

" DETERMINAÇÃO DOS PARÂMETROS DE ACOPLAMENTO
ÓRBITA REDE EM LIGAS DE TERRAS RARAS E ME
TAIS NOBRES ATRAVÉS DE RESSONÂNCIA PARAMAG
NÉTICA ELETRÔNICA "

Carlos Alberto Pelá

ORIENTADOR:- Prof. Dr. Carlos Rettori

Tese apresentada ao Instituto de
Física "Gleb Wataghin" da Univer
sidade Estadual de Campinas, para
obtenção do Título de Doutor em
Ciências.

A G R A D E C I M E N T O S

Ao Prof. Carlos Rettori pela sua constante orientação.

Ao Gaston F. Barberis pela ajuda e discussões na parte de teoria e cálculos.

A Profa. Zoraide P. Argüello por possibilitar os contatos iniciais para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Helion Vargas pelo incentivo

Ao Richard Landers pela troca de idéias durante todo o trabalho.

Ao J.F. Suassuna, Flávio G. Gandra e todo pessoal do grupo de Ressonância pelos inúmeros experimentos de RPE

Ao Pedro Donoso pela preparação das ligas metálicas.

Ao C.A. Ribeiro e A.C.S. Ramos pelas análises na microsonda eletrônica.

Ao Masahiro Tomiyana pelos cristais de NaCl.

Ao Grupo de Cristalografia pela colaboração nas medidas de Raios-X

Ao Centro de Tecnologia da UNICAMP por possibilitar o uso do Difratômetro de Raios-x, onde foram realizadas a maior parte das análises.

A todos que deram sua contribuição de maneira direta ou indireta para a realização deste trabalho.

A meus pais, a minha esposa
e as minhas pequenas Larissa,
Andrea e Fernanda

ABSTRACT

ESR experiments on diluted Er in Au and Ag and Dy in Ag thin films ($300 \text{ \AA} - 5000 \text{ \AA}$) evaporated on NaCl and quartz substrates, were carried out at liquid helium temperatures. The anisotropy observed on the g-value, linewidth and lineshape were interpreted in terms of stress-induced admixtures of excited crystalline field levels with the Γ_7 ground state, due to the difference in the thermal expansion coefficients between substrate and film. The data allows the estimation of lower limits for the tetragonal and trigonal second order spin-lattice coupling parameters. In Au their magnitude and sign agrees with that predicted by the point charge model, while in Ag the trigonal parameter does not. From the anisotropy of the g-value, linewidth and lineshape we were able to get some idea about the strain distribution across the film.

Um dos objetivos principais deste trabalho será a determinação quantitativa do acoplamento direto dos momentos magnéticos localizados com a rede metálica. Isto não é óbvio num metal considerando-se que o acoplamento com os elétrons de condução via a interação de troca dominam os processos de relaxação dos momentos magnéticos localizados para a rede.

Com essa finalidade a Ressonância Paramagnética eletrônica (RPE) é feita sobre íons paramagnéticos de terras raras (Er e Dy) colocados como impurezas (1 a 2%) nas matrizes metálicas cúbicas de Au e Ag na forma de filmes finos.

Os filmes com espessuras de 300 a 5000 Å são obtidos por evaporação em ultra alto vácuo (10^{-8} Torr) sobre a superfície (100) e (111) de NaCl monocristalino e sobre quartzo amorfo.

A análise dos filmes quanto a orientação é feita por microscopia eletrônica de transmissão e difratometria de raios x. Dependendo do tipo de substrato e de sua temperatura (30 a 400°C) no momento da evaporação constata-se os seguintes e principais tipos de cristalização: filmes monocristalinos - com orientação $|100|$ e $|111|$ e filmes com orientação preferencial $|111|$, todas normais ao plano do substrato.

As evaporações para formação dos filmes foram feitas tanto a partir da liga preparada anteriormente num forno a arco com atmosfera de argônio, como por coevaporação onde o metal (Au ou Ag) e a terra rara são evaporados simultaneamente e debites separados.

Os resultados de RPE são analisados em termos das deformações a que estão submetidos os filmes e que promovem uma mistura do dubleto fundamental Γ_7 com os estados excitados $\Gamma_8^{(i)}$ induzindo um valor de g (fator giromagnético) anisotrópico para o dito estado fundamental.

Estas deformações são produzidas devido aos diferentes coeficientes de dilatação filme substrato consideradas as temperaturas de deposição do filme e da experiência de RPE a $1,5^\circ\text{K}$.

A partir da anisotropia encontrada para o valor de g é possível estimar limites inferiores para os parâmetros de acoplamento órbita-rede de segunda ordem, trigonal e tetragonal.

Uma comparação destes parâmetros com aqueles estimados a partir do modelo de cargas puntuais sugere que em alguns casos a contribuição dos estados virtuais ligados não seriam desprezíveis.

Os valores absolutos obtidos para os parâmetros de acoplamento órbita-rede são da mesma ordem que aqueles obtidos em isolantes, o que indicaria que os tempos de relaxação diretos spin-rede ou os acoplamentos órbita-rede também seriam de mesma ordem em metais e isolantes.

Considerando-se ainda a anisotropia na largura e forma de linha de RPE encontrada para alguns filmes é possível se ter uma idéia a respeito da distribuição de deformações ao longo da normal ao filme e a conseqüente relaxação destas deformações. Observa-se também em alguns casos o escorregamento dos filmes com relação ao substrato.

I N D I C E

INTRODUÇÃO GERAL	1
	<u>PRIMEIRA PARTE</u>
I-1 - Formação de filmes a partir da fase de vapor	4
I-2 - Influência do substrato	5
I-3 - Formação do núcleo crítico	6
I-4 - Orientações observadas em metais FCC depositados sobre NaCl(100)	7
I-5 - Influência do parâmetro de rede	8
I-6 - Condições para se obter epitaxialidade	9
I-7 - Influência da temperatura	13
I-8 - Influência da razão de deposição	15
II -PARTE EXPERIMENTAL	
II-1 - Preparação das amostras	22
II-2 - Difratometria de Raios X	27
II-3 - Microscopia eletrônica de transmissão	32
II-4 - Preparação das amostras para microscopia eletrônica de transmissão	34
II-5 - Preparação dos substratos	35
II-6 - Microsonda eletrônica	37
III- RESULTADOS EXPERIMENTAIS	
III-1 - Substratos de NaCl(100)	38
III-1a- Influência da temperatura	47
III-1b- Influência do substrato	49
III-1c- Influência da razão de deposição e atmosfera residual	50

III-1d	- Resumo e Conclusões	53
III-2	- Substratos de NaCl (111)	55
III-3	- Substrato de quartzo amorfo	61
III-4	- Impurezas de terras raras nos filmes	72
III-4a	- Segregação da terra rara	72
III-4b	- Oxidação dos filmes	77
III-4c	- Estrutura dos filmes	77

SEGUNDA PARTE

IV -	PARTE TEÓRICA	
IV-1	- Introdução	80
IV-2	- Níveis de energia dos íons magnéticos Dy^{3+} e Er^{3+} em campos cristalinos cúbicos	81
IV-2a	- Interação spin órbita	81
IV-2b	- Hamiltoniana de campo cristalino cúbico	82
IV-3	- Hamiltoniana Zeeman	88
IV-4	- Hamiltoniana órbita rede	88
V -	PARTE EXPERIMENTAL	
V-1	- Equipamento de RPE	91
V-2	- Criostato	95
V-3	- Preparação da amostra para RPE	96
VI-1	- RESULTADOS EXPERIMENTAIS	98
VI-2	- Análise dos resultados experimentais	118
VI-2a	- Influência dos estados excitados na abertura do Γ_7	124
VI-2b	- Anisotropia na largura e forma de linha	126
VI-2c	- Determinação dos parâmetros de acoplamento órbita rede	130

VII - CONCLUSÕES	132
VIII - PERSPECTIVAS FUTURAS	134
- BIBLIOGRAFIA	135

INTRODUÇÃO GERAL

O método de ressonância de elétrons tem-se mostrado uma técnica eficiente para estudar íons paramagnéticos diluídos em cristais.

As transições observadas permitem obter informações a respeito das vizinhanças do íon e como se processa a interação íon rede.

O íon magnético dada a sensibilidade da técnica age como um sensor possibilitando extrair detalhes a respeito da simetria local de campo cristalino, interações hiperfinas, relaxações, etc.

A interação órbita rede correspondente a íons paramagnéticos diluídos em cristais isolantes se mostrou um mecanismo apropriado para explicar o processo de relaxação destes íons ⁽⁰¹⁾. No entanto para íons paramagnéticos diluídos em metais o processo de relaxação dominante é através da interação de troca entre os momentos localizados e os elétrons de condução (mecanismo de Koringa ⁽⁰²⁾) não sendo possível usar os métodos convencionais de microonda pulsada, saturação estática ou largura de linha para a determinação da interação órbita rede em metais.

Entretanto através de pressões estáticas pode-se obter informações a respeito das interações com o campo cristalino tanto para isolantes como para metais e daí extrair os parâmetros de acoplamento órbita-rede.

Os efeitos de deformação sobre o espectro de RPE de íons de terra rara diluídos em cristais isolantes pode ser

visto nas referências (03,04 e 05). No caso de metais Arbilly e outros (06) e uma série de publicações de nosso grupo (07a 11) analisam os efeitos das deformações sobre Er^{3+} diluído em Au e Ag, Dy^{3+} em Ag e Y_b^{3+} em Au. As duas primeiras séries serão temas principais dos estudos efetuados neste trabalho.

As amostras utilizadas são preparadas na forma de filmes metálicos, depositados por evaporação em ultra alto vácuo sobre substratos de NaCl monocristalino e quartzo amorfo. As deformações necessárias ao estudo que se pretende, aparecem como resultado dos diferentes coeficientes de dilatação filme substrato.

O desenvolvimento deste trabalho consta essencialmente de duas partes; a primeira trata da preparação e análise dos filmes e a segunda se refere a ressonância paramagnética eletrônica (RPE) realizada sobre os íons de terras raras diluídos nos filmes.

A primeira parte que se relaciona com a preparação dos filmes trata inicialmente da formação destes, as orientações possíveis e como as diversas variáveis: condições da superfície do substrato, temperatura e razão de deposição podem influenciar essas mesmas orientações. Ao mesmo tempo são apresentados resultados de diferentes autores e se tenta estabelecer um paralelo entre eles.

Seguindo, tem se relatada a parte experimental visando a preparação dos filmes por evaporação e sua análise por difratometria de Raios x e microscopia eletrônica de transmissão.

Finalmente são apresentados os resultados e conclusões, sendo dado um ênfase especial no que diz respeito a

qualidade do sinal de RPE.

A segunda parte trata inicialmente do formalismo matemático onde se considera a terra rara como um sistema Russel Sunders perfeito na matriz metálica cúbica. São introduzidos a seguir como perturbação os efeitos das deformações através da hamiltoniana microscópica : órbita-rede e o efeito do campo magnético através da hamiltoniana Zeeman, ambos os efeitos calculados em segunda ordem.

Destes cálculos resultam as expressões para a anisotropia, no valor de g , na largura e forma de linha de RPE. Finalmente são apresentados aspectos relativos a parte experimental das medidas de RPE, resultados e conclusões.

I- PRIMEIRA PARTE

I-1 - FORMAÇÃO DE FILMES A PARTIR DA FASE DE VAPOR

A condensação de metais a partir da fase de vapor sobre uma superfície a temperatura muito mais baixa que a temperatura que deu origem ao vapor do metal tem sido objeto de muitos estudos nas últimas décadas (12).

A grande maioria se refere a condensação em superfícies (substratos) monocristalinas como por exemplo os haletos alcalinos.

A formação de película metálica (filme) sobre o substrato pode ser dividida em tres fases. Uma fase inicial caracterizada pela condensação dos átomos ou moléculas do vapor com a formação e crescimento de núcleos em diversos pontos da superfície. Uma fase intermediária apresentando um caráter sólido-líquido que consiste na mobilidade relativa e junção dos núcleos (coalescência). Uma terceira fase que consiste no crescimento do filme propriamente dito. As fases não são distintas, podendo ocorrer ao mesmo tempo em diferentes pontos do substrato.

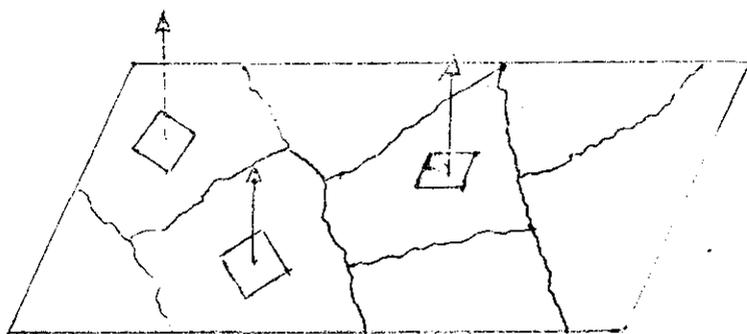
As temperaturas dos substratos normalmente variam até cerca de 400°C e os filmes se formam em uma condição muito afastada da condição de equilíbrio ou seja em relação ao substrato o vapor se apresenta supersaturado. A condensação será então brusca não permitindo na maioria das vezes uma acomodação perfeita e organizada de todo o filme.

A presença do substrato entretanto impõe uma certa ordem relativa e em certos casos é possível conseguir filmes

monocristalinos em praticamente toda a extensão do substrato.

Quanto a sua estrutura cristalina os filmes podem ser divididos em amorfos, policristalinos, com textura ou orientação preferencial e monocristalinos.

Os filmes com textura ou orientação preferencial apresentam (ver figura abaixo) cristais com uma orientação definida com relação, por exemplo, a normal ao plano do substrato, mas estando girados um com relação ao outro.



Os pequenos cristais podem ainda apresentar uma certa dispersão com relação a orientação preferencial.

I-2 - INFLUÊNCIA DO SUBSTRATO

A estrutura dos filmes formados dependem fortemente do tipo de ligação que existe entre átomos de material que compõe o filme e o substrato. Por exemplo se a ligação entre átomos de filme e substrato são mais fracas do que a ligação entre átomos do próprio filme, a superfície estará impondo uma condição de contorno no espaço, mas a estrutura final dependerá da organização de menor energia para os átomos do filme. Por outro lado se a ligação com o substrato é mais forte este poderá impor sua estrutura. As condições de superfície

serão então decisivas para a estrutura final dos filmes, condições estas, como veremos adiante, não de caráter triviais, por problemas de limpeza, reações intermediárias na superfície e histórico dos substratos.

I-3 - FORMAÇÃO DO NÚCLEO CRÍTICO

Considerando a importância da formação dos núcleos iniciais na orientação final do filme Walton ⁽¹³⁾ sugeriu que o núcleo crítico deveria ter pouco ou menos do que seis átomos chegando a propor inclusive as possibilidades para núcleos bidimensionais com menos de seis átomos.

Núcleos com tres átomos dispostos segundo os vértices de um triângulo equilátero dariam origem ⁽¹⁴⁾ a orientação $|111|$ e núcleos com quatro átomos dispostos segundo os vértices de um quadrado dariam origem a orientação $|100|$ sendo estas perpendiculares a superfície do substrato.

Sobre a superfície (100) do NaCl para temperaturas altas o núcleo crítico com tres átomos seria instável, dando lugar a estabilidade para o núcleo com quatro átomos e consequentemente podendo-se obter um filme com estrutura paralela a rede do substrato .

Entretanto trabalhos mais recentes de Donohoe e Robins ⁽¹⁵⁾ baseado em teorias de nucleação mostraram que um simples átomo representa um núcleo crítico.

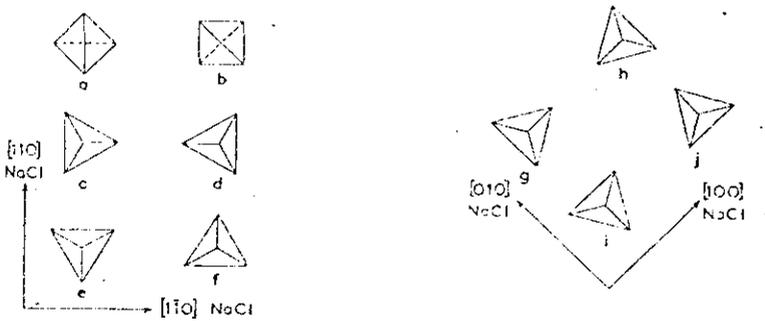
Baseado nisto pareceria então que o núcleo crítico não teria influência na orientação do filme e consequentemente os efeitos de temperatura na formação do filme não deveriam

ser vistos por este ângulo.

I-4 - ORIENTAÇÕES OBSERVADAS EM METAIS F.C.C. DEPOSITADOS SOBRE NaCl (100).

Matthews⁽¹⁶⁾ através de microscopia eletrônica de transmissão encontrou cerca de dez orientações preferenciais para evaporação de metais em ultra alto vácuo sobre superfície (100) do NaCl.

A figura abaixo ilustra as orientações encontradas com ajuda de tetraedros.



a e b se referem a orientação $|100|$ e as outras a orientação $|111|$ todas perpendiculares a superfície do substrato.

a - orientação paralela a rede do substrato; tal como Au e Ag crescem sobre NaCl (100)

b - orientação girada 45° com relação a anterior

c a f - apresenta a direção $|110|$ paralela a uma das duas direções $|110|$ do NaCl.

g a j - apresenta a direção $|110|$ paralela a uma das duas direções $|100|$ do NaCl.

Outras orientações podem aparecer ainda devido

a formação de "twins" com relação as orientações acima mencionadas.

I-5 - INFLUÊNCIA DO PARÂMETRO DE REDE

Considerando-se as orientações apresentadas acima e sua acomodação com relação ao substrato uma preocupação é a da influência dos parâmetros de rede do substrato e filme. Vários autores conforme citado na referência 17 chegaram a postular a necessidade da coincidência dos parâmetros de rede ou uma diferença de até 15% para se conseguir epitaxialidade.

Esta parece ser uma condição importante sem entretanto ser suficiente.

Green, Dancy e Bauer⁽¹⁷⁾ mostraram a insignificância do parâmetro de rede onde: a) Filmes de Au, Ag e Al não formam filmes epitaxiais contínuos sobre LiF apesar da pequena diferença no parâmetro de rede (0,4 a 1,5%) entretanto epitaxialidade ocorre nos estágios iniciais de formação do filme para Au sobre LiF clivado no ar ou em vácuo. b) O crescimento do filme é muito específico para cada combinação filme-substrato como é o caso de Al sobre MgO clivado em vácuo que cresce epitaxialmente desde os estágios iniciais de formação apesar da mais alta diferença no parâmetro de rede entre os materiais que trabalharam (3,9%).

Considerando ainda a acomodação dos núcleos iniciais sobre o substrato Vermaak e Henning⁽¹⁸⁾ propuseram um modelo baseado exclusivamente em conceitos geométricos para explicar o fenômeno de epitaxialidade que não chega a cumprir -

totalmente sua finalidade. O trabalho posterior de Ross e Vermaak (19) para testar a aplicabilidade do modelo constatou que para Au e Ag pode-se prever epitaxialidade em 12 das 20 diferentes situações.

I-6 - CONDIÇÕES PARA SE OBTER EPITAXIALIDADE

Trabalhos iniciais onde se obtiveram filmes monocristalinos foram realizados em sistemas convencionais de alto vácuo sobre substratos monocristalinos clivados no ar e a uma dada temperatura. Para cada par filme substrato podia se determinar uma determinada temperatura epitaxial acima da qual o crescimento do filme monocristalino com orientação paralela ou não ao substrato deveria se verificar.

Ino⁽²⁰⁾ e outros trabalhando com Ni, Cu, Ag, e Au sobre NaCl mostraram que para os cristais clivados em vácuo convencional ($5 \cdot 10^{-5}$ Torr) e evaporados a seguir podia-se abaixar significativamente a temperatura epitaxial.

Por outro lado se os cristais fossem clivados e evaporados em ultra alto vácuo (10^{-7} a 10^{-9} Torr) a orientação $|100|$ é prejudicada e começa a aparecer a orientação $|111|$ para Cu, Ag e Au, para Ni não há diferenças e finalmente para Al chega a haver um abaixamento na temperatura epitaxial de formação do filme monocristalino que neste caso cresce com orientação $|111|$ sobre NaCl (100). Matthews⁽¹⁶⁾ a seguir confirmou os resultados anteriores mas descobriu também que Au, Cu e Ag podiam crescer em forma monocristalina sobre NaCl (100) em sistemas de ultra alto vácuo se este fosse clivado no ar antes da deposição. As orientações encontradas já

foram apresentadas no ítem I-4 e aparecem em proporções variáveis conforme a temperatura do substrato.

A análise mostrou que os filmes crescidos sobre substratos clivados no ar apresentavam uma taxa de nucleação - muito maior, ou seja o número de centros que propiciam a nucleações eram maiores e portanto estes filmes podiam se tornar contínuos em um estágio mais adiantado. A presença de contaminante na superfície foi dada como responsável pelo fenômeno. Mostrou-se também que havia a eliminação destes contaminantes em aquecimento do cristal de 450°C por 2 horas, pois depois disto não se obtinha mais o crescimento epitaxial sobre o mesmo. Harsdorff ⁽²¹⁾ também apresentou resultados semelhantes.

Matthews ⁽¹⁶⁾ ainda encontrou que nas superfícies clivadas no ar o número de núcleos com orientação $|100|$ predominava sobre os de orientação $|111|$.

Um dado mais importante ainda a ser considerado é que somente na fase de coalescência o filme adquiria a orientação final ou seja num processo de recristalização os núcleos com orientação $|100|$ absorviam os núcleos com orientações $|111|$ que adquiriam a orientação do primeiro. Conclui que este fenômeno não ocorreria para superfícies clivadas em vácuo porque sendo baixa a taxa de nucleações os núcleos $|111|$ crescem - mais rapidamente que os $|100|$ portanto predominando o primeiro.

Os degraus que aparecem na superfície de clivagem foi apontado como aumentando a taxa de nucleação devido a formação de centros de nucleação, sem entretanto favorecer a

orientação $|100|$ dos núcleos iniciais^(22,23)

Uma vez que a alta taxa de nucleação no início de formação do filme apresentou-se importante Matthews⁽¹⁶⁾ usou razões altas de evaporação (flash evaporation) sobre superfícies clivadas em vácuo ($> 1000 \text{ \AA/s}$) a 350°C para conseguir este efeito. Os filmes obtidos eram monocristalinos com estrutura paralela ao substrato mostrando a importância de taxas de nucleação altas. Schober⁽²⁴⁾ posteriormente confirmou esta técnica.

