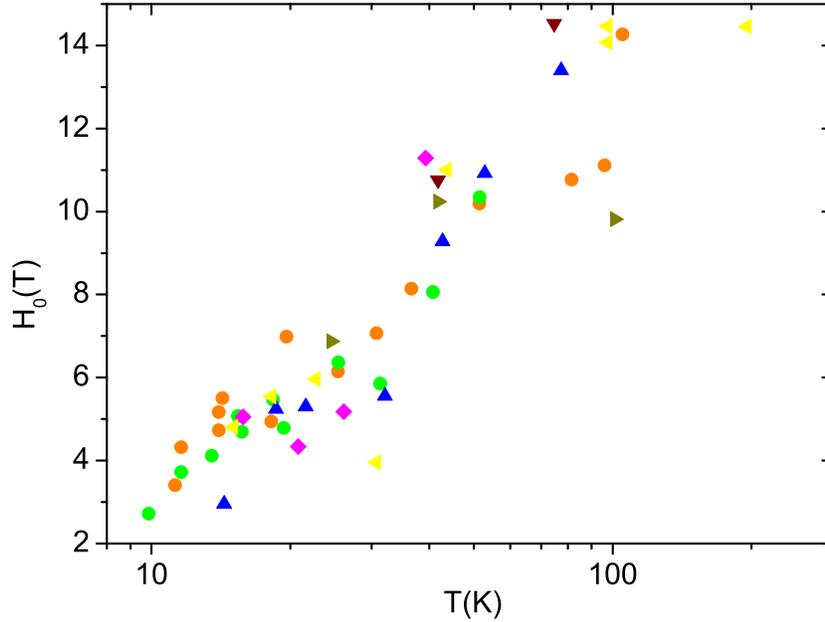


Figura 4.19: Os campos H_0 , que separam os regimes linear e quadrático da MRN, para todas as amostras.

Ao ajustarmos os dados, tentamos realizar o seguinte processo: se a MRN ainda é presente em campos baixos, mas a componente positiva começa a dominar em altos campos, somou-se um termo cH^2 à Equação 4.22, conforme já foi mencionado. Se a MRN não é mais perceptível, usamos a seguinte equação para os ajustes das curvas:

$$\ln \frac{\rho}{\rho_0} = \begin{cases} cH^2 & \text{se } H \leq H_c \\ mH^p + c \left(\frac{pm}{2c}\right)^{\frac{2}{2-p}} - m \left(\frac{pm}{2c}\right)^{\frac{p}{2-p}} & \text{se } H > H_c \end{cases} \quad (4.24)$$

O campo H_c (definido pela continuidade das funções e suas derivadas em H_c) é:

$$H_c = \left(\frac{pm}{2c}\right)^{\frac{1}{2-p}} \quad (4.25)$$

As Equações 4.24 e 4.25 podem ser usadas facilmente aos nossos dados, uma vez que há três parâmetros ajustáveis (c , m e p , sendo que este último pode ser mantido fixo, caso queiramos testar se os modelos previstos ajustam os dados). Contudo, observamos que o expoente pôde ser ajustado por valores

entre 0,3 e ~ 1 , o que invalida qualquer análise possível. Isto deve decorrer da possibilidade da MR ser descrita por dois ou até três expoentes em campos maiores do que a faixa onde o regime quadrático se manifesta (segundo Shklovskii e Spivak[50], após o expoente $p = 2$, seriam esperados, na ordem de aumento do campo, $2/3$, $6/5$ e $1/2$, ver Tabela 4.1. Isto, experimentalmente, torna inviável obter um expoente confiável.

Mostraremos, portanto, os ajustes feitos na Figura 4.9, onde os expoentes citados são encontrados em altos campos. Tal figura é parcialmente coerente com os resultados até aqui: apenas as amostras com densidade baixa (igual a $0,068\text{g/cm}^3$, por exemplo) estão próximas do regime de HAV-ES, e um expoente $p = 1/2$ é encontrado. Nas outras amostras, porém, o regime de HAV-Mott é mais “forte”, e um expoente $p = 1/3$ é razoável.

