

Dissertação de Mestrado

Universidade Estadual de Campinas

Instituto "Gleb Wataghin"

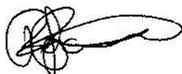
Estudos das propriedades magnéticas dos
filmes finos de GaAs dopado com Mn e
de $Zn_{1-x}Co_xO$

Wellington Akira Iwamoto

*Este exemplar corresponde à redação final da dissertação de
Mestrado defendida pelo aluno e aprovada pela comissão
julgadora.*

Orientador
Dr. Pascoal J. G. Pagliuso

09/04/08



Campinas, 2008



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

Iw9e

Iwamoto, Wellington Akira
Estudos das propriedades magnéticas dos filmes finos de
GaAs dopado com Mn e $Zn_{1-x}Co_xO$. -- Wellington Akira
Iwamoto. -- Campinas, SP : [s.n.], 2007.

Orientador: Pascoal J. G. Pagliuso.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".

1. Ressonância. 2. Filmes finos. 3. Semicondutores
magnéticos. 4. Ferromagnetismo. 5. Paramagnetismo.
I. Pagliuso, Paschoal José Giglio. II. Universidade Estadual de
Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.

- **Título em inglês:** Studies of the magnetic properties of Mn-doped GaAs and $Zn_{1-x}Co_xO$ thin films
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 1. Resonance
 2. Thin films
 3. Magnetic semiconductors
 4. Ferromagnetism
 5. Paramagnetism
- **Área de concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Mestre em Física
- **Banca examinadora:**

Prof. Pascoal José Giglio Pagliuso
Prof. Nelson Orlando Moreno Salazar
Prof. Fernando Iikawa
- **Data da defesa:** 21.07.2007
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE MESTRADO DE WELLINGTON AKIRA IWAMOTO – RA 003449 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 21 / 05 / 2007.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Pascoal José Giglio Pagliuso (Orientador do Candidato)
DEQ/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Nelson Orlando Moreno Salazar – DF/UES

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

Agradecimentos

Esta dissertação de mestrado tem mérito de ser o trabalho de muitas pessoas que contribuíram direto e indiretamente, às quais gostaria de agradecer.

No laboratório, agradeço os técnicos de laboratório Celso Alvez e Zairo Crispin que me ajudaram na dedicação e suporte técnico dado ao longo desse trabalho, auxiliando, também, a “driblar” os problemas burocráticos nesse período.

Não poderia deixar de agradecer ao Prof. Humberto, da faculdade de Ciências – Unesp-Bauru pelo fornecimento dos filmes finos amorfos usados nesse trabalho, ao Centro de Spintrônica e computação quântica (Center of Spintronics and Quantum Computation) da Universidade da Califórnia de Santa Bárbara, (USA) que forneceram os filmes cristalinos de GaAs dopados com Mn ao nosso grupo pelo Prof. Dr Saul Oseroff da Universidade Estadual de San Diego e ao R. S. Katiyar da Universidade Porto Rico pelo fornecimento dos filmes cristalino ZnO dopado com Co.

Agradeço aos pós-doutorandos Raimundo, Leticie, Gerivaldo e Daniel pela amizade e pelo ensinamento, discussões e paciência não somente durante todo o mestrado, mas principalmente nessa etapa final de conclusão da dissertação de mestrado.

Aos meus amigos e companheiros de grupo GPOMS Melão (Leandro), Eduardo Bittar e a Cris, pelas nossas valiosas discussões e ajuda na realização desse trabalho.

Ao Ricardo Urbano, que me ensinou as primeiras dicas para se realizar um bom experimento.

Agradeço aos meus amigos, residentes no “Mukifo”, que conviveram comigo ao longo desses anos desde a graduação, que sempre estavam disponíveis para um truço.

Ao Prof. Rettori, pela amizade, ensinamentos, valiosas discussões, e principalmente pela paciência, que sempre esteve disponível para discutir problemas relacionados à física.

À minha família, especialmente à minha mãe, Alice, e ao meu pai, Akira, que durante todos esses anos sempre me apoiaram da melhor forma possível e compreensão, meus eternos agradecimentos.

Agradeço à minha namorada Priscila, que embora, às vezes longe (São José do Rio Preto), nunca deixou de me apoiar e me incentivar durante todos esses anos.

Finalmente, sem a presença do amigo e Prof. Pascoal Pagliuso, essa tese não poderia ser realizada. Seu interesse, associado ao seu conhecimento, e dedicação com que me orientou, foram decisivos tanto para conclusão desse trabalho quanto para minha formação. Não poderia deixar de mencionar a sua paciência e incentivo com que conduziu a minha formação. Assim, meus mais sinceros agradecimentos.

Resumo

Semicondutores ferromagnéticos (FM) são compostos de grande interesse tecnológico devido à possibilidade de combinar suas cargas e o grau de liberdade de spin para produzir dispositivos eletrônicos. Em particular, filmes finos semicondutores dopados com metais de transição têm se tornado foco de intensa investigação científica desde a descoberta do ferromagnetismo com razoável temperatura de Curie [1] –[4].

Exemplos de semicondutores magnéticos diluídos (DMS) são os filmes finos de GaAs dopado com Mn e ZnO dopado Co.

Nessa dissertação, nós apresentamos experimentos de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) e de susceptibilidade magnética para os filmes finos amorfos e cristalinos de GaAs dopados com Mn e filmes cristalinos de ZnO dopados com Co, com a finalidade de explorar as propriedades magnéticas globais e locais nesses DMS.

Para todos os filmes amorfos de GaAs dopados com Mn, os nossos resultados indicaram a ausência de qualquer ordenamento ferromagnético entre as temperaturas $300 > T > 2$ K ao contrário dos filmes cristalinos que foi observado ferromagnetismo em $T < 110$ K. Além do mais, observamos nas medidas de EPR uma única linha associada aos íons localizados de Mn^{2+} para os filmes finos amorfos de GaAs dopados com Mn e $g \sim 2,01$, o qual se manteve inalterado com a temperatura. Para nossos filmes cristalinos de GaAs foram observados modos ferromagnéticos para $T < T_C$.

Alguns filmes amorfos de GaAs dopado com Mn, foram hidrogenados e, para estes, encontramos que dopagem de hidrogênio, torna o filme mais cristalino, e que sua influência nas propriedades magnéticas é somente causada pela sua variação no grau de cristalinidade.

Para os filmes cristalinos de ZnO dopado com Co, os experimentos de EPR mostraram que somente para os filmes com concentração de 10 % de Co um modo ferromagnético pôde ser observado. E através de medidas de magnetização foi observada uma magnetização de saturação máxima $M_S \sim 1,1 \mu_B/Co$ para o filme com concentração de 10 % de Co, sendo que a magnetização decresce para concentrações maiores de Co. Isso indica que o loop ferromagnético encontrado nos filmes não pode estar associado a simples precipitação de Co. Uma comparação entre as propriedades magnéticas dos filmes de 10 % de Co e da possível fase espúria, $ZnCo_2O_4$, mostraram propriedades magnéticas dos filmes de ZnO dopado com Co não parecem estar associados com esta fase.

Abstract

Ferromagnetic semiconductors (FM) are compounds of technological interest due to the possibility of combining their charge and spin degrees of freedom when producing electronic devices. In particular, semiconductor thin films doped with transition metal have become focus of intense scientific investigation since ferromagnetism with reasonably high Curie temperatures (ranging from few Kelvin to room temperature) was found in these films [1-4].

Examples of such dilute magnetic semiconductor (DMS) are Mn-doped GaAs and Co-doped ZnO thin films. ZnO is a direct bandgap II-VI semiconductor with a wurtzite-type structure.

In this work, we have performed studies of EPR and magnetic susceptibility in Co-doped ZnO and Mn-doped GaAs thin films in order to further explore the global and local magnetic properties of these intriguing DMS.

For the Mn-doped GaAs samples, our results show the absence of ferromagnetic ordering for the amorphous films in the $300 > T > 2$ K temperature range, in contrast to the ferromagnetism found in crystalline films for $T_C < 110$ K. A single EPR line with a temperature independent g-value ($g \sim 2$) is observed for the amorphous films and the behavior of this ESR linewidth depends on the level of crystallinity of the film. For the Mn-doped GaAs crystalline films, only a ferromagnetic mode is observed for $T < T_C$ when the film is ferromagnetic.

Regarding the effect of H-doping in the properties of Mn-doped GaAs amorphous films, the Mn^{2+} ESR line was found to be nearly unaffected by the presence of hydrogen apart of slightly linewidth changes induced by the changes in the film crystallinity. Hydrogen doping has no direct effects in the magnetic properties of Mn-doped GaAs films.

For the Co-based films, the ESR experiments show that only the $Zn_{0,90}Co_{0,10}O$ film presented a strong anisotropic FMR. The magnetization data show that $\sim 10\%$ of Co-doped ZnO films produce the maximum $M_s \sim 1,1 \mu_B/Co$ in the series. The absence of FMR for films with higher Co Concentration indicates that the observed FM loops cannot be associated with simply precipitation of pure Co ions, but more work needs to be done to completely rule out the contribution of other magnetic secondary phases.

Índice

Capítulo: 1	Introdução.....	1
1.1	Semicondutores magnéticos diluídos.....	2
1.2	Filmes de Mn-doped GaAs.....	4
1.3	Filmes de $Zn_{1-x}Co_xO$	6
Capítulo: 2	Fundamentação Teórica.....	8
2.1	Propriedades básicas dos semicondutores.....	8
2.2	Princípios básicos da Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).....	10
2.3	Tratamento Fenomenológico clássico de RPE.....	14
2.3.1	Movimento do momento magnético de uma partícula elementar de um campo magnético constante.....	14
2.3.2	Efeito do Campo Magnético Oscilante.....	17
2.3.3	Equação de Bloch Fenomenológica.....	20
2.4	Propriedades magnéticas da matéria.....	24
2.4.1	Paramagnetismo.....	26
2.4.2	Ferromagnetismo e Antiferromagnetismo.....	28
Capítulo: 3	Técnicas Experimentais.....	31
3.1	Espectrômetro de RPE.....	31
3.1.1	O Sistema de Cavidade.....	33
3.1.2	A Ponte de Microonda.....	36
3.1.3	Sistema de Eletroímãs.....	38
3.1.4	Sistema de modulação e detecção.....	38
3.1.5	Princípio de Funcionamento do Espectrômetro de RPE.....	40
3.2	Magnetômetro MPMS (SQUID).....	43
3.3	Descrição das amostras.....	46
3.3.1	Filmes amorfos de $Ga_{1-x}Mn_xAs$	46
3.3.2	Filmes cristalinos de $Zn_{1-x}Co_xO$	47

Capítulo: 4 Resultados.....	48
4.1 Ga _{1-x} Mn _x As.....	48
4.1.1. Discussão: Ga _{1-x} Mn _x As.....	67
4.2. Zn _{1-x} Co _x O.....	72
4.2.1. Discussão: Zn _{1-x} Co _x O.....	80
Capítulo: 5 Considerações Finais.....	82
Capítulo: 6 Perspectivas futuras.....	84
Referências Bibliográficas.....	86
Artigos decorrentes da dissertação de mestrado.....	88

Lista de figuras

Figura 1.1. Esquema de um semiconductor spin-transistor.....	3
Figura 2. 1. Esquema de um semiconductor tipo – n e tipo – p.....	9
Figura 2.2. Variação da energia dos estados de spin em função do campo magnético aplicado.....	12
Figura 2.3. Precessão do momento magnético $\vec{\mu}$ em torno do campo magnético constante H_0 (xôy é o plano de rotação de H_1	17
Figura 2.4. Projeção de H_1 em fase (a) e anti -fase (b) com o campo oscilante H_1	18
Figura 2.5. Campo magnético efetivo em um sistema rodado de coordenadas.....	18
Figura 2.6. Precessão de $\vec{\mu}$ quando imposto, simultaneamente, um campo magnético variável e um campo magnético constante, em um sistema f ixo de coordenadas.....	20
Figura 2.7. Partes real e imaginária da susceptibilidade complexa $\chi = \chi' + i\chi''$ em função da freqüência, para uma forma geral de linha lorentziana.....	24
Figura 2.8 (a) Comportamento típico de uma curva de magnetização em função do campo para um paramagneto. (b) Comportamento típico de uma curva de susceptibilidade magnética em função da temperatura e sua inversa para um paramagneto.....	26
Figura 2.9. ciclos de histereses de materiais magnéticos: (a) Materiais duros; (b) Materiais moles; (c) Materiais intermediários.....	31
Figura 3. 1. Um típico espectrômetro de RPE.....	32
Figura 3.2. (a) Cavidade de microonda retangular com modo de operação TE ₁₀₂ . (b) contorno do campo elétrico no plano xoz. (c) fluxo de campo magnético no plano xoy. A é aproximadamente meio comprimento de onda, C é exatamente dois meios comprimentos de onda e a dimensão B não é crítica, mas deve ser menor que meio comprimento de onda. Fonte: adaptado de Wetz e Bolton, 1972.	33
Figura 3.3. Esboço do modo de cavidade (adaptado de Weber, 1995).....	35
Figura 3.4. Ilustração do uso de um detector estático característico para converter vários níveis voltagem de entrada em corrente de saída. Adaptado Wilmshurst, 1969.....	37
Figura 3.5. Efeito de uma pequena amplitude do campo de modulação (100 KHz) na corrente de saída do cristal detector, onde: (a) é origem do sinal, (b) o sinal não retificado, e (c) a saída de um retificador sensível a fase. Adaptado de Orton, 1968.....	39

Figura 3.6. Esquema em blocos do Espectrômetro de RPE.....	42
Figura 3.7. Esquema do magnetômetro SQUID contendo os seu principais componentes: 1 - Suporte de amostra; 2 - Mecanismo para girar a amostra; 3 - Mecanismo para o transporte da amostra; 4 - Visor; 5 - Sensor de nível de hélio; 6 - Magneto supercondutor; 7 - Impedância de fluxo (para controle de temperatura); 8 - Cápsula do sensor SQUID; 9 - Gabinete do Dewar; 10 - Dewar; 11 - Impressora; 12 - Fonte do Magneto; 13 - Controlador de temperatura; 14 - Gabinete; 15 - Unidade de distribuição de potência; 16 - Controlador Geral; 17 - Unidade de controle de fluxo de gás; 18 - Computador; 19 - Monitor. Fonte: adaptado de MPMS-5 System Manual, 1990.....	45
Figura 3.8. Esquema do sistema de detecção do Magnetômetro SQUID (modo RSO). Observe a típica curva de tensão x posição da amostra. Fonte: adaptado de MPMS-5 System Manual, 1990.....	44
Figura 4.1. Medida de XDR. Intensidade em função de 2θ para os filmes finos GaAs e GaAs:H.....	49
Figura 4.2a). Magnitude da TF em função da distância da fase corrigida para os filmes SP14 e SP15. As linhas azul e vermelha são as medidas de EXAFS na borda-K do Mn para os filmes de GaMnAs:H e GaMnAs, respectivamente. Figura 4.2b. Magnitude da TF em função da distância da fase corrigida para os filmes de GaMnAs. As linhas são as medidas de EXAFS na borda-K do Ga para diferentes fluxos de H_2 . [26].....	50
Figura 4.3. Magnetização em função da temperatura para o quartzo puro (azul), GaMnAs + quartzo (curva preta). A curva vermelha é a subtração da curva preta menos a curva azul.....	52
Figura 4.4. Susceptibilidade Magnética DC em função da temperatura para filmes finos amorfos de GaAs com diferentes concentrações de Mn.	53
Figura 4.5. Dois exemplos de como foi realizado o ajuste pela Lei de Curie - Weiss empregada para todos os filmes, onde $Mn[\%] = 2\%$ e $\Theta_w \sim -2,3$ K para o filme SP58; $Mn[\%] = 5\%$ e $\Theta_w \sim -1,4$ K para o filme SP15.....	53
Figura 4.6. Espectro de EPR na temperatura $T = 295$ K, banda - X ($\nu \sim 9,5$ GHz) para diversos filmes finos de GaAs dopado com Mn, sendo que o filme com 6 % de Mn é hidrogenado.....	54
Figura 4.7. Intensidade integrada da linha de EPR normalizada pela curva de susceptibilidade magnética em $\chi(300$ K) para amostra SP15.....	55
Figura 4.8. Derivada da absorção em função do campo magnético para diferentes temperaturas.....	56

Figura 4.9. Anisotropia do modo ferromagnético para o filme cristalino $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ($x = 0,03$) em $T = 10 \text{ K}$	56
Figura 4.10. Largura de linha em função da temperatura para $\text{Ga}_{0,97}\text{Mn}_{0,03}\text{As}$ (SP 13) e $\text{Ga}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{As}$ (SP 15).....	57
Figura 4.11. O fator-g da linha de EPR do Mn^{2+} em função da temperatura para as amostras $\text{Ga}_{0,97}\text{Mn}_{0,03}\text{As:H}$ e $\text{Ga}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{As}$	58
Figura 4.12. Medida de magnetização em função do campo magnético em $T = 2 \text{ K}$ para filme cristalino e amorfo de GaAs dopado com Mn.....	59
Figura 4.13. Derivada da Absorção em função do campo para $4 \leq T \leq 298 \text{ K}$ no filme de GaAs:H.....	60
Figura 4.14. Derivada da absorção em função do campo magnético para o filme fino GaAs:H.....	61
Figura 4.15. Curvas de coeficiente de absorção no infravermelho em função do número de onda.....	62
Figura 4.16. Curvas de coeficiente de absorção no infravermelho em função do número de onda.....	63
Figura 4.17. Derivada da absorção em função do campo magnético em $4 \leq T \leq 280 \text{ K}$ para o filme fino amorfo GaMnN:H.....	64
Figura 4.18. Espectro de EPR na temperatura $T = 295 \text{ K}$, banda – X ($\nu \sim 9,5 \text{ GHz}$) para filmes finos de GaN, GaN:H, e tubo (suporte para amostra).....	64
Figura 4.19. Largura de linha em função da temperatura para GaMnN:H e GaMnN.	66
Figura 4.20. g-factor em função da temperatura para as amostras GaMnN:H e GaMN.....	66
Figura 4.21. Splitting hiperfino do átomo de hidrogênio os níveis de energia.....	70
Figura 4.22. Espectro de Difração de Raio-x para ZnO, 5 %, 15 % de Co e ZnCo_2O_4	72
Figura 4.23. Espectro de Difração de Raio – x para ZnO, 5 %, 15 % de Co e ZnCo_2O_4 ...73	73
Figura 4.24. Medida de Espectroscopia Raman à temperatura ambiente dos alvos de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ para diferentes concentrações de Co.....	74
Figura 4.25 Medida de Espectroscopia Raman à temperatura ambiente dos filmes finos de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ para diferentes concentrações de Co no substrato de Al_2O_3	75

Figura 4.26. Medida comparativa de Espectroscopia Raman à temperatura ambiente dos alvos de $ZnCo_2O_4$ e $Zn_{0,85}Co_{0,15}O$	75
Figura 4.27. Derivada da absorção em função do campo na temperatura ambiente para diferentes concentrações de Co e para $ZnCo_2O_4$ com o campo magnético paralelo à superfície do filme.....	76
Figura 4.28. Derivada da absorção em função do campo na temperatura ambiente para diferentes concentrações de Co e para $ZnCo_2O_4$ com o campo magnético perpendicular à superfície do filme.....	76
Figura 4.29. a) Loop ferromagnético em $T = 2$ K para os filmes de $Zn_{1-x}Co_xO$. b) Magnetização de saturação em função das concentrações do Co.....	77
Figura 4.30. Magnetização em função do campo magnético em $T = 2$ K para o filme $Zn_{0,90}Co_{0,10}O$	78
Figura 4.31. Magnetização em função do campo magnético em $T = 2$ K para o filme $ZnCo_2O_4$	78
Figura 4.32. Derivada da absorção em função do campo magnético na temperatura ambiente para os filme $Zn_{0,90}Co_{0,10}O$	79
Figura 4.33. Derivada da absorção em função do campo magnético na temperatura ambiente para o filme $ZnCo_2O_4$	79
Tabela 1. A primeira coluna refere-se às amostras analisadas e a segunda, terceira e quarta coluna são parâmetros técnicos do crescimento do filme. A quinta coluna é a medida da concentração de Mn feita pelo ajuste da curva de Susceptibilidade em função da temperatura e a última coluna medida da concentração obtida a partir do experimento de EDX.....	51

Capítulo 1 – Introdução

Nesse trabalho duas classes de materiais foram estudados: filmes finos amorfos e cristalinos de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ e filmes finos cristalinos de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$. Ambos os materiais são potenciais candidatos para a produção de dispositivos baseados em spintrônica.

Os filmes cristalinos de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ se tornaram tópicos de intensa investigação científica desde a descoberta de ferromagnetismo ($T_C < 110 \text{ K}$) nesses filmes, para concentração de Mn da ordem de poucos por cento. Além do mais, muitos trabalhos têm sido publicados na tentativa de se entender os mecanismos desse ferromagnetismo [2-10].

No entanto, uma outra linha completamente inexplorada dentro desse tema, é a investigação em detalhes das propriedades magnéticas de filmes amorfos de GaAs dopado com Mn, na mesma faixa de concentração, já que a maioria dos trabalhos publicados foram realizados em amostras cristalinas. Sabemos, também, que a estrutura eletrônica para semicondutores amorfos pode ser bastante modificada com respeito ao material cristalino, e como isso afetaria a ocorrência do ferromagnetismo nesse sistema é desconhecido. Não se sabe se tais filmes seriam ou não ferromagnéticos para a mesma ou para outras faixas de concentração de Mn.

Recentemente, também, os filmes cristalinos de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ foram reportados como ferromagnético, já a temperatura ambiente, e muitos trabalhos com diferentes técnicas de crescimento e caracterização tem sido publicados nesses sistemas. No entanto, não existe, até o momento, um consenso sobre origem microscópica do ferromagnetismo, e se sua natureza é intrínseca ou extrínseca. [11,12]. Sendo assim, faz-se necessário estudar, com mais acuidade, através de técnicas complementares, filmes finos cristalinos de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$.

Possíveis fases secundárias que tendem a aparecer ao se substituir Co em ZnO, são clusters de Co, Co_3O_4 , e/ou compostos isoméricos de $\text{Zn}_x\text{Co}_{3-x}\text{O}_4$. No nosso caso, estudamos as propriedades magnéticas de uma provável fase espúria ZnCo_2O_4 , para que possamos determinar se ela está associada ao ferromagnetismo encontrado nos nossos filmes cristalinos de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$.

Nessa dissertação, apresentaremos, portanto, um estudo completo de medidas magnéticas em filmes de GaAs dopado com Mn e ZnO dopado com Co, para diferentes concentrações de dopantes e parâmetros de crescimento. Utilizamos para a caracterização

magnética medidas de susceptibilidade magnética DC um magnetômetro comercial (MPMS – Quantun Design) e medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR), um espectrômetro comercial – (Bruker–Elexys 500, banda-x, Cavidade TE₁₀₂).

Esta dissertação está dividida em 6 capítulos. No capítulo 2 abordamos os principais aspectos teóricos envolvidos para análises e interpretação dos resultados. Ele constitui também a fundamentação teórica da principal técnica, Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR), utilizada na obtenção dos dados experimentais.

No capítulo 3 descrevemos as principais técnicas experimentais utilizadas nesse trabalho, assim como, detalhes da metodologia empregada nos experimentos.

No capítulo 4 apresentamos os resultados e discutimos as interpretações físicas dos dados experimentais obtidos para os filmes finos de GaAs dopado com Mn e ZnO dopados com Co.

O capítulo 5 resume os principais resultados obtidos nesse trabalho.

Finalmente, no capítulo 6, apresentamos as perspectivas de trabalhos futuros originárias do conteúdo dessa dissertação.

1.1 Semicondutores magnéticos diluídos

O desenvolvimento da microeletrônica tem sido moldado através dos tempos pela evolução dos dispositivos semicondutores. O estopim para essa evolução se deu a partir da invenção do transistor, onde através de um simples controle de corrente podemos processar as informações. Esses transistores foram agregados e miniaturizados, podendo gerar dispositivos cada vez mais complexos capazes de um maior e mais rápido processamento de informação. No entanto, tais dispositivos tenderão a atingir limites físicos possíveis tanto de velocidade de processamento bem como a miniaturização dos componentes. A previsão é que em 2010 chegaremos aos limites práticos e físicos desse método [13].

Baseados nisso, pesquisadores têm se dedicado exaustivamente em estudar semicondutores magnéticos, vislumbrado a possibilidade de se utilizar o grau de liberdade de *spin*, além do transporte de carga, para se transmitir informação em dispositivos eletrônicos. Este novo campo da eletrônica que pretende fazer uso do grau de liberdade de *spin* do elétron recebe o nome de spintrônica, ou eletrônica do *spin*.

Mas recentemente, semicondutores dopados com íons magnéticos (ou semicondutores magnéticos diluídos (DMS)) tornaram-se tópicos de intensa investigação científica, tanto pelo seu potencial de aplicação tecnológica, quanto pela complexidade e não convencionalidade de suas propriedades físicas. As propriedades magnéticas dos DMS são devido à substituição de cátion dos íons dos metais de transição. [14]

Um exemplo de um possível dispositivo baseado em spintrônica é o semicondutor spin-transistor, Figura 1.1, que consiste de dois materiais ferromagnéticos nas extremidades e no centro um material semicondutor ou isolante, onde através de um potencial *gate* pode-se controlar a passagem de elétrons polarizados magneticamente, sendo que a intensidade da corrente depende da posição relativa da magnetização das duas camadas ferromagnéticas.

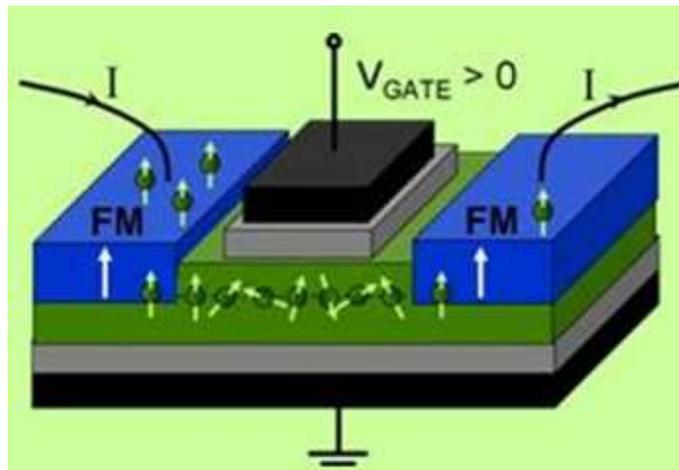


Figura 1.1. Esquema de um semicondutor *spin-transistor* [15].

No entanto, há muitos desafios tecnológicos para se desenvolver esses dispositivos baseados em spintrônica, como por exemplo:

- É necessária uma injeção eficiente de portadores polarizados em *spin* de um contato apropriado na heteroestrutura semicondutora.
- Transporte eficiente de *spin* e tempo de vida coerente de *spin* suficientemente longo no meio semicondutor.
- Controle e/ou efetivo de *spin* dos portadores para funcionalidades desejadas.
- Detecção efetiva dos portadores polarizados em *spin*.

Devido a essas dificuldades, faz-se necessário uma busca constante por novos semicondutores magnéticos, por exemplo, recentes descobertas de ferromagnetismo em semicondutores dopados com metais de transição. Porém, há ainda muitos desafios científicos relacionados com semicondutores magnéticos diluídos já conhecidos, como por exemplo:

- Não existe um entendimento completo dos mecanismos microscópicos que levam ao aparecimento de ferromagnetismo em semicondutores dopados com poucos % de metal de transição.
- Como encontrar materiais com T_C à temperatura ambiente?
- Quais parâmetros microscópicos definem a intensidade das correlações magnéticas e o grau de polarização dos portadores de carga?
- Para muitos materiais é necessário confirmar a natureza intrínseca ou extrínseca do ferromagnetismo, quando é observado.

Diante desses desafios propusemos estudar duas classes de materiais candidatos à dispositivos baseado em spintrônica: $Zn_{1-x}Co_xO$ e $Ga_{1-x}Mn_xAs$.

1.2 Filmes de $G_{1-x}Mn_xAs$

Dentre os mais variados DMS, os filmes de GaAs dopados com Mn, tornaram-se uns dos compostos mais importantes e estudados dentro desta classe de materiais, após um ordenamento ferromagnético (com temperatura de ordem que pode chegar a $T_C \sim 110$ K) ser descoberto em filmes cristalinos com concentração de Mn da ordem de alguns %. [1].

Com o intuito de entender os mecanismos microscópicos que permitem estabelecer ordem de longo alcance em um sistema de *spins* diluídos, umas gigantescas séries de trabalhos experimentais e teóricos [2-10] têm sido realizadas nestes sistemas sem que um completo entendimento de suas propriedades magnéticas tenha sido alcançado.

Existe, no entanto, um razoável consenso de que a ocorrência desse ferromagnetismo deve ser mediada por portadores de carga (muito provavelmente, buracos) introduzidos pela dopagem com Mn. Porém, há bastante controvérsia quanto ao grau de

localização destes portadores e quanto aos detalhes da interação microscópicas que ocorrem entre tais portadores de carga e o *spin* 3d do Mn.

Um cenário utilizado com sucesso para interpretar resultados de resistividade e magnetoabsorção [2,3] propõe que a dopagem com Mn cria buracos na banda de valência do GaAs que atuam como *spins* localizados os quais podem acoplar-se com os *spins* do Mn via uma interação de troca J_{p-d} e possibilitar o aparecimento de uma ordem ferromagnética de longo alcance dos *spins* do Mn através de um acoplamento tipo Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) [2]. Por outro lado, a idéia de que os buracos permaneçam localizados na banda de valência não perturbada do GaAs é inconsistente com resultados de espectroscopia de infravermelho e apresenta contrastes com outros modelos que utilizam a existência de uma banda de impurezas bem definida próxima ao nível de Fermi. [4,6].

