

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Física “Gleb Wataghin”
Departamento de Física Aplicada

Ressonância Paramagnética do Spin Eletrônico em Nitretos de Carbono Amorfo

Autor:

Gustavo Alexandre Viana

Orientador:

Prof. Dr. Francisco das Chagas Marques

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Francisco das Chagas Marques – DFA / IFGW / UNICAMP

Prof. Dr. Sérgio Gama – DFA / IFGW / UNICAMP

Prof. Dr. Rodrigo Gribel Lacerda – ICEX / UFMG

Tese apresentada ao IFGW – UNICAMP
como parte dos requisitos para a obtenção
do título de Mestre em Física.

Campinas, 20 de Maio de 2005.

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

V654r

Viana, Gustavo Alexandre

Ressonância paramagnética do spin eletrônico em nitretos de carbono amorfo / Gustavo Alexandre Viana. – Campinas, SP : [s.n.], 2005.

Orientador: Francisco das Chagas Marques.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”.

1. Filmes finos. 2. Ressonância paramagnética eletrônica. 3. Nitreto de carbono. 4. Carbono amorfo. 5. Semicondutores amorfos. 6. Implantação iônica.
I. Marques, Francisco das Chagas. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física “Gleb Wataghin”. III. Título.

(vsv/ifgw)

- **Título em inglês:** Electron spin resonance on amorphous carbon nitrides
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 1. Thin films
 2. Electron paramagnetic resonance
 3. Carbon nitrides
 4. Amorphous carbon
 5. Amorphous semiconductors
 6. Ionic implantation
- **Área de concentração:** Física Da Matéria Condensada
- **Titulação:** Mestre em física
- **Banca examinadora:**

Prof. Francisco das Chagas Marques
Prof. Sérgio Gama
Prof. Rodrigo Gribel Lacerda
- **Data da defesa:** 14.03.2005



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE GUSTAVO ALEXANDRE VIANA – RA 981289 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 14 / 03 / 2005.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Francisco das Chagas Marques (Orientador do Candidato) –
DFA/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Rodrigo Gribel Lacerda – ICEX/UFMG

Prof. Dr. Sérgio Gama – DFA/IFGW/UNICAMP

Dedico este trabalho a meus Pais:
Seu João Batista e Dona Leopoldina

– Agradecimentos –

Agradecimentos especiais ao amigo e professor Francisco das Chagas Marques (“O Chico”), acima de tudo pela relação de amizade e confiança desenvolvidas durante estes quase três anos de trabalhos.

Aos professores Pascoal Pagliuso, Carlos Rettori e Ricardo Rodrigues Urbano, pela prestatividade com a qual os equipamentos de ressonância paramagnética foram disponibilizados para este trabalho e também pelas dicas em relação aos resultados obtidos.

Ao Professor Carlos Escobar, pela boa amizade e “prestatividade mineira” com a qual sempre tive a oportunidade de poder contar.

Ao amigo e afilhado Myriano H. de Oliveira pelas várias horas de “bom papo” e também pelas várias “roubadas” em que conseguimos entrar (*graças a ele*) e principalmente sair (*graças a mim, é claro!*).

Aos amigos e colegas de empreitada Paulo Barbieri e Ana Melva pela amizade e por toda a ajuda oferecida no decorrer destes “tempos de pós”.

A todo o grupo de Física de Superfícies, professores Richard Landers, George Kleiman e aos alunos William de Oliveira, Marcelo Falsarella e Alexandre Pancotti, pelas rodadas de “chat” e café na “cozinha”.

À secretaria Lucia Cantos pela ajuda com toda a burocracia inerente ao sistema.

A toda a “Rapeizi”, Rangel (Toninho), André Kalmeto (Maresias), Jorge Agreli, Marcião, Marcão (O Gafanhoto de São João), Igor, César Dartora, Roberto (O Tio Beto), Renata e Carolina.

Agradecimentos muito especiais a todos meus irmãos, Maria Rita, Celso, Sônia, Nê, Maria (Hiá), minha sobrinha / irmã Ariane e ao Fernandi, sem os quais, este jornada jamais seria possível.

À Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), processo 02/10227-8, e CNPq pelo suporte e apoio financeiro.

Enfim, a todas as pessoas de alguma forma contribuíram de maneira positiva para a realização deste projeto, assim como de minha formação acadêmica.

**A Todos,
Muito Obrigado!**

The important thing is not to stop questioning. Curiosity has its own reason for existing. One cannot help but be in awe when he contemplates the mysteries of eternity, of life, of the marvelous structure of reality. It is enough if one tries merely to comprehend a little of this mystery every day. Never lose a holy curiosity.

- *Albert Einstein* -

– Índice –

Resumo	(01)
Abstract	(02)
Capítulo 1 (Introdução)	
1.1 – Introdução.....	(03)
1.2 – Referências.....	(05)
Capítulo 2 (Material Amorfo)	
2.1 – Introdução.....	(06)
2.2 – Sobre o Carbono Amorfo (a-C(:H))	(11)
2.3 – Defeitos em a-C(:H)	(16)
2.4 – Referências.....	(19)
Capítulo 3 (Ressonância Paramagnética Eletrônica – RPE)	
3.1 – Introdução.....	(20)
3.2 – Considerações Teóricas.....	(21)
3.2.1 – Sobre a Largura de Linha.....	(24)
3.2.2 – O Tensor g e o “g – Shift”	(34)
3.3 – Detalhes da Técnica de RPE.....	(37)
3.4 – O Espectro em Sólidos e o Padrão de Pó.....	(39)
3.5 – Referências.....	(42)
Capítulo 4 (Experimental)	
4.1 – Introdução.....	(44)
4.2 – Glow Discharge (GD)	(44)
4.3 – Dual Ion Beam Assisted Deposition (DIBAD)	(46)
4.4 – Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)	(49)
4.5 – Análise Por Reação Nuclear (NRA)	(54)
4.6 – Tabelas.....	(55)
4.7 – Referências.....	(55)
Capítulo 5 (Resultados a-C_{1-x}N_x:H)	
5.1 – Resultados e Análise para Amostras de a-C _{1-x} N _x :H.....	(57)
5.2 – Referências.....	(69)
Capítulo 6 (Resultados a-C_{1-x}N_x)	
6.1 - Resultados e Análise para Amostras de a-C _{1-x} N _x	(71)
6.2 – Referências.....	(85)

Capítulo 7 (*Discussão Final*)

7.1 – Discussão Final.....	(87)
7.2 – Referências.....	(91)

Capítulo 8 (*Perspectivas*)

8.1 – Perspectivas.....	(92)
8.2 – Referências.....	(93)

Conferências e Trabalhos.....	(94)
--------------------------------------	-------------

– Resumo –

Neste projeto de tese de mestrado apresentamos os resultados de medidas de ressonância paramagnética eletrônica (RPE), realizadas em filmes de nitreto de carbono amorfo ($a\text{-C}_{1-x}\text{N}_x(\text{:H})$), depositados por duas técnicas diferentes, conhecidas como: Glow Discharge (GD) e Dual Ion Beam Assisted Deposition (DIBAD).

Os principais parâmetros obtidos como: A concentração de centros paramagnéticos (CCP), fator (ou valor) g e largura de linha (ΔH_{pp}), típicos para a espectroscopia de RPE, são analisados em termos das mudanças promovidas pelo nitrogênio incorporado em nossas amostras de $a\text{-C}_{1-x}\text{N}_x(\text{:H})$, ao lado de resultados já publicados por outros grupos em temas próximos ao aqui desenvolvido.

Diferente da tendência apresentada por outros filmes de carbono amorfo ($a\text{-C}$), depositados por diferentes técnicas, onde se observa que a CCP aumenta, $\sim 10^{20}\text{cm}^{-3}$, conforme o gap óptico diminui, $\sim 1,0\text{ eV}$, este último em função da presença de clusters grafíticos maiores, nossas amostras de $a\text{-C}$, principalmente aquelas depositadas por DIBAD, mostram-se claramente fora deste comportamento, como será apresentado, com uma concentração de centros paramagnéticos da ordem de 10^{18} cm^{-3} para um gap óptico de 0 eV .

Atribuímos a este comportamento, uma diferenciação entre quais tipos de centros paramagnéticos (localizados ou itinerantes), em função do tamanho do gap óptico, são os responsáveis pelo sinal de RPE observado.

– Abstract –

In this present work, measures of Electron Paramagnetic Resonance (EPR) on amorphous carbon nitride films ($a\text{-C}_{1-x}\text{N}_x(\text{H})$), deposited by two different techniques known as Glow Discharge (GD) and Dual Ion Beam Assisted Deposition (DIBAD), will be presenting.

The parameters like Paramagnetic Centers Concentration (PCC), g value and linewidth, ordinary within the EPR spectroscopy, are analyzed as the nitrogen is incorporated promoting some structural changes into the our $a\text{-C}_{1-x}\text{N}_x(\text{H})$ samples, and besides to results reporting by others groups working in subjects close to that here developed.

Differently of the behavior showed by others amorphous carbon films (a-C) deposited by several different ways, where the paramagnetic centers get rise, $\sim 10^{20}\text{cm}^{-3}$, as the optical gap drops, ~ 1.0 eV, due the presence of the largest clusters of graphite sheets, our a-C samples, mainly the ones deposited by DIBAD, presenting in a straight disagree according to this trend, as it will be later explored, with a PCC around 10^{18}cm^{-3} and a 0 eV for the optical gap.

We have attributed to this behavior, a transition between localized and itinerant centers, respectably for large and small gap, whose are the responsible for the EPR signal observed.

– Capítulo 1 –

1.1 – Introdução

As atenções para trabalhos envolvendo nitretos de carbono ($a\text{-C}_{1-x}\text{N}_x$), desenvolvidos atualmente por grupos espalhados por todo o mundo, foram em grande maioria alavancados a partir do trabalho de Liu e Cohen [1] em 1989. Neste trabalho, foi prevista a possibilidade da síntese de um composto cristalino em uma fase superdura (mais duro inclusive que o diamante) conhecida como α ou $\beta\text{-C}_3\text{N}_4$.

Na busca de tal síntese, até hoje nunca obtida em quantidade suficiente para que se pudessem comprovar suas propriedades, muitos outros atrativos em relação aos $a\text{-C}_{1-x}\text{N}_x$ foram surgindo e tornando este tipo de material ainda mais atrativo como tema para pesquisas tanto em nível acadêmico quanto tecnológico.

Nestes quase vinte últimos anos de pesquisa, o nitrogênio, em filmes de carbono amorfo ($a\text{-C}$), tem se mostrado muito versátil ao proporcionar tanto mudanças nas propriedades opto-magnéticas quanto mecânicas.

Dependendo da forma como depositado, este filme de $a\text{-C}_{1-x}\text{N}_x$, em relação às propriedades eletrônicas, o nitrogênio pode entrar como um doador raso, dopando o filme e deslocando para cima o nível de Fermi [2], melhorando deste modo, a condutividade deste material. Alguns trabalhos reportam um aumento em cinco ordens de magnitude para a condutividade ($10^{-9} - 10^{-4} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) em filmes de $a\text{-C}_{1-x}\text{N}_x$ para um aumento de 0,7 – 28 % na concentração de nitrogênio [3].

Além do ganho na condutividade com a incorporação de nitrogênio, alguns filmes de $a\text{-C}_{1-x}\text{N}_x$ mostram valores de emissão de campo bastante interessantes [4], tornando este material atrativo para a utilização tecnológica como displays de catodo frio [5] e para estudos eletroquímicos [6].

Em função deste parque tecnológico em potencial, a presença de defeitos localizados como ligações pendentes (que em geral é alta para filmes de $a\text{-C}$, $\sim 10^{19} - 10^{20} \text{cm}^{-3}$, em comparação com Si de qualidade tecnológica, $\sim 10^{16}\text{cm}^{-3}$), torna-se uma característica indesejável para estes filmes e, na direção para que isto possa ser superado, estudos de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) são de extrema valia, uma vez que informações diretas são obtidas a partir destes estados de defeitos, ou localizados. Além de, também por meio de RPE, obtermos informações a respeito de estados itinerantes como elétrons de condução [7,8].

Do ponto de vista das propriedades mecânicas, filmes de a-C são quimicamente inertes e com baixos coeficientes de fricção [9]; Aliando isto à possibilidade de deposição em grandes áreas de superfícies, este material é candidato direto a aplicações como camada anti-refletora ou películas de proteção a outros materiais como discos rígidos, por exemplo [10,11].

Tanto para as propriedades eletrônicas quanto mecânicas, é de fundamental importância a maneira como o nitrogênio é incorporado ao filme, ou seja, assim como o átomo de carbono, o nitrogênio pode entrar no filme com diferentes hibridizações de seus orbitais, como sp^3 , sp^2 e para algumas técnicas de deposição até sp^1 [12]. Até então, não se conhece bem ao certo quais mecanismos ditam a forma híbrida com a qual este elemento é incorporado ao filme.

Esta forma como o nitrogênio se apresenta no filme, junto também às hibridizações do carbono, refletem-se diretamente em algumas propriedades deste, como: stress, dureza, recuperação elástica, concentração de defeitos ou centros paramagnéticos e gap óptico, entre outros.

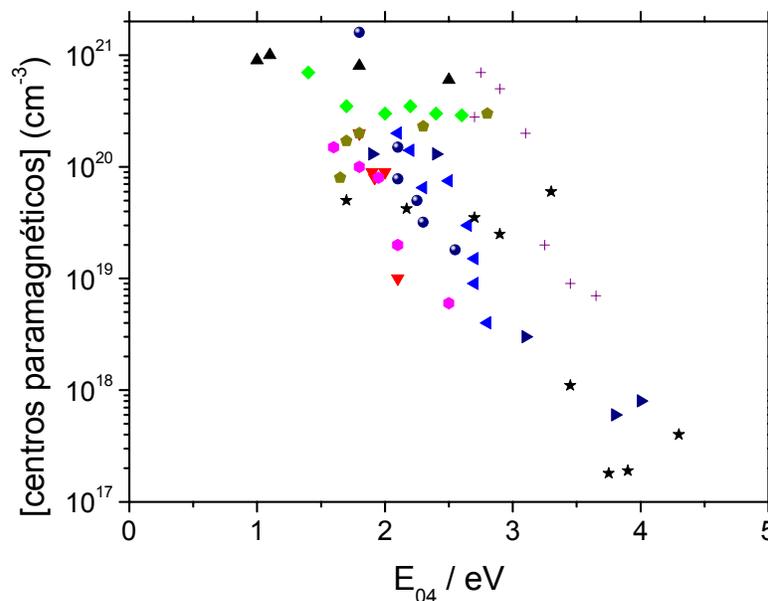


Figura 1.1 – Concentração de centros paramagnéticos em função do gap óptico (E_{04}) para filmes de a-C, depositados por várias técnicas e grupos diferentes [14].

Neste último caso, em função da busca pela fase superdura de C_3N_4 , as pesquisas foram direcionadas para materiais naturalmente mais duros, conhecidos como DLC,

“Diamond-Like” [13]. Tais filmes possuem um gap óptico com valores acima de 1 eV. O comportamento dos centros paramagnéticos em função deste gap (E_{04}) é mostrado na figura 1.1 acima. Observe a tendência de queda apresentada para a concentração de centros paramagnéticos em função do aumento de E_{04} . Na figura estão representados filmes de a-C, preparados por vários grupos e técnicas de deposição distintas [14].

Aproveitando-se dos baixos valores de E_{04} de nossos filmes, analisados neste projeto, nos capítulos que se seguirão, apresentaremos nossa contribuição à figura acima, o que se mostrou bastante interessante e inesperado.

1.2 – Referências

- [1] A.M. Liu and M. Cohen, *Science* 245 (1989) 841.
- [2] M. Kaukonen, R.M. Nieminem, S. Pöykkö and A. P. Seitsonen, *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999) 5346.
- [3] M. Lacerda, M. Lejune, B.J. Jones, R.C. Barklie et al., *J. Non-Crystalline Sol.* 299 – 302 (2002) 907 – 911.
- [4] M. Cremona, R. Reyes, C.A. Achete et al., *Thin Sol. Films* 447 (2004) 74 – 79.
- [5] G.A.J. Amaratunga and S.R.P. Silva, *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 2529.
- [6] H. Cachet, C. Deslouis, M. Chouiki et al., in: 198th Electrochem. Soc. Meeting Phoenix, 2000.
- [7] M.S. Sercheli, Y. kopelevich, R. Ricardo da Silva, J.H.S. Torres and C. Rettori, *Sol. Stat. Comm.* 198 – 200 (1996) 646.
- [8] D.L. Huber, R.R. Urbano, M.S. Sercheli and C. Rettori, *Phys. Rev B* 70 (2004) 125417.
- [9] R.G. Lacerda, Tese de Doutorado: Mudanças Estruturais e Eletrônicas de Filme de Carbono Amorfo Bombardeados por Gases Nobres, Unicamp – Ifgw, Campinas, Junho de 2002.
- [10] B. Druz, I. Zaristkiy, Y. Yevtukhov, A. Konchits et al., *Diam. Rel. Mater.* 13 (2004) 1592 – 1602.
- [11] B. Druz, Y. Yevtukhov, V. Novotvy, I. Zaristkiy et al., *Diam. Rel. Mater.* 9 (2000) 335.
- [12] P. Hammer, N.M. Victoria and F. Alvarez, *J. Vac. Sci. Technol. A* 15 (2000) 2277.
- [13] S. Aisenberg and R. Shabot, *J. Appl. Phys.* 42 (1971) 2953.
- [14] R.C. Barklie, *Diam. Rel. Mater.* 10 (2001) 174 – 181.

– Capítulo 2 – Material Amorfo

2.1 – Introdução

De uma maneira mais ampla, o termo amorfo é designado para materiais cujo arranjo atômico estabelece-se de maneira não periódica, ou pelo menos, de maneira a não estender sua periodicidade estrutural a todo o material. Em um modo mais científico, dizemos que o material não apresenta simetria translacional para a ordem de longo alcance.

O processo de formação de um cristal (*ou material*) amorfo ocorre durante sua passagem pela fase de condensação; no decorrer desta passagem, duas vias podem ser tomadas, como é mostrado pela figura 2.1 abaixo.

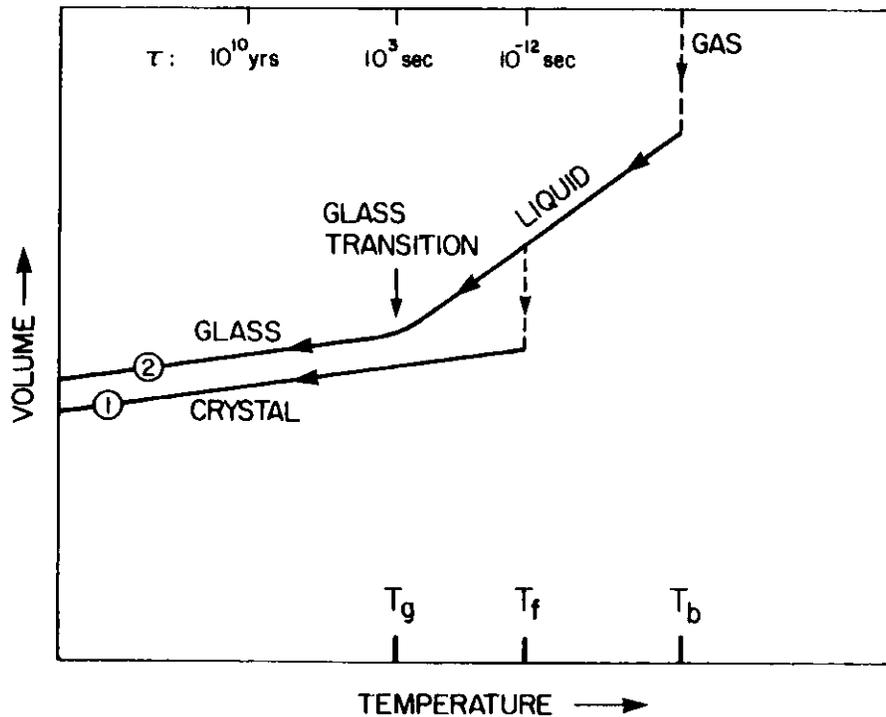


Figura 2.1 – Transição de fase para: 1) cristal e 2) material amorfo (Glass). As siglas *g*, *f* e *b* significam respectivamente *glass*, *freezing* e *boiling*. τ refere-se ao tempo de transição característico entre a fase líquido e sólido [1].

De acordo com as condições termodinâmicas a envolverem a transição líquido-sólido do material, estas podem ocorrer de maneira: descontínua formando um cristal; Esta etapa é caracterizada por um processo conhecido como nucleação, ou seja, pela formação de “ilhas isoladas” em uma fase sólida, que tendem a expandir-se até a

formação final do cristal totalmente na fase sólida. E por um segundo modo contínuo, formando um sólido amorfo (*às vezes também discriminado na literatura especializada como “Glass”[1]*).

A partir da figura 2.1, podemos tirar a primeira diferença entre materiais amorfos e cristalinos em relação à expansão térmica para estes. Como é visto, devemos esperar uma expansão térmica mais baixa para materiais amorfos em relação aos cristalinos, os quais sofrem um processo de contração volumétrica brusca (*descontínuo*).

Vários são os métodos e as técnicas para a obtenção de materiais amorfos e o emprego de cada uma está associado a uma variável característica aos mesmos, conhecida como “*tempo característico τ* ”. Este τ é uma medida do tempo necessário para que o material faça a transição de fase entre os estados líquido e sólido. A amplitude de variação deste tempo característico é extensamente grande, variando de material para material e entre valores que vão desde 10^{-12} segundos até 10^{10} anos para alguns casos específicos.

Abaixo, a figura 2.2 apresenta algumas técnicas para a obtenção de materiais amorfos, que segundo exposto acima, o emprego irá depender do τ apresentado pelo material desejado.

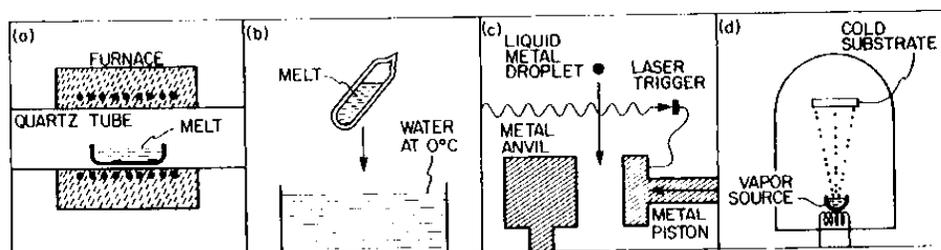


Figura 2.2 – Quatro métodos para se obter um sólido amorfo: (a) Resfriamento lento (*slow cooling*), (b) Resfriamento moderado (*moderate quenching*), (c) Resfriamento “mecânico” rápido (*rapid “splat quenching”*) e (d) Condensação a partir da fase de gás [1].

A seguir, na figura 2.3 é representado um modelo atômico para um cristal (a), um sólido amorfo (b) e um gás (c). Para (a) e (b) os pontos podem ser imaginados como a posição média na qual o íon oscila, enquanto em (c) o ponto, é tomado como uma fotografia em um dado instante para os átomos constituintes do gás.

É interessante de se notar nesta figura que os materiais amorfos estão no centro estrutural entre dois extremos: os cristais, altamente organizados em sua estrutura atômica, e os gases, com uma distribuição aleatória para seus átomos.

Diferentemente dos gases, os materiais amorfos ainda apresentam uma correlação entre os íons que o formam, no entanto, diferentemente dos cristais, esta correlação estende-se apenas para os primeiros vizinhos de um íon, ou seja, apenas as ordens de curto e médio alcance são preservadas. Importante citar que esta correlação presente nos materiais amorfos, só é preservada em função das ligações químicas entre os íons que os constituem.

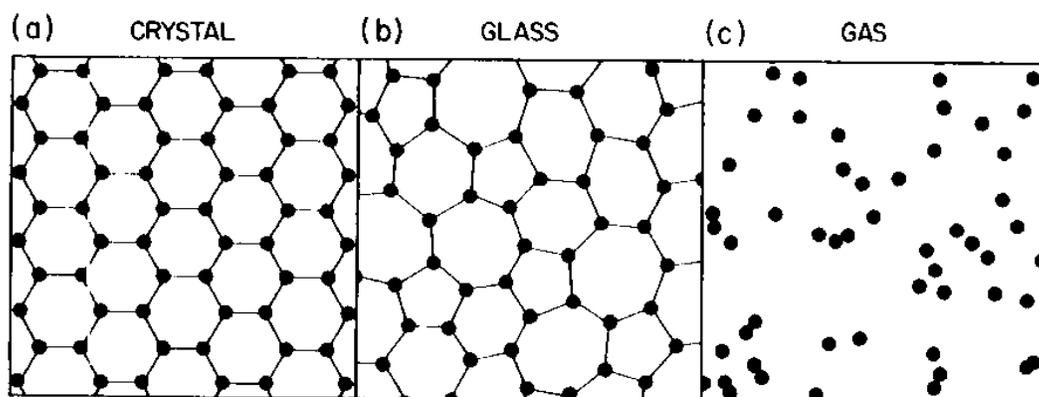


Figura 2.3 – Representação esquemática para o arranjo atômico de um: (a) sólido cristalino, (b) sólido amorfo e (c) gás [1].

Apesar de manterem o número de coordenação, pode-se notar na figura 2.3 que o ângulo e o comprimento entre as ligações não é uma constante para todos os íons; a este tipo de desordem chamamos de “Topológica”.

Medida de difração de raios-X, ou então de difração de elétrons ou nêutrons, podem e são usadas na determinação de um material amorfo. Nas figuras 2.4, 2.5 e 2.6 abaixo, são apresentados alguns padrões de difração para elétrons e raios-X de materiais amorfos em comparação ao padrão de um material cristalino. A partir delas é possível observar a ausência da simetria de longo alcance para as estruturas amorfas.

Com a perda da simetria translacional de longo alcance, perde-se junto todo um conjunto de ferramentas matemáticas utilizadas dentro das descrições e caracterizações das propriedades físicas para os materiais amorfos, uma vez que o número de onda k deixa de ser um bom número quântico.

Dentre estas ferramentas destacamos:

- Zonas de Brillouin
- Funções de Bloch
- Estruturas de Bandas $E(k)$
- Curva de Dispersão de Fônons $w(k)$
- Teoria de Grupos entre outros.

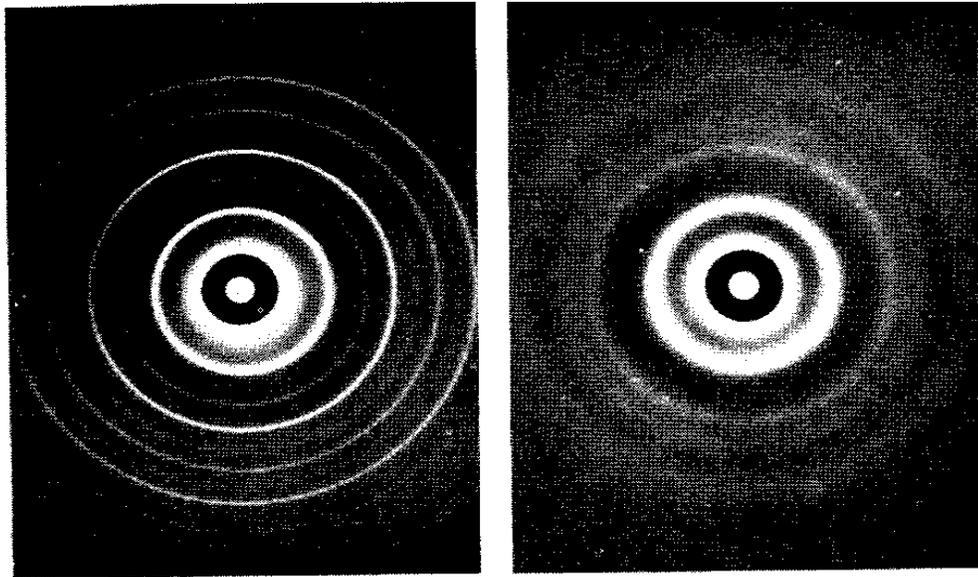


Figura 2.4 – Padrão de difração de elétrons para, respectivamente da esquerda para a direita, um sólido cristalino e um sólido amorfo [1].

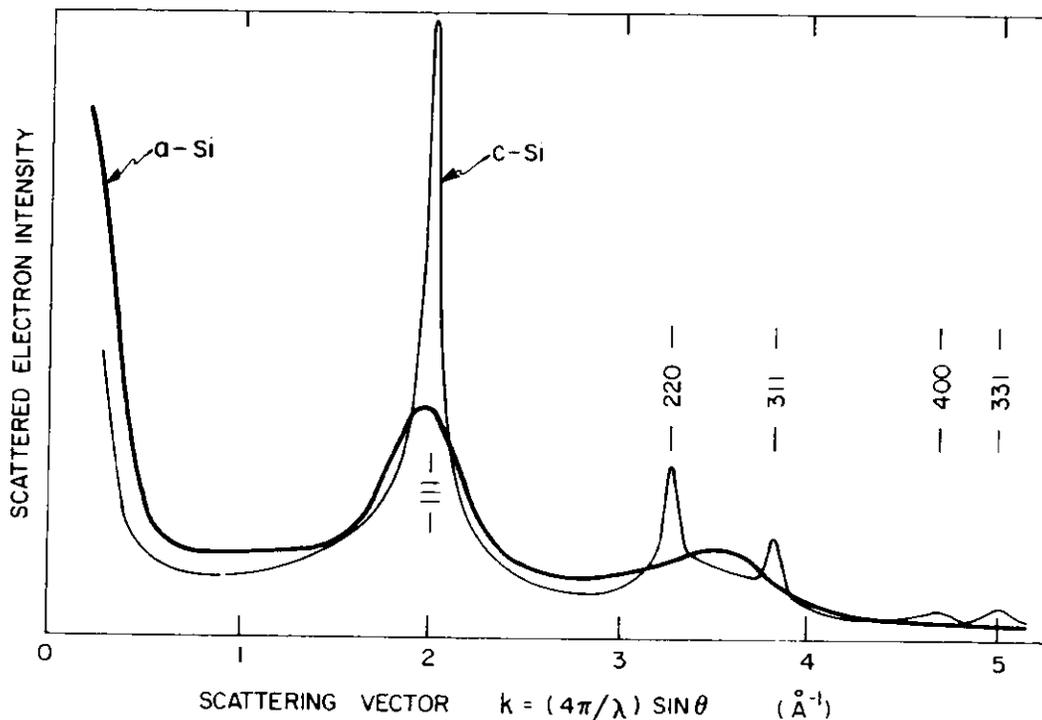


Figura 2.5 – espectro de difração de elétron de uma amostra de silício amorfo (Moss and Graczyk, 1969), curva mais escura. E o mesmo filme após parcial cristalização, curva mais clara [1].

Contudo, mesmo com as dificuldades adicionais impostas pela perda da simetria de translação, a utilização destes materiais vem se tornando cada vez mais freqüente em

aplicações que vão desde o campo dos semicondutores, passando pelas fibras ópticas com materiais de baixa atenuação, até a aplicação em materiais de boa magnetização com possível aplicação na área de informática (cabecotes de leitura de discos rígidos, por exemplo) [1].

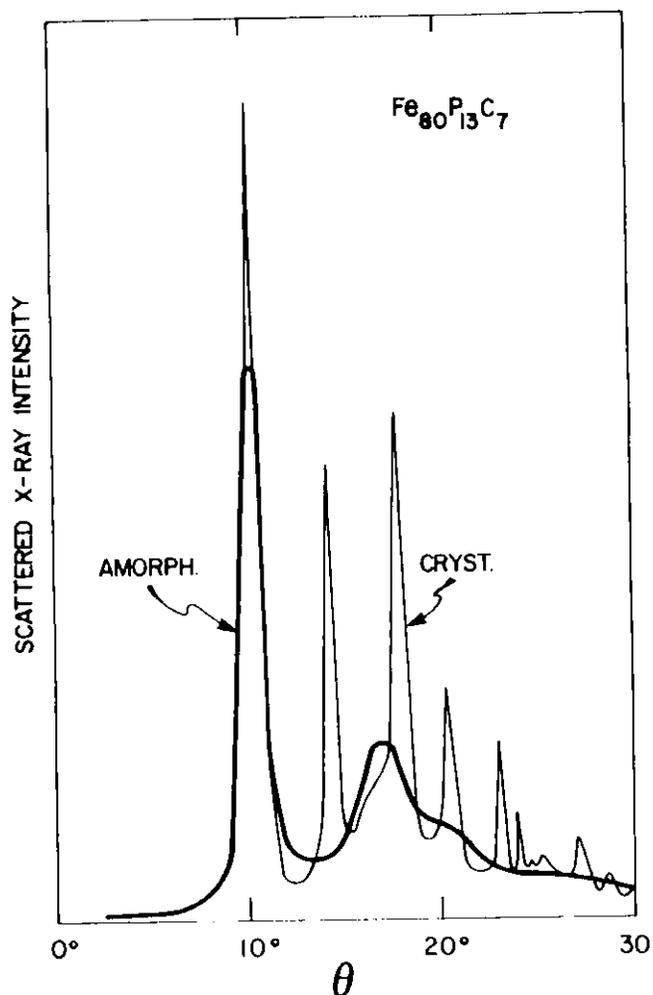


Figura 2.6 – Espectro de espalhamento de raios X (Waseda and Msumoto, 1975) em um metal amorfo e a mesma amostra após cristalização [1].