Harsdorff⁽²⁵⁾ por sua vez apresentando a hipótese de que os pequenos núcleos podem girar sobre a superfície do substrato inicia a evaporação do metal com pulso rápido (flash) e curto e depois de uma certa pausa para permitir a reorganização dos núcleos, a evaporação continua com razões mais baixas. Chadderton e Anderson⁽²⁶⁾ propõe um pulso de Au sobre NaCl (100) a 300°C , a seguir tratamento térmico a 420°C e prosseguimento da evaporação em razões mais baixas com substrato a 300°C .

Henning⁽²⁷⁾ trabalhando com Au sobre KCl constatou também a melhora na epitaxialidade para superfícies clivadas no ar, encontrando inclusive para estes um coeficiente de adsorção dos átomos tres vezes superiores ao das superfícies clivadas em vácuo.

Vermaak e Henning⁽²⁸⁾ prosseguindo os estudos sobre contaminações das superfícies encontraram que a influência se devia ao vapor de água com a formação de uma superfície intermediária de NaOH onde a nucleação e crescimento se processariam.

Procurando outras técnicas que pudessem aumentar a taxa de nucleação inicial Inuzuka e Ueda⁽²⁹⁾ mostraram que nucleação seletiva ocorre em sítios imperfeitos como defeitos pontuais e impurezas e que fazendo depósitos de Au sobre superfícies clivadas em vácuo de NaCl apresentando centros de cor (Formados por irradiação com Raios X) aumentam a taxa de nucleação, melhorando a epitaxialidade.

Green, Dancy e Bauer⁽¹⁷⁾ depositaram Au, Ag e Al sobre LiF e MgO clivados no ar ou em vácuo e submetidos a bombardeamento de elétrons. Esta técnica induz a epitaxialidade para Au, Ag e Al sobre LiF mas não para MgO. É interessante notar que os fenômenos e técnicas podem não ser gerais. Conforme foi afirmado anteriormente Matthews⁽¹⁶⁾ encontrou que a orientação final ocorre na fase de coalescência. Entretanto para Au sobre LiF a orientação inicial é epitaxial gerando "twins" na fase de coalescência e finalmente tem se a orientação final $|111|$ preferencial. Au sobre MgO clivado no ar apresenta orientação aleatória no início e prevalece a $|111|$ preferencial no final e se clivado em vácuo, atinge orientação epitaxial desde o início até o final. Esta é uma característica de MgO e ocorre também para Ag e Al sobre o mesmo.

Os mesmos autores acima⁽³⁰⁾ mostraram também que crescimento de Au e Ag em atmosfera de Cl_2 também induzem epitaxialidade em haletos alcalinos clivados em vácuo.

A ação do Cl_2 se faz sentir com intensidades diferentes sobre a melhora na epitaxialidade dos diversos pares filme-substratos analisados.

É interessante a se notar é que a atmosfera de Cl_2 melhora a epitaxialidade tanto para Au como Ag sobre NaCl (100) entretanto para o primeiro o Cl_2 deve ser aplicado desde os estágios iniciais da evaporação enquanto que para Ag - produz efeitos mesmo aplicado depois de 85 Å em espessura num filme de 170 Å. Outro detalhe interessante é que em atmosfera de Cl_2 (5×10^{-7} Torr) Au cresce epitaxialmente sobre NaCl (100) clivado em vácuo mesmo a temperatura ambiente (Filme com espessura = 14 Å e razão de deposição = 0,1 Å/s)

I-7 - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

O conceito de núcleo crítico proposto por Walton (13,14) para explicar a obtenção de crescimento epitaxial e efeito de temperatura não parece satisfatória como já foi comentado anteriormente, principalmente porque na maioria dos casos a orientação final ocorre em estágios posteriores - ao início da evaporação.

A influência da temperatura deve afetar principalmente o movimento de núcleos e a fase de coalescência.

Pashley e Stowell (31) observando o crescimento de Au sobre molibdênita (MoS_2) a 350°C diretamente dentro do microscópio eletrônico encontrou fatos interessantes como a) Transferência de massa entre diferentes pontos do substrato devido ao fenômeno de coalescência das ilhas, - num comportamento semelhante a líquido.

b) Recristalização dos núcleos com influência na orientação final. No caso de MoS_2 existem duas orientações possíveis para os núcleos, no processo de coalescência uma orientação predomina.

mina sobre a outra formando um núcleo monocristalino.

c) Rotações e translações dos pequenos núcleos podem ocorrer sobre o substratos.

Todo este processo dinâmico é influenciado consideravelmente pela temperatura.

Masson, Metois e Kern⁽³²⁾ mostraram que o coeficiente de difusão de pequenos cristais é fortemente dependente da temperatura e apresentam movimento Browniano translacional mesmo a 70°C. Durante o movimento de translação os cristais rodam e adquirem sua orientação epitaxial.

A confirmação mais evidente destes fenômenos podem ser encontrada no trabalho de Metois e⁽³³⁾ outros observando pequenos cristais de Au depositados sobre MgO (face 111) a temperatura ambiente. As observações foram feitas diretamente, dentro de um microscópio eletrônico de transmissão em condições de ultra alto vácuo. Os cristais apresentam movimento translacionais e rotacionais visando na maioria das vezes adquirir a orientação epitaxial.

Além de todas estas considerações e fatos apresentados temos um outro fator que também deve ser de suma importância: a difusão de impurezas do cristal para a superfície.

Yacaman e Gomez⁽³⁴⁾ estudaram a difusão de impurezas divalentes para a superfície (100) do NaCl para temperatura de 100 a 700°C. Estas impurezas na superfície formam óxidos e em alguns casos são epitaxiais ou seja tem uma estru

tura cristalina com relação a superfície. Estas impurezas teriam uma relação direta com o filme crescido sobre as mesmas. Resultados obtidos por Matthews⁽¹⁶⁾ e Harsdorff⁽²¹⁾ de que a quecimentos prolongados acima de 400°C por períodos longos prejudica o crescimento epitaxial pode ser explicado em termos de difusão de impurezas de Mn^{2+} sobre as quais o filme tem orientação preferencial $|111|$ (34).

O efeito de impurezas também pode ser visto no trabalho de Birjega e outros (35) para Au depositado sobre NaCl (100) dopado com Cu Cl e a temperatura de 290°C. Concentrações de $5,5 \times 10^{12}$ íons de Cu / cm^2 favorecem a orientação $|100|$ enquanto que $2,6 \times 10^{11}$ íons/ cm^2 precipiam a orientação $|111|$ preferencial.

I-8 - INFLUÊNCIA DA RAZÃO DE DEPOSIÇÃO

Os efeitos da razão de deposição podem ser visualizados quando se trata de estabelecer uma competição entre as átomos que chegam ao substrato provindo da fonte de evaporação e da atmosfera residual. Para se ter uma idéia, a pressões de 10^{-6} Torr, o número de moléculas da atmosfera residual que se chocam com o substrato equivale a uma monocamada por segundo e para 10^{-9} Torr uma monocamada a cada hora.

A concentração de impurezas nos filmes crescidos lentamente em sistemas de vácuo ordinário é muito alta conduzindo a filmes policristalinos com grande quantidade de defeitos. Este fato já pode ser comprovado em nosso laboratório para Au depositado sobre vidro em pressão de 4.10^{-5} Torr com

razões de alguns angstroms por segundo.

Um trabalho sistemático realizado por Murr e Inman⁽³⁶⁾ estabeleceram que a estrutura dos filmes de Au, Ag Al e Ni sobre NaCl (100) apresentam grãos cristalinos cada vez maiores quanto maior a razão de deposição (pressão de $2 \cdot 10^{-5}$ Torr). O tamanho médio dos grãos quase dobra quando a razão varia de 200 para 1000 Å/s.

Obtém também um aumento de 3 ordens de grandeza no tamanho médio dos grãos quando a pressão varia de 10^{-2} para 10^{-9} Torr. Isto mostra que o processo de recristalização é enormemente afetado pelas impurezas do filme.

O fato de razões altas conduzirem a filmes mais puros e conseqüentemente com grãos maiores esta condicionado a um processo de recristalização particular. Analisando por outro lado o aumento da razão de deposição diminui o tempo necessário para acomodação dos átomos o que conduziria a filmes mais imperfeitos. Esta técnica é inclusive utilizada para obter filmes amorfos de silício.

Para pressões de 10^{-9} Torr onde a contribuição de atmosfera residual é pequena, o tempo de acomodação se torna mais importante. Matthews e Grunbaum⁽³⁷⁾ encontraram grãos cristalinos em média maiores, para razões de deposição menores.

A influência da razão de deposição se torna mais complicada quando se tenta estabelecer sua relação com a epitaxialidade. Walton⁽¹⁴⁾ baseado em termodinâmica e no conceito de núcleo crítico desenvolveu a relação abaixo para a temperatura epitaxial dependente da razão de deposição:

$$T = \frac{(U_2 + Q_{ad})}{k \ln(Ra^2/\nu)}$$

onde

R → razão de deposição

a → distância entre centros de adsorção

ν → frequência de vibração térmica

k → constante de Boltzman

Q_{ad} → Energia de ligação de um átomo simples ao substrato

U_2 → Energia de ligação de um simples átomo ao núcleo.

Mihama e outros ⁽³⁸⁾ encontraram resultados que concordam com a teoria de Walton, mostrando que a temperatura epitaxial aumenta com o aumento da razão de deposição. Supõe ainda que estes resultados são considerados para o crescimento do filme a uma dada pressão de vapor residual de água na câmara de vácuo. Na realidade propõe uma relação empírica em que a temperatura epitaxial estaria relacionada com o valor da pressão de vapor de água dividido pela razão de chegada dos átomos (P_{H_2O} / r).

Entretanto os resultados de Matthews ⁽¹⁶⁾ mostram que existe a necessidade de razões de deposição altas (>1000 Å/s) para Au depositado sobre superfícies de NaCl (100) clivadas em ultra alto vácuo, já que neste caso as razões baixas se mostram ineficazes. Isto contraria as predições de Walton.

O que pode perceber na literatura em geral (ver tabela 1) é o uso de razões baixas para superfícies contamina

das quer seja por vapor de água, Cl_2 ou qualquer outra técnica para se produzir defeitos superficiais.

O uso de razão de deposição alta já foi discutido anteriormente e esta associado a necessidade de uma taxa alta de núcleos na superfície do cristal. Haveria então o mecanismo de crescimento e coalescência proposto por Matthews⁽¹⁶⁾.

Bauer⁽³⁹⁾ propôs entretanto que o processo acima se trata de contaminação normal como nas outras situações. O uso de razões altas necessita de um aquecimento repentino do material a se evaporar e isto liberaria uma grande quantidade de gás absorvido, resultando na contaminação necessária para promover a orientação epitaxial.

Henning⁽⁴⁰⁾ e outros realizaram um experimento que segundo eles assegura a hipótese de Matthews.

De um único cristal de NaCl (100), clivado em vácuo a 320°C foi tapada uma parte com um anteparo e sobre a outra se fez um "flash" de Au correspondente a 20 \AA em espessura média. A seguir foi aberta a outra parte e se depositou sobre todo o cristal Au a razão de 1 \AA/s . A parte que recebeu o "flash" apresentou a orientação epitaxial $|100|$ enquanto que na outra parte apareceram outras orientações além da $|100|$. De acordo com os autores se uma parte esteve exposta a contaminação, o mesmo aconteceria com a outra o que na realidade pode ser discutível.

É interessante ainda evidenciar que nos resultados de Henning e outros⁽⁴⁰⁾ o método de "flash" ou razões rápidas é eficiente para NaCl (100) clivado em vácuo mas o

o mesmo não acontece para NaCl (100) clivado no ar e KCl (100) clivado em vácuo.

A tabela 1 apresenta um resumo dos principais resultados obtidos por diferentes autores para evaporações de Au e Ag sobre NaCl (100). Nesses resultados chamamos a atenção quanto a divergência de resultados principalmente com respeito a temperatura. O que se pode constatar é que pequenas mudanças conduzem a resultados muito diferentes.

REFE- RÊNCIA	FIL ME	TEMPE RATURA °C	RAZÃO DE DEPOSIÇÃO Å/s	SISTEMA DE VÁCUO	SUPERFÍCIE DO NaCl	ORIENTAÇÃO	OBSERVAÇÕES
20	Au	250-400	10-50	AV	B	100	$P = 10^{-5}$ Torr
20	Au	400-450	"	AV	A	100	Temperaturas menores conduzem a uma mistura de 100 e 111
20	Au	200-400	"	UAV	A/B	111 preferencial	Não obtém 100 dentro desta faixa de temp. em ultra alto vácuo
20	Ag	150-250	"	AV	A	100	$P = 10^{-5}$ Torr
20	Ag	0-250	"	AV	B	100	Temperaturas menores conduzem a uma mistura de 100 e 111
20	Ag	0-250	"	UAV	A/B	100 e 111	111 > 100
13/16	Au	360	1000	UAV	B	100	primeiros 20 Å com $R = 1000$ Å/s e depois segue com $R = 5$ Å/s
37	Au	360	2000	UAV	B	100	
37	Au	20-460	10	UAV	B	várias orientações	
38	Au	330-440	0,15	AV	A	100	Temperaturas menores conduzem a di
38	Au	440-540	150	AV	A	100	ferentes orientações
38	Au	260	1	UAV	B	100	introduzido vapor de água a pressão
38	Au	260	1	UAV	A	111 e 100	de 10^{-5} Torr
16	Au	20-410	10	UAV	B	várias ori entações	
16	Au	360	10	UAV	A	100	
16	Au	360	10	UAV	A	várias orientações	aquecido antes até 450°C - Eliminação dos contaminantes
16	Ag	360	10	UAV	B	Várias orientações	
16	Ag	360	10	UAV	A	100	
42/20	Au	150	0,04-0,2	UAV	B	100	Bombardeamento de elétrons na superfície do NaCl
36	Ag/Au	275	1000	UAV	A	100	Substrato aquecido primeiramente a 375°C por 30 minutos

REFE- RÊNCIA	FIL MÉ	TEMPE- RATURA °C	RAZÃO DE DEPOSIÇÃO Å/s	SISTEMA DE VÁCUO	SUPERFÍCIE DO NaCl	ORIENTAÇÃO	OBSERVAÇÕES
44	Au	330-400	0,3	AV	A	100	
44	Au	>400	0,3	AV	A	várias orientações	
41	Au	80	0,2	UAV	B	100	Cristal de NaCl irradiado com raios-X
24	Ag	200	500-1000	UAV	A	100	Superfície submetida diretamen te a vapor de água.
40	Au	320	"flash"	UAV	A	várias orientações	
40	Au	320	"flash"	UAV	B	100	
40	Au	320	1,0	UAV	A	100	
40	Au	320	1,0	UAV	B	várias orientações	
30	Au	150	0,2	UAV	B	100	
30	Ag	150	0,2	UAV	B	100	Atmosfera de Cl ₂
30	Au	30	0,1	UAV	B	100	
28	Au	330	1,5	UAV	A/B	100	Introduzido vapor de água a 14 Torr e reevacuado
19	Au/Ag	340	2	UAV	A	100	
19	Au/Ag	340	2	UAV	B	várias orientações	
35	Au	290	0,3	AV	A	100	Cristal dopado com Cu Cl ₂

Tabela 1

A - Clivada no ar ou clivada em vácuo e exposta ao ar ambiente

B - Clivada em vácuo

* U.A.V. - Ultra alto vácuo

A.V. - alto vácuo

II- PARTE EXPERIMENTAL

II-1 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras utilizadas neste trabalho são filmes metálicos evaporados em um sistema de vácuo e depositados sobre substratos de NaCl monocristalino (face (100) e (111)) e sobre quartzo amorfo. Os substratos tem dimensões aproximadas de 7 x 4 x 2 mm.

Os filmes metálicos são de Au: Er, Au: Yb, Ag: Er, Ag: Dy, Au e as terras aparecem como impurezas, com concentrações da ordem de 1% para Er em Au, 2% para Er em Ag e 3% para Dy em Ag. Concentrações estas em peso, na liga que foi evaporada para crescer o filme. Os filmes de Au: Yb foram preparados por coevaporação de maneira a se conseguir concentrações de 0,5 % no filme. Foram preparadas ao todo cerca de 300 amostras.

O trabalho se iniciou em um sistema de alto vácuo convencional com difusora a óleo e "baffle" refrigerado a nitrogênio líquido, a pressões da ordem de 10^{-6} Torr. (Sistema BA-510 - Balzers). Posteriormente, por problemas de oxidação nos filmes que eram preparados a temperaturas mais altas, se optou por um sistema de ultra alto vácuo Varian modelo FC-12E, onde se concluiu o trabalho.

Este sistema consta de uma bomba convencional primária sem óleo e duas bombas de absorção que são responsáveis pelo pré-vácuo (10^{-3} Torr) e mais as bombas iônicas (200%/s)

e sublimação de titânio.

Durante os ciclos de bombeamento não se faz "sa-
ke out" no sistema e a pressão na câmara é da ordem de 1×10^{-8}
Torr. As pressões foram medidas com um medidor de ionização ti-
po Bayard - Alpert que não usa envoltório para os filamentos.

As ligas metálicas foram evaporadas a partir de
um bote de tungstênio de modo a se conseguir razões de deposição de \sim
1000 Å/s. Eventualmente foram usadas razões mais baixas. As
ligas foram preparadas em um forno de arco em atmosfera de ar-
gônio. Em algumas situações foram preparadas no próprio bote
anteriormente a evaporação. Este procedimento encontra desvan-
tagens quando se trabalha com quantidades de material muito -
pequenas.

As espessuras dos filmes que variam de 200 a
5000 Å foram controlada por um monitor de quartzo. Consta es-
sencialmente de um cristal de quartzo que troca sua frequência
de oscilação na mesma proporção em que a massa do material eva-
porado é depositada.

Como a posição do substrato e do cristal de quartzo
são diferentes com relação a fonte de evaporação o sistema pre-
cisa ser calibrado. Para isso se mede a espessura do filme de-
positado no próprio substrato com um interferômetro óptico e
se estabelece uma relação entre espessura no substrato e moni-
tor de quartzo.

Considerando se que para razões altas (1000 Å/s) é
difícil controlar a espessura, foi feito também uma calibra-
ção entre quantidade da liga que se coloca no bote e espessura

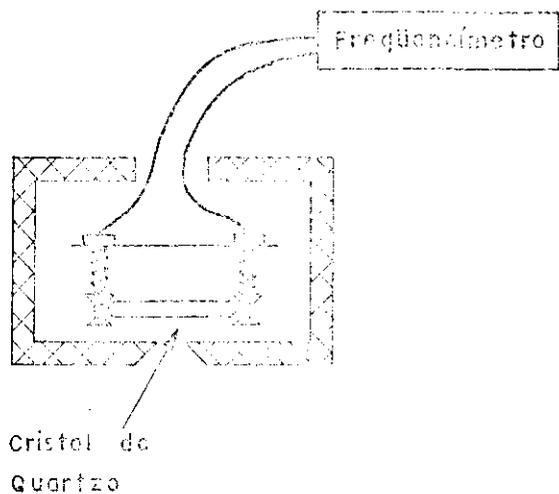
do filme. A partir daí uma determinada massa da liga era colocada no bote e evaporada totalmente, fazendo-se passar pelo mesmo bote uma corrente elétrica previamente determinada.

Durante a evaporação os substratos eram presos em um suporte, que permitia o aquecimento desde a temperatura ambiente até 500°C . Uma vez aquecido até cerca de 400°C a inércia térmica do suporte é tal que o abaixamento até a temperatura ambiente leva cerca de 1 hora. Os primeiros 100°C de crescem em cerca de 10 minutos. As medidas de temperatura foram feitas com um termopar de platina e platina-ródio. A figura 1 apresenta um diagrama, onde se vê um corte transversal do monitor de quartzo, suporte de amostras e evaporador. A amostra sempre esteve na vertical, 7 cm acima da fonte de evaporação e o monitor um pouco afastado da vertical e a 30 cm acima da fonte de evaporação. A geometria foi mantida a mesma durante todo o trabalho no sistema de ultra alto vácuo.

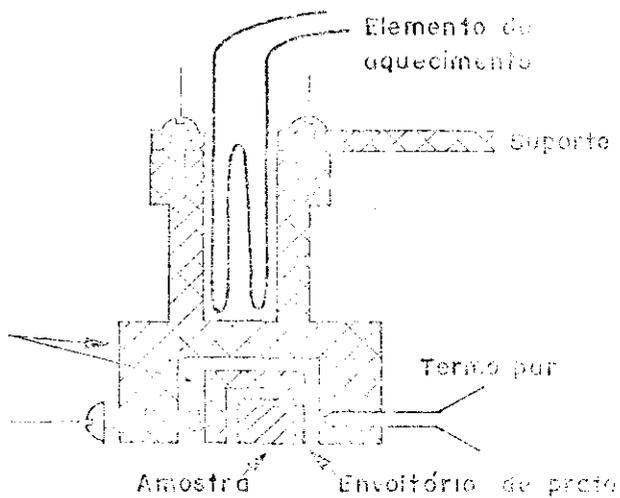
Algumas amostras foram também preparadas pela técnica de coevaporação. A terra rara e o Au ou Ag são evaporados de botes diferentes. As vantagens deste método aparecem quando existe dificuldades de se preparar a liga, como por exemplo quando as pressões de vapor dos materiais são muito diferentes. Apresentou resultados positivos para Au:Er e, para Au:Yb todas as amostras foram preparadas por esta técnica.

O Er foi evaporado de um bote de nióbio, que apresentou menor índice de reatividade. Para o Yb é indiferente, porque as razões de evaporação utilizadas, são conseguidas com temperaturas relativamente baixas ($\approx 700^{\circ}\text{C}$) do bote

MONITOR DE QUARTZO



SUPORTE DE AQUECIMENTO DA AMOSTRA



FONTE DE EVAPORAÇÃO

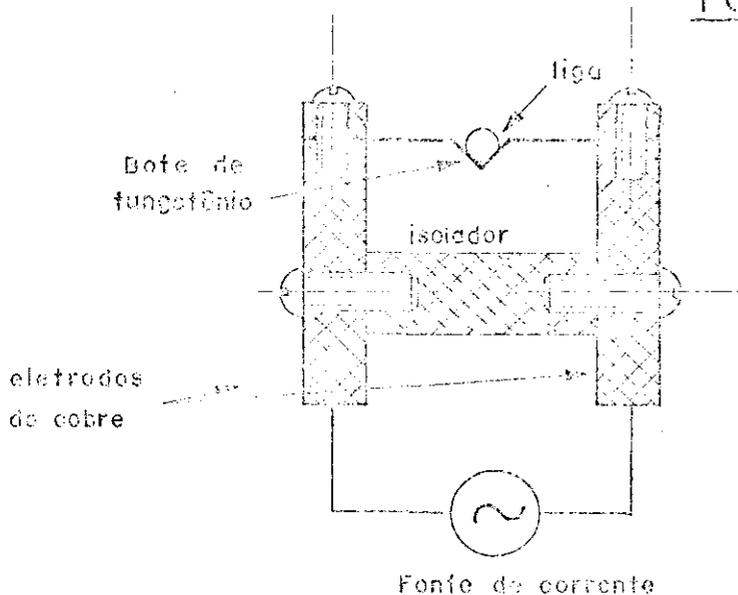


Fig 1

devido a pressão alta de vapor do Yb e ocorrem antes que o mesmo se funda. Não tem então o problema de molhamento que poderia facilitar a reação entre Yb e o bote.