Pelos modelos de espalhamento e interferência nos caminhos múltiplos, prevê-se que T_{ES} é linear com \sqrt{H} . De fato, observamos isso em nossas amostras com densidades $0,068\text{g/cm}^3$ e $0,073\text{g/cm}^3$ (gráfico à esquerda, na Figura 4.20). Contudo, esta é uma afirmação fraca, uma vez que, no gráfico à direita, mostramos que T_{ES} também é linear com H .

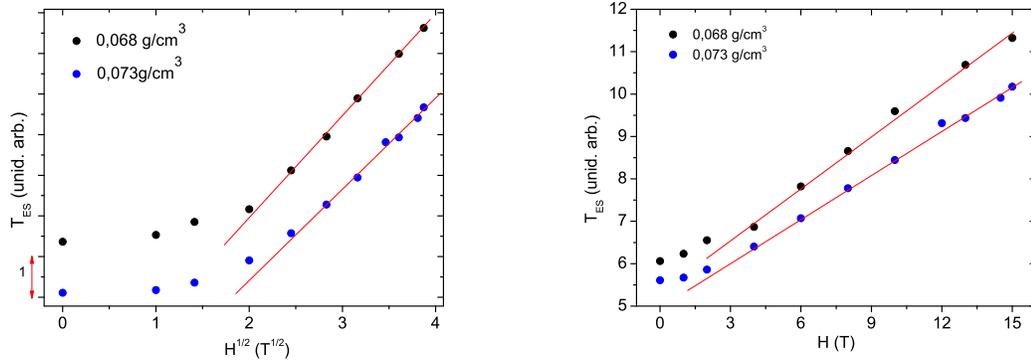


Figura 4.20: T_{ES} em função de \sqrt{H} e H para amostras pouco densas

Contudo, como o regime de ES não foi realmente alcançado, é difícil definir qual função realmente deveria ser usada para ajustar esse parâmetro.

Embora um melhor entendimento da MRP em temperaturas muito baixas e em altos campos magnéticos em CB e em materiais que apresentam condução por *hopping*, somados a um processo de espalhamento e interferência, precise ser alcançado, acreditamos que estas idéias são capazes de explicar nossos dados experimentais.

Resta-nos, portanto, avaliar o comportamento da componente quadrática da MR positiva, que é mais fácil de ser determinada, uma vez que é sempre presente e é prevista por todos os modelos de MR no regime de *hopping*. Para obtermos o coeficiente c em função da densidade e da temperatura, usamos a

Equação 4.22 somado a um termo cx^2 aos gráficos que mostram o surgimento da MR positiva (veja Figuras 4.16 e 4.17). Em temperaturas mais baixas, a componente quadrática pode ser identificada facilmente, e um simples ajuste linear no gráfico $\ln \rho \propto H^2$ permite obter-nos o valor de c . Alguns exemplos da qualidade desse ajuste linear pode ser obtido das Figuras 4.7 e 4.8 e nas figuras a seguir:

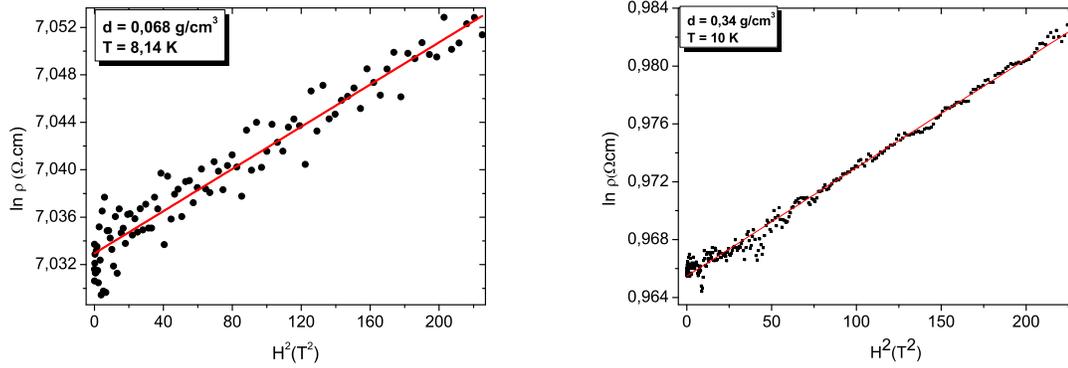


Figura 4.21: Comportamento quadrático da MRP para duas amostras

O comportamento quadrático “puro” da MRP desaparece rapidamente quando a temperatura varia, de tal forma que uma pequena diminuição de temperatura implica numa mudança de regime. O parâmetro c , similarmente aos parâmetros a e H_0 obtidos para a MRN, varia com a temperatura mas *não* varia com a densidade volumétrica, conforme é mostrado na Figura 4.22. Novamente, considerando todos os modelos disponíveis, isto não é esperado: considerando a contração da função de onda eletrônica, c deveria depender do raio de localização e dos parâmetros T_M e T_{ES} em campo nulo, que dependem da densidade volumétrica, conforme já observamos nas Equações 4.7 e 4.9.

Aparentemente, para temperaturas mais altas, $c \propto \ln T$, diferentemente do que era esperado nos modelos citados (Equações 4.7, 4.9 e 4.21). As Figuras 4.18 e 4.22 mostram que os modelos apresentados não são completamente apropriados para descrever a MR em CB. Embora a MR negativa seja prevista da forma correta para nosso caso, e a Figura 4.15 seja bastante similar ao quadro geral da MR nas amostras de CB, a e c deveriam variar com as características da amostra, tais como os parâmetros de condutividade [50, 51, 52, 58, 59, 61, 62] ou desordem [56, 57].

Em resumo, embora possamos explicar o quadro geral da MR invocando modelos de espalhamento e interferência dos caminhos múltiplos do elétron durante o “salto” de *hopping*, estes precisam ser melhorados ou completados, para que detalhes fundamentais do processo sejam corretamente explicados, em diferentes temperaturas e campos aplicados.

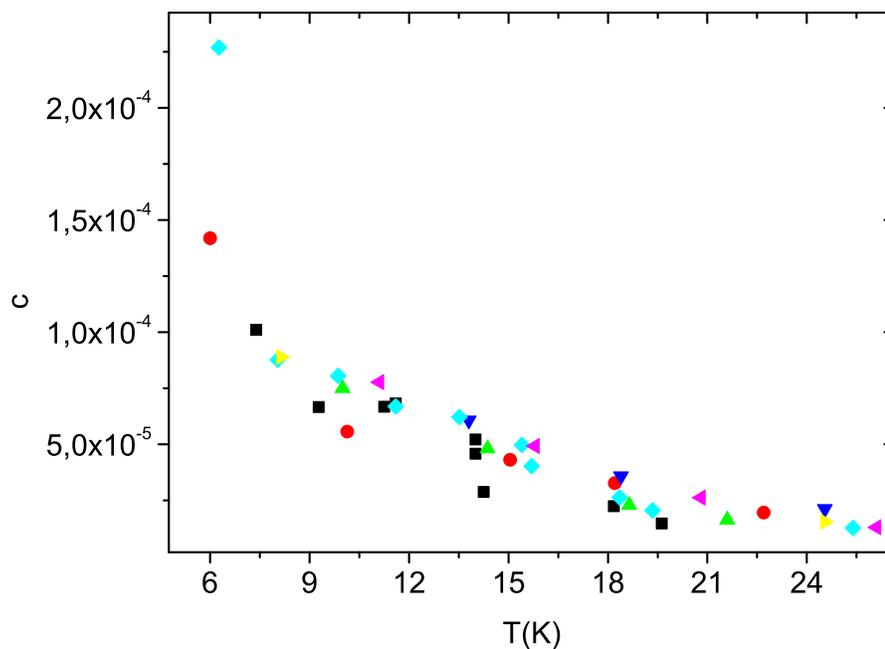


Figura 4.22: Parâmetro c da MRP, obtido a partir da Equação 4.24 e de ajustes lineares nos gráficos $\ln \rho \propto B^2$.

O fato dos parâmetros a , H_0 e c não dependerem da densidade indicam que o processo que determina a MR no nosso material acontece dentro da partícula de CB, e a presença de outras vizinhas não deve interferir neste processo. Apenas em temperaturas muito baixas o comportamento da MR parece variar com a densidade.