Para o estudo de filmes finos amorfos, uma das maneiras mais utilizadas para a sua obtenção está representada na figura 2.2-(d). De maneira bem geral, esta técnica consiste na deposição do material, do qual se deseja obter o filme, em um substrato a uma temperatura muito inferior à do vapor do material a ser depositado. Atualmente, a maneira pela qual se obtêm este vapor, pode ser através de aquecimento térmico (*via passagem de uma corrente elétrica por um filamento envolvendo o material a ser depositado*), “sputtering” por plasma de um alvo sólido arrancando-lhe átomos através de transferência de “momentum”, ou ainda pela criação de um plasma em uma atmosfera contendo gás

com o elemento a ser depositado o filme, por exemplo, uma atmosfera de CH_4 para filmes de carbono amorfo; Esta técnica de deposição pela criação de atmosferas gasosas é conhecida como “*Glow Discharge*”, para maiores detalhes da técnica consultar [2].

A exigência de uma temperatura para o substrato muito inferior à temperatura do vapor do material a ser depositado, deve-se em função da necessidade de uma taxa de resfriamento muito grande, que por sua vez está ligada ao tempo característico τ , da ordem de 10^{-12} segundos para filmes depositados por esta técnica. Sendo assim, temos de ter uma taxa de resfriamento para o vapor em contato com o substrato da ordem de 10^{10} - 10^{12} K/s [1].

Por esta técnica obtêm-se filmes amorfos de: silício, germânio, titânio, alumínio e carbono, entre outros.

2.2 – Sobre o Carbono Amorfo (a-C(:H))

Estudos de filmes de carbono amorfo tem-se dado ao longo das últimas décadas, e intensificou-se ainda mais após o desenvolvimento das técnicas de sondagem em escalas nanométricas e também, com a descoberta e a possibilidade de manipulação de estruturas como os nanotubos e fulerenos, além da possível síntese de um composto “superduro” β - C_3N_4 prevista por Liu e Cohen [3].

Dentre as muitas variáveis a serem colocadas dentro do cenário para se compreender e explicar as possíveis estruturas e propriedades opto-mecânicas de um filme de carbono amorfo, é praticamente unânime a opinião de que dentre as principais está a técnica e as condições utilizadas para a deposição do filme [4-8].

Hoje sabemos que as propriedades de um filme de carbono amorfo, hidrogenado ou não (a-C(:H)), tais como tamanho do gap, nanodureza, densidade de centros paramagnéticos, condutividade, etc, podem ser controladas a partir das técnicas adequadas para a deposição.

O primeiro modelo proposto para explicar as características e propriedades encontradas nos filmes estudados, foi apresentada na segunda metade da década de oitenta, quando Robertson e O'Reilly [9], a partir de um modelo de Tight-Bind, confrontaram resultados, até então obtidos em filmes de a-C(:H) e compararam aos resultados obtidos através de seu modelo teórico. Deste confronto de informações traçaram as seguintes conclusões.

Como mostrado pela figura 2.7, o gap apresentado pela grafite é menor em relação ao apresentado pelo diamante, logo em um material como a-C(:H) onde as duas

hibridizações, sp^2 e sp^3 , do carbono estão presentes, espera-se que as propriedades opto-magnéticas e mecânicas sejam respectivamente controladas pelos estados π e σ .

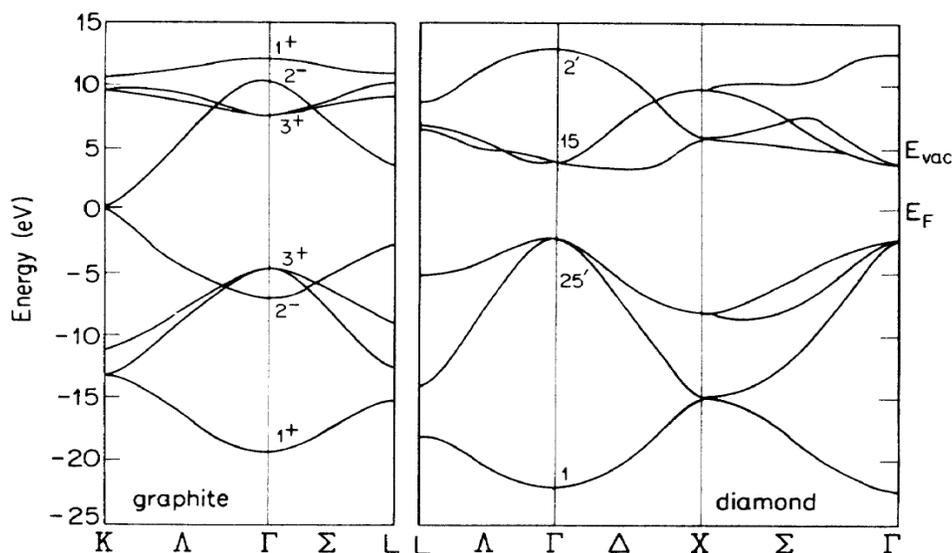


Figura 2.7 – Estrutura de bandas para (a) um único plano de grafite e (b) para o diamante. E_F é em relação à grafite [6].

As figuras 2.8 (a) e (b) mostram os resultados obtidos a partir do modelo de Tight-Bind desenvolvido. Particularmente a figura 2.8(a) mostra como é a variação da energia total (E_{tot}) por sítio de sp^2 para cada estrutura considerada, linear ou compacta (esta na forma de clusters). Estruturas termodinamicamente mais estáveis são aquelas que apresentam maior valor para E_{tot} [6]. Logo, uma das primeiras conclusões obtidas foi a de que estruturas mais compactas (clusters) eram mais estáveis que estruturas lineares; além disso, também se pode concluir que dentre as estruturas compactas, aquelas que possuíam um número par de sítios (átomos) eram ainda mais estáveis em relação aos aglomerados com uma quantidade ímpar de sítios (ver figura 2.8 (a)).

Das estruturas compactas candidatas a formarem os *clusters* nas matrizes amorfas, a estrutura gráfitica (*anel benzeno*), foi aquela que mostrou a maior tendência, uma vez que tinha o maior valor para E_{tot} , ver tabela I. Uma das explicações para este comportamento mais estável era de que E_{tot} para a grafite era maximizado pelo efeito de ressonância das ligações π no anel [9].

Outro argumento que corroborava para a hipótese de estruturas mais compactas para a formação de *clusters*, como é mostrado pela figura 2.8(b), era a variação da energia do gap (E_g) em função do número de anéis a formar o *cluster*. Estruturas lineares tem uma taxa na diminuição do valor de E_g bem mais intensa que aquelas observadas

para as estruturas compactas, ou seja, para os valores conhecidos através de medidas do gap óptico, eram os aglomerados quem mais se aproximavam ao que se media.

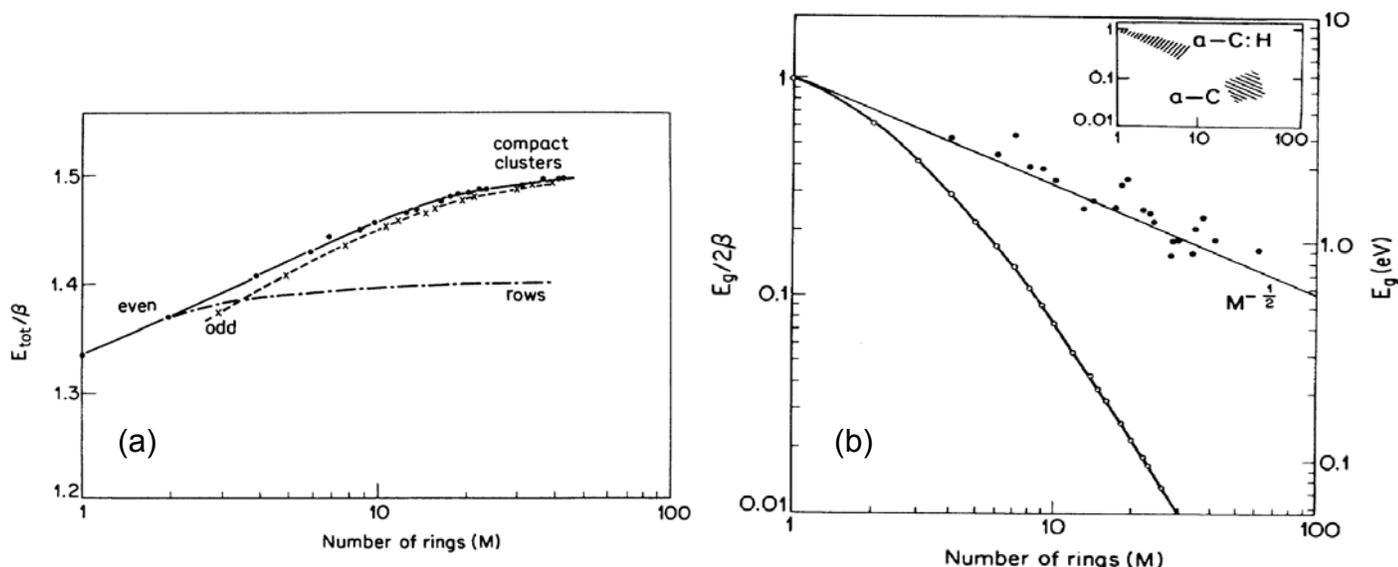


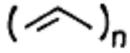
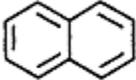
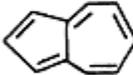
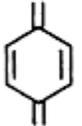
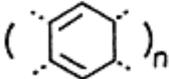
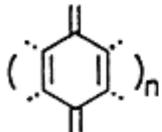
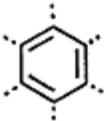
Figura 2.8 – (a) Energia de elétrons π em anéis com seis átomos em estruturas compactas (Clusters) e lineares. Para estruturas compactas também são consideradas as estruturas com um número par e ímpar de anéis. (b) Gap mínimo para estruturas compactas (superior) e lineares (inferior) de anéis com seis átomos. O inset mostra os tamanhos prováveis de clusters em $a-C$ e $a-C:H$. β é um parâmetro de simulação e tem unidades de energia [6].

De maneira geral, o cenário até aqui traçado, apontava para uma estrutura compacta, na forma de um cluster formado por anéis benzeno (planos gráfiticos) como os responsáveis pelo controle de E_g ; além disso, conforme aumentamos o tamanho destes clusters, E_g tende a decrescer.

Todavia, para certos tipos de filmes, principalmente aqueles depositados pelas técnicas de “sputtering”, ou então aqueles submetidos a algum tipo de bombardeamento iônico, além dos filmes contendo hidrogênio em suas estruturas ($a-C:H$), este primeiro modelo proposto por Robertson et al., falhava [6].

A correção para o modelo foi feita pelo próprio Robertson na metade da década de noventa [10]. O motivo creditado para a lacuna do primeiro modelo foi o de não haver levado em consideração o potencial de desordem apresentado pelos filmes de $a-C(:H)$.

Tabela I: Energia total por sítio para várias configurações de sp^2 .

Group	Name	E_{tot}/β
	Polyacetylene	1
	Benzene	1.333
	Napthalene	1.368
	Azulene	1.336
	Quinoid	1.240
	Polybenzoid	1.403
	Polyquinoid	1.216
	Graphite	1.616

Após o processo de deposição, todo o filme apresenta uma certa pressão interna em sua estrutura, e a esta pressão denominamos “stress intrínseco” da matriz. O valor para este stress varia de acordo com o material depositado e também com a técnica de deposição utilizada para a obtenção do filme, e em geral para a-C(:H) este valor está na ordem de alguns GPa [11]. Internamente, o material estabelece alguns processos para se relaxar desta pressão, e dentre eles citamos a formação de clusters, ligações pendentes (Dangling Bonds), e ficando topologicamente mais desordenado, criando assim, os chamados estados de cauda (Tail States) localizados dentro da banda proibida, assim como também o fazem os estados localizados, ver figura 2.9 [12].

Filmes de carbono amorfo depositados pelas técnicas de “sputtering” e também aqueles que continham hidrogênio em suas estruturas, que não eram bem descritos pelo primeiro modelo apresentado, são

justamente os filmes que apresentam os maiores valores de stress, por conseguinte, maior potencial de desordem [10].

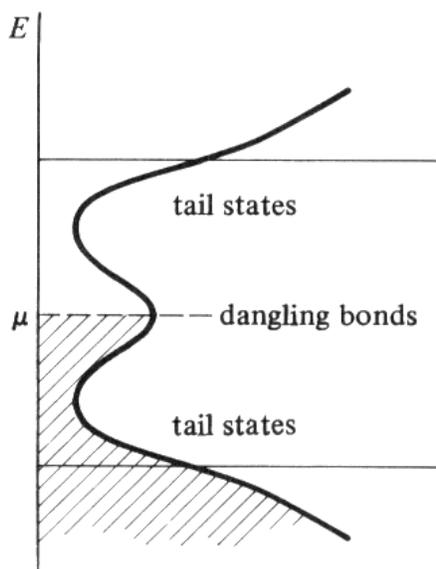


Figura 2.9 – Esquema de bandas de energia para um material amorfo, onde por desordem topológica formam-se estados de caudas (*tail states*) enquanto átomos imperfeitamente coordenados levam a formação de estados localizados como ligações não compensadas ou pendentes (*dangling bonds*).

Após novos processos de simulação, agora envolvendo este potencial, e confronto com resultados obtidos experimentalmente, foi possível concluir que o potencial de desordem entra como uma contribuição contrária ao processo de aglomeração para grandes estruturas. Além disso, nos clusters formados, este potencial tendia a deformá-los em estruturas curvas ao invés de planas. Como pode ser visto na figura 2.10, o efeito de um encurvamento é o de provocar uma diminuição do E_g .

Filmes contendo hidrogênio em suas estruturas também apresentam, como já colocado acima, um maior valor para o potencial de desordem, no entanto, em valores menores que os filmes depositados por processos de bombardeamento iônico, ou seja, o efeito do hidrogênio nestas estruturas é de atuar contra o processo de formação de clusters, tornando estas estruturas menores em tamanho. Como podemos observar na figura 2.8(b), estruturas (clusters) menores tendem a um valor mais alto para E_g . Desde aquela época já se sabia experimentalmente que em relação às amostras sem hidrogênio, as que o continham apresentavam um valor maior para o gap óptico, como mostrado pela figura 2.11(a).

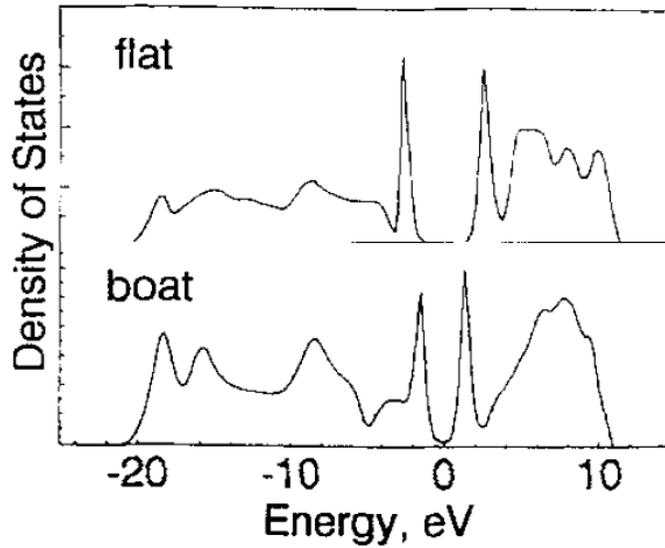


Figura 2.10 – Densidade de estados local calculada para sítios sp^2 em estruturas planas (flat) e curvas (boat) para anéis com seis átomos de carbono [10].

Desde modo, levando todos os parâmetros em consideração, podemos imaginar uma rede de $a-C(:H)$ como representada na figura 2.11(b) abaixo.

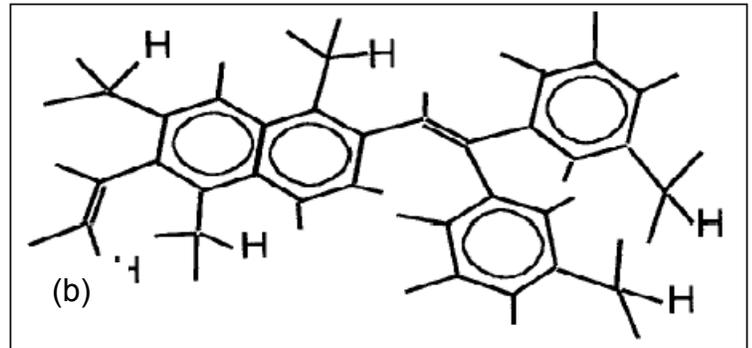
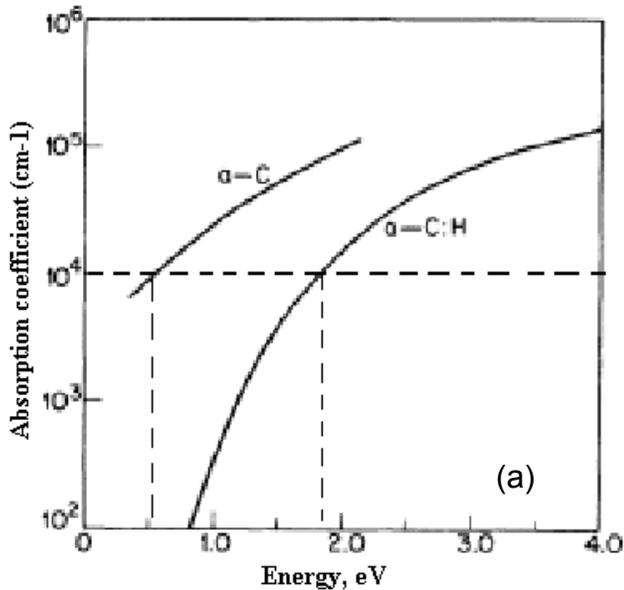


Figura 2.11 – (a) Espectro de absorção óptica para amostras típicas de $a-C$ e $a-C:H$. (b) Diagrama esquemático para clusters em uma amostra de $a-C:H$ [10].

2.3 – Defeitos em $a-C(:H)$

Por definição, defeitos são estados que se formam próximos ao potencial químico do material, ou seja, com energia próxima à energia de Fermi (E_F) [8,9]. Em estruturas

crystalinas, estes estados podem surgir a partir, por exemplo, de defeitos estruturais como vacâncias e/ou impurezas, entre outros [12,13].

Em materiais amorfos, como já explicitamos anteriormente, em função do stress intrínseco da matriz, um dos meios pelo qual o filme relaxa-se é através do desordenamento estrutural nas ligações químicas entre os átomos, ou seja, a desordem topológica, e também pela formação de ligações pendentes. Assim como vacâncias e impurezas, a desordem topológica, junto com as ligações pendentes, também criam estados localizados dentro da banda proibida, próximos à E_F , ver figura 2.9.

Alguns destes estados localizados, sob certas condições, podem ter um caráter paramagnético, ou seja, com spins desemparelhados, passíveis, portanto, de uma detecção via ressonância de spins, através do efeito Zeeman, a ser tratado mais à frente. Isto é possível, uma vez que vacâncias e estados de cauda podem aprisionar elétrons. Impurezas podem ser constituídas de elementos com spin diferente de zero, enquanto ligações pendentes são paramagnéticas ao não emparelhar seus spins.

Os primeiros modelos propostos para explicar as propriedades ópticas e mecânicas de a-C(:H) foram baseados em filmes de silício amorfo (a-Si). Nestes filmes, o sinal paramagnético observado era atribuído às ligações pendentes em sítios sp^3 [14], todavia, para a-C(:H), em função da existência de outras hibridizações possíveis, o cenário deveria ser um pouco mais complexo, com a possibilidade de mais de um centro contribuindo com o sinal paramagnético observado.

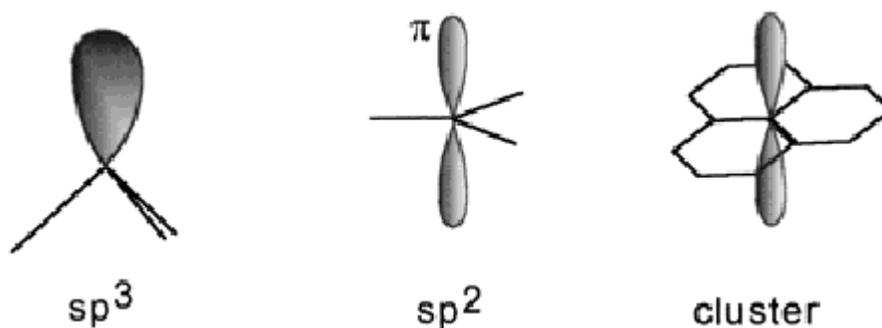


Figura 2.12 – Representação esquemática para alguns tipos de defeitos em amostras de a-C.

Robertson et al., já em seu primeiro modelo, haviam proposto que defeitos paramagnéticos para este tipo de filme deveriam surgir a partir de ligações pendentes em sítios sp^3 e sp^2 , ver figura 2.12, com a predominância deste último em clusters com um número ímpar de anéis ou sítios, em função de sua menor energia de ligação [9], ou seja, é mais fácil criar um defeito tipo sp^2 .

O número ímpar de sítios se deve ao fato destes, ao contrário de sítios com um número par, estabelecerem estados próximos à E_F , como mostra a simulação na figura 2.13 [6]. Sendo assim, espera-se que sítios pares, que contribuem com estados simétricos e mais afastados em relação à E_F , controlem o tamanho do gap óptico, enquanto sítios ímpares, em menor proporção, contribuam com estados localizados de defeitos e conseqüentemente, com o sinal paramagnético observado.

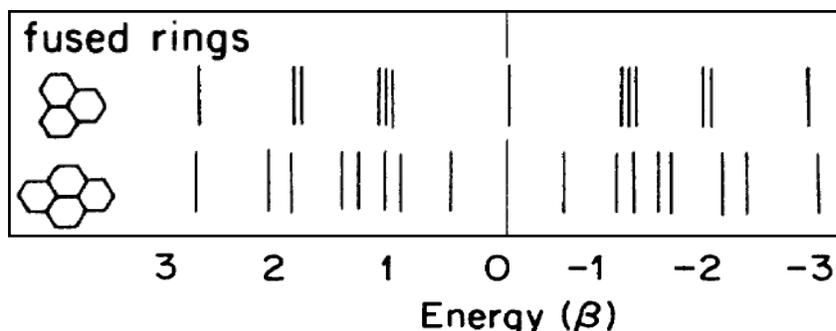
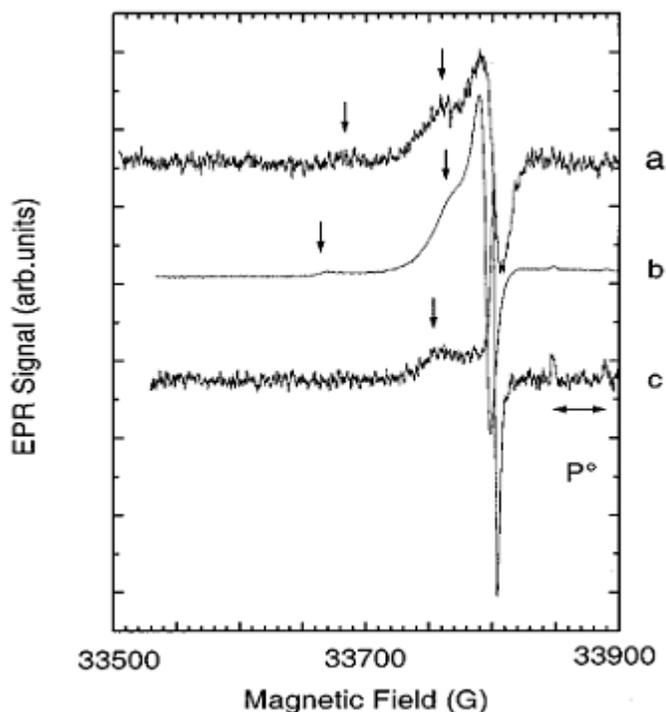


Figura 2.13 – Níveis energéticos para três e quatro anéis com seis átomos fundidos [6].



Medidas recentemente realizadas por von Bardeleben et al. [15,16] em ressonância paramagnética eletrônica (RPE) utilizando altas frequências de microondas na banda-W (~ 94 GHz) em a-C(:H), tem confirmado o modelo de Robertson e O'Reilly, mostrando, através da anisotropia de espectro (ver figura 2.14) que o sinal em filmes deste tipo provêm de sítios tipo sp^2 , mais especificamente, clusters nanografíticos.

Figura 2.14 – Espectro para três filmes de a-C(:H). (a)-30, (b)-200 e (c)-280 V medidos em $T = 4K$ na

banda W. Os vetores na figura correspondem ao valor de campo para g paralelo ao mesmo aplicado às estruturas [15].

2.4 – Referências

- [1] R. Zallen, The Physics of Amorphous Carbon, 1983, John Wiley & Sons, Inc.
- [2] G. A. Viana, 1º Relatório Parcial de Atividades, Processo Fapesp Nº 02/10227-8, enviado em Fevereiro de 2004.
- [3] A.M.Liu and M.Cohen, Science **245**, 841 (1989).
- [4] J. Robertson, Prog. Solid State Chem. 21 (1991) 199.
- [5] J. Robertson, Diam. Rel. Mater. 4 (1995) 297.
- [6] A. C. Ferrari and J. Robertson, Phys. Rev. B 61 (2000) 14095.
- [7] J. Robertson, Phys. Stat. Sol. (a) 186 (2001) 177.
- [8] R. C. Barklie, Diam. Rel. Mater. 10 (2001) 174.
- [9] J. Robertson, E. P. O'Reilly, Phys. Rev. B 35 (1987) 2946.
- [10] J. Robertson, Diam. Rel. Mater. 4 (1995) 297.
- [11] Rodrigo Gribel Lacerda, Mudanças estruturais e eletrônicas de filmes de carbono amorfo bombardeados por gases nobres, Tese de doutorado – Unicamp - IFGW, junho de 2002.
- [12] H. P. Myers, Introductory Solid State Physics, 1990, Taylor & Francis Inc.
- [13] N. H. Ashcroft, N. D. Mermin, 1976, Solid State Physics, Harcourt Publishers International Company.
- [14] T. Umeda, S. Yamasaky, J. Soya and K. Tanaka, Phys. Rev. B 59 (1999) 4849.
- [15] H. J. von Bardeleben, J. L. Cantin, A. Zeinert et al., Appl. Phys. Lett. 78 (2001) 2843.
- [16] H. J. von Bardeleben, J. L. Cantin, A. Zeinert et al., Diam. Rel. Mater. 12 (2002) 124.

– Capítulo 3 –

Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

3.1 – Introdução

RPE é uma técnica de espectroscopia que detecta espécies químicas que tem elétrons desemparelhados. Um grande número de materiais contém estas entidades paramagnéticas, tais como elétrons em bandas de condução não preenchidas, elétrons aprisionados, por exemplo, em sítios criados por efeito de radiação, radicais livres, íons de transição, bi-radicais, estados tripletos, impurezas em semicondutores, entre outros.

Um dos papéis fundamentais de qualquer técnica de espectroscopia é a identificação da espécie química sob estudo. Nos Casos onde duas ou mais espécies paramagnéticas existem, o espectro das linhas de RPE pode ser observado simultaneamente a partir de cada uma. Além disso, a RPE é capaz de fornecer detalhes de estruturas moleculares inacessíveis por outras técnicas.

Estas capacidades de RPE são uma consequência da alta sensibilidade do momento magnético do spin eletrônico em relação aos campos magnéticos locais que também podem ocorrer dentro da amostra. Estes campos surgem a partir do momento magnético nuclear de vários núcleos que podem estar presentes na amostra sob estudo. Como exemplos de tais núcleos podemos citar átomos intersticiais, núcleos atômicos (*desde que sejam paramagnéticos*) dentro da estrutura molecular contendo elétrons desemparelhados, etc.

RPE tem sido aplicada com sucesso em diversas disciplinas como Física, Biologia, Química, Geologia, Ciências Médicas, Ciência de Materiais, entre outras. Tanto sólidos como gases e líquidos são acessíveis a esta técnica de espectroscopia, e com a utilização de uma variedade de técnicas especializadas (*tais como spin-trapping, spin-labeling, ESEEM (Electron Spin Echo Envelope Modulation) e ENDOR (Electron-Nuclear Double Resonance)*) junto com a RPE, pesquisadores são capazes de obter informações detalhadas acerca de muitos tópicos de interesse científico. Por exemplo: cinética química, troca eletrônica (*exchange*), processos eletroquímicos, estrutura cristalina, interações entre dipolos magnéticos, reações de catálise e polimerização, etc, todos estudados com grande sucesso.

A descoberta de RPE foi feita por *Zavoisky* [1], na cidade de *Kazan*, antiga *URSS*, e deu um grande salto durante a 2ª grande guerra com o desenvolvimento da tecnologia de

radares. Seus estudos iniciais tratavam de absorção de ressonância em sais de íons de ferro (*Al'tshuler e Kozyrev, 1964; Parke, 1962*) [2].

Este novo método desenvolvido por *Zavoisky* era mais rápido, pois ao invés de observar a quantidade de calor liberado pela substância paramagnética, como fez *Gorter* (*relaxação*) [2], ele começou a medir a diminuição da energia do campo de alta frequência como resultado da absorção. Com o intuito de obter curvas de ressonância bem resolvidas, ele utilizou uma faixa de frequência de 3 GHz, valor acima dos utilizados para a época. Deste modo não só descobriu o fenômeno da RPE como também investigou algumas de suas propriedades, abrangendo o leque de estudos de relaxação paramagnética [2].

3.2 – Considerações Teóricas

Para entender o fenômeno de RPE, antes é necessário considerar alguns pontos fundamentais, tais como: quais sistemas atômicos podem exibir paramagnetismo permanente? Ou então: quais são os níveis de energia de um sistema paramagnético em particular, estando o mesmo sob a ação de um campo magnético externo aplicado? Ainda podemos nos fazer a seguinte pergunta: como podemos determinar a transição entre estes níveis?

De maneira geral, podemos dizer que magnetismo surge a partir de partículas carregadas em movimento em escala atômica ou sub-atômica. A partir desta relação entre carga e massa, passível de ser considerada, obtemos o relacionamento entre momento angular e momento magnético resultante para uma certa entidade atômica.

O caso mais simples a ser investigado ocorre para a simetria esférica (*átomo isolado*), onde o spin e o momento angular orbital são bons números quânticos a serem considerados. O operador de momento magnético, neste caso, é escrito como segue:

$$\vec{\mu} = -\beta(\vec{L} + g_e \vec{S}) \quad (1)$$

Para a expressão acima, β representa o magnéton de *Bohr* ($5,7883785 \cdot 10^{-9} \text{ eV} \cdot \text{G}^{-1}$), \mathbf{L} o operador para o momento angular orbital, \mathbf{S} o operador de spin, enquanto g_e é definido como o *fator g* do elétron livre (*ou ainda como fator de separação espectroscópica – FSE*).

O sinal negativo para tal expressão surge em função da carga do elétron. Expressão semelhante a esta, a menos do sinal negativo, pode ser escrita para um núcleo atômico qualquer, desde que o mesmo apresente um estado permanente de paramagnetismo.

O valor de $g_e \approx 2$ expressa o fato do momento angular intrínseco do spin eletrônico ser duas vezes mais efetivo que o momento angular orbital para o momento magnético resultante.

Em linhas gerais, a equação 1 contém a informação que qualquer material, desde que o mesmo possua elétrons desemparelhados em sua constituição, irá apresentar momento paramagnético, ou simplesmente momento magnético, diferente de zero.

O magnetismo é suprimido nas condições onde ligações químicas requerem transferência (*ligações iônicas*) ou compartilhamento (*ligações covalentes*) de carga, de modo a emparelhar os spins eletrônicos, fazendo com que o material passe de um caráter paramagnético a um caráter diamagnético (*ou configuração fechada semelhante a um gás nobre*).

Os níveis de energia de um sistema paramagnético sujeito à aplicação de um campo magnético externo não oscilante são representados pelo *Hamiltoniano* abaixo:

$$H_Z = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad (2)$$

O sub-índice Z refere-se ao modo como usualmente este *Hamiltoniano* é chamado: *Zeeman*.

Da mecânica quântica sabemos que os operadores **L** e **S** assumem apenas valores discretos em termos da grandeza fundamental \hbar (*constante h de Planck dividida por 2π*) [3,4]. Sendo assim, os níveis de energia dados pela equação 2 acima também assumirão valores discretos.

Para efeito de ilustração, desenvolvendo o cálculo para o caso mais simples, de um elétron livre com momento angular zero (**L** = **0**), os níveis de energia serão tais quanto a degenerescência de spins ditar, lembrando que:

$$\text{degenerescência} = (2S + 1) \quad (3)$$

Deste modo, para o caso acima onde **S** = 1/2, pela aplicação de **H** a degenerescência do spin será quebrada em dois níveis com valores distintos de energia, sendo eles:

$$H \left| + \frac{1}{2} \right\rangle = g_e \beta H m_s \left| + \frac{1}{2} \right\rangle = \frac{1}{2} g_e \beta H \left| + \frac{1}{2} \right\rangle \quad (4)$$

$$H \left| - \frac{1}{2} \right\rangle = g_e \beta H m_s \left| - \frac{1}{2} \right\rangle = -\frac{1}{2} g_e \beta H \left| - \frac{1}{2} \right\rangle \quad (5)$$

Onde m_s é o número quântico de spin ($\pm \frac{1}{2}$). Conseqüentemente a diferença de energia entre estes dois níveis será de:

$$\Delta U = g_e \beta H \Delta m_s = g_e \beta H \quad (6)$$

Logo $\Delta m_s=1$. Enfatizamos este resultado, em função de que mesmo para os casos onde a entidade paramagnética possua spin diferente de $\frac{1}{2}$, as transições somente ocorrerão entre os estados onde a regra de seleção $\Delta m_s=1$ for respeitada.