Para se conseguir a proporção correta de terra rara no filme, inicia-se a evaporação desta e, uma vez estabelecida a razão de evaporação procede-se a evaporação do outro metal com a razão de evaporação necessária para se conseguir a proporção correta no filme. Inicialmente um anteparo isola o substrato da fonte de evaporação que só é aberto quando se inicia a evaporação do segundo metal.

As razões de evaporação são medidas ou controladas pela inclinação da reta qualificada em um registrador acoplado a saída do monitor de quartzo ou seja na realidade temos um gráfico de espessura \times tempo.

II- 2 - DIFRATOMETRIA DE RAIOS - X

A técnica de difratometria de raios-x possibilita determinar a orientação segundo um eixo, dos cristais - que compõe o filme. Consiste (ver fig. 2) em um feixe de raios x monocromático (F.R.) que incide sobre uma amostra (A) se difrata chegando até o detetor (D) de raios x. (F) e (G) são fendas que tem a função de diminuir a dispersão do feixe.

A condição para que exista raios x no detetor é que se satisfaça a lei de Bragg

$$2 d \text{ sen}\theta = n\lambda$$

onde

d - distância entre planos cristalográficos

θ - ângulo entre o feixe de raios-x e o plano cristalográfico de amostra.

λ - comprimento de onda do raios x

n - número inteiro.

Em varredura normal do difratômetro a amostra e detetor estão acoplados de tal maneira que enquanto a amostra gira de θ , o detetor gira de 2θ . Desta maneira é possível - determinar os cristais cujos planos cristalográficos são perpendiculares a direção \overline{AB} . A figura 3 mostra as direções - encontradas em um filme depositado sobre a superfície (100) - do NaCl.

Outra possibilidade para o sistema é a varredura ω . O detetor é fixo para alguma posição de Bragg e a amostra

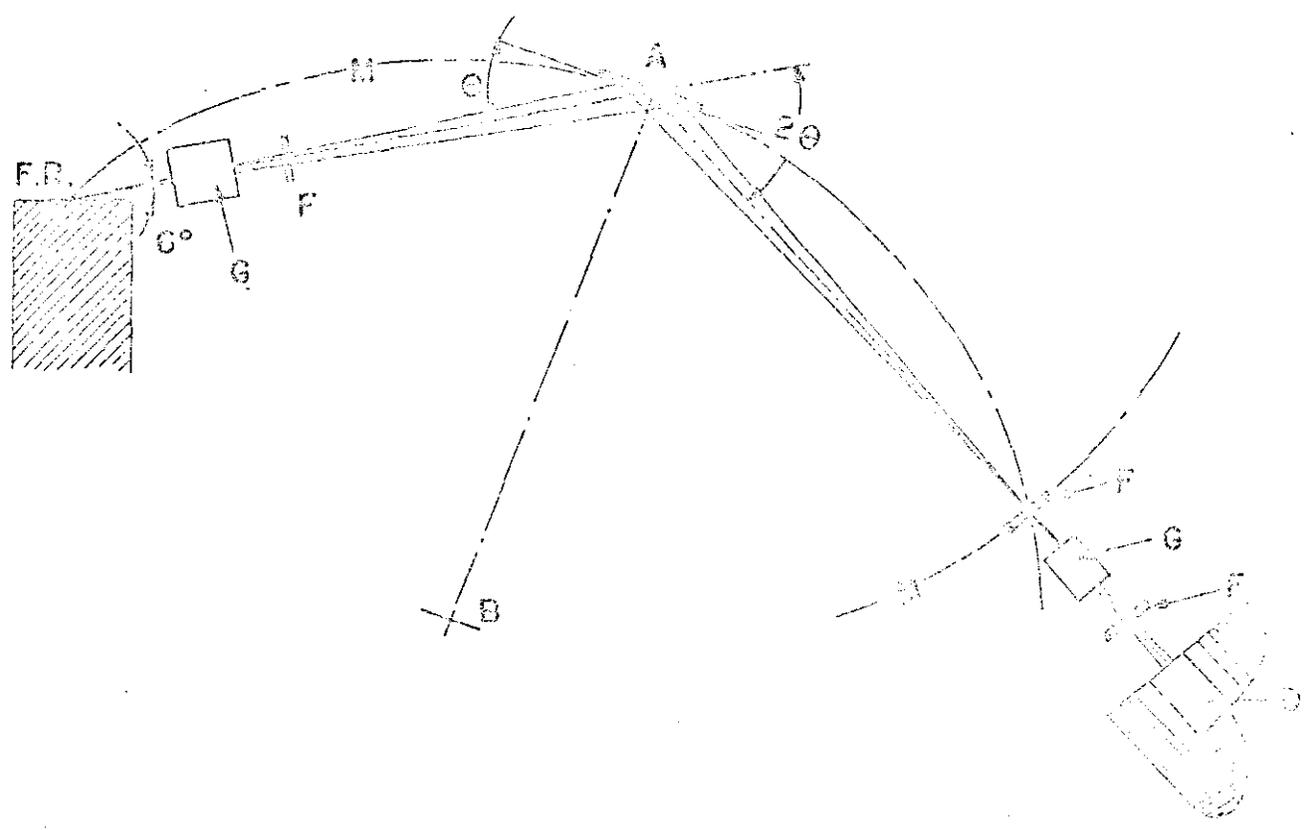
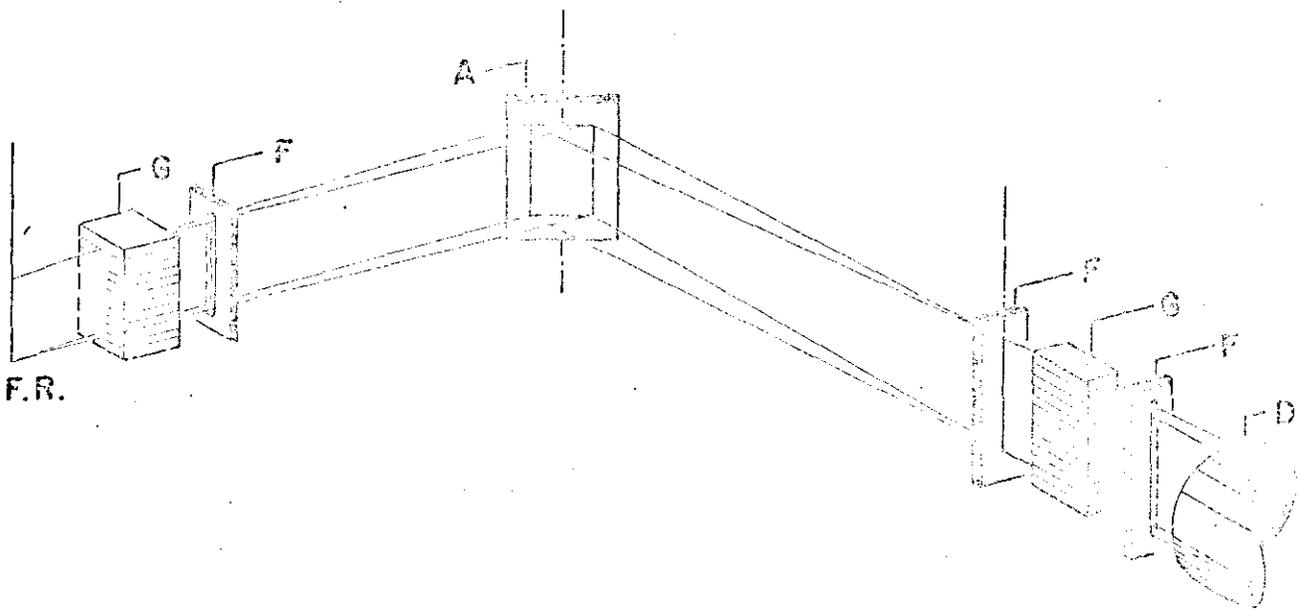
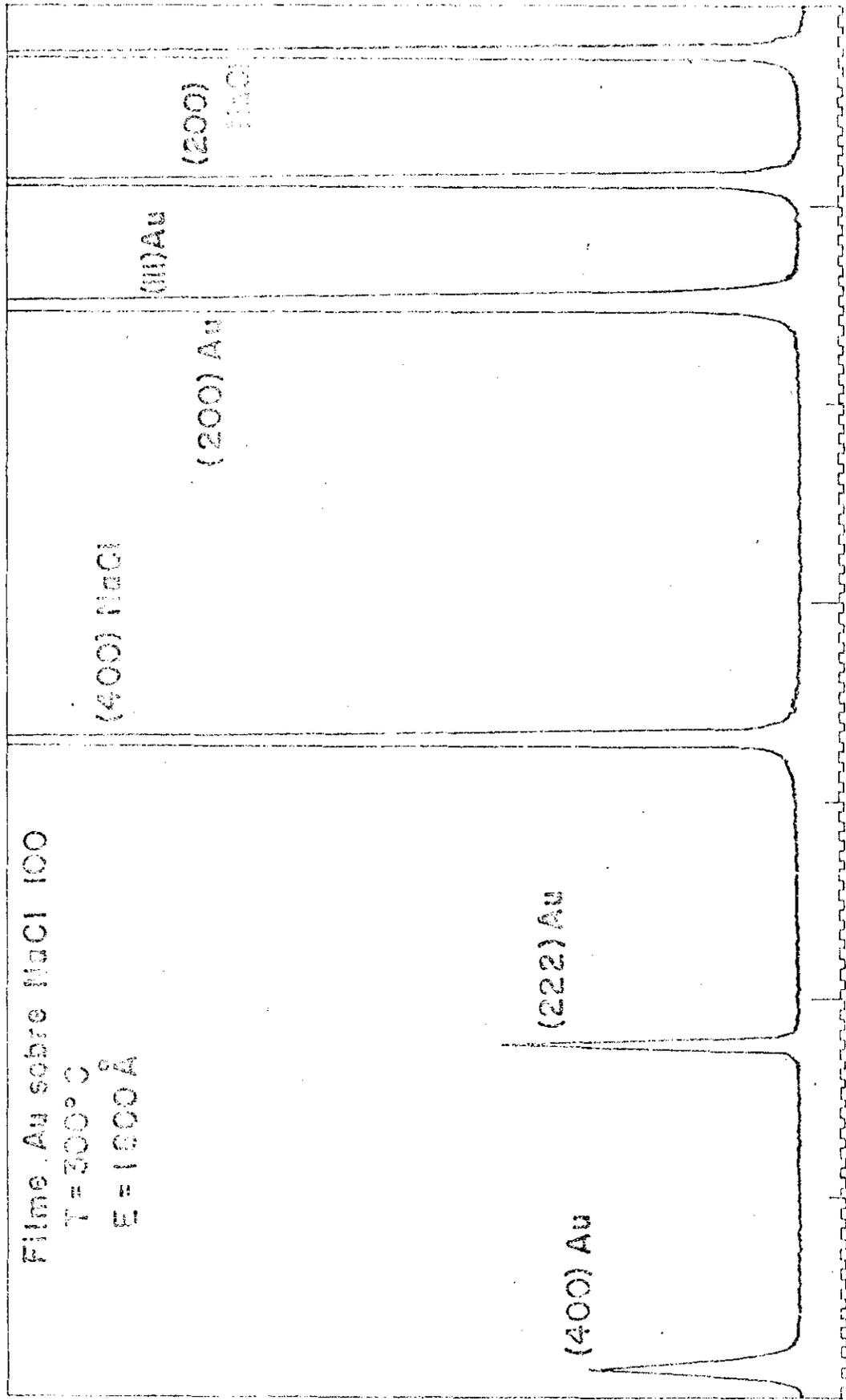


Fig 2 - Esquema do difratometro de Raio X

VARREDURA NORMAL - DIFRATOMETRO



Filme Au sobre NaCl 100

T = 300° C

E = 1000 Å

pode girar livremente. Isto permite determinar os cristais cuja direção cristalográfica não coincide com a normal ao plano do filme. A figura 4 ilustra a varredura ω , para duas lâminas policristalinas de Au e Ag, em torno da normal a superfície para a direção $|111|$.

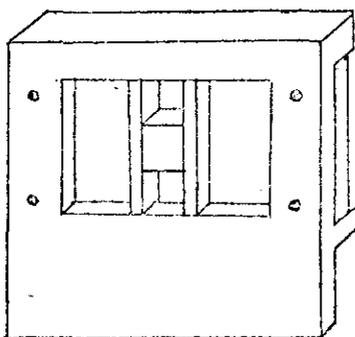
A largura do pico correspondente a sua altura - média chamaremos de dispersão e será uma medida relativa usada para comparação entre as diversas amostras preparadas sob diferentes condições.

O difratômetro permite que se ache uma direção dos cristais. As outras duas, contidas no plano do substrato serão avaliadas por microscopia eletrônica de transmissão, para filmes até 1500 \AA e extrapolada para os mais espessos.

O difratômetro utilizado foi um Phillips modelo PW 1380, operando com tubo de raios x de Cu a potência de até 800 W, e filtro de Ni sem monocromador.

Foram usadas fendas de 1° para o feixe incidente e de $0,3^\circ$ para o feixe difratado. Para a varredura ω os pontos foram tomados com varredura manual, tabelando-se ângulo e intensidade de raios x lido em um medidor analógico.

Os cristais de NaCl (100) e quartzo amorfo foram presos em um suporte conforme desenho abaixo e os de NaCl(111) por causa de sua forma externa, foram presos com cera.



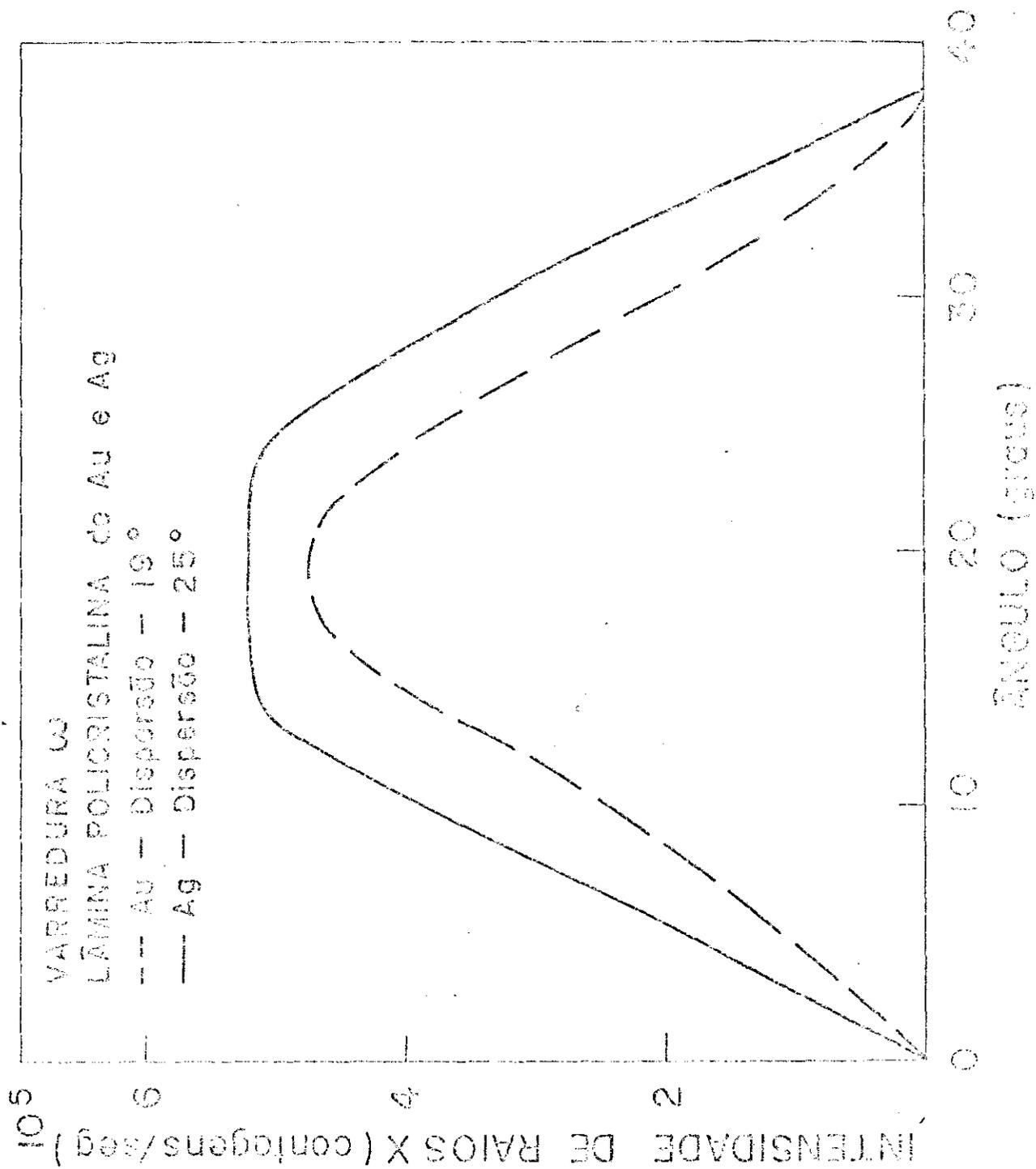


Fig. 4

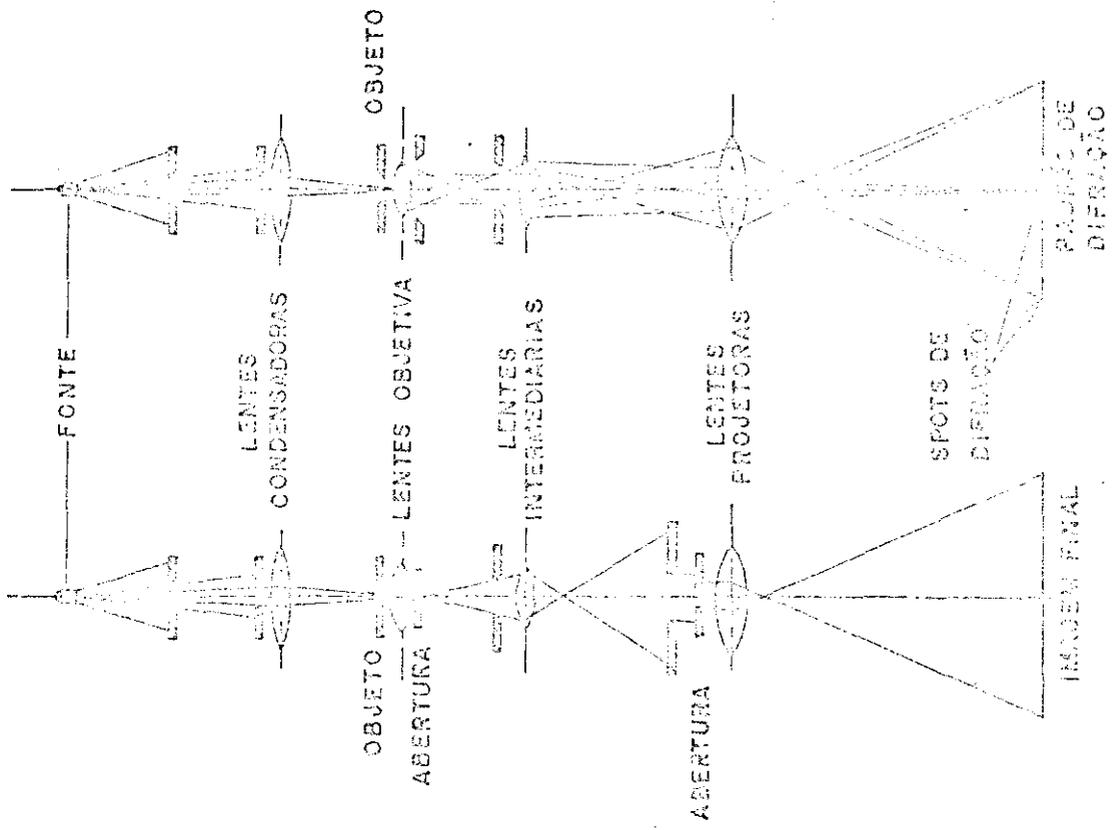
Sempre se tomou o cuidado que a normal ao plano do filme coincidissem com a reta \overline{AB} vista no esquema do difratômetro (Fig. 2).

II-3 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

As amostras foram observadas através de microscopia eletrônica de transmissão para se analisar a formação microscópica do filme em orientação, bem como em extensão.

Portanto foram usados os dois modos de operação do microscópio eletrônico (Ver fig. 5). O primeiro modo consiste em se formar uma imagem da própria amostra, tal como nos microscópios ópticos de transmissão. Isto nos permite analisar a continuidade e defeitos no filme. O segundo modo de operação consiste em difração por área selecionada. Um feixe ao atravessar uma porção da amostra sofre o fenômeno de difração na rede cristalina dando origem a interferências construtivas e destrutivas. Temos então a formação de "spots" de difração características da orientação e estrutura do filme.

Esta como todas as outras técnicas também tem suas limitações. O filme necessita ser retirado do substrato para ser observado, se constituindo num processo destrutivo. A espessura também é uma séria limitação pois filmes com espessuras maiores do que 1500 \AA praticamente não podem ser observadas. A identificação da orientação de pequenos cristais é possível, mas fica difícil se quisermos determinar as quantidades em uma e outra orientação para o caso de filmes policristalinos.



(a)

(b)

Fig 5 - Modos de operação do microscópio eletrônico de transmissão

A combinação desta técnica com difratometria de Raios x nos permite concluir sobre a orientação dos filmes.

O microscópio eletrônico utilizado foi o modelo HU 12 da Hitachi, operando-se com tensões de aceleração de elétrons de 100 ou 120 KV.

II-4 - PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA MICROSCOPIA ELETRÔNICA

Os filmes para serem observados por microscopia eletrônica devem ser descolados do substrato e colocados sobre uma pequena rede de cobre de 3mm de diâmetro, especial para este fim.

Considerando-se os filmes relativamente finos, alguns até descontínuos, recebem uma camada adicional de carbono amorfo por evaporação em vácuo, para aumentar a rigidez mecânica. Os mais espessos ($> 700 \text{ \AA}$) dispensam este tratamento.