Capítulo 5

Conclusões

Neste trabalho propusemo-nos a estudar os processos de condução elétrica em *carbon-black*, um tipo de carbono granular, em baixas temperaturas e altos campos magnéticos. Também medimos as propriedades elétricas dessas amostras em função de sua densidade volumétrica. A análise de nossos resultados experimentais permite-nos concluir que:

- O modelo de hopping de alcance variável é o mais apropriado para explicar nossos resultados. Em temperaturas altas, o regime de Mott foi identificado. A diminuição da temperatura leva a uma transição para o regime de Efros-Sklovskii, mas a faixa de transição entre estes não é clara, pois esta pode ser ajustada pelos expoentes característicos de ambos os regimes;
- Propomos uma equação que ajuste tanto os regimes de hopping quanto a faixa de transição. Esta equação leva em consideração o formato característico da densidade de estados em ambos os regimes, e fornece valores confiáveis dos parâmetros de condução, entre eles a largura do *gap* Coulombiano. Vários resultados experimentais, disponíveis na literatura, podem ser ajustados por esta equação;
- Usando esta equação, obtivemos os parâmetros de condutividade para o *carbon-black* e concluímos que a função de onda do elétron deve estar localizada dentro da nanopartícula de carbono, com um *gap* Coulombiano no nível de Fermi, devido às interações entre portadores de carga;
- A aplicação de altos campos magnéticos mostrou que, em altas temperaturas, uma magnetoresistência negativa é observada em todas as amostras, seguindo $\ln \rho \propto -aH^2$. A diminuição de temperatura evidenciou um comportamento linear da MRN (separados por um

campo H_0) e, em temperaturas mais baixas, um componente positiva da MR, que segue um comportamento $\ln \rho \propto cH^2$.

- Todos esses regimes são esperados quando consideramos os fenômenos de interferência entre caminhos múltiplos e espalhamento da função de onda eletrônica durante o “salto” de *hopping* devido a outras impurezas. Contudo, os parâmetros a , H_0 e c não dependem da densidade volumétrica, o que não é previsto. Assim, embora haja fortes indícios que os processos de espalhamento e interferência sejam determinantes para explicar o magnetotransporte em nossas amostras, novos ingredientes devem ser incluídos nos modelos teóricos, já que temos evidências experimentais de que a aplicação de campos magnéticos interferem apenas nos processos de condução dentro da nanopartícula de carbono.
- Apenas em baixíssimas temperaturas houve dependência da magnetoresistência com a densidade volumétrica. Assim, podemos especular que, em temperaturas altas (acima de $\sim 7K$), os processos de MR podem ser descritas por um regime universal.

Referências Bibliográficas

- [1] B. I. Shklovskii, and A. L. Efros, “Electronic Processes in Doped Semiconductors”, Springer-Verlag (1984).
- [2] N. F. Mott, “Conduction in Non-crystalline Materials”, Oxford University Press, Cambridge (1993).
- [3] N. F. Mott, *J. Non-Cryst. Solids*, 1, 1 (1968).
- [4] N. F. Mott, “Metal Insulator Transitions”, 2nd Ed., Taylor & Francis (1990).
- [5] A. Miller and E. Abrahams, *Phys. Rev.* 120, 745 (1960)
- [6] V. Ambegaokar, B. I. Halperin, J. S. Langer, *Phys. Rev. B* 4, 2612 (1971)
- [7] A. L. Efros and B. I. Shklovskii, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 8, L49 (1975)
- [8] A. G. Zabrodski, *Phil. Mag.*, 81, 1131 (2001)
- [9] J. G. Massey and Mark Lee, *Phys. Rev. Lett.* 75, 4266 (1995).
- [10] V. L. Nguyen, *Phys. Lett. A*, 207, 379, (1995).
- [11] M. A. Pollak, *J. Non-Cryst. Solids*, 35, 83 (1980); J. H. Davies, *Philos. Mag. B* 52, 511 (1980); R. Chicon, M. Ortuno, B. Hardley *et al*, *Philos. Mag. B*, 58, 69 (1988); M. Pollak, *Philos. Mag. B* 65, 657 (1992)
- [12] J. H. Davies, P. A. Lee and T. M. Rice, *Phys. Rev. B*, 29, 4260 (1984)
- [13] J. G. Massey and Mark Lee, *Phys. Rev. B* 62, R13270 (2000).
- [14] M. Pollak, A. M. Somoza, and M. Ortuño, *Proc. 29th Intern. Conf. Phys. Semicond. (ICPS)*, eds. Caldas M. J., and Studart N., Amer. Inst. Phys. 36 (2009)
- [15] A. Aharony, Y. Zhang, and M. P. Sarachik, *Phys. Rev. Lett.* 68, 3900 (1992)
- [16] Y. Meir, *Phys. Rev. Lett.* 77, 5265 (1996).
- [17] A. Amir, Y. Oreg and Y. Imry, *Phys. Rev. B* 80, 245214 (2009).