Ainda anteriormente aos trabalhos acima, antes mesmo da descoberta de ferromagnetismo com $T_C \sim 110$ K em filmes de GaAs:Mn, diversos estudos foram realizados utilizando a técnica de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) a fim de determinar o estado de valência do íon de Mn dopante no GaAs. A maioria deles concorda com a presença de um estado de valência Mn^{2+} ($S=5/2$) $g \sim 2.00$ [7,10], embora alguns trabalhos revelaram também a existência de um Mn aceitador no estado neutro Mn^0 ($3d^5$ +buraco) com *spin* efetivo $S = 1$ e fator- g efetivo de 2.77 [7]. Estudos detalhados de EPR, recentemente, realizados em filmes de GaAs: Mn em função da concentração de Mn [8] revelaram uma evolução do espectro de EPR, partindo de uma linha de $g \sim 2$ com estruturas fina e hiperfina bem resolvidas indubitavelmente proveniente de Mn^{2+} ($S=5/2$), passando para uma linha única, isotrópica na amostras ferromagnéticas e por fim, chegando a uma estrutura de linhas complicada atribuída a um conjunto de ressonâncias ferrimagnéticas acompanhadas de ressonância de ondas de *spin* [8]. No entanto, nenhum destes trabalhos anteriores foi focalizado em estudar em detalhe a dependência dos espectros de EPR do Mn^{2+} ($S=5/2$), com a temperatura e campo magnético (diferentes frequências de microondas), ou em função da concentração do Mn na amostras, a fim de colher mais informações sobre a evolução das interações magnéticas microscópicas envolvendo os íons de Mn nestes compostos.

Uma outra linha de pesquisa completamente inexplorada dentro deste tema, é a investigação em detalhe das propriedades magnéticas de filmes amorfos de GaAs: Mn, já que todos os trabalhos descritos acima foram realizados em amostras cristalinas.

Sabemos por um lado, que para um filme amorfo com concentrações equivalentes de Mn, teria uma distância média entre nos *spins 3d* semelhante ao caso cristalino. Por outro lado, pode-se esperar que a estrutura eletrônica para semicondutores amorfos seja bastante modificada com respeito ao material cristalino, mas como tais diferenças afetam a ocorrência do ferromagnetismo nestes sistemas é completamente desconhecida. Antes da realização deste trabalho, não encontramos nenhuma verificação experimental na literatura, se tais filmes são ou não ferromagnéticos para a mesma (ou para outras) faixas de concentração de Mn que os filmes cristalinos.

Isso nos motivou a propormos neste trabalho um estudo detalhado das propriedades magnéticas locais (via EPR) e globais (via magnetização DC) de filmes amorfos e/ou parcialmente cristalizados de GaAs dopados com Mn, com concentrações entre ~ 0.5 - 10%. Os filmes finos amorfos de GaAs dopados com Mn foram preparados pelo método de RF (Radio Frequência) magneto sputtering no grupo do Prof. Dr. Humberto da Universidade Estadual Paulista (Unesp) de Bauru e os filmes finos cristalinos foram preparados pela técnica de molecular beam epitaxy (MBE) no Centro de Spintrônica e computação quântica (*Center of Spintronics and Quantum Computation*) da Universidade da Califórnia de Santa Bárbara, (USA) e foram fornecidas ao nosso grupo pelo Prof. Dr Saul Oseroff da Universidade Estadual de San Diego.

1.3 Filmes de $Zn_{1-x}Co_xO$

Outros compostos DMS estudados neste trabalho foram os filmes finos cristalinos de ZnO dopados com Co, que recentemente chamaram grande atenção da comunidade científica por, supostamente, apresentarem ferromagnetismo já a temperatura ambiente.

Diversos sistemas de ZnO foram reportados com temperatura de Curie acima da temperatura ambiente, por exemplo os dopantes Co [16], V[17], Fe[18]. No caso do sistema de ZnO dopado com Co muitos trabalhos foram realizados por diversas técnicas (PLD (Pulsed Laser Deposition), MBE (Molecular Beam Epitaxy), sol-gel) de preparação dos

filmes e todos eles obtiveram temperatura de transição aproximadamente acima da temperatura ambiente.

No entanto, trabalhos posteriores [19] questionaram a natureza intrínseca do ferromagnetismo observado, argumentando que transição ferromagnética encontrada poderia ser causada pela presença de clusters de Co, ou pela presença de fases espúrias contendo Co [20], criando-se um debate na literatura, ainda sem conclusão definitiva.

Para os defensores da origem intrínseca do ferromagnetismo, esta observação experimental estaria de acordo com as previsões teóricas, feitas, por exemplo, por Dietl et al., onde a substituição de Zn por íons isovalente de metal de transição (Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , etc) poderia propiciar o acoplamento magnético entre os elétrons d através de portadores tipo-n na banda de condução e a temperatura ferromagnética, T_C , teria que aumentar de acordo com o aumento da hibridização $p-d$ e a redução do acoplamento spin órbita. [14].

Diante dessa inconsistência e confusos resultados entre diferentes técnicas e diferentes grupos de trabalhos, neste trabalho de mestrado foi proposto medidas de EPR e de magnetização para diferentes concentrações de Co (0,5 a 20%), com a finalidade de estudar a origem do ferromagnetismo nesse semicondutor magnético diluído de ZnO dopado com Co. As amostras necessárias para a execução deste trabalho foram cuidadosamente preparadas pelos colaboradores R. S. Katiyar da Universidade de Porto, através da técnica de deposição a laser.

Capítulo 2 - Fundamentação Teórica

2.1 Propriedades básicas dos semicondutores

De uma maneira geral, semicondutores são materiais cuja condutividade elétrica, ao contrário do que ocorre com os condutores normais, aumenta com o aumento da temperatura. Assim, são condutores moderados nas temperaturas usuais e isolantes em baixas temperaturas. Além do germânio, do silício e de alguns outros elementos semicondutores clássicos, são semicondutores uma grande quantidade de substâncias entre as quais se destacam compostos binários, por exemplo, GaAs, AlSb e InSb.

A condutividade de um semicondutor pode ser aumentada por diversas ordens de grandeza pela adição de quantidades muito pequenas de impurezas.

Por exemplo, um átomo de silício tem a configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$, e um átomo de germânio tem a configuração eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^2$, ou seja, ambos têm quatro elétrons de valência. Num sólido macroscópico puro, cada átomo fica ligado a outros quatro por ligações covalentes. Um átomo de arsênio, cuja configuração eletrônica é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^3$, tem 5 elétrons de valência.

Se uma amostra de silício (ou de germânio) é dopada com um pequeno teor de arsênio, de maneira que alguns átomos de arsênio substituem alguns átomos de silício (ou de germânio) na rede cristalina, quatro elétrons de valência de cada átomo de arsênio participam de ligações covalentes com os quatro átomos de silício (ou de germânio) vizinhos enquanto que o quinto elétron de valência fica apenas levemente ligado ao seu átomo original e ocupa, assim, algum nível de energia um pouco abaixo da banda de condução do sólido. Estes níveis de energia são chamados níveis doadores, já que os elétrons que os ocupam podem ser facilmente excitados para níveis da banda de condução por frações da energia interna do sólido. O semicondutor em questão é chamado semicondutor tipo - p (de negativo, pelo sinal dos portadores de corrente elétrica), Figura 2.1.

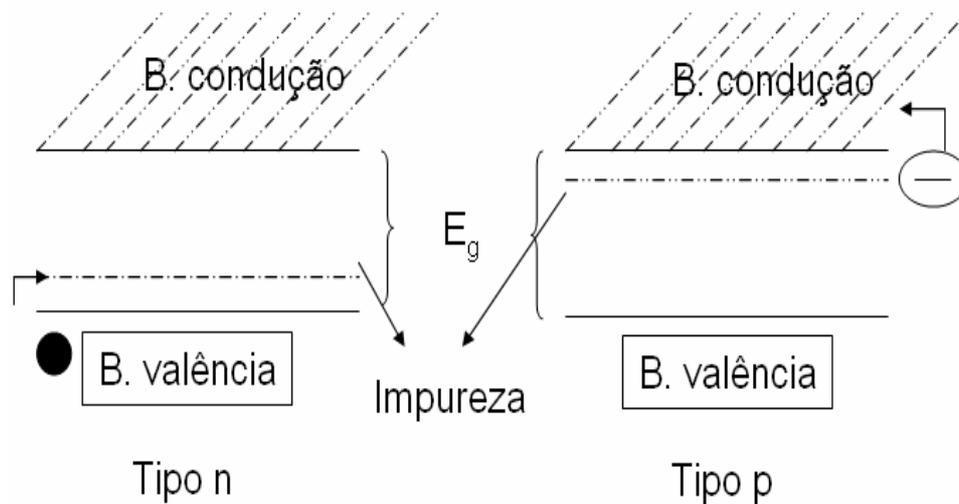


Figura 2.1. Esquema de um semicondutor tipo – n e tipo – p.

Além do arsênio, podem ser impurezas doadoras outros átomos de elementos do grupo V da tabela periódica, que têm 5 elétrons de valência.

Um átomo de gálio, cuja configuração eletrônica é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$, tem 3 elétrons de valência. Se uma amostra de silício (ou de germânio) é dopada com um pequeno teor de gálio, os três elétrons de valência de cada átomo de gálio participam de ligações covalentes com três dos quatro átomos de silício (ou de germânio) vizinhos. Correspondentemente ao quarto elétron de valência de cada átomo de silício (ou de germânio) existem níveis de energia um pouco acima da banda de valência. Como os átomos de silício (ou de germânio) nessa situação aceitam elétrons da banda de valência excitados por frações da energia interna do sólido, para completar a quarta ligação covalente, de modo que existem lacunas nessa banda, esses níveis de energia são chamados níveis aceitadores, e o semicondutor em questão é chamado semicondutor tipo-n (de positivo, pelo sinal dos portadores de corrente elétrica), figura 2.1. Além do gálio, podem ser impurezas receptoras outros átomos de elementos do grupo III da tabela periódica, que têm 3 elétrons de valência [21].

Nos semicondutores de GaAs a dopagem de íons de Mn^{2+} ocorre analogamente à dopagem de Ga em Silício, sendo assim, o íon de Mn^{2+} tem 2 elétrons de valência que participam de ligações covalentes com 2 dos três átomos de Gálio vizinhos e,

correspondentemente ao terceiro elétron de valência de cada átomo de GaAs existem níveis (aceitadores) de energia um pouco acima da camada de valência que aceitam elétrons da banda de valência, logo temos um semicondutor tipo – n.

De um modo semelhante à dopagem de pouco teor de Arsênio no Silício, ocorre também, na dopagem de baixo teor de Co^{2+} em ZnO, caracterizando esse semicondutor magnético como tipo-p.

2.2 Princípios básicos da Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR)

Historicamente, o desenvolvimento de equipamentos baseados na utilização de radiação eletromagnéticas na faixa de microondas sofreu grande avanço durante a Segunda Guerra Mundial, motivado pelo interesse na transmissão de informações através de ondas eletromagnéticas nessa frequência e no desenvolvimento do radar e outros componentes (geradores de microondas, cristais detectores, amplificadores de banda estreita para detecção em fase, etc.).

Assim, após o final da Guerra, a tecnologia eletrônica e de microonda tiveram um avanço muito grande a tal ponto em que Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) e Espectrômetros de microonda pudessem ser construídos com a sensibilidade e resolução requerida. Bleaney e Penrose (1946) e Good (1946) desenvolveram os mais detalhados estudos de absorção de microondas na molécula de amônia, enquanto Zavoisky (1945) e Cumberow e Halliday (1946) observaram ressonância ferromagnética em íons de Fe. Neste mesmo tempo Bloch, Hansen e Packard (1946); Bloembergen e Pound (1946) fundaram o campo da Ressonância Magnética Nuclear (RMN). Durante os últimos 50 anos, estes campos de pesquisa têm crescido continuamente, apresentando um avanço extremamente significativo nos últimos anos com o desenvolvimento de técnicas de imagens para diagnóstico médicos, baseadas no RMN.

A técnica de EPR estuda basicamente sistemas que possuem um momento magnético localizado, dentre os quais se destacam aqueles relativos aos íons de elementos químicos do grupo de transição onde as camadas parcialmente cheias possuem elétrons não emparelhados. Dentre os quais, podemos destacar os elementos do grupo do Ferro (3d), do grupo do Paládio (4d), dos grupos das terras raras (4f) e do grupo dos actinídeos (5f).

Em princípio, a técnica de EPR deve ser aplicada para investigar qualquer sistema atômico ou molecular em que há elétrons desemparelhados. Na prática, tem sido aplicada em nos mais variados materiais [Orton, 1968]. Eles incluem, dentre outros:

1. Materiais contendo átomos dos elementos de transição com camadas internas incompletas, como, por exemplo, o grupo do ferro e terras raras;
2. Metais ordinários com ressonância dos elétrons de condução;
3. Materiais ferro, antiferro e ferrimagnéticos;
4. Imperfeições cristalinas localizadas (por ex. Centro F: elétron preso a uma vacância de um íon negativo);
5. Elétrons desemparelhados em semicondutores;
6. Radicais livres em estados sólido, líquido ou gasoso.

O fenômeno de EPR é mais simplesmente explicado por considerar primeiramente o comportamento de um elétron livre (Wilmshurst, 1968). De acordo com a teoria quântica, o elétron possui um momento magnético intrínseco relacionado ao seu *spin*. Na presença de um campo magnético, ele irá sentir então a atuação de um torque tendendo alinhar seu momento magnético com o campo. A energia do sistema, no entanto, depende do ângulo entre o momento magnético e o campo magnético aplicado. Dessa forma, a teoria quântica estipula que somente dois valores de energia são permitidos, significando que o *spin* do elétron só pode assumir dois ângulos relativos ao campo aplicado (0° ou 180°).

Se a radiação eletromagnética está aplicada com uma frequência que corresponde à separação entre as energias permitidas, a energia é absorvida do campo eletromagnético.

Este é o fenômeno de EPR. A condição de ressonância é obtida assumindo que o momento magnético do elétron é $\beta = \mu_B$ (magneton de Bohr), e que cada momento deve estar alinhado, paralelo ou antiparalelo, ao campo magnético aplicado. É então mostrado que a diferença de energia ΔE entre as duas condições é dada pela Equação 1 e ilustrado na Figura 2.2.

$$\Delta E = g\beta H_0 = 2\beta H_0 \quad (2.1)$$

onde H_0 é o valor do campo magnético aplicado e o fator- g para o elétron livre é tomado como 2.

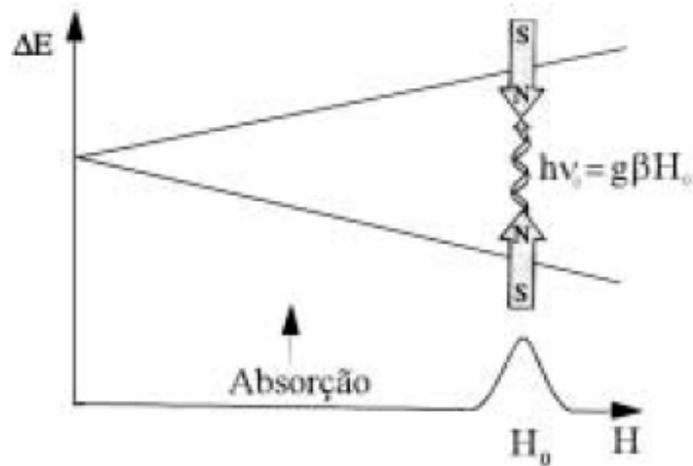


Figura 2.2. Variação da energia dos estados de spin em função do campo magnético aplicado.

Se considerarmos, por outro lado, elétrons ligados ao átomo, as condições se tornam um pouco diferentes (Wilmshurst, 1968). Muitas vezes o fenômeno de EPR não é observado devido aos elétrons tenderem a se emparelhar uns com os outros. Onde o emparelhamento está completo, virtualmente nenhum magnetismo devido ao spin é observado e o material é considerado diamagnético. Quando o emparelhamento está incompleto, a substância é considerada paramagnética e EPR, a princípio, pode ser observada. No caso de elétrons ligados, a condição para ressonância é dada pela Equação 2.

$$\Delta E = h\nu_0 = g\beta H_0 \quad (2.2)$$

onde: g é então chamado de *fator de separação espectroscópico* (FSE), ou simplesmente, fator- g e ν_0 é a frequência na qual ocorre EPR.

Para elétrons livres, o valor- g é igual a 2,002319, enquanto que para elétrons desemparelhados em átomos, moléculas e cristais, os valores- g são distintos a este e dependerão dos detalhes eletrônicos de cada composto em particular.

Não devemos confundir o fator- g de uma ressonância com o fator de Landé. Na verdade, o fator- g só é igual ao fator de Landé para o caso de 1 elétron livre, onde $L = 0$ e o valor do momento angular total J é igual ao valor do momento angular de spin S (ver Equação 2.3).

$$g_J \cong \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \frac{S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)} = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} = 2 \quad (2.3)$$

Usualmente, é através da posição da linha de EPR que encontramos o factor-g, ou seja, através de uma função que depende basicamente da razão da frequência pelo campo magnético na condição de ressonância, como mostrado na Equação 2.4 [22]

$$g = \frac{h \nu_0}{\beta H_0} = 714,488 \frac{\nu_0(\text{GHz})}{H_0(\text{G})} \quad (2.4)$$

Em princípio, a condição de ressonância é válida para qualquer frequência de microonda. Todavia, há muitas considerações que limitam a escolha da frequência de radiação (Wertz e Bolton, 1972). Uma delas é a sensibilidade; esta condição requer que a frequência deve ser tão alta quanto possível, desde que a sensibilidade de um espectrômetro de EPR aumenta aproximadamente com o quadrado da frequência (ν^2).

Três principais fatores impõem um limite na frequência de microonda aplicada:

i) o tamanho da amostra; em altas frequências (~30 a 40 GHz), as dimensões da cavidade ressonante são da ordem de poucos milímetros. Sendo assim, apesar da sensibilidade por unidade de volume ser alta, o volume da amostra fica limitado em cerca de 0,02 cm³.

ii) altas frequências requerem altos campos magnéticos homogêneos sobre o volume da amostra. Com eletroímãs convencionais, campos magnéticos homogêneos, suficientemente maiores que 25.000 G, são relativamente difíceis de serem produzidos. Dessa forma, a utilização de magnetos supercondutores é necessária para a produção de campos da ordem de 100.000 G.

iii) para amostras aquosas, absorções dielétricas prejudicam seriamente a sensibilidade com o aumento da frequência. Estes e outros fatores têm resultado na escolha de ~ 9.5 GHz como frequência de trabalho da maioria dos espectrômetros comerciais. Radiação nesta

freqüência é propagada na tão chamada guia de onda de banda-X; esta guia de onda é apropriada para o intervalo de freqüência de 8.2 a 12.4 GHz. Para monocristais e amostras com baixa perda dielétrica, é muito útil trabalhar em torno de 35 GHz, ainda dentro de um intervalo de 33 a 50 GHz, referindo a banda-Q. Então, banda-Q é geralmente tomada como um conveniente limite superior para a maioria das propostas onde altas freqüências têm sido usadas. Para freqüências da ordem de 70 GHz é extremamente difícil fazer cavidades com alto-Q e a técnica então utilizada, consiste em colocar a amostra através de uma guia de onda usual tal que ela forma uma cavidade dielétrica. Essas freqüências as guias de onda são tão pequenas que o *gap* do magneto sendo pequeno, torna-se fácil de atingir os campos homogêneos necessários.

2.3 Tratamento Fenomenológico clássico de EPR

A teoria fenomenológica de ressonância paramagnética eletrônica está baseada na descrição clássica do comportamento dinâmico do vetor momento magnético $\vec{\mu}$ de uma partícula, ou do correspondente momento magnético \vec{M} de um *ensemble* de partículas em um campo magnético externo. Embora as equações de Bloch, que descrevem a magnetização macroscópica de um *ensemble* de partículas, tenham sido primeiramente aplicadas para RMN, elas podem ser modificadas para se obter uma explicação compreensiva do fenômeno de EPR, diferindo do fenômeno de RMN somente na faixa de freqüência do campo oscilante. A teoria de Bloch foi originalmente aplicada para um sistema paramagnético de dois níveis, mas não há dificuldade alguma em estendê-la para a descrição de absorção e relaxação paramagnética de um sistema de vários níveis. [24]

2.3.1 Movimento do momento magnético de uma partícula elementar de um campo magnético constante

No tratamento clássico, se associarmos um momento magnético ao movimento microscópico do elétron em sua órbita, teremos uma relação geral entre este momento magnético e o momento angular orbital, dada pela Equação 2.5.

$$\vec{\mu}_L = \frac{e}{2m_e} \vec{L} = \gamma_1 \vec{L} \quad (2.5)$$

onde $\vec{\mu}_L$ é o momento magnético orbital, e é a carga fundamental do elétron, m_e é a massa do elétron, γ é a razão giromagnética e $\vec{L} = m_e \vec{v} \times \vec{r}$, o momento angular. Se associarmos também um momento magnético ao movimento angular intrínseco do elétron, ou seja, o momento angular de *spin* S teremos a Equação 2.6.

$$\vec{\mu}_S = g_e \frac{e}{m_e} \vec{S} = \gamma_2 \vec{S} \quad (2.6)$$

onde g_e é o fator de Landé do elétron com valor 2,0023.

Genericamente, podemos associar o momento angular total \mathbf{J} , dado pela soma dos momentos angulares orbital e de *spin*, a um momento magnético, como:

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{J} \quad (2.7)$$

onde γ depende do momento angular \mathbf{J} .

Quando na presença de um campo magnético externo H_0 , este momento magnético sofre a ação de um torque $\vec{\tau}$, que tende a alinhar o momento magnético $\vec{\mu}$ com \mathbf{H}_0 .

$$\vec{\tau} = -\vec{\mu} \times \vec{H}_0 \quad (2.8)$$

Por sua vez, a energia magnética associada ao momento magnético na presença do campo magnético externo é dada por,

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H} \quad (2.9)$$

O momento angular total \mathbf{J} varia com uma taxa correspondente ao seu torque, como mostrado na Equação 2.10.

$$\vec{\tau} = \frac{d\vec{J}}{dt} \quad (2.10)$$

A partir destas considerações, podemos obter da Equação 2.8, a relação

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = \frac{1}{\gamma} \frac{d\vec{\mu}}{dt} \quad (2.11)$$

Portanto, teremos a Equação 2.12, a qual é a equação de movimento para o momento magnético $\vec{\mu}$.

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = -\vec{\mu} \times \vec{H}_0 \quad (2.12)$$

Vemos então que as equações de movimento ao longo dos eixos cartesianos fixos (sistema do laboratório) são dadas por:

$$\frac{d\mu_x}{dt} = -\gamma(\mu_z H_y - \mu_y H_z) \quad (2.13)$$

$$\frac{d\mu_y}{dt} = -\gamma(\mu_x H_z - \mu_z H_x) \quad (2.14)$$

$$\frac{d\mu_z}{dt} = -\gamma(\mu_y H_x - \mu_x H_y) \quad (2.15)$$

Considerando o campo magnético constante ao longo do eixo z, com $H_z = H_0$ e $H_x = H_y = 0$, teremos das Equações 2.13, 2.14, 2.15 as relações a seguir:

$$\frac{d\mu_x}{dt} = \gamma(\mu_y H_0) = \omega_0 \mu_y \quad (2.16)$$

$$\frac{d\mu_y}{dt} = -\gamma(\mu_x H_0) = -\omega_0 \mu_x \quad (2.17)$$

$$\frac{d\mu_z}{dt} = 0 \quad (2.18)$$

Onde $\omega_0 = \gamma H_0$

As soluções dessas equações são dadas por:

$$\mu_x(t) = a \cos(\omega_0 t) \quad (2.19)$$

$$\mu_x(t) = -a \sin(\omega_0 t) \quad (2.20)$$

$$\mu_x(t) = cte \quad (2.21)$$

Logo, podemos observar que o momento magnético μ realiza um movimento de precessão em torno do campo \mathbf{H}_0 , com uma frequência constante, ν , formando um ângulo fixo com a direção do campo. Ver figura 2.3

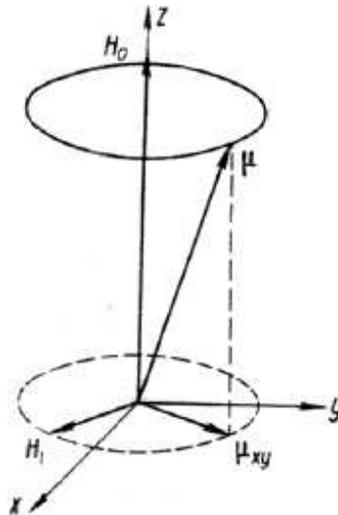


Figura 2.3. Precessão do momento magnético $\vec{\mu}$ em torno do campo magnético constante \mathbf{H}_0 ($x\hat{o}y$ é o plano de rotação de \mathbf{H}_1 . [24].

2.3.2) Efeito do Campo Magnético Oscilante

Vamos analisar o efeito do campo magnético alternado da microonda sobre um momento magnético μ , precessionando em um campo magnético constante H_0 . Consideremos, para tanto, um campo de alta frequência circularmente polarizado H_1 em superposição ao momento magnético μ , de tal maneira que $H_1 \ll H_0$ e $H_1 \perp H_0$. A atuação de H_1 afeta o ângulo de precessão de μ , com respeito a H_0 . Isto ocorre devido ao torque extra

τ_1 agindo no sistema. O movimento do momento magnético μ em superposição ao campo externo H_0 e outro variável H_1 é essencialmente dependente da relação entre a frequência de precessão ω , do vetor μ e da frequência ω do campo magnético variável aplicado ao plano $x\hat{o}y$. (Veja Figura 2.4).

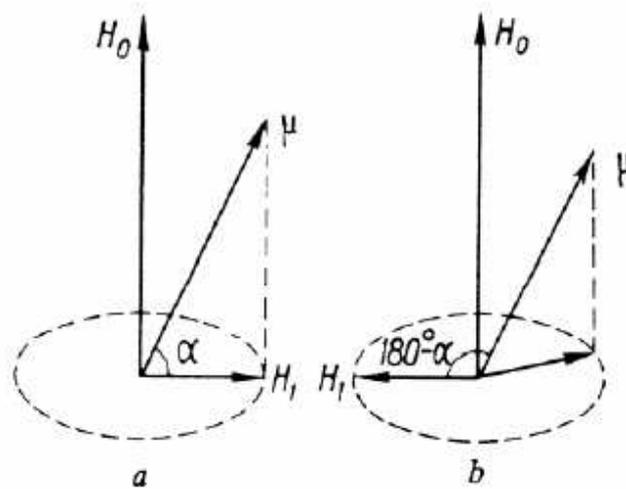


Figura 2.4. Projeção de H_1 em fase (a) e anti-fase (b) com o campo oscilante H_1 .

Para a situação em que $\omega \neq \omega_0$, $\vec{\mu}_{xy}$ precessiona com frequência $|\omega - \omega_0|$ (alternadamente em fase ou anti-fase com o campo variável H_1).

Quando a direção de $\vec{\mu}_{xy}$ coincide com a de H_1 , um torque $|\vec{\tau}_1| = |\vec{\mu} \cdot \vec{H}_1 \sin \alpha|$ age no dipolo magnético, enquanto que a condição para anti-fase é dada por $|\vec{\tau}_1| = |\vec{\mu} \cdot \vec{H}_1 \sin(180^\circ - \alpha)|$. Ver Figura 2.3.

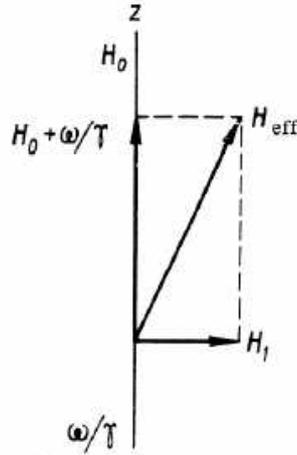


Figura 2.5. Campo magnético efetivo em um sistema rodado de coordenadas.

Desta maneira, o vetor momento magnético não é defletido significativamente da direção inicial, desde que a média no tempo de τ_1 sobre todo intervalo Δt é zero.

No entanto, se nos encontramos na situação onde $\omega = \omega_0$, o torque τ_1 age continuamente, sem mudar seu sinal, e, portanto, não se anula sobre qualquer período Δt . Dessa forma, o dipolo é eventualmente invertido alterando sua energia de interação com o campo magnético externo H_0 .

Esta é claramente a situação de ressonância: a energia do sistema muda somente quando $\omega = \omega_0$. O movimento do dipolo magnético é convenientemente descrito em um sistema de coordenadas rodado onde H_1 é constante. Os movimentos deste sistema de coordenadas estão relacionados com o sistema fixo pelas equações 2.22 e 2.23.