Observe a partir da equação 6 que a diferença de energia entre os níveis varia linearmente conforme o campo magnético externo aplicado. A esta separação de energia, denominada de *separação Zeeman*, que se estabelece a partir da quebra de degenerescência entre os possíveis estados de spin em função da aplicação de um campo magnético H , ver figura 3.1.

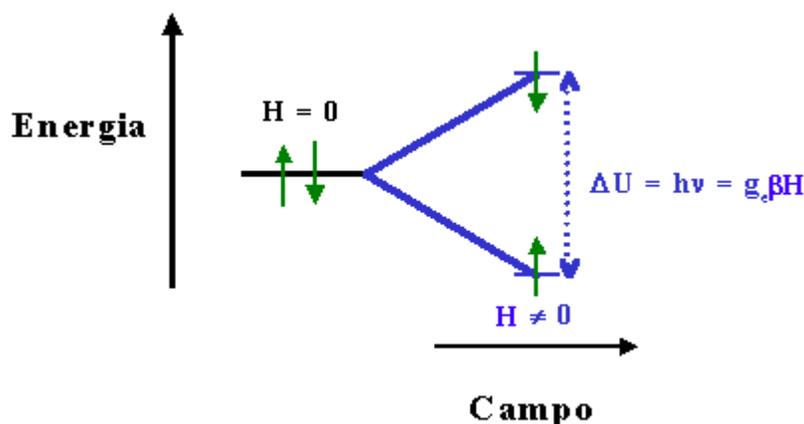


Figura 3.1 – Diagrama ilustrativo do efeito Zeeman para o elétron livre. Para campo nulo os níveis de energia relativos a spin up e down são degenerados. Para campo diferente de zero, a diferença de energia entre os níveis de energia, ΔU , é dada pela Equação 6.

Voltando ao caso do spin eletrônico, os dois estados distintos de energia correspondem ao alinhamento paralelo e antiparalelo do spin em relação ao campo magnético aplicado.

Para um valor típico de campo H obtido em laboratório de 10 KG obtemos um ΔU da ordem de 10^{-4} eV; sendo g_e uma das grandezas mais bem medidas dentro da física, valendo [5]:

$$g_e = 2,0023193043737(82).$$

A compreensão do fenômeno Zeeman é de extrema importância para a espectroscopia de RPE, uma vez que a absorção somente irá ocorrer quando a diferença de energia entre os níveis de spin for igual à energia $h\nu$ dos fótons (em geral na região de microondas) aplicados ao sistema. Este estado é dito Ressonante.

Para o caso de absorção, spins são promovidos a um estado de maior energia. Contudo, via processos de relaxamento tais como spin-rede ou spin-spin, os spins retornam ao seu estado original cedendo o excedente de energia para o sistema que o envolve em forma de agitação térmica, através da criação de um fônon (processo direto), ou então, através de espalhamento inelástico de um fônon já existente (processo Raman).

Os tempos característicos para o relaxamento dependem do material a ser investigado e também estão relacionados à forma e largura da curva de absorção obtida, como será apresentado adiante.

Apenas de maneira a ilustrar o efeito Zeeman, tomamos o caso mais simples onde o elétron é dito livre, por não sofrer influências de qualquer tipo de interação, além é claro, daquela com o campo magnético H aplicado. Todavia, ao se estudar sólidos, ou mesmo líquidos de alta viscosidade, o elétron não mais pode ser tratado como sendo livre e passa a estar sujeito a interações com outras entidades magnéticas presentes, tais como núcleos e/ou impurezas paramagnéticas, e mesmo outros elétrons.

Estas interações, em especial o acoplamento spin-órbita (quando o momento angular orbital é diferente de zero), atuam de modo a alterar o valor do campo de ressonância, que por sua vez, irá alterar o valor de g_e do elétron. Alguns detalhes a este respeito são apresentados mais adiante.

3.2.1 – Sobre a Largura de Linha

Operando dentro das condições de equilíbrio térmico (ET), um sinal paramagnético será observado, ou seja, teremos uma absorção, quando a diferença de população (spins em nosso caso) entre os estados de maior e menor energia for diferente de zero. Da mecânica estatística, ainda sabemos que a distribuição da população de spins entre estes estados se dá conforme Boltzman [6,7]; observando a figura 3.2 podemos escrever:

$$\text{para } N_\alpha \neq N_\beta \Rightarrow \left(\frac{N_\alpha}{N_\beta} \right) = \exp\left(\frac{-g\beta H}{kT} \right) \quad (7)$$

onde $g\beta H$, como já vimos, é a diferença de energia entre os estados e k é a constante de Boltzmann.

Impondo a condição do limite onde a energia térmica é muito maior que a energia magnética, condição esta onde a maioria das medidas de RPE são tomadas, obtemos:

no limite $kT \gg g\beta H$,

$$N_\alpha = \frac{1}{2} N \left(1 + \frac{g\beta H}{kT} \right) \quad (8)$$

$$N_{\beta} = \frac{1}{2} N \left(1 - \frac{g\beta H}{kT} \right) \quad (9)$$

Ou seja $N_{\alpha} \cong N_{\beta}$, onde $N = N_{\alpha} + N_{\beta}$.

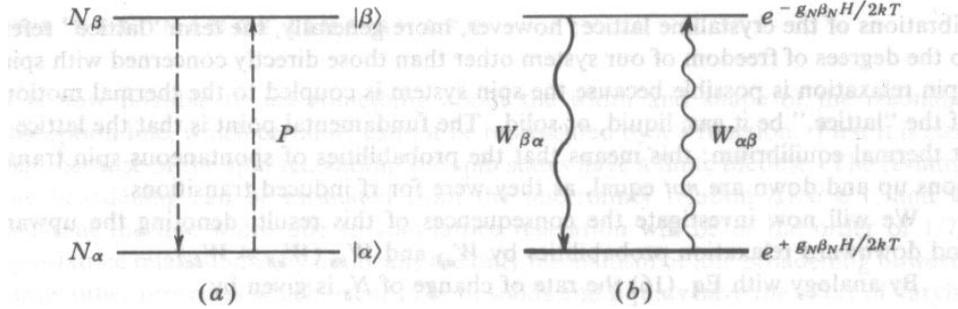


Figura 3.2 – (a) Transições estimuladas para spin $\frac{1}{2}$. (b) Transições espontâneas e o fator de Boltzmann, tal como apresentado pela equação 7 acima.

Deste modo, para a condição de ET, encontramos a seguinte expressão para a magnetização resultante [8]:

$$M = \frac{Ng\beta}{2} \left(\frac{\exp(\Delta U/2kT) - \exp(-\Delta U/2kT)}{\exp(\Delta U/2kT) + \exp(-\Delta U/2kT)} \right) \quad (10)$$

Expandindo as exponenciais da expressão acima, temos:

$$M \cong \frac{N(g\beta)^2 H}{4kT} \quad (11)$$

Lembrando que a susceptibilidade magnética é $M = \chi H$, chegamos que:

$$\chi \cong \frac{N\mu_0(g\beta)^2}{4kT} = \frac{C}{T} \quad (12)$$

onde μ_0 é a permissividade magnética do vácuo, enquanto a constante C é conhecida como constante de Curie. De maneira geral, a equação 12 é conhecida como lei de Curie.

Imagine que apliquemos agora ao nosso sistema em ET um potencial perturbador oscilante no tempo, $V(t)$. Para um sistema com estados discretos, obtemos que a probabilidade de transição entre dois estados $|a\rangle$ e $|b\rangle$ é:

$$P_{ab} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle b|V(t)|a\rangle \right|^2 \delta(E_b - E_a - h\nu) \quad (13)$$

onde $\delta = \begin{cases} \infty; & \text{se } h\nu = E_b - E_a \\ 0; & \text{caso contrário} \end{cases}$ é uma função delta.

Para RPE, o potencial $V(t)$ é um campo oscilante de rádio frequência (campo rf) tal que $|\langle b|V(t)|a\rangle|^2 = |\langle a|V(t)|b\rangle|^2$, ou seja, a probabilidade de transição entre o estado de menor para o de maior energia é igual à probabilidade para uma transição entre o estado de maior para o de menor energia. Este campo rf irá provocar transições estimuladas dentro do sistema.

Observando a figura 3.2, onde $S = \frac{1}{2}$ e $P_{\alpha\beta} = P_{\beta\alpha} = P$, podemos obter como varia a população de spins para o estado α e conseqüentemente como varia com o tempo a diferença entre spins entre os estados ressonantes.

$$\frac{dN_\alpha}{dt} = N_\beta P_{\beta\alpha} - N_\alpha P_{\alpha\beta} = P(N_\beta - N_\alpha) \quad (14)$$

Mudando de variáveis para $\begin{cases} n = N_\alpha - N_\beta \\ N = N_\alpha + N_\beta \end{cases}$, obtemos:

$$\frac{dN_\alpha}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dn}{dt} = -Pn \Rightarrow n(t) = n(0) \exp(-2Pt) \quad (15)$$

Procedendo da mesma maneira para a energia, encontramos a seguinte dependência:

$$\frac{dE}{dt} = nP(E_\beta - E_\alpha) = nP\Delta U \quad (16)$$

Da expressão 15, observamos que inicialmente à aplicação do campo rf, possuíamos uma diferença de população inicial de $n(0)$, contudo, após a aplicação do campo e conforme o tempo transcorre, esta diferença inicial de spins entre os estados tende a diminuir até tornar-se igual, ou pelo menos, muito próxima. O mesmo vale para a energia que tem seu valor máximo na condição de ressonância entre os estados e também proporcional à diferença $n(0)$ inicial, caindo exponencialmente a zero conforme o sistema evolui no tempo.

Na condição onde $\frac{dE}{dt} = \frac{dn}{dt} = 0$, o sistema é dito saturado, ou seja, não mais se observam mudanças nos valores tanto para a energia quanto para a diferença entre a população de spins para os estados considerados.

Contudo, após o sistema ser perturbado e transições serem promovidas para os estados de maior energia, a tendência do sistema não é permanecer nesta configuração, e sim, de relaxar para seu estado original de menor energia.

Este processo de relaxamento é feito via o acoplamento de spins com o meio que os envolve (vizinhança), transferindo o excesso de energia magnética para outros graus de liberdade do sistema. Isto é possível, pois os spins são acoplados aos movimentos térmicos da rede.

Os acoplamentos responsáveis pelo relaxamento ocorrem através de um processo não radiativo, e são tradicionalmente chamados de spin-rede ou longitudinal e spin-spin ou transversal.

Para uma rede em equilíbrio térmico, diferente de uma aplicação tal qual um campo rf, as probabilidades de transições espontâneas entre os estados não mais são iguais, podendo ser expressas, observando a figura 3.2(b), como segue:

$$\frac{dN_{\alpha}}{dt} = N_{\beta}W_{\beta\alpha} - N_{\alpha}W_{\alpha\beta} \quad (17)$$

Mudando de variáveis como anteriormente, temos:

$$\frac{dN_{\alpha}}{dt} = -\frac{n}{2}(W_{\beta\alpha} + W_{\alpha\beta}) + \frac{N}{2}(W_{\beta\alpha} - W_{\alpha\beta})$$

Lembrando que $\frac{dN_{\alpha}}{dt} = \frac{1}{2} \frac{dn}{dt}$:

$$\frac{dn}{dt} = N(W_{\beta\alpha} - W_{\alpha\beta}) - n(W_{\beta\alpha} + W_{\alpha\beta}) = -\frac{(n - n_0)}{T_1}, \quad (18)$$

$$\text{onde } T_1 = \frac{1}{(W_{\beta\alpha} + W_{\alpha\beta})} \text{ e } n_0 = N \frac{(W_{\beta\alpha} - W_{\alpha\beta})}{(W_{\beta\alpha} + W_{\alpha\beta})}.$$

T_1 é o tempo com que o sistema de spins leva para atingir o estado de equilíbrio; sendo assim, para um valor muito alto de T_1 , mais devagar é a relaxação do sistema.

Juntando as condições de transição estimulada e espontânea, (15) e (18), obtemos:

$$\frac{dn}{dt} = -2Pn - \frac{(n - n_0)}{T_1} \quad (19)$$

Impondo a condição de equilíbrio:

$$\frac{dn}{dt} = 0 \Rightarrow n = \frac{n_0}{(1 + 2PT_1)}$$

Deste modo, a partir de (16), encontramos a seguinte expressão para a energia:

$$\frac{dE}{dt} = n_0 \Delta U \frac{P}{(1 + 2PT_1)} \quad (20)$$

Logo, para evitarmos a condição de saturação (importante para RPE) impomos a condição que $2PT_1 \ll 1$.

A partir de (20), vemos que a absorção de energia para um sistema submetido a um campo rf, e também sujeito a transições espontâneas, dá-se com um tempo finito, ou seja, a largura de linha para um espectro de absorção é finita, não podendo ser representada por uma função delta, como expresso pela equação 13.

Para estimarmos o alargamento de linha podemos lançar mão do princípio de incerteza, que nos diz:

$$\begin{aligned} \Delta E \Delta t &\sim \hbar \Rightarrow \Delta \nu \Delta t \sim 1 \\ \Delta \nu &\sim \frac{1}{\Delta t} = \frac{1}{T_1} \end{aligned} \quad (21)$$

T_1 é chamado de tempo de relaxação longitudinal ou spin-rede, todavia, além do acoplamento com a rede, existem outras contribuições para a relaxação dos spins, e que também tendem a afetar a largura da linha de absorção. A estes processos associamos um tempo de relaxação T_2 denominado de transversal ou, de maneira mais geral, spin-spin. T_1 e T_2 são conectados, uma vez que ambos dependem de como os spins estão acoplados à rede.

Após estas considerações, reescrevemos a equação 13 da seguinte forma:

$$P_{ab} = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle b | V(t) | a \rangle \right|^2 g(\nu), \quad (22)$$

$$\text{onde } \int_{-\infty}^{+\infty} g(\nu) d\nu = 1.$$

A questão agora passa a ser: qual a função representada por $g(\nu)$?

Para encontrarmos que tipo de função está por trás de $g(\nu)$, usaremos a abordagem macroscópica de Bloch.

Começando com o caso mais simples, onde temos apenas um sistema de spins distribuídos entre dois estados, a magnetização em relação a um eixo, usualmente o eixo z, será [9]:

$$M_z = \gamma \hbar n \quad (23)$$

Lembrando que $\frac{dn}{dt} = -\frac{n}{T_1}$, obtemos:

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z}{T_1} \quad (24)$$

Perceba que neste caso a solução de 24 é uma exponencial negativa, ou seja, a magnetização em z tende a zero. Pela aplicação de um campo magnético externo, o valor da magnetização não mais tenderá a zero, e sim agora, para um valor de equilíbrio M_0 . Logo, escrevemos as seguintes equações:

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{(M_z - M_0)}{T_1} \quad (25)$$

Enquanto nas outras direções têm-se:

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2} \quad \text{e} \quad \frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2} \quad (26)$$

As equações (25) e (26) dizem que a magnetização em z tende a um valor fixo de equilíbrio com um tempo característico T_1 , enquanto para x e y as respectivas magnetizações tendem a zero com um tempo característico T_2 . Também a partir das equações (25) e (26), entendemos porque os tempos T_1 e T_2 são chamados de longitudinal e transversal, uma vez que os mesmos fazem referência às magnetizações, respectivamente ao longo e transversalmente com respeito ao campo magnético aplicado.

Na presença de um campo magnético externo, o momento magnético resultante se comporta como um giroscópio, girando ao redor do eixo definido pelo campo magnético H. Da mecânica clássica, obtemos as equações para este tipo de movimento [10]:

$$\frac{d\vec{S}}{dt} = \gamma_e (\vec{S} \times \vec{H}), \text{ logo } \frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma_e (\vec{M} \times \vec{H}), \quad (27)$$

onde S e γ_e são respectivamente o spin e o razão giromagnética para o elétron.

Escrevendo as equações para as magnetizações macroscópicas, temos:

$$\left. \begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= \omega_0 M_y \\ \frac{dM_y}{dt} &= -\omega_0 M_x \\ \frac{dM_z}{dt} &= 0 \end{aligned} \right\} \text{ onde } \omega_0 = \gamma_e H \text{ é a frequência de Larmor} \quad (28)$$

A solução para tal sistema de equações fica:

$$\vec{M} = (M_x; M_y; M_z) = (M_{\perp} \cos \omega_0 t; -M_{\perp} \sin \omega_0 t; M_{\parallel}) \quad (29)$$

A equação acima representa o vetor magnetização precessionando em torno do eixo determinado por H no sentido horário para o caso do spin nuclear, ou então, anti-horário para o caso do spin eletrônico, ver figura 3.3.

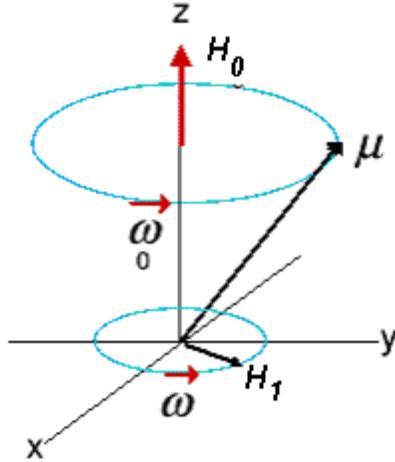


Figura 3.3 – Representação esquemática para a precessão do momento magnético eletrônico em relação a um campo magnético B_0 fixo. Para o caso de um núcleo, mudaria apenas a direção de precessão, no caso, sentido horário.

A combinação das equações (25), (26) e (28), dão-nos as equações de Bloch, ficando as mesmas da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \frac{dM_x}{dt} &= \omega_0 M_y - \frac{M_x}{T_2} \\ \frac{dM_y}{dt} &= -\omega_0 M_x - \frac{M_y}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} &= -\frac{(M_z - M_0)}{T_1} \end{aligned}$$

O conjunto de equações acima representa o movimento de precessão amortecido em torno do vetor campo magnético H, tal que as magnetizações nas direções perpendiculares a H, em nosso caso x e y, tendem a zero com um tempo

característico T_2 , enquanto ao longo da direção de H, eixo z, a magnetização tende ao valor de M_0 com um tempo característico T_1 .

Aplicamos agora, ao nosso sistema, um segundo campo magnético oscilante H_1 , circularmente polarizado, perpendicular ao campo magnético H estacionário. Com isto as equações de Bloch ficarão:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = \gamma_e (\vec{M} \times \vec{H}_0) + \gamma_e (\vec{M} \times \vec{H}_1) - \frac{(i\hat{M}_x + j\hat{M}_y)}{T_2} - \frac{\hat{k}(M_z - M_0)}{T_1}, \quad (30)$$

sendo que:

$$\vec{H}_1 = \left(\hat{i} \cos \omega t - \hat{j} \sin \omega t \right) \quad (31)$$

O “truque” para resolver tal sistema de equações é mudar do referencial fixo, no qual trabalhamos até agora, para um referencial móvel tal que:

$$\begin{cases} x' // \vec{H}_1 \\ y' \perp x' \\ z' = z // \vec{H}_0 \end{cases} ; \text{figura 3.4.}$$

Neste novo sistema de referência, definimos os vetores \vec{u} e \vec{v} como sendo os momentos magnéticos, respectivamente nas direções x' e y' . Logo:

$$\vec{M}' = u \hat{i}' + v \hat{j}' + M_z \hat{k}' \quad (31)$$

No sistema móvel temos:

$$\frac{\partial \vec{M}'}{\partial t} = \frac{\partial u}{\partial t} \hat{i}' + \frac{\partial v}{\partial t} \hat{j}' + \frac{\partial M_z}{\partial t} \hat{k}' \quad (32)$$

Enquanto no sistema fixo, lembrando que:

$$\frac{d \hat{i}'}{dt} = \omega' \times \hat{i}', \text{ obtemos:}$$

$$\frac{d \vec{M}'}{dt} = \left(\frac{du}{dt} \hat{i}' + \frac{dv}{dt} \hat{j}' + \frac{dM_z}{dt} \hat{k}' \right) + \left(u \frac{d \hat{i}'}{dt} + v \frac{d \hat{j}'}{dt} + M_z \frac{d \hat{k}'}{dt} \right) = \frac{\partial \vec{M}'}{\partial t} + \omega' \times \vec{M}' \quad (33)$$

Façamos que, em $t = 0$, $(x; y; z) = (x'; y'; z')$. Deste modo, a partir de (30) e (33), encontramos o seguinte sistema:

$$\left. \begin{aligned} \frac{du}{dt} &= (\omega - \omega_0)v - \frac{u}{T_2} \\ \frac{dv}{dt} &= -(\omega - \omega_0)u + \gamma_e H_1 M_z - \frac{v}{T_2} \\ \frac{dM_z}{dt} &= -\gamma_e H_1 v - \frac{(M_z - M_0)}{T_1} \end{aligned} \right\} \text{Impondo soluções estacionárias a este conjunto}$$

de equações, ou seja, $\frac{du}{dt} = \frac{dv}{dt} = \frac{dM_z}{dt} = 0$, encontramos as seguintes soluções para as magnetizações:

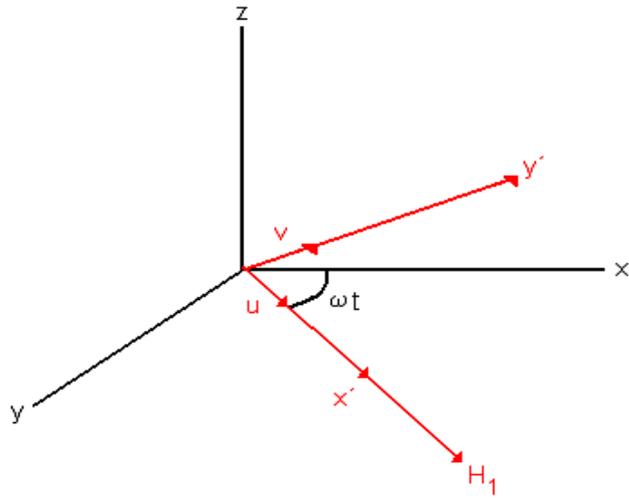


Figura 3.4 – Sistema de coordenadas móveis, que precessiona com uma frequência ω .

$$v = M_0 \frac{\gamma_e H_1 T_2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + (\gamma_e H_1)^2 T_1 T_2} \quad (34)$$

$$u = M_0 \frac{\gamma_e H_1 (\omega_0 - \omega) T_2^2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + (\gamma_e H_1)^2 T_1 T_2} \quad (35)$$

$$M_z = M_0 \frac{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + (\gamma_e H_1)^2 T_1 T_2} \quad (36)$$

Como já sabemos, por imposição, \vec{u} e \vec{v} estão 90° fora de fase, e para descrever esta relação, Bloch introduziu uma susceptibilidade complexa:

$$\chi(\omega) = \chi'(\omega) + i\chi''(\omega) \quad (37)$$

A partir das equações (34) e (35), conhecendo a relação $\vec{M} = \chi \vec{H}$ chegamos que:

$$\chi'(\omega) = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 \frac{(\omega_0 - \omega) T_2^2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + (\gamma_e H_1)^2 T_1 T_2} \quad (38)$$

$$\chi''(\omega) = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 \frac{T_2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + (\gamma_e H_1)^2 T_1 T_2} \quad (39)$$

As equações acima, (38) e (39), representam respectivamente os termos de dispersão e absorção, como mostrado na figura 3.5 abaixo.

Com isto, obtemos a seguinte expressão para a energia:

$$\frac{dE}{dt} = 2\omega H_1^2 \chi''(\omega) = H_1^2 \chi_0 \omega \omega_0 \frac{T_2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + (\gamma_e H_1)^2 T_1 T_2} \quad (40)$$

Para a região fora da condição de saturação o termo $(\gamma_e H_1)^2 T_1 T_2$ é pequeno, podendo ser desprezado na equação 40 acima. Fazendo isto:

$$g(\omega) = \frac{T_2}{\pi} \frac{1}{1 + (\omega - \omega_0)^2 T_2^2} \quad (41)$$

Este é o g que procurávamos para a equação (22), onde $g(\omega) = g(\nu)/2\pi$. A equação expressa por (41) é familiarmente conhecida como uma função Lorentziana.

De maneira geral, vimos que por não se tratar de um caso ideal, a transição entre dois estados ressonantes não pode ser modelada, ou representada, por uma função tipo delta, ou seja, a transição não ocorre apenas para um valor exato de energia, mas sim para um certo intervalo de energia (ΔE). Além disso, vimos que este intervalo está associado pelo princípio de incerteza com o tempo de relaxação característico de um material.

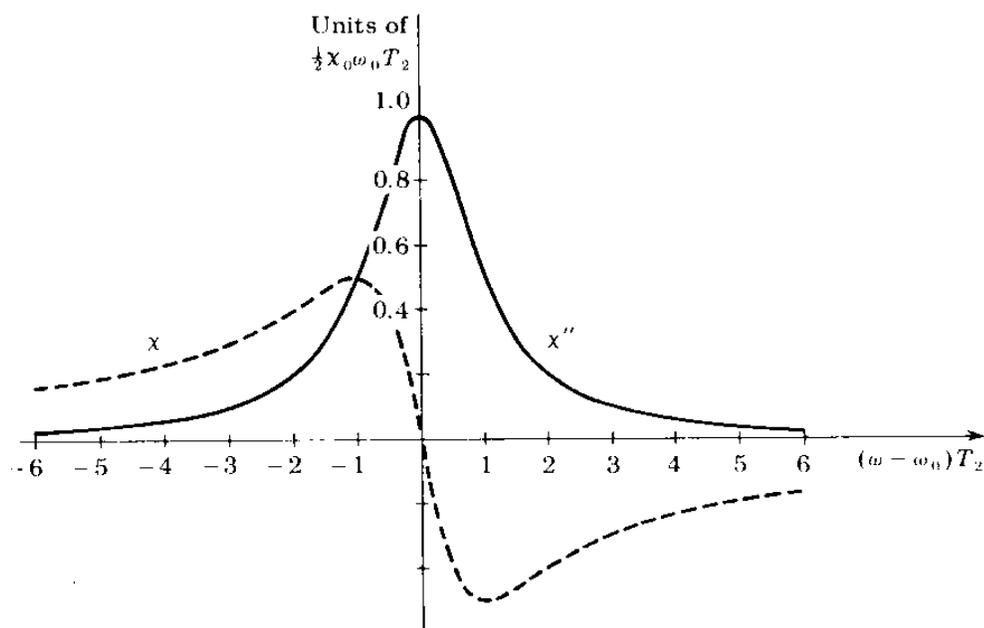


Figura 3.5 – Representação para os termos de absorção (linha cheia) e dispersão (linha tracejada) para a susceptibilidade de Bloch.

Pelo princípio de incerteza, é possível obter a largura de linha mínima para a curva de absorção, no entanto, através das considerações macroscópicas desenvolvidas por Bloch, levando em pauta as condições dos campos aplicados e da dinâmica dos spins em razão destes campos, pudemos obter uma expressão mais completa para curva de absorção, mostrando de maneira analítica as contribuições dos tempos característicos de relaxação à largura de linha para um espectro de absorção.

Como já colocamos antes, T_1 e T_2 estão correlacionados, uma vez que ambos dependem de como se dá o acoplamento do spin com a rede e surgem através de movimentos térmicos aleatórios. Contudo podemos ser ainda mais específicos e dizer que T_1 determina o grau de saturação enquanto T_2 nos dá a largura de linha não saturada [9].

Elétrons desemparelhados, além de sentir o acoplamento com a rede, podem sentir o campo criado por outros elétrons não emparelhados, fazendo com que o campo total que atua sobre o elétron sofra alterações. Além disso, como vimos a partir dos cálculos anteriores, um bom mecanismo de relaxamento é aquele onde as interações atuem diretamente sobre os centros paramagnéticos (*elétrons em nosso caso*) e que sejam oscilantes no tempo (*campo rf*).

Interações dipolares em geral tendem a alargar a linha do espectro de absorção [8,9], todavia, de forma contrária temos o efeito de troca eletrônica. Isto se dá, uma vez

que esta interação é proporcional à constante de J de troca e que por sua vez, é uma medida do grau de superposição das funções de onda para elétrons desemparelhados [11]. Cria-se então, quanto maior a superposição destas funções, uma maior deslocalização dos elétrons, fazendo com que, em média, passem a sentir menos os efeitos de interações tipo dipolar, tendo como resultado, um estreitamento da linha em função de um processo dinâmico, lembrando também que a maior deslocalização dos elétrons associa-se à diminuição das barreiras de potencial entre os sítios, onde os mesmos se encontram. Isto possibilita um movimento de cargas (*elétrons*) através do mecanismo de “*hopping*” por exemplo (*em filmes de a-C:H é um dos principais mecanismos de transporte [12,13]*). Na literatura, este processo de estreitamento de linha é familiarmente chamado de “*Motional Narrowing*”[8,9,14,15].

3.2.2 – O Tensor g e o “*g-Shift*”

Até agora, durante todos os nossos cálculos, não temos feito nenhuma menção a qualquer tipo de orientação das nossas estruturas paramagnéticas, isto em parte, porque iniciamos nossas considerações tratando o caso mais simples, de um elétron livre, sob a ação de um campo magnético externo aplicado. Nestas condições, como já foi colocado, ou o elétron alinha-se paralelo ao campo H , ou então antiparalelamente.

Porém, na maioria das vezes, estamos interessados em investigar o comportamento de centros paramagnéticos não mais livres, e sim em estruturas tais como sólidos, líquidos e mesmo gases.

Para os sólidos, caso onde repousa nosso interesse, os elétrons não mais podem ser tratados como sendo livres, e sim agora sob a ação de diversas interações, dentre as quais, citamos:

- Interação de campo cristalino
- Interação de troca ou exchange
- Interação dipolar
- Interação Hiperfina (entre elétrons e núcleos paramagnéticos)
- Interação de Spin-Órbita.

Além destas interações, não podemos nos esquecer das direções preferenciais que possui um sólido. Com tudo isto, vemos que é necessário um tratamento onde estas considerações são levadas em conta. Deste modo, passamos a lidar não mais com um fator g escalar, mas sim com um tensor g ; Isto também se faz necessário pelo fato de nestas condições o spin não se alinhar perfeitamente ao campo aplicado (em função de

seus acoplamentos). Ainda no caso onde $\mathbf{L}=\mathbf{0}$, com a equação 1 em mente, podemos reescrever o Hamiltoniano Zeeman da equação 2 da seguinte forma:

$$H_Z = \beta \begin{bmatrix} H_x & H_y & H_z \end{bmatrix} \begin{pmatrix} g_{xx} & \dots & g_{xz} \\ \dots & g_{yy} & \dots \\ g_{zx} & \dots & g_{zz} \end{pmatrix} \begin{bmatrix} S_x \\ S_y \\ S_z \end{bmatrix} \quad (42)$$

Considerando agora o caso onde \mathbf{L} não mais é zero, o hamiltoniano magnético fica:

$$H = \beta \vec{H} \cdot \vec{L} + \beta g_e \vec{H} \cdot \vec{S} \quad (43)$$

Tomando os autoestados $\begin{cases} |\psi_0 \alpha\rangle \\ |\psi_0 \beta\rangle \end{cases}$, onde ψ_0 representa a parte espacial enquanto

α e β representam a parte de spin, obtemos a seguinte expressão para a energia média em α :

$$E_\alpha = \beta H \left\{ \langle \psi_0 | L_z | \psi_0 \rangle + g_e \langle \alpha | S_z | \alpha \rangle \right\} = \beta H \langle L_z \rangle + \frac{1}{2} g_e \beta H \quad (44)$$

No entanto, o valor $\langle L_z \rangle$ é zero para estados fundamentais não degenerados [9].

Com isto, o valor para a equação 44 é o mesmo que para o caso do elétron livre. Agora, se tomarmos em nosso hamiltoniano mais um termo de interação do tipo $\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$ (spin-órbita) e aplicarmos primeira ordem de teoria de perturbação [4], obtemos os seguintes novos autoestados:

$$|+\rangle = |\psi_0 \alpha\rangle - \frac{1}{2} \lambda \sum_n \frac{\langle \psi_n | L_z | \psi_0 \rangle}{E_n - E_0} |\psi_n \alpha\rangle - \frac{1}{2} \lambda \sum_n \frac{\langle \psi_n | L_x + iL_y | \psi_0 \rangle}{E_n - E_0} |\psi_n \beta\rangle \quad (45)$$

$$|-\rangle = |\psi_0 \beta\rangle + \frac{1}{2} \lambda \sum_n \frac{\langle \psi_n | L_z | \psi_0 \rangle}{E_n - E_0} |\psi_n \beta\rangle - \frac{1}{2} \lambda \sum_n \frac{\langle \psi_n | L_x + iL_y | \psi_0 \rangle}{E_n - E_0} |\psi_n \alpha\rangle \quad (46)$$

Perceba que agora, estes são os autoestados onde atua o operador \mathbf{S} do spin. Os autoestados originais tiveram de ser renormalizados em função da interação $\lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$ misturar o estado fundamental aos estados mais excitados, como pode ser visto na expressão abaixo:

$$\vec{L} \cdot \vec{S} = L_z S_z + \frac{1}{2} (L^+ S^- + L^- S^+) \quad (47)$$

Onde o primeiro termo da direita mistura os estados espaciais deixando o spin inalterado, enquanto o segundo termo, com os chamados operadores escada [3,4], mistura o estado fundamental de spin α aos estados mais excitados de spin β .