- [18] B. Capoen, G. Biskupski and A. Briggs, *Solid State Commun.* 113, 135 (2000).
- [19] H. S. Moreira, J. F. Sampaio, E. S. Alves and A. G. de Oliveira, *Phys. Rev. Lett.* 80, 1706 (1998).
- [20] N. V. Angriskaya and V. I. Kozub, *J. Exper. Theor. Phys.*, 89, 1125 (1999).
- [21] R. Rosenbaum, V. L. Nguyen, M. R. Graham and M. Witcomb, *J. Phys.: Condens. Matter* 9, 6247 (1997).
- [22] V. L. Nguyen, *Phys. Lett. A*, 207, 379, (1995); V. L. Nguyen and R. Rosebaum, *Phys. Rev. B* 56, 14960 (1997).
- [23] D. van der Putten, J. T. Moonen, H. B. Brom *et al.* *Phys. Rev. Lett.* 69, 494 (1992)
- [24] Y.-E. Lévy and B. Souillard, *Europhys. Lett.*, 4, 233 (1987)
- [25] G. Deutscher, Y.-E. Lévy and B. Souillard, *Europhys. Lett.*, 4, 577 (1987)
- [26] Alex Aparecido Ferreira, “Comportamento percolativo no transporte elétrico de negro de fumo”, Dissertação de Mestrado, Departamento de Física, UFMG (2007)
- [27] D. Stauffer and A. Aharony, "Introduction to Percolation Theory", 2nd.ed., Taylor Francis (1994)
- [28] A. Aharony, A. B. Harris, O. Entin-Wohlman. *Phys. Rev. Lett.* 70, 4160 (1993); M. A. J. Michels, J. C. M. Brokken-Zijp, D. van der Putten *et al.* *Phys. Rev. Lett.* 70, 4161 (1993)
- [29] John Y. W. Seto, *J. of Appl. Phys.*, 46, 5247 (1975)
- [30] Ping Sheng, B. Abeles and Y. Arie. *Phys. Rev. Lett.* 31, 44 (1973)
- [31] Ping Sheng and J. Klafter. *Phys. Rev. B* R 27, 2583 (1983)
- [32] Ping Sheng, E. K. Sichel and J. I. Gittleman. *Phys. Rev. Lett.* 40, 1197 (1978); E.K. Sichel, J. I. Gittleman and Ping Sheng. *Phys. Rev. B* 18, 5712 (1978)
- [33] Ping Sheng. *Phys. Rev. B* 21, 2180 (1980)
- [34] Jean-Baptiste Donnet, Rood Chand Bansal and Meng-Jiao Wang (editors), “Carbon Black: Science and Technology, 2nd Ed. revised and expanded”, New York, USA; Marcel Dekker, Inc (1993)
- [35] “Carbon Black for Plastics Applications”, Cabot Corp, CD - Catálogo de Produtos (2006); site: www.cabot-corp.com