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \left(\frac{d\vec{\mu}}{dt} \right)_r + \vec{\omega} \times \vec{\mu} \quad (2.22)$$

Ou

$$\gamma(\vec{H} \times \vec{\mu}) = \left(\frac{d\vec{\mu}}{dt} \right)_r + \vec{\omega} \times \vec{\mu} \quad (2.23)$$

Isto dá a equação de momento magnético no sistema rodado,

$$\left(\frac{d\vec{\mu}}{dt} \right)_r = -[\vec{\mu}(\gamma\vec{H} - \vec{\omega})] \quad (2.24)$$

Onde $\vec{H} = H_1 \cos(\alpha t) \hat{i} + H_1 \sin(\alpha t) \hat{j} + H_0 \hat{k}$

Como visto na Equação 2.24, podemos assumir que o campo magnético efetivo (Equação 2.25) age no dipolo no sistema rodado. Ver Figura 2.4.

$$\vec{H}_{eff} = \left(\vec{H}_0 - \frac{\omega}{\gamma} \right) + \vec{H}_1 \quad (2.25)$$

Consequentemente, a Equação 2.24 pode ser escrita na forma:

$$\left(\frac{d\vec{\mu}}{dt} \right)_r = -\gamma \vec{\mu} \times \vec{H}_{eff} \quad (2.26)$$

Isto mostra que no sistema rodado o vetor $\vec{\mu}$ precessa em torno de \vec{H}_{eff} com frequência angular $\Omega = \gamma H_{eff}$. Quando $\omega = \omega_0$ (ressonância), $\vec{H}_1 = \vec{H}_{eff}$, tal que $\vec{\mu}$ precessa em torno do campo \vec{H}_1 com frequência ω .

Retornando então ao sistema do laboratório, devemos permitir a precessão de $\vec{\mu}$ em torno de \vec{H}_0 . Assim, desde que normalmente $H_1 \ll H_0$, a precessão em torno de \vec{H}_0 é muito mais rápida do que em torno de \vec{H}_1 , como vemos na Figura 2.5.

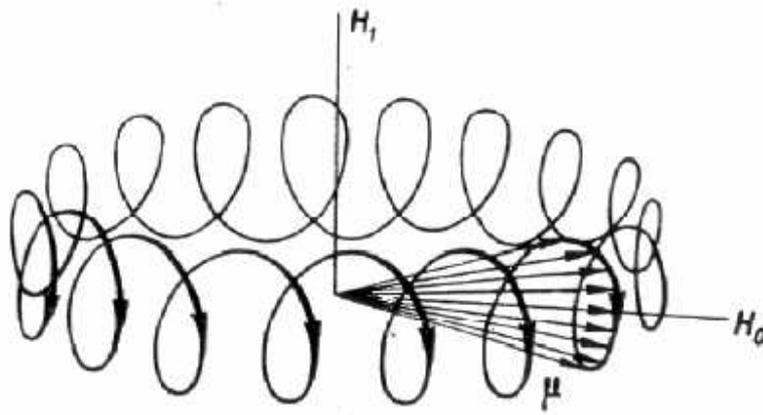


Figura 2.6. Precessão de $\vec{\mu}$ quando imposto, simultaneamente, um campo magnético variável e um campo magnético constante, em um sistema fixo de coordenadas.

2.3.3 Equação de Bloch Fenomenológica

Tendo descrito o comportamento do momento magnético de uma única partícula, podemos agora estudar as propriedades magnéticas de um *ensemble* de partículas em um

campo magnético externo introduzindo o conceito de magnetização macroscópica M de um meio paramagnético.

A magnetização macroscópica M de um meio é representada pela somatória dos momentos magnéticos elementares ou dipolos μ por unidade de volume. (Ver equação 2.27)

$$\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i \quad (2.27)$$

A magnetização macroscópica de um material paramagnético se aproxima exponencialmente de seu valor no equilíbrio termodinâmico, sob a atuação de um campo magnético constante \mathbf{H}_0 , devido a interação entre dipolos e as vibrações térmicas da rede de acordo com a Equação 2.28.

$$\vec{M}_0 = \chi \vec{H}_0 \quad (2.28)$$

A equação macroscópica de movimento (Equação 2.29) é completamente análoga a Equação 27 quando o campo magnético constante é

$$\vec{H}_0 = H_z \hat{k} \quad (2.29)$$

Quando um pulso de campo oscilatório é aplicado, o sistema é perturbado saindo do estado de equilíbrio. Dessa forma, o vetor \mathbf{M} desvia de sua direção inicial, e as componentes transversais M_x e M_y aparecem. Estas componentes devem ser atribuídas à precessão de todos os momentos μ_i com o campo \mathbf{H}_1 com mesma fase. O retorno ao estado de equilíbrio (quando H_1 é desligado) é primeiramente caracterizado pela quebra da precessão em fase das componentes transversais de μ_i causando o desaparecimento de M_x e M_y . Este processo é devido às interações entre os dipolos individuais e não envolve a troca de energia entre o sistema de spin e a rede. O retorno ao estado de equilíbrio pela componente longitudinal de μ_i (a qual está alinhada paralela a direção $\vec{H}_0 = H_z \hat{k}$) leva o

aumento da componente longitudinal da magnetização macroscópica \vec{M}_x e \vec{M}_y . Isto é acompanhado por uma mudança na energia do sistema de spin no campo externo e também pela transferência parcial da energia do dipolo magnético para a rede. O primeiro dos processos acima é geralmente o mais rápido dos dois e ambos são descritos por uma lei exponencial. As mudanças nas componentes longitudinais e transversais da magnetização são descritas pelas equações de relaxação, derivadas das Equações de Bloch, a seguir:

$$\frac{d\vec{M}_z}{dt} = -\frac{\vec{M}_z - \vec{M}_0}{T_1} \quad (2.30)$$

$$\frac{d\vec{M}_y}{dt} = -\frac{\vec{M}_y}{T_2} \quad (2.31)$$

$$\frac{d\vec{M}_x}{dt} = -\frac{\vec{M}_x}{T_2} \quad (2.32)$$

Aqui, T_1 e T_2 são constantes fenomenológicas que descrevem o processo exponencial de relaxação para o equilíbrio termodinâmico. Os tempos de relaxação longitudinal e transversal T_1 e T_2 introduzidos por Bloch essencialmente coincidem com os bem conhecidos tempos de relaxação spin-rede e spin-spin, respectivamente.

As equações de movimento para \vec{M}_x e \vec{M}_y com relação aos campos \vec{H}_0 e \vec{H}_1 , são dadas nas Equações 2.33, 2.34 e 2.35.

$$\frac{d\vec{M}_x}{dt} = -\gamma[\vec{M}_y \cdot \vec{H}_0 - \vec{M}_z \cdot \vec{H}_1 \sin \omega t] - \frac{\vec{M}_x}{T_2} \quad (2.33)$$

$$\frac{d\vec{M}_y}{dt} = -\gamma[\vec{M}_z \cdot \vec{H}_1 \cos \omega t - \vec{M}_y \cdot \vec{H}_0] - \frac{\vec{M}_y}{T_2} \quad (2.34)$$

$$\frac{d\vec{M}_z}{dt} = -\gamma[\vec{M}_x \cdot \vec{H}_1 \sin \omega t - \vec{M}_y \cdot \vec{H}_1 \cos \omega t] - \frac{\vec{M}_z - \vec{M}_0}{T_1} \quad (2.35)$$

Fazendo uma transformação para um sistema rodado e lembrando que $\vec{M}_0 = \chi \vec{H}_0$, podemos obter, após alguma álgebra [24] as componentes da magnetização macroscópica, mostradas nas Equações 2.36, 2.37 e 2.38.

$$\vec{M}_x = \chi_0 \omega_0 \vec{H}_1 T_2 \left[\frac{(\omega_0 - \omega) T_2 \cos \omega t + \text{sen} \omega t}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \right] \quad (2.36)$$

$$\begin{aligned} \vec{H}_1 &= H_1(\hat{i} \cos \omega t + \hat{j} \text{sen} \omega t) + H_1(\hat{i} \cos \omega t - \hat{j} \text{sen} \omega t) = \hat{i} 2 \cos \omega t \\ \vec{M}_y &= \chi_0 \omega_0 \vec{H}_1 T_2 \left[\frac{-(\omega_0 - \omega) T_2 \text{sen} \omega t + \cos \omega t}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \right] \end{aligned} \quad (2.37)$$

$$\vec{M}_z = \chi_0 \vec{H}_1 \left[\frac{(\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 - 1}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \right] \quad (2.38)$$

Recordemos, utilizando a Equação 2.39 que o campo \mathbf{H}_1 pode ser expresso como uma soma de componentes circularmente polarizadas à direita e à esquerda.

$$\vec{H}_1 = H_1(\hat{i} \cos \omega t \pm \hat{j} \text{sen} \omega t) \quad (2.39)$$

A influência da componente não ressonante $H_1(\hat{i} \cos \omega t - \hat{j} \text{sen} \omega t)$ pode ser desprezada em comparação à componente ressonante $H_1(\hat{i} \cos \omega t + \hat{j} \text{sen} \omega t)$. Desde que a susceptibilidade magnética dinâmica χ seja um número complexo, a magnetização macroscópica pode ser expressa como:

$$M = \chi H = (\chi' - i\chi'')(2H_1 \cos \omega t + i2H_1 \text{sen} \omega t) \quad (2.40)$$

Sua parte real é então,

$$\text{Re}[M] = \chi'(2H_1 \cos \omega t) + \chi''(2H_1 \text{sen} \omega t) \quad (2.41)$$

Comparando a Equação 2.41 com as Equações 2.36, 2.37 e 2.39, temos que,

$$\chi' = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 T_2 \left[\frac{(\omega_0 - \omega) T_2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \right] \quad (2.42)$$

$$\chi'' = \frac{1}{2} \chi_0 \omega_0 T_2 \left[\frac{1}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \right] \quad (2.43)$$

A parte real da susceptibilidade magnética dinâmica χ' está em fase com o campo oscilante externo. Isto não afeta a potência de microonda absorvida no meio paramagnético, mas meramente descreve um efeito reativo, resultando em um deslocamento da frequência de ressonância. A expressão de χ' mostra que o efeito reativo se anula na ressonância e possui duas “abas” largas de sinais opostos em cada lado do pico. Ver Figura 2.7.

A componente imaginária χ'' da susceptibilidade magnética dinâmica está em anti-fase com o campo de alta frequência e tem um caráter ressonante. É esta componente que determina a absorção da potência de microonda pelo meio paramagnético. Assim, a função $\chi''(\omega)$ dependente da frequência, reflete a forma de linha de absorção paramagnética, observada experimentalmente através de espectrômetros de EPR.

Na Figura 2.6 podemos verificar o comportamento das componentes χ' e χ'' da susceptibilidade magnética, evidenciando as curvas de dispersão e absorção da potência de microonda, respectivamente.

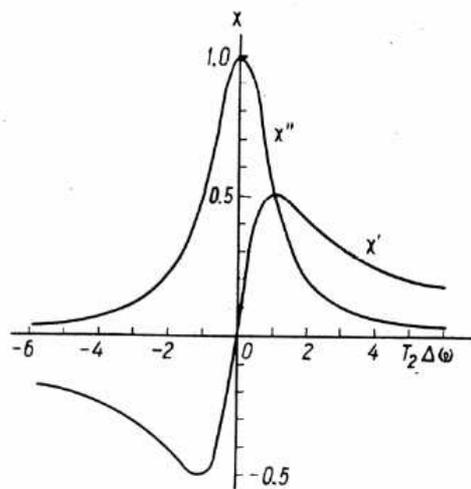


Figura 2.7. Partes real e imaginária da susceptibilidade complexa $\chi = \chi' + i\chi''$ em função da frequência, para uma forma geral de linha lorentziana.

2.4 Propriedades magnéticas da matéria

Os materiais podem responder de modos distintos à presença de um campo magnético. Tais comportamentos dependem das configurações eletrônicas dos átomos presentes no material. Na maior parte dos materiais os momentos magnéticos de todos os

elétrons são cancelados, isto é, naqueles materiais onde a camada eletrônica é completa, mas há casos em que o cancelamento não é completo, levando à existência de um momento magnético resultante não nulo para cada átomo, isso acontece em átomos com camadas eletrônicas parcialmente preenchidas. Esses momentos magnéticos podem ou não interagir entre si. Caso interajam, eles podem produzir diferentes estados ordenados, dependendo da natureza da interação magnética entre os momentos magnéticos.

Foram observados nesse trabalho dois comportamentos magnéticos: paramagnetismo e ferromagnetismo. Esses comportamentos foram determinados basicamente através das técnicas de Magnetização e de Ressonância Paramagnética Eletrônica.

De uma maneira geral, o estado magnético de um material pode ser descrito de acordo com a sua presença de um campo magnético externo como:

$$M = \chi H \quad (2.44)$$

onde H é o campo magnético externo aplicado e χ a susceptibilidade magnética. Logo, χ é simplesmente uma medida quantitativa da resposta de um material a um campo magnético aplicado, e assim, a partir do comportamento da susceptibilidade podemos inferir como um sistema reage a um campo magnético aplicado, sendo que em geral, χ é função de H e da temperatura.

Vale lembrar que todos os materiais possuem uma componente diamagnética, uma vez que, apresentam uma magnetização contrária ao campo aplicado, isto é, uma susceptibilidade magnética negativa, sendo que, de uma forma geral, essa susceptibilidade é independente da temperatura. De uma forma simplificada, a existência de correntes elétricas microscópicas numa substância (embora esta seja globalmente neutra), aliada à Lei de Lenz, explica a ocorrência do diamagnetismo. Essa contribuição diamagnética à susceptibilidade é da ordem de 10^{-5} emu/cm³.

A susceptibilidade diamagnética é dada pela expressão:

$$\chi_D = \frac{\mu_0 N_A Z e^2 \langle r^2 \rangle}{6m} \quad (2.45)$$

onde $\langle r^2 \rangle$ é o valor médio quadrático do raio da órbita atômica e $\mu_0=4\pi \times 10^{-7}$ H/m é a permeabilidade magnética do vácuo [25], N_A é o número de Avogadro, Z é o número atômico, e e^- é a carga fundamental e m_e é massa do elétron.

2.4.1 Paramagnetismo

O tipo mais simples de comportamento magnético observado é o paramagnetismo. Os materiais paramagnéticos são aqueles que, embora não apresentam magnetização espontânea, quando são submetidos a um campo magnético, magnetizam-se no mesmo sentido desse campo. Na figura abaixo temos o comportamento de um material paramagnético.

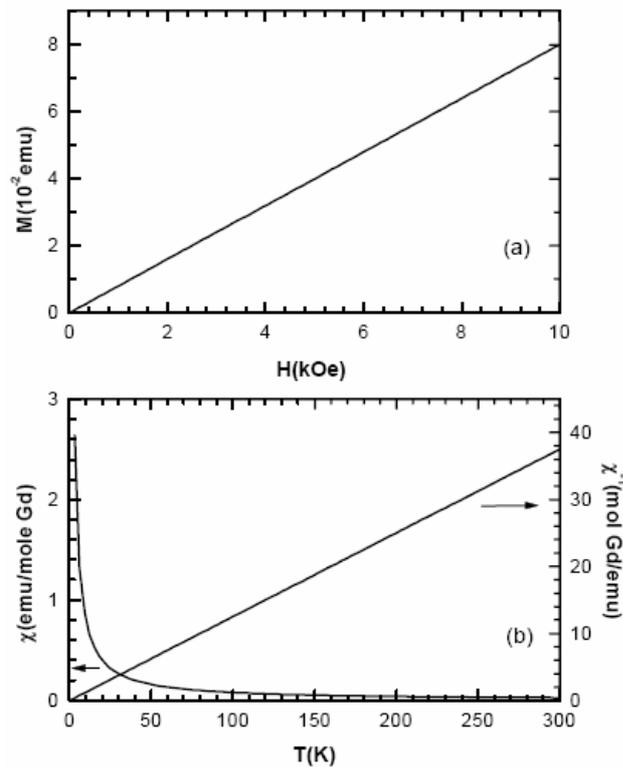


Figura 2.8: (a) Comportamento típico de uma curva de magnetização em função do campo para um paramagneto. (b) Comportamento típico de uma curva de susceptibilidade magnética em função da temperatura e sua inversa para um paramagneto.

Na figura (a) temos o comportamento típico de uma medida $M(H)$ para um paramagneto: a curva é linear, com magnetização reversível passando por zero. A susceptibilidade magnética, definida como sendo,

$$\chi = \lim_{H \rightarrow 0} \frac{\partial M}{\partial H} \quad (2.46)$$

corresponde à inclinação da curva $M(H)$ e está indicada na figura (b) para um paramagneto típico. Neste caso, podemos escrever $\chi = M/H$ e portando, obtê-la de um experimento $M(T)$. Na escala à direita, representamos a inversa da susceptibilidade em função da temperatura, onde se observa seu comportamento linear.

Nos materiais paramagnéticos, os átomos possuem momento magnético permanente associado com o spin e com o momento orbital dos elétrons. Quando um campo externo é aplicado, os momentos tendem a se alinhar ao campo aplicado, de modo que a magnetização resultante seja positiva. Com o aumento da temperatura, há uma tendência de que a orientação dos momentos se torne aleatória, ocasionando uma diminuição da susceptibilidade magnética com a temperatura.

No entanto, há muitas situações em que a Lei de Curie não é estritamente obedecida. Uma fonte de desvios pode ser a presença de níveis de energia cuja população muda apreciavelmente sobre o intervalo de temperatura medido; outra também possível são as interações magnéticas que podem ocorrer entre íons paramagnéticos.

Como uma aproximação, o comportamento é representado por uma pequena modificação da Lei de Curie, nesse caso é a Lei de Curie-Weiss,

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_{wc}} \quad (2.47)$$

onde o termo de correção, θ , tem unidade de temperatura.

O valor de θ_{wc} é obtido empiricamente do gráfico $\chi^{-1} \times T$, como para Lei de Curie, porém agora, a intersecção com o eixo da abscissa não é exatamente a origem. Quando θ é negativo a interação magnética é do tipo antiferromagnética, quando é positivo, é do tipo ferromagnética [25].

Este desvio de comportamento provém basicamente das contribuições à magnetização devido às transições entre os níveis eletrônicos dos íons magnéticos (desdobramento de campo cristalino) e ainda, principalmente, devido às interações de troca

entre os íons magnéticos. Estas interações não só deslocam a curva da origem, mas também alteram sua forma.

2.4.2. Ferromagnetismo e Antiferromagnetismo

Esta teoria simples do paramagnetismo, resumida na seção anterior, assume que os momentos magnéticos de cada íon, ou mesmo os elétrons de condução no caso de metais, não interagem entre si. Existem casos, porém, em que as interações entre os momentos magnéticos induzem comportamentos interessantes, como no caso dos materiais ferromagnéticos, que mantêm uma magnetização não nula a campo zero devido ao fato de a orientação dos momentos permanecerem paralela apesar da tendência ao arranjo aleatório resultado da agitação térmica. Esta magnetização espontânea diminui com o aumento da temperatura até um ponto em que se anula e o material se torna paramagnético.

Outro caso interessante corresponde ao antiferromagnetismo, onde abaixo de uma temperatura característica conhecida como temperatura de Néel (T_N), os *spins* se alinham antiparalelamente, de tal forma que magnetização líquida a campo zero é nula. Também neste caso sistema de spins possui uma transição de fase numa temperatura característica acima da qual o sistema se torna paramagnético.

Quando um material é formado por mais de um íon magnético e esses íons se orientam antiparalelamente, esse material pode apresentar uma magnetização não nula se os átomos possuírem momentos magnéticos diferentes. Esses materiais são chamados de ferrimagnéticos. Geralmente, se constitui como razoável aproximação para o tratamento teórico do ferromagnetismo e antiferromagnetismo a *teoria de campo médio (TCM)*, desenvolvida por P. Weiss [25], principalmente no tratamento das propriedades de sistemas onde os momentos magnéticos estão fortemente acoplados, gerando correlações que persistem em longas distâncias ao longo do cristal e em todas as direções (correlações tridimensionais de longo alcance). Todavia, quando correlações de curto alcance são importantes (dimensionalidade passando para duas ou uma), ou quando se está próximo à temperatura de ordenamento magnético, a *TCM* já começa a falhar.

A idéia principal da *TCM* é assumir a existência de um campo molecular agindo no cristal, que é proporcional à magnetização do material:

$$H_m = \lambda M \quad (2.48)$$

Com esse campo interno somado ao campo externo aplicado, temos:

$$M = \chi_p(H_{ext} + \lambda M) \quad (2.49)$$

onde encontramos,

$$\frac{M}{H_{ext}} = \frac{\chi_p}{1 - \lambda\chi_p} = \chi \quad (2.50)$$

A partir da lei de Curie obtemos a seguinte expressão:

$$\chi = \frac{C}{T - \theta_{CW}} \quad (2.51)$$

onde $\theta_{CW} = \lambda C$. Esta equação nada mais é que a já citada anteriormente lei de Curie-Wiess, que determina o comportamento do sistema no estado paramagnético.

A partir de θ_{CW} é possível determinar a interação de troca J através da equação:

$$\theta_{wc} = \lambda C = 2zJC \quad (2.52)$$

em que z é o número de coordenação.

Quando:

(a) $\theta_{CW} > 0$, temos uma interação ferromagnética com $\lambda > 0$, caracterizado por um deslocamento da lei de Curie em um gráfico de χ e χ^{-1} em função da temperatura para a direita;

(b) $\theta_{CW} < 0$, temos uma interação antiferromagnética com $\lambda < 0$, caracterizado por um deslocamento da lei de Curie em um gráfico de χ e χ^{-1} em função da temperatura para a esquerda.

O θ_{CW} é obtido empiricamente do gráfico da inversa da susceptibilidade em função da temperatura. A intersecção da reta com o eixo da abscissa não é exatamente na origem, como no paramagnetismo, mas sim em θ_{CW} . Seu valor é melhor avaliado quando

$T \geq 10\theta_{CW}$, dado que a curvatura de χ^{-1} usualmente se torna aparente em baixos valores de T.

Quando essas interações magnéticas tornam-se mais fortes que a agitação térmica, o sistema de *spins* passa de um estado paramagnético para um estado ordenado magneticamente.

Materiais ferromagnéticos se distinguem por exibir uma ordem de longo alcance que alinha paralelamente os momentos magnéticos e uma magnetização espontânea, não nula a campo zero, para $T < T_c$ (T_c - temperatura de Curie). À medida que a temperatura decresce, aproximando-se de θ_{CW} , a curva de χ^{-1} afasta-se da reta, cortando o eixo T numa temperatura T_c ($< \theta_{CW}$). A susceptibilidade diverge nessa temperatura, indicando o estabelecimento de ordem ferromagnética. Para temperaturas menores que T_c , a magnetização do material tende a sua magnetização de saturação, quando todos os momentos magnéticos presente no material apontam na mesma direção.

O estado ordenado dos materiais antiferromagnéticos se caracteriza por apresentar momentos magnéticos antiparalelos, isto é, pode-se dividir o arranjo cristalino de íons magnéticos em duas sub-redes interpenetrantes, com os momentos magnéticos de cada sub-rede orientados em sentidos opostos. A temperatura de ordem é chamada de temperatura de Néel (T_N), em homenagem a Louis Néel, físico francês que em 1936 deu uma das primeiras explicações do antiferromagnetismo. Abaixo de T_N a lei de Curie-Weiss não é válida e para compostos antiferromagnéticos. Sem anisotropia, a susceptibilidade tende a diminuir após a ordem, pois quanto menor a temperatura, mais momentos magnéticos estarão antiparalelos, reduzindo a magnetização global. Considerando-se a anisotropia, a susceptibilidade magnética antiferromagnética é praticamente constante abaixo de T_N quando o campo magnético é aplicado na direção perpendicular à direção do ordenamento antiferromagnético.

Ferromagnetismo e antiferromagnetismo são transições de fase que causam uma mudança brusca da entropia, na temperatura de ordem, pois com o ordenamento há uma diminuição da desordem do sistema. Essa mudança na entropia aparece relacionada com um pico estreito no calor específico.

De maneira geral, quando os materiais magnéticos são submetidos a campos externos variáveis, esses materiais podem apresentar uma magnetização remanente M_r .

Existem materiais que possuem altos valores de magnetização remanente e de campo coercivo H_c , que são os chamados materiais duros, apresentando um ciclo de histerese retangular, como se observa na Figura 2.9 a. Os materiais que são facilmente magnetizáveis pela aplicação de um campo externo, e facilmente desmagnetizáveis com a retirada do campo são chamados materiais moles ou doces. Eles possuem um campo coercivo muito pequeno e, portanto, um ciclo de histerese estreito, como na figura 2.9 b. Por fim, os materiais intermediários apresentam ciclo de histerese intermediário como na figura 2.9c.

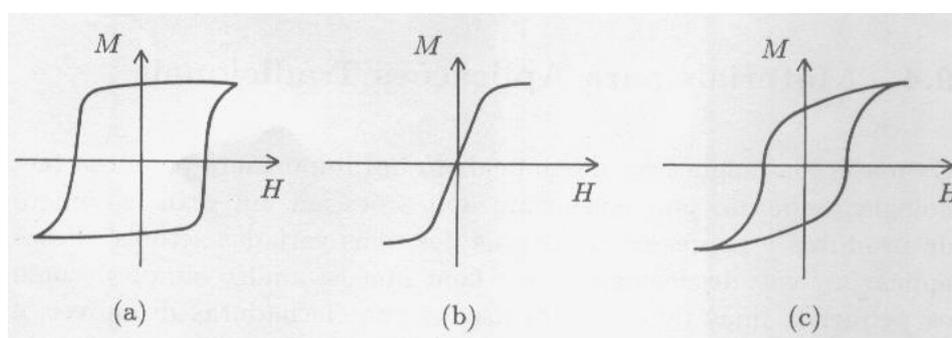


Figura 2.9. Ciclos de histereses de materiais magnéticos: (a) Materiais duros; (b) Materiais moles; (c) Materiais intermediários.

Capítulo 3 - Técnicas Experimentais

Neste capítulo estaremos discutindo, em detalhe, as técnicas experimentais utilizadas neste trabalho para a caracterização das propriedades magnéticas dos filmes estudados. São elas: A Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) e as medidas de Magnetização ou Susceptibilidade Magnética DC. Sucintamente, descreveremos também as técnicas experimentais empregadas na caracterização preliminar das amostras por nossos colaboradores anteriormente às medidas magnéticas; e o método de preparação dos filmes.

3.1) Espectrômetro de EPR

Após termos visto, no capítulo 2, a abordagem fenomenológica do fenômeno de EPR, esta seção é voltada ao detalhamento do procedimento experimental empregado na

obtenção dos espectros de ressonância, bem como à descrição do funcionamento das partes de um espectrômetro usual. Para um tratamento mais completo sobre o assunto do que tratado aqui, recomendamos as monografias de Wilmshurst, 1967; Assenheim, 1966 e Poole, 1966.

O espectrômetro de EPR utilizado neste trabalho é um espectrômetro comercial Bruker modelo ELEXSYS-500, o qual está ilustrado na Figura 3.1.

Na Figura 3.1 estão indicados os principais componentes do espectrômetro, que neste trabalho serão designados da seguinte forma: a) A *Ponte de Microondas* que contém os componentes que geram, controlam e/ou medem a frequência e a intensidade da microonda emitida e refletida. b) O *Sistema Cavidade* que engloba a cavidade de ressonância juntamente com a guia de onda, os componentes que suportam a amostra e que direcionam e controlam a microonda incidente e refletida da cavidade. c) Os *Sistemas de Detecção e de Modulação* têm as funções de monitorar, detectar, amplificar e gravar o sinal de EPR. d) E finalmente, o *Sistema de Eletroímãs* que é o responsável por produzir um campo magnético homogêneo, estável e linearmente variável.

Iremos considerar, a seguir, uma breve descrição das funções de cada sistema, descrevendo primeiramente a cavidade ressonante devido sua importância central.



Figura 3.1. Um típico espectrômetro de EPR.

3.1.1 O Sistema de Cavidade

Uma das partes mais importantes do espectrômetro de EPR é a cavidade de ressonância, no interior da qual, se coloca a amostra. Muitos tipos diferentes de cavidade ressonantes de microondas estão disponíveis para aplicação prática, porém em EPR são utilizadas, geralmente, cavidades retangulares ou cilíndricas. As características essenciais para a cavidade de EPR estão relacionadas com as posições de máximos e mínimos do campo elétrico \mathbf{E}_1 e do campo magnético \mathbf{H}_1 da microonda, os quais dependendo do modo ressonante em questão. Geralmente em EPR, o modo da cavidade deve: (a) permitir uma alta densidade de energia; (b) permitir colocar a amostra em um máximo de \mathbf{H}_1 e mínimo de \mathbf{E}_1 (isto aumenta a absorção ressonante da potência enquanto reduz as perdas dielétricas não ressonantes) e, (c) ter \mathbf{H}_1 perpendicular ao campo magnético externo \mathbf{H}_0 (o que possibilita a atuação de um torque máximo sobre o sistema de spin pelo campo na direção de rotação).

Um exemplo de cavidade retangular utilizada em EPR está esquematizado na Figura 3.2.

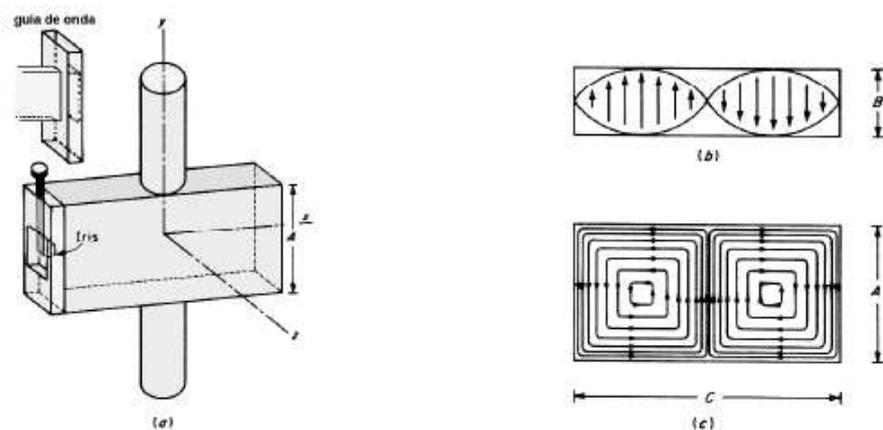


Figura 3.2. (a) Cavidade de microonda retangular com modo de operação TE₁₀₂. (b) contorno do campo elétrico no plano xoz. (c) fluxo de campo magnético no plano xoy. A é aproximadamente meio comprimento de onda, C é exatamente dois meios comprimentos de onda e a dimensão B não é crítica, mas deve ser menor que meio comprimento de onda. Fonte: adaptado de Wetz e Bolton, 1972.