Operando \mathbf{S} em (45) e (46), obtemos as seguintes relações:

$$\Gamma \begin{cases} S_z|+\rangle = \frac{1}{2}|+\rangle; & S_x|+\rangle = \frac{1}{2}|-\rangle \\ S_z|-\rangle = -\frac{1}{2}|-\rangle; & S_y|+\rangle = \frac{1}{2}i|-\rangle \end{cases}$$

Apliquemos agora um campo na direção z, ou seja: $\vec{H} = H \hat{k}$, da equação 42 temos que:

$$H_Z = \beta H (g_{zx} S_x + g_{zy} S_y + g_{zz} S_z) \quad (48)$$

Colocando na forma matricial na base $\{|+\rangle, |-\rangle\}$ e usando as relações Γ temos:

$$H_Z = \frac{1}{2} \beta H \begin{pmatrix} g_{zz} & g_{zx} - ig_{zy} \\ g_{zx} + ig_{zy} & g_{zz} \end{pmatrix} \quad (49)$$

Escrevendo o Hamiltoniano por uma outra maneira e também o colocando em uma forma matricial, encontramos:

$$H_Z = \beta H (L_Z + g_e S_Z) \quad (50)$$

$$H_Z = \beta H \begin{pmatrix} \langle + | L_Z + g_e S_Z | + \rangle & \langle + | L_Z + g_e S_Z | - \rangle \\ \langle - | L_Z + g_e S_Z | + \rangle & \langle - | L_Z + g_e S_Z | - \rangle \end{pmatrix} \quad (51)$$

Comparando (49) e (51) obtemos:

$$g_{zz} = 2 \langle + | L_Z + g_e S_Z | + \rangle \quad (52)$$

$$(g_{zx} + ig_{zy}) = 2 \langle - | L_Z + g_e S_Z | + \rangle \quad (53)$$

Aplicando os operadores aos autoestados, obtemos:

$$g_{zz} = g_e - 2\lambda \sum_n \frac{\langle \psi_0 | L_z | \psi_n \rangle \langle \psi_n | L_z | \psi_0 \rangle}{E_n - E_0} \quad (54)$$

$$g_{zx} = g_e - 2\lambda \sum_n \frac{\langle \psi_0 | L_z | \psi_n \rangle \langle \psi_n | L_x | \psi_0 \rangle}{E_n - E_0} \quad (55)$$

Com isto, podemos ver que o “g-shift” em relação ao valor para o elétron livre surge a partir da interação de acoplamento spin-órbita. Deslocamentos para valores acima ou abaixo de g_e irão depender do sinal da constante de acoplamento λ .

3.3 – Detalhes da Técnica de RPE

A Figura 3.6 abaixo ilustra um sistema de RPE comparando-o a um diagrama bem conhecido de um espectrômetro de absorção óptica, sugerindo por analogia a função de

cada um de seus componentes [8,16]. Tal qual um sistema óptico necessita de uma fonte de luz um sistema de RPE também necessita de uma fonte de microondas que geralmente é uma válvula do tipo klystron. Após a seleção da frequência de microondas a ser utilizada, a radiação passa por um atenuador para que seja possível ter controle sobre a potência. Antes de atingir a amostra, parte da radiação é utilizada para monitoramento (medição da frequência e potência, por exemplo). A amostra encontra-se em uma cavidade ressonante, cuja geometria é apropriada para manter uma onda estacionária e maximizada em seu interior. Por fim, há uma bobina que permite a aplicação de um campo magnético externo controlado sobre a amostra. Além disso, em um experimento de RPE, normalmente o detector é calibrado em condições nas quais, mesmo para altos valores de potência, a absorção é nula (campo zero, por exemplo). Nesse caso, aplicam-se microondas na cavidade ressonante de modo que a potência refletida (ou transmitida, dependendo do modo de detecção) produza um valor conhecido de corrente no detector. Quando houver ressonância, parte da radiação será absorvida e logicamente a alteração na potência refletida (transmitida) provocará um novo valor de corrente no detector. O detector normalmente utilizado é um diodo de silício cujo valor de corrente é proporcional à raiz quadrada da potência. Uma descrição bem mais detalhada de um sistema de RPE pode ser encontrada nas referências [8,9,17].

Atualmente, a maior parte dos experimentos de RPE é conduzida mantendo-se a frequência de microondas constante e varrendo-se o campo magnético até que se obtenha a condição de ressonância. Além disso, ao invés de um campo magnético estático, utiliza-se um campo modulado com frequência de modulação tipicamente igual a 100 kHz. A amplitude de modulação é um parâmetro muito importante e normalmente é escolhida para ser uma fração da largura da linha observada, e geralmente toma-se um valor de no máximo igual à metade da largura de linha, a fim de não deformá-la com um efeito de sobremodulação. Existem diversos tipos de cavidade que podem ser utilizadas em um experimento de RPE, mas aquela mais utilizada é certamente a de frequência ~9,5 GHz, conhecida pelo nome de banda X. Para essa cavidade, no caso de um elétron livre, o campo magnético no qual se obtém ressonância é ~3400 G (ver Equação 6). O uso de modulação na medida de RPE tem como principal vantagem o aumento da sensibilidade, pois possibilita detecção de sinais que variam apenas com a mesma frequência e fase da modulação aplicada, eliminando várias contribuições de ruído; novamente tomando a analogia com um sistema de espectroscopia óptica, o efeito ao se utilizar a modulação em RPE é semelhante ao emprego de “Choppers” em sistemas ópticos. Por outro lado, o

o sinal obtido usando esse método corresponde à derivada do espectro de absorção como ilustrado na Figura 3.7. É possível observar que ao varreremos o campo magnético sobre um determinado pico de absorção e olharmos para a amplitude da resposta do detector, teremos um máximo de resposta quando a derivada for máxima. Já na região do pico de absorção, a resposta será nula (derivada zero).

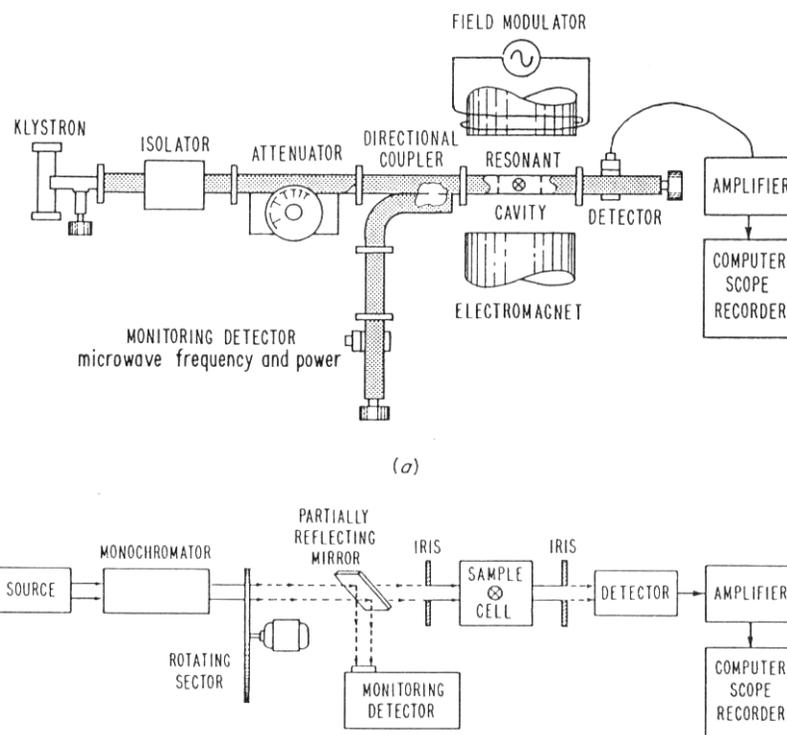


Figura 3.6 – Esquema comparativo entre um equipamento de RPE em um espectrômetro de transmissão óptica.

Através da medida do campo magnético no qual o sinal de derivada do espectro de absorção vale zero é possível encontrar o valor do fator g efetivo (o qual já leva em consideração o possível efeito de acoplamento spin-órbita) para o centro paramagnético observado, desde que a frequência utilizada seja conhecida. Além disso, outras características importantes na medida de RPE são a forma e a largura de linha (ver seção 3.2.1). No caso de espectros de derivada, costuma-se definir a largura de linha como sendo a largura entre os picos de máximo e de mínimo da curva obtida, ΔH_{pp} . Finalmente, a forma da linha pode ser: 1) Lorentziana, caso os sítios paramagnéticos medidos sejam homogêneos; nesse caso a largura de linha está normalmente relacionada com os tempos de relaxação; 2) Gaussiana, caso os sítios paramagnéticos envolvidos difiram

levemente uns dos outros (alargamento heterogêneo); ou 3) Dysonian, para o caso onde ambos os termos, dispersivo e de absorção, da suscetibilidade magnética têm de ser considerados.

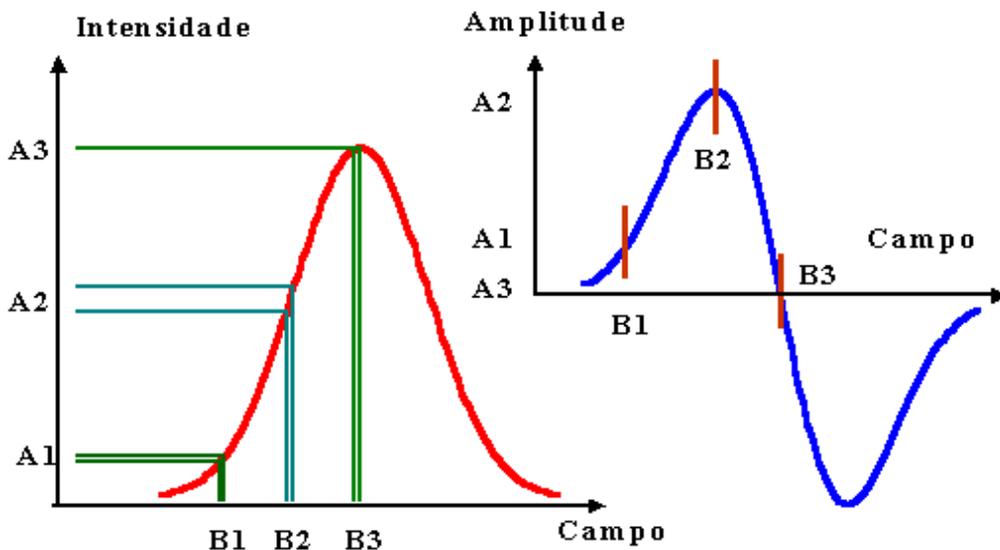


Figura 3.7 – (a) Ilustração de um espectro de RPE do tipo gaussiano. (b) Espectro da derivada da absorção ilustrada na parte (a). Nesse caso, o sinal registrado é proporcional à amplitude de oscilação da resposta do detector para um determinado campo central (B1, B2 ou B3, por exemplo). Para uma amplitude de modulação constante, a amplitude da resposta é máxima quando a derivada da curva de absorção é máxima (A2) e vale zero para o máximo da curva de absorção.

3.4 - O Espectro em Sólidos e o Padrão de Pó

A espectroscopia de RPE permite o estudo de uma vasta gama de propriedades em sólidos. Entretanto, esse experimento pode ser extremamente dependente da orientação do campo magnético aplicado em relação à amostra, principalmente para o caso de cristais. Como já mencionado, o fator g efetivo para um determinado centro paramagnético difere daquele do elétron livre devido à interação de seu momento angular de spin com o momento angular orbital (ver seção 3.2.2).

O campo magnético sofrido pelo centro paramagnético a ser estudado pode ter contribuições locais que se somam vetorialmente ao campo magnético externo (interação dipolo-dipolo magnético, por exemplo). Com isso, H que efetivamente provoca a quebra de degenerescência dos níveis de energia é diferente do campo externo aplicado. Essa diferença aparece no valor observado para o fator g . Em um sólido anisotrópico, essas interações, logicamente, dependem da orientação, fazendo com que o fator g também apresente anisotropia. Desse modo, normalmente descreve-se o fator g efetivo de um sólido como um tensor, tal qual o fizemos na equação 42.

Em princípio, o tensor representado g pode ser diagonalizado, e serão necessárias as três componentes, g_x , g_y e g_z , para descrevê-lo. Por outro lado, em um sólido isotrópico todas as componentes de g são iguais, podendo assim, ser descrito com um único parâmetro g_0 . Um caso particular de simetria que podemos discutir é chamado de simetria axial ou planar. Nesse caso, o centro paramagnético em questão é anisotrópico, porém possui um plano de simetria, de modo que duas componentes do tensor g são iguais. Logo, podemos definir $g_{\perp} \equiv g_x = g_y$ e $g_{\parallel} = g_z$, o que possibilita colocar a Equação 42 na forma como segue [8]:

$$\hat{H} = \beta[g_{\perp}(B_x\hat{S}_x + B_y\hat{S}_y) + g_{\parallel}B_z\hat{S}_z] \quad (56)$$

Além disso, podemos escrever o fator g efetivo para uma direção arbitrária que forme um ângulo θ com o eixo de simetria do centro paramagnético da seguinte maneira:

$$g = [g_{\perp}^2 \sin^2(\theta) + g_{\parallel}^2 \cos^2(\theta)]^{1/2} \quad (57)$$

Assim, conhecendo a dependência angular do valor de g , pode-se encontrar os parâmetros do tensor g .

Alguns sólidos, como os materiais policristalinos, apresentam regiões nas quais suas propriedades (incluindo de simetria) são muito parecidas com o seu correspondente monocristal, entretanto, cada região encontra-se orientada de maneira completamente aleatória em relação às outras, como amostras em forma de pó. Assim, ao aplicarmos um campo magnético nesses sistemas haverá centros paramagnéticos orientados em todas as direções possíveis em relação a H . Com isso, o espectro de RPE se estenderá por toda a faixa de campos determinada pelos parâmetros do tensor g . No caso particular de simetria axial, o espectro varia entre H_{\perp} (campo correspondente a g_{\perp} ao plano de simetria) e H_{\parallel} (correspondente a g_{\parallel} em relação ao mesmo plano). Dessa forma, atendo-nos ainda à simetria axial, a partir da Equação 14 é possível escrever uma relação entre um campo magnético aleatório e os parâmetros do tensor g :

$$B = \frac{h\nu}{\beta} [g_{\perp}^2 - (g_{\perp}^2 - g_{\parallel}^2) \cos^2 \theta]^{-1/2} \quad (58)$$

Com isso e assumindo que todas as possíveis orientações para o eixo de simetria dos centros paramagnéticos são termodinamicamente equiprováveis, é possível encontrar uma equação para descrever o espectro de RPE esperado para toda a faixa entre H_{\perp} e H_{\parallel} .

$$Intensidade(H) \propto \left(\frac{h\nu}{\beta}\right)^2 \frac{1}{H^3 |(g_{\perp}^2 - g_{\parallel}^2) \cos\theta|} \quad (59)$$

Segundo a relação entre H e θ oferecida pela equação 59, é possível fazer um gráfico (Figura 3.8(a)) ilustrando a variação da Intensidade em função de H. É interessante notar que para $H = H_{\perp}$ e $\theta = \pi/2$, a intensidade(H) diverge. Isso ocorre porque até agora não foi levado em consideração nenhum valor para a largura de linha de cada um dos centros envolvidos. A Figura 3.8(b) mostra resultados de simulações para o espectro de absorção para diferentes valores de alargamento das linhas. Com isso, fica evidente que os parâmetros que descrevem o tensor g, em um material que se comporta dessa maneira, podem ser obtidos a partir de simulações desse tipo, conhecidas como espectro de padrão de pó. Espectros deste tipo são característicos para sólidos amorfos, onde pela ausência da simetria de longo alcance e pela presença de sítios (clusters) com equidistribuição direcional de seus eixos de simetria (para o caso de clusters com eixos preferenciais, filmes tipo GLC, por exemplo [18]), determinam um espectro isotrópico para a absorção.

Até o momento, consideramos a interação do campo magnético externo com o momento de dipolo magnético gerado pelo spin eletrônico do centro paramagnético e a interação entre os momentos angular de spin e orbital (interação spin-órbita) de modo a deslocar o valor de g em relação ao elétron livre (ver seção 3.2.2). Entretanto, gostaríamos de mencionar a possibilidade, muitas vezes não desprezível, de interação do momento angular de spin eletrônico com o spin nuclear do átomo ao qual o elétron está associado, logicamente quando temos o caso de um núcleo também paramagnético. Nesse caso, adiciona-se mais um termo ao hamiltoniano do sistema, denominado: Interação Hiperfina:

$$\hat{H} = \hat{H}_{Zeeman} + \hat{H}_{hf} = \beta(\mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \hat{\mathbf{S}} + \hat{\mathbf{S}} \cdot \mathbf{A} \cdot \hat{\mathbf{I}}), \quad (60)$$

em que $\hat{\mathbf{I}}$ é o operador de spin nuclear e \mathbf{A} é o tensor hiperfino. Logicamente, os elementos de \mathbf{A} dependem da função de onda dos elétrons desemparelhados e de parâmetros atômicos que determinam o acoplamento entre o elétron, em um determinado orbital, e o núcleo do átomo envolvido. Qualquer efeito de estrutura hiperfina, portanto, necessita de um certo caráter s no orbital onde se encontra o elétron, caso contrário, a função de onda seria nula no núcleo.

A Figura 3.9 ilustra este tipo de interação entre um elétron livre e um núcleo de spin $1/2$ para o caso em que o tensor \mathbf{A} é simétrico.

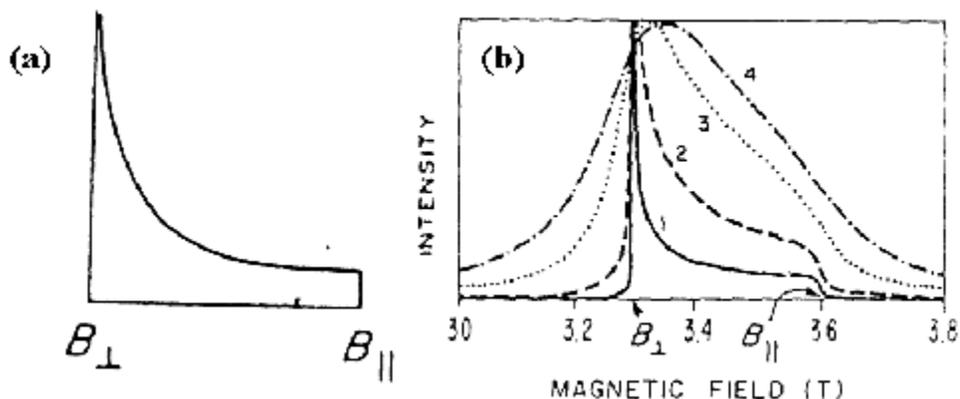


Figura 3.8 – (a) Simulação de um espectro de padrão de pó para um centro idealizado (alargamento nulo) com simetria axial ($g_{\perp} > g_{\parallel}$). (b) Simulação de espectro de padrão de pó convoluído com uma forma de linha lorentziana de larguras 0,1(1); 1,0 (2); 5,0 (3); e 10 mT (4).

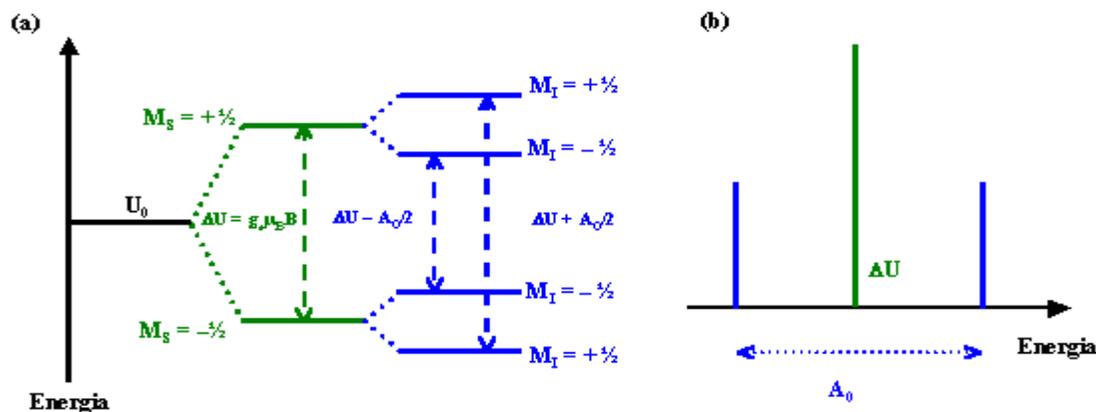


Figura 3.9 – (a) Esquema ilustrando os níveis de energia para um elétron na ausência de campo magnético (parte preta); após a quebra de degenerescência devido à presença de um campo externo (parte verde); e devido à interação com um núcleo com spin $\frac{1}{2}$ (parte azul). As várias transições possíveis estão representadas pelas setas pontilhadas, respeitando as regras de seleção $\Delta M_S = \pm 1$ e $\Delta M_L = 0$. (b) Espectro correspondente às transições mencionadas na parte (a). A separação entre os níveis devido à estrutura hiperfina vale A_0 , para o caso de um tensor \mathbf{A} simétrico.

3.5 – Referências

- [1] Zavoisky, J.Phys.USSR, **9**, 1945, 221, Russian.
- [2] R. R. Urbano, Tese de Mestrado: Estudo das Propriedades Magnéticas e Estruturais do Composto $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Li}_{0.5}\text{O}_4$, Unicamp – IFGW, 2000.
- [3] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë, Quantum Mechanics, Hermann and John Wiley & Sons Inc., 1977.
- [4] J. J. Sakurai, Modern Quantum Mechanics, Addison-Wesley Publishing Company Inc., 1994.
- [5] website: http://www.chemie.fu-berlin.de/chemistry/general/constants_en.html.

- [6] M. W. Zemansky, Heat and Thermodynamics, 5^o Edt.1968, McGraw-Hill Kogakusha. Ltd.
- [7] F. Reif, Statistical and Thermal Physics, Mc Graw Hill (Int. Ed., New York, 1985).
- [8] J. A. Weil, J. R. Bolton e J. E. Wertz, Electron Paramagnetic Resonance: elementary theory and practical applications, Wiley Interscience (New York, 1994).
- [9] A. Carrington, A. D. McLachan, Introduction to Magnetic Resonance, 1969, John Waterhill, Inc.
- [10] K. R.Symon, Mecânica, Ed. Original Addison-Wesley Co. Inc., Tradução Ed. Campus Ltda. 1982.
- [11] A. Bencini, D. Gatteschi, Electron Paramagnetic Resonance of Exchange Couple Systems, Spinger-Verlag Berlin Heidelberg, 1990.
- [12] C. Godet, Phys. Stat. Sol. (b) 231 (2001) 205.
- [13] S. Kumar, C. Godet, Solid State Communication. 130 (2004) 331.
- [14] H. P. Myers, Introductory Solid State Physics, 1990, Taylor & Francis Inc.
- [15] D. Craik, Magnetism: Principle and Applications, 1997, John Wiley & Sons Ltd.
- [16] E. R. Cohen e B. N. Taylor, J. Phys. Chem. Ref. Data, **28** (6), 1713 (1999).
- [17] R. S. Alger, Electron Paramagnetic Resonance (Techniques and Applications), John Wiley & Sons Inc., 1968.
- [18] R. C. Barklie, M. Collins and S. R. P. Silva, Phys. Rev. B 61 (2000) 3546.

– **Capítulo 4 –**
Experimental

4.1 – Introdução

Durante este trabalho, enfocamos nossa atenção em medida de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) em amostras de carbono amorfo contendo nitrogênio em suas estruturas, depositadas por duas técnicas diferentes: nitretos de carbono depositados pela técnica de “Glow Discharge” (GD) e pela técnica com assistência iônica (N_2^+), denominada Dual Ion Beam Assisted Deposition (DIBAD).

Utilizamos estas duas técnicas de modo a obtermos filmes finos de carbono amorfo com características diferentes, pois como veremos mais adiante, ao utilizarmos estas técnicas obtemos filmes, por exemplo, com mais ou menos concentração de nitrogênio, ou então, como é o caso para as amostras depositadas por GD onde, além do nitrogênio, devido à atmosfera de deposição, o hidrogênio também se faz presente nas amostras; junto a isto, ainda observamos muitas outras características distintas, como gap óptico, dureza, taxas de deposição, energia de Plasmons, etc [1,2] que não entraremos em maiores detalhes neste ponto.

Abaixo, colocaremos com um pouco mais de detalhes as técnicas de deposição por GD e DIBAD, assim como os parâmetros de deposição utilizados; também apresentamos ao final deste capítulo os detalhes experimentais relacionados à aquisição dos dados por meio de RPE.

4.2 – Glow Discharge (GD)

Esta é uma das técnicas mais utilizadas para a obtenção de filmes duros de carbono amorfo [3, 4,5], mais conhecidos na literatura como “Diamond Like” ou simplesmente DLC [6, 7,8].

Neste tipo de técnica, é utilizada uma atmosfera gasosa para a deposição. Especificamente para este trabalho, utilizamos uma atmosfera contendo os gases metano (CH_4) e nitrogênio (N_2). Estes gases são introduzidos através de fluxômetros em uma câmara onde é previamente feito vácuo.

Dentro da câmara de deposição existem dois eletrodos, dos quais um é acoplado a uma fonte de rádio frequência (rf) de 13,5 MHz enquanto o outro é aterrado, ver figura 4.1.

Através da diferença de potencial criada pela fonte de rf, os gases introduzidos são ionizados, gerando assim um plasma. Uma vez gerado o plasma, os íons são acelerados através da diferença de potencial entre os eletrodos colidindo seus íons com as moléculas

ainda não ionizadas da atmosfera gasosa, gerando ainda mais íons que também serão acelerados entre os eletrodos.

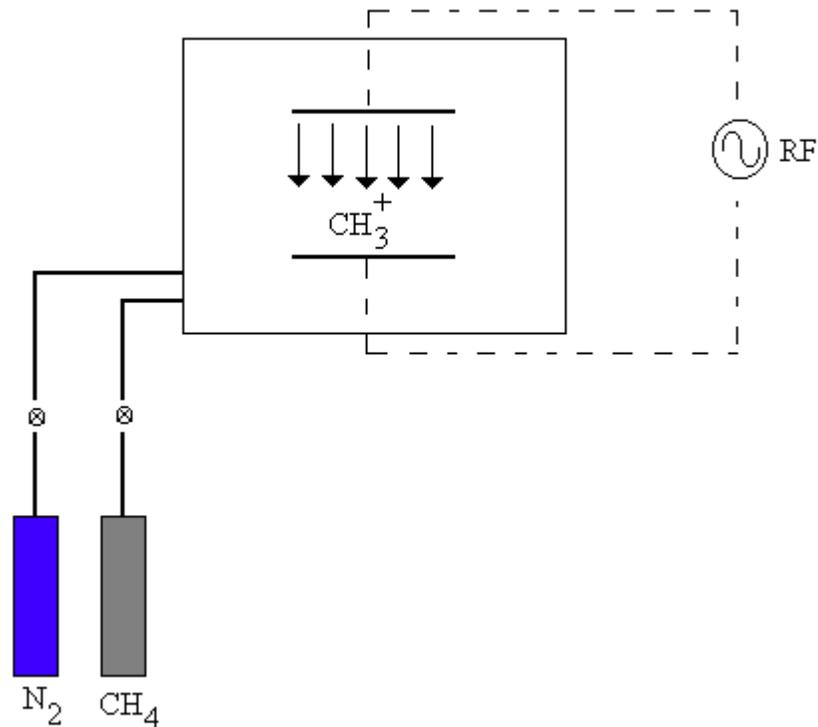


Figura 4.1 – Diagrama esquemático para a câmara de deposição por Glow Discharge (GD).

Colocamos um substrato, em geral Si e/ou quartzo, no eletrodo para qual os íons estão sendo acelerados (em nosso caso anodo) depositando assim nosso filme fino.

Em geral para amostras de carbono amorfo onde utilizamos como fonte de carbono atmosferas contendo CH_4 ou acetileno (C_2H_2), os filmes resultantes serão hidrogenados em função naturalmente da presença do hidrogênio.

Durante o processo de deposição, os parâmetros de controle mais importantes para se garantir as propriedades das amostras são:

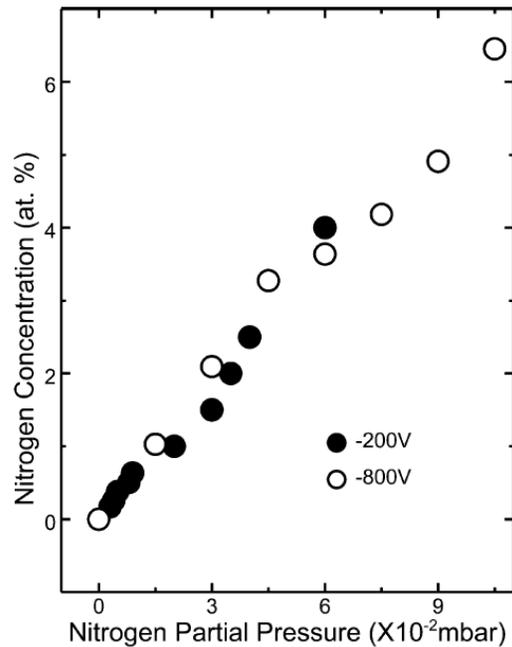
- I) Temperatura do Substrato.
- II) Tensão de autopolarização (bias).
- III) Pressão na câmara antes e durante a deposição.
- IV) Fluxo ou pressão parcial dos gases a compor a atmosfera de deposição.

Em nossa série, depositamos os filmes de nitrato de carbono hidrogenados ($\text{a-C}_{1-x}\text{N}_x\text{H}$) em um substrato de quartzo à temperatura ambiente, usando uma tensão de autopolarização de -200 V e uma pressão de base de $\sim 10^{-6}$ torr.

Para variarmos a concentração de nitrogênio em nossos filmes variamos a pressão parcial de nitrogênio na câmara de deposição através do controle de fluxo para este gás, contudo, sempre mantendo constante a pressão total da atmosfera de deposição em:

$$P_{Total} = P_{N_2} + P_{CH_4} = 1Pa$$

Ao lado é mostrada a concentração de nitrogênio obtidas por A. Champi *et al.* [1] em amostras de $a-C_{1-x}N_x:H$ depositadas por GD para -200 V (círculos fechados) e -800 V (círculos abertos) de tensão de autopolarização (Bias) em função da pressão parcial de nitrogênio na câmara de deposição.



4.3 – Dual Ion Beam Assisted Deposition (DIBAD)

Através desta técnica de deposição, diferentemente da técnica de GD descrita acima, é possível a obtenção de filmes de nitreto de carbono não hidrogenados ($a-C_{1-x}N_x$), uma vez que não mais utilizamos uma atmosfera de gás para a deposição e sim um alvo sólido de onde arrancamos, através de “sputtering”, os átomos a serem depositados em forma de filme fino.

Este tipo de sistema consiste basicamente de uma fonte que gera feixes de íons. Este feixe pode ser direcionado diretamente para o substrato sobre o qual será depositado o filme (*Ion Beam Deposition*), ou então, podemos direcioná-lo em direção ao alvo contendo o material com o qual se deseja depositar o filme (em nosso caso utilizamos um alvo de grafite, no entanto, também é comum a utilização de silício e germânio). Este alvo será então pulverizado tendo seus átomos arrancados via troca de momentum com os íons do feixe a ele direcionado (*Ion Beam Sputtering Deposition*). Estas fontes iônicas nos permitem um alto controle da energia e do fluxo de íons que chegam ao substrato. A figura 4.2 representa esquematicamente o sistema utilizado em nosso laboratório.

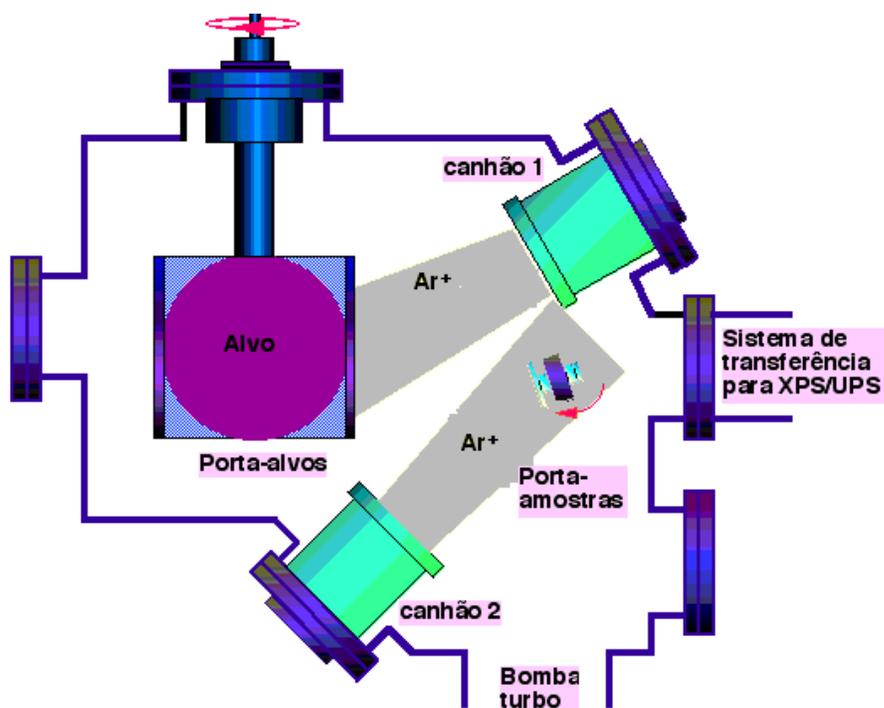


Figura 4.2 – Representação esquemática para o sistema de deposição por sputtering assistido por íons de nitrogênio (DIBAD).