O deslocamento do filme, no caso do NaCl é processado mergulhando-se o substrato em solução de água com 10% de álcool etílico, de tal maneira que o filme fique fora, praticamente na superfície do líquido. O substrato começa a se dissolver, liberando o filme que ficará flutuando. Este poderá então ser pescado com uma rede de microscópio segura na extremidade de uma pinça. Antes de permanecer definitivamente na rede de microscópio para observação deverá ser transportado para uma solução limpa de água destilada e álcool para lavar. A função do álcool etílico é diminuir a tensão superficial da água.

No caso do substrato ser quartzo a solução deverã ser de ácido fluorídrico, sendo o processo semelhante porem mais demorado.

Estes processos principalmente no caso do quartzo, devem ser cuidadosos para se evitar adulterações e que - mesmo assim, ainda podem ocorrer.

II-5 - PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO

A estrutura dos filmes formados então intimamente relacionadas com as condições da superfície do substrato - como veremos posteriormente, sendo necessário um tratamento - especial nas mesmas.

Os cristais necessários a produção do substrato foram crescidos em nosso laboratório pelo método de Czochralski em um forno de rádio frequência pelo sr. Masahiro Tomyiama. Foram utilizados sais de NaCl com purezas de 99,6% de procedências diversas.

Os substratos de NaCl com superfície (100) obtidos nos tamanhos desejados a partir de clivagem, foram submetidos a um polimento com papel de filtro embebido em água destilada e a seguir seco. A intenção era de tornar a superfície mais favorável ao crescimento do filme com estrutura paralela ao substrato. A planicidade é ligeiramente afetada sem entretanto constituir problemas.

Em outras situações as superfícies foram colocadas em contacto com uma fonte de vapor de água ou ainda os substrau

tos foram mergulhados ligeiramente em nitrogênio líquido provocando seu resfriamento e a conseqüente absorção de vapor de água do ar. Pode-se adiantar que não houve variações significativas quanto aos resultados para as tres diferentes maneira de se preparar a superfície do NaCl (100).

Os substratos de NaCl com superfície (111) foram obtidas cortando-se o cristal em placas planas com uma serra fina de diamante. O cristal foi preso no suporte da serra, orientando-se o mesmo pela forma externa, correspondente as faces (100) de clivagem. A seguir a superfície foi polida com lixa fina primeiramente e a seguir com papel de filtro embebido em água e depois sêca. Os substratos nos tamanhos ideais foram obtidos clivando-se as placas nas superfícies (100) Com relação ao corte da superfície (111) se constatou erros na orientação de até 1° .

Os substratos de quartzo amorfo foram obtidos cortando-se lâminas de microscópio com serra de diamante. A superfície foi limpa com éter de petróleo para retirar o óleo, lavadas com acetona e sêcas em lenços de papel.

II- 6 - MICROSONDA ELETRÔNICA

A concentração das terras raras em alguns filmes foram determinadas usando-se uma microsonda eletrônica de Marca CAMECA modelo CAMEBAX. Consta essencialmente de um sistema optico eletrônico que focaliza um feixe de elétrons sobre alguns microns da amostras. Estes elétrons são acelerados com potenciais de até 50 KeV.

O bombardeio de elétrons sobre a amostra provoca a emissão de Raios x com comprimento de onda característico dos materiais que compõe a mesma amostra. Com o uso de um monocrômador e um detetor de raios x identifica-se a radiação característica e sua intensidade que é proporcional a quantidade de material.

Os limites práticos de detetabilidade situam-se na faixa de 100 a 500 ppm entretanto para filmes finos estes valores podem ser maiores. A quantidade de material é pequena e o feixe de elétrons sensibiliza regiões do substrato maiores do que a do próprio filme pois a profundidade do feixe normalmente é de alguns microns.

III - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

III-1 - SUBSTRATOS DE NaCl(100)

A estrutura final dos filmes contínuos de Au e Ag formados sobre a superfície (100) de NaCl dependem principalmente da temperatura e condições da superfície do mesmo e ainda da razão de deposição dos filmes.

A Tabela 2 ilustra uma série de filmes característica. Pode-se obter filmes policristalinos, filmes com orientação preferencial e filmes monocristalinos.

Os filmes com espessuras até 1500 Å foram observados através de microscopia eletrônica e espessuras em geral acima de 300 Å formam filmes contínuos. A fig. 6a ilustra - uma micrografia de um filme de Au:Er com espessura de 800 Å e ao lado o seu padrão de difração característico indicando a orientação $|100|$. Os pequenos pontos que aparecem ao lado - dos grandes são resultados de presença de "twins" no filme. Os contrastes na micrografia são devidos a deformação planares - do filme, originados em grande parte pelo manuseio, ao se descolar do substrato e transferir para a rede suporte do microscópio, são chamados contrastes de baixo ângulo.

A orientação preferencial $|111|$ é a que aparece na maioria das vezes tanto para Au como Ag depositados sobre NaCl (100). Neste caso os pequenos cristais que compõe o filme apresentam-se de uma maneira geral aleatoriamente distribuídos no plano do substrato mas com a orientação $|111|$ -



Fig6a-Filme monocristalino{100} de Au:Er E=800Å Aumento 5.000 vezes



Padrão de difração



Fig6b-Filme monocristalino{111} de Ag:Er E=220 Å aumento 9500 vezes



Padrão de difração

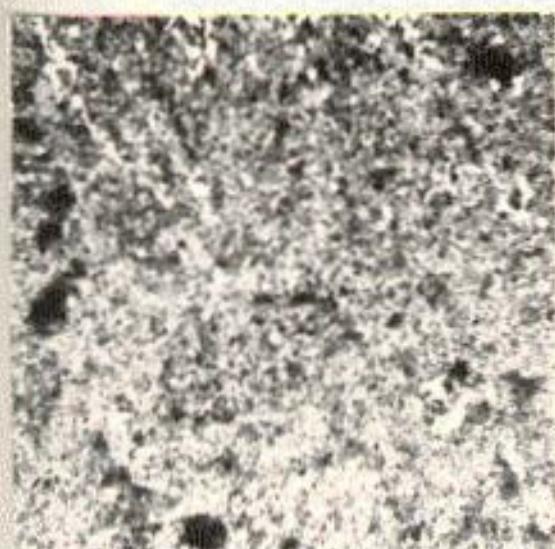
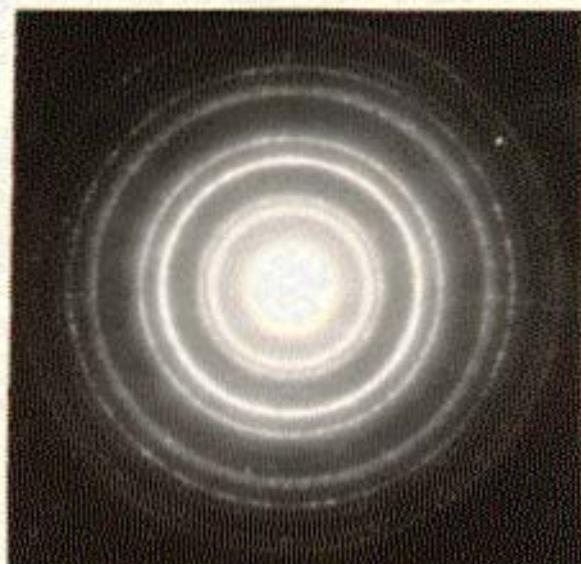


Fig6c-Filme com orientação preferencial {111} de Au:Er E=350 Å aumento 9.500 vezes



Padrão de difração

FILME	TEMPERATURA °C	RAZÃO DE DEPOSIÇÃO (Å ^o /s)	SISTEMA DE VÁCUO	SUPERFÍCIE DE NaCl	ORIENTAÇÃO	DISPERSÃO (GRAUS)	ESPESURA (Å)	OBSERVAÇÃO
Au:Er	30	0,3	AV	A	várias direções		1000	ver tabela 3
Au:Er	30	8	AV	A	111 p		1800	
Au:Er	30	120	AV	A	111 p		1000	
Ag:Er	30	200	AV	A	111 p	1,3	1600	
Ag:Er	30	50	AV	A	111 p	1,0	3000	
Au:Er	300	9	AV	A	111 + 100		1800	a = 17/6
Au:Er	300	10	AV	A	111 + 100		1800	a = 1/1
Au:Er	330	100	AV	A	100		1000	a = 1/65
Au:Er	330	12	AV	A	111 p		1000	a = 37/1
Au:Er	370	40	AV	A	100		1000	
Au:Er	400	6	AV	A	100		3000	
Ag:Er	310	17	AV	A	111 + 100		1700	a = 7/3
Au:Er	30	150	UAV	C	111 p		330	
Au	30	100	UAV	A	111 p	1,5	1000	
Au	30	100	UAV	C	111 p	5,0	1000	
Au	30	20	UAV	A	111 p	1,4	800	
Au	170	20	UAV	A	111 p	0,6	800	
Ag:Er	30	50	UAV	A	111 p	1,1	3000	
Ag:Er	30	1200	UAV	A	111 p	1,6	2300	
Ag:Er	280	2	UAV	C	111 p		6000	a = 10/1
Ag:Er	330	150	UAV	C	111 + 100		500	a = 1/1
Ag:Er	370	50	UAV	C	111 + 100		500	a = 7/1

FILME	TEMPERATURA °C	RAZÃO DE DEPOSIÇÃO (Å/s)	SISTEMA DE VÁCUO	SUPERFÍCIE DE NaCl	ORIENTAÇÃO	DISPERSÃO (GRAUS)	ESPESSURA (Å)	OBSERVAÇÃO
Ag:Er	375	100	UAV	C	100		1000	a = 1/10
Ag:Er	375	300	UAV	C	100		1600	
Ag:Dy	400	1000	UAV	C	100		5000	
Au:Er	134	80	UAV	C	111 p		400	
Au:Er	220	300	UAV	C	111 + 100		660	a = 9/2
Au:Er	220	200	UAV	C	100		1500	
Au:Er	220	300	UAV	C	111 p		770	
Au:Er	265	400	UAV	C	100		1500	
Au:Er	370	40	UAV	C	100		280	
Au:Er	400	600	UAV	C	100		5000	
Au:Yb	390	1000	UAV	C	100		4000	
A seguir substratos de NaCl extraídos de um único pedaço do monócristal								
Au	280	20	UAV	C	111 p	0,64	1500	
Au	280	2	UAV	C	111 p	0,57	1500	
Au	280	2	UAV	C	111 p	0,44	1500	
Au	350	20	UAV	C	111 + 100		1000	a = 2/1
Au	270	20	UAV	C	111 + 100		1000	a = 4/1 aquecido antes a 350°C
Au	360	60	UAV	C	111 + 100		4000	
Au	350	1000	UAV	C	111 p	0,62	2000	anteparo fechado no início
Au	350	1000	UAV	C	100	0,85	2000	anteparo aberto no início
Au	350	1000	UAV	C	111 p	0,67	1500	anteparo fechado no início
Au	430	1000	UAV	C	100	0,67	2000	anteparo aberto no início
Au	430	1000	UAV	A	100	0,85	2000	anteparo aberto no início

Tabela 2 : -

AV - Alto Vácuo

UHV - Ultra alto vácuo

A - Clivado no ar

C - Clivado no ar e contaminado por água intencionalmente

a - relação entre as alturas dos picos de raios-x para as orientações |111| / |100|

|111| p - orientação |111| preferencial

bem definida na perpendicular ao filme ou ao plano do substrato. Isto pode ser visto nas figuras 7 a 9 onde se tem a varredura ω para filmes preparados em diferentes condições.

Filmes com várias orientações podem também aparecer como pode ser visto na tabela 3 as intensidades relativas de raios x correspondentes as diversas orientações encontradas em varredura normal no difratometro de raios x. A intensidade da orientação $|111|$ foi tomada como 100%. Ao lado temos as intensidades de raios x para uma amostra de Au em pó extraído de uma tabela J.C.P.D.S.⁽⁴⁵⁾ e que pode servir de comparação com os valores obtidos nos filmes.

Em outras situações pode se ter apenas as orientações preferenciais $|111|$ e $|100|$ normais a superfície (100) do NaCl como pode-se ver na figura 3 correspondente a varredura normal no difratômetro. Neste caso temos graficado também os picos devidos ao NaCl. A varredura ω correspondente as duas orientações do filme estão graficados na figura 10b. Nesta mesma figura pode-se ver também a varredura ω correspondente para um filme monocristalino (100) com estrutura paralela a do substrato.

De uma maneira geral os filmes estão bem orientados com relação a normal ao substrato, com exceção aos filmes depositados em substratos a frio e em cuja superfície se passou água. Ver figura 7.

A seguir será analisada a influência dos diferentes parâmetros e como poderão conduzir as diversas orientações.

	E = 1500 Å	E = 1000 Å	PADRÃO (Au) (amostra em pó)
111	100	100	100
200	20	16	52
220	20	16	32
311	26	24	36
222	16	20	12

TABELA:- 3 - Intensidades relativas para diversas orientações normais a superfície do substrato, obtidas por difratometria de raios-x para filmes de Au onde Temperatura = 30°C e Razão de deposição = 0,3Å/s