O modo mostrado, que foi o utilizado nos experimentos deste trabalho, é referido como TE₁₀₂, com o subscrito designando o número de meio comprimento de onda ao

longo das várias dimensões. A energia de microonda é acoplada dentro (e fora) da cavidade por um pequeno orifício chamado Íris (ver Figura 3.2(a)). O tamanho da Íris controla a quantidade de microonda que entra na cavidade e a que reflete da mesma. A Íris realiza esta função através de um cuidadoso “casamento de impedâncias” entre a cavidade e da guia de onda, por intermédio de um parafuso móvel. Para uma máxima sensibilidade do experimento, é necessário acoplar a cavidade à guia de onda criticamente. Acoplamento crítico resulta numa máxima transferência de potência entre a guia de onda e a cavidade. Para verificar esta condição, variamos a potência de microonda incidente. Se a potência refletida da cavidade que (retorna ao detector) permanece constante, estamos em acoplamento crítico.

A “qualidade” de resposta de qualquer sistema ressonante é comumente descrita por um fator de mérito, universalmente representado pelo símbolo Q . O Q ou fator de qualidade da cavidade indica quão eficientemente a cavidade armazena energia de microonda. Quando Q aumenta a sensibilidade do espectrômetro também aumenta. O fator- Q é definido por:

$$Q = \frac{\nu_0}{\Delta\nu} \quad (45)$$

onde ν_0 é a frequência de ressonância e $\Delta\nu$ é a largura a meia altura do pico ressonância.

É possível visualizar este efeito através representação gráfica da potência refletida pela cavidade em função da sua frequência, quando o ponte de microonda opera no modo “Tune”, enviado à cavidade um sinal de microonda com uma certa largura de banda em frequência. Esta representação, ilustrada na Figura 3.3, é comumente chamada de *dip*, e pode ser visualizada diretamente no monitor do computador - no caso do espectrômetro da Bruker - ou através de um osciloscópio acoplado ao equipamento, no caso de espectrômetros mais antigos, como o da marca Varian, existente no nosso laboratório. O mínimo do “dip” corresponde a frequência de ressonância para a qual a potência de microonda é absorvida pela cavidade e não é refletida de volta ao diodo detector. Centralizando o “dip” no display do monitor (ou do osciloscópio), a fonte de microonda pode ser ajustada para oscilar com a mesma frequência que a frequência de ressonância da cavidade. Na Figura 3, temos um esboço do comportamento da potência de microonda refletida (“dip”) da cavidade ressonante.

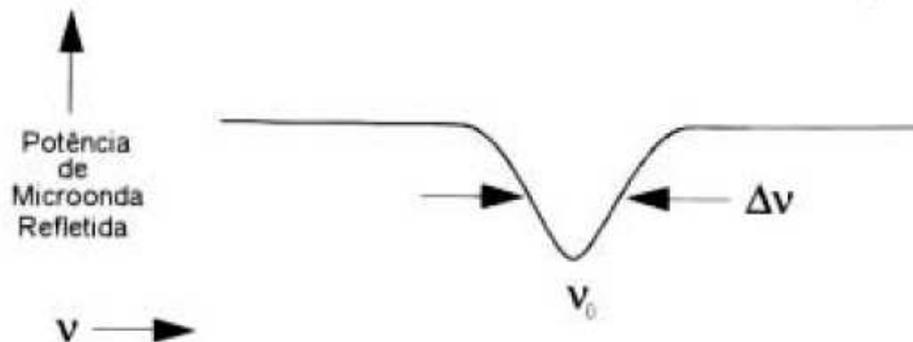


Figura 3.3. Esboço do modo de cavidade (adaptado de Weber, 1995).

A consequência da condição de ressonância é que haverá uma onda estacionária em todo o circuito de microondas com uma frequência igual a da cavidade ressonante. Ondas Eletromagnéticas estacionárias têm suas componentes de campo elétrico e magnético exatamente fora de fase, isto é, na região onde o campo magnético é máximo, o campo elétrico é mínimo e vice-versa.

A distribuição espacial das amplitudes dos campos elétricos e magnéticos na maioria das cavidades usadas em EPR está mostrada na Figura 3.2(b) e 3.2(c).

Podemos então usar a separação espacial dos campos elétrico e magnético na cavidade com grande vantagem. A maioria das amostras apresenta absorção de microonda não-ressonante via campo elétrico, fazendo com que o Q seja destruído pelo aumento da energia dissipada. Colocando nossa amostra na região de mínimo campo elétrico e, conseqüentemente, no máximo de campo magnético, obtêm-se o melhor sinal e a mais alta sensibilidade, dado que é o campo magnético oscilante o responsável pela absorção em EPR.

Agora, como todas estas propriedades da cavidade dão origem ao sinal de EPR?

Quando a amostra absorve a energia de microonda, o Q é reduzido devido ao aumento das perdas dentro da cavidade. As mudanças no acoplamento por causa deste efeito alteram, por sua vez, a impedância desta. Com isso, a cavidade se afasta ligeiramente da condição de acoplamento crítico e, portanto, parte da microonda é refletida de volta a ponte, resultando no sinal de EPR.

3.1.2 A Ponte de Microonda

Um espectrômetro de EPR mais convencional usual utiliza como fonte de radiação de microonda um Klystron. O Klystron é um tubo com vácuo (gerador baseado num tipo de válvula com este nome) que pode produzir oscilações de uma nuvem de elétrons que irradia microondas centradas num pequeno intervalo de frequência. Espectrômetros mais modernos, como é o caso do utilizado neste estudo, da marca Bruker ELEXSYS, utilizam como fonte geradora de microonda um diodo, conhecido como diodo *Gunn*.

Entretanto, toda sistemática do funcionamento da ponte é análoga nos dois casos, sendo a única diferença o dispositivo que gera a microonda, o qual, para o espectrômetro usado neste trabalho, é o diodo *Gunn*.

No modo de operação “tune”, o sinal de saída do gerador é uma banda larga em frequência usualmente referida como sendo um modo. Geralmente, a fonte seleciona o modo de mais alta potência de saída, mostrando-o num osciloscópio ou no display do monitor como é o nosso caso (ver Figura 3.6). Como mencionado anteriormente, devido à absorção ressonante pela cavidade, haverá a formação do “dip” na região do modo que corresponde a frequência de ressonância da cavidade. Ajusta-se então a voltagem do refletor na fonte para que o “dip” ocorra no centro deste modo.

Após o processo acima, que é conhecido como sintonia, o modo de operação da ponte é mudado para o modo de operação, onde a ponte passa operar somente na frequência de ressonância da cavidade. É extremamente importante para o funcionamento do espectrômetro, que a frequência do Klystron (ou diodo Gunn) no modo de operação, seja muito estável, uma vez que o processo de troca de energia na cavidade ressonante depende fortemente da frequência da radiação incidente. Assim, a estabilização deve ser acompanhada por um sistema de Controle Automático de Frequência (CAF). Variações no valor da frequência da cavidade que não são acompanhados pelo valor da frequência da microonda do gerador, causam a variação do fator Q , o que dá a uma componente dispersiva no sinal detectado. Desta forma, para evitar a presença desta componente dispersiva, o sistema eletrônico CAF reajusta continuamente a frequência do sinal gerador do diodo *Gunn* de tal forma que o sistema opera sempre na frequência de ressonância da cavidade.

Outro componente da ponte de microonda é o circulador. O circulador é usado fundamentalmente para direcionar a potência de microonda para a cavidade bem como o sinal refletido dela ao diodo detector (veja Figura 3.3). Ele é um dispositivo não recíproco, isto é, permite a passagem (com baixa perda) de uma onda viajando num sentido qualquer, porém, atenua fortemente as que viajam na direção reversa.

O detector é um diodo de barreira Schottky, o qual converte a potência de microonda a uma corrente elétrica (diferença de potencial dc). Em baixos níveis de potência (< 1 mW) a corrente no diodo é proporcional à potência de microonda e o detector é chamado um detector de lei quadrada, devido a operar na região quadrática da curva característica do diodo. Ver Figura 3.4.

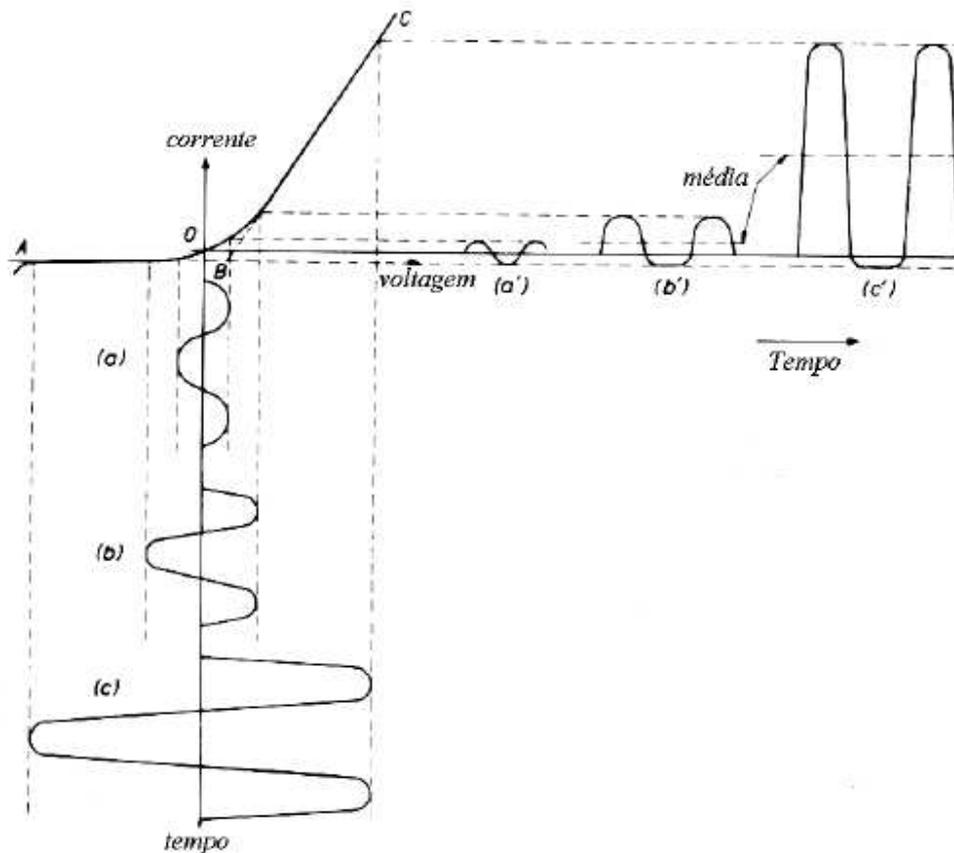


Figura 3.4. Ilustração do uso de um detector estático característico para converter vários níveis de tensão de entrada em corrente de saída. Adaptado Wilmshurst, 1969.

Recordemos agora que a potência elétrica é proporcional ao quadrado da tensão ou corrente. Em níveis altos de potência (> 1 mW) a corrente no diodo é proporcional à raiz quadrada da potência de microonda e o detector é então chamado de detector linear, dado

que nesta região a inclinação da curva característica do diodo é constante e a detecção é aproximadamente linear.

A transição entre as duas regiões do diodo é dada de uma forma muito gradual. Para uma medida quantitativa da intensidade do sinal, as medidas devem ser realizadas com o diodo detector operando na região linear. Os melhores resultados são obtidos com aproximadamente 200 mA de corrente no detector. Para assegurar que o detector opere neste nível, há um braço de referência (*reference arm*) que fornece ao mesmo alguma potência de microonda extra ou “bias”. Há outras partes numa ponte de microonda, por exemplo, os controles (medida de frequência e potência de microondas) e equipamentos eletrônicos de segurança que não serão mencionados aqui porque não são de extrema necessidade para o entendimento das operações básicas da ponte.

3.1.3 Sistema de Eletroímãs

O magneto (ou eletro-ímã) é a componente do espectrômetro responsável pela criação do campo magnético externo. Ele deve ser estável e uniforme ($\sim 10\text{mOe/cm}^3$) sobre todo o volume da amostra e é importante que o campo magnético seja variável de forma linear. Isto implica o uso de um eletromagneto com uma fonte de potência regulável. Utiliza-se um sistema eletrônico (*lock-in*) de controle automático de campo magnético através de um sensor de Efeito-Hall para corrigir qualquer variação no campo magnético. Medidas do campo magnético real na amostra são realizadas com uma sonda de ressonância magnética nuclear (NMR) colocada externamente à cavidade de microonda.

3.1.4 Sistema de modulação e detecção

Uma vez que o sinal de ressonância aparece como uma voltagem nos terminais de saída do detector, ele deve ser conduzido para um receptor convencional e por sua vez para o sistema de saída de dados. Para diminuir o ruído eletrônico $1/f$, utiliza-se a técnica de modulação. Esta é uma técnica de detecção sensível à fase que utiliza uma modulação do campo magnético externo.

Comumente, utiliza-se uma frequência de 100 kHz como frequência de modulação a qual é obtida por pequenas bobinas de Helmholtz em cada lado da cavidade ao longo do eixo do campo magnético externo (ver Figura 3.6). Paredes muito finas devem ser utilizadas para permitir a penetração do campo r.f. de 100 kHz. Sob estas condições, o sinal retificado no detector terá a amplitude modulada em 100 kHz, sendo portanto proporcional à inclinação (*slope*) da curva de absorção se a amplitude do campo de modulação for menor que a largura de linha ΔH . O campo magnético externo é varrido linearmente através de toda a linha de ressonância. Veja Figura 3.5.

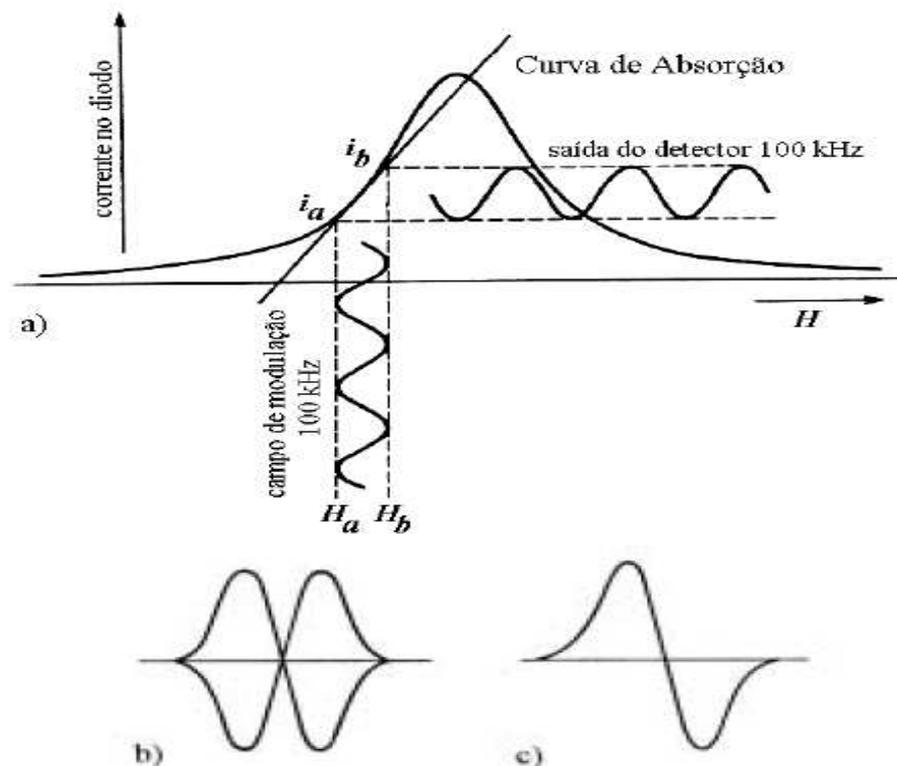


Figura 3.5. Efeito de uma pequena amplitude do campo de modulação (100 KHz) na corrente de saída do cristal detector, onde: (a) é origem do sinal, (b) o sinal não retificado, e (c) a saída de um retificador sensível a fase. Adaptado de Orton, 1968.

A intensidade do pequeno campo de modulação superpõe-se ao campo externo \mathbf{H}_0 . Como o campo resultante $\mathbf{H}_0 + \mathbf{H}_1$ varia entre os limites a \mathbf{H}_a e \mathbf{H}_b , a corrente do detector irá variar senoidalmente entre os limites i_a e i_b .

Quando a inclinação da curva de absorção é *zero*, a componente de 100 kHz no detector também será *zero*. No ponto de inflexão onde a inclinação é *máxima* a amplitude do sinal de saída também será um *máximo*. A polaridade de saída do detector sensível à fase (mais comumente conhecido como amplificador *lock-in*) está governada pelo sinal da inclinação; assim, para pequenas amplitudes de modulação, o sinal de saída aparece como aproximadamente a *primeira derivada* da curva de absorção.

O lock-in produz um sinal *dc* proporcional à amplitude do sinal de EPR modulado. Ele compara o sinal modulado com o sinal de referência utilizado para modular o campo magnético e produzir um sinal proporcional ao $\cos \varphi$, onde φ é a diferença de fase entre o sinal de EPR modulado e a referência. Qualquer sinal que não preencha estes requerimentos (isto é, ruído e interferência elétrica) é suprimido.

Uma outra técnica que melhora a sensibilidade de detecção consiste em utilizar uma pequena unidade de armazenamento que integra o sinal sobre um grande número de varreduras idênticas. O sinal de voltagem desejado é então adicionado coerentemente enquanto que o sinal proveniente dos ruídos é randomicamente subtraído. Dessa forma, a razão sinal-ruído aumenta como $N/\sqrt{N} = \sqrt{N}$ onde N é o número de vezes em que o espectro é obtido.

3.1.5 Princípio de Funcionamento do Espectrômetro de EPR

Agora que estamos familiarizados com os principais componentes de um espectrômetro de EPR, pode resumir o seu princípio de funcionamento.

O princípio do espectrômetro de EPR é, fundamentalmente, a detecção da potência absorvida pela amostra em função do campo magnético \mathbf{H}_0 aplicado. Portanto, a descrição de seu funcionamento pode ser resumida à forma de detecção da absorção de microonda pela amostra na cavidade.

Como vimos, uma radiação de microonda é gerada com uma frequência bem definida. Depois esta radiação é atenuada e levada até uma cavidade ressonante metálica, dentro da qual se localiza a amostra. A microonda refletida é então conduzida até um cristal detector. A partir de então, temos um sinal que pode fornecer uma função $P(H)$, com o campo magnético variando linearmente dentro de uma varredura definida. A microonda é

gerada por um diodo *Gun*, com frequências definidas para cada banda S(4,0 GHz), X (9.5 GHz) e Q (34 GHz) e com uma potência máxima de aproximadamente 200 mW.

A radiação é, então, direcionada por um circulador (que permite que o sinal passe num só sentido), nivelada por um sistema de controle de potência (“power leveler”), dividida em um feixe que é atenuado e mandado para a cavidade e outro que é atenuado e utilizado num acoplador direcional para a detecção do sinal refletido pela amostra. Dois sistemas de modulação diferentes frequências estão conectados em paralelo com as bobinas de modulação. O sinal detectado é pré-amplificado e enviado a unidade de modulação, através de um sistema seletor que processa o sinal, convertendo-o numa diferença de potencial (d.c) que é conectada ao eixo y do registrador.

Não podemos esquecer do Controle Automático de Frequência (CAF) que consiste de um pré-amplificador, um amplificador, um detector e um refletor. Esse aparato é utilizado na estabilização das flutuações entre a frequência do “Klystron” ou do diodo Gun e a frequência de ressonância da cavidade.

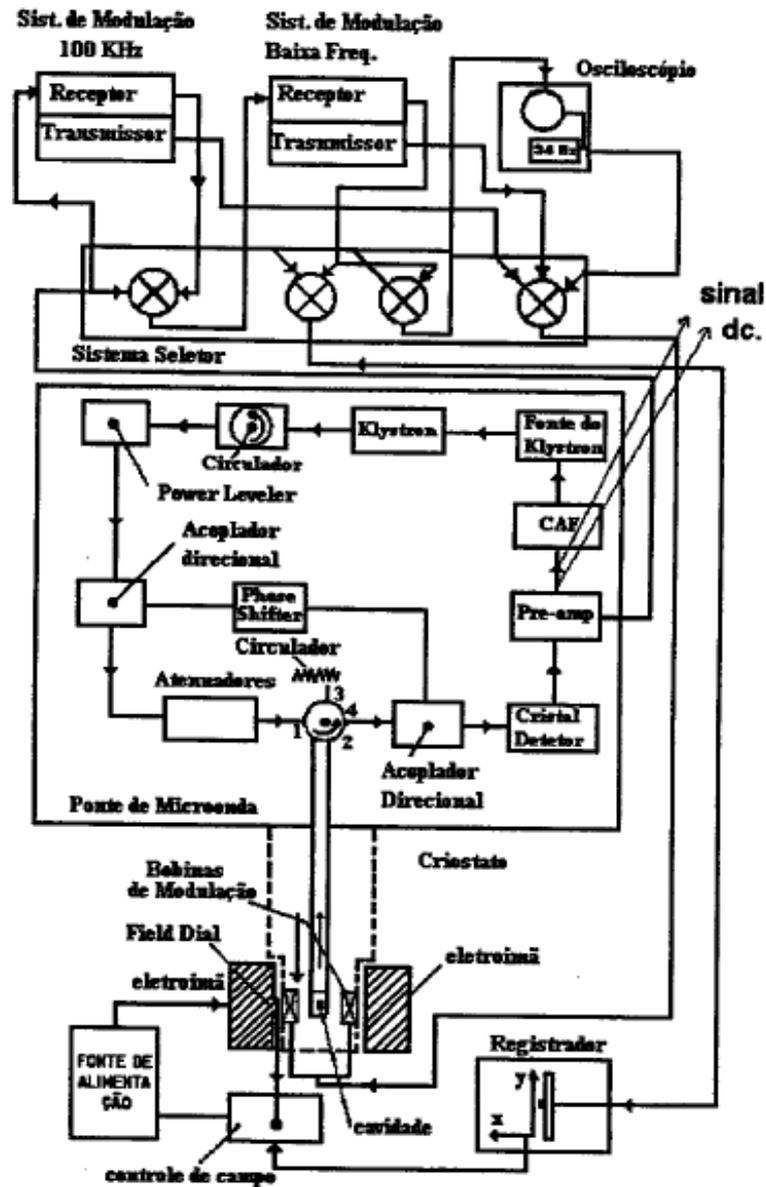


Figura 3.6. Esquema em blocos do Espectrômetro de EPR

A maioria dos espectrômetros de EPR tem como forma de linha registrada, a derivada da linha de absorção. Isto acontece pela utilização de um detector sensível a fase ("Lock-in detector"). Entre as vantagens obtidas (para medidas de EPR), têm-se a possibilidade de maior precisão na medida da largura de linha (que neste caso é a distancia entre os dois picos).

Já a medida consiste basicamente de colocar a amostra sob investigação no interior da cavidade de microonda alto-Q, onde se concentra o campo r.f. (rádio frequência). A fonte de microonda é ajustada à frequência de ressonância da cavidade e, com isso, conserva-se a frequência constante enquanto o campo magnético é variado até que a condição de ressonância seja satisfeita (Equação 2.2). Quando a energia de microonda é absorvida pelo sistema magnético. Ou seja, quando a absorção de energia do campo de microondas ocorre, há um aumento nas perdas totais na cavidade reduzindo então o fator - Q efetivo. A conseqüente mudança na onda estacionária no sistema de guia de onda acoplado deve então ser observada por um detector (diodo). O sinal detectado por sua vez alimenta o receptor e o sistema de saída associado (Orton, 1968).

3.2 Magnetômetro MPMS (SQUID)

O equipamento utilizado nas medidas de magnetização apresentadas neste trabalho é um Magnetômetro MPMS-5 (Magnetic Property Measurement System) produzido pela Quantum Design. Ele é um magnetômetro comercial que conta com sensor SQUID (Dispositivo Supercondutor de Interferência Quântica).

O MPMS é um sofisticado instrumento analítico configurado especialmente para o estudo de propriedades magnéticas de pequenas amostras sobre um amplo intervalo de temperatura e campos magnéticos. O magneto supercondutor é capaz de produzir campos no intervalo de -55 KOe a 55 KOe e um sistema de controle de temperatura de alta performance que permite medidas rápidas e precisas sobre um intervalo de temperatura de 1,9 a 400 K. Equipado com um forno especial, pode atingir até 800 K como temperatura máxima.

O esquema mostrado na Figura 7 apresenta os principais componentes do equipamento.

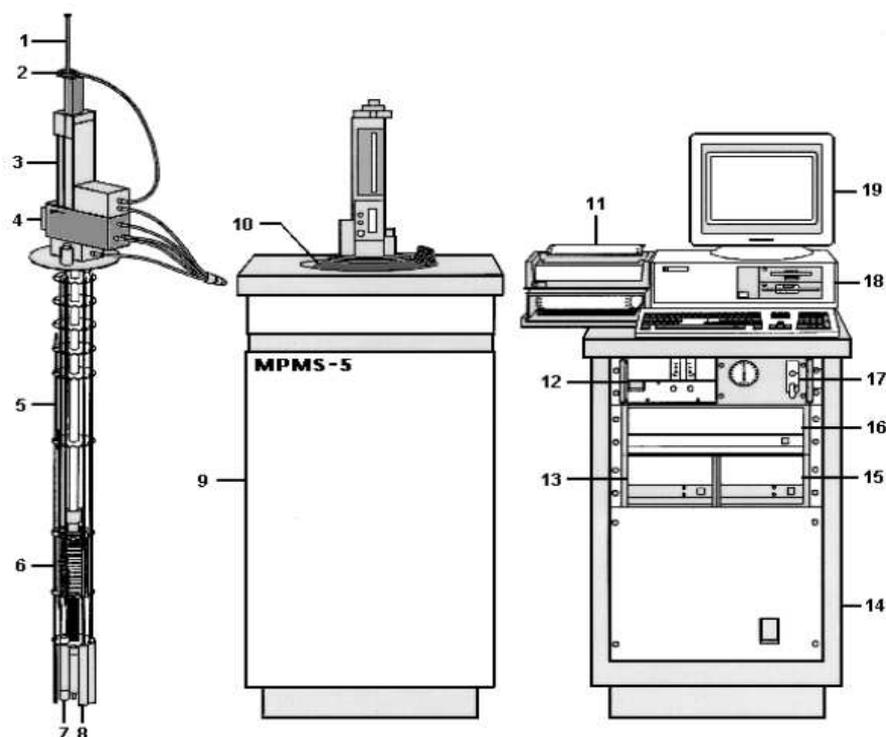


Figura 3.7. Esquema do magnetômetro SQUID contendo os seu principais componentes: 1 - Suporte de amostra; 2 - Mecanismo para girar a amostra; 3 - Mecanismo para o transporte da amostra; 4 - Visor; 5 - Sensor de nível de hélio; 6 - Magneto supercondutor; 7 - Impedância de fluxo (para controle de temperatura); 8 - Cápsula do sensor SQUID; 9 - Gabinete do Dewar; 10 - Dewar; 11 - Impressora; 12 - Fonte do Magneto; 13 - Controlador de temperatura; 14 - Gabinete; 15 - Unidade de distribuição de potência; 16 - Controlador Geral; 17 - Unidade de controle de fluxo de gás; 18 - Computador; 19 - Monitor. Fonte: adaptado de MPMS-5 System Manual, 1990.

As bobinas coletoras (“pick up coils”) que compõem o sistema de detecção SQUID estão acopladas ao circuito sensor por meio de um transformador de fluxo (proteção). O circuito sensor é composto por um laço contendo uma junção Josephson (S-N-S) que é acoplado a uma fonte de RF, às bobinas de coleta e a um amplificador de sinal especial.

O processo normal de medida usado consiste basicamente em posicionar a amostra no interior das bobinas detectores, fazendo com que ela atravesse todo o percurso das bobinas enquanto o sinal de voltagem induzido é levado pelo circuito detector até o sensor SQUID.

Na posição inicial, a amostra deve estar posicionada suficientemente afastada das bobinas de detecção tal que o SQUID não detecte nenhuma voltagem. A amostra é então tipicamente medida movendo-a repetidamente através das bobinas de detecção e lendo a

voltagem do detector SQUID. Se a voltagem do SQUID é lida em um número grande de pontos, podemos construir um gráfico dela como função da posição da amostra como mostrado na Figura 3.8 (RSO).