O sistema possui dois canhões do tipo *Kauffman*. Um dos canhões é utilizado para a pulverização da amostra alvo (*Sputtering*), em nosso caso, grafite, como já colocado anteriormente, enquanto o outro canhão é direcionado para o substrato, responsabilizando-se pelo bombardeio do filme durante o processo de deposição. Além disto, tem-se acoplado à câmara de deposição um sistema de ultra-alto vácuo, onde é possível realizar *in situ* análises de superfície como XPS (*X-Ray photoemission spectroscopy*) e UPS (*Ultra-Violet photoemission spectroscopy*).

O canhão de íons *Kauffman* funciona da seguinte forma: pelo canhão faz-se passar um fluxo de gás que por sua vez é ionizado e acelerado através de uma diferença de potencial entre o plasma e uma grade aceleradora, ver figura 4.3. A criação do plasma ocorre em função da emissão de elétrons por um filamento de tungstênio (catodo), por onde se faz passar uma corrente elétrica. Estes elétrons, emitidos por efeito termiônico, são atraídos pelo potencial positivo do anodo, de modo que ao se dirigirem para o anodo os mesmos colidem com as moléculas do gás injetado no canhão, gerando assim o plasma.

Dois parâmetros são fundamentais para o controle do feixe de íons gerado. São eles:

- I) A energia do feixe iônico, que por sua vez é proporcional à diferença de potencial atuante entre o plasma e a grade aceleradora.
- II) A corrente de íons gerada, proporcional á corrente elétrica que passa pelo filamento de tungstênio. Ou seja, quanto maior a corrente no filamento, maior a emissão de elétrons e conseqüentemente maior será o processo de ionização do gás.

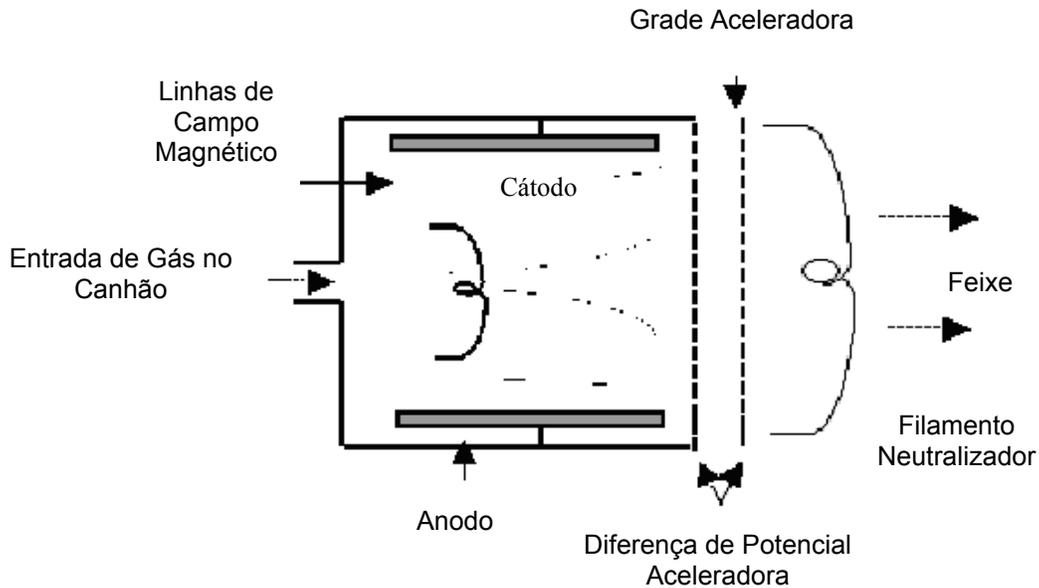


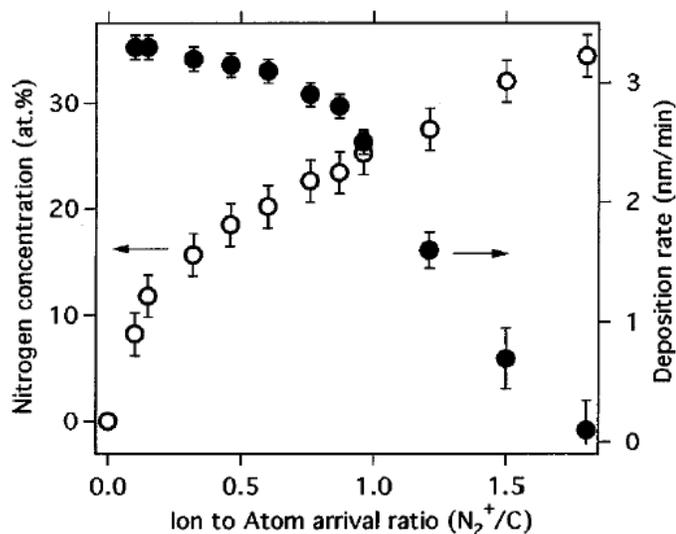
Figura 4.3 – Diagrama esquemático para um canhão tipo Kauffman.

Assim, utilizamos estes dois parâmetros para controlar a energia e o fluxo de íons que atingem o substrato. O substrato em nosso sistema não se encontra polarizado.

Para a confecção de nossas amostras de $a-C_{1-x}N_x$, utilizamos o argônio no canhão *Kauffman* responsável pelo processo de pulverização (*Sputtering*) do alvo de grafite, enquanto o nitrogênio foi injetado no segundo canhão responsável pelo bombardeamento do filme durante a deposição. O alvo de grafite foi bombardeado a uma energia constante de 1500 eV enquanto a concentração de nitrogênio nos filmes foi variada conforme variávamos a corrente do canhão responsável pela assistência de íons (*assisting*) dos filmes, ou seja, a energia de “*assisting*”. Para esta corrente variamos entre os valores de 0 – 8 mA. Os filmes foram depositados a uma temperatura de 150°C sobre substratos de Si, uma vez que os mesmos quando submetidos a certas correntes mais elevadas de “*assisting*”, quando depositados em substratos de quartzo, não mantinham aderência. A

pressão base da câmara de deposição foi de 10^{-5} Pa, enquanto, durante a deposição, ela foi mantida em 6×10^{-2} Pa.

Ao lado estão representadas a concentração de nitrogênio (círculos abertos) e a taxa de deposição (círculos fechados) obtidas por P. Hammer *et al.* [2] em amostras de $a\text{-C}_{1-x}\text{N}_x$ depositadas por DIBAD (em condições de deposição semelhantes às nossas) em função da relação de íons de nitrogênio por átomos de carbono que chegam ao substrato.



4.4 – Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

Todas as medidas de RPE realizadas neste trabalho foram realizadas utilizando um espectrômetro Elexsys Bruker E-500 (1998) com um eletroímã de 20 KOe e também com um do tipo Varian E-112, figuras 4.4 e 4.5. Em ambos os espectrômetros a ponte de microondas utilizada foi a banda X, emitindo em uma frequência de $\sim 9,4$ GHz, em uma cavidade retangular TE_{102} .



Figura 4.4 – Um espectrômetro de RPE (modelo Bruker E-500). No canto esquerdo temos um micro para aquisição de dados, ao centro o console e a direita um magneto com a fonte de microondas.



Figura 4.5 – Espectrômetro de RPE modelo Varian E-112. A cavidade de microondas nele utilizada em nossas medidas também foi TE_{102} .

Realizamos um experimento de RPE fixando um valor específico para frequência e variamos o campo magnético aplicado, assim variamos a separação entre os níveis de energia (ΔE) até obtermos a condição de ressonância, quando ΔE se iguala ao quantum da radiação aplicada.

O requerimento básico para um espectrômetro de RPE é uma fonte de radiação emitindo em uma frequência estável, e um magneto que por sua vez também forneça um campo magnético estável. Esta estabilidade é obtida energizando o magneto com uma fonte de potência altamente regulada (console, ver figura 4.4). Utiliza-se um sistema eletrônico (lock-in) de controle automático de campo magnético através de um sensor de efeito Hall para corrigir qualquer variação deste. Medidas do campo magnético são tomadas nas amostras através de uma sonda de ressonância nuclear magnética (NMR probe) colocada externamente à cavidade de microondas.

Os elementos de um espectrômetro simples de RPE estão esquematicamente representados na figura 4.6 abaixo. A radiação de microondas é gerada por meio de um Klystron (tubo em vácuo que pode produzir oscilações de uma nuvem de elétrons que irradia microondas centradas em um pequeno intervalo de frequências), ou um diodo Gunn, e levada até à amostra a ser investigada, passando por um aparelho chamado circulador (equipamento não recíproco, ou seja, permite a passagem com baixas perdas para uma onda viajando em um certo sentido, porém com forte atenuação para as ondas

que viajam no sentido oposto), ao longo de uma guia de ondas. A potência de microondas a atingir a amostra é controlada por meio de um atenuador.

A amostra é localizada dentro de uma cavidade ressonante cujas dimensões são da ordem do comprimento de onda da radiação incidida sobre esta (~ 30 mm para a banda X), produzindo assim uma onda estacionária dentro desta cavidade. Para RPE geralmente são utilizadas cavidades retangulares ou cilíndricas. Os modos são referidos como TE_{102} , onde os sub-índices fazem referência a meio comprimento de onda ao longo das três direções x, y e z possíveis.

A freqüência exata para a qual esta cavidade se torna ressonante depende das características dielétricas do material a ser investigado e uma vez obtida esta freqüência, qualquer oscilação para a mesma é indesejada, dado que a densidade de energia armazenada na cavidade ressonante depende fortemente desta freqüência da radiação incidente. Sendo assim, para que estas oscilações sejam evitadas, o Klystron / Diodo Gunn ou a cavidade deve ter sua freqüência constantemente reajustada. Esta recalibração é feita via um sistema de Controle Automático de Freqüência (CAF).

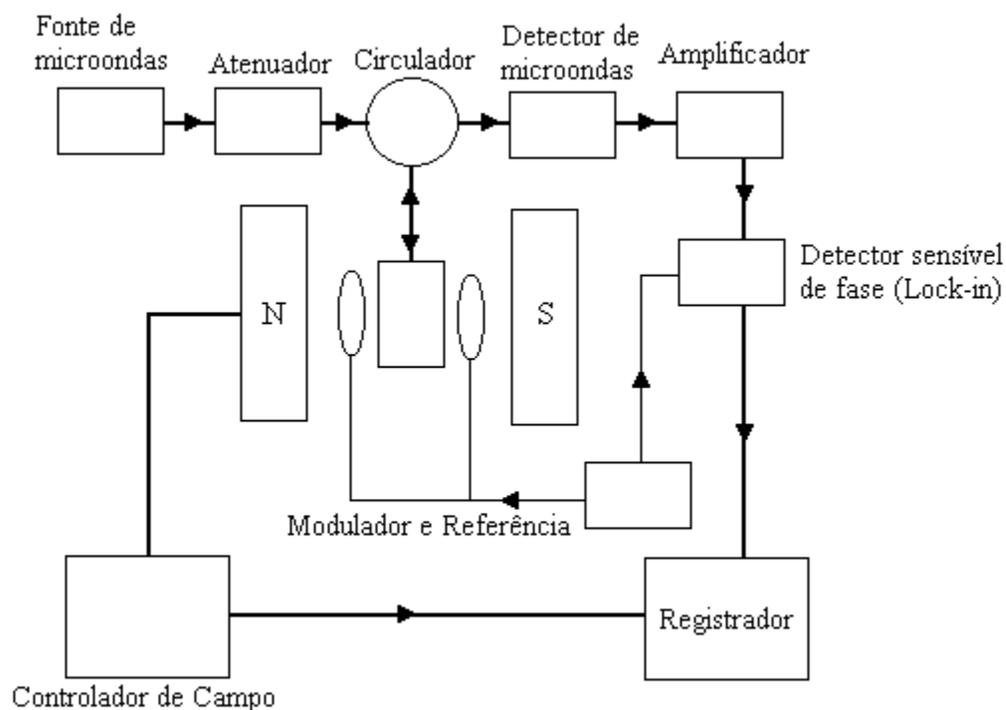
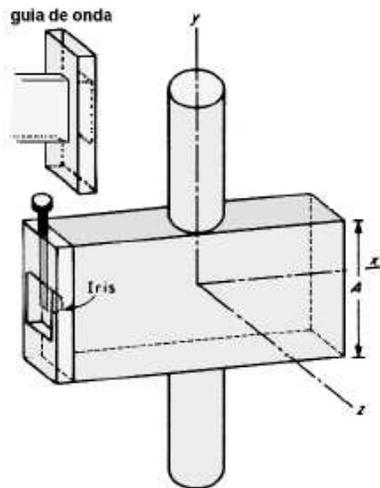


Figura 4.6 – Os principais componentes de um espectrômetro de RPE.



A radiação passa a partir da guia de onda para a cavidade, através de um pequeno orifício chamado Íris, ver figura ao lado, cuja abertura pode ser variada (manualmente para o caso de espectrômetros mais antigos ou eletronicamente para os mais recentes), e controlando assim o tamanho desta abertura, obtemos um acoplamento ótimo (via cuidadoso casamento de impedâncias entre a guia de microondas e a cavidade), ou seja, toda potência de microondas que entra na cavidade é armazenada (a menos de eventuais perdas por calor), não havendo deste modo potência sendo refletida de volta.

Se o campo magnético é agora variado de modo a levar a amostra para a condição de ressonância, potência de microondas é absorvida pela amostra desfazendo a condição de acoplamento ótimo da cavidade. Isto gera uma onda refletida que, via circulador, é levada ao detector. Esta radiação refletida é um sinal de RPE.

O detector de microondas é um diodo de barreiras Schottky que converte a radiação refletida em uma corrente elétrica (diferença de potencial DC). Para níveis altos de potência (> 1 mW) a corrente no diodo é proporcional à raiz quadrada da potência de microondas e o detector é então chamado de detector linear.

Para diminuir o ruído, usa-se a técnica de detecção sensível à fase que utiliza um segundo campo magnético externo modulado, sobreposto ao primeiro não oscilante. Um valor de frequência de modulação comumente utilizado é de 100 KHz obtida por meio de duas pequenas bobinas de Helmholtz acopladas à cavidade ao longo do eixo do campo magnético externo.

Com isto, o sinal retificado no detector terá a sua amplitude modulada em 100 KHz, sendo, portanto proporcional à inclinação da curva de absorção quando a amplitude do campo de modulação for tomada como uma fração menor que a largura da linha ΔH .

A polaridade de saída do detector sensível à fase (lock-in) está governada pelo sinal da inclinação (slope) da curva de absorção, assim para pequenos valores tomados para a amplitude de modulação o sinal de saída aparece como a primeira derivada da curva de absorção, ver figura 4.7.

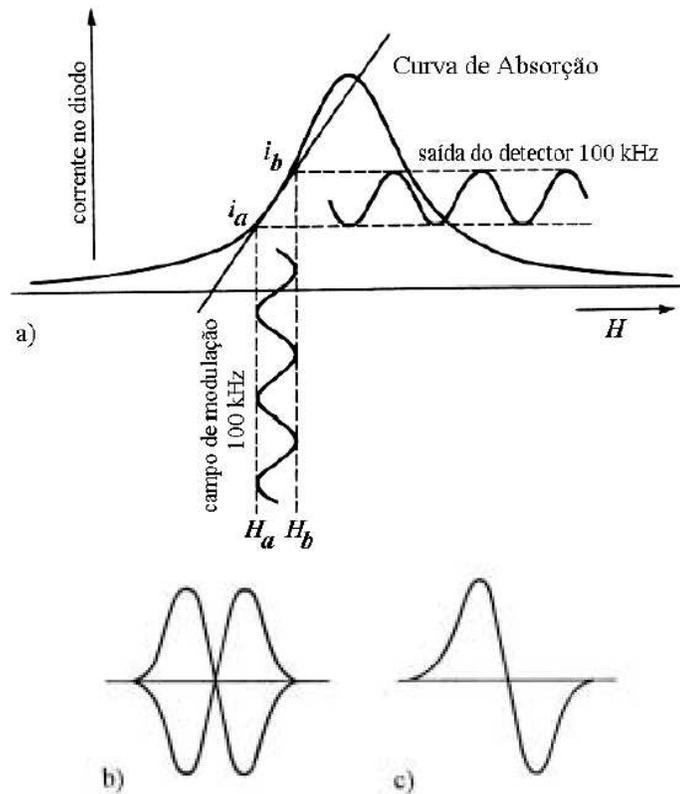


Figura 4.7 – Efeito de um campo modulado de 100 KHz na corrente de saída do detector onde: a) É o sinal de origem, b) O sinal sem retificação e c) A saída de um retificador sensível à fase (lock-in).

Este detector (lock-in) devolve um sinal DC proporcional à amplitude do sinal de RPE modulado. Comparando o sinal modulado com o sinal de referência utilizado para modular o campo magnético aplicado à amostra na cavidade, ele retorna um sinal proporcional a $\cos\Phi$, onde Φ é a fase entre o sinal modulado de RPE e a referência. Todo o sinal fora destes padrões (ruídos e interferência elétricas), são então descartados.

Outra técnica utilizada para melhorar o ganho na relação sinal / ruído é utilizar mais de uma varredura, em condições idênticas. Assim, o sinal de voltagem desejado é adicionado coerentemente enquanto que as voltagens para os ruídos são randomicamente subtraídas. Dessa forma a razão sinal / ruído aumenta com \sqrt{N} , onde N é o número de varreduras tomadas.

Para uma descrição mais detalhada acerca desta parte mais técnica, consultar [9 – 13].

4.5 – Análise por Reação Nuclear (NRA)

Foi através desta técnica de análise que determinamos a concentração de nitrogênio em nossas amostras de carbono amorfo depositadas pelas técnicas de GD e DIBAD, usando uma reação nuclear conhecida.

Um feixe de íons energético atravessa o filme e perde energia devido principalmente à interação deste feixe com os elétrons da amostra. A uma determinada profundidade, as partículas do feixe incidente podem sofrer uma reação nuclear com um dos núcleos constituintes do material. A seção de choque da reação é dada em função da energia dos íons incidentes. A região de interesse nas curvas de seção de choque são aquelas que permitem a determinação da quantidade total de um determinado elemento no filme em análise, ou seja, quando a seção de choque é praticamente constante em função da energia incidente, logo também, da profundidade.

Deste modo, a probabilidade de termos uma reação nuclear é constante ao longo da espessura do filme analisado [14].

A composição e a quantidade de nitrogênio nas amostras foram obtidas por meio da reação nuclear:



Neste caso, colocamos um detector de barreira de superfície de grande área (450 mm²) posicionado a 150° com relação à direção do feixe incidente, protegido por uma folha de mylar aluminizada de 12 μm de espessura, para absorver o fluxo de deuterons retroespalhados.

Estas medidas foram realizadas no acelerador Van der Graaf da Puc – Rio em colaboração com o professor Fernando Lázaro Freire Júnior.

4.6 – Tabelas

Tabela 4 – I: Características experimentais para a amostra a-C_{1-x}N_x:H depositadas por GD.

Amostra	Pressão Parcial de N ₂ em mbar	Concentração de N em %	Espessuras (nm)
1	0	0	1400
2	0,17	0,24	1600
3	0,26	0,5	1400
4	0,5	0,7	1200
5	1	0,96	1000
6	0,63	1,13	1600
7	1,5	2,11	1000
8	2	2,28	900
9	2,5	3,38	910
10	3,5	3,6	940
11	4	3,75	850
12	4,5	3,99	600

Tabela 4 – II: Características experimentais para a amostra a-C_{1-x}N_x depositadas por DIBAD.

Amostra	Corrente de Assisting N ₂ ⁺ (mA)	Concentração de N em %	Espessuras (nm)
1	0	0	400
2	1,2	17,9	240
3	1,2	19,5	240
4	1,6	22,2	240
5	2	23,9	270
6	4	28,4	350

4.7 – Referências

- [1] A. Champi, F.C. Marques and F.L. Freire, Diam. Rel. Mater. 13 (2004) 1538 – 1542.
- [2] P. Hammer, N.M. Victoria and F. Alvarez, J. Vac. Sci. Technol. A 15 (2000) 2277.
- [3] A. Champi, R.G. Lacerda, G.A. Viana and F.C. Marques, J. Non-Crystalline Sol. 338 (2004) 499.
- [4] S.G. Yastrebov, T. Allen, V.I. Ivanov-Omskii et al., Techn. Phys. Lett. 29 (2003) 858.

- [5] A. Champi, R.G. Lacerda, F.C. Marques, Thin Sol. Films 420 (2002) 200.
- [6] M. Pandey, D. Bhattacharyya, D.S. Patil et al., J. Alloys and Compounds 386 (2005) 296 – 302.
- [7] J. Tian, Q. Zhang, Q. Zhou et al., Appl. Surface Science 239 (2005) 255 – 258.
- [8] J.K. Luo, A.J. Flewitt, S.M. Spearing et al., Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 5748.
- [9] N.M. Atherton, Principles of Electron Spin Resonance, Ellis Horwood Limited, 1993 England.
- [10] J.A. Weil, J.R. Bolton and J.E. Wertz, Electron Paramagnetic Resonance: Elementary theory and practical applications, Wiley Interscience, New York 1994.
- [11] C.P. Poole, Electron Spin Resonance, Wiley, New York, 1983.
- [12] A. Carrington and A.D. McLachan, Introduction to Magnetic Resonance, John Waterhill Inc., 1969.
- [13] R.R. Urbano, tese de mestrado: Estudo das Propriedades Magnéticas e Estruturais do Composto $\text{La}_2\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$, Unicamp – IFGW, Campinas 2000.
- [14] Handbook of Modern Ion Beam Material Analysis, Ed. J.R. Tesmer and M. Nastasi, MRS, Pittsburgh (1995).

– **Capítulo 5** –**5.1 – Resultados e Análise para Amostras de $a\text{-C}_{1-x}\text{N}_x\text{:H}$**

Neste capítulo apresentaremos e discutiremos os resultados para as medidas de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) em amostras de nitreto de carbono amorfo hidrogenados ($a\text{-C}_{1-x}\text{N}_x\text{:H}$), depositados pela técnica de Glow Discharge (GD).

Para melhor compreensão dos resultados obtidos, em seus respectivos momentos, estaremos discutindo e apresentando os possíveis cenários para o nitrogênio entrando em nossas amostras de $a\text{-C}_{1-x}\text{N}_x\text{:H}$, a partir dos resultados de RPE, junto a outros resultados já medidos e publicados para o mesmo tipo de filme de carbono amorfo.

Antes de entrarmos nas apresentações dos resultados, mais uma vez cabe lembrar que todas as medidas a seguir apresentadas para RPE, foram tomadas em temperatura ambiente, usando a banda X de frequências de microondas ($\sim 9,3$ GHz). Todas as amostras estudadas, para estes filmes de GD, foram depositadas em substrato de quartzo, diferentemente das amostras depositadas por DIBAD, apresentadas no capítulo seguinte, onde tivemos de realizar a deposição dos filmes em substrato de Si (111).

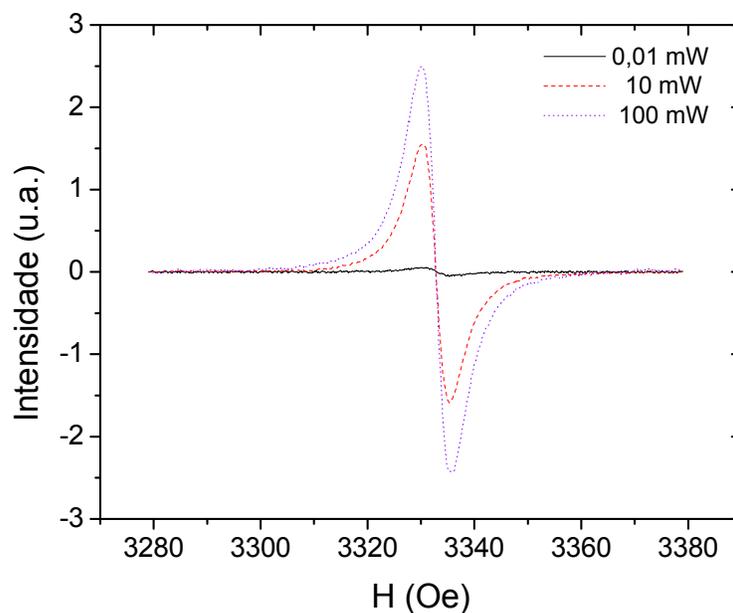


Figura 5.1 – Intensidade do sinal de RPE variando com a potência de microondas aplicada.

A figura 5.1 acima mostra a forma característica dos espectros obtidos em nossas amostras de $a\text{-C}_{1-x}\text{N}_x\text{:H}$ depositadas por GD, para três diferentes potências de microondas aplicadas. Este tipo de espectro é conhecido como a primeira derivada de uma curva Lorentziana; tais tipos de curvas são freqüentemente obtidas para carbono amorfo [1 – 3], ou seja, os quais não possuem simetria de longo alcance. Este tipo de espectro, para materiais como este, também são conhecidos como espectro de “padrão de pó” [4], uma vez que, assim como os espectros obtidos diretamente do pó de algum material previamente preparado, eles não apresentam nenhuma direção preferencial em relação ao campo magnético externamente aplicado (qualquer direção é equiprovável), dando assim, ao espectro apresentado, uma forma simétrica (Lorentziana), em nosso caso e de muitos outros autores [5 – 8].

Em função deste tipo de curva para nossos espectros, podemos esperar que os centros paramagnéticos presentes nas amostras sintam, em média, o mesmo campo magnético local agindo (aplicando um torque) sobre seus spins.

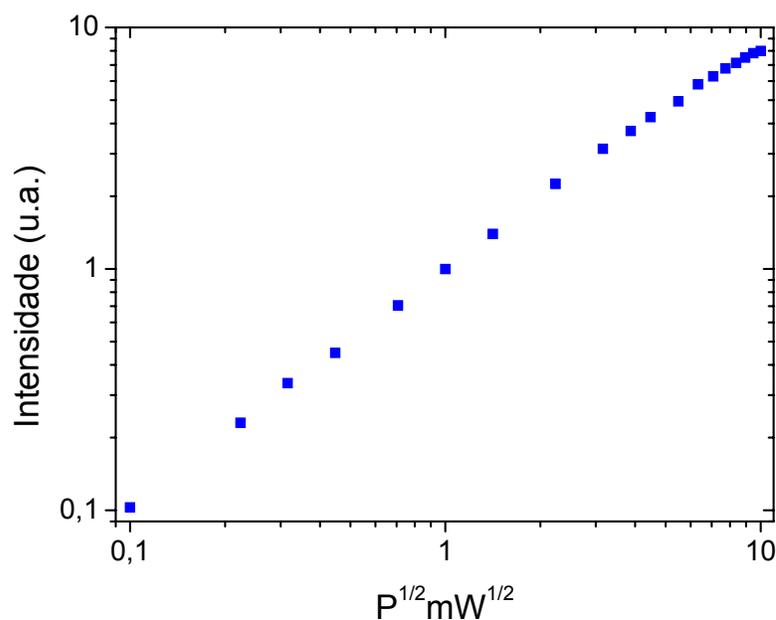


Figura 5.2 – Estudo da intensidade do sinal de RPE v.s. a raiz quadrada da potência de microondas aplicada para obtenção das condições de medidas fora de saturação.

De modo a avaliarmos as condições ótimas para que pudéssemos obter nossas medidas, ou seja, fora da região de freqüências que pudessem levar as amostras ao seu estado saturado, e também a um valor de modulação de campo, evitando assim qualquer

tipo de distorção em função de uma possível sobremodulação do mesmo, fizemos um estudo da intensidade do sinal de RPE em função da potência de microondas aplicada.

O resultado para tal conjunto de medidas está representado na figura 5.2 acima, e como pode ser notado, a partir da mesma, não se observou nenhum tipo de saturação, mesmo para um espectro relativamente amplo para as potências de microondas aplicadas, 0,01 – 100 mW. Relativamente, em comparação, por exemplo, à amostras de silício e germânio amorfos (a-Si / a-Ge), onde efeitos de saturação podem ser observados neste range de potências por nós avaliados [9,10]. Uma conclusão obtida a partir deste resultado explicitado na figura 5.2, é que as amostras possuem um sistema de relaxamento bastante efetivo, de modo a evitar os efeitos de *superpopulação* de spins, para seu estado excitado, mesmo para a potência mais alta aplicada, no caso 100 mW. Os possíveis sistemas que nossas amostras podem estar usando para relaxar estes spins excitados serão abordados mais à frente.

Escolhemos para realizar nossas medidas o valor de potência de 5 mW e para a modulação de campo sempre foi tomado um valor menor que a metade da largura de linha (ΔH_{pp}) dos espectros. Assim, evitamos tanto os efeitos de saturação da amostra como distorções do espectro via sobremodulação de campo.

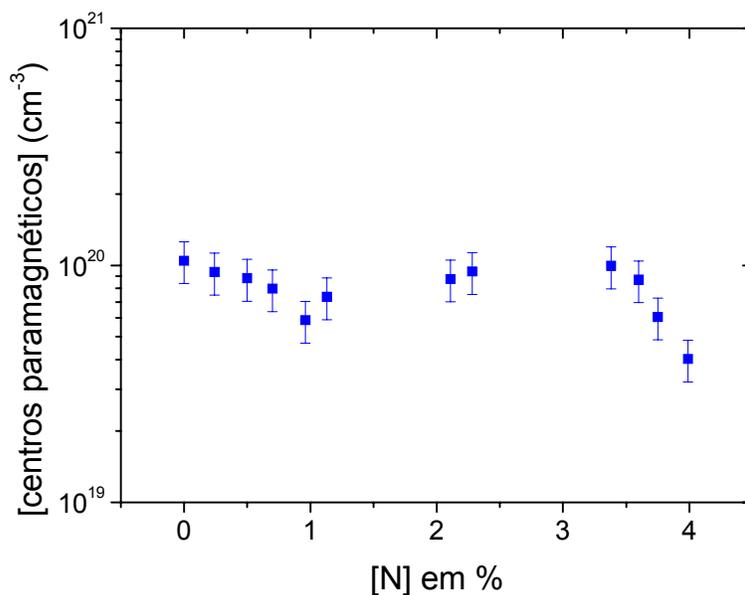


Figura 5.3 – Densidade de centros paramagnéticos v.s. a concentração de nitrogênio presente nos filmes de $a-C$ em %.

Operando o sistema de RPE neste regime de medidas, apresentamos na figura 5.3 a concentração de centros paramagnéticos em função da concentração de nitrogênio nas amostras. Observe que para este tipo de filme de a-C_{1-x}N_x:H depositados por GD, temos uma alta concentração de centros paramagnéticos (~ 10²⁰ cm⁻³). A concentração de nitrogênio, nas mesmas, variou de 0 – 4%.

A concentração de centros mostra uma queda (1x10²⁰ – 5x10¹⁹ cm⁻³) conforme aumentamos a concentração de nitrogênio de 0 – 1%, retornando para valores próximos ao inicial de 1x10²⁰ cm⁻³ (amostra com 0% de N) para as amostras cuja concentração de nitrogênio vai de 1 – 3,3%. A partir deste valor de concentração de nitrogênio, novamente observamos uma queda para a concentração de centros paramagnéticos até um valor em torno de 4x10¹⁹ cm⁻³. Estes valores para a concentração de centros paramagnéticos, estão dentro dos valores que costumam ser obtidos para a-C_{1-x}N_x:H por outros grupos, em estudos de RPE para amostras depositadas pela mesma técnica [11].

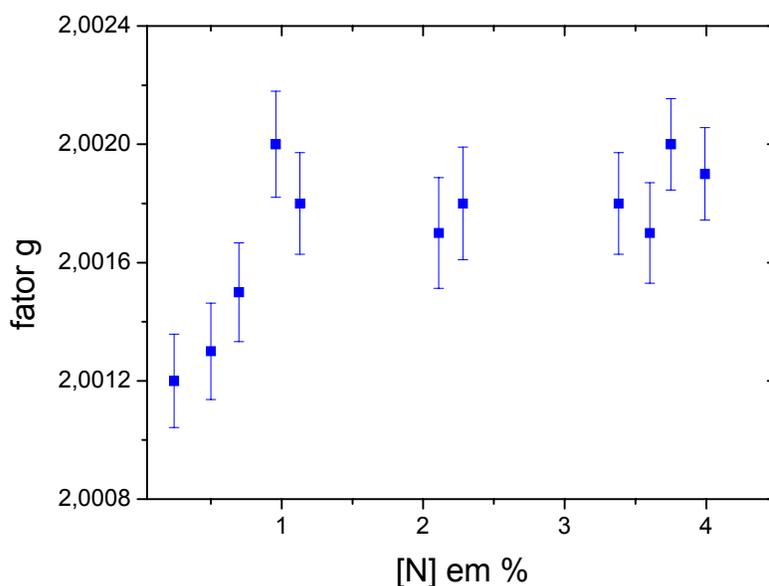


Figura 5.4 – Fator g em função da concentração de nitrogênio presente nos filmes de a-C em %.

Antes de construirmos os possíveis cenários de como o nitrogênio pode estar entrando em nossas amostras, na figura 5.4 acima apresentamos os resultados de como varia o fator g (ou valor g) para os filmes, e conforme pode ser observado, para uma variação na concentração de nitrogênio de 0 – 1%, temos um aumento para este

parâmetro de 2,0012 – 2,0020. A partir disto, para uma concentração de nitrogênio de 1 – 4%, o valor de g para as amostras pouco oscila ao redor do valor de 2,0018. Importante de se salientar que para todas as amostras investigadas, estes valores de g ficaram abaixo do valor de g encontrado para o elétron livre de 2,0023 [12] e também do valor de $\sim 2,0028$ associado a centros tipo ligações pendentes (dangling bonds), usualmente presentes em filmes de carbono amorfo [13 – 16].