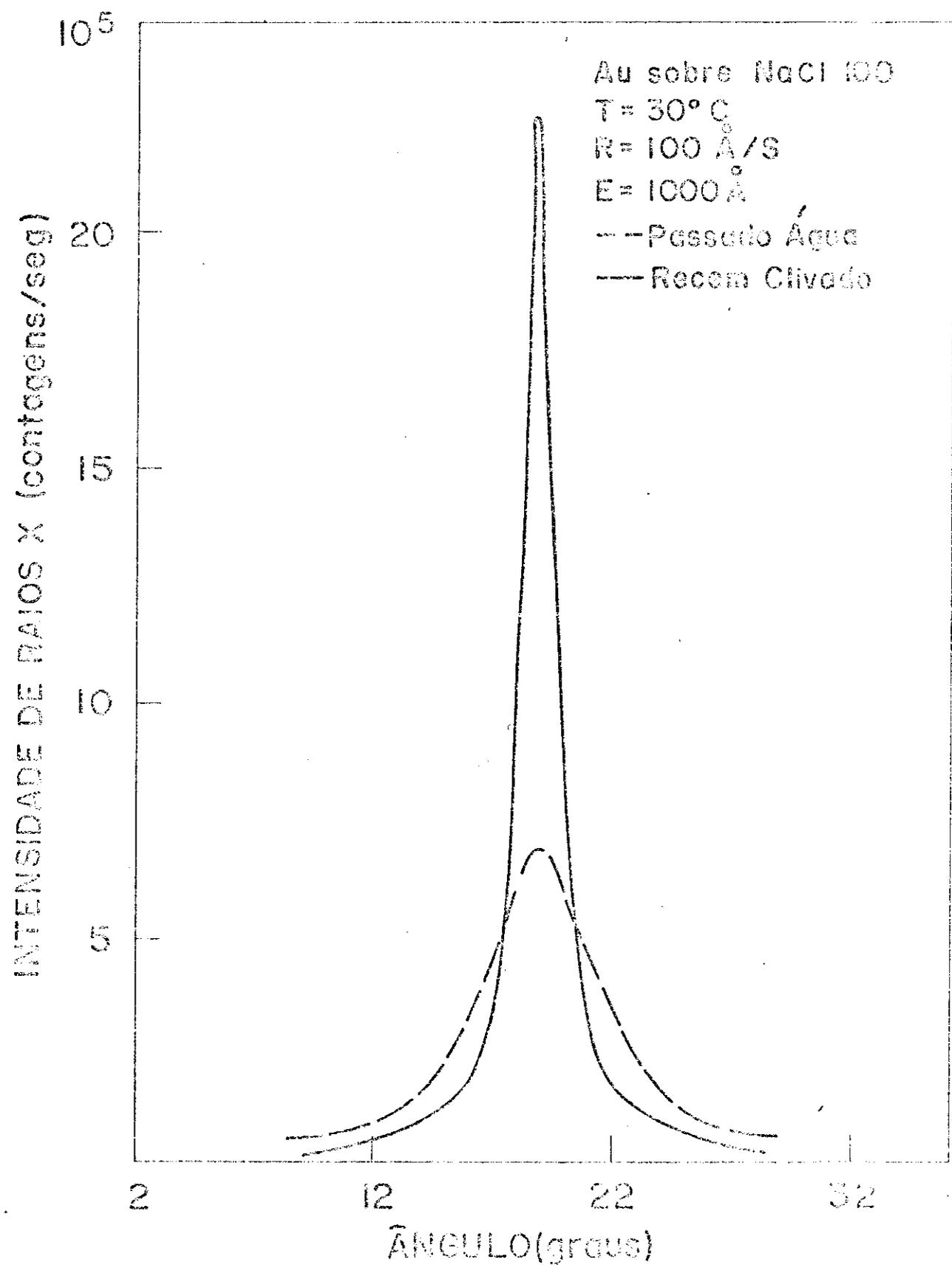


Fig. 7

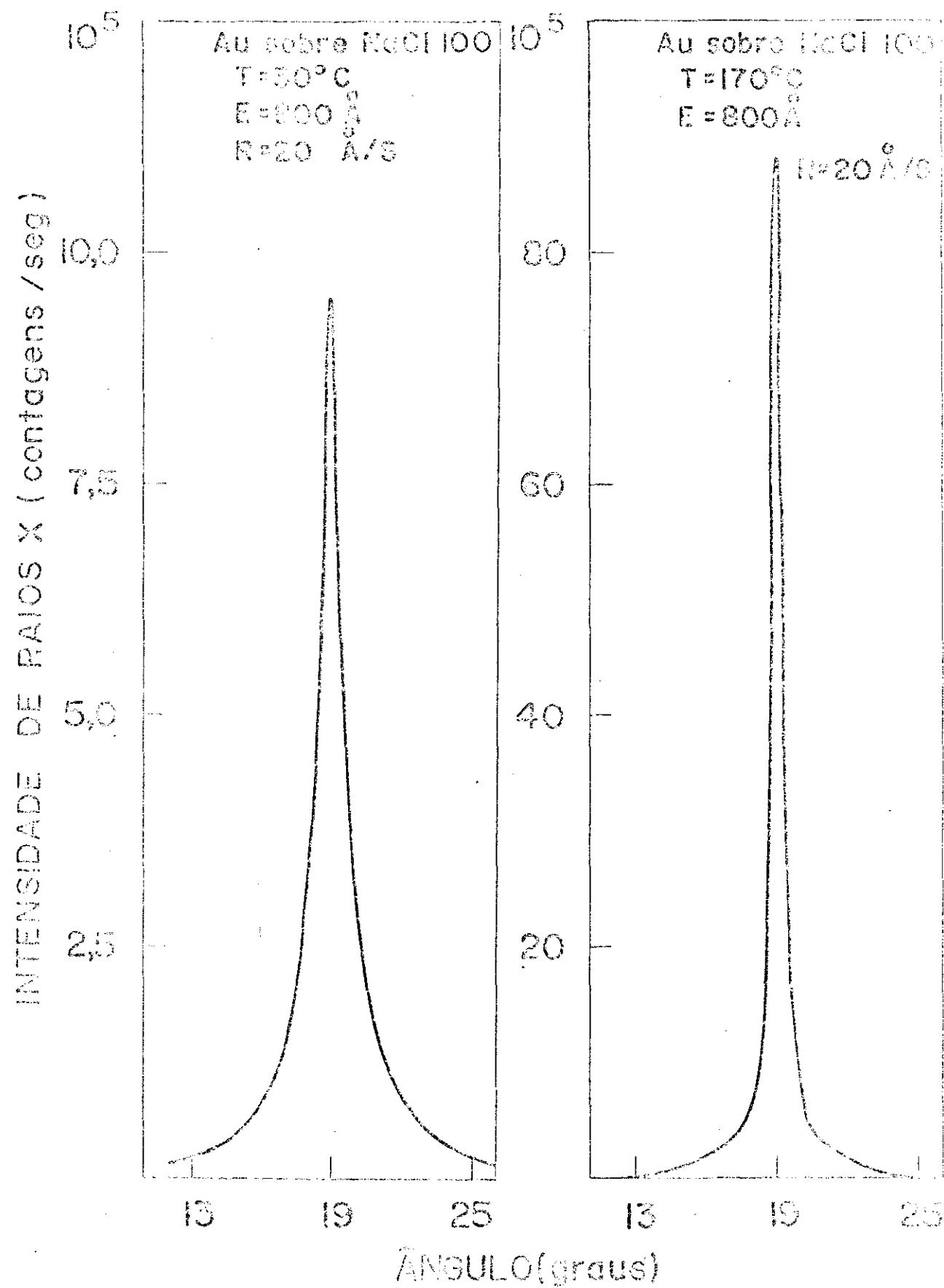


Fig. 8

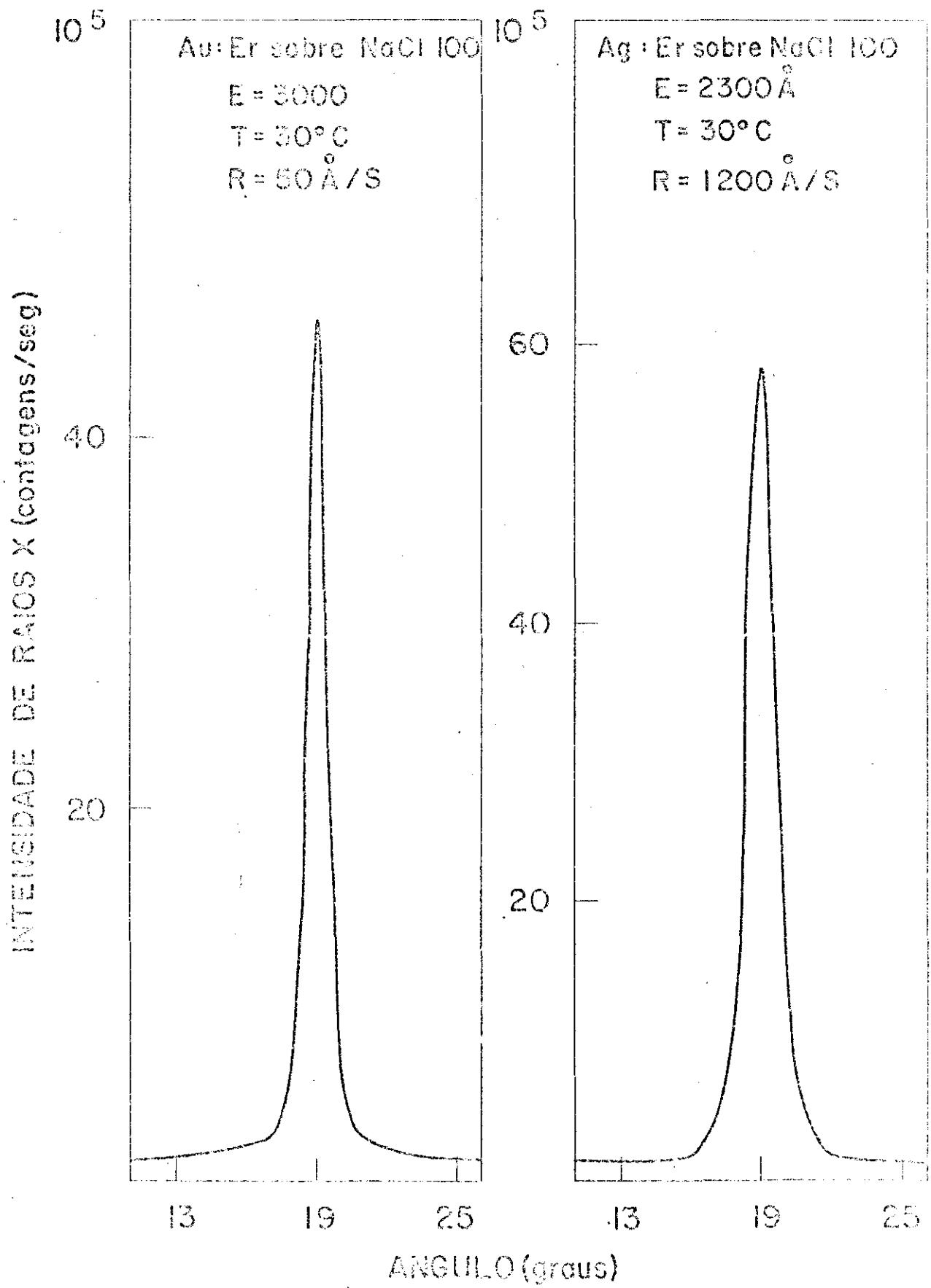


Fig 9

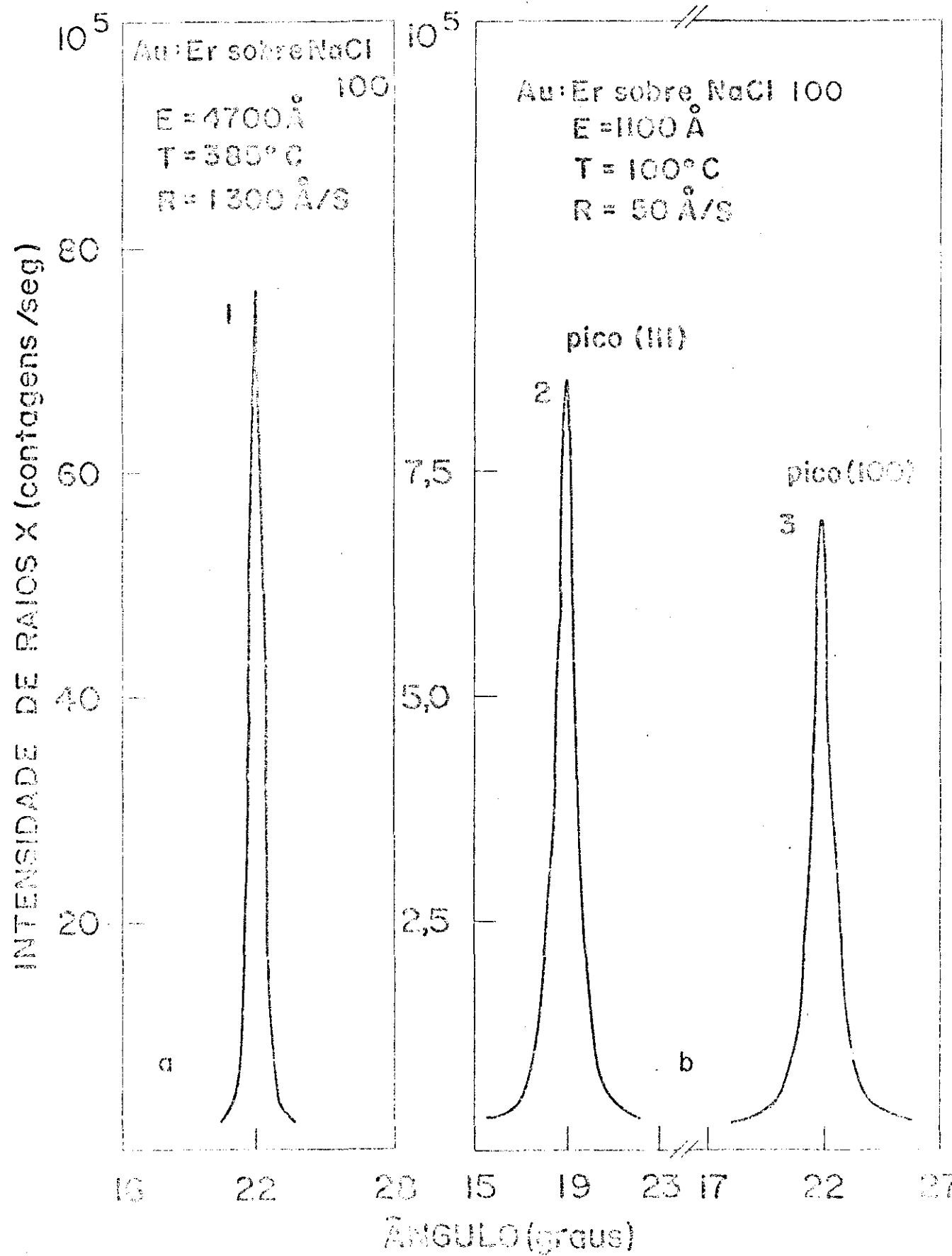


Fig. 10

III - 1a - INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

Os efeitos da temperatura na formação dos filmes se devem principalmente a dois fatores: ao movimento de núcleos na fase inicial de formação e coalescência e no processo de recristalização onde alguns grãos podem crescer às custas de outros. Para temperaturas mais baixas do substrato tanto o movimento de núcleos como o processo de recristalização são atenuados resultando em filmes com menor tamanho de grão e a varredura acusa maior dispersão como se pode ver na figura 8 quando se comparam dois filmes a temperaturas diferentes. Pode-se notar inclusive um aumento considerável na intensidade de raios x para o filme crescido a temperatura mais alta como consequência da melhor definição da orientação $\{111\}$.

De uma maneira geral, para filmes preparados em ultra alto vácuo em temperaturas mais baixas a orientação essencialmente predominante é a orientação $\{111\}$. Conforme se aumenta a temperatura a definição da orientação tende a melhorar em consequência do aumento de mobilidade e do processo de recristalização onde os grãos com orientação $\{111\}$ crescem às custas de outros. Ao mesmo tempo começa a aparecer a orientação $\{100\}$ perpendicular a superfície do substrato que cresce em proporção com relação a orientação $\{111\}$ conforme se aumenta a temperatura. Para determinado valor de temperatura em geral dependente de outros parâmetros se obtém um filme monocristalino com orientação $\{100\}$ e estrutura cristalina paralela a do NaCl (100). Na tabela 2 pode se observar que existe uma variação na temperatura que conduz a orientação $\{100\}$. Isto poderia ser explicável em termos das diferenças que podem

ocorrer mesmo para substratos extraídos de um único monocristal. O processo de crescimento provoca um gradiente de impurezas ao longo do cristal e convém lembrar que os nossos cristais tem pureza de 99,6%. Outro fator importante e do qual não se tem muito controle é o da atmosfera residual no sistema de vácuo no momento da evaporação principalmente no que diz respeito a proporção de vapor de água (ver ítem I-6).

O aumento da proporção da orientação $\{100\}$ para filmes contínuos conforme se aumenta a temperatura na realidade pode ser influenciada por vácuos mecanismos e dos quais fica difícil precisar os mais importantes. (16,20,28,31,32)

A orientação $\{111\}$ de uma maneira geral parece ser a mais importante quando o material do filme tem uma ligação fraca com o substrato. Neste caso os átomos se reorganizam para atingir a configuração de menor energia representada pelo plano $\{111\}$ de maior empacotamento paralelo a superfície do substrato. Por outro lado seja por uma interação fraca ou forte, os átomos do filme sentem a presença do substrato conduzindo a orientações que se ajustam a orientação do mesmo substrato. No início de formação do filme como já pudemos ver são várias as orientações encontradas (16) e não são as mesmas que se observam em filmes contínuos. Pode-se concluir que os mecanismos de coalescência e recristalização são essenciais para definir a orientação final. Nestes processos a influência da temperatura é importante conduzindo a maior mobilidade dos núcleos, conseqüentemente na sua reorientação (33). As condições da superfície também são afetadas pela temperatura principalmente devido a difusão de impurezas do interior para a superfície do substrato. (34)

III- 1b - INFLUENCIA DO SUBSTRATO

Os filmes formados sobre superfícies clivadas - do NaCl (100) e colocadas imediatamente no sistema de vácuo - favorecem em geral a orientação preferencial $[111]$ conduzindo inclusive a filmes com dispersão muito baixa mesmo para filmes evaporados a temperatura ambiente (ver figura 9).

Neste tipo de superfície a orientação $[100]$ normalmente aparece em pequena proporção e em algumas situações, mesmo a temperaturas altas não se nota a presença desta mesma orientação $[100]$ (Ver Tabela 2). Estes resultados revelam uma discordância com relação ao trabalho de Matthews ⁽¹⁶⁾ onde a orientação $[100]$ é enormemente favorecida somente pelo fato de se expor a superfície clivada a atmosfera ambiente. É interessante ainda chamar a atenção que em nosso trabalho se notou uma maior predominância da orientação $[111]$ para substratos extraídos do último monocristal utilizado e corresponde principalmente aos filmes de Au puro que se pode ver na tabela 2.

Por outro lado deposições em superfícies que estiveram em contacto com a água ocorre um alargamento da dispersão da orientação $[111]$ que se nota principalmente para filmes preparados a temperatura ambiente (ver figura 7) e ao mesmo tempo uma maior proporção da orientação $[100]$ é obtida com relação as superfícies recém clivadas ou seja, a orientação $[100]$ começa a aparecer em proporções significativas para temperaturas mais baixas do substrato e como consequência se obtém um abaixamento na temperatura epitaxial.

Convém considerar que mesmo superfícies recém - clivadas e colocadas imediatamente no sistema de vácuo poderão se contaminar com a umidade do ar, principalmente em dias úmidos resultando em superfícies equivalentes aquelas que se passou água.

A influência da água pode ser explicável se considerarmos a necessidade de uma densidade alta de núcleos no início de formação do filme. Esta condição seria proporcionada pela água em contato com a superfície, tanto produzindo os contaminantes necessários⁽²⁸⁾ como provocando defeitos devido a rugosidade da superfície.

III- 1c - INFLUÊNCIA DA RAZÃO DE DEPOSIÇÃO E ATMOSFERA RESIDUAL.

Os únicos filmes que apresentaram proporções significativas de outras orientações além da $[111]$ e $[100]$ perpendiculares ao substrato foram filmes evaporados em alto vácuo (10^{-6} Torr) preparados a razões de deposição de ordem de $0,3 \text{ \AA/s}$. Estes filmes foram os únicos a serem preparados - usando-se uma fonte de evaporação de Knudsen com cadinho de grafite. A estrutura apresentada pelos filmes em varredura - normal de raios - x se aproxima muito de uma estrutura polí cristalina apesar de ainda haver uma ligeira predominância da orientação $[111]$. Estes resultados podem ser vistos na tabe la 3.

O caráter policristalino destes filmes deve a absorção de gases durante sua formação introduzindo defeitos-

que perturbam o crescimento ordenado. Para razões de deposição baixas a atmosfera residual compete com o fluxo de metal. Um cálculo aproximado para pressões da ordem de 10^{-6} Torr indicam que um número de moléculas da atmosfera residual equivalente a uma mono camada por segundo se chocam com o substrato. Grande parte dos gases são segregados durante o crescimento quando a atividade química do metal evaporado é pequena entretanto a presença da terra rara favorece a absorção dos mesmos gases.

O uso de razões de deposição mais altas e do sistema de ultra alto vácuo permitem se obter filmes mais puros que favorecem o processo de recristalização conduzindo as orientações preferenciais já discutidas.

Quando a influência da atmosfera residual deixa de ser significada o aumento da razão de deposição conduz a filmes mais imperfeitos devido a diminuição do tempo necessário a acomodação e crescimento organizado. Na figura 9 pode se observar a varredura ω para dois filmes com orientação preferencial $[111]$ com razões de deposição diferentes. Uma maior dispersão é observada quando se usa razões de deposição maiores.

Com relação a obtenção de filmes monocristalinos com orientação $[100]$ sobre NaCl (100) a influência da razão de deposição é mais complicada.

Na tabela² pode se observar os resultados obtidos para filmes crescidos com diferentes razões de deposição.

Os filmes crescidos em geral com razão de deposição mais baixas apresentaram um problema, que foi a da reprodutibilidade. Em algumas situações foram obtidos filmes mono-

cristalinos de Au:Pt com orientação $|100|$ a temperatura um pouco superior a 200°C . Em outras ocasiões substratos aquecidos a 370°C e em cuja superfície se passou água apresentaram apenas a orientação $|111|$ contrariando o que seria de se esperar.

O uso de razões altas de deposição apresentaram os melhores resultados quanto a reprodutibilidade da orientação $|100|$ entretanto aplicada de um modo muito particular ou seja colocou-se uma potência elétrica alta no bote da evaporação e expõe-se o substrato desde os momentos iniciais.

Uma experiência foi realizada onde dois substratos clivados de um único pedaço foram colocados lado a lado - no suporte de aquecimento. Um deles foi isolado do bote de evaporação, através de um anteparo que só foi aberto quando a razão de deposição tinha estabilizado.

Se constatou que o substrato aberto desde o início da evaporação apresentou apenas a orientação $|100|$ enquanto que o exposto posteriormente apresentou praticamente orientação preferencial $|111|$. Para outras experiências com substratos isolados se nota o mesmo efeito. Estes resultados podem ser explicados em termos da hipótese de que o processo de evaporação rápida para obtenção da orientação $|100|$ se trata de contaminação no momento da evaporação devido ao gás liberado nos momentos iniciais pelo alto aquecimento bote de evaporação.

Outra possibilidade seria o da necessidade de concentrações críticas de núcleos no início de formação do filme que favoreceriam uma orientação ou outra, que talvez seja a hipótese mais viável principalmente se considerarmos que os dois substratos estiveram em contato com a mesma atmosfera residual.

III- 1d - RESUMÓ E CONCLUSÕES

Os filmes contínuos de Au e Ag evaporados sobre NaCl (100) apresentam como orientações predominantes a $|111|$ preferencial perpendicular a superfície do substrato e a orientação $|100|$ coincidente com a do substrato. A proporção destas orientações não apresentaram reprodutibilidade com relação a temperatura da mesma maneira que se verifica uma discrepância entre os resultados encontrados por alguns autores. Pudemos verificar que a clivagem no ar não foi uma condição suficiente para se obter filmes monocristalinos apesar de se usar temperaturas altas de deposição conforme propôs Mathews⁽¹⁶⁾ para evaporações em ultra alto vácuo. Por outro lado, teríamos os resultados de Ino e outros⁽²⁰⁾ que não obtiveram filmes monocristalinos de Au e Ag para cristais clivados em ar e evaporados em ultra alto vácuo usando temperaturas de 200°C. até 400°C. Entretanto obtiveram resultados positivos para evaporações em sistema de alto vácuo convencional para cristais clivados no ar ou em vácuo.

A influência de vapor de água no crescimento epitaxial, e presente na atmosfera residual do sistema vácuo em proporções normalmente difíceis de controlar pode conduzir a resultados diferentes.

Outro fator influente seria a qualidade do substrato em termos de impurezas. Durante este trabalho foram usados monocristais crescidos em tempos diferentes, inclusive com sais de diferentes procedências e

e se notou para os últimos substratos usados um predomínio maior para a orientação preferencial $\{111\}$ mesmo para substratos submetidos a água e deposições realizadas a temperaturas altas. (Ver tabela 2)

III- 2 - SUBSTRATOS DE NaCl (111)

Os filmes contínuos de Au e Ag crescidos sobre a superfície (111) do NaCl apresentam predominantemente nas condições utilizadas neste trabalho, a orientação $\{111\}$ normal a superfície do substrato. Dependendo da temperatura a orientação poderá ser preferencial estando os cristais girados no plano do substrato ou então formando um filme monocristalino.

A figura 6b ilustra uma micrografia obtida no microscópio eletrônico de transmissão correspondente a um filme monocristalino de Ag:Er e a direita seu respectivo padrão de difração indicando a orientação $\{111\}$.

As figuras de 11 a 13 ilustram a varredura correspondente a filmes crescidos em diferentes condições.

Os efeitos da temperatura na formação dos filmes são os mesmos já apresentados anteriormente para substratos clivados de NaCl (100).

Para deposição em substrato a temperatura ambiente apesar deste apresentar a orientação $\{111\}$ que é a mais favorável para a formação dos filmes, a dispersão encontrada é grande (ver figura 11). Este resultado é semelhante ao encontrado para deposições nas mesmas condições em superfícies de NaCl (100) exposta a água. Entretanto para a superfície de NaCl (100) recém clivada mesmo a temperatura ambiente os filmes apresentam menor dispersão.