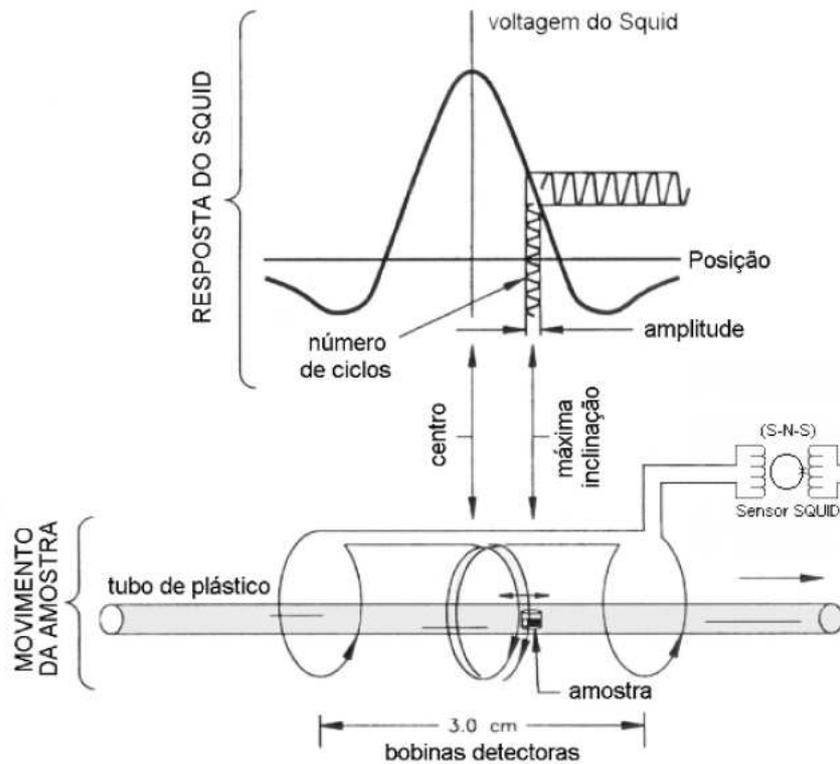


Figura 3.8. Esquema do sistema de detecção do Magnetômetro SQUID (modo RSO). Observe a típica curva de tensão x posição da amostra. Fonte: adaptado de MPMS-5 System Manual, 1990.

O conjunto destes dados é caracterizado por uma varredura (scan). As bobinas são enroladas na condição de *segunda derivada*, ou seja, as bobinas das extremidades são enroladas em sentido oposto as das centrais. Esta configuração rejeita fortemente a interferência da fonte magnética que se encontra próxima e permite que o sistema funcione sem a necessidade de uma blindagem (proteção) supercondutora em torno do detector SQUID.

A calibração do momento magnético para o sistema é feita medindo uma amostra padrão – Paládium – sobre um intervalo de campo magnético, e ajustando os fatores de calibração do sistema para obter o momento correto para o padrão.

3.3 Descrição das amostras

3.3.1 Filmes amorfos de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$

Filmes finos amorfos de GaAs dopados com Mn, cuja concentração foi variada de 0,5 a 10%, foram preparadas pelo prof. J.H. Dias da Silva através da técnica sputtering em rádio frequência (RF, 13,6MHz).

O processo de *sputtering* consiste na ejeção de átomos de um alvo, através do bombardeamento de íons. Os átomos ejetados posteriormente atingem um substrato de quartzo formando um filme sobre ele. Este processo ocorre dentro de uma câmara em pressões da ordem de 1×10^{-7} torr, na qual se introduz um gás inerte (na maioria das vezes argônio) cujos átomos são ionizados e depois acelerados na direção do alvo através de um campo assimétrico em rádio frequência. A rádio frequência (13,6 MHz) é aplicada para reduzir efeitos de carga elétrica acumulada em alvos isolantes.

O alvo foi o GaAs monocristalino, grau eletrônico com 100 mm de diâmetro. Nesses filmes de GaMnAs a inclusão de Mn foi realizada colocando pequenos pedaços de Mn metálico sobre o alvo. Para estudar efeitos do hidrogênio e suas propriedades magnéticas, no qual, esses filmes amorfos hidrogenados foram preparados sob pressão do gás Argônio e Hidrogênio, onde as quantidades relativas de Ar e H_2 foram controladas pela variação do fluxo de H_2 . Já os filmes finos de GaAsMn cristalinos foram preparados Centro de Spintrônica e computação quântica (*Center of Spintronics and Quantum Computation*) da Universidade da Califórnia de Santa Bárbara, (USA) e foram fornecidas ao nosso grupo pelo Prof. Dr Saul Oseroff da Universidade Estadual de San Diego através da técnica Epitaxia por feixe molecular - Molecular Beam Epitaxy (MBE).

Com a finalidade de se observar o nível de cristalinidade dos filmes finos de $\text{Ga}_{1-x}\text{As}_x\text{Mn}$ puros e hidrogenados preparados pela técnica acima *sputtering*, foram realizadas por nossos colaboradores, medidas de difração de raios-X (XRD) difratômetro Rigaku (Ultima 2000+), do Projeto Multi-usuários da Faculdade de Ciências da Unesp Bauru .

Em nossas amostras, que são filmes relativamente finos em relação à profundidade de penetração dos raios-X, é interessante realizar medidas de incidência quase rasante para melhor aproveitamento do feixe para minimizar efeitos indesejáveis das diferentes

espessuras. Utilizou-se incidência rasante fixa a 3° em relação à superfície do filme, e intervalo de detecção máximo com 2θ entre 28° e 80° . O comprimento de onda utilizado foi $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ (Cu Ka) [28].

A composição das amostras foi medida por EDX (Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X por Energia Dispersiva - Microscópio - DSM 960 - Zeiss, IFSC-USP), exceto pela presença de hidrogênio que foi detectada utilizando as bandas de absorção vibracionais do infravermelho.

Através dessas medidas determinamos a relação entre as concentrações de Ga e Mn nas amostras de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{N}$ (valor de x) e analisamos, através de medidas em diferentes pontos de cada amostra, a uniformidade da incorporação de Mn e a possível formação de clusters tanto de Ga quanto de Mn. Não foi possível determinar a relação entre o conteúdo de Ga e Mn e o conteúdo de N por motivo de limitação do equipamento: a energia das emissões do N está abaixo do limite mínimo do equipamento [28].

Medida de espectroscopia de absorção aplicada nos filmes finos de GaAs dopados com Mn e hidrogenados é EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) tomadas na borda K do Mn e Ga (realizada por G. de M. Azevedo) no LNLS-Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (D04B-XAS).

3.3.2 Filmes cristalinos de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$

Além dos filmes finos de GaAs dopados com Mn, foram estudados neste trabalho os filmes finos cristalinos de ZnO dopados com Co. Esses filmes foram obtidos, por colaboradores, usando-se a técnica deposição por laser pulsado orientado no eixo-c nos substratos de Al_2O_3 , onde concentração do Co nas amostras foi variada de 3 a 20%. O alvo de cerâmica de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x = 0$ a $0,20$).

As amostras de ZnCo_2O_4 foram preparada pela técnica de laser pulsado pelo uso convencional do processo de alvo de cerâmica, usando pó de ZnO e Co_2O_4 . Um laser (KrF, 248 nm, 10 Hz) com energia de $2,5 \text{ J/cm}^2$ foi usado para depositar os filmes sobre o substrato de Al_2O_3 . Foi feito vácuo na câmara de deposição de aproximadamente 10^{-6} Torr.

A temperatura do substrato foi mantida em $650 \text{ }^\circ\text{C}$, sendo que o oxigênio foi introduzido mantendo-se a pressão na câmara em 1 mTorr. A distância do alvo ao substrato

foi ajustada em 5 cm e a o período de deposição utilizado foi de 17 min. As espessuras dos filmes crescidos foram de aproximadamente 800 nm [27].

Nas medidas de XRD dos alvos de $Zn_{1-x}Co_xO$ todos os picos correspondem a difração de pó padrão do ZnO com estrutura wurtzite. Não houve nenhum um pico adicional correspondente à formação da fase secundária devido à incorporação de Co. As posições dos picos e as orientações dos filmes de $ZnCo_2O_4$ demonstraram, claramente que, a detecção de $ZnCo_2O_4$ relacionado à fase secundária nos filmes de $Zn_{1-x}Co_xO$ são difíceis de serem analisadas pela técnica de XRD. Posteriormente, serão discutidos com mais detalhes.

No entanto, pelas medidas de Espectroscopia Raman foram estudados a evolução dos alvos e filmes de $Zn_{1-x}Co_xO$ e $ZnCo_2O_4$. Alguns trabalhos já haviam sugerido $ZnCo_2O_4$ como sendo uma fase secundária responsável pelo ferromagnetismo, o que nos motivou a estudá-lo com mais atenção.

Capítulo 4 - Resultados e Discussão

Iremos neste capítulo apresentar os resultados encontrados ao longo do estudo, como também discutir suas possíveis interpretações em busca de um entendimento mais completo das propriedades físicas encontradas nos materiais estudados. Esse capítulo também está dividido em duas partes, uma para cada classe de materiais $Ga_{1-x}M_xAs$ hidrogenado ou não e $Zn_{1-x}Co_xO$. Daremos início a este capítulo apresentando os dados relativos aos filmes de $Ga_{1-x}M_xAs$ hidrogenados ou não.

4.1 $Ga_{1-x}M_xAs$

Como mencionado nos capítulos anteriores, filmes cristalinos e amorfos de GaAs dopado com Mn foram estudados nesse trabalho.

Medidas de Difração de Raios-x para diversos filmes, com diferentes parâmetros de crescimento e diferentes concentrações do íon dopante (Mn^{2+}), foram realizadas por colaboradores no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) com o objetivo de se estudar as propriedades estruturais [26], e de se estabelecer como o grau de cristalinidade

do filme evolui dependendo dos diversos parâmetros de crescimento e/ou da incorporação de Mn ou H.

Uma das principais conclusões desses estudos foi a de que a incorporação de Hidrogênio tende a reduzir a desordem estrutural e aumentar o grau de cristalinidade do filme. Também foi encontrada certa correlação entre o grau de cristalinidade do filme e parâmetros de crescimento como a temperatura do substrato, e em menor grau, com a dopagem de Mn [29].

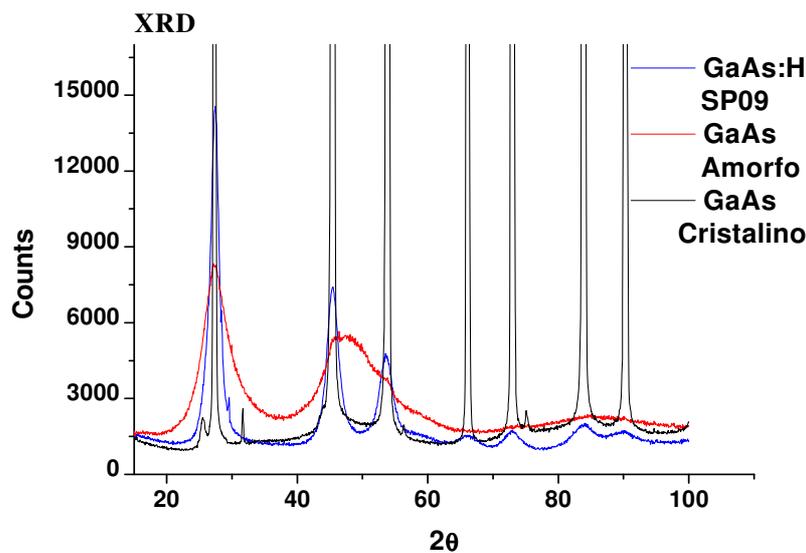


Figura 4.1. Medida de XDR. Intensidade em função de 2θ para os filmes finos GaAs e GaAs:H. [26]

A Figura 4.1 ilustra o efeito da incorporação de hidrogênio na cristalinidade dos filmes de GaAs através dos dados de difração de Raios-x (XRD). Comparando as medidas de XRD para os filmes cristalinos e amorfos, podemos observar, a partir da figura 4.1 (acima), que o difratograma azul (GaAs:H-amorfo) já começa a apresentar os picos de difração característicos de filme cristalino enquanto o espectro vermelho (GaAs-amorfo) apresenta somente poucos picos largos evidenciando seu caráter predominantemente amorfo.

Uma análise mais cuidadosa dos espectros de XRD realizadas por nossos colaboradores para todos os filmes estudados, nos permitiu classificar os filmes em termos do seu grau de cristalinidade (ou de forma similar, em termos de tamanhos de cristalitos), que foi cuidadosamente obtido a partir do refinamento do espectro de XRD e da análise da largura dos picos de difração. [26,29].

Uma outra caracterização estrutural importante realizada por colaboradores (G. De. Azevedo) nos filmes de $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ hydrogenado ou não foram os experimentos de *extended X-ray absorption fine structure* (EXAFS) na borda-K do Ga (10367 eV) e na borda-K do Mn (6539 eV). Esses experimentos buscam a confirmação do que o Mn estava realmente substituindo o Ga, e não entrando intersticial ou formando aglomerados (clusters) de Mn.

A Figura 4.2, apresenta essas medidas de EXAFS [26,29] na borda-K do Mn, figura 4.2a, para dois filmes de GaAs dopados com Mn em comparação com medidas de EXAFS [26] na borda-K do Ga, figura 4.2b, para os filmes de GaAs puro. A partir das análises dessas medidas, pode-se obter um valor de aproximadamente 2,45 Å para as ligações Mn-As e Mn-Ga, sendo que as ligações GaAs na rede de GaAs é de aproximadamente 2,45 Å, o que sugere que Mn substitui o Ga nas amostras GaAsMn.

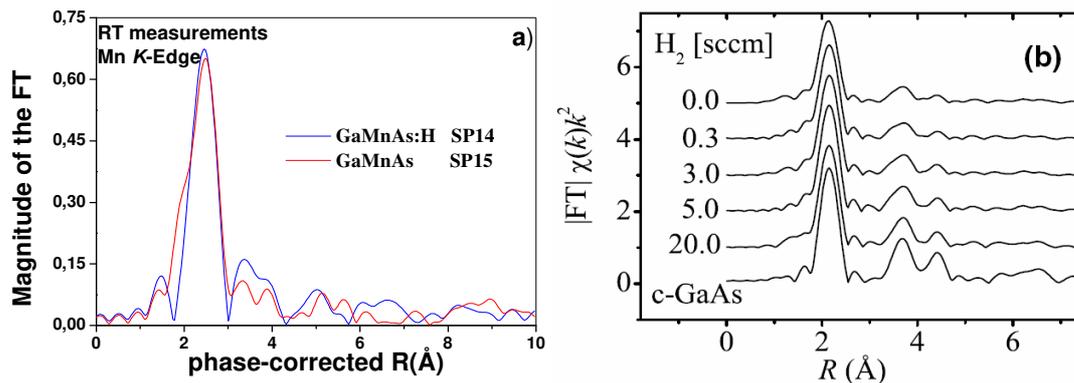


Figura 4.2a). Magnitude da TF em função da distância da fase corrigida para os filmes SP14 e SP15. A linhas azul e vermelha são as medidas de EXAFS na borda-K do Mn para os filmes de GaMnAs:H e GaMnAs, respectivamente. Figura 4.2b. Magnitude da TF em função da distância da fase corrigida para os filmes de GaMnAs. As linhas são as medidas de EXAFS na borda-K do Ga para diferentes fluxos de H₂. [26]

Então, após as amostras serem caracterizadas estruturalmente, como descritas acima, iniciou-se as caracterizações magnéticas dos filmes, que é o tema central deste trabalho. Nesta dissertação foram estudadas por volta de 50 amostras entre filmes de GaAs amorfos dopados com Mn ou puros, hydrogenadas ou não. Na Tabela 1, mostramos um grupo de amostras selecionadas criteriosamente, que foram estudadas em com maiores detalhes nessa dissertação.

Dentre elas, estaremos apresentando os resultados para as amostras em negrito. Para essas amostras, a concentrações de Mn nos filmes finos, obtidas por duas técnicas

diferentes (magnetização e EDX) concordam de maneira excelente, e inclusive se aproximaram dos valores nominais referente à amostra em questão. Além do mais, elas estão organizadas em ordem de cristalinidade obtida pela análise de XRD [26, 29] de cima para baixo, indo de mais cristalina para a menos cristalina.

Amostras	Temperatura (°C)	PRF	espessura(nm)	Mn (%)	Mn[%]EDX
SP13(qtz) GaMnAsH	20	30	430	3,3	3,1
SP14 (qtz) GaMnAsH	20	45	1300	6	6
SP58(sq1) GaMnAsH	65		1287	~2	3
SP15(qtz) GaMnHAs	20	45	1650	~5	5
SP26 GaNMn:H	20	60	1384,8	6	7,1
SP29 GaMnN	300	30	1000	~1	0,5
SP09(qtz) GaAsH	20	30	436	0	
SP16(qtz) GaMnAs	200	6	340	~0	
SP55(SQ1) GaMnAs	65		1287	~0,1	0,2
SP56 (sq1) GaMnAsH	65		1287	0,48	0,5
SP59(Sq1) GaMnAs	150		1287	0,8	

Tabela 1. A primeira coluna refere-se às amostras analisadas e a segunda, terceira e quarta coluna são parâmetros técnicos do crescimento do filme. A quinta coluna é a medida da concentração de Mn feita pelo ajuste da curva de Susceptibilidade em função da temperatura e a última coluna medida da concentração obtida a partir do experimento de EDX.

Na tabela 1, as espessuras dos filmes finos amorfos foram determinadas por interferometria, utilizando as franjas de interferência nas medidas de transmitância e refletância em função do comprimento de onda (Prof. J.H. Dias da Silva, Unesp – Bauru e colaboradores).

Começaremos a apresentação dos resultados da caracterização magnéticas dos filmes amorfos através das curvas de susceptibilidade magnética em função da temperatura para os filmes amorfos.

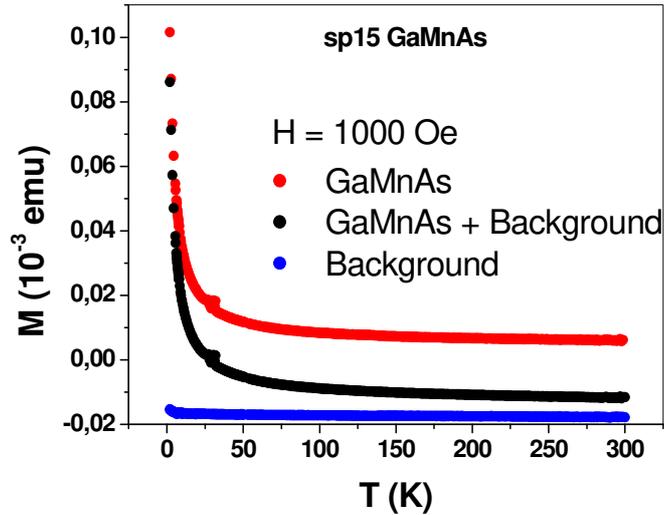


Figura 4.3. Magnetização em função da temperatura para o Background (azul), GaMnAs + Background (curva preta). A curva vermelha é a subtração da curva preta menos a curva azul.

Na Figura 4.3 exemplificamos como as análises de susceptibilidade em função da temperatura para todos os filmes foram realizadas. Como a massa de material no filme é pequena é necessária uma medida cuidadosa da contribuição do substrato, no caso, quartzo. Para todos os filmes finos medidos, foi subtraída dos dados a contribuição do substrato, de modo que a resposta magnética encontrada é a dos filmes de GaAs dopado os íons de Mn^{2+} localizados.

As curvas da dependência com a temperatura da susceptibilidade magnética, com campo magnético $H = 1000$ Oe, para vários filmes de GaAs dopados com Mn são mostrados na Figura 4.4. **Para todos os filmes amorfos GaAs dopados com Mn medidos, nenhuma transição ferromagnética foi observada.** Como pode ser visto na Figura 4.4, todos os filmes apresentaram comportamento paramagnético, seguindo uma *Lei de Curie – Weiss*, $\chi(T) = C/(T - \Theta_w)$, onde C é a constante de Curie e Θ_w é a temperatura de Curie. Para todos os filmes, encontramos valores de Θ_w sempre menores que 3 K ($|\Theta_w| < 3$ K).

Para se determinar a concentração de íons de Mn^{2+} nesses filmes utilizamos o ajuste para altas temperaturas ($k_B T \ll g\mu_B H$) dado por:

$$\chi = \frac{1}{3} \frac{N}{V} \frac{\mu_B^2 p^2}{k_B T} \sim \frac{C}{T} \quad (4.1)$$

onde N/V é o número de íons por unidade de volume, $\mu_B = 9,2741 \times 10^{-21}$ Erg/G é o magneton de Bohr, e $k_B = 1,38 \times 10^{-16}$ Erg/K é a constante de Boltzmann e $p = 5,9$ número de magneton de Bohr efetivo para íons de Mn^{2+} é o número de magneton de Bohr efetivo[Ashcroft-listar].

Dividindo a susceptibilidade pelo número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$) podemos, a partir do ajuste de Curie-Weiss, obtermos a constante de C, sendo assim, calcularmos N (concentração de íons de Mn^{2+}) nos filmes de $Ga_{1-x}Mn_xAs$

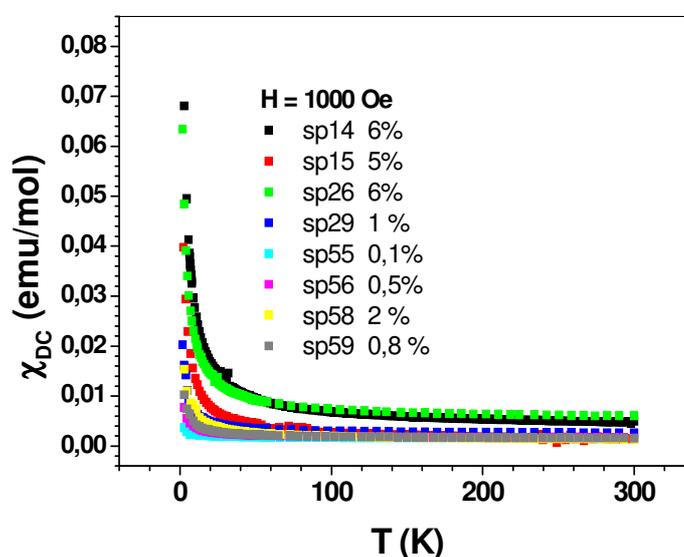


Figura 4.4. Susceptibilidade Magnética DC em função da temperatura para filmes finos amorfos de GaAs com diferentes concentrações de Mn.

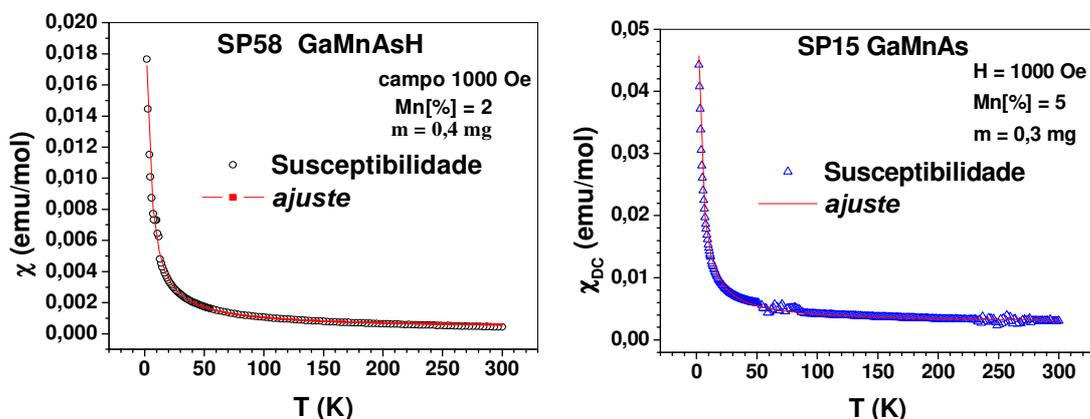


Figura 4.5. Dois exemplos de como foi realizado o ajuste pela Lei de Curie - Weiss empregada para todos os filmes, onde $Mn[\%] = 2\%$ e $\Theta_w \sim -2,3$ K para o filme SP58; $Mn[\%] = 3\%$ e $\Theta_w \sim -1,4$ K para o filme SP15.

O ajuste pela Lei de Curie – Weiss resultou em concentrações de Mn^{2+} que estão de acordo para maioria dos filmes comparados com as medidas de concentrações realizadas por EDX - Energy-dispersive X-ray spectroscopy - [29], como podemos observar pelos exemplos dos ajustes realizados, figura 4.5.

Para podermos confirmar que o paramagnetismo encontrado é devido aos íons de Mn^{2+} localizados, e para estudarmos as propriedades magnéticas locais desses íons em nossas amostras, realizamos então medidas de Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) para vários os filmes cristalinos e amorfos de diferentes concentrações e parâmetros de crescimento do filme. A figura 4.6 mostra os espectros de EPR para uma seleção de filmes que exemplifica o conjunto de resultados encontrados.

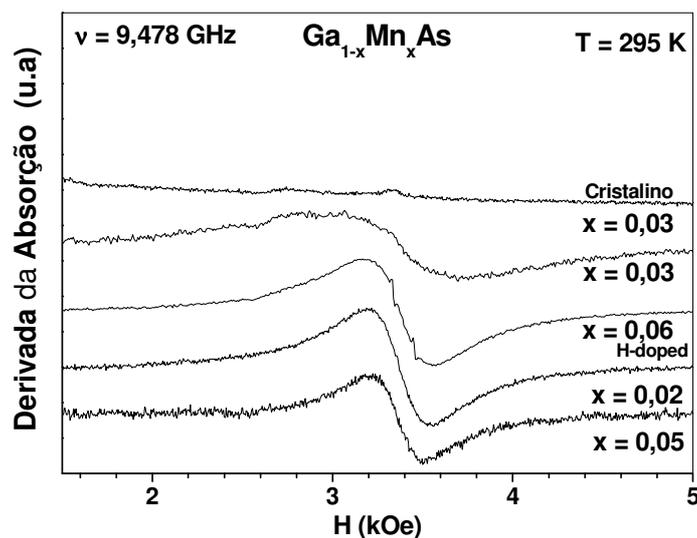


Figura 4.6. Espectro de EPR na temperatura $T = 295$ K, banda – X ($\nu \sim 9,5$ GHz) para diversos filmes finos de GaAs dopado com Mn, sendo que o filme com 6 % de Mn é hidrogenado.

Primeiramente, notamos que não foi observado nenhum sinal de EPR para o filme cristalino de Ga_{1-x}Mn_xAs ($x = 0,03$). Este foi o resultado para todos os filmes cristalinos medidos com diferentes concentrações de Mn^{2+} .

Já todos os filmes finos amorfos de GaAs dopados com Mn apresentaram uma linha de EPR dos íons de Mn^{2+} com g (g-factor) $\sim 2,01$ e largura de linha ΔH entre 300 a 800 Oe.

Comparando a largura de linha das diferentes amostras, podemos observar que não existe nenhuma sistemática entre a largura de linha e a concentração de Mn. Porém, a

largura de linha depende do nível de cristalinidade dos filmes amorfos. Os filmes foram ordenados conforme o nível de cristalinidade (Tabela 1) observado a partir das análises de refinamento de XRD realizadas por colaboradores [26]. Nota-se, também, a partir da figura 4.6, a presença de três pequenas linhas finas para a amostra de $x = 0,06$ associadas à presença de hidrogênio que discutiremos com mais detalhes posteriormente.

Para termos mais evidências que a ressonância observada estava associada aos íons de Mn^{2+} localizados, investigamos a dependência com a temperatura da intensidade da linha de EPR, figura 4.7.

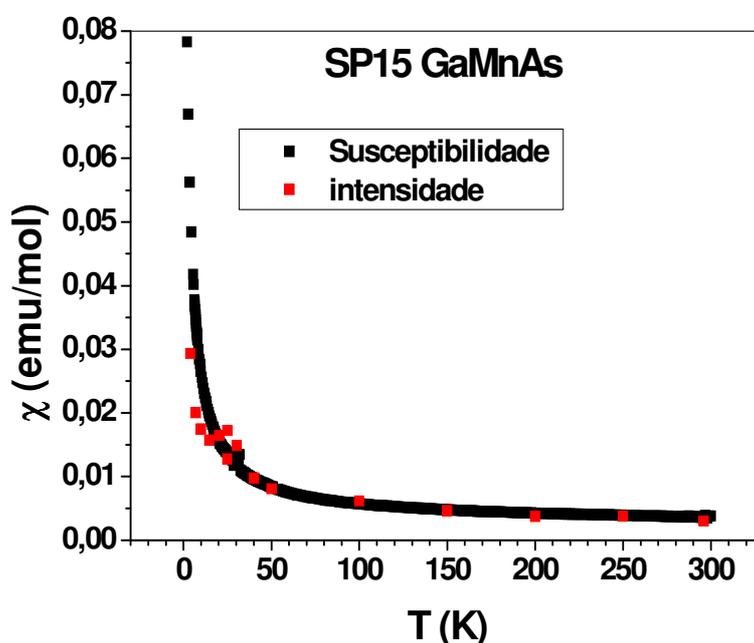


Figura 4.7. Intensidade integrada da linha de EPR normalizada pela curva de susceptibilidade magnética em χ (300 K) para amostra SP15.

A figura 4.7 mostra a intensidade integrada da linha de EPR (pontos vermelhos) obtida a partir da medida de Ressonância Paramagnética Eletrônica dos íons de Mn^{2+} para o filme amorfo SP-15 (que contém aproximadamente 3 % de Mn) para diferentes temperaturas normalizada pela curva de susceptibilidade magnética (pontos pretos) em χ (300 K).

Note que, a dependência com a temperatura da intensidade de EPR escala com a curva de susceptibilidade, indicando um comportamento paramagnético desses *spins*

localizados, e sugerindo que os *spins* que ressonam e os que contribuem para curva de susceptibilidade em função da temperatura são os mesmos.