A partir das colocações feitas no capítulo 3.2.2 e das equações (54) e (55) do mesmo, vemos que este comportamento, comumente chamado de “ g -shift” [17], é atribuído ao efeito de acoplamento spin-órbita [18,19].

Ao observarmos o comportamento para a largura de linha (ΔH_{pp}), como mostrado pela figura 5.5 abaixo, temos um aumento para ΔH_{pp} de 5,2 – 6,3 Oe conforme a concentração de nitrogênio varia de 0 – 2,3%; a partir disto, observamos um decréscimo dos valores de ΔH_{pp} até um valor próximo dos 5.2 Oe iniciais, conforme a concentração de nitrogênio atinge o valor de 4%.

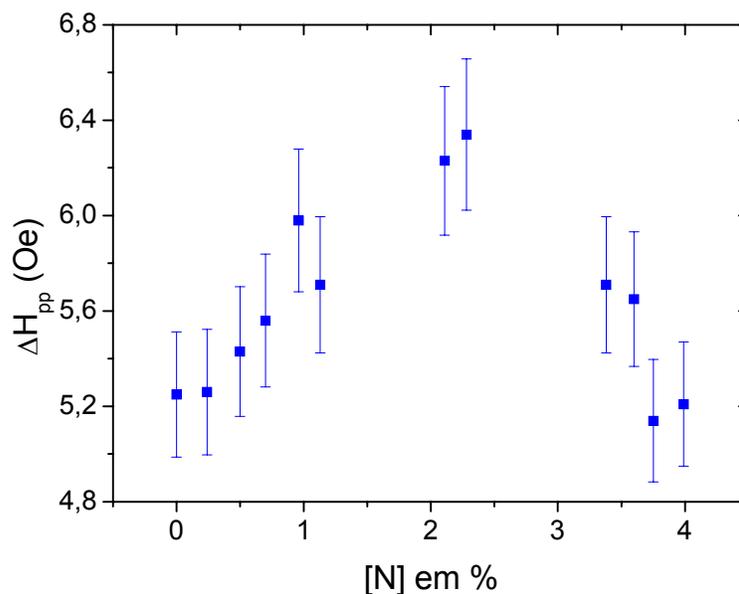


Figura 5.5 – Largura de linha ΔH_{pp} v.s. a concentração de nitrogênio presente nos filmes de $a\text{-C}$ em %.

Diferentemente dos valores de g por nós obtidos, que se encontram em abaixo dos que costumam ser reportados na literatura, os valores de ΔH_{pp} encontram-se dentro dos valores obtidos para filmes de carbono amorfo [20 – 22]. Como já colocado no capítulo 3,

os valores para ΔH_{pp} estão associados aos tempos e conseqüentemente aos mecanismos de relaxação dos spins fora de seu estado fundamental, além de estarem associados ao ambiente químico a que estão expostos dentro da amostra (efeitos de campo cristalino). Tem sido proposto por muitos grupos o mecanismo de “Motional Narrowing” por trás dos valores obtidos para ΔH_{pp} [23 – 26], relaxando os spins principalmente via canal Hopping de condução [27,28]. Contudo, para tal afirmação, no caso de nossas amostras, isto não é possível de se afirmar, uma vez que seriam necessárias medidas de RPE utilizando outras cavidades de ressonância para observarmos o comportamento de nossos parâmetros em função da frequência de microondas utilizadas, além de possíveis diferentes centros paramagnéticos, não resolvidos para a banda X por nós utilizada.

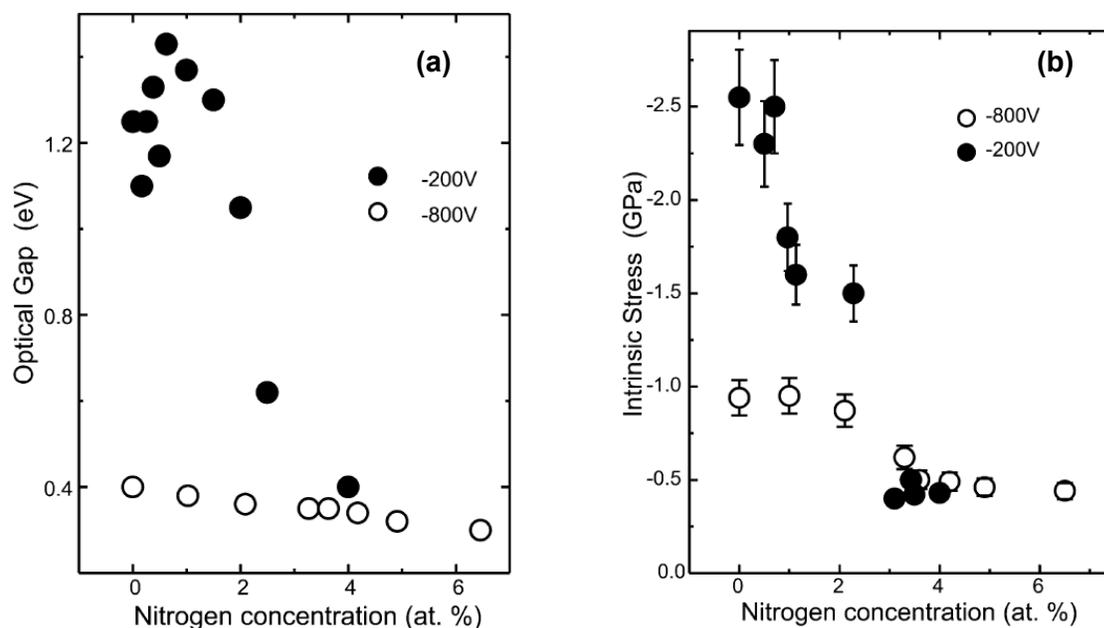


Figura 5.6 – (a) Gap óptico e (b) stress intrínseco em função da concentração de nitrogênio presente nos filmes de $a\text{-C}$ em % e da tensão de deposição [29].

Com o intuito de traçarmos as possíveis configurações pelas quais o nitrogênio pode estar entrando em nossos filmes, nas figuras 5.6 a / b acima, apresentamos os resultados obtidos por A. Champi *et al.* [29] para medidas do gap óptico e do stress intrínseco para a mesma série de amostras depositadas por GD a -200 V de tensão de autopolarização (Bias).

Para as medidas de gap óptico observamos um aumento da banda proibida entre $1 - 1,3$ eV conforme a concentração de nitrogênio varia entre $0 - 1,5\%$ (chamemos esta região de R1). A partir disto, obtemos uma queda para os valores da banda proibida até

próximo de 0,4 eV, conforme a concentração de nitrogênio varia de 1,5 – 4% (chamemos esta região de R2).

Assim, como já conhecido em $a-C_{1-x}N_x:H$, a partir de outros trabalhos [30 – 33], para R1 devemos ter o nitrogênio entrando e favorecendo estruturas abertas (alifáticas) ao invés de estruturas fechadas (aromáticas ou oleofênicas), uma vez que, para esta região, observamos uma abertura do gap (aumento da banda proibida). Estruturas alifáticas, como mostradas nas figuras 5.7 a – d, favorecem tal comportamento.

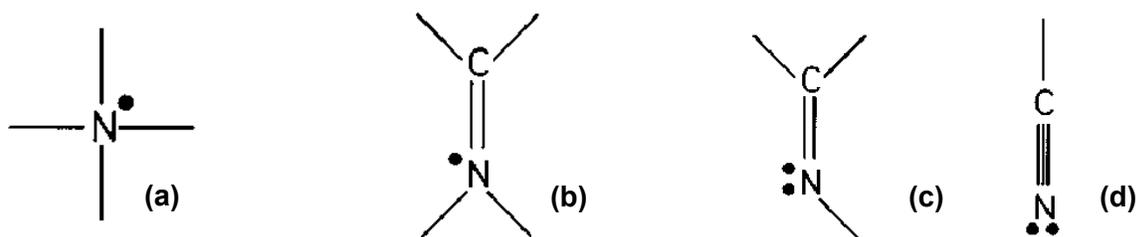


Figura 5.7 – Diferentes estruturas alifáticas para ligações entre nitrogênio e carbono. As estruturas (a) e (b) representam configurações sp^3 N (dopante), enquanto (c) representa sp^2 N e (d) sp N. Estas configurações favorecem uma abertura do gap.

Contudo, mesmo entrando de maneira substitucional ao carbono em estruturas alifáticas, o nitrogênio ainda pode entrar mudando sua hibridização, ou seja, realizando ligações tipo $C-sp^2N$ (figura 5.7 c) e $C-sp^3N$ (figura 5.7 a e b), neste último, sofrendo uma hibridização de maneira a ceder um elétron. Para este caso, o nitrogênio entra dopando (como um doador raso [34,35]).

Para R2, conforme observamos um fechamento do gap óptico, devemos ter, mais uma vez, o favorecimento de estruturas fechadas, e logo o nitrogênio deve, mais uma vez, estar entrando de maneira substitucional aos átomos de carbono e se ligando a eles através de ligações tais como nas estruturas alifáticas, ou seja, $C-sp^2N$ e $C-sp^3N$. A figura 5.8 a – c abaixo, mostra estas ligações possíveis para estruturas fechadas (aromáticas ou oleofênicas).

Indicativas que apontam para o nitrogênio entrando como um dopante em nossos filmes, podem ser observadas a partir do comportamento mostrado pela concentração dos centros paramagnéticos e da condutividade em função da concentração de nitrogênio para valores de até 1% pois, como mostrado na figura 5.3, existe uma diminuição na concentração destes centros, e isto ocorre devido à hibridização sp^3 (dopante) do nitrogênio, como pode ser observado na figura 5.9, através do aumento da condutividade

logo para as primeiras porcentagens de nitrogênio incorporado por nossas amostras de carbono amorfo depositadas GD.

Ao se hibridizar desta forma, ele o faz cedendo um elétron para a rede. Este elétron tenderá a se emparelhar junto a um outro centro paramagnético (spin), convertendo assim, um centro paramagnético em um centro diamagnético, ou seja, não mais sensíveis à espectroscopia de RPE.

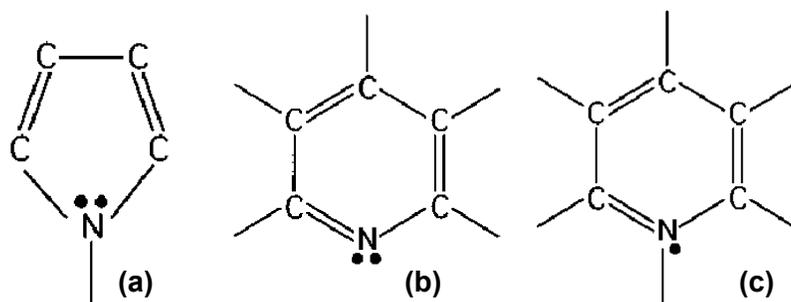


Figura 5.8 – Diferentes configurações em forma de anel para ligações entre nitrogênio e carbono. Para as configurações (a) e (b) temos $sp^2 N$ enquanto (c) $sp^3 N$.

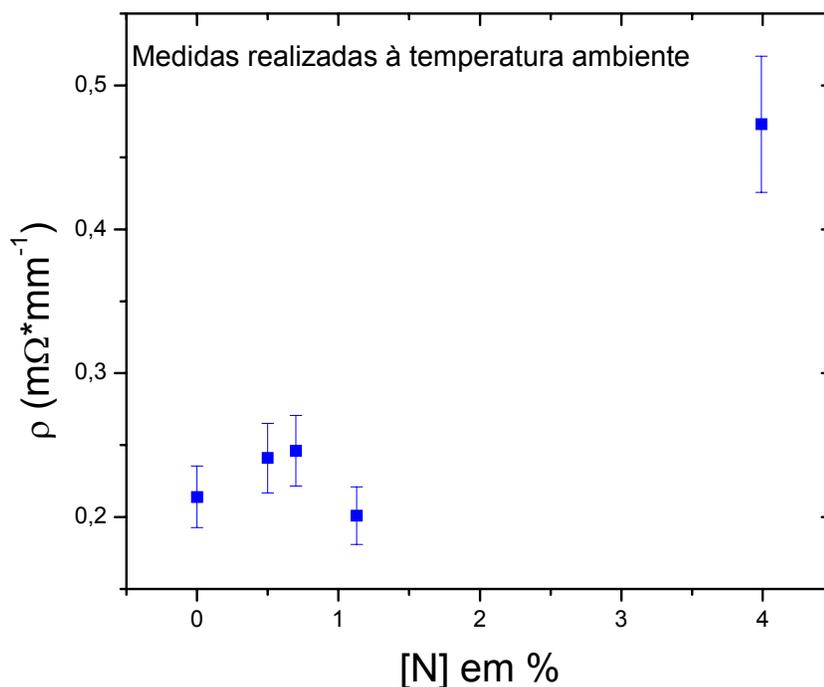


Figura 5.9 – Condutividade v.s. a concentração de nitrogênio presente nos filmes de a-C em %.

A partir de 1% de nitrogênio nas amostras, pela figura 5.3, notamos um aumento na concentração de centros paramagnéticos (até ~ 3,3% de N), enquanto pela figura 5.6(a) observamos uma diminuição no tamanho do gap. Isto, como já colocamos acima para os resultados do gap óptico, aponta para um aumento das estruturas fechadas em detrimento às alifáticas, e juntando esta informação à informação oferecida pelo aumento na concentração de centros paramagnéticos, concluímos que devemos ter um aumento no número destas estruturas (fechadas), em forma de clusters, com um número ímpar de anéis (ver figura 5.10), promovendo assim, como já colocado no capítulo 2, um aumento na densidade de estados com energias próximas à energia de Fermi. Devemos também estar observando um aumento no número de clusters de estruturas fechadas com um número par de anéis, pois são estas que contribuem com estados simétricos em torno do nível de Fermi (ver figura 2.13), e são estas as responsáveis pelo fechamento do gap.

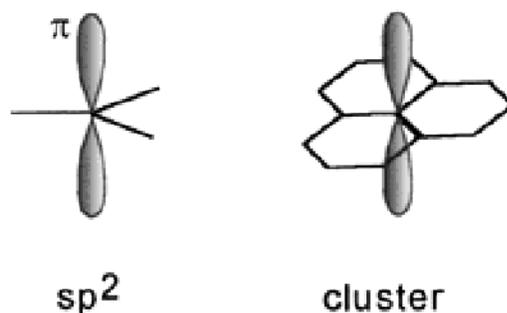


Figura 5.10 – Configurações esquemáticas de defeitos tipo π em filmes de a-C. Estas estruturas promovem a presença de estados próximos ao nível de Fermi.

A partir de 3,3% de concentração para o nitrogênio, o gap continua se fechando, enquanto a concentração de centros paramagnéticos, mais uma vez, volta a apresentar um comportamento de queda (ver figura 5.3), desta vez, mais pronunciado. Este comportamento deve estar relacionado a uma presença maior de hidrogênio em nossas amostras, ligando-se aos elétrons desemparelhados nos clusters de estruturas fechadas. Não que este seja o único mecanismo que esteja reduzindo a concentração de centros paramagnéticos, uma vez que ainda devemos ter o nitrogênio entrando como dopante, cedendo elétrons para a conversão de centros paramagnéticos em diamagnéticos (sp^3N), ou ainda, o mesmo se fazendo presente nos clusters com um número ímpar de anéis, ligando-se através da ligação do tipo sp^2N , que irá quebrar a ressonância dos anéis de benzeno, não deixando nenhum orbital com elétrons desemparelhados. Contudo, para estes valores de concentração de nitrogênio, também se espera uma maior concentração de hidrogênio (largamente conhecido como um passivador de ligações pendentes [36 –

41]), fazendo com que sejam ainda mais efetivos os mecanismos, neste tipo de filme, que colaboram para a diminuição de estados de defeitos nas amostras.

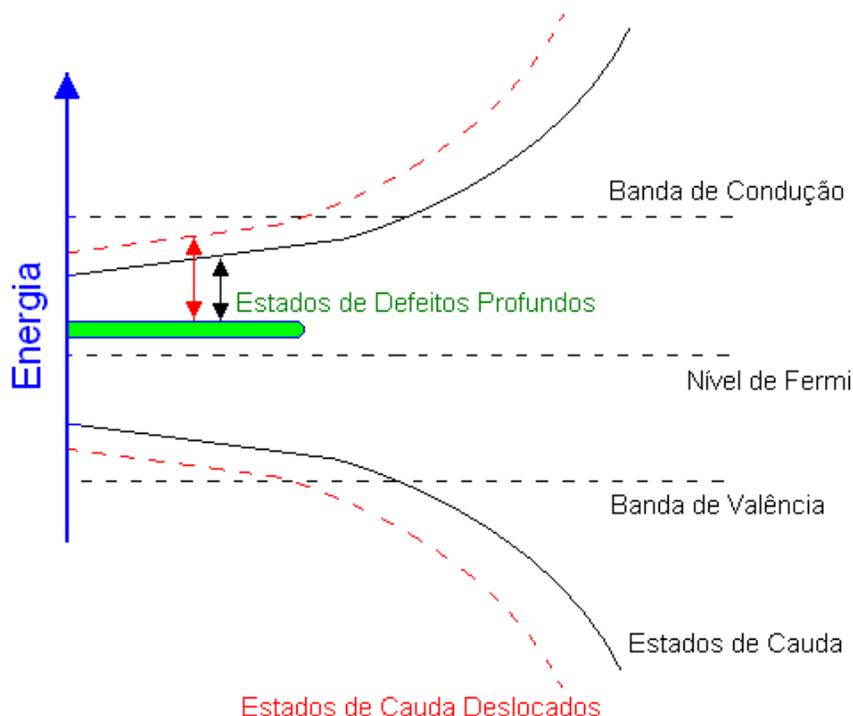


Figura 5.11 – Visualização esquemática da distribuição de estados de energia em um filme de carbono (semicondutor) amorfo.

Voltando para os resultados apresentados na figura 5.5, vemos que para a região onde a concentração de nitrogênio varia de 0 a $\sim 2\%$, a largura de linha sofre um aumento. Utilizando a figura 5.11 acima, para nos auxiliar na compreensão deste comportamento, está ocorrendo, em função da já mostrada abertura do gap para a região R1, uma localização ainda maior para os estados localizados, ou às vezes chamados de estados de defeitos profundos [42]. Isto significa que os mesmos passarão a sentir ainda mais os efeitos locais de campo, efeitos estes que tendem a alargar os valores para ΔH_{pp} . Isto também corrobora para estruturas abertas (alifáticas) presentes nesta faixa de valores para a concentração de nitrogênio (R1), pois diferentes das estruturas aromáticas, estas não apresentam ressonância em suas ligações tipo π (o que torna o elétron mais deslocalizado), ou seja, possuem assim, centros paramagnéticos mais susceptíveis aos efeitos de campo local. A queda observada então para os valores de ΔH_{pp} conforme aumenta a concentração de nitrogênio nas amostras está relacionada a uma maior deslocalização dos estados de defeitos via fechamento do gap em função do aumento de estruturas fechadas.

Como exposto acima, a figura 5.6(b) mostra como varia o stress intrínseco para as amostras de a-C_{1-x}N_x:H aqui estudadas, em função da concentração de nitrogênio. A partir desta, vemos que conforme varia a concentração de nitrogênio de 0 – 4%, os valores para o stress intrínseco diminuem monotonicamente entre os valores de (em modulo) 2,5 – 0,5 GPa. Ou seja, o aumento na concentração de nitrogênio está relaxando nossos filmes de a-C_{1-x}N_x:H depositados por GD.

Este resultado aparece para colocar ainda mais uma possibilidade junto às outras já previamente expostas para as maneiras pelas quais o nitrogênio pode estar entrando nos filmes, uma vez que uma diminuição nos valores do stress está associada, por sua vez, a uma diminuição na densidade dos filmes [43,44] por meio do aparecimento ou do aumento no número e tamanho de vazios na rede (voids). Estruturas como as nitrilas (também conhecidas como grupos terminais), ver figura 5.7 (d), favorecem este tipo de comportamento [45] pelo fato de favorecerem descontínuos (“buracos”) à estrutura de rede (cristalina amorfa) dos filmes.

Assim, como vimos a partir do cenário exposto acima, o nitrogênio pode estar entrando em várias configurações diferentes nas amostras de a-C_{1-x}N_x:H estudadas. Em função do comportamento apresentado pela banda proibida, mostrado pela figura 5.6, com certeza, podemos assegurar que no mínimo duas classes de estruturas com nitrogênio ligado ao carbono estão se formando em distintas regiões para a concentração de nitrogênio: uma que permite a abertura da banda proibida (gap óptico) e outra que fecha a mesma, que estão respectivamente associadas às estruturas abertas (alifáticas), figura 5.7 a / d, e fechadas em forma de anel (aromáticas ou oleofênicas), figuras 5.8 a / b e 5.9. No entanto, assim como o carbono, o nitrogênio pode apresentar mais de um tipo de hibridização: sp², apresentando um orbital tipo p (lone pair) puro e completamente preenchido, e sp³ com todos seus orbitais agora híbridos. Neste último caso, o nitrogênio se hibridiza cedendo um elétron para a rede, conferindo-lhe assim um caráter dopante.

Além das diferentes estruturas químicas (abertas ou fechadas) em nossas amostras, a diferença na forma híbrida que o nitrogênio assume ao ser incorporado, deve ser responsável pelo comportamento apresentado pelos parâmetros medidos de RPE, como a concentração de centros paramagnéticos (figura 5.3), fator g (figura 5.4) e largura de linha (figura 5.5).

Entrando o nitrogênio nas amostras, por meio de uma hibridização sp³, cedendo um elétron e por meio deste convertendo um centro paramagnético em um diamagnético, ou então, entrando o nitrogênio de maneira substitucional em um anel tipo benzeno por meio

de uma ligação tipo C-sp²N, quebrando assim a condição de ressonância das ligações π entre os átomos de carbono, em função de seu “lone pair” completo, o nitrogênio estará diretamente interferindo no comportamento dos parâmetros de RPE, principalmente no caso da concentração de centros paramagnéticos e da largura de linha.

No caso dos centros paramagnéticos, ele o faz, como já colocamos, por meio de seu híbrido sp³ (dopante), ver figura 5.9, ou então sp² entrando substitucional ao carbono nos clusters compostos com um número ímpar de anéis benzeno, diminuindo assim, a densidade de estados com energias próximas à energia de Fermi (estados de defeitos).

Para o segundo caso, ΔH_{pp} , ele pode modificar os valores para maior ou menor, respectivamente, na proporção em que favorece a abertura do gap por meio de estruturas alifáticas, tornando os estados localizados ainda mais localizados, ver figura 5.11, fazendo mais efetivos os campos locais que atuam sobre os centros paramagnéticos, ou então, tornando estes centros mais localizados por meio da quebra da ressonância dos elétrons π para os anéis benzeno, em virtude do orbital p puro do sp²N ser completo. Ou ainda de maneira contrária, diminuindo os valores de ΔH_{pp} , por meio do aumento ou encurvamento das estruturas de benzeno ou pirólicas, figura 5.8(a), deslocalizando assim estes elétrons, fazendo com que sintam na verdade, um campo médio criado pelo ambiente químico mais a estrutura cristalina de curto e médio alcance ao invés de um campo mais localizado.

As alterações observadas para o fator g devem estar relacionadas a uma mudança direta das estruturas químicas formadas por nitrogênio e carbono nas amostras, alterando assim, os valores para a constante de acoplamento spin-órbita para os centros paramagnéticos sob investigação, de uma forma não muito clara; mote ainda de muitos debates entre pessoas do meio que se dedicam a tal tema.

Enfim, as variações observadas para o comportamento do stress intrínseco em função da concentração de nitrogênio, mostradas pela figura 5.6(b), aponta para a tese de que o nitrogênio também deve estar entrando e formando nas amostras estruturas terminais como as nitrilas (figura 5.7(d)), favorecendo assim os “voids” (vazios), possivelmente tornando este filme de a-C_{1-x}N_x:H menos denso e conseqüentemente relaxando a amostra.

Por fim, apresentamos abaixo de maneira esquemática, figura 5.12, o cenário de como o nitrogênio pode estar entrando em nossas amostras de a-C depositadas por GD, a partir das análises colocadas acima.

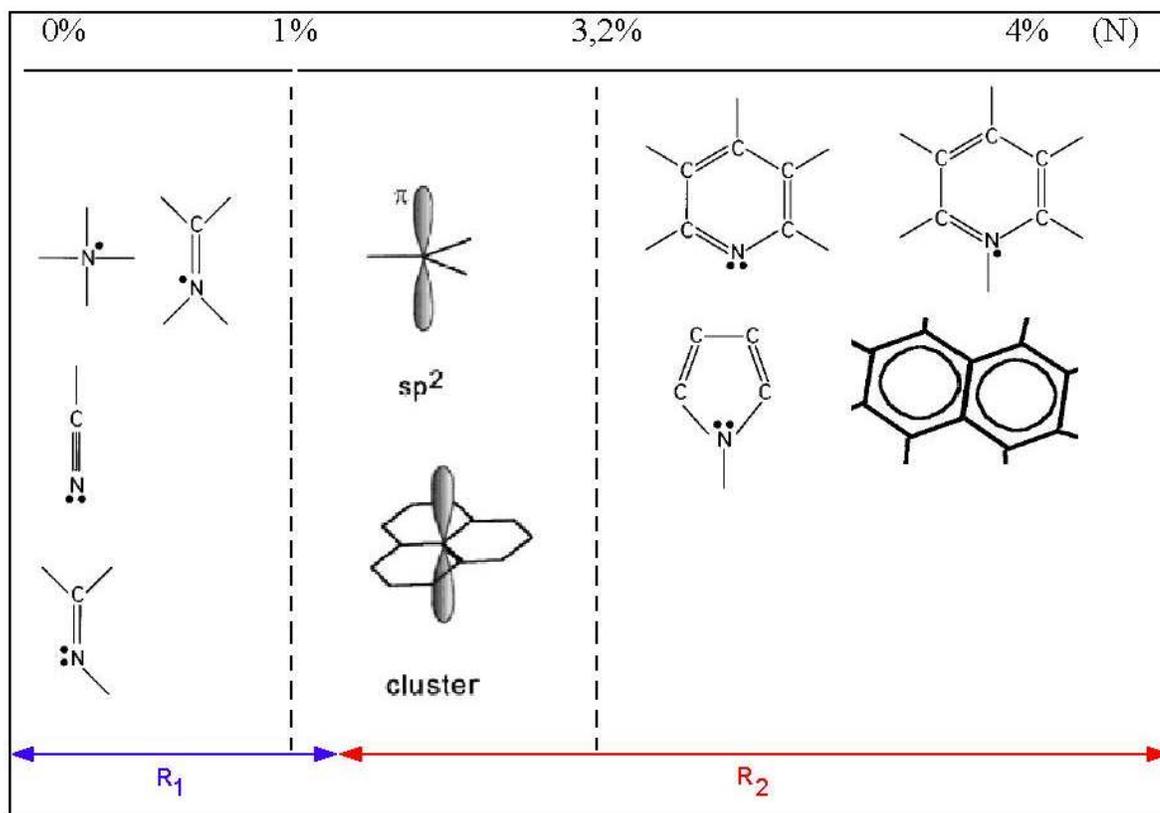


Figura 5.12 – Representação esquemática de como o nitrogênio deve estar sendo incorporado dentro das amostras de $a\text{-C}$ depositadas por GD.

5.2 – Referências

- [1] R.C. Barklie, M.C. Collins and S.R.P. Silva, Phys. Rev. B 61 (2000) 3546.
- [2] A.A. Konchits, M. Ya. Valakh, B.D. Shanina, S.P. Kolesnik et al., J. Appl. Phys. 93 (2003) 5905.
- [3] M. Hoinks, E.D. Tober, R.L. White and M.S. Crowder, Appl. Phys. Lett. 61 (1992) 2653.
- [4] J.A. Weil, J.R. Bolton and J.E. Wertz, Electron Paramagnetic Resonance: Elementary theory and practical applications, Wiley Interscience, New York 1994.
- [5] B.J. Jones, R.C. Barklie, R.U.A. Khan, J.D. Carey and S.R.P. Silva, Diam. Rel. Mater. 10 (2001) 993 – 997.
- [6] A. Sadki, Y. Bounouh, M.L. Theye, H. J. von Bardeleben et al., Diam. Rel. Mater. 5 (1996) 439 – 444.
- [7] A. Zeinert, H.J. von Bardeleben and R. Bouzerar, Diam. Rel. Mater. 9 (2000) 728 – 731.
- [8] M.C. Collins, R.C. Barklie, J.V. Anguita, J.D. Carey and S.R.P. Silva, Diam. Rel. Mater. 19 (2000) 781 – 785.
- [9] T. Umeda, S. Yamasaki, J. Isoya and K. Tanaka, Phys. Rev. B 59 (1999) 4849.
- [10] F.C. Marques, M.M. de Lima and P.C. Taylor, Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 3797.
- [11] J. Robertson, Phys. Stat. Sol. (a) 186 (2001) 177 – 185.
- [12] Website: http://www.chemie.fu-berlin.de/chemistry/general/constants_en.html

- [13] R.J. Gambino and J.A. Thompson, *Sol. Stat. Comm.* 34 (1980) 15.
- [14] J. Gonzalez-Hernandez, R. Asomoza and A. Rayes-Mena, *Sol. Stat. Comm.* 67 (1988) 1085.
- [15] S. Schutte, S. Will, H. Mell and W. Fuhs, *Diam. Rel. Mater.* 2 (1993) 1360.
- [16] Y. Bounouh, L. Chahed, A. Sadki et al., *Diam. Rel. Mater.* 4 (1995) 492.
- [17] K. Matsubara, T. Tzusuku and K. Sugihara, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 11845.
- [18] A.Y. Kang, P.M. Lenahan, J.F. Conley Jr. and R. Solanki, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 1128.
- [19] N.M. Atherton, *Principles of Electron Spin Resonance*, Ellis Horwood Limited, 1993 England, Chap. 4 page 148.
- [20] M. Chhowalla, J. Robertson, C.W. Chen, S.R.P. Silva et al., *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 139.
- [21] S. Sattel, J. Robertson and H. Ehrhardt, *J. Appl. Phys.* 82 (1997) 4566.
- [22] M. Weiler, S. Sattel, G. Giessen et al., *Phys. Rev B* 53 (1996) 1594.
- [23] H. Yokomichi and K. Morigaki, *J. Non-Crystalline Sol.* 266 (2000) 797 – 802.
- [24] M.E. Adel, R. Kalish and S. Praver, *J. Appl. Phys.* 62 (1987) 4096.
- [25] R.C. Barklie, *Diam. Rel. Mater.* 10 (2001) 174 – 181.
- [26] G. Fanchini, A. Tagliaferro, D. Dasgupta, E. Laurenti et al., *J. Non-Crystalline Sol.* 299 – 302 (2002) 840 – 845.
- [27] S.H. Moustafa, M. Koós and I. Pócsik, *J. Non-Crystalline Sol.* 227 – 230 (1998) 1087 – 1091.
- [28] T. Christidis, M. Tabbal, S. Isber and S. Rizk, *Diam. Rel. Mater.* 13 (2004) 1561 – 1564.
- [29] A. Champi, F.C. Marques and F.L. Freire, *Diam. Rel. Mater.* 13 (2004) 1538 – 1542.
- [30] S.R.P. Silva, J. Robertson, G.A.J. Amaratunga, B. Rafferty et al., *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 2626.
- [31] P. Hammer and F. Alvarez, *Thin Sol. Films* 398 – 399 (2001) 116 – 123.
- [32] P. Hammer, R.G. Lacerda, R. Droppa and F. Alvarez, *Diam. Rel. Mater.* 9 (2000) 577 – 581.
- [33] Debajyoti Das, K.H. Chen, S. Chattopadhyay and L. Chen, *J. Appl. Phys.* 91 (2002) 4944.
- [34] M. Kaukonen, R.M. Nieminen, S. Pöykkö and A. P. Seitsonen, *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999) 5346.
- [35] J. Schawn, V. Batori, S. Ulrich et al., *J. Appl. Phys.* 84 (1998) 2071.
- [36] D. Dasgupta, F. Demichelis, C. Pirri, A. Tagliaferro, *Phys. Rev. B* 43 (1991) 2131.
- [37] J. Robertson, *Phil. Mag. B* 76 (1997) 335.
- [38] D.J. Miller and D.R. McKenzie, *Thin Sol. Films* 108 (1983) 257.
- [39] N.M.J. Conway, A. Ilie, J. Robertson, W.I. Milne and A. Tagliaferro, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 2456.
- [40] N.M.J. Conway, A.C. Ferrari, A.J. Flewitt et al., *Diam. Rel. Mater.* 9 (2000) 765.
- [41] M. Collins, R.C. Barklie, J.V. Anguita et al., *Diam. Rel. Mater.* 9 (2000) 781.
- [42] A.R. Zanatta, *Tese de Doutorado Unicamp – Ifgw: Nitrogênio em Semicondutores Amorfos*, Campinas, Maio de 1995.
- [43] P. Hammer, N.M. Victoria and F. Alvarez, *J. Vac. Sci. Technol. A* 15 (2000) 2277.
- [44] J. Schawn, S. Ulrich, T. Theel, H. Roth et al., *J. Appl. Phys.* 82 (1997) 6024.
- [45] A.C. Ferrari, S.E. Rodil and J. Robertson, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 155306.