Estas diferenças são interpretadas pela pequena

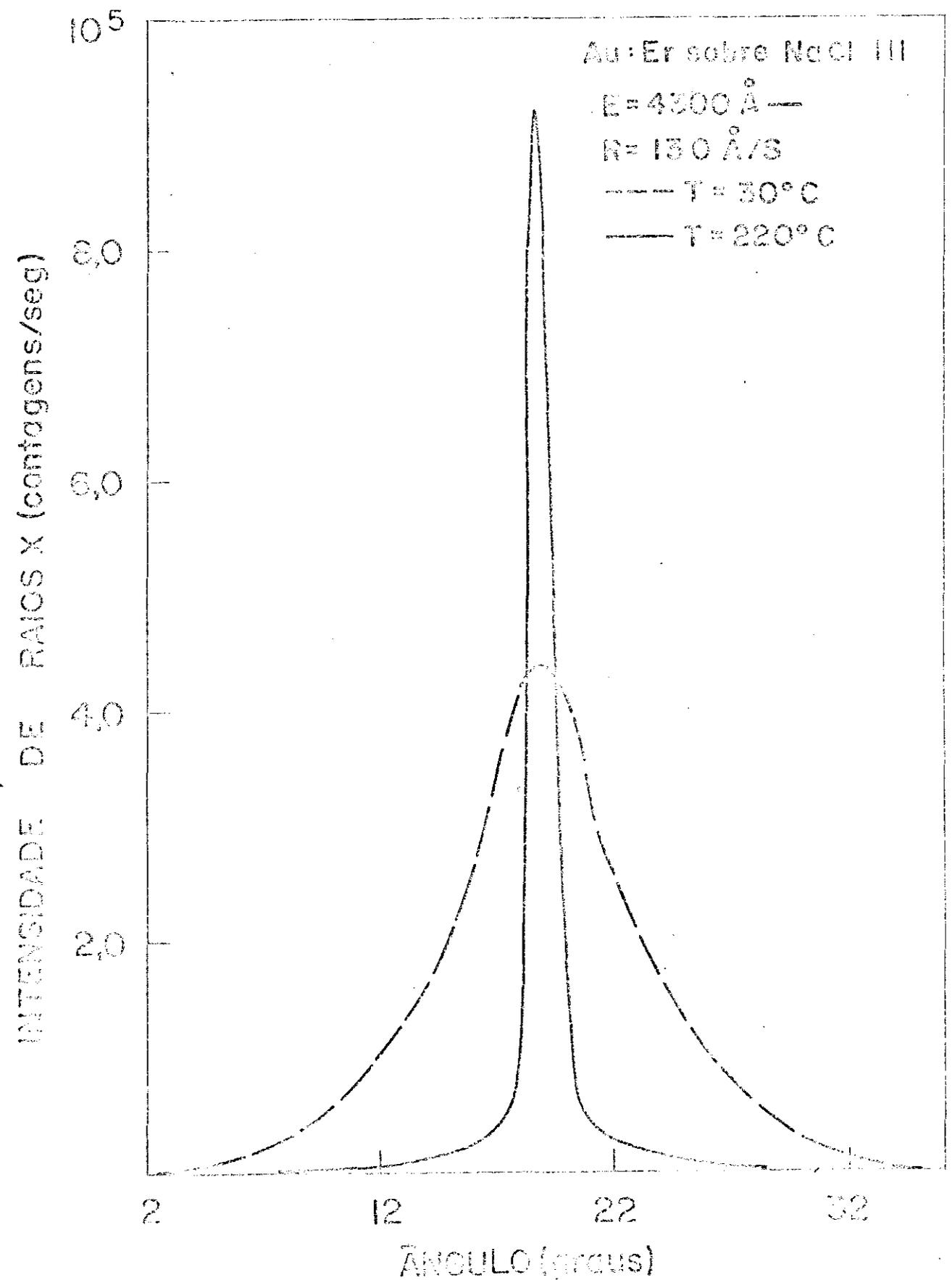


Fig. II

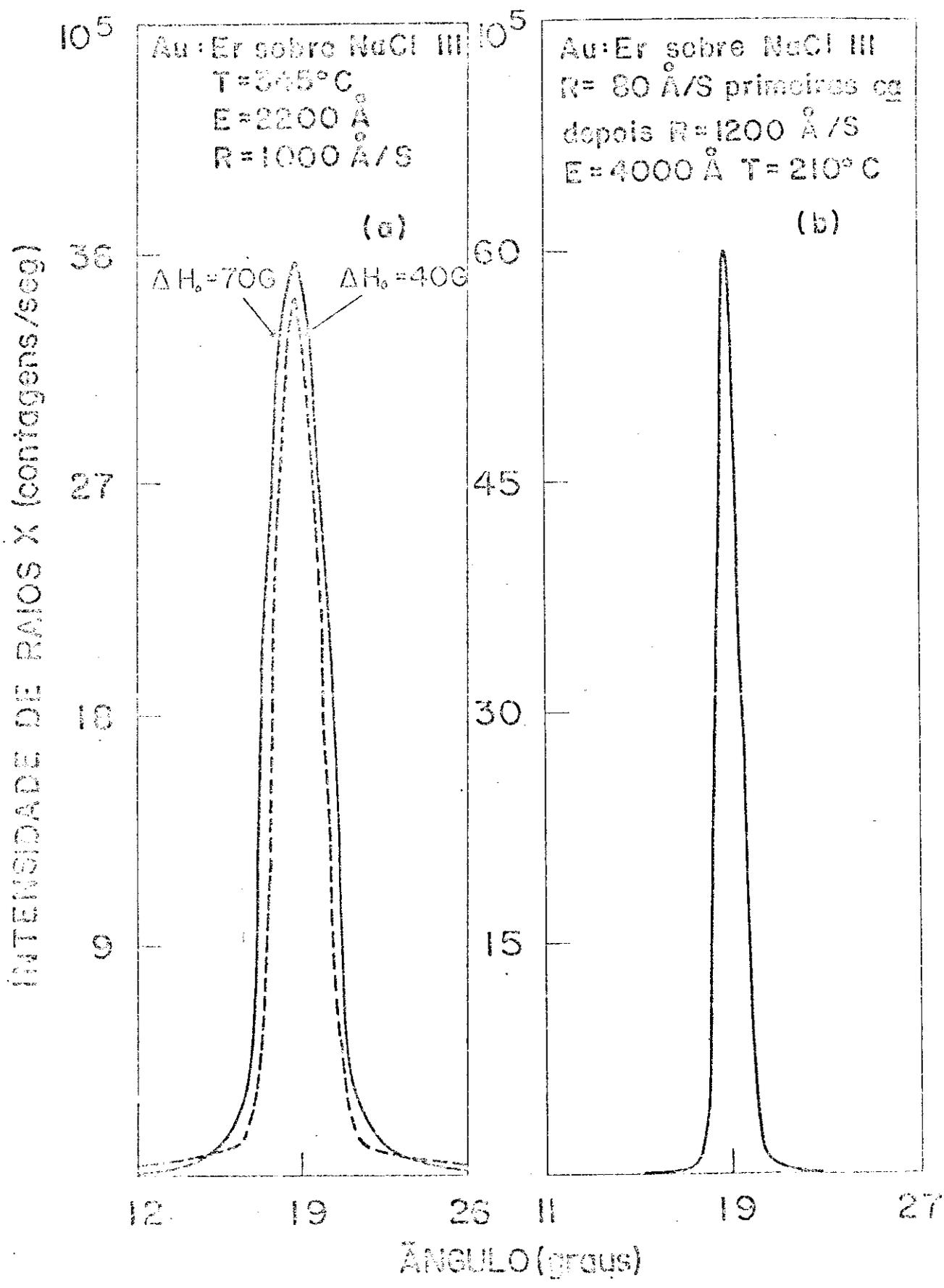


Fig 12

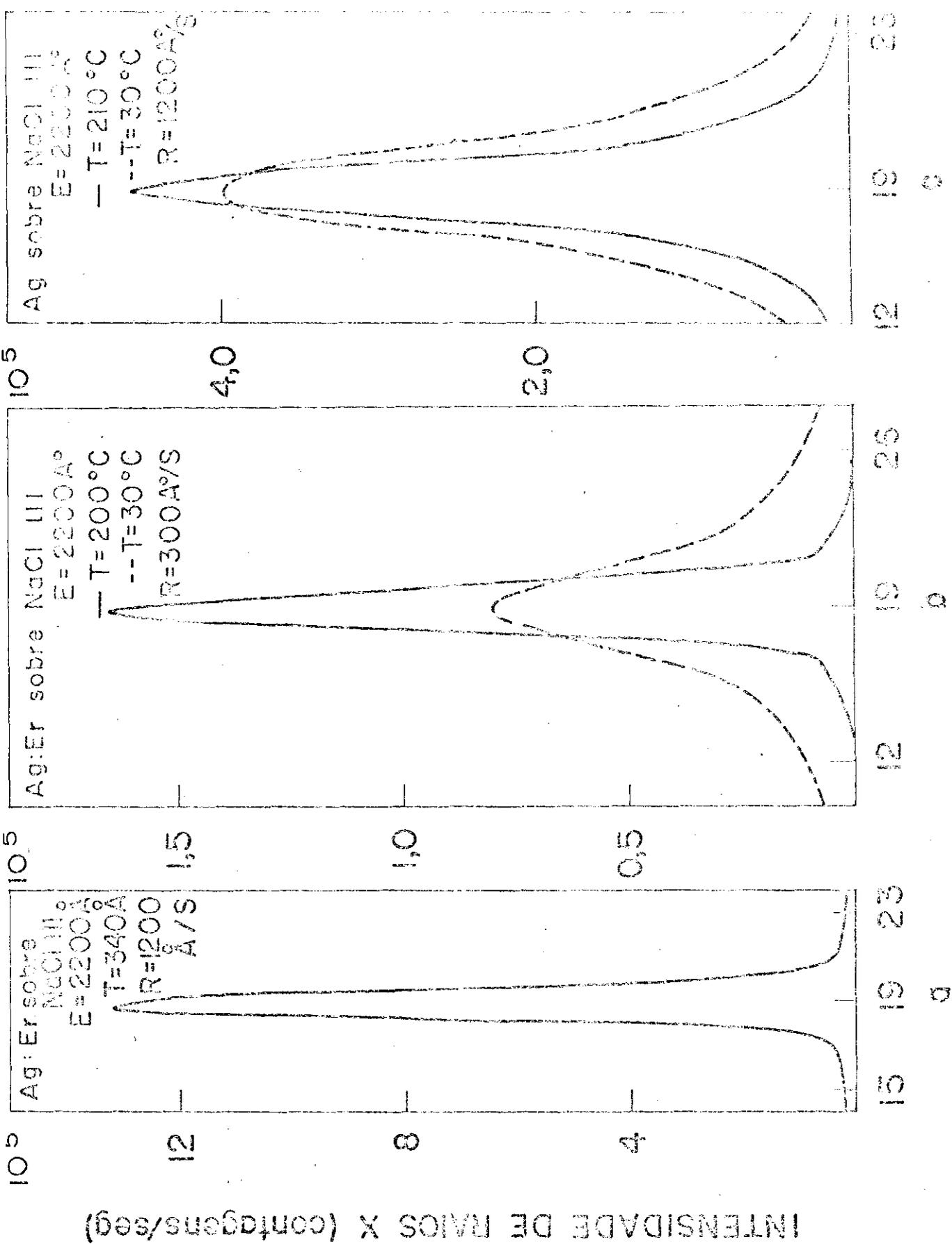


Fig 13

mobilidade dos núcleos aliadas a rugosidade da superfície (111) quando exposta a água. Com o aumento da temperatura a dispersão diminui, e o filme começa a se ajustar a orientação do substrato. Temperaturas em geral acima de 200°C para o substrato conduzem a filmes monocristalinos com a orientação $[111]$ perpendicular ao plano do filme. O número de defeitos pode ainda ser elevado como se nota pela varredura ω - mostrada nas figuras 12a, 13b e 13c, onde a dispersão ainda é grande. Entretanto essa dispersão poderá ser minimizada controlando-se a razão de deposição na formação dos filmes. Pode-se observar, quando se compara as figuras 11 e 12a correspondentes a filmes preparados em temperaturas altas, a dispersão é menor para deposições mais lentas. A diferença é menos nítida no caso de Ag (ver figura 13b e 13c). Se nota também que uma dispersão menor pode ser obtida (ver figura 13a) para Ag aumentando-se a temperatura do substrato apesar da razão alta de evaporação.

A razão de deposição alta parece ser prejudicial, na formação inicial principalmente se considerarmos que a orientação (111) é mais provável. Isto pode ser confirmado observando-se a figura 12b onde se consegue uma boa orientação para o filme. Evapora-se lentamente no início, dando-se tempo para a acomodação e a seguir evapora-se rapidamente.

Convém lembrar novamente que o uso de razões de deposição muito baixas pode significar maior contaminação no filme devido a atmosfera residual, principalmente no caso de Ag que é mais reativa, prejudicando o crescimento.

Razões de deposição altas não afetam somente

as primeiras camadas, mas contribuem para origem de tensões através de todo o filme.

Pode-se observar de uma maneira geral que o uso de razões de deposições altas, conduzem a filmes com intensidade de raios X refletidas muito maiores (ver figuras 11, 12b e 13b, 13c). Isto é compreensível uma vez que para cristais perfeitos a intensidade refletida de raios X é proporcional ao fator de estrutura enquanto que para cristais im perfeitos é proporcional ao fator de estrutura ao quadrado.

III- 3 - SUBSTRATO DE QUARTZO AMORFO

Os filmes crescidos sobre substratos de quartzo amorfo cortados de lâminas de microscópio, e evaporados sobre a parte polida, apresentam sob observação ao microscópio eletrônico um número muito grande de pequenos cristais com orientação $[111]$ perpendicular a superfície do substrato e girados aleatoriamente um com relação aos outros no plano deste mesmo substrato.

A diferença essencial que se pode observar no microscópio eletrônico para filmes depositados em diversas temperaturas é que os mais quentes apresentam cristais detectáveis com orientação $[111]$ maiores em extensão e número ou seja os grãos crescem conforme se aumenta a temperatura devido ao processo de recristalização.

Entre os cristais maiores com orientação $[111]$ nota-se um conjunto de pequenos cristais que devido ao tamanho são difíceis de serem analisados. A figura 6c se refere a uma micrografia obtida de um filme contínuo de 350 \AA de Au:Er depositado sobre quartzo e a direita o seu padrão de difração característico.

A varredura normal no difratômetro de raios X dos filmes depositados sobre quartzo amorfo apresentam praticamente o pico correspondente a orientação $[111]$, perpendicular no plano do substrato. Outras orientações poderão aparecer em proporções mais significativas para deposições em substratos a temperatura ambiente ou naqueles casos onde a acomodação inicial

é prejudicada, resultando em dispersões muito grande para a orientação $|111|$ como veremos a seguir.

A varredura ω para filmes depositados em diferentes condições pode ser visto nas figuras 14 a 21. Pode-se notar que a dispersão da orientação $|111|$ em torno da normal ao plano do substrato é grande, mesmo para filmes a quente e se igualando a dispersão para os filmes depositados a frio sobre NaCl (111).

As deposições sobre substratos a quente tendem a diminuir a dispersão, e a intensidade de raios X aumenta bastante principalmente no caso de Au (ver figuras 14 a 17) para diferentes condições de deposição, temperatura e espessura. Como já afirmamos anteriormente a temperatura favorece o processo de recristalização, onde os grãos com orientação $|111|$ aumentam de tamanho.

A predominância da orientação $|111|$ normal a uma superfície plana se deve a condição de menor energia desta. Entretanto a presença de defeitos superficiais, como buracos, riscos e sujeira introduzem defeitos que se iniciam e se propagam durante o crescimento dos filmes conduzindo a diferentes orientações e perturbando o crescimento organizado.

Nas figuras 18 e 19 pode se observar as diferenças que ocorrem entre superfícies limpas, consideradas normais e superfícies onde aparecem defeitos que propiciam nucleações aleatórias tanto provocados por sujeira como riscos. Observa-se mais uma vez a importância da superfície na formação do filme.