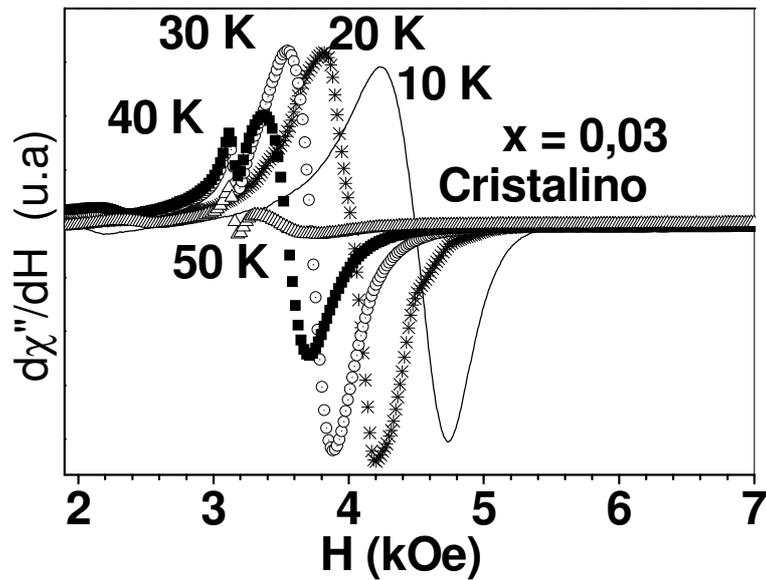


Figura 4.8. Derivada da absorção em função do campo magnético para diferentes temperaturas.

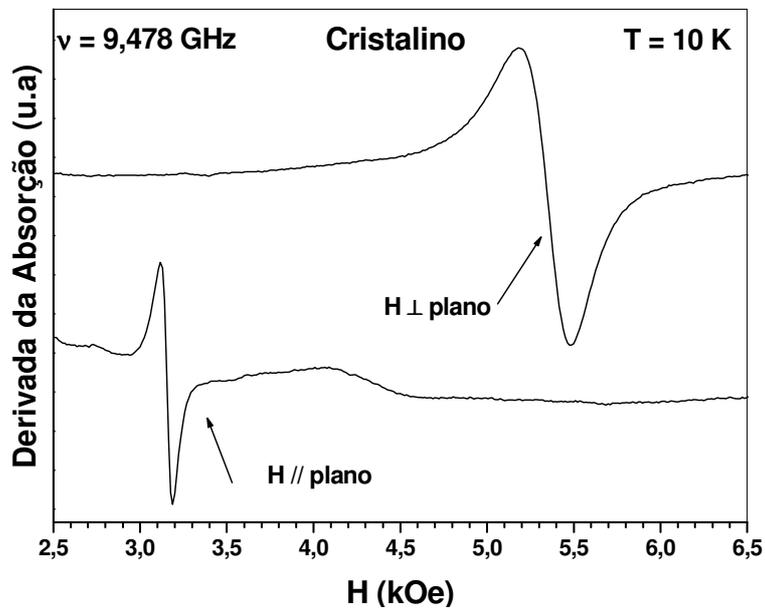


Figura 4.9. Anisotropia do modo ferromagnético para o filme cristalino $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ ($x = 0,03$) em $T = 10 \text{ K}$.

Para os filmes cristalinos, apesar de nenhum sinal de EPR não ter sido observado no estado paramagnético, modos ferromagnéticos foram observados para dois filmes abaixo de T_C . A figura 4.8 representa a medida de EPR para o filme fino cristalino de $Ga_{1-x}Mn_xAs$ ($x = 0,03$), com o magnético aplicado perpendicular ao plano do filme. Nota-se a partir dessa figura, a presença de modos ferromagnéticos para temperaturas abaixo de 50 K. Observamos também que à medida que a temperatura diminui, o fator demagnetizante aumenta, o que provoca o deslocamento no campo de ressonância para altos campos.

Medidas com o campo magnético paralelo e perpendicular à superfície do filme também foram realizadas e são mostradas na figura 4.9. Esse resultado mostrou uma típica anisotropia de modo ferromagnético, o que indica uma forte demagnetização para o campo magnético paralelo à superfície do filme, caracterizando o ordenamento magnético para $T \leq 50$ K.

Realizamos, também, medidas de EPR em função da temperatura ($4 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$) para os filmes amorfos da Figura 4.10.

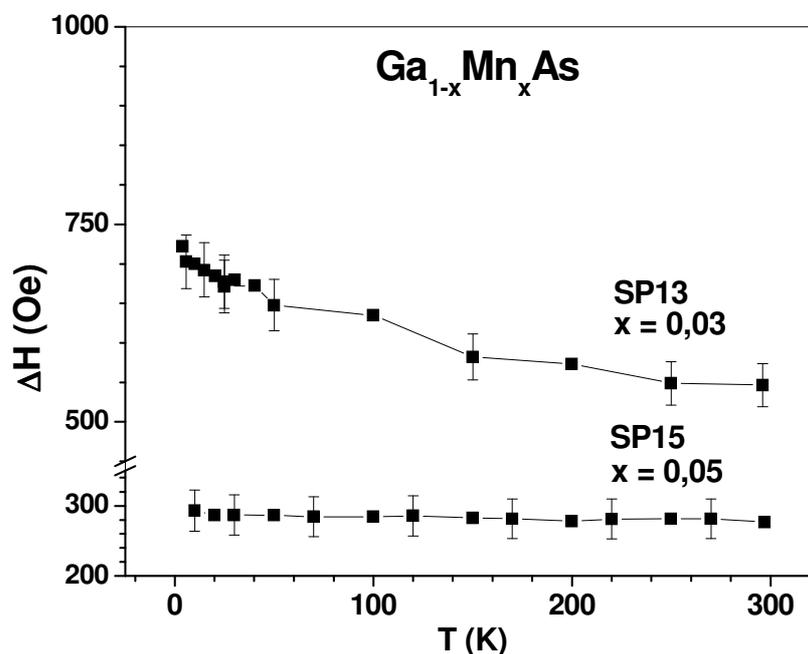


Figura 4.10. Largura de linha em função da temperatura para $Ga_{0,97}Mn_{0,03}As$ (SP 13) e $Ga_{0,95}Mn_{0,05}As$ (SP15).

Na figura 4.10 é apresentada a dependência da largura de linha de EPR com a temperatura para os filmes amorfos de GaAs:Mn com maior ($x = 0,03$) e menor ($x = 0,05$)

grau de cristalinidade segundo as análises de XRD [26, 29], (ver Fig. 4.6 e Tabela 1). A temperatura ambiente, o filme fino amorfo de $\text{Ga}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{As}$, que possui um grau de cristalinidade menor, possui uma largura de linha $\Delta H \sim 300$ Oe, por outro lado, para o filme $\text{Ga}_{0,94}\text{Mn}_{0,03}\text{As}$, mais cristalino, apresenta uma largura de linha $\Delta H \sim 550$ Oe.

Outra observação importante é que, enquanto para a amostra de $x = 0.05$ (SP-15) que é pouco cristalina, a largura de EPR é independente da temperatura, para o filme com nível de cristalinidade maior ($x = 0,03$ (SP 13)), o visível o alargamento da largura de linha de EPR do Mn^{2+} à medida que a temperatura diminua, indicando o desenvolvimento de correlação magnética de curto alcance entre os *spins* localizados Mn-Mn. Portanto, este resultado indica que à medida que o filme vai sendo tornando cristalino, os íons de Mn^{2+} começam a ser “enxergar” ao longo do filme.

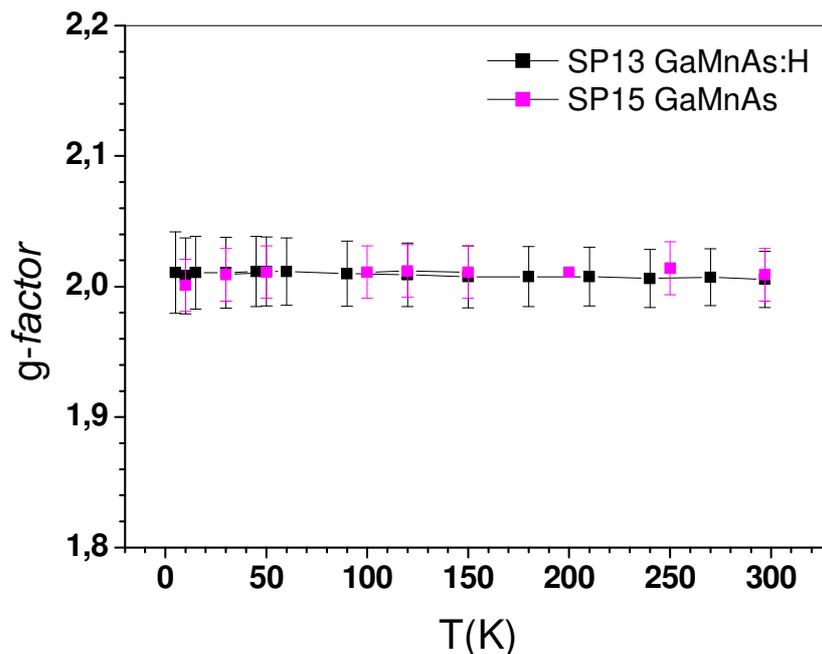


Figura 4.11. O fator-g da linha de EPR do Mn^{2+} em função da temperatura para as amostras $\text{Ga}_{0,97}\text{Mn}_{0,03}\text{As:H}$ e $\text{Ga}_{0,95}\text{Mn}_{0,05}\text{As}$.

A figura 4.11 representamos fator-g em função da temperatura para os mesmos filmes finos amorfos da figura 4.10. Notamos a partir dessa figura que fator-g é independente da temperatura, indicando ausência de qualquer campo interno no sítio de

Mn. Portanto, apesar de que nos filmes amorfos mais cristalinos existem correlações magnéticas, estas não são fortes suficientes para estabelecer um ordenamento magnético de longo alcance, consistente com o comportamento paramagnético global observado para todos os filmes amorfos na medidas de susceptibilidade magnética (Figura 4.4).

Para efeito comparativo, realizamos uma medida de magnetização em função de campos a $T = 2$ K para o filme cristalino ferromagnético da Figura 4.12 para o filme amorfo SP14 ($x = 0,06$) onde a concentração de Mn é maior.

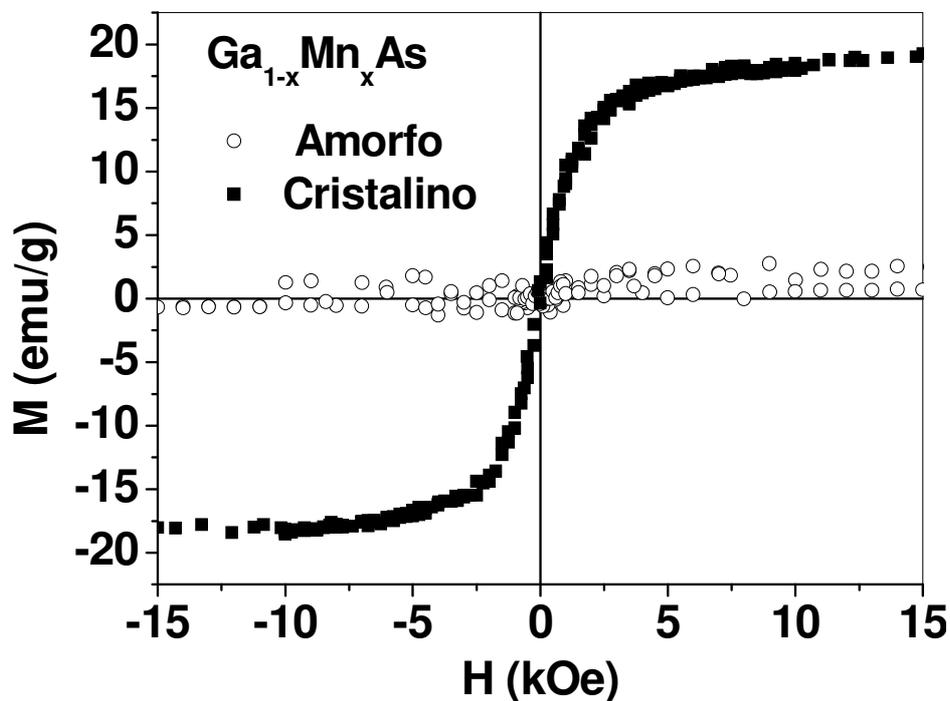


Figura 4.12. Medida de magnetização em função do campo magnético em $T = 2$ K para filme cristalino e amorfo de GaAs dopado com Mn.

Na figura 4.12, temos os resultados das medidas de magnetização em função do campo magnético em $T = 2$ K para os filmes mencionados. Observamos para o filme cristalino GaAs dopado com Mn um loop ferromagnético com saturação máxima de $M_S \sim 15$ emu/g, como pôde ser visto em outras literaturas. Já para os filme amorfo de GaAs dopado com Mn apresenta um comportamento paramagnético.

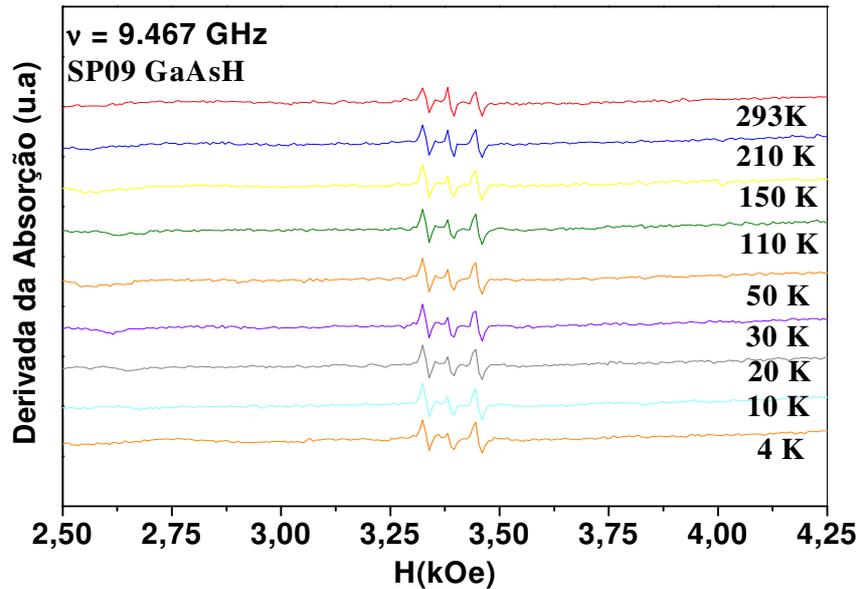


Figura 4.13. Derivada da Absorção em função do campo para $4 \leq T \leq 298$ K no filme de GaAs:H.

Vamos agora analisar as linhas finas de EPR observadas no filmes hidrogenados. Como já mencionado, quando o filme é hidrogenado, sobre a presença das três linhas estreitas de EPR que são mais intensas quanto maior for a dopagem com hidrogênio.

Escolhemos um filme de GaAs:H amorfo sem Mn^{2+} e estudamos a dependência com a temperatura do espectro de EPR associado com a presença de hidrogênio. A Figura 4.13 mostra a dependência com a temperatura do espectro com três linhas, revelando que a intensidade destas linhas são constantes em função da temperatura em todo intervalo de temperatura estudado ($4.2 \leq T \leq 300$ K). Esse resultado indica que estas linhas não podem ser originadas de momentos localizados (por exemplo, ligações pendentes (*dangling bonds*), para as quais a intensidade de EPR deve crescer com $\sim 1/T$. (ver figura 4.7). Portanto, o comportamento independente da temperatura dessas linhas sugere que elas são originárias de portadores de carga ($S = 1/2$) com caráter itinerante.

Como as linhas associadas à presença de hidrogênio são finas ($\Delta H < 10$ Oe) realizamos medidas de EPR em função da potência para $T = 4.2$ K, a fim de descartar a possibilidade dessas linhas estarem saturadas e por isso não aumentarem de intensidade com o decréscimo da temperatura. O comportamento esperado de crescimento linear da intensidade de EPR com a raiz quadrada da potência foi observado nesse experimento.

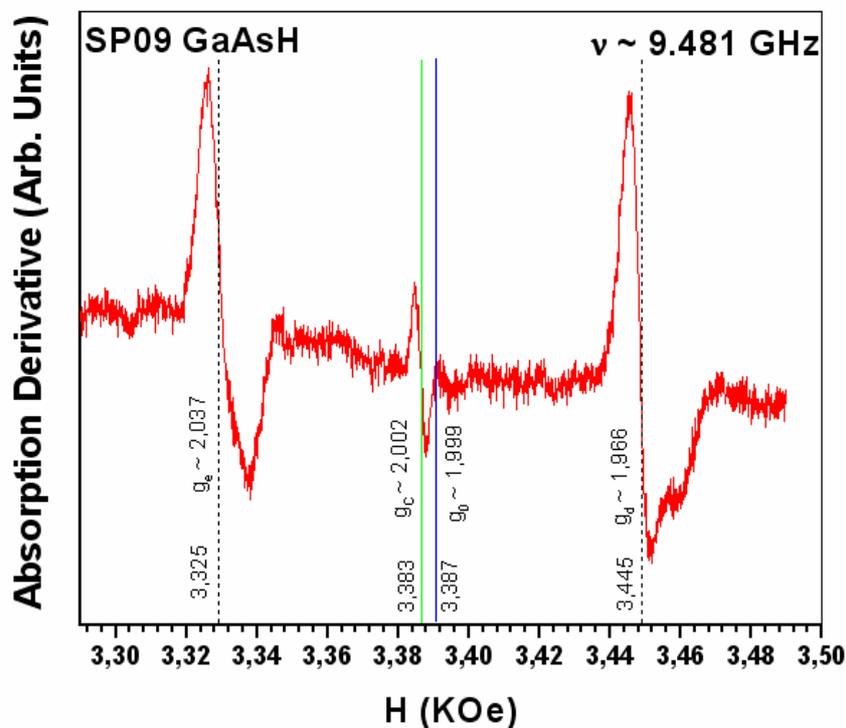


Figura 4.14. Derivada da absorção em função do campo magnético para o filme fino GaAs:H

Uma análise com mais detalhes dos parâmetros das três linhas do espectro de EPR associado à presença de hidrogênio é mostrada na Figura 4.14. As linhas verticais tracejadas indicam o campo de ressonância das linhas laterais, no qual temos um fator-g de $g_e \sim 2,0370(4)$ para o espectro à esquerda e um valor de $g_d \sim 1,9660(4)$ para o espectro à direita. A linha vertical azul é o campo de ressonância calculado pela fórmula de Breit-Rabi [33] $H = H_0 - AM_I - (A^2/2H_0)[I(I+1) - M_I^2]$ que proporciona um valor de $g_o \sim 1,9990(4)$ (que seria o fator-g para o caso de um espectro de $S = 1/2$ com desdobramento hiperfino para um spin nuclear $I = 1/2$). No entanto, a linha vertical verde indica o campo de ressonância para a linha central do espectro de EPR, que tem um valor de $g_c \sim 2,0020(4)$ deslocado para campos menores de g_M .

O teor de hidrogênio na amostra SP09 – GaAs foi estimado através da análise da figura 4.14, onde relacionamos a intensidades do espectro em estudo com a intensidade do espectro de uma amostra padrão *strong pitch*, da qual se conhece bem o número de *spins*. Lembrando que intensidade é proporcional ao número de *spins* e considerando que os dois experimentos foram realizados nas mesmas condições, podemos estimar a concentração do

hidrogênio como sendo de aproximadamente 10%. Essa estimativa do teor de hidrogênio poderá ser confirmada, posteriormente, através das análises ópticas.

O fato do campo de ressonância do espectro central não se encontrar exatamente no valor de H_0 calculado a partir do desdobramento hiperfino, indica que o espectro central é proveniente de portadores diferentes daquele que sente o campo hiperfino. No entanto, os outros dois espectros devem ser originados de portadores, pois a intensidade do espectro EPR se mostra independente da temperatura. Isso pode ser observado na figura 4.13, onde mostra espectro de EPR em função da temperatura. Voltaremos a esse ponto mais tarde.

Para buscarmos uma explicação para origem das três linhas do espectro associado a presença de H, apresentamos as análises da medidas realizadas por colaboradores Isso pode ser explicado através das análises de absorção no infravermelho, realizadas por colaboradores [28].

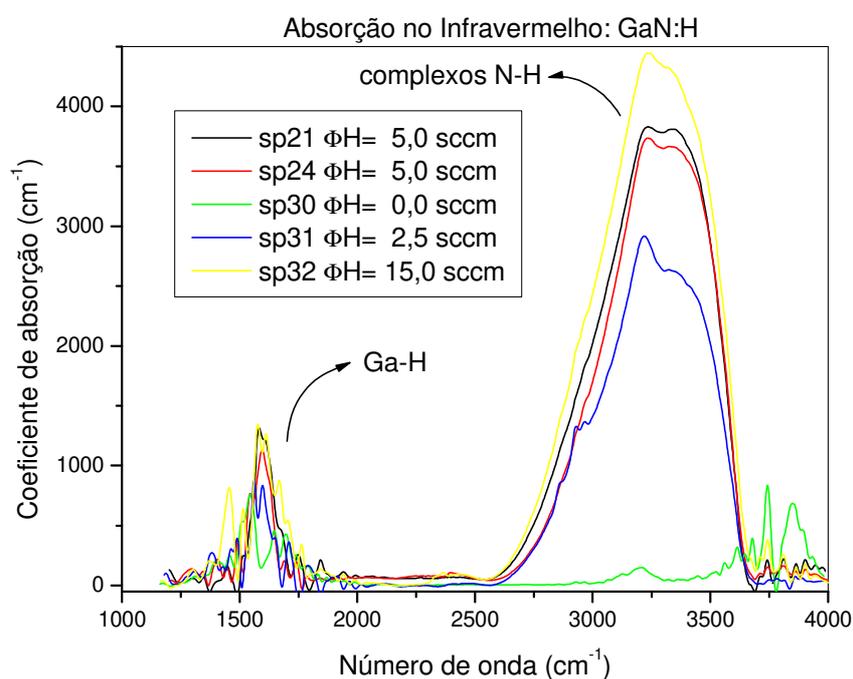


Figura 4.15. Curvas de coeficiente de absorção no infravermelho em função do número de onda.

A Figura 4.15 representa a medida de absorção no infravermelho, onde podemos observar um pico mais intenso para formação de complexo de N-H, que é predominante sobre a formação de Ga-H.

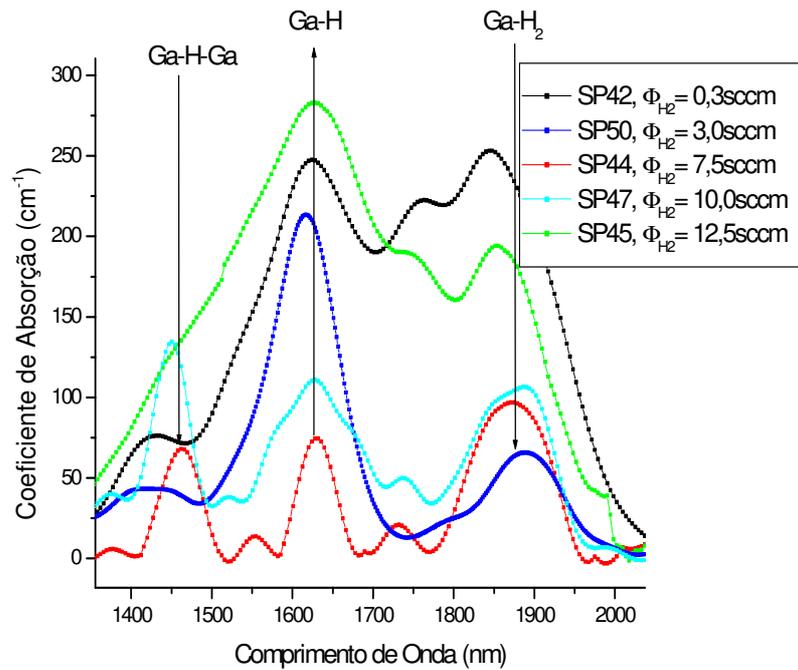


Figura 4.16. Curvas do coeficiente de absorção no infravermelho em função do comprimento de onda.

Por outro lado, quando não há introdução de N, a formação de Ga-H é predominante nos filmes de GaAs:H, figura 4.16. Se supusermos, por exemplo, que os portadores que proporcionam o espectro de 3 linhas da Figura 4.14 estão associados de alguma forma com as ligações do tipo Ga-H, esse espectro deveria diminuir muito de intensidade ou desaparecer para os filmes de GaN:H.

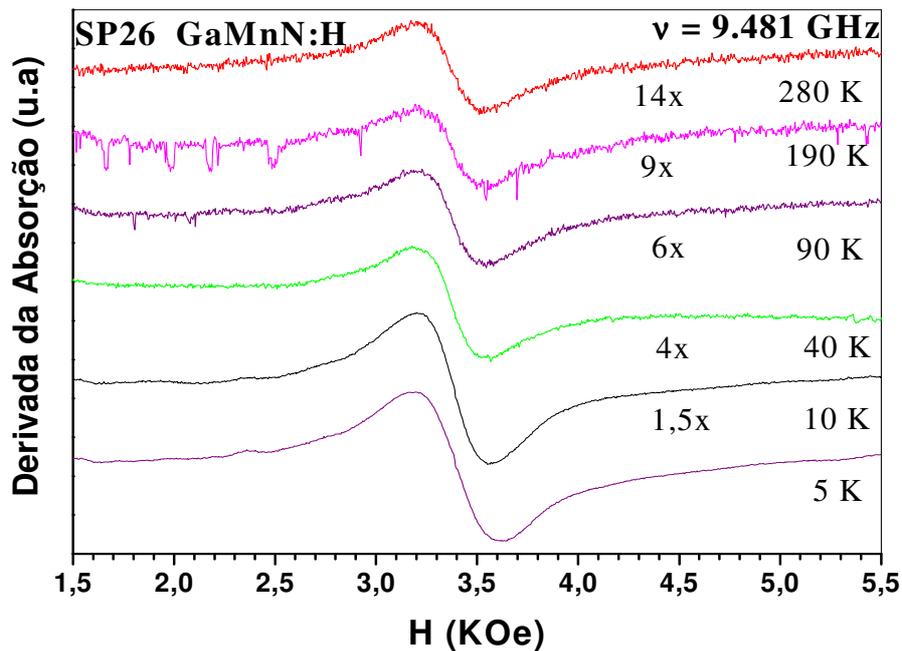


Figura 4.17. Derivada da absorção em função do campo magnético em $4 \leq T \leq 280$ K para o filme fino amorfo GaMnN:H.

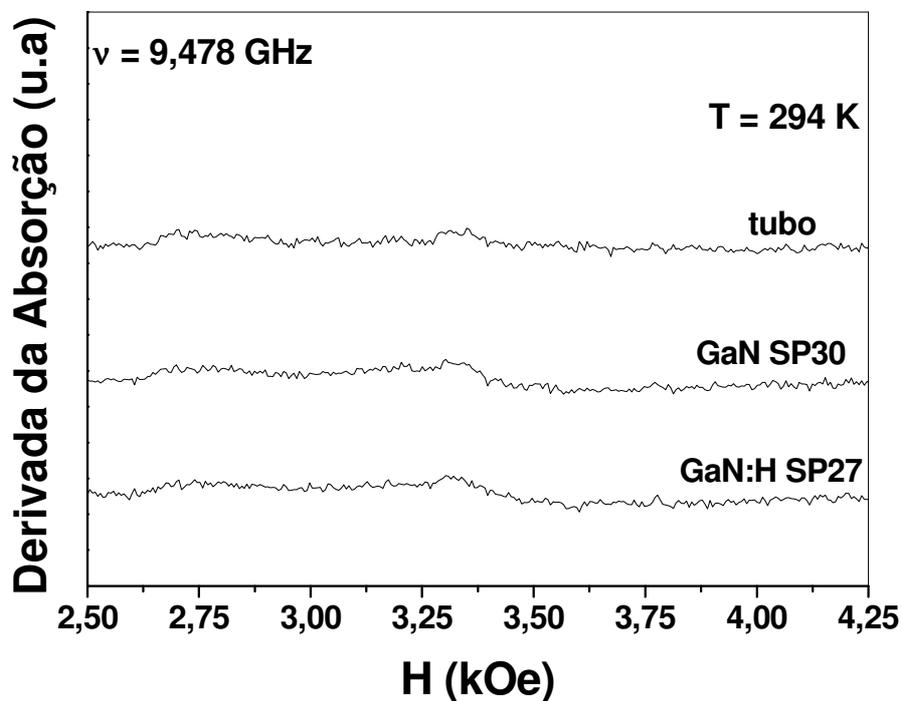


Figura 4.18. Espectro de EPR na temperatura $T = 295$ K, banda - X ($\nu \sim 9,5$ GHz) para filmes finos de GaN, GaN:H, e tubo (suporte para amostra).

A Figura 4.17 apresenta o espectro de EPR para uma amostra de filme amorfo de GaMnN:H com concentração equivalente de hidrogênio à amostra SP14 - GaMnAs:H - $x = 0,06$ (ver Tabela 1 e Figura 4.6), $T = 295$ K, banda x ($\nu \sim 9,5$ GHz). Apesar de possuir a mesma concentração de hidrogênio do filme SP 14 - GaMnAs:H que apresenta o espectro das três linhas finas, não se pode observar as três linhas associadas a presença de Hidrogênio no caso do filme de GaMnN:H. Outros filmes de hidrogenados de GaN e de GaN:H foram medidos e em nenhum caso o espectro das três linhas foi observado, figura 4.18.