– **Capítulo 6** –**6.1 – Resultados e Análises para Amostras de $a\text{-C}_{1-x}\text{N}_x$**

No decorrer deste capítulo iremos apresentar e discutir os resultados de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) apresentados pelas amostras depositadas pela técnica de Dual Ion Beam Assisted Deposition (DIBAD).

Com o intuito de melhor compreensão dos resultados obtidos, e suas respectivas mudanças conforme varia a concentração de nitrogênio nas amostras de DIBAD, junto aos resultados de RPE, será feita uma análise comparativa, a partir de resultados obtidos por outras técnicas de sondagem, como por exemplo, SAXS (Small Angle X-Ray Scattering), e também através de resultados já conhecidos e publicados na literatura, para filmes de nitreto de carbono ($a\text{-C}_{1-x}\text{N}_x$) depositados pela mesma técnica.

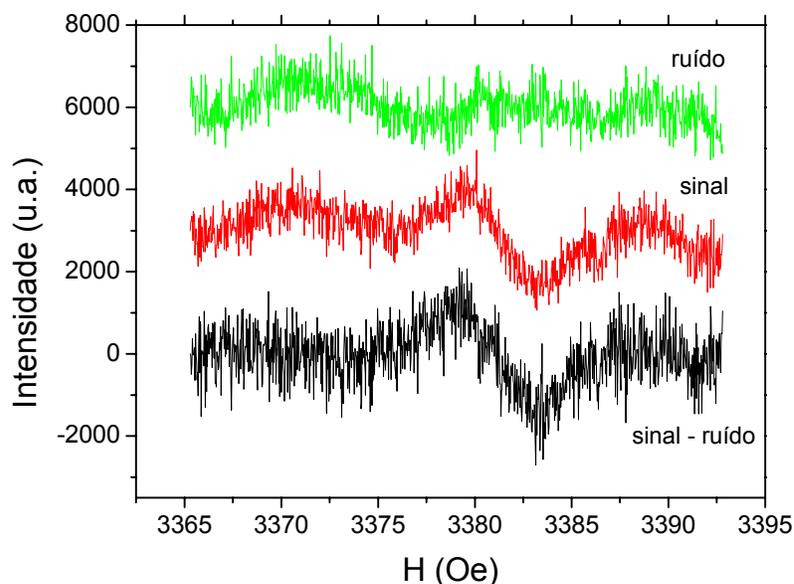


Figura 6.1 – Forma característica para os espectros obtidos para os filmes de DIBAD. Na figura estão representados o sinal de fundo (ruído), sinal sem a subtração do ruído e o sinal limpo (sem ruído).

A figura 6.1 acima mostra a forma característica dos espectros de RPE, obtida para todas as nossas amostras de DIBAD. Importante de se ressaltar neste ponto inicial da discussão que todas as medidas foram realizadas utilizando a banda X de microondas (~ 9,3 GHz), e também que todos os cuidados para que as medidas fossem tomadas fora

das regiões de saturação de linha (ver figura 6.2) e sobremodulação de campo foram tomados.

Todos os filmes estudados neste capítulo foram depositados em substrato de Si (111). O ideal seria que os depositássemos em quartzo, no entanto, isso não foi possível em função da não aderência entre o filme e este tipo de substrato para esta técnica de deposição.

Para todas as medidas, à frente apresentadas, foi utilizada uma potência de microondas de 5 mW e para a modulação de campo sempre utilizamos valores menores do que a metade da largura de linha dos espectros.

De volta à figura 6.1, a partir da mesma já podemos tirar algumas conclusões e comentários; primeiro devemos notar que em comparação às amostras depositadas por Glow Discharge (GD, ver capítulo anterior), a relação sinal/ruído é menor. Algumas das razões para este resultado está no fato de que, primeiramente as amostras depositadas por DIBAD, comparadas àquelas depositadas por GD, como será mostrado mais adiante na figura 6.3, possuem duas ordens de grandeza menores, em relação à concentração de centros paramagnéticos ($\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ para as amostras de DIBAD e 10^{20} cm^{-3} para as amostras de GD); além disso, também temos de considerar as espessuras das amostras, pois, como mostrado no capítulo 4, as amostras de DIBAD têm uma espessura média da ordem de 100 nm enquanto as amostras de GD apresentam uma espessura média em torno de 1 μm , ou seja, temos mais material e conseqüentemente mais centros paramagnéticos contribuindo para o sinal de RPE em relação às amostras depositadas pela técnica de GD, isto se reflete, como pode ser observado pelos espectros típicos de ressonância paramagnética obtidos para nossas amostras, na relação sinal/ruído.

A forma da linha do espectro, mostrada pela figura 6.1, tem a forma de uma curva Lorentziana, ou melhor, da primeira derivada de uma curva Lorentziana. Esta é uma linha simétrica, tipicamente obtida para espectros de RPE em materiais amorfos que se comportam seguindo um padrão de pó [1 – 4]. Obtendo-se este tipo de curva (simétrica), significa que os centros paramagnéticos nas amostras, em média, sentem o mesmo campo magnético agindo sobre eles.

A fim de se averiguar e assegurar os valores para a aplicação da potência de microondas, foi escolhida uma das amostras e feito um estudo de saturação de linha. Para isto, variamos a potência de microondas aplicada e medimos a intensidade do espectro; Este resultado pode ser observado na figura 6.2 apresentada abaixo. Na região de potências que trabalhamos ($\sim 2 - 50 \text{ mW}$) não observamos nenhum efeito de

saturação de linha. Lembrando que, ao variarmos a potência de microondas aplicada às nossas amostras, estamos também variando a taxa com que estados paramagnéticos são levados de seu estado de menor para os de maiores valores de energia, e também que, a região de saturação é alcançada quando os mecanismos que trazem de volta estes estados excitados (mecanismos de relaxamento), novamente para seus estados fundamentais, o fazem a uma taxa menor a qual estão sendo promovidos energeticamente.

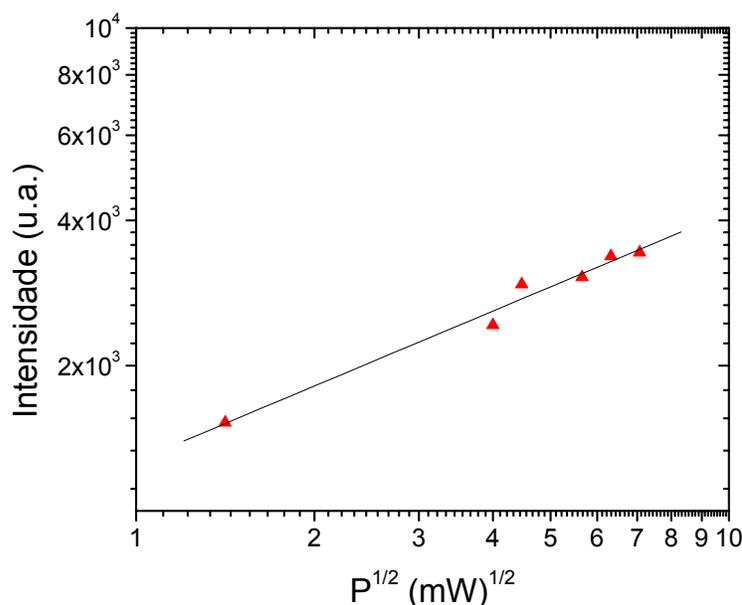


Figura 6.2 – Estudo da intensidade do sinal de RPE em função da raiz quadrada da potência de microondas aplicada para a definição da região fora de saturação para a aquisição de dados.

Sendo assim, a partir da figura 6.2, ao não observarmos saturação para nossa amostra, podemos concluir que o mecanismo de relaxamento é bastante eficiente. Apenas para efeito de comparação, citamos aqui que, para certas amostras de silício e germânio amorfos (a-Si / a-Ge), a potência onde são realizadas as medidas ocorre em valores bem menores em relação às potências permitidas para medidas em nossas amostras de a-C depositadas por DIBAD [5,6].

Antes de prosseguirmos com os demais resultados, faz-se necessário um comentário, aqui relacionado à parte técnica de nosso processo de deposição por DIBAD. Como poderá ser observado nas figuras que se seguirão, existe em salto de valores para as nossas amostras em relação à presença de nitrogênio. Para a faixa entre os valores de

0 – 15 % de nitrogênio, não conseguimos obter nenhuma amostra, apesar de termos sistematicamente variado os parâmetros de deposição para este tipo de técnica, como por exemplo, a corrente de assisting de íons de nitrogênio.

Para estas amostras, feita a observação acima, a concentração de nitrogênio implantado variou entre 0 – 28,5 % de nitrogênio.

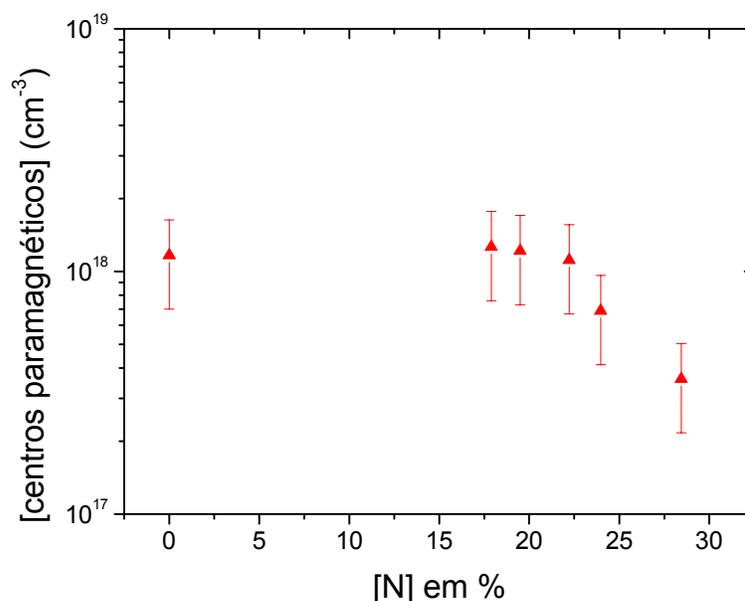


Figura 6.3 – Concentração de centros paramagnéticos versus a concentração de nitrogênio em filmes de $a-C$ em % depositados por DIBAD.

Voltando à nossa exposição de resultados, na figura 6.3 acima são mostrados os resultados para a concentração de centros paramagnéticos versus a concentração de nitrogênio, e como pode ser notado a partir do gráfico, conforme aumentamos a concentração de nitrogênio em nossas amostras, até um valor em torno de 23%, a concentração de centros paramagnéticos permanece inalterada dentro das margens das barras de erro em um valor da ordem de $1 \times 10^{18} cm^{-3}$, contudo, a partir deste valor, observamos uma queda para a concentração de centros ($3 \times 10^{17} cm^{-3}$) conforme continuamos a aumentar a concentração de nitrogênio.

Um dos objetivos deste trabalho, além de compreender as possibilidades de como o nitrogênio entra e altera as propriedades dos filmes de $a-C_{1-x}N_x$, é também de investigar quem são os centros paramagnéticos responsáveis pela linha de RPE observada. Um dos parâmetros de RPE que pode nos ajudar a esclarecer este cenário é o fator g , obtido a partir do campo de ressonância para cada amostra (Equação 6, capítulo 3). Os

resultados, para tal parâmetro, são mostrados na figura 6.4 abaixo, onde a partir desta, assim como na figura 6.3, também observamos uma mudança no comportamento a partir da amostra com uma concentração por volta de 23%. Para concentrações abaixo deste valor, observamos um fator g da ordem de 2,002, enquanto para valores de concentração de nitrogênio acima deste, temos um valor para g de 2,001. Lembramos que para o elétron livre o valor de g é de 2,0023 [7]. Deslocamentos como tais, como mostrado nas equações (54) e (55) do capítulo 3, são atribuídos aos efeitos de acoplamento spin-órbita.

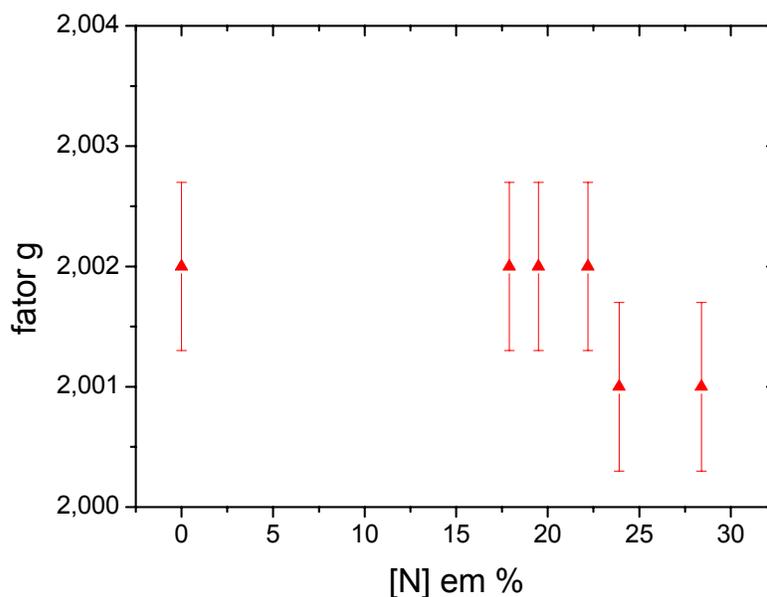


Figura 6.4 – Fator g em função da concentração de nitrogênio em filmes de a-C em % depositados por DIBAD.

Como já é conhecido para filmes de a-C(:H), espera-se que as propriedades ópticas e magnéticas sejam regidas pelos estados π e π^* (respectivamente ligante e antiligante) oriundos das ligações tipo sp^2 , enquanto as propriedades mecânicas são regidas pelos estados σ e σ^* oriundos das ligações tipo sp^3 [8,9]. Neste primeiro momento, podemos inferir como prováveis centros responsáveis para nosso sinal de RPE observado, ligações pendentes do tipo sp^3 ou sp^2 , ou então clusters de grafite com um número ímpar de anéis benzênicos, pois assim, sempre teremos um orbital tipo p puro (lone pair) com um elétron desemparelhado, que não participa da ressonância das ligações π , contribuindo assim, com estados próximos à energia de Fermi que, por definição, são chamados de defeitos ou estados localizados [10].

Além destas, ainda temos de considerar como possíveis centros paramagnéticos os elétrons de condução presentes nos planos gráficos dispersos em clusters não ordenados. Não ordenados, pois, caso contrário, esperar-se-ia uma forma de linha tipo Dysoniana e não Lorentziana (ver figura 6.1) para nossos espectros, como observado para medidas de RPE em grafite por nós realizadas a título de comparação, como mostra a figura 6.5 abaixo.

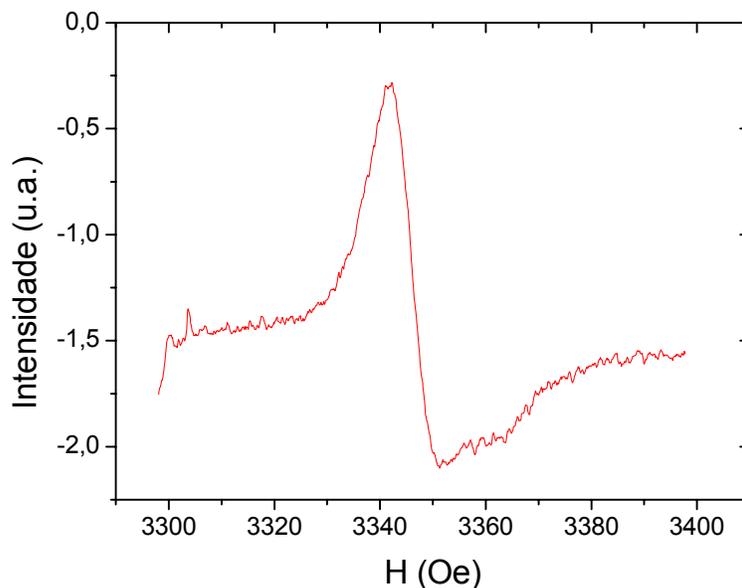


Figura 6.5 – Forma de linha típica (dysoniana) para o sinal de RPE para uma amostra de grafite. Neste tipo de curva, fazem-se presentes ambos os termos dispersivo e absorvedor, para a suscetibilidade magnética.

Na figura 6.6 abaixo destacamos como varia a largura de linha (ΔH_{pp}) com a concentração de nitrogênio. Mais uma vez, notamos uma mudança de comportamento nos valores de ΔH_{pp} , para os valores de concentração de nitrogênio em torno de 20%. Para as amostras onde a concentração de nitrogênio se dá abaixo deste valor, temos um ΔH_{pp} em torno de 7,3 Oe, caindo para um valor de 6,9 Oe para a amostra em torno de 20%, e tornando a subir novamente para as amostras com maiores concentrações de nitrogênio atingindo um valor final de 7,4 Oe. Estas mudanças para ΔH_{pp} estão associadas a mudanças nos valores dos campos efetivos sentidos pelos centros paramagnéticos. Tais mudanças podem estar associadas à mudanças topológicas (como discutiremos mais a frente), ou também a mudanças de estruturas e ambiente químico, conforme aumentamos a concentração de nitrogênio. Ou ainda, a fenômenos como

hopping eletrônico e a troca de orientação de spins via exchange. Neste último caso, tais processos tendem a deslocar o elétron, fazendo com que a largura de linha se estreite. Na literatura, estes efeitos costumam ser reportados como “Motional Narrowing”.

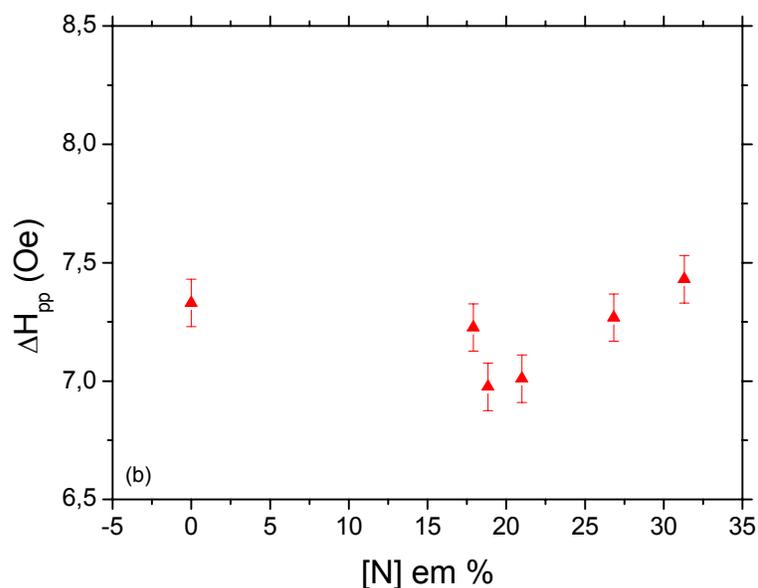


Figura 6.6 – largura de linha (ΔH_{pp}) versus a concentração de nitrogênio em filmes de a-C em % depositados por DIBAD.

Estes efeitos de acoplamento, deixando o centro paramagnético mais ou menos acoplado à rede, costumam se refletir nos tempos de relaxamento (ver capítulo 3), logo, sendo refletidos na largura de linha dos espectros. Muitos trabalhos, reportados na literatura, costumam atribuir os valores encontrados para a largura de linha de vários tipos de a-C(:H) aos efeitos de Motional Narrowing [11 – 14], principalmente para os centros paramagnéticos relaxando via Hopping [15,16], contudo, apenas com as medidas de RPE por nós realizadas, em apenas uma banda de frequências de microondas (banda X), não podemos determinar com certeza qual o mecanismo que realmente está por trás dos valores de largura de linha observados para nossas amostras.

Atendo-nos agora para os resultados mostrados pelos gráficos das figuras 6.3, 6.4 e 6.6, para todos eles notamos uma mudança no comportamento para valores de concentração de nitrogênio em torno de 20%. Contudo, este comportamento para esta região de valores de nitrogênio, não é observado somente para os resultados medidos em RPE, e sim também, para várias outras medidas realizadas por P. Hammer *et al.* [17 - 19] em amostras de a-C_{1-x}N_x, como por exemplo: energia de plasmons, stress compressivo e

medidas de XPS para os níveis 1s tanto para o nitrogênio como para o carbono, figuras 6.7 a / b e 6.8 a / b. Importante de se salientar que estes resultados foram obtidos para amostras depositadas sob as mesmas condições em que depositamos as amostras estudadas neste trabalho.

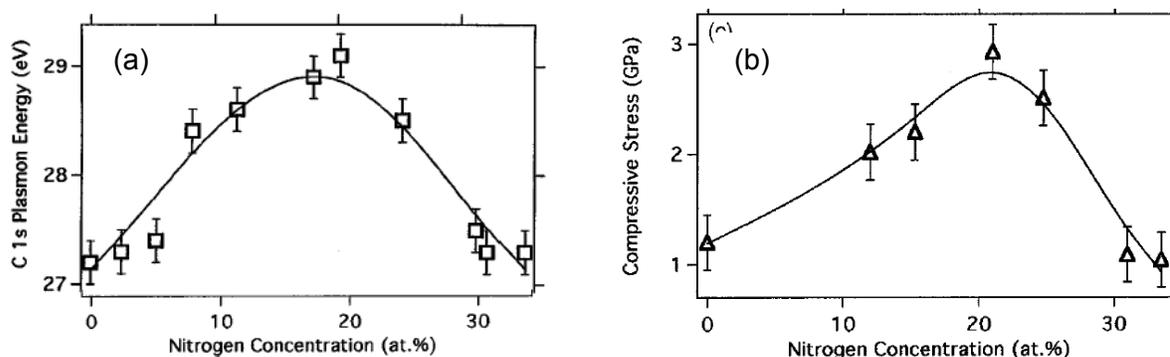


Figura 6.7 – (a) Energia de Plasmons e (b) Stress Compressivo em função da concentração de nitrogênio de filmes de a-C em % depositados por DIBAD.

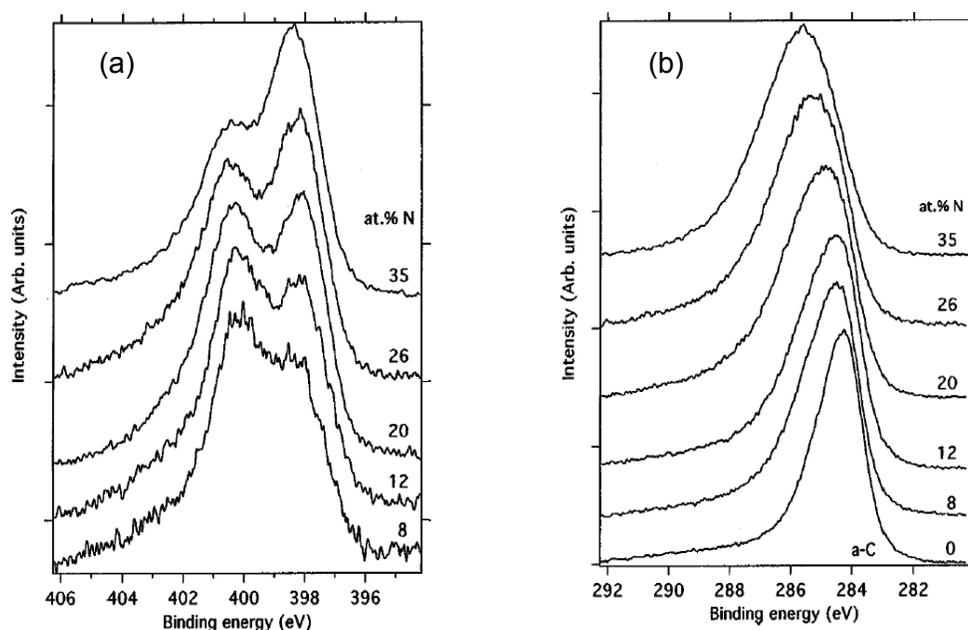


Figura 6.8 – Evolução dos espectros de XPS para filmes de a-C com diferentes concentrações de nitrogênio, depositados por DIBAD, medidos na borda K do (a) Nitrogênio e (b) Carbono.

Nas figuras 6.7 a / b, na região de concentração de nitrogênio em torno de 20%, observamos como se fosse uma região de inversão de comportamento, ou então, um valor limite para os comportamentos em relação aos parâmetros investigados. Através da figuras 6.8 a / b, medidas de XPS mostram, através da evolução de seus picos, que conforme aumentamos a concentração de nitrogênio nas amostras de DIBAD, estamos

também promovendo uma mudança em relação às estruturas que se fazem presentes dentro destas amostras, e que a região de 20% de nitrogênio incorporado é uma região onde observamos um equilíbrio na presença entre as estruturas formadas por carbono e nitrogênio para o que podemos chamar de estruturas iniciais (de 0 – 20% de Nitrogênio) e estruturas finais (maior que 20% de Nitrogênio). Para a figura 6.8(a), esta “transição” estrutural, basicamente pode ser acompanhada pela evolução de dois picos, um em torno de 398 eV relacionado a estruturas onde o nitrogênio se faz presente ligando-se ao carbono em estruturas abertas através de ligações tipo N-sp²C e N-sp³C, ou seja, estruturas alifáticas; e um segundo pico em torno de 400 eV relacionado a estruturas aromáticas onde o nitrogênio entra ligando-se ao carbono por meio de ligações tipo N-sp²C.

Também para a figura 6.8(b), observamos um deslocamento em relação à energia de ligação de 284 eV para um valor próximo de 286 eV, além de um alargamento para o valor da largura de linha. Estes resultados também apontam para uma mudança entre estruturas aromáticas (C-C sp²) para estruturas abertas (alifáticas) como isocianidas e grupos terminais (nitrilas).

Assim, como podemos ver, ao aumentarmos a concentração de nitrogênio em nossas amostras, depositadas por DIBAD, partimos de uma estrutura basicamente formada pelos grupos aromáticos e oleofênicos (filmes mais grafíticos) para uma estrutura composta por grupos alifáticos, ou seja, estruturas abertas (filmes menos grafíticos). E o ponto em que ocorre a inversão de quais grupos estão pesando mais, em relação aos picos dos espectros de XPS, para os filmes, ocorre em torno de 20% de nitrogênio.

Com isso, vemos que as mudanças observadas em nossos parâmetros medidos por RPE, mostrados nas figuras 6.3, 6.4 e 6.6, estão relacionadas às mudanças no ambiente químico de nossos filmes. Lembrando mais uma vez que os possíveis responsáveis por nosso sinal de RPE estão associados às estruturas grafíticas, a queda medida na concentração de centros paramagnéticos, para valores de concentração de nitrogênio maior que 20%, está em concordância às mudanças estruturais promovidas pelo nitrogênio ao entrar nas amostras.

Contudo, ainda não podemos dizer realmente quem são os centros paramagnéticos responsáveis pelo sinal de RPE, ou seja, se o sinal deve ser atribuído a estados localizados do tipo ligações pendentes (dangling bonds) oriundas de clusters aromáticos com um número ímpar de anéis, ou então aos elétrons de condução presentes em planos de grafite, que por sua vez se fazem presentes em clusters.

Para respondermos esta questão investigamos como varia o sinal de RPE, variando a temperatura em que foram realizadas as medidas. A temperatura foi variada de 20 – 347 K.

A figura 6.9 abaixo, mostra o espectro de RPE para a mesma amostra nos dois extremos de temperatura onde tomamos as medidas, e a partir destes espectros já podemos tirar algumas conclusões que apontam para os elétrons de condução como a origem de nosso sinal.

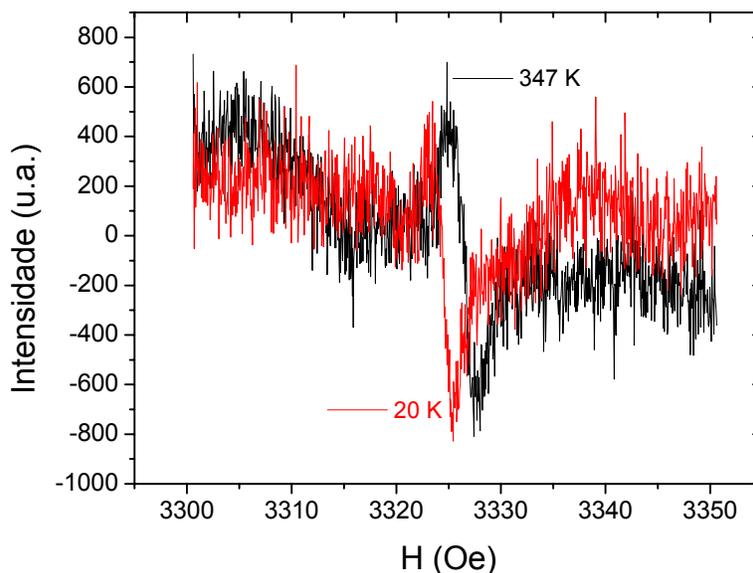


Figura 6.9 – Espectros de RPE para filme de a-C depositado por DIBAD tomados em diferentes temperaturas.

Caso nossos centros paramagnéticos fossem dados por estados localizados, ao variarmos a temperatura, esperaríamos observar um ganho em relação à intensidade do sinal de RPE conforme baixamos a temperatura de medida, uma vez que a intensidade de absorção do sinal de RPE é proporcional à susceptibilidade magnética do centro em questão.

Para estados localizados, a susceptibilidade magnética é dada por:

$$\chi_{Loc} = \frac{N_{Loc} (g\beta)^2 S(S+1)}{3K_B T} \quad (1)$$

onde N_{loc} é o número de estados localizados, β é o magnéton de Bohr, S é o spin e K_B é a constante de Boltzmann.

Logo, a partir da figura 6.9, não observamos nenhum ganho na intensidade do sinal de RPE ao baixarmos a temperatura de 347 K até 20 K. Isto aponta para os chamados estados de condução ou itinerantes, uma vez que sua susceptibilidade é dada por:

$$\chi_{Con} = \frac{1}{2}(g\beta)^2 \rho(E_F) \quad (2)$$

onde $\rho(E_F)$ é a densidade de estados na superfície de Fermi.

Como se pode ver a partir da equação (2) acima, não se espera uma mudança para a susceptibilidade, e logo também, para a intensidade de absorção de RPE, conforme variamos a temperatura.

A figura 6.10 abaixo mostra que a concentração de centros paramagnéticos manteve-se a mesma para toda faixa de temperaturas analisadas.

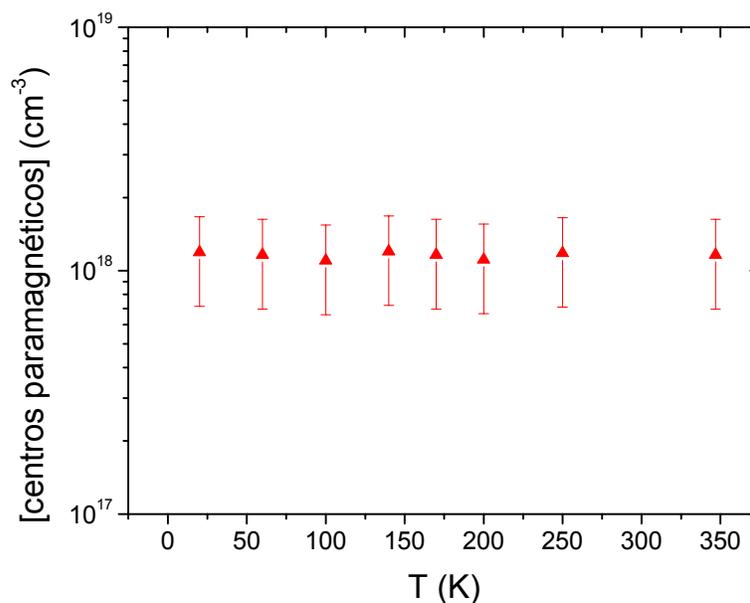


Figura 6.10 – Concentração de centros paramagnéticos para filme de a-C, depositado por DIBAD, em diferentes temperaturas de medidas.

Outros parâmetros como campo de ressonância (H_R), e fator g, conforme variamos a temperatura, são apresentados logo abaixo, pelas figuras 6.11 a / b. Assim, como também pode ser visto a partir da figura 6.9, os valores para H_R , tendem a valores menores conforme baixamos a temperatura, enquanto os valores para g tendem, obviamente, a valores maiores para baixas temperaturas em relação aos medidos a temperatura ambiente.

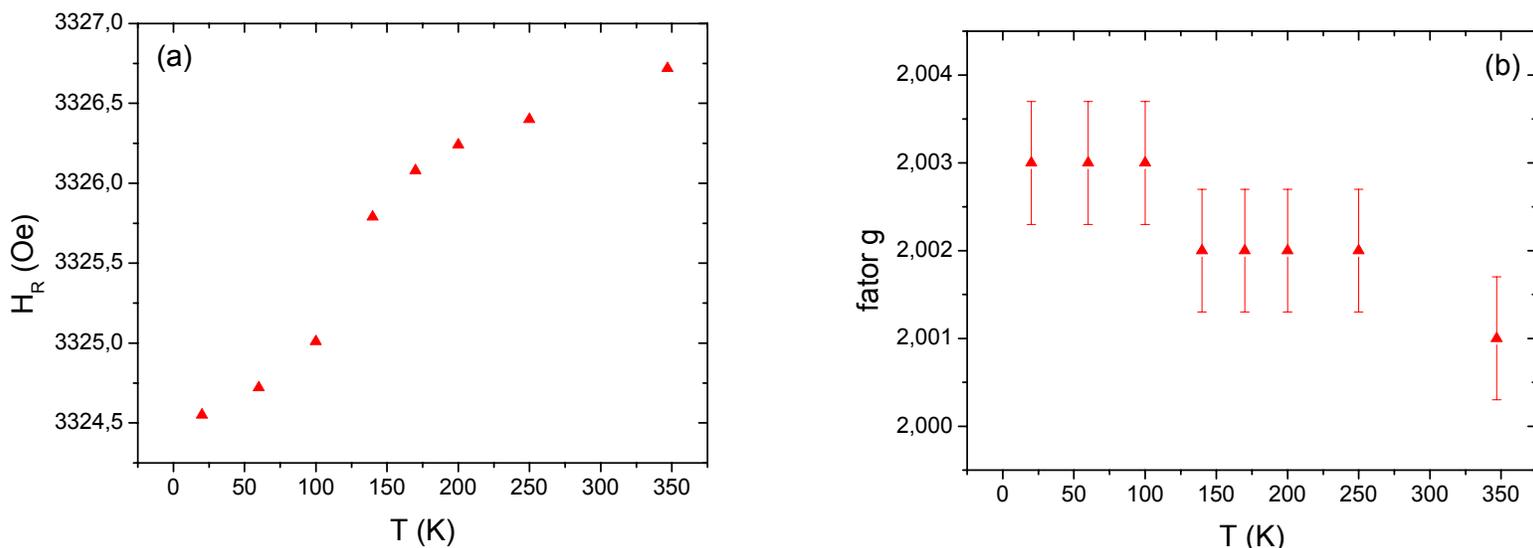


Figura 6.11 – Variação para (a) Campo de Ressonância (H_R) e (b) Fator g para filme de a-C depositado por DIBAD em função da temperatura.