- [36] Veja, por exemplo, Leticia G. N. Coelho, “Modelo de percolação e condutividade elétrica em compósitos de poliuretanta-negro de fumo”. Dissertação de Mestrado, Departamento de Física, UFMG (2004) e referências citadas nesse trabalho
- [37] F. Ehrburger-Dolle, J. Lahaye and S. Misono. *Carbon* 32, 1363 (1994)
- [38] N. Deprez and D. S. McLachlan. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 21, 101 (1988); A. Celzard, J. F. Marêché and F. Payot. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 33, 1556 (2000); A. Celzard, J. F. Marêché, F. Payot and G. Furdin. *Carbon* 40, 2801 (2002)
- [39] N. Probst and E. Grivei. *Carbon* 40, 201 (2002); J. Sanches-González, A. Macías-García, M. F. Alexandre-Franco and V. Gómez-Serrano. *Carbon* 43 741 (2005)
- [40] Y. Hishiyama, Y. Kaburagi and A. Ono *Carbon* 17, 265 (1978)
- [41] A. W. P. Fung, Z. H. Wang, M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, R. W. Pekala and M. Endo *Phys. Rev. B* 49, 17325 (1994)
- [42] J. F Sampaio and A. Aparecido-Ferreira. arXiv:1006.2790v1 (unpublished).
- [43] A. Aparecido-Ferreira, G. M. Ribeiro, E. S. Alves and J. F. Sampaio, *Proc. 30th Intern. Conf. Phys. Semicond. (ICPS)*, aceito para publicação
- [44] A. Aparecido-Ferreira, G. M. Ribeiro, E. S. Alves and J. F. Sampaio,, *Phys. Rev. B*, aceito para publicação (2011)
- [45] Vishnubhotla Prasad, *Solid State Commun.* 145, 186 (2008)
- [46] V. A. Samuilov, J. Galibert, V. K. Ksenevich *et al*, *Physica B* 294-295, 319 (2001); V. K. Ksenevich, J. Galibert and V. A. Samuilov, *Physica E* 17, 389 (2003)
- [47] P. Mandal, A. Neumann, A. G. M. Jansen *et al*, *Phys. Rev. B* 55, 452 (1997)
- [48] A. Aparecido-Ferreira, E. S. Alves. G. M. Ribeiro and J. F. Sampaio, *Int. Jour. Mod. Phys. B* 23, 2960 (2009)
- [49] Neil W. Ashcroft and N. David Mermin, “Solid State Physics”, USA; Thomson Learning, Inc., (1976)
- [50] B. I. Shklovskii and B. Z. Spivak, *Scattering and Interference Effects in Variable Range Hopping Conduction*, in: “Hopping Transport in Solids”, edited by M. Pollak and B. I. Shklovskii. USA; Elsevier Science, (1991)
- [51] N. V. Agrinskaya, V. I. Kozub, A. V. Shumilin *et al*, *Phys. Rev. B* 82, 075201 (2010)

- [52] V.L.Nguyen, B.Z. Spivak and B. I. Shklovskii, *Sov. Phys. JETP* 62, 1021 (1985)
- [53] Gerd Bergmann, *Phys. Rep.* 107, 1 (1984)
- [54] V.L.Nguyen, B.Z. Spivak and B. I. Shklovskii, *Sov. Phys. JETP* 41, 43 (1985); 62, 1021 (1985)
- [55] Veja, por exemplo, Y. Shapir and Z. Ovadyahu, *Phys. Rev. B* 40, 12441 (1989); Youzhu Zhang and M. P. Sarachik, *Phys. Rev. B* 43, 7212 (1991); N. V. Agrinskaya, V. I. Kozub, R. Rentzsch *et al*, *Sov. Phys. JETP* 84, 814 (1997); Ralph Rosenbaum, Tim Murphy, Eric Palm *et al*, *Phys. Rev. B* 63, 094426 (2001); N. V. Agrinskaya, V. I. Kozub, V. M. Ustinov *et al*, *Sov. Phys. JETP* 76, 360 (2002) e outros trabalhos citados na Referência [51]
- [56] U. Sivan, O. Entin-Wohlman and Y. Imry, *Phys. Rev. Lett.* 60, 1566 (1988)
- [57] O. Entin-Wohlman, Y. Imry and U. Sivan, *Phys. Rev. B* 40, 8342 (1989)
- [58] N. V. Agrinskaya, V. I. Kozub, and D. V. Shamshur, *Sov. Phys. JETP* 80, 1142 (1995)
- [59] Walter Shirmacher, *Phys. Rev. B* 41, 2461 (1990)
- [60] Y. Shapir and Z. Ovadyahu, *Phys. Rev. B* 40, 12441 (1989)
- [61] S. V. Demishev and A. A. Pronin, *Phys. Solid State* 48, 1363 (2006)
- [62] S. V. Demishev, A. D. Bozhko, V. V. Glushkov, *et al*, *Phys. Solid State* 50, 1386 (2008)