Em termos do comportamento da ressonância do Mn^{2+} e das propriedades magnéticas dos filmes, os filmes amorfos de GaMnN:H e GaMnN apresentaram comportamentos qualitativos muito parecidos com os filmes amorfos de GaMnAs e GaMnAs:H.

Na figura 4.19 e 4.20, a curva preta e a azul representam filmes amorfos GaNMn com hidrogênio e sem hidrogênio, respectivamente. E, podemos observar, a partir da figura 4.19 e 4.20, um comportamento similar aos filmes de GaMnAs.

Notamos que a largura de linha aumenta conforme o nível cristalino dos filmes, que é maior para a amostra hidrogenada. Além do mais, um pequeno alargamento da linha a baixa temperatura, indicando uma curta correlação magnética entre os *spins* localizados dos íons Mn-Mn, começa ocorrer para as amostras mais cristalinas. Assim como, nos filmes sem N, o fator-g se mostra inalterado em função da temperatura, indicando que não há qualquer campo interno resultante no sítio de Mn.

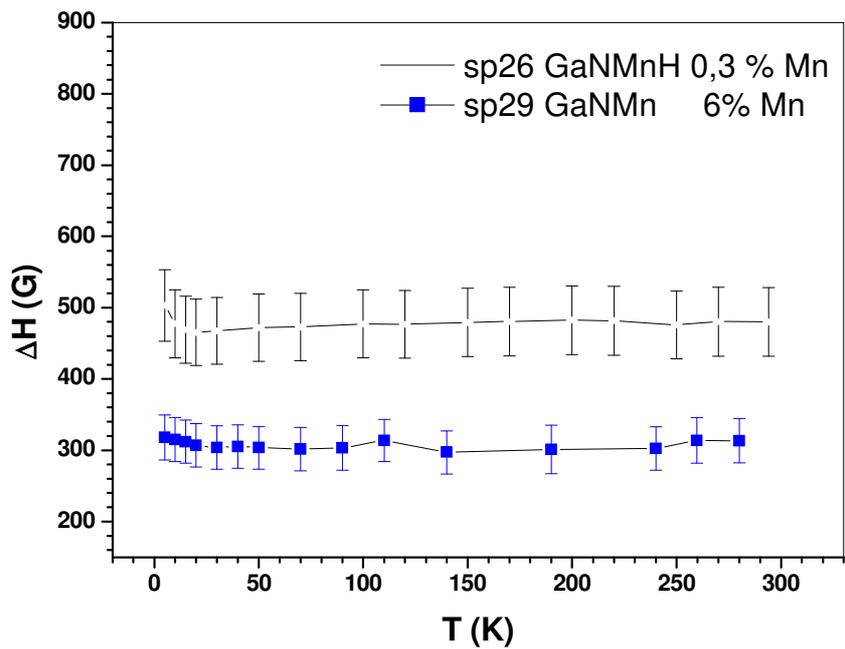


Figura 4.19. Largura de linha em função da temperatura para GaMnN:H e GaMnN.

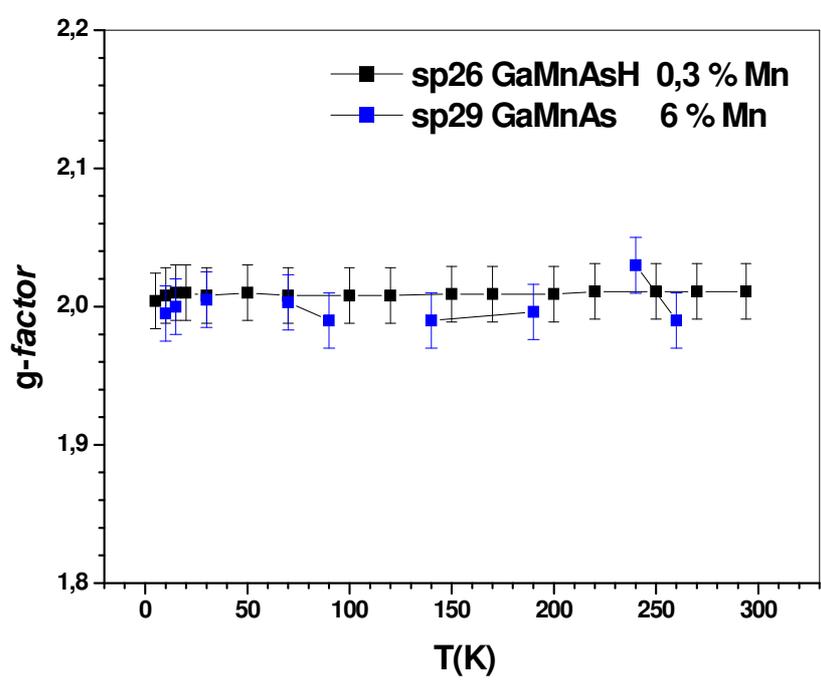


Figura 4.20. g-factor em função da temperatura para as amostras GaMnN:H e GaMnN.

4.1.1. Discussão: $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As:H}$

Analisando os resultados apresentados no capítulo anterior, torna-se evidente que uma ordem cristalina de longo alcance é crucial para permitir o desenvolvimento do ferromagnetismo nos filmes de GaAs dopados com Mn.

De fato, nenhum dos filmes finos amorfos de GaAs estudados, dopados com as mais variadas concentrações de Mn, apresentou ordenamento ferromagnético. Entretanto, nossos resultados de EPR mostraram uma importante correlação entre as propriedades magnéticas locais do Mn^{2+} e o nível de cristalinidade dos filmes. Para todos os filmes amorfos de GaAs contendo Mn^{2+} , uma linha de EPR com $g \sim 2,01$ e largura de linha $\Delta H = 300\text{-}800$ Oe foi observado. A largura de linha de EPR se mostrou independente da concentração de Mn, mas mostrou uma evolução sistemática em função do nível de cristalinidade do filme. Conforme o nível de cristalinidade do filme aumenta notamos que a largura de linha de EPR, à temperatura ambiente, aumenta para esses filmes amorfos (ver Figura 4.10). De maneira consistente com essa sistemática, o filme cristalino de GaAs dopado com Mn não apresenta nenhum sinal de EPR no estado paramagnético (a linha segue alargando em função da cristalinidade, até ficar muito larga para ser observada).

Outros resultados interessantes dos nossos estudos de EPR vêm da dependência com a temperatura dos espectros de EPR dos filmes amorfos de GaAs dopado com Mn. Dá análise da intensidade do espectro de EPR em função da temperatura, fica claro (Figura 4.7) que a intensidade de EPR cresce segundo uma lei de Curie-Weiss com o decréscimo da temperatura, escalando com a dependência com a temperatura susceptibilidade magnética medida para o mesmo filme. Este resultado indica que os *spins* que ressonam são os mesmos momentos magnéticos localizados do Mn^{2+} que contribuem à susceptibilidade magnética.

Da dependência da largura de linha com a temperatura para os espectros de EPR da Figura 4.10 encontramos que para os filmes pouco cristalinos, a largura de linha é praticamente independente da temperatura, enquanto que para filmes mais cristalinos, ΔH sofre um forte alargamento para baixas temperaturas, figura 4.6. Esse resultado indica o desenvolvimento de uma correlação magnética de curto alcance entre os íons de Mn^{2+} , uma vez que em baixas temperaturas, a interação entre os *spins* aumenta diminuindo o tempo de relaxação spin-spin T_2 , provocando o aumento da linha de ressonância.

O espectro de EPR para o Mn^{2+} em uma amostra monocristalina quando a estrutura fina (campo cristalino) e hiperfina (interação com o núcleo) estão totalmente resolvidas apresenta um total de trinta linhas ($S = 5/2$ e $I = 5/2$). No entanto, para um filme policristalino e na **presença de interações magnéticas** entre os íons de Mn^{2+} , poderemos ter um colapso de todas essas linhas sob um único envelope, gerando uma única ressonância cuja largura de linha reflete de alguma forma o comportamento das linhas que contidas no envelope. Esse fenômeno é conhecido como *exchange narrowing* [33] e a largura de linha do envelope pode ser bem menor do que, por exemplo, a separação total das linhas causadas pelo desdobramento de campo cristalino, mas ela aumenta, a uma dada temperatura, em função da intensidade desse desdobramento.

Para o material totalmente amorfo, não temos uma estrutura cristalina bem definida, ou seja, os átomos se organizam de forma aleatória em torno do íon de Mn^{2+} , e nesse limite poderíamos imaginar que a simetria em torno do íon de Mn^{2+} é praticamente esférica e o potencial cristalino médio atua de modo que, praticamente, não deveria haver nenhum desdobramento de campo cristalino no espectro de EPR.

No limite de um monocristal de GaAs dopado com Mn, todos os sítios de Mn teriam uma simetria idêntica e bem definida sentindo um potencial cristalino definido por esta simetria. De fato, os espectros de EPR parcialmente resolvidos já foram observados a baixas temperaturas, para filmes cristalinos com baixas ($x = 0,02$) concentrações de Mn [8].

Assim, o aumento da largura de linha de EPR em função da cristalinidade do filme amorfo, pode ser qualitativamente entendido como o aumento da largura do envelope estreitado pelas interações magnéticas (*exchange narrowed*) na medida que a estrutura fina vai se resolvendo quando um potencial cristalino com simetria bem definida passa a ser estabelecer em cada sítio do Mn.

Já o alargamento da linha de EPR com o decréscimo da temperatura, observados para os filmes mais cristalinos de GaAs dopado com Mn, parece refletir um aumento do acoplamento magnético dos íons de Mn^{2+} para estes filmes.

Esse resultado deixa evidente a correlação entre a cristalinidade e o desenvolvimento de interações ferromagnéticas nos filmes finos de GaAs dopadas com Mn, corroborando com a idéia de que uma banda de impureza bem definida seja necessária para permitir uma maior mobilidade dos buracos, induzidos pela dopagem de Mn, que seriam os

responsáveis por mediar as interações ferromagnéticas entre os *spins* dos íons de Mn^{2+} localizados.

Embora, nos filmes amorfos, a distância média entre os íons de Mn pode ser a mesma do que em um filme cristalino com a mesma concentração, os buracos só existem localmente, porém não podem se propagar para mediar uma interação magnética de longo alcance.

Essa interpretação ainda é preliminar e deve ser reforçada com mais experimentos de EPR em filmes de GaAs dopadas com Mn com diferente grau de cristalinidade.

Com relação aos filmes de GaAs dopadas com Mn e hidrogenados, não observamos nenhum outro efeito nas propriedades magnéticas dos filmes, além de sua influência no grau de cristalinidade. No entanto para esses filmes, puderam-se notar três linhas finas no espectro de EPR (ver figura 4.6). Embora a presença desses centros de ressonância aparentemente não tem importância nas propriedades magnéticas do filmes, é necessário procurarmos identificar a sua origem. Como pudemos observar na figura 4.13, o espectro de EPR se mostra independente da temperatura, o que indica que essas três linhas não podem estar associadas aos portadores localizados, mas sim, à portadores com um caráter mais itinerante.

Na figura 4.14 observamos que a linha central possui um valor de g-factor diferente do valor de correspondente a fator-g dado pela fórmula

$$H = H_0 - AM_I - (A^2/2H_0)[I(I+1) - M_I^2] \quad (5.1)$$

correspondente a um $S = 1/2$ com desdobramento hiperfino devido a presença de um núcleo com $I = 1/2$.

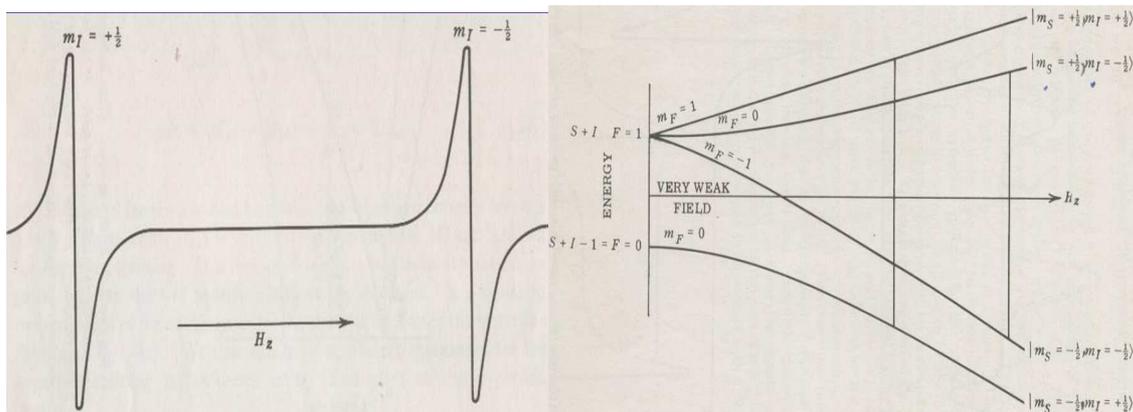


Figura 4.21. Splitting hiperfino do átomo de hidrogênio os níveis de energia.

Importante lembrar que na interação hiperfina considera-se o acoplamento entre o spin do núcleo e o spin do elétron, e o número de linhas é dado por $2I+1$. Para $I = 1/2$, teremos então 2 linhas como mostrado na figura 4.21.

Nesse caso, então, temos $I = 1/2$ com $M_I = -1/2, 1/2$. Para calcular o valor do campo de ressonância central para um spin que sentiria esse mesmo campo hiperfino façamos a média dos dois campos de ressonância devido ao campo hiperfino e aplicando a equação 5.1, temos:

$$\frac{H_{1/2} + H_{-1/2}}{2} = H_0 - \frac{A^2}{2H_0} \quad (5.2)$$

Substituindo os valores experimentais na equação 5.2, $H_{1/2} = 3325$ Oe, $H_{-1/2} = 3445$ Oe e $A = 120$, e resolvendo para H_0 , obtemos $H_0 \sim 3387$ Oe e outro valor negativo, que não há sentido físico e a partir da equação 2.2, obtemos $g_0 \sim 1,999(3)$. Como podemos observar pela figura 4.14, esse valor de campo de ressonância estaria localizado na linha azul, no entanto o sinal de EPR da linha central observado se encontra na posição $g_2 = 2,002(3)$, indicando que essa ressonância (central) não é devido ao mesmo portador que sente esse campo hiperfino.

É importante observar que o parâmetro de acoplamento hiperfino observado em nossa medida $A = 120$ Oe é menor que o valor teórico $A = 504$ Oe [34] para o *splitting* hiperfino do átomo de hidrogênio. Uma interpretação preliminar é que a diminuição do

parâmetro de splitting hiperfino seja devido à fraca sobreposição das funções de ondas desses portadores fracamente localizados e com o núcleo de hidrogênio.

Outra situação é caso de um desses portadores sentir o campo hiperfino $I = 1$, o que nos daria $M_I = -1, 0, 1$. Além de um dubleto, teríamos então um tripleto, onde podemos comparar onde estaria a linha central caso esse portador sentisse o campo hiperfino ($I = 1$). Fazendo os cálculos, obtemos para $M_I = 0$, $H = H_0 = 3383$ Oe (que seria o próprio campo de ressonância observado experimentalmente, figura 4.14). Temos também que determinar um outro parâmetro do desdobramento hiperfino para o caso de $H = 1$, que poderia ser um dímero $H^+ - H^+$. Para isso façamos a partir da equação 5.1:

$$H(M_I = -1) - H(M_I = 1) = 2A' \quad (5.3)$$

Substituindo os valores de $H(M_I = -1) = 3325$ Oe e $H(M_I = 1) = 3445$ Oe, obtemos $A' = 60$ Oe.

Agora podemos comparar onde estaria a linha de ressonância central caso esse portador sentisse o campo hiperfino devido a $I = 1$.

$$\frac{H(M_I = 1) + H(M_I = -1)}{2} = H_0 - \frac{A^2}{H_0} \quad (5.4)$$

$$H_0 = \frac{H(M_I = 1) + H(M_I = -1)}{2} + \frac{A^2}{H_0} \quad (5.5)$$

Substituindo os valores, obtemos $H_0 = 3383 < 3386$. Isso sugere que a linha central deveria estar deslocada mais a direita da observada experimentalmente, indicando que o portador que dá origem a ressonância central não pode ser devido ao mesmo portador que sente o campo hiperfino $H = 1$.

Desta forma, a interpretação mais plausível, até o momento, para a origem destas linhas provenientes da dopagem com hidrogênio, é que a linha central seria proveniente de portador itinerante praticamente “livre”, e o dubleto teria origem em um portador parcialmente localizado próximo ao núcleo de H^+ sentido um campo hiperfino reduzido.

4.2 $Zn_{1-x}Co_xO$

Além do material GaAs dopado com Mn, outro material com possível aplicação em dispositivos baseados na tecnologia spintrônica é o filme cristalino de $Zn_{1-x}Co_xO$. Iremos apresentar nessa secção os resultados obtidos para estes materiais neste trabalho, e a partir deles, discutir a problemática da origem do ferromagnetismo encontrando nesses filmes.

Introduziremos os resultados com as medidas de XRD e espectroscopia Raman realizadas por colaboradores [29, 31] e em seguida apresentaremos os dados de magnetização e de EPR, nos quais estive envolvido diretamente. Para os filmes de $Zn_{1-x}Co_xO$, tanto o filme obtido quanto o alvo do material usado no processo de deposição, foram caracterizados pela técnica de XRD [29, 31]. Além do mais, filmes e alvos do material $ZnCo_2O_4$ foram também estudados, por este material ser uma fase secundária que aparece com o dopagem de Co em ZnO, e que na literatura [32] têm sido sugerida como responsável pela presença do ferromagnetismo encontrado em $Zn_{1-x}Co_xO$.

Dando início a apresentação dos dados para essa série de filmes de $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0,03; 0,05; 0,10; 0,15; 0,20$) e $ZnCo_2O_4$. Mostramos na figura 4.21 e 4.22 os espectros da medida de XRD para os alvos e filmes.

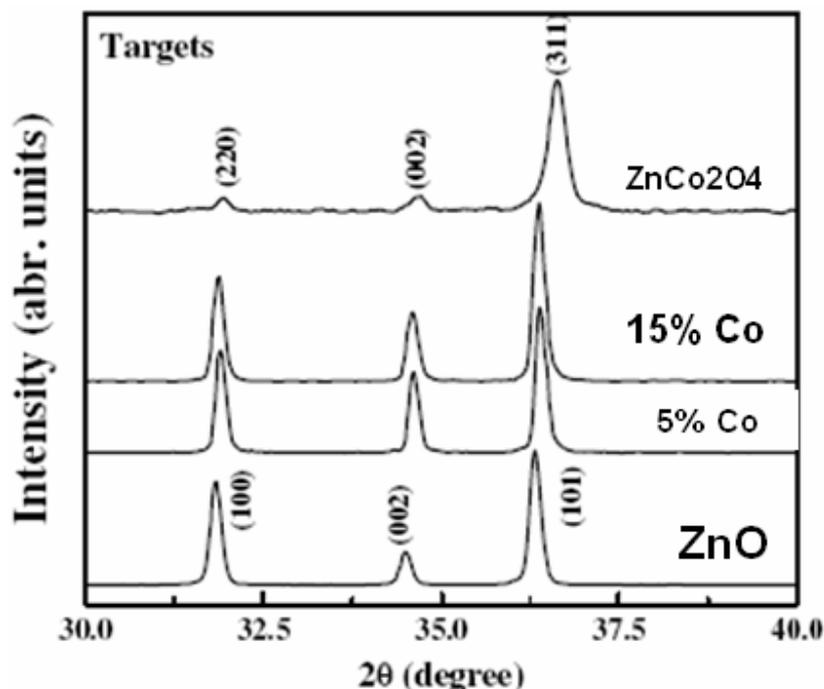


Figura 4.22. Espectro de Difração de Raio-x para ZnO, 5 %, 15 % de Co e $ZnCo_2O_4$.

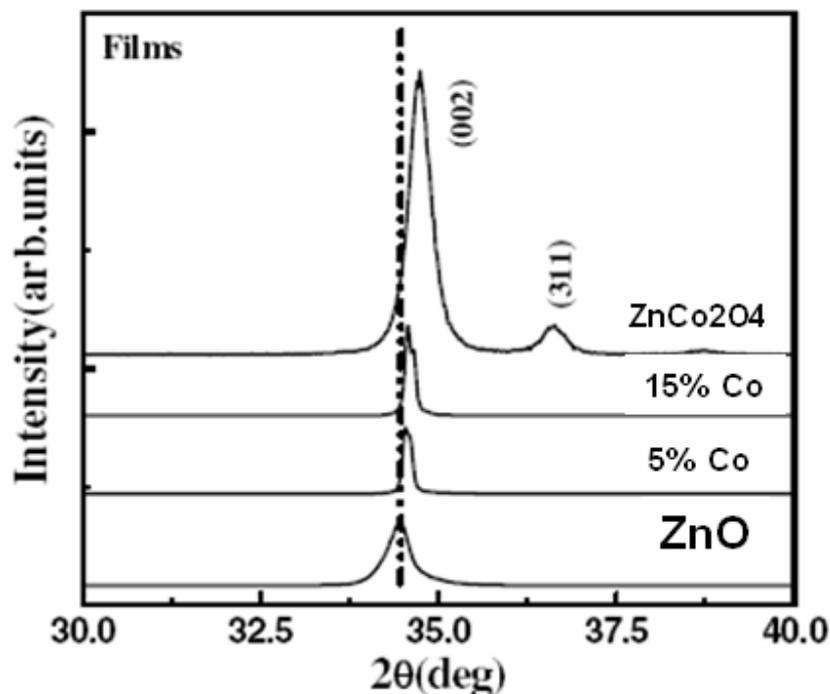


Figura 4.23. Espectro de Difração de Raio – x para ZnO, 5 %, 15 % de Co e ZnCo₂O₄.

As figuras 4.22 e 4.23 mostram os espectros da medida de XRD para os alvos e para os filmes depositados sobre a orientação do eixo-c do substrato de Al₂O₃. Nas medidas de XRD dos alvos de Zn_{1-x}Co_xO todos os picos correspondem a difração de pó padrão do ZnO com estrutura wurtzite.

Não há nenhum pico adicional correspondente à formação da fase secundária devido à incorporação de Co. As posições dos picos para o alvo de ZnCo₂O₄ são correspondentes à estrutura spinel (cúbica). Para os filmes finos de Zn_{1-x}Co_xO também pode-se notar um crescimento preferencial ao longo de (002) e em menor intensidade ao longo de (003).

Pelos resultados das Figuras 4.22 e 4.23, podemos notar que a incorporação de Co em ZnO, tanto para o filme quanto para o alvo, causa o deslocamento dos pico de difração para valores maiores de 2θ. Isso faz com que a posição da reflexão (002) estejam praticamente na mesma posição para os filmes de Zn_{1-x}Co_xO com maiores concentrações de Co e para o filme de ZnCo₂O₄.

Já a reflexão (003) presente no filme de ZnCo₂O₄ é de muito menor intensidade que do pico (002) e, portanto, pode ser imperceptível no caso de uma pequena presença de ZnCo₂O₄ em nos filmes de Zn_{1-x}Co_xO. Portanto, os dados de XRD se mostraram incapazes

de serem analisadas pela técnica de XRD quanto à contaminação por ZnCo_2O_4 nos filmes de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$.

Medidas de Espectroscopia micro-Raman também foram realizadas por colaboradores [27,31], na temperatura ambiente sobre os alvos e filmes de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ são mostradas na figura 4.24 e 4.25, respectivamente. Para o alvo de ZnO, todos os modos Raman foram atribuídos a estrutura cristalina wurtzite.

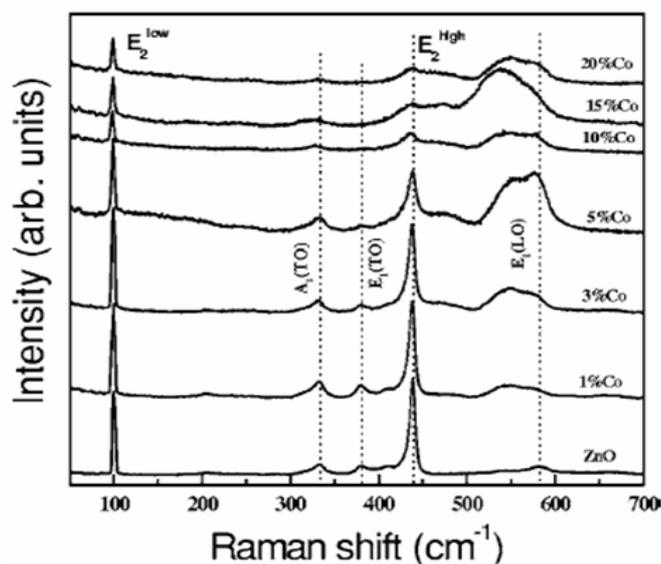


Figura 4.24. Medida de Espectroscopia Raman à temperatura ambiente dos alvos de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ para diferentes concentrações de Co.

É importante notar por esses resultados que os principais modos associados ao ZnO foram pouco alterados com a substituição de Co, mostrando um pequeno deslocamento em frequência e alargamento do espectro típicos de efeito de desordem [31], tanto para o alvo como para o filme. No entanto, com o aumento da concentração de Co, modos adicionais menos intensos foram observadas no alvo $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ em 181, 472, 650 e 689 cm^{-1} .

Esses modos são similar ao espectro Raman para o alvo ZnCo_2O_4 , como pode ser observada na Figura 4.26. Esses modos podem, portanto, ser atribuídos à formação de fase secundária ZnCo_2O_4 para alta concentração de Co, que então a princípio poderiam estar presentes do filme.

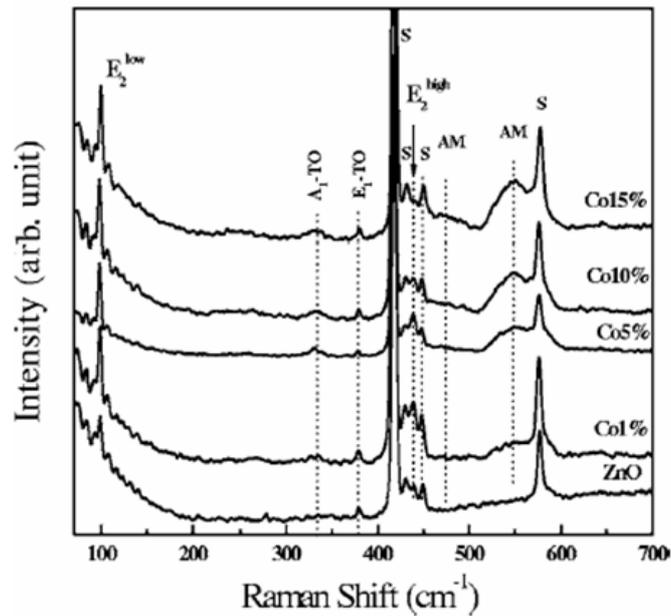


Figura 4.25 Medida de Espectroscopia Raman à temperatura ambiente dos filmes finos de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ para diferentes concentrações de Co no substrato de Al_2O_3 .

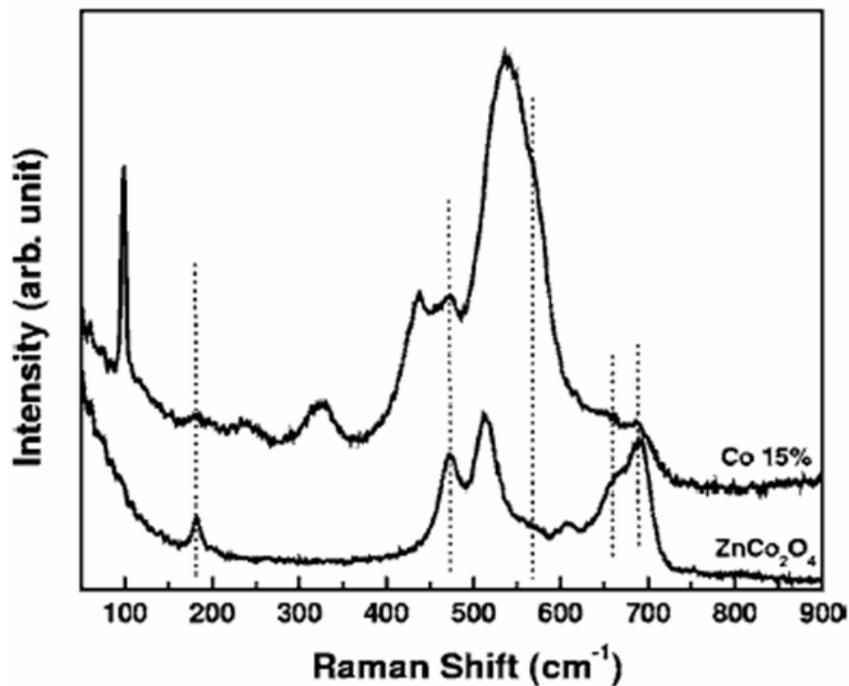


Figura 4.26. Medida comparativa de Espectroscopia Raman à temperatura ambiente dos alvos de ZnCo_2O_4 e $\text{Zn}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{O}$.

A seguir apresentaremos os dados das medidas de EPR e de Magnetização, onde identificamos o composto $ZnCo_2O_4$ e, pudemos estudar com mais detalhes a origem do ferromagnetismo observado.