Já que estamos propondo elétrons de condução em planos de grafite, presentes na forma de clusters em nossos filmes de DIBAD, achamos interessante comparar, pelo menos qualitativamente, o comportamento destes parâmetros apresentados nas figuras 6.11 a /b com o comportamento destes mesmos parâmetros para medidas realizadas por M. S. Sercheli *et al.* [20] em amostras de grafite altamente orientado (HOPG). Estes parâmetros estão representados pela figuras 6.12 abaixo.

Comparando, portanto, estes comportamentos entre nossas amostras amorfas com as amostras de HOPG, percebemos que, apesar da discrepância entre os valores para tais parâmetros, o comportamento, conforme variamos a temperatura, segue o mesmo padrão para ambas as amostras, o que contribui para nossa idéia de clusters gráfiticos, dispersos de maneira a não privilegiar nenhuma direção preferencial (por isso amorfas) em nossas amostras de DIBAD.

Além deste comportamento, outros resultados obtidos para amostras depositadas por DIBAD, como EELS (electron energy loss spectroscopy) e RBS (Rutherford Back Scattering), apontam respectivamente para amostras com uma concentração de 97% de ligações tipo sp^2 e para uma densidade em torno de 2 g/cm^3 (grafite é $2,3 \text{ g/cm}^3$) [21], o que corrobora ainda mais para uma estrutura mais gráfitica nestas amostras.

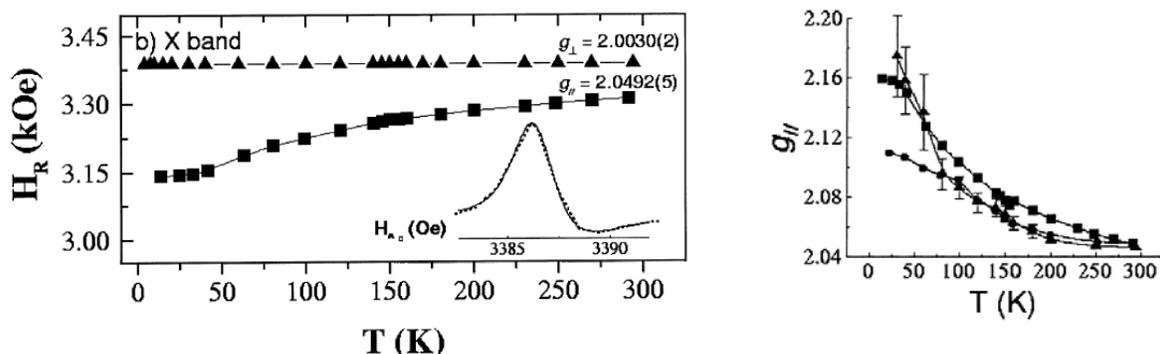


Figura 6.12 – Da esquerda para a direita temos o comportamento do campo de ressonância (o inset mostra a forma do espectro obtido para a amostra de grafite HOPG analisada) e a variação do valor de g , perpendicular aos planos grafíticos da amostra, em função da temperatura. Ainda temos a variação de g perpendicular para diferentes cavidades (o quadrado representa a cavidade X) representada.

No entanto, como seriam e qual seria o tamanho destes clusters dentro de nossas amostras?

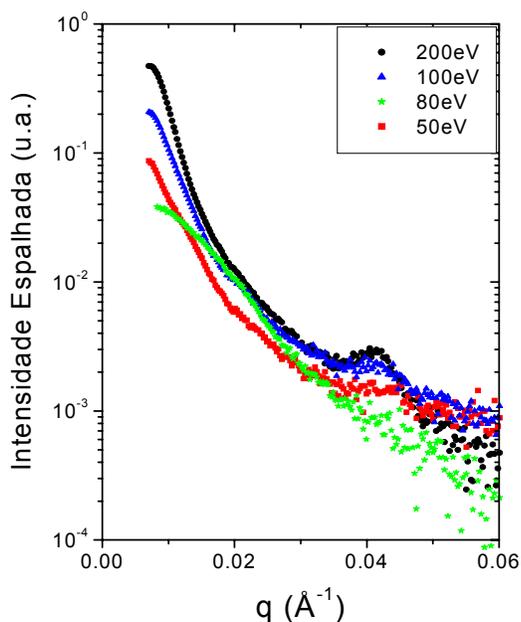


Figura 6.13 – Intensidade para o espectro de SAXS de filmes de a-C, depositados por DIBAD para diferentes energias de assiting, em função do vetor de espalhamento recíproco.

Para respondermos esta questão, medidas de SAXS realizadas no laboratório síncrotron, linha SGM, foram realizadas pelo grupo a fim de entendermos como estariam

e qual o provável tamanho destas estruturas. O espectro obtido para os filmes de DIBAD está representado na figura 6.13 acima. Nesta figura é representada a intensidade de energia espalhada em função do vetor de espalhamento recíproco. Sem entrar nos detalhes da técnica de SAXS, a partir deste espectro podemos estimar primeiramente que possuímos estruturas grandes espalhando a onda incidente e, a partir de cálculos e análise mais sistemática deste espectro, obtivemos uma estrutura composta por clusters com um tamanho médio de 20 nm de raio, separados por uma distância em torno de 2,5 nm. Ou seja, devemos ter poucos clusters, no entanto grandes, dispostos de uma maneira aleatória, em relação a uma direção preferencial qualquer.

Assim, como observamos no decorrer deste capítulo, para as amostras de a-C_{1-x}N_x depositadas por DIBAD, com sua concentração de nitrogênio variando entre 0 – 28,5%, estudadas através de RPE, para todos os parâmetros investigados, como a concentração de centros paramagnéticos, fator g e largura de linha, para o valor de ~ 20% de nitrogênio, obtivemos uma alteração em seu comportamento (figuras 6.3, 6.4 e 6.6). Também vimos, através de outras medidas como energia de plasmons e stress intrínseco (figuras 6.7 a / b) que esta mudança de comportamento é uma “marca registrada”, para estes filmes de carbono amorfo nitretado depositados pela técnica de DIBAD.

Por trás deste comportamento, temos uma mudança de estruturas formadas entre nitrogênio e carbono, conforme incorporamos mais nitrogênio a este filme, começando com estruturas fechadas (mais gráficas) até termos um filme com grande presença de estruturas alifáticas (menos gráficas). Na região de 20% de nitrogênio, observamos um equilíbrio em relação à presença entre estes dois tipos de estruturas (figura 6.8 a / b).

Com isso, a queda mostrada para a concentração de centros paramagnéticos, para esta região de concentração de nitrogênio, está associada a uma diminuição nas estruturas (clusters) de grafite, que são as estruturas responsáveis pelo sinal de RPE.

Para a alteração apresentada pela largura de linha (ΔH_{pp}), a pequena queda nesta região também se dá na mesma região onde o filme apresenta o maior valor para o stress, ou seja, nesta região as estruturas gráficas devem estar mais comprimidas e a conectividade entre os planos de grafite é maior, promovendo assim, uma maior deslocalização tanto para os elétrons que participam da ressonância entre as ligações π (C lone pair) quanto para os elétrons de condução, via diminuição da barreira Hopping entre os planos. Este efeito de deslocalização dos centros responsáveis pelo sinal de RPE leva a uma diminuição na ΔH_{pp} [22 – 25]. Após 20% de nitrogênio, o filme relaxa, através da formação de outras estruturas, ou seja, mudando o ambiente químico, o que

provavelmente está por trás do aumento de ΔH_{pp} , para esta região de incorporação de nitrogênio, uma vez que o filme novamente torna a localizar mais seus centros paramagnéticos.

Medidas de RPE variando a temperatura, como mostrado pela figura 6.9, não mostraram nenhum ganho para a intensidade do sinal, apontando assim, para elétrons de condução (vide susceptibilidade de Pauli [26], equação 2) como os responsáveis pelo sinal de ressonância medido.

Para nossas amostras de a-C_{1-x}N_x, acreditamos que estes elétrons de condução estejam presentes em planos de grafite, torcidos e/ou enrugados, na forma de clusters não orientados dentro das amostras. Isto é passível de ser considerado, uma vez que estamos lidando com uma amostra muito grafitica, o que foi verificado através de medidas como EELS e RBS, mostrando valores para a densidade de ligações sp² e densidade do filme, respectivamente de 97% e 2,0 g*cm⁻³. Além destas, medidas de SAXS (figura 6.13), mostram que estes clusters (em forma elipsóide) de grafite têm um tamanho e espaçamento médio da ordem de 20 nm e 2,5 nm, respectivamente.

Isto ajuda a entender, pelo menos qualitativamente, a semelhança de comportamento entre os parâmetros g e campo de ressonância (H_R) de nossa amostra, com relação à amostra de grafite altamente orientado exibido nas figuras 6.11 a / b e 6.12.

6.2 – Referências

- [1] J.A. Weil, J.R. Bolton and J.E. Wertz, Electron Paramagnetic Resonance: Elementary theory and practical applications, Wiley Interscience, New York 1994.
- [2] B.J. Jones, R.C. Barklie, R.U.A. Khan, J.D. Carey and S.R.P. Silva, Diam. Rel. Mater. 10 (2001) 993 – 997.
- [3] A. Sadki, Y. Bounouh, M.L. Theye, H. J. von Bardeleben et al., Diam. Rel. Mater. 5 (1996) 439 – 444.
- [4] A. Zeinert, H.J. von Bardeleben and R. Bouzerar, Diam. Rel. Mater. 9 (2000) 728 – 731.
- [5] T. Umeda, S. Yamasaki, J. Isoya and K. Tanaka, Phys. Rev. B 59 (1999) 4849.
- [6] F.C. Marques, M.M. de Lima and P.C. Taylor, Appl. Phys. Lett. 74 (1999) 3797.
- [7] Website: http://www.chemie.fu-berlin.de/chemistry/general/constants_en.html
- [8] J. Robertson and O'Reilly, Phys. Rev. B 35 (1987) 2946.
- [9] J. Robertson, Diam. Rel. Mater. 4 (1995) 297.
- [10] J. Robertson, Phys. Stat. Sol. (a) 2 (2001) 177 – 185.
- [11] H. Yokomichi and K. Morigaki, J. Non-Crystalline Sol. 266 (2000) 797 – 802.
- [12] M.E. Adel, R. Kalish and S. Praver, J. Appl. Phys. 62 (1987) 4096.
- [13] R.C. Barklie, Diam. Rel. Mater. 10 (2001) 174 – 181.
- [14] R.C. Barklie, Diam. Rel. Mater. 10 (2001) 174 – 181. G. Fanchini, A. Tagliaferro, D. Dasgupta, E. Laurenti et al., J. Non-Crystalline Sol. 299 – 302 (2002) 840 – 845.

- [15] S.H. Moustafa, M. Koós and I. Pócsik, *J. Non-Crystalline Sol.* 227 – 230 (1998) 1087 – 1091.
- [16] T. Christidis, M. Tabbal, S. Isber and S. Rizk, *Diam. Rel. Mater.* 13 (2004) 1561 – 1564.
- [17] P. Hammer and F. Alvarez, *Thin Sol. Films* 398 – 399 (2001) 116 – 123.
- [18] P. Hammer, R.G. Lacerda, R. Droppa and F. Alvarez, *Diam. Rel. Mater.* 9 (2000) 577 – 581.
- [19] P. Hammer, N.M. Victoria and F. Alvarez, *J. Vac. Sci. Technol. A* 15 (2000) 2277.
- [20] M.S. Sercheli, Y. kopelevich, R. Ricardo da Silva, J.H.S. Torres and C. Rettori, *Sol. Stat. Comm.* 198 – 200 (1996) 646.
- [21] R.G. Lacerda, Tese de Doutorado: Mudanças Estruturais e Eletrônicas de Filme de Carbono Amorfo Bombardeados por Gases Nobres, Unicamp – Ifgw, Campinas, Junho de 2002.
- [22] D.J. Miller and D.R. McKenzie, *Thin Sol. Films* 108 (1983) 257.
- [23] S. Schütte, S. Will, H. Mell and W. Fuhs, *Diam. Rel. Mater.* 2 (1993) 1360.
- [24] M. Chhowalla, J. Robertson, C.W. Chen, S.R.P. Silva et al., *J. Appl. Phys* 81 (1997) 139.
- [25] M. Weiler, S. Sattel, G. Giessen et al., *Phys. Rev B* 53 (1996) 1594.
- [26] N.M. Atherton, *Principles of Electron Spin Resonance*, Ellis Horwood Limited, 1993 England.

– Capítulo 7 –

7.1 – Discussão Final

Neste capítulo, estaremos discutindo de maneira conjunta os resultados mostrados nos capítulos anteriores, apresentando as diferenças e semelhanças entre os dois tipos de filmes de nitreto de carbono amorfo estudados, mais especificamente, depositados pelas técnicas já mencionadas de GD e DIBAD.

Com relação à forma de linha (lineshape), todos os espectros obtidos em banda X, apresentaram a forma de uma Lorentziana (figuras 5.1 e 6.1). Este tipo de curva é encontrada quando os movimentos térmicos são suficientemente rápidos de modo que um spin experimente todos os valores possíveis de campo local em um pequeno intervalo de tempo comparado ao espalhamento no tempo equivalente ao recíproco correspondente das frequências de *Larmor* para o sistema em questão. Nestas circunstâncias, a linha é dita estar cineticamente estreitada (Motionally Narrowed) [1]. Contudo, na média, os centros paramagnéticos (spins) sentem o mesmo campo agindo sobre eles.

Nenhuma assimetria no sinal foi observada, o que indica a ausência de uma direção preferencial em relação à direção do campo aplicado.

As amostras de GD (depositadas em quartzo) apresentam duas ordens de grandeza maiores, em relação à densidade de centros paramagnéticos, que as amostras depositadas por DIBAD (depositadas em Si), figuras 5.3 e 6.3; esta diferença, junto à diferença nas espessuras dos filmes (tabelas 4-I e 4-II), faz-se sentir também na relação sinal/ruído, menor para os filmes de DIBAD.

Em ambas amostras, para as mais altas concentrações de nitrogênio, as tendências apresentadas foram de uma diminuição na presença de centros paramagnéticos.

Como já foi colocado, a largura de linha está associada aos tempos de relaxamento, que por sua vez, associam-se aos mecanismos que trazem os spins excitados de volta para seu estado fundamental. Os valores obtidos para as amostras de GD e DIBAD estão entre 5,0 – 6,0 Oe e ~7,0 Oe, respectivamente. Estes valores estão dentro da faixa para ΔH_{pp} que costuma ser observada para filme de carbono amorfo [2 – 4]. O mecanismo que efetivamente relaxa este spin ainda não está totalmente estabelecido, contudo, outros autores costumam atribuir este mecanismo aos efeitos de estreitamento cinético (motional narrowing [5 – 7]), através de fenômenos como exchange e hopping eletrônicos.

Uma forte indicação para este tipo de efeito é mostrada por medidas de condutividade em filmes de carbono amorfo [8 – 10], onde o canal hopping de condução se mostra como um dos mais efetivos, seguindo a lei de Mott [11,12].

Para ambos os filmes estudados, as mudanças de comportamento observadas estão provavelmente ligadas às mudanças de estruturas químicas formadas entre nitrogênio e carbono. Estas mudanças estruturais tornam-se muito evidentes quando olhamos para resultados como a banda proibida, figura 5.6(a) e medida de XPS para as bordas K do nitrogênio e carbono (figuras 6.8 a / b).

A gama de estruturas possível de se estabelecer entre nitrogênio e carbono é bastante favorecida em função de que ambos os elementos apresentam mais de uma configuração híbrida.

Medidas do fator g para nossos filmes, mostraram-se sempre abaixo em relação aos valores de g para o elétron livre e para os centros comumente observados para filmes de carbono amorfo [13 – 16], figuras 5.4 e 6.4. Por trás deste deslocamento de valores para g , está o efeito de acoplamento spin-órbita (equações 54 e 55), que deve se mostrar diferente via mudanças de estruturas químicas entre nitrogênio e carbono.

Com o intuito de se investigar a origem do sinal de RPE, tomamos uma amostra depositada por DIBAD, e variamos a temperatura, figura 6.9. A intensidade do sinal, proporcional à magnetização, não mostrou nenhum ganho conforme baixávamos a temperatura. Este comportamento é típico para centros não localizados, ou itinerantes, como elétrons de condução (segundo a susceptibilidade de Pauli).

Através de medidas como SAXS (figura 6.13), sugerimos que estes elétrons estão presentes em clusters não orientados, em forma elipsóide, com um tamanho e separação médios de 20 nm e 2,5 nm, respectivamente. Qualitativamente, os parâmetros como campo central de ressonância (H_R) e fator g , assemelham-se ao comportamento apresentado por uma amostra de grafite altamente orientado, HOPG (figuras 6.11 a / b 6.12).

Um resultado interessante, e até então não observado para estes tipos de filmes, está no comportamento destes centros paramagnéticos versus E_{04} , ou gap óptico.

Desde a previsão da fase superdura β - C_3N_4 [17], as atenções voltaram-se para os filmes de carbono amorfo mais duros, conhecidos como DLC – “Diamond-Like” [18 – 20]. Estes filmes, em geral, possuem um gap maior que 1 eV. Para estes filmes, a tendência observada mostrava que quanto maior E_{04} , menor deveria ser a concentração de centros paramagnéticos, como pode ser visto pela figura 7.1, na região para $E_{\text{gap}} > 1,0$ eV. A

origem destes centros, para tais filmes, é atribuída a centros localizados como ligações pendentes (dangling bonds) [21,22].

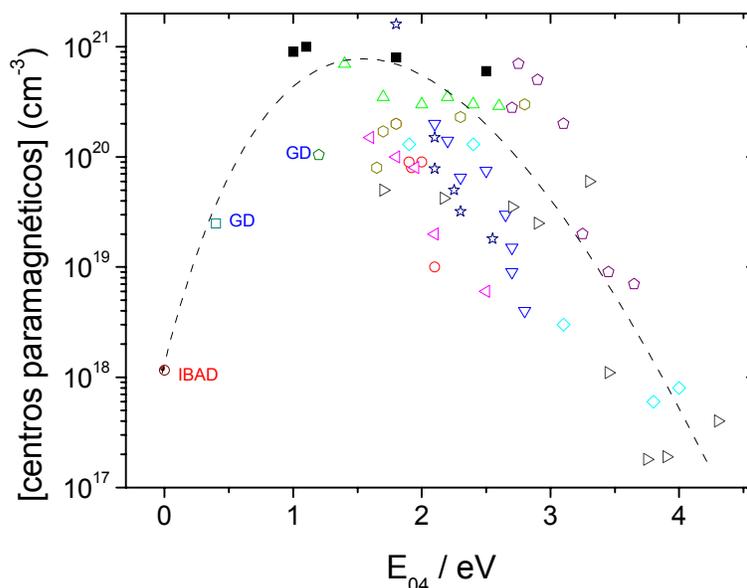


Figura 7.1 – Concentração de centros paramagnéticos em função do gap óptico para filmes de a-C depositados por varias técnicas e grupos de pesquisa diferentes.

Sendo assim, caso esta tendência fosse seguida, esperaríamos valores para a densidade de centros paramagnéticos da ordem de $10^{20} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ para filmes cujos gaps fossem menores que 1 eV. Contudo, não foi o que observamos para nossos filmes depositados por GD (a -200 V e -800 V de polarização) e tampouco para os depositados por DIBAD, cujos gaps são respectivamente da ordem de 1 eV (-200 V), 0,4 eV (-800 V) e 0 eV (DIBAD).

A abertura do gap, como já conhecido [23,24], está ligada ao caráter mais ou menos grafítico do filme de carbono amorfo, ou seja, ao tamanho dos clusters de grafite nos mesmos.

Acreditamos que por trás desta mudança de comportamento, esteja ocorrendo uma transição entre os centros paramagnéticos responsáveis pelo sinal de RPE, ou seja, a partir de um certo valor para o tamanho do gap, e conseqüentemente da presença e tamanho dos clusters de grafite nos filmes, elétrons de condução (gaps pequenos) ou estados localizados (gaps maiores), são a origem do sinal de RPE medido, como pode ser colocado conforme a equação abaixo:

$$\chi_{\text{Observado}} = C_1 \chi_{\text{Loc}} + C_2 \chi_{\text{con}}, \quad (1)$$

onde χ_{Loc} e χ_{con} são respectivamente as suscetibilidades magnéticas para centros localizados e itinerantes. C_1 e C_2 são constantes com unidades adequadas.

$C_1 \chi_{\text{loc}}$ → domina (1) para valores de $E_{04} > 1$ eV.

$C_2 \chi_{\text{con}}$ → domina (1) para valores de $E_{04} < 1$ eV.

Deixamos para terminar esta nossa discussão voltando para o ponto onde havíamos colocado que nossa linha observada não possui nenhuma assimetria, ou seja, nenhuma direção preferencial em relação ao campo magnético externo aplicado. Isto está correto para as amostras depositadas por GD, para as quais variando a posição angular da amostra na cavidade, sempre obtivemos a mesma forma simétrica de linha, lorentziana. Entretanto, para as amostras preparadas por DIBAD, acreditamos que as mesmas não sejam completamente sem orientação. Fazemos esta afirmação em função do espectro obtido para uma amostra de DIBAD, mostrado abaixo na figura 7.2.

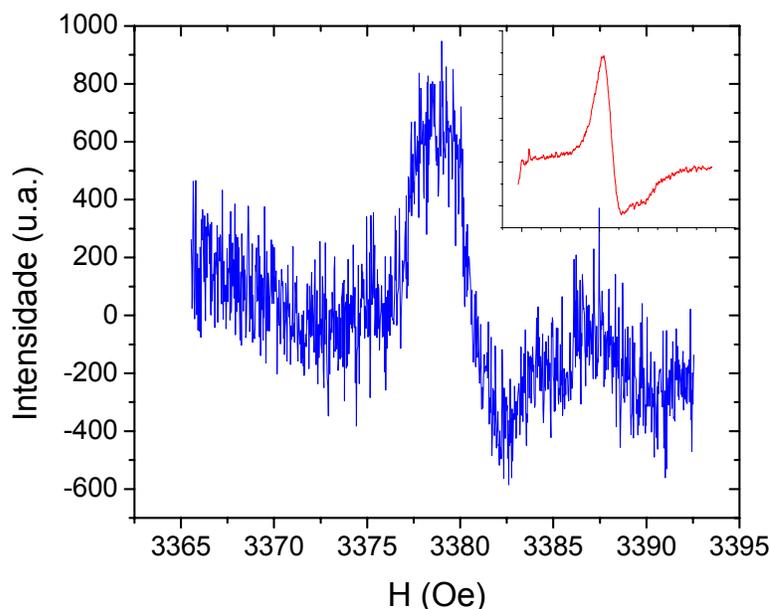


Figura 7.2 – Espectro de RPE assimétrico obtido para filme de a-C depositado por DIBAD. Esta medida foi realizada a temperatura ambiente. O inset mostra o espectro para uma amostra de grafite medido e apresentado anteriormente na figura 6.5.

Observe que neste caso, a forma de linha está mais próxima a uma dysoniana (típica para grafites e elétrons de condução) que uma lorentziana. Contudo, este espectro

foi observado apenas para esta medida, não sendo observado para as demais posições do filme na cavidade.

7.2 – Referências

- [1] N.M. Atherton, Principles of Electron Spin Resonance, Ellis Horwood Limited, 1993 England.
- [2] M. Chhowalla, J. Robertson, C.W Chen, S.R.P. Silva et al., J. Appl. Phys 81 (1997) 139.
- [3] S. Sattel, J. Robertson and H. Ehrhardt, J. Appl. Phys. 82 (1997) 4566.
- [4] M. Weiler, S. Sattel, G. Giessen et al., Phys. Rev B 53 (1996) 1594.
- [5] H. Yokomichi and K. Morigaki, J. Non-Crystalline Sol. 266 (2000) 797 – 802.
- [6] M.E. Adel, R. Kalish and S. Prawer, J. Appl. Phys. 62 (1987) 4096.
- [7] R.C. Barklie, Diam. Rel. Mater. 10 (2001) 174 – 181.
- [8] S.H. Moustafa, M. Koós and I. Pócsik, J. Non-Crystalline Sol. 227 – 230 (1998) 1087 – 1091.
- [9] T. Christidis, M. Tabbal, S. Isber and S. Rizk, Diam. Rel. Mater. 13 (2004) 1561 – 1564.
- [10] S. Kumar and C. Godet, Sol. Stat. Comm. 130 (2004) 331 – 334.
- [11] N.F. Mott and E.A. Davis, Electronic Process in Non-Crystalline Materials, 2nd Ed., Oxford University, Oxford, 1979.
- [12] N.F. Mott, Philos. Mag. 19 (1969) 835.
- [13] R.J. Gambino and J.A. Thompson, Sol. Stat. Comm. 34 (1980) 15.
- [14] J. Gonzalez-Hernandez, R. Asomoza and A. Rayes-Mena, Sol. Stat. Comm. 67 (1988) 1085.
- [15] S. Schutte, S. Will, H. Mell and W. Fuhs, Diam. Rel. Mater. 2 (1993) 1360.
- [16] Y. Bounouh, L. Chahed, A. Sadki et al., Diam. Rel. Mater. 4 (1995) 492.
- [17] A.M. Liu and M. Cohen, Science 245 (1989) 841.
- [18] M. Pandey, D. Bhattacharyya, D.S. Patil et al., J. Alloys and Compounds 386 (2005) 296 – 302.
- [19] J. Tian, Q. Zhang, Q. Zhou et al., Appl. Surface Science 239 (2005) 255 – 258.
- [20] J.K. Luo, A.J. Flewitt, S.M. Spearing et al., Appl. Phys. Lett. 85 (2004) 5748.
- [21] R.C. Barklie, Diam. Rel. Mater. 10 (2001) 174 – 181.
- [22] J. Robertson, Phys. Stat. Sol. (a) 2 (2001) 177 – 185.
- [23] J. Robertson and O'Reilly, Phys. Rev. B 35 (1987) 2946.
- [24] P. Hammer, N.M. Victoria and F. Alvarez, J. Vac. Sci. Technol. A 15 (2000) 2277.

– Capítulo 8 –

8.1 – Perspectivas

Desde os idos de 1989, com a previsão de Liu e Cohen para a fase superdura β - C_3N_4 [1], filmes de carbono amorfo nitretados ($a-C_{1-x}N_x$) têm atraído a atenção de vários grupos de pesquisa espalhados por todo o mundo. Com isto, através de inúmeras técnicas de investigação, muitas propriedades interessantes como dureza [2,3], emissão de campo [4,5], condutividade [6,7], recuperação elástica [8], etc, têm sido observadas; no entanto, a fase superdura nunca foi alcançada em quantidade de material suficiente de modo a comprovar suas propriedades.

Dentre os principais pontos problemáticos a se destacar no estudo de tais filmes está a dificuldade de incorporação de nitrogênio em filmes de carbono amorfo em altas proporções (apenas lembrando que para β - C_3N_4 devemos ter 60% de nitrogênio), além do controle de como as formas híbridas do nitrogênio entram nos filmes.

O ponto alto deste trabalho, em termos de originalidade, está no comportamento da densidade de centros paramagnéticos versus o tamanho da banda proibida (E_{04}), como mostrado pela figura 7.1. Caso seguisse o comportamento observado para filmes de carbono amorfo reportado por trabalhos anteriores, deveríamos observar uma densidade de centros paramagnéticos da ordem de $10^{20} - 10^{21} \text{ cm}^{-3}$, muito diferente dos valores por nós obtidos.

Atribuímos este comportamento para filmes de carbono amorfo a uma transição entre quais centros estão sendo responsáveis pelo sinal de RPE observado, conforme varia o tamanho da banda proibida, entre estados localizados ($E_{04} > 1 \text{ eV}$) e estados itinerantes ($E_{04} < 1 \text{ eV}$).

No entanto, pontos como quais os mecanismos de relaxamento estão atuando em nossas amostras, não ficaram muito claros, apesar de, medidas de RPE, feitas por outros grupos [9 – 11], e medidas de condutividade elétrica [12,13], em amostras também de carbono amorfo, apontarem para o mecanismo de “Motional Narrowing”.

Para esclarecer melhor este ponto, medidas de RPE utilizando outras bandas de frequência como L (~1,5 GHz), S (~3,2 GHz) e Q (~35 GHz) podem ser conduzidas para nossos filmes.

Com o intuito de se obter informações mais precisas ao nível de interação hiperfina, medidas de RPE em filmes de carbono amorfo previamente preparados com alguma terra-rara implantada, também podem ser tomadas.

Para obtermos filmes de GD com uma maior concentração de nitrogênio pode se utilizar, ao invés de nitrogênio gasoso (N_2) na atmosfera de deposição, amônia (NH_3); no entanto, isto é feito com perdas relativas do sistema de deposição, uma vez que a amônia é corrosiva.

Além destas técnicas, acima propostas, ainda podem ser estudadas, nestes tipos de filmes, técnicas de investigação como magnetização em conjunto às medidas de RPE. Medidas de XANES (emissão de elétrons) em amostras preparadas por técnicas e com concentrações de nitrogênio diferentes, observando assim mudanças nas estruturas químicas que compõe o filme; com estas podendo ser acompanhadas de medidas de microscopias de alta resolução como TEM e AFM.

Terminamos este capítulo, fazendo o comentário que, apesar dos insucessos obtidos nas tentativas da obtenção da fase β - C_3N_4 , através das tentativas realizadas nos últimos anos, ainda não é experimentalmente conclusivo sua inacessibilidade, como já timidamente colocado por alguns autores.

Este autor acredita que tal afirmação só deva ser colocada após esgotadas todas as possibilidades, o que ainda não é a situação.

8.2 – Referências

- [1] A.M. Liu and M. Cohen, *Science* 245 (1989) 841.
- [2] Y. Zhang, H. Sun and C.F. Chen, *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 195504.
- [3] K. Bewilogua, R. Wittorf, H. Thomsen et al., *Thin Sol. Films* 447 (2004) 142 – 147.
- [4] D. Kawasaki, D. Tsuchimura, W. Choi et al., *J. Phys. Cond. Mater.* 16 (2004) S301 – S308.
- [5] J.J. Li, W.T. Zheng, C.Z. Gu, et al., *Carbon* 42 (2004) 2309 – 2314.
- [6] G. Lazar, K. Zellama, M. Clin et al., *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 6176.
- [7] T. Katsuno, S. Nitta, H. Habuchi et al., *Appl. Phys. Lett.* 85 (2004) 2803.
- [8] P. Hammer, N.M. Victoria and F. Alvarez, *J. Vac. Sci. Technol. A* 15 (2000) 2277.
- [9] M.E. Adel, R. Kalish and S. Prawer, *J. Appl. Phys.* 62 (1987) 4096.
- [10] R.C. Barklie, *Diam. Rel. Mater.* 10 (2001) 174 – 181.
- [11] G. Fanchini, A. Tagliaferro, D. Dasgupta, E. Laurenti et al., *J. Non-Crystalline Sol.* 299 – 302 (2002) 840 – 845.
- [12] S.H. Moustafa, M. Koós and I. Pócsik, *J. Non-Crystalline Sol.* 227 – 230 (1998) 1087 – 1091.
- [13] T. Christidis, M. Tabbal, S. Isber and S. Rizk, *Diam. Rel. Mater.* 13 (2004) 1561 – 1564.

– Conferências e Trabalhos Científicos –

Conferências e Encontros Participados

“20th International Conference on Amorphous & Microcrystalline Semiconductors”,
Realizada entre os dias 25 a 29 de Agosto de 2003, Campos do Jordão/SP.

“V Encontro sobre Diamante, Carbono Amorfo, Nanotubos e Materiais Relacionados”, realizado entre os dias 10 e 11 de Novembro de 2003, no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) – Rio de Janeiro/RJ.

Trabalho publicado

“Thermal expansion dependence on the sp^2 concentration of amorphous carbon and carbon nitrite”

A.Champi, R.G.Lacerda, G.A. Viana and F.C.Marques

Aceito pela revista *J. Non-Crystalline Solids* 338 – 340 (2004) 499.

Trabalho Submetido

“ESR measurements in amorphous carbon nitrite grown by Glow discharge and Ion Beam Assisted Deposition”

G.A.Viana, A.Champi and F.C.Marques

Submetido à revista *Materials Research*.