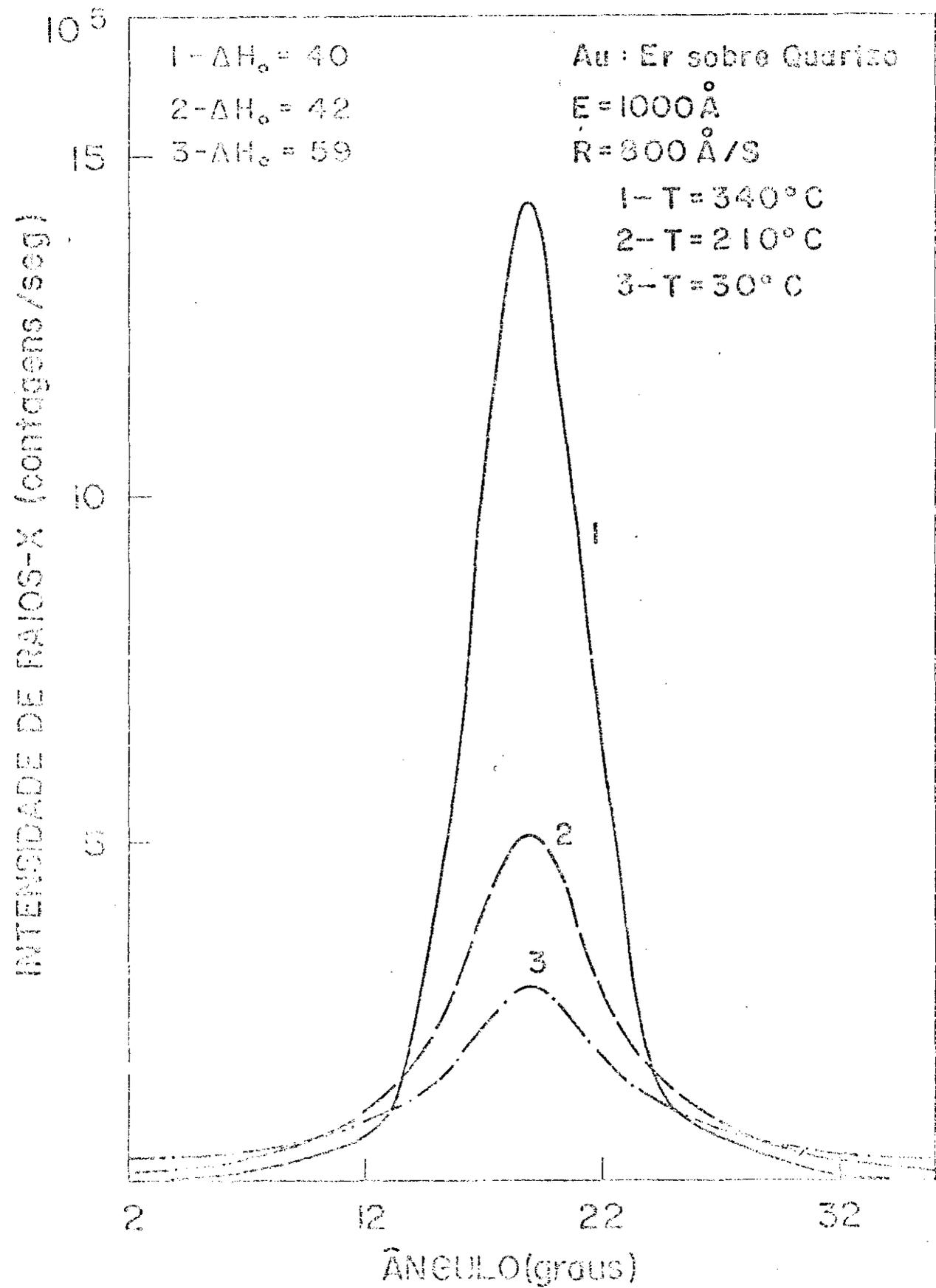


Fig 14

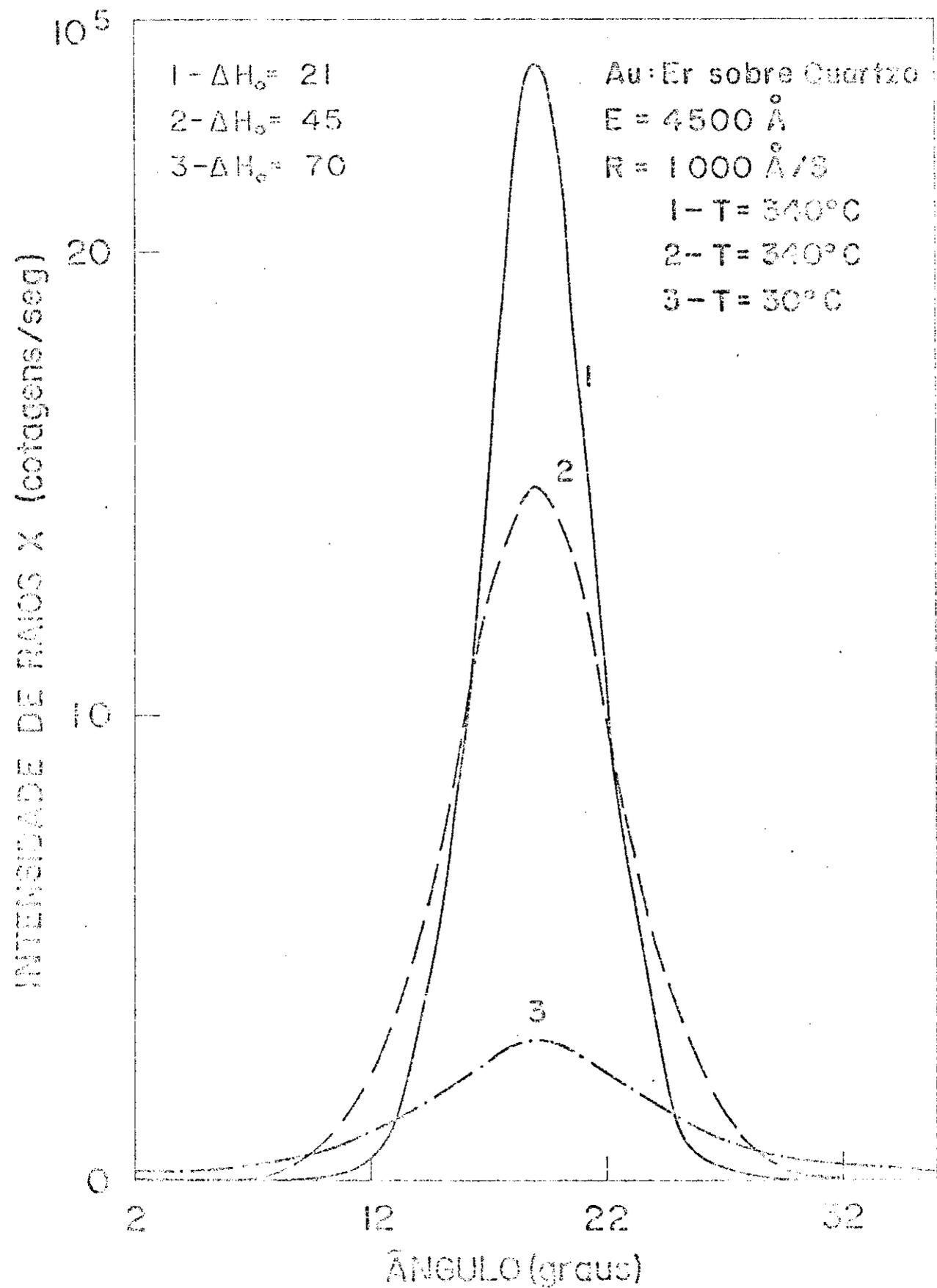


Fig 15

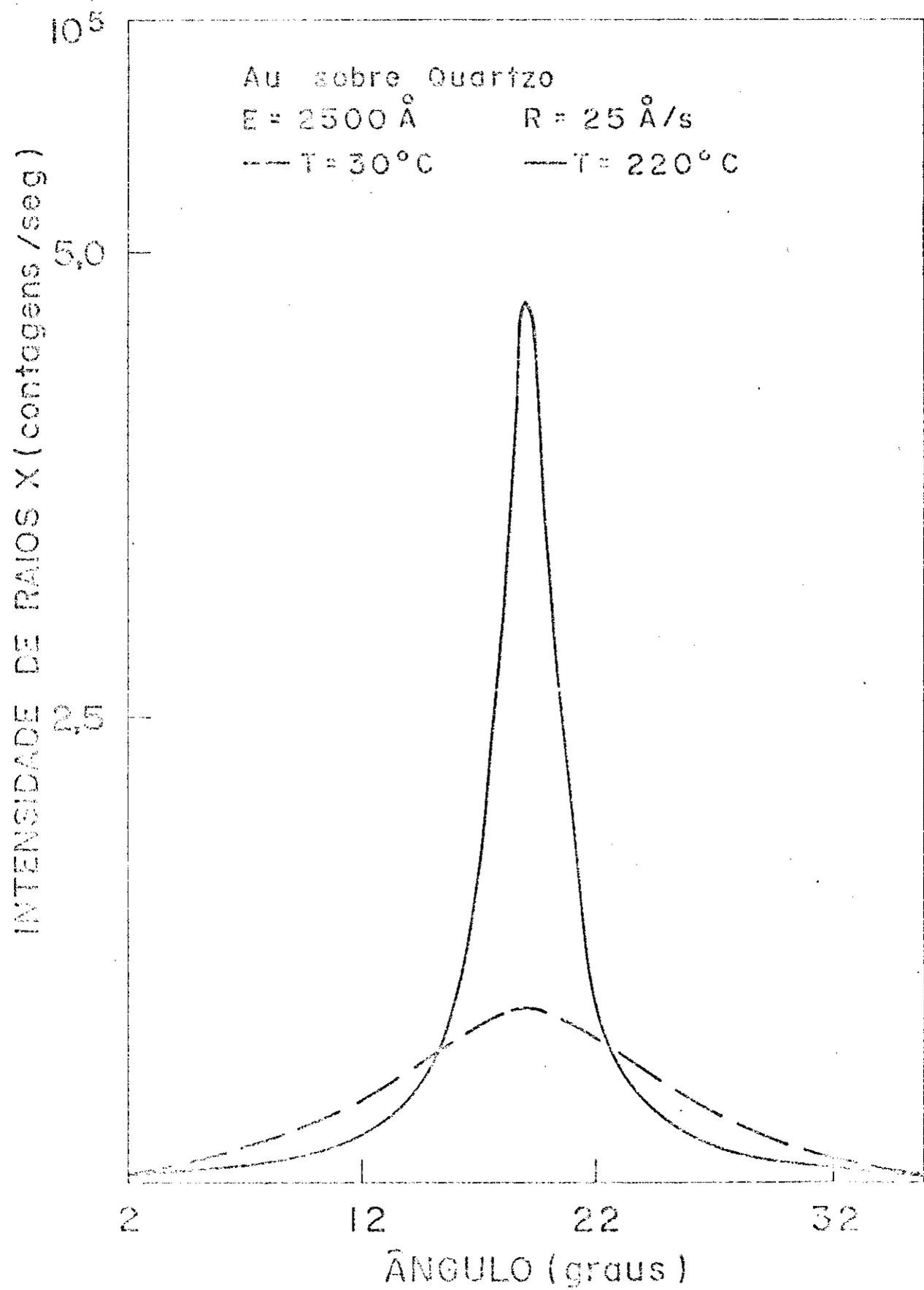


Fig. 16

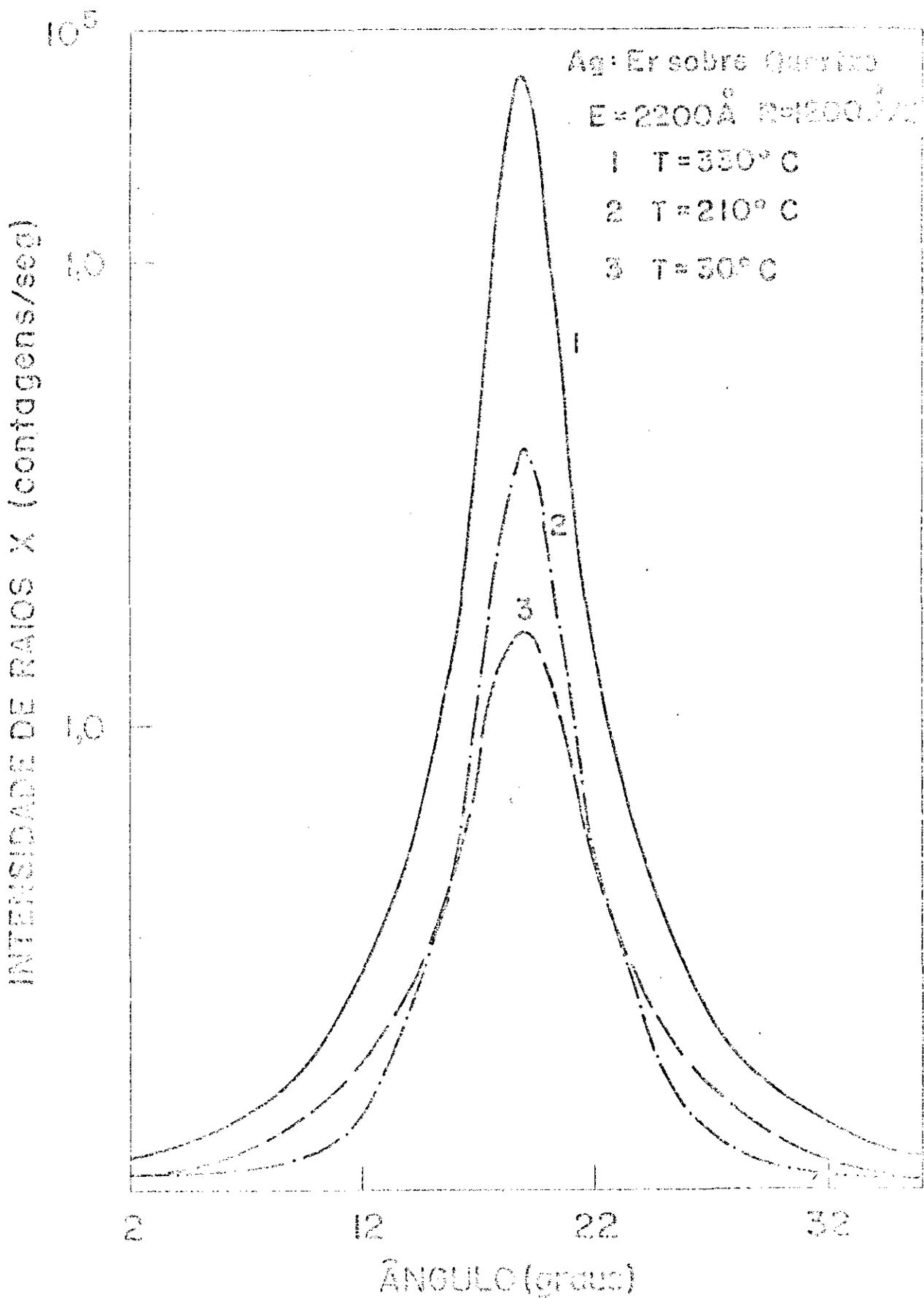


Fig 17

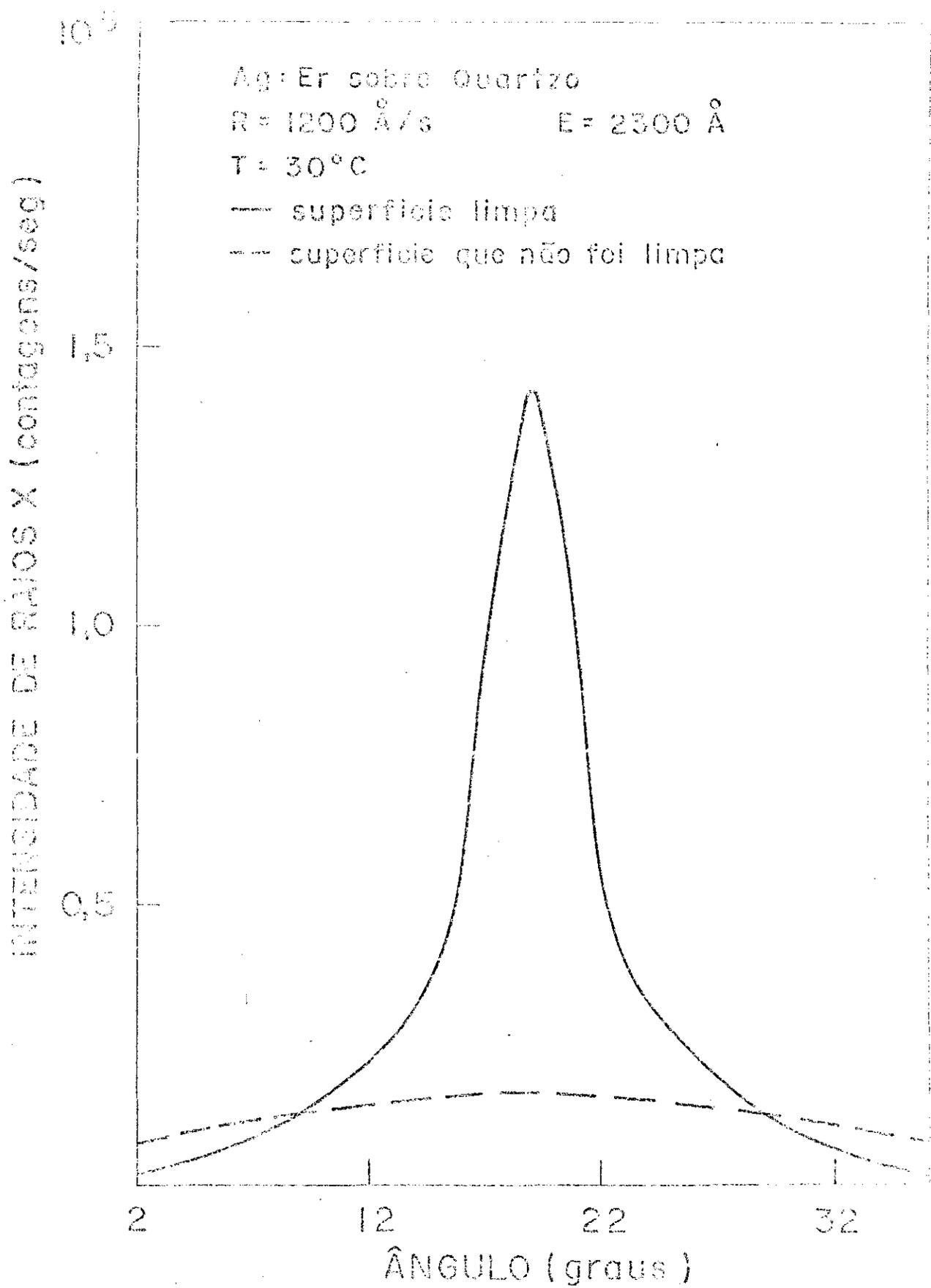


Fig 18

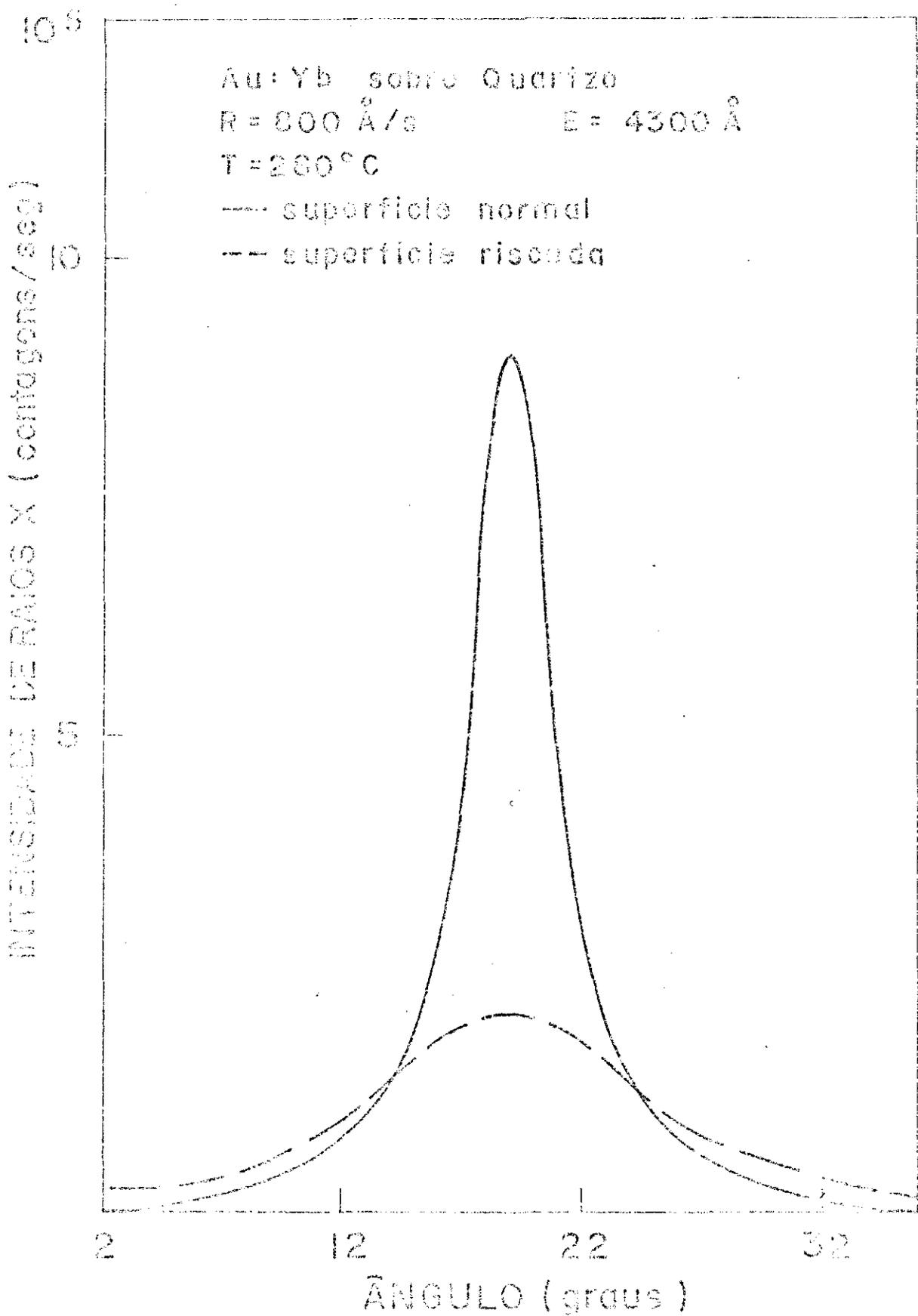


Fig. 18

A influência da razão de deposição é difícil de ser constatada. O pequeno controle que se tem das condições da superfície, resulta em variações aleatórias na dispersão. Como os efeitos da razão de deposição estão dentro destes limites de variação não se pode concluir nada. Um dado positivo entretanto, nos indica um comportamento semelhante ao do NaCl (111). A varredura ω para um filme depositado a razão baixa (ver figura 16-linha cheia) apresentou a menor dispersão entre todos os filmes analisados.

Alguns filmes foram também submetidos a tratamento térmico. Os resultados podem ser vistos nas figuras 20 e 21.

Inicialmente os filmes foram depositados em substratos a temperatura ambiente, analisados e a seguir introduzidos novamente ao sistema de vácuo, aquecidos até 310°C , deixado estabilizar e desligado o aquecimento. A temperatura baixou segundo inércia térmica do suporte.

O fenômeno de recristalização para Ag apresenta de acordo com as figuras 17 e 20 resultados equivalentes como se o filme tivesse sido depositado em substrato a quente, com temperatura equivalente a do tratamento térmico. Para Au o efeito não é tão significativo entretanto a intensidade de raios X aumenta.

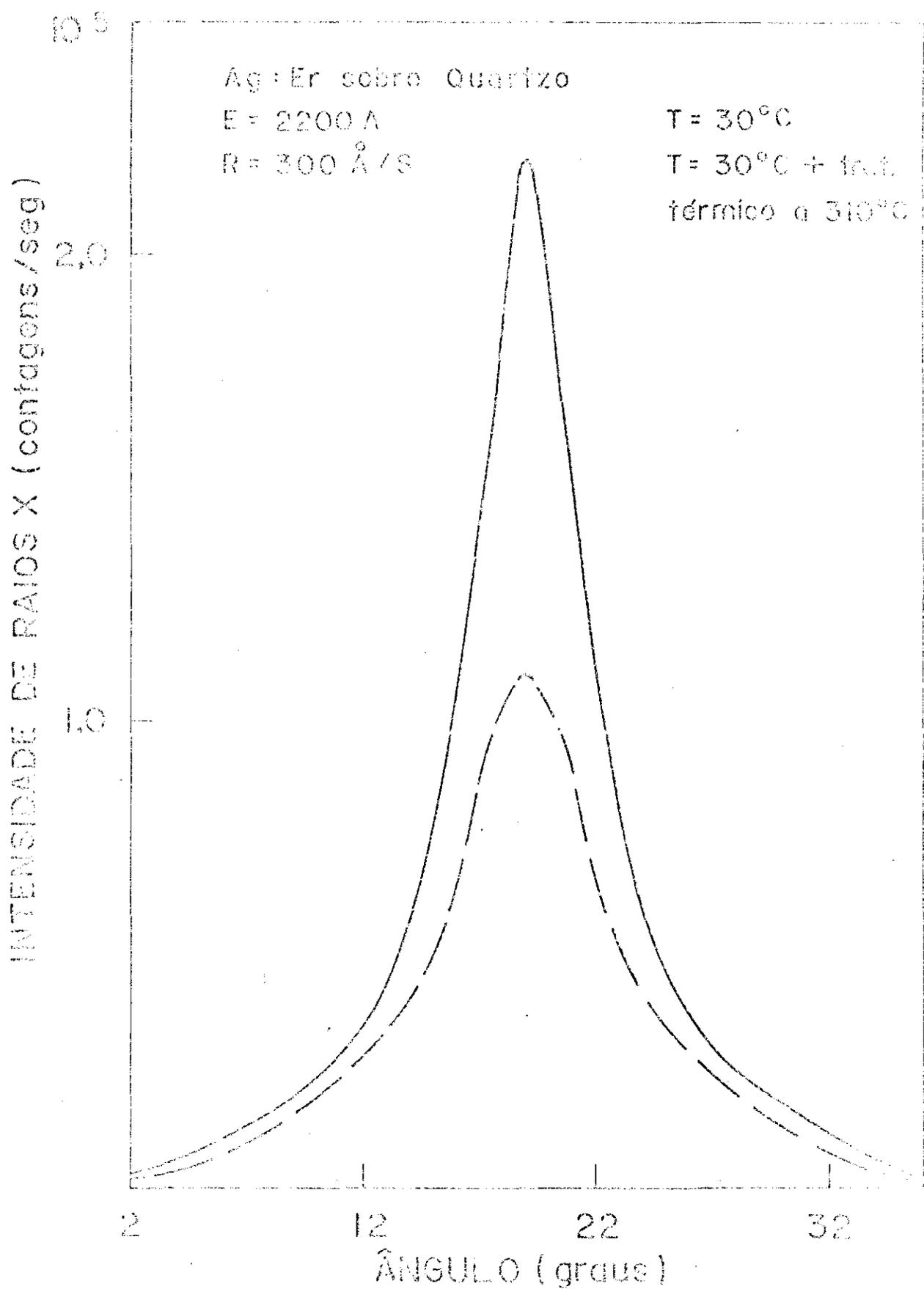


Fig. 20

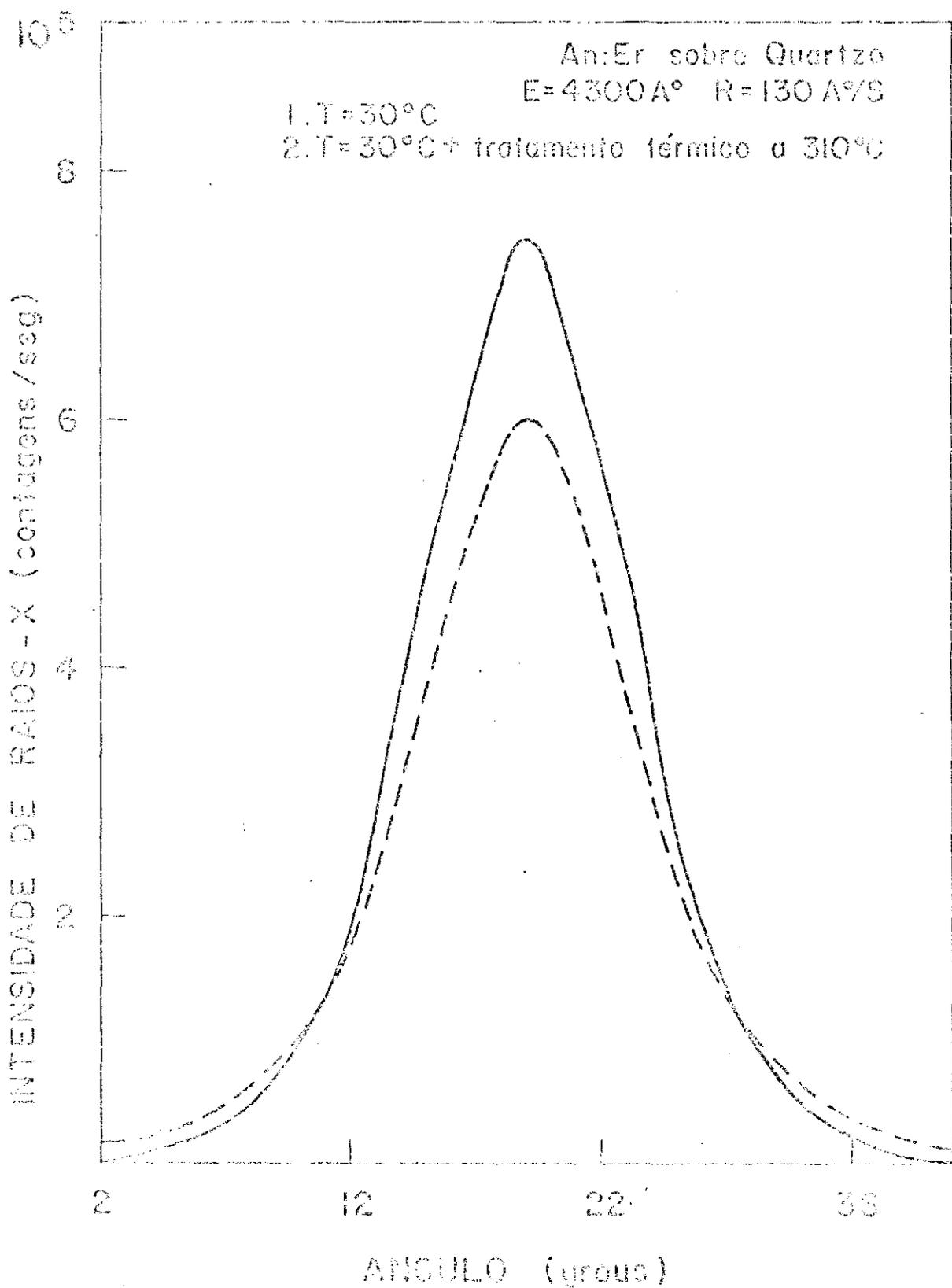


Fig. 21

III- 4 - IMPUREZAS DE TERRAS RARAS NOS FILMES

Um dos objetivos principais deste trabalho era de conseguir filmes com impurezas de terras raras que dessem um bom sinal de R.P.E. quando colocadas na matriz cúbica do Au e Ag. Inicialmente apresentaram-se problemas de reprodutibilidade e em várias situações a terra rara não apresentava ressonância.

As três principais causas que podemos apontar são as seguintes: a) Segregação da terra rara durante a evaporação; b) Oxidação dos filmes e c) Estrutura dos Filmes.

III- 4a - SEGREGAÇÃO DA TERRA RARA

A razão de evaporação da liga a partir do bote de tungstênio em níveis altos (1000 Å/S no substrato) apareceu como uma necessidade na obtenção de filmes que apresentavam um bom sinal de R.P.E. e condições de repetibilidade. A razão disto é que ocorre uma segregação entre os dois metais da liga durante a evaporação.

Um experimento preparado especialmente para a análise em microsonda eletrônica mostrou que a proporção de terra rara apresenta níveis praticamente não detectáveis em quase todo o filme e atingindo concentrações consideráveis - no final da evaporação ou seja na superfície do filme.

O experimento foi o seguinte: Uma certa quantidade da liga colocada dentro do bote foi evaporada total-

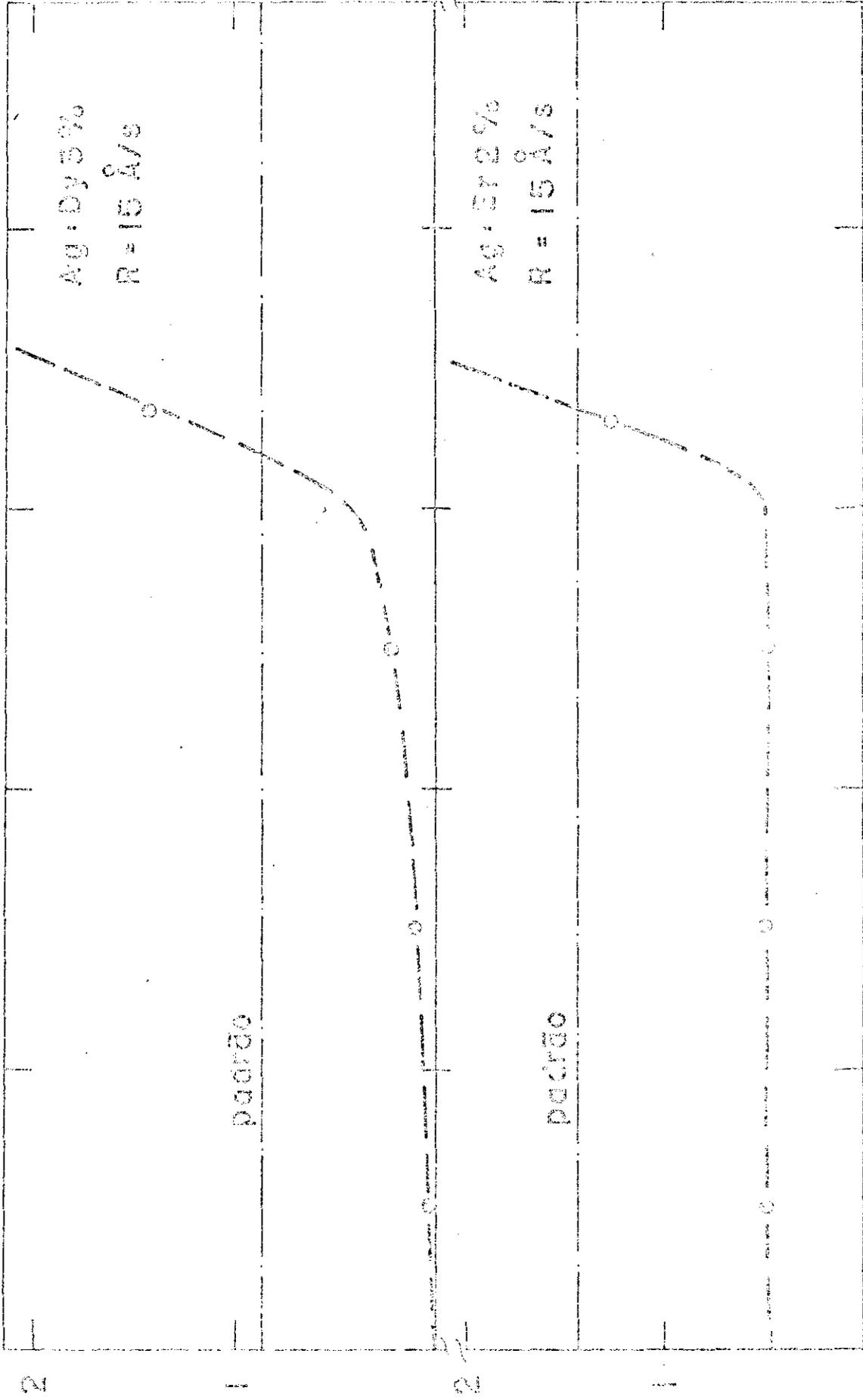
mente sobre quatro substratos de vidro. Através de um anteparo somente um substrato de cada vez estava exposto ao feixe de vapor do metal. Monitorando-se a evaporação com o oscilador de quartzo a cada espessura cerca de 2000 \AA^0 para Au e 1200 \AA^0 para Ag trocava-se o substrato ou seja nos três primeiros depositou-se quantidades semelhantes do metal que se evapora e o quarto e último substrato recebeu o resto do material do bote. Os filmes depositados sobre cada substrato foram analisados quanto a concentração de terra rara e os resultados podem ser vistos nas figuras 22 e 23.