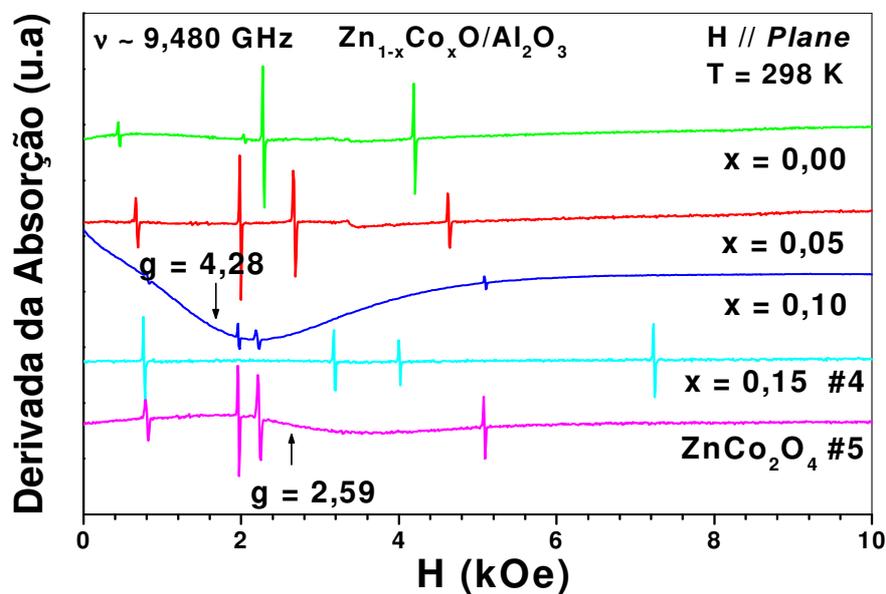


Figura 4.27. Derivada da absorção em função do campo na temperatura ambiente para diferentes concentrações de Co e para $ZnCo_2O_4$ com o campo magnético paralelo à superfície do filme.

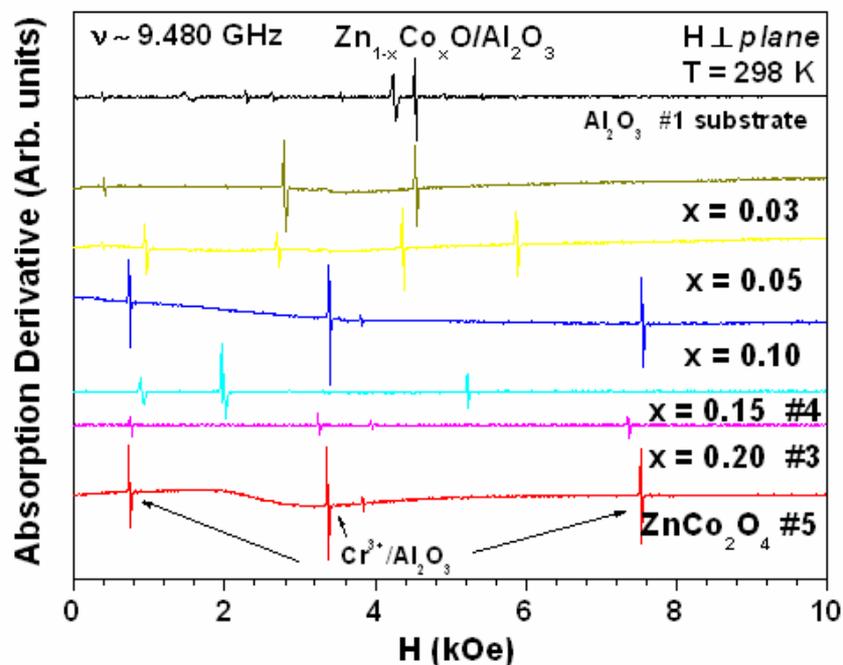


Figura 4.28. Derivada da absorção em função do campo na temperatura ambiente para diferentes concentrações de Co e para $ZnCo_2O_4$ com o campo magnético perpendicular à superfície do filme.

Os espectros de EPR a temperatura ambiente para filmes de $Zn_{1-x}Co_xO$ com diferentes concentrações de Co e para os filmes $ZnCo_2O_4$, são mostrados nas Figura 4.27 e 4.28, onde a superfície do filme foi posicionada paralela e perpendicularmente ao campo magnético, respectivamente. Podemos notar a partir das figuras, que para concentração de 10 % Co e para $ZnCo_2O_4$ notamos a ressonância com forte anisotropia característica de um modo ferromagnético. Já para outras concentrações ($x = 0,03; 0,05; 0,15; 0,20$) não há qualquer sinal de EPR, exceto as linhas mais finas que estão associadas à impureza de Cr^{3+} devido a sua presença intrínseca ao substrato de Al_2O_3 .

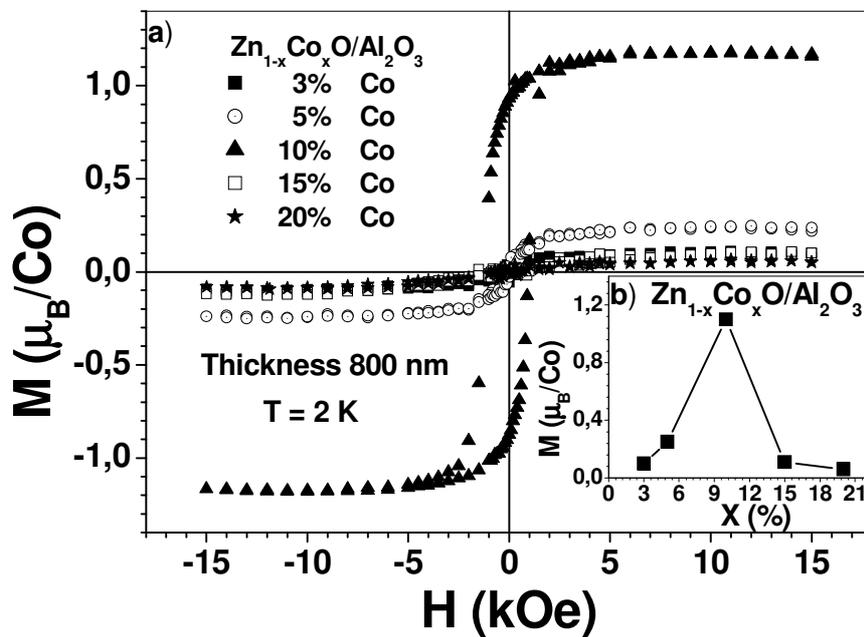


Figura 4.29. a) Loop ferromagnético em $T = 2$ K para os filmes de $Zn_{1-x}Co_xO$. b) Magnetização de saturação em função das concentrações do Co.

A figura 4.29(a) apresenta as curvas de magnetização em $T = 2$ K para os mesmos filmes das figuras 4.27 e 4.28. O dados revelam uma magnetização de saturação máxima $M_S \sim 1,1 \mu_B/Co$ para o filme com concentração de 10% de Co, que é o filme que apresenta o modo ferromagnético na medida de EPR. Podemos observar mais claramente como a magnetização de saturação varia com a concentração de Co através da figura 4.29(b).

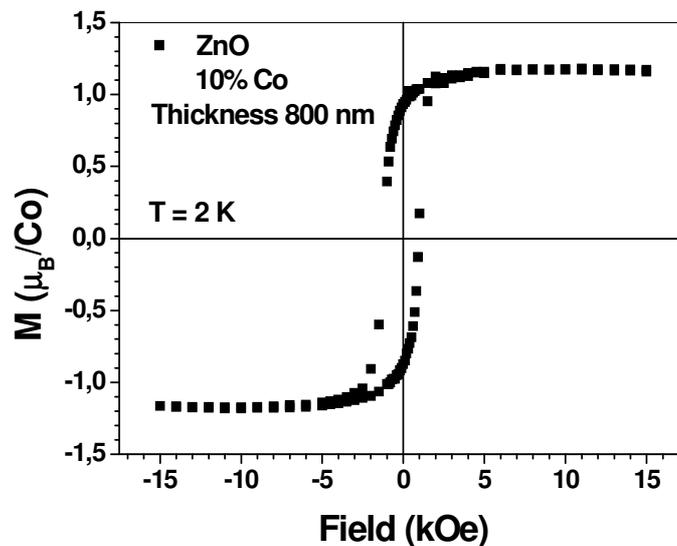


Figura 4.30. Magnetização em função do campo magnético em $T = 2$ K para o filme $\text{Zn}_{0,90}\text{Co}_{0,10}$.

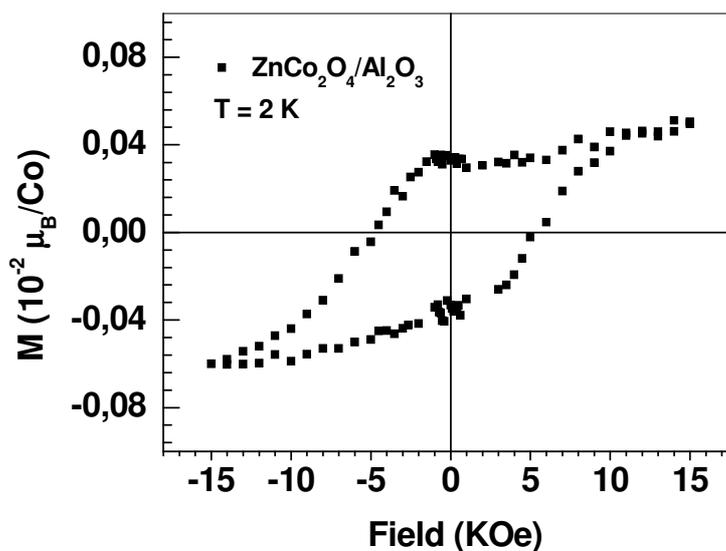


Figura 4.31. Magnetização em função do campo magnético em $T = 2$ K para o filme ZnCo_2O_4 .

As figuras 4.30 e 4.31 mostram as curvas de magnetização em função do campo magnético para os filme $\text{Zn}_{0,90}\text{Co}_{0,10}\text{O}$ e para ZnCo_2O_4 . As curvas de magnetização para o filme com 10 % de Co, com magnetização de saturação máxima ($\sim 1,1 \mu_B/\text{Co}$) e um campo coercivo de aproximadamente 2,5 kOe é diferente em relação a curva de magnetização do filme ZnCo_2O_4 , que apresenta uma magnetização de saturação bem menor ($\sim 4 \times 10^{-4} \mu_B/\text{Co}$) e um campo coercivo maior de $H_c \sim 5$ kOe.

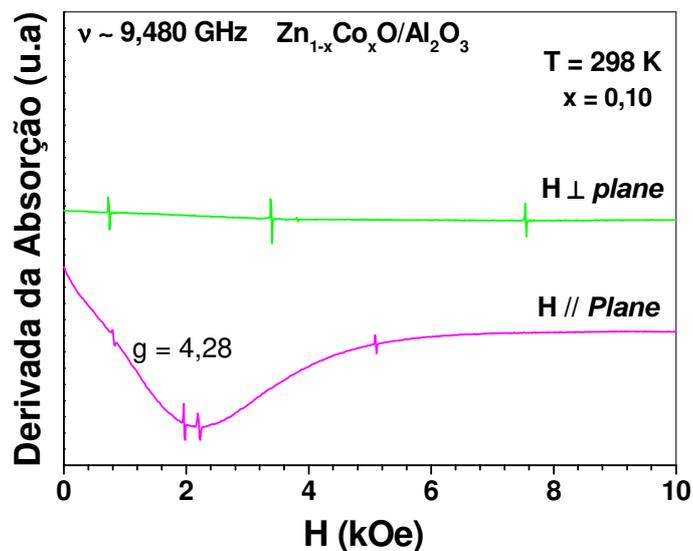


Figura 4.32. Derivada da absorção em função do campo magnético na temperatura ambiente para os filme $Zn_{0,90}Co_{0,10}O$.

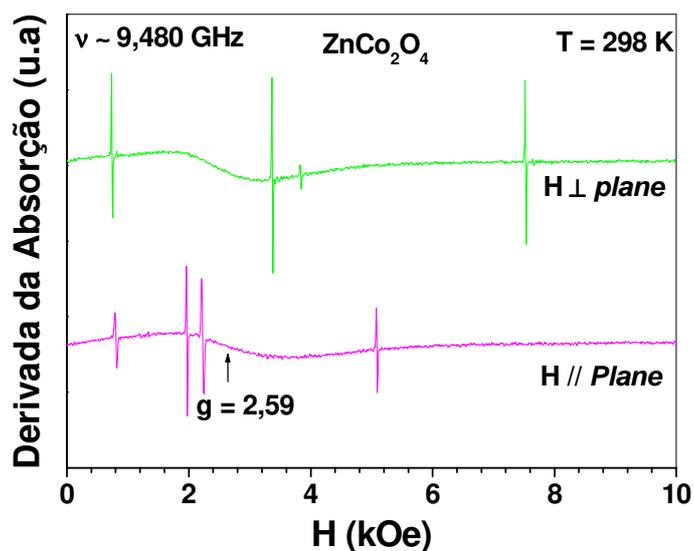


Figura 4.33. Derivada da absorção em função do campo magnético na temperatura ambiente para o filme $ZnCo_2O_4$.

As figuras 4.32 e 4.33 correspondem às medidas de EPR na temperatura ambiente para os filmes $Zn_{0,90}Co_{0,10}O$ e $ZnCo_2O_4$ com o campo paralelo e perpendicular à superfície do filme. Comparando ambos os filmes, podemos observar o valor fator-g e sua anisotropia dos dois modos são diferentes.

4.2 Discussão: $Zn_{1-x}Co_xO$

Analisando agora os resultados obtidos para os filmes de $Zn_{1-x}Co_xO$, ficou evidente a ocorrência de ferromagnetismo já a temperatura ambiente para vários desses filmes, Figura 4.29.

Na literatura, tem-se sugerido que uma forma de se interpretar o ordenamento ferromagnético nos filmes cristalinos de $Zn_{1-x}Co_xO$ é assumir que os íons de Co^{2+} atuam como doadores, permitindo um acoplamento magnético de longo alcance entre os momentos magnéticos localizados dos *spins* de Co^{2+} via elétrons da banda de condução [14, 35].

Entretanto, primeiramente, é necessário estarmos convencidos sobre a origem intrínseca ou extrínseca do ferromagnetismo observado nesses filmes finos cristalinos de $Zn_{1-x}Co_xO$, o que têm sido debate na literatura [32]. Muitos trabalhos sugerem que o ferromagnetismo observado nesses filmes pode ser fruto de contaminação por possíveis fases secundárias ao se substituir Co em ZnO, como, por exemplo, à clusters de Co, Co_3O_4 , e/ou a compostos isoméricos de $Zn_xCo_{3-x}O_4$.

Dos dados de XRD e espectroscopia Raman, realizados por colaboradores nas amostras estudadas neste trabalho, figuras 4.22, 4.23, 4.24 e 4.26, não foi possível descartar por completo a contaminação dos filmes com a fase $ZnCo_2O_4$, uma vez, picos adicionais para concentrações acima de 10 % de Co foram observados através das medidas de espectroscopia Raman, que podem estar associados a esta fase.

No entanto, medidas de magnetização em função do campo magnético, figura 4.29 (a), apresentam uma saturação máxima $M_S \sim 1,1 \mu_B/Co$ para concentração de 10 % de Co. Podemos ver mais claramente a evolução da magnetização em função da concentração, figura 4.29 b), no qual podemos ver que a magnetização apresenta um máximo em 10 % de Co e para 15 e 20 % a magnetização diminui.

No caso de termos uma fase secundária magnética que tende a aparecer em maior quantidade quando maior a concentração de Co, deveríamos ter a magnetização de saturação inicialmente crescendo e tendendo a saturação com o número de total de μ_B do Co que se tornaria independente de x com concentração. No entanto, o que se vê é uma magnetização de saturação máxima para $x = 10\%$ e depois uma queda do ferromagnetismo. Note também que o loop ferromagnético do composto $ZnCo_2O_4$ se comporta de maneira

diferente dos demais filmes de $Zn_{1-x}Co_xO$, com campo coercivo $H_c \sim 5$ kOe. (Ver figuras 4.30 e 4.310)

Além do mais, somente para $x = 10\%$ um modo ferromagnético é observado nas medidas de EPR (Ver figuras 4.28 e 4.29). Caso o ferromagnetismo observado fosse simplesmente um resultado de uma precipitação de algum aglomerado de íons livres de Co, ou de alguma fase secundária que aparece com o aumento da concentração de Co, a intensidade do modo ferromagnético deveria aumentar continuamente com a concentração x . Sem contar que, no caso particular da fase $ZnCo_2O_4$, as figuras 4.32 e 4.33, mostram que o filmes da $ZnCo_2O_4$ apresentam um modo ferromagnético com valor de g e anisotropia diferentes do modo ferromagnético para $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0.10$).

Portanto, os nossos resultados, mostraram o aparecimento de ferromagnetismo em $Zn_{1-x}Co_xO$ em torno da concentração ótima de $x = 0.10$, com uma clara concordância entre EPR e medidas magnéticas parecem sugerir que este magnetismo é intrínseco desses filmes e deve ocorrer para uma concentração ótima de portadores que mediam a interação entre *spins* localizados de Co^{2+} com estados no *gap*. Talvez com o aumento muito grande da concentração de Co as propriedades eletrônicas semicondutoras dos filmes $Zn_{1-x}Co_xO$ sejam seriamente modificadas pela presença de Co, frustrando o mecanismo especulado acima.

Por outro lado, baseado somente nos nossos resultados, ainda não podemos completamente descartar a formação de outras fases ferromagnéticas secundárias, que seriam estáveis somente na região de concentração de $x = 0,10$. Experimentos adicionais de EPR e magnetização em um grande número de filmes preparados por diferentes técnicas e com diferentes concentrações de Co, estão sendo planejados para confirmarmos os resultados acima.

Capítulo 5 - Considerações Finais

Neste trabalho realizamos estudos das propriedades magnéticas locais e globais através de experimentos de EPR e de magnetização para duas classes de materiais: filmes finos amorfos e cristalinos de GaAs dopados com Mn e filmes finos cristalinos de ZnO dopado com Co.

Para todos os filmes amorfos de GaAs dopado com Mn, todos os nossos resultados indicaram ausência de qualquer ordenamento ferromagnético. Dentro do nosso conhecimento, este foi o primeiro trabalho a experimentalmente estabelecer que filmes de GaAs dopados com Mn com baixo grau de cristalinidade não apresentam ferromagnetismo, mesmo com o níveis similares de dopagem de Mn de filmes cristalinos onde observamos ordenamento ferromagnético.

Além do mais, observamos nas medidas de EPR uma única linha associada aos íons localizados de Mn^{2+} para os filmes finos amorfos de GaAs dopados com Mn e $g \sim 2,01$, o qual se manteve inalterado com a temperatura, indicando ausência de qualquer campo interno no sítio de Mn.

Entretanto, a largura de linha de EPR do Mn^{2+} apresentou uma clara correlação com o nível de cristalinidade dos filmes finos amorfos de GaAs dopado com Mn, quanto maior o nível de cristalinidade dos filmes maior é a largura de linha.

Claramente, observou-se também um alargamento da largura de linha para esses filmes com maior nível de cristalinidade, à baixa temperatura. Isso indica uma correlação magnética de curto alcance entre os *spins* localizados dos íons de Mn^{2+} está ocorrendo.

Nossos resultados parecem indicar a importância de um arranjo cristalino de longo alcance no desenvolvimento das interações microscópicas entre os íons de Mn^{2+} . Esse resultado corrobora com a idéia geral de que uma estrutura de bandas bem definida seja necessária para permitir uma maior mobilidade dos buracos, induzidos pela dopagem de Mn, os quais seriam os responsáveis por mediar às interações ferromagnéticas entre os *spins* dos íons de Mn^{2+} localizados.

Em relação à incorporação de hidrogênio nos filmes amorfos de GaAs dopado com Mn, encontramos que dopagem de hidrogênio, torna o filme mais cristalino, e que sua influência nas propriedades magnéticas não vai além disso. No espectro de EPR, a

dopagem de hidrogênio dá origem a um conjunto de três linhas finas, cuja origem parece estar associada a dois tipos de portadores. Um deles mais parcialmente localizado que sente um campo hiperfino reduzido do núcleo do hidrogênio, e outro parece mais com um fator-g do elétron livre.

Para os filmes cristalinos de ZnO dopado com Co, os experimentos de EPR mostraram que somente para os filmes com concentração de 10 % de Co um modo ferromagnético pôde ser observado. E através de medidas de magnetização foi observada uma magnetização de saturação máxima $M_S \sim 1,1 \mu_B/\text{Co}$ para o filme com concentração de 10 % de Co, sendo que a magnetização decresce para concentrações maiores de Co, Isso indica que o loop ferromagnético encontrado nos filmes não pode estar associado a simples precipitação de Co. Uma comparação entre as propriedades magnéticas do filmes de 10 % de Co e da possível fase espúria, ZnCo_2O_4 , mostraram propriedades magnéticas distintas tanto na loop de histerese quanto no espectro de EPR.

Por fim, acreditamos que o trabalho realizado contém vários resultados interessantes, cuja uma interpretação completa requer a continuidade destes estudos, o que podem certamente poderá vir a ser feito no trabalho de doutorado do aluno.

Capítulo 6 - Perspectivas futuras

Pudemos confirmar através dos nossos resultados para os filmes finos amorfos de GaAs dopados com Mn que, uma ordem cristalina é necessária para que se estabeleça uma correlação magnética de longo alcance, de forma a tornar o material ferromagnético.

Uma sistemática correlação entre o nível de cristalinidade dos filmes, a largura de linha de EPR do Mn^{2+} e o desenvolvimento de correlações magnéticas de curto alcance foi estabelecida. Isto nos permite avaliar quais filmes preparados de diferentes formas está se aproximando se tornar ferromagnético.

É nesse cenário que propomos como perspectiva futura, a tentativa de se encontrar um “limite” de cristalinidade (ou tamanho do cristalito) para que se estabeleça uma ordem magnética de longo alcance. Para isso, faz-se necessário, continuar os estudos de diferentes filmes preparados com diferentes parâmetros de crescimento, porém, próximo daqueles que seguem evidenciando um aumento do magnetismo de curto alcance. Vale lembrar que a técnica de preparação por *rf-sputtering* é muito mais barato e simples de se trabalhar, que a técnica de MBE, portanto encontrar esse limite de cristalinidade e/ou filmes ferromagnéticos preparados por esta técnica pode ser muito vantajoso. Outra interessante possibilidade seria utilizar cristalização a laser localmente nos filmes, criando regiões ferromagnéticas e paramagnéticas de acordo com o grau de cristalização. Outros testes poderiam ser realizados nesses filmes amorfos para tentar cristalizá-lo, como por exemplo, submetê-los a diferentes tipos de recozimento (*annealing*). No ponto de visto acadêmico a existência de um limiar de cristalinidade poderia estar associadas a um limite de percolação para a condutividade dos buracos induzidos pela dopagem do Mn^{2+} ao longo do filme.

Já no caso do filme cristalino $Zn_{1-x}Co_xO$ preparado pela deposição por laser pulsado, encontramos ferromagnetismo acima de T_C e, pudemos excluir o fato desse ordenamento ferromagnético seja devido a simples precipitação de Co. Num caso particular, acompanhamos de maneira sistemática a fase secundária de $ZnCo_2O_4$, já observados em muitos trabalhos anteriores. E, por fim, nossos resultados parecem indicar que essa fase secundária não é responsável pelo ferromagnetismo encontrados nesses materiais. Porém, não podemos excluir outras fases espúrias que poderiam aparecer especiais para a região de concentração de amostra de $x = 0,10$.

Em vista disso, pretendemos estudar mais amostras, porém preparadas por diferenças técnicas de crescimento de filmes finos cristalinos. Em um outro trabalho já em fase de preparação, estudamos o efeito da incorporação de Al no ferromagnetismo da amostra de $x = 0,10$.

Buscando ainda entendimento da origem do ferromagnetismo nesses sistemas, junto com nossos colaboradores, pretendemos investir no estudo de amostras de ZnO dopadas com diferentes isovalentes, como por exemplo, Ni^{2+} , Mn^{2+} , Ir^{2+} . Vale lembrar, que todas essas propostas serão feitas medidas de magnetização e EPR, de forma a estudar global e localmente as propriedades magnéticas nesses semicondutores magnéticos diluídos.

Referências Bibliográficas

- [1] H. Ohno Science **281**, 951 (1998).
- [2] F. Matsukura, H. Ohno, A. Shen and Y. Sugawara, Physical Review B, **57**, R2037 (1998).
- [3] B. Beschoten et al. Physical Review Letters **83**, 3073 (1999).
- [4] E. J. Singley, R. Kawakani, D.D. Awschalom and D.N. Basov, Physical Review Letters **89**, 097203 (2002).
- [5] J. Okabayashi et al. Physical Review B **64**, 125304 (2001).
- [6] T. Dietl et al, Science **287**, 1019 (2000).
- [7] J. Scheider, U. Kaufmann, W. Wilkening, M. Baeumler, F. Köhl, Physical Review Letters **59**, 240 (1987).
- [8] O. Fedorych et al, Acta Physica Polonica A, 102, 617 (2002).
- [9] N. Almeleh and B. Goldstein, Physical Review **128**, 1568 (1962).
- [10] J. Szczytko, W. Mac, A. Twardowski, F. Matsukura, H. Ohno, Physical Review B **60**, 12935 (1999).
- [11] C. Bundesmann, N. Ashkenov, M. Schubert, D. Spermann, T. Butz, E. M. Kaidashev, M. Lorenz, and M. Grundamn, Appl. Phys. Lett. **83**, 1974. (2003).
- [12] A. Kaschner, U. Haboeck, Martin Strassburg, Mathias Strassburg, g. Kaczmarczyk, A. Hoffmann, C. Thomsen, A. Zeuner, H. R. Alves, D. M. Hofmann, and B. K. Mayer, Appl. Phys. Lett. **80**, 1909 (2002).
- [13] Jonker B. T. Progress toward electrical injection of spin-polarized electrons into semiconductors, Proc, IEEE **91**, 727 (2003).
- [14] T. Dietl et, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cubert and D. Ferrand, Science, **287**, 1019 (2000).
- [15] K. C. Hall, W. H. Lau, K. Gundogdu, M. E. Flatte, and T. F. Boggess, Applied Physics Letters **83**, 2937 (2003).
- [16] K. Ueda Tabata, H. Tabata e T. Kawai, Appl. Phys. Lett, **79**, 988 (2001).
- [17] H. Saeki, H. Tabata, T. Kawai, Solid State Commun. **120**, 439 (2001).
- [18] S. J. Han, J. W. Song, C. H. Yang, S. H. Park, J. H. Park, Y. Y. Jeong and K. W. Rhie, Appl. Phys. Lett, **81**, 4212 (2002).
- [19] K. Rode, A. Anane, R. Mattana, J, P. Contour, O. Durand, and R. LeBourgeois, J. Appl. Phys, **93**, 7676 (2003) .
- [20] H. J. Lee, S, -Y. Jeong, C. R. Cho, and C. H. Park, Appl. Phys. Lett, 81, 4020 (2002).
- [22] Bersohn e Baird, Introduction to Electron Paramagnetic Resonance, 1966.
- [23] Mock, Electron Paramagnetic Resonance ,1960.
- [24] Sorin Vlasova, Electron Paramagnetic Resonance, 1973.
- [25] Richard L. Carlin, Magnetochemistry.
- [26] G. De Azevedo, J.H. Dias da Silva, E. Avedaño, Nuclear Inst. Met. In Phys Reserch B **238** (2005) 329 333).
- [27] K. Samanta, P. Bhattacharya, Katyar, W. Iwamoto, R. R. Urbano, P.G. Pagliuso, C. Rettori, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. **891** (206).

- [28] Douglas Marcel Gonçalves Leite, Efeitos estruturais e ópticos da incorporação de Mn em filmes nanocristalinos de $Ga_{1-x}Mn_xAs$ preparados por *sputtering* reativo, Bauru – Unesp.
- [29] W. Iwamoto, R. R. Urbano, P. G. Pagliuso, C. Rettori, K. Samanta, P. Bhattacharia, R. S. Kaiyar, J. H. Da Silva, André Pereira, G. de M. Azevedo, S. B. Oseroff, IEEE Trans. On Magnetism, Vol. 42, N° 10, (2006).
- [31] K. Samanta, P. Bhattacharya, R. S. Katiyar, W. Iwamoto, P. G. Pagliuso, C. Rettori, Physical Review B **73**, 245213 (2006).
- [32] J. H. Kim, H. Kim, D. Kim, Y. E. Ihm, and W. K. Choo, J. Appl. Phys, 92, 6066 (2002).
- [33] A. Abragam and B. Bleaney, Electron Paramagnetic Resonance of Transition ions, Oxford, 1970.
- [34] Raymond S. Alger, Electron Paramagnetic Resonance, Sydney, 1968.
- [35] F. Matsukura, H. Ohno, a. Shen, and Y. Sugawara, Phys. Rev. B, vol **57**, p. R2037, 1988.

Artigos decorrentes desta Dissertação de mestrado

- 1) W. Iwamoto, R. R. Urbano, P. G. Pagliuso, C. Rettori, K. Samanta, P. Bhattacharya, R. S. Katiyar, J. H. D. da Silva, André Pereira, G. de Medeiros, and S. B. Oseroff, IEEE Trans. On magnetic, Vol **42** (2006).
- 2) K. Samanta, P. Bhattachariya, and R. S. Katiyar, W. Iwamoto, R. R. Urbano, P. G. Pagliuso, and C. Rettori, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. Vol **891** (2006).
- 3) K. Samanta, P. Bhattacharya, and R. S. Katiyar, W. Iwamoto, P. G. Pagliuso, and C. Rettori, Phys. Rev. B, 73, 245213 (2006).