Cada ponto colocado no gráfico representa, em um eixo uma média da concentração da terra rara para o filme analisado, e no outro eixo trata-se da soma das espessuras individuais nos filmes na devida sequência e suposto que a concentração medida é aquela que teríamos na região intermediária de cada filme.

A reta tracejada representa a concentração medida sobre a liga que se usou na evaporação. Pode-se observar que praticamente toda a terra rara permanece no bote para evaporar no final sendo que as concentrações iniciais são baixas e estão no limite de resolução da microsonda. Apenas para Er em Ag a concentração apresentou valores mais significativos acima do "back ground" da microsonda.

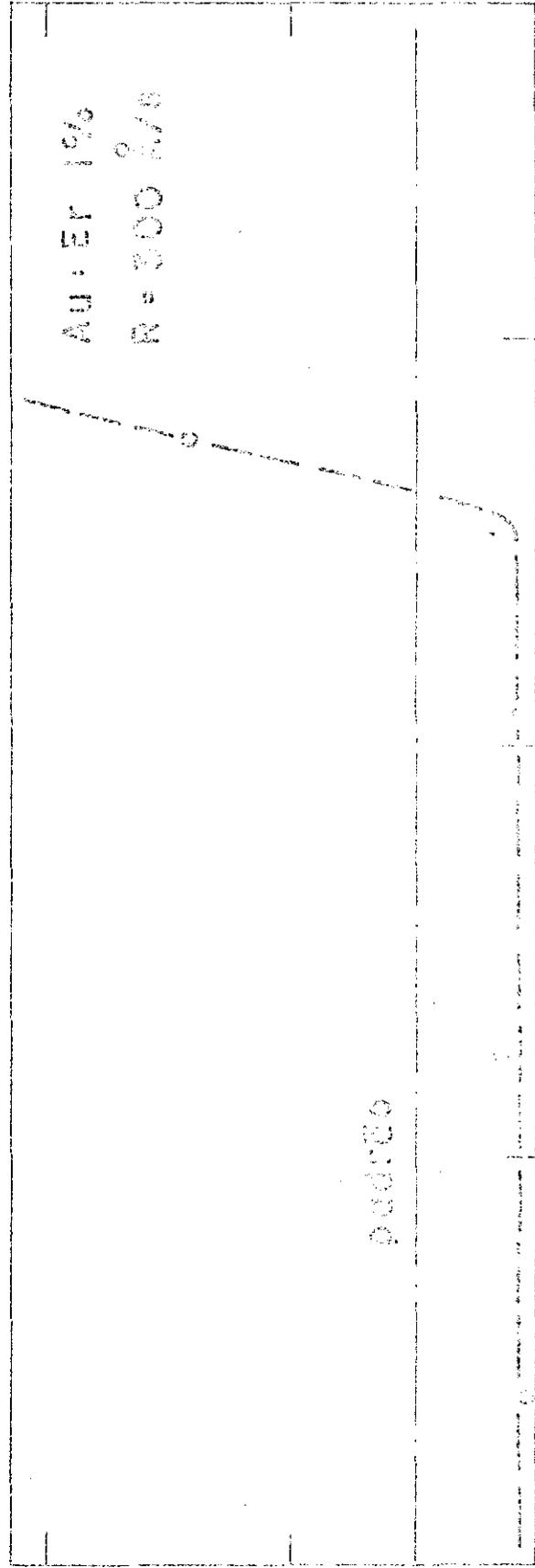
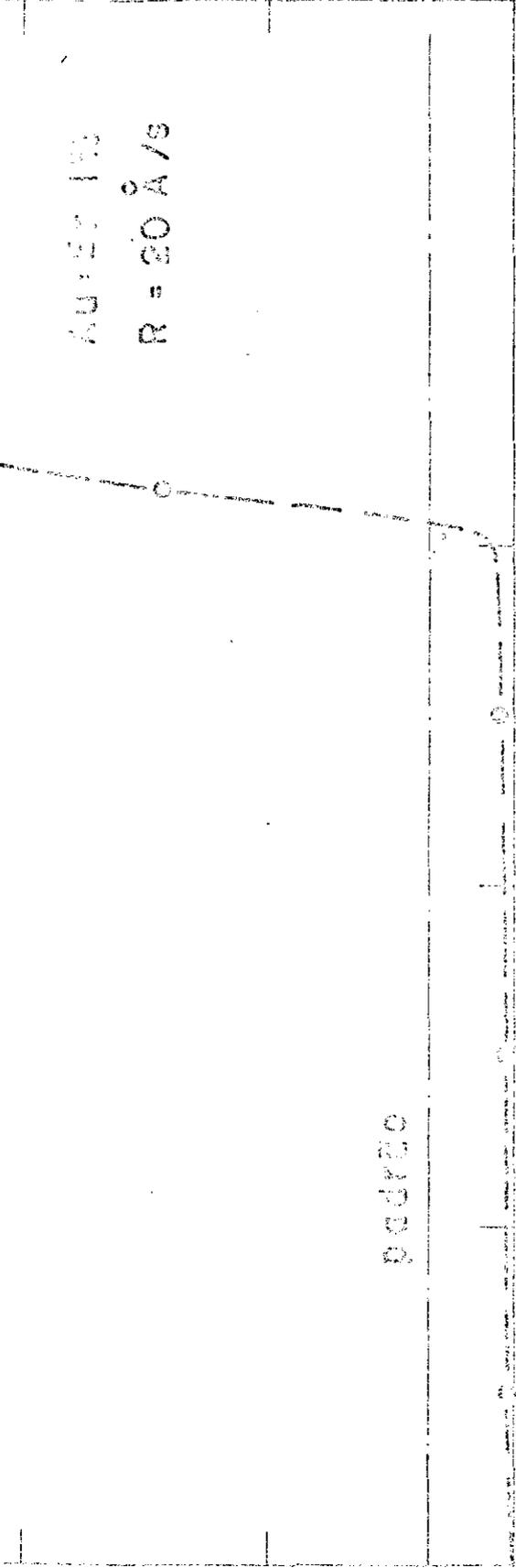
As razões de deposição utilizadas aqui são inferiores as usadas normalmente. Isto se deve ao fato de que para razões maiores é difícil de controlar a espessura, pela rapidez com que o filme se forma.

CONCENTRAÇÃO - UNIDADE RELATIVA



ESPESURA (Å)

CONT. ENTREGAÇÃO - UNIDADE RELATIVA



2500 4000 5000 6000

Para Er em Au como se pode ver pela figura 23 apesar de se aumentar de uma ordem de grandeza a razão de evaporação não se nota mudanças apreciáveis.

Acredita-se no entanto que o aumento da razão de evaporação deva aumentar a proporção de Er no início simplesmente pelo fato de que qualquer que seja o processo seletivo este deverá ser minimizado ao se fornecer mais calor, em menor tempo a liga que se evapora e outro fato é o aumento do nível de R.P.E medido. Outras observações ainda indicam o caráter seletivo de evaporação. Filmes mais espessos de Au:Er evaporados lentamente apresentam-se, quando vistos por trás, através do substrato, com coloração de Au, e na superfície com a cor cinza metálico do Er. Para razões mais rápidas do que as usuais, a coloração cinza na superfície ainda aparece, mas menos acentuada como se a proporção de Er fosse menor. Para os filmes mais finos não se nota esta diferença.

A análise do porquê desta seletividade não foi feita, entretanto poderíamos apontar duas possibilidades: a ligação do Er - Au no fundido é maior que o Au - Au ou ainda que ocorra difusões do Er para as partes mais finas do bote.

Em trabalhos semelhantes Arbilly e outros⁽⁶⁾ evaporando Ag:Er, encontraram um sinal de R.P.E. indicando concentração de Er muito menor que a da liga que evaporaram. Supuseram que parte de Er deveria ter sido absorvido pelo bote.

A seletividade parece ser a explicação de tal fato, porque apesar de se notar uma certa reatividade do Er quando evaporado puro de um bote de w; no caso da li-

ga não parece ser significativo pois um único bote de w com 0,3 mm de espessura foi usado pelo menos uma centena de vezes.

III- 4b - OXIDAÇÃO DOS FILMES

Os primeiros filmes foram feitos em sistema de vácuo convencional com difusora a óleo. Para os filmes crescidos com temperaturas até 200°C obteve-se R.P.E. com uma relação sinal ruído muito boa.

Entretanto a necessidade de se obter monocristais, principalmente os filmes com orientação $[100]$ que precisam de temperaturas altas, mostrou-se impraticável. A ressonância desaparecia e alguns filmes chegavam a apresentar uma coloração superficial típica de oxidação.

O uso de sistema ultra alto vácuo permitiu crescer estes filmes e se conseguir elevar a temperatura do substrato e mesmo assim se obter ressonância em níveis consideráveis. Neste sistema o mesmo problema começa a aparecer para temperaturas acima de 400°C. sendo maiores para Ag do que para Au. Deve-se considerar ainda como possibilidade de aniquilação de terra rara, os gases provenientes do próprio substrato resultantes de um aquecimento (46).

III- 4c - ESTRUTURA DOS FILMES

Pode-se observar que a estrutura dos filmes também tem relação com a qualidade do sinal de ressonância. So-

bre os filmes, aos quais se faz simultaneamente uma análise de raios X, em termos de dispersão, e de R.P.E. mostrou uma relação entre dispersão e largura de linha do experimento de R.P.E. Os filmes de Au:Er crescidos ao mesmo tempo sobre substratos de quartzo a temperatura ambiente e a temperatura de 340°C estão representados na figura 15 através de suas varreduras ω (curvas 2 e 3). Pode-se observar que a largura de linha ΔH_0 associada a cada um está relacionada com a dispersão. Estas mesmas considerações são válidas para o filme cuja dispersão se vê nesta mesma figura (curva 1) e também para os resultados que podem ser vistos nas figuras 12 e 14. As comparações aqui foram feitas com filmes de mesma espessura.

Entretanto não nos parece que o decréscimo da dispersão em si tenha influência no decréscimo da largura de linha.

O parâmetro mais importante parece ser a perfeição dos cristais que compõe o filme que se relacionaria diretamente com a temperatura, da mesma maneira que a dispersão.

Um outro fator reforça o que foi dito acima.

Sabemos que as razões de deposição mais baixas permitem uma melhor acomodação dos átomos conduzindo a cristais mais perfeitos e conseqüentemente a menor largura de linha de R.P.E. Isto pode ser observado nas Tabelas 6 e 7 que ilustram vários exemplos de filmes obtidos com razões de deposição cerca de 10 vezes mais baixa do que os valores usuais (filmes com asteriscos). Apresentam estes as menores larguras de linha de R.P.E. de suas respectivas séries.

Convém aqui elucidar que estes exemplos se tratam de filmes preparados no início deste trabalho quando não se tinha em conta os efeitos de segregações anteriormente discutidos. Eles eram preparados colocando-se grandes quantidades de material no bote e evaporando-se parte dele. Com esta sistemática alguns filmes apresentavam sinais de R.P.E. e outros não. Os resultados positivos certamente se devem por se atingir concentrações satisfatórias de terra rara no filme em alguma fase de evaporação da liga do bote.

Tem-se ainda outra evidência a respeito da influência da estrutura. Ag:Dy depositado simultaneamente sobre quartzo e NaCl (111) a temperatura ambiente apresenta sinal de R.P.E. fraco para o primeiro e não detectável para o último, em várias oportunidades.

SEGUNDA PARTE

IV - PARTE TEÓRICA

IV-1 - INTRODUÇÃO

Os íons de terras raras quando colocados dentro de uma matriz metálica se veem sob a ação de um campo elétrico provocado pelos átomos vizinhos que formam a rede cristalina, como pelos elétrons de condução que se localizam perto da terra rara com o objetivo de compensar a diferença de carga entre a impureza magnética (3+) e os átomos que formam a rede (+).

Esta interação ($\sim 10^2 \text{ cm}^{-1}$) para os casos analisados neste trabalho é menor do que o acoplamento spin órbita ($\sim 10^3 \text{ cm}^{-1}$) e maior do que o efeito Zeeman ($\sim 1 \text{ cm}^{-1}$) provocado pelos campos magnéticos que serão utilizados.

O desenvolvimento do cálculo será então a aplicação da hamiltoniana de campo cristalino sobre o momento angular fundamental do íon livre. Como resultado obtém-se a abertura do nível degenerado, onde em todos os casos analisados o nível fundamental será um dubleto Kramer (Γ_7) seguido de três quadrupletos ($\Gamma_8^{(i)}$) e um dubleto (Γ_6) sendo que os 4 últimos níveis não estão necessariamente nesta ordem.

A seguir será desenvolvida a hamiltoniana fenomenológica órbita-rede correspondente as deformações a que estão submetidos os filmes e que juntamente com a hamiltoniana Zeeman será a nova hamiltoniana perturbativa. Esta por sua vez aplicada aos níveis Γ_7 e $\Gamma_8^{(i)}$ através de um cálculo de perturbação deverá promover a sua mistura. Daí se extrairá a abertura do dubleto fundamental que é o responsável pelos ..

efeitos observados neste trabalho.

IV-2 - NÍVEIS DE ENERGIA DOS ÍONS MAGNÉTICOS Dy³⁺ e Er³⁺ EM CAMPOS CRISTALINOS CÚBICOS

IV-2a - INTERAÇÃO SPIN-ORBITA

Dy³⁺ e Er³⁺ pertencem ao grupo das terras raras que apresentam na camada 4f incompleta respectivamente, nove e onze elétrons. Pelo fato de que a camada 4f é muito interna e blindada por camadas mais externas resulta que o efeito do acoplamento spin-órbita é maior do que a ação do campo cristalino. A abertura devido ao campo cristalino dos níveis 4f é usualmente da ordem de 10^2 cm^{-1} que é pequeno quando comparado com a interação spin-órbita, da ordem de 10^3 cm^{-1} . J se constitui então em um bom número quântico.

De acordo com as regras de Hund e o acoplamento spin-órbita os estados fundamentais para o Dy³⁺ e Er³⁺ serão respectivamente $^6\text{H}_{15/2}$ e $^4\text{I}_{15/2}$.

A nossa atuação deverá se concentrar no nível fundamental $J = 15/2$ (16 vezes degenerado) sobre o qual deve se analisar a influência do campo cristalino cúbico. Os resultados serão comparados com aqueles aferidos a partir do modelo iônico de cargas pontuais (Hutchings⁽⁴⁷⁾).

O problema se resume em calcular os efeitos do campo elétrico com simetria cúbica sobre as funções de onda e níveis de energia do íon magnético livre. Calcula-se então seus elementos de matriz e acha-se os novos níveis de energia e funções de onda.

IV-2b - HAMILTONIANA DE CAMPO CRISTALINO CÚBICO

Apesar de já desenvolvido na literatura apresentaremos aqui os principais passos que conduzem a hamiltoniana de campo cristalino cúbico.

Primeiramente o potencial eletrostático $V(r, \theta, \phi)$ no ponto do espaço (r, θ, ϕ) onde se encontram os elétrons $4f$ do íon magnético é dado por:

$$V(r, \theta, \phi) = \sum_j \frac{q_j}{(R_j - r)}$$

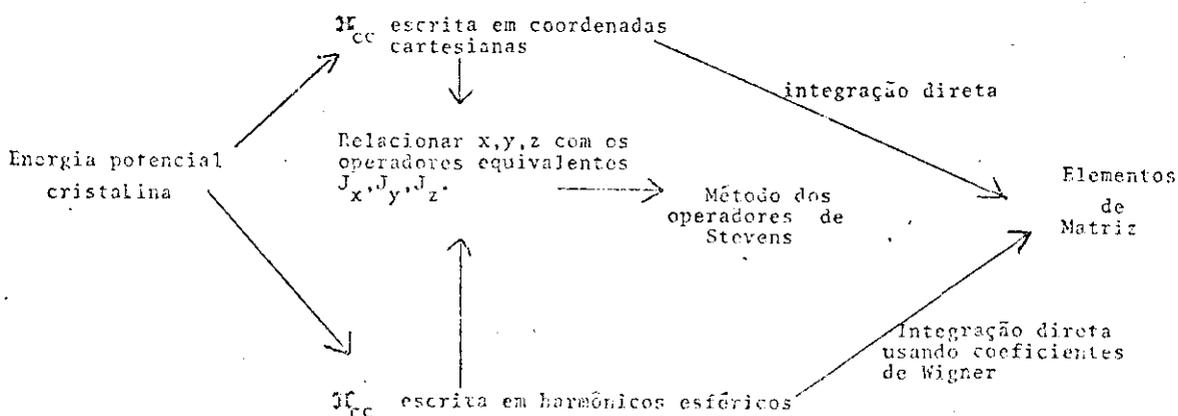
onde q_j é a carga do j -ésimo íon da rede cristalina a distância R_j da origem do sistema de referência.

A energia potencial para o íon magnético será

$$\mathcal{H}_{cc} = \sum_i q_i V(r_i, \theta_i, \phi_i) \quad (1)$$

onde se soma sobre os i elétrons distribuídos sobre a camada incompleta $4f$ sendo q_i a carga de cada elétron.

Para se chegar aos elementos de matriz da hamiltoniana de campo cristalino e conseqüentemente aos níveis de energia e funções de onda pode-se adotar os seguintes passos conforme indica o esquema abaixo apresentado por Hutchings⁽⁴⁷⁾



O método mais simples e rápido consiste em encontrar um operador equivalente a \mathcal{H}_{cc} , formada por operadores de momento angular que agem na parte angular da função de onda. Este procedimento na realidade é uma aplicação direta do teorema de Wigner-Eckart.

A hamiltoniana pode então ser escrita em termos dos operadores de Stevens^(47,48) para a qual os elementos de matriz $\langle JJ_z | \mathcal{H}_{cc} | J'J'_z \rangle$ se encontram tabelados.

$$\mathcal{H}_{cc} = B_4^0 \left| O_4^0 + 5O_4^4 \right| + B_6^0 \left| O_6^0 - 21O_6^4 \right| \quad (2)$$

Para o caso de metais f.c.c, como Ag e Au, onde se tem doze cargas puntuais como primeiros vizinhos dispostos em simetria cúbica, os valores das constantes B_4^0 e B_6^0 segundo o modelo de cargas puntuais serão⁽⁴⁹⁾

$$B_4^0 = \frac{7\sqrt{2}}{8} \frac{|e|q \beta_j}{d^5} \langle r^4 \rangle \quad (2a)$$

$$B_6^0 = \frac{39\sqrt{2}}{32} \frac{|e|q \gamma_j}{d^7} \langle r^6 \rangle \quad (2b)$$

onde

e = carga do elétron

q = carga dos íons da rede

d = distância do íon magnético ao íon da rede

β_j e γ_j → fatores multiplicativos tabelados que dependem das terras raras.

$\langle r^4 \rangle$ e $\langle r^6 \rangle$ - média relativa a parte radial da função de onda. 4f.

Considerando-se as propriedades de simetria do campo elétrico cúbico ao qual está sujeito o íon magnético é

possível prever por teoria de grupos que os níveis degenerados do multiplete fundamental $J = 15/2$ se agrupam em cinco multipletos, sendo dois dubletos Γ_6 e Γ_7 e três quadrupletos $\Gamma_8^{(i)}$ (Ver Tinkham ⁵⁰).

A diagonalização da matriz de campo cristalino H_{cc} permitem calcular os auto valores e as auto funções associados aos novos estados correspondentes a Hamiltoniana de campo cristalino.

Estes cálculos podem ser facilitados usando-se o trabalho de Lee, Leask e Wolf ⁽⁵¹⁾ onde a hamiltoniana de campo cristalino é escrita na seguinte forma:

$$H_{cc} = W \left[x \frac{O_4^0 + 5 O_4^4}{F(4)} + (1 - |x|) \frac{O_6^0 - 21 O_6^4}{F(6)} \right] \quad (3)$$

As constantes que aparecem nas equações 2 e 3 seguindo a nomenclatura de Lee, Leask e Wolf podem ser vistas na tabela 4 para Au:Er, Ag:Er e Ag:Dy. Os dados referentes ao Er foram extraídos da referência 49 e Dy da referência 52 ambos resultantes de medidas de suscetibilidade magnética.

Na tabela 4 são apresentados também os novos níveis de energia, correspondentes a quebra da degenerescência do multiplete $J = 15/2$ devido a ação do campo cristalino cúbico.

As funções de onda que serão utilizadas nos cálculos correspondentes aos Γ_7 e $\Gamma_8^{(i)}$ para os três casos analisados neste trabalho são apresentados a seguir.

TABELA 4

	Au:Er	Ag:Er	Ag:Dy
B_{4/β_J}^0	$(-32 \pm 4) ^\circ K$	$-(70 \pm 2) ^\circ K$	
B_{6/γ_J}^0	$(6,0 \pm 0,5) ^\circ K$	$(13,0 \pm 0,2) ^\circ K$	
β_J	$4.44.10^{-5}$	$4.44.10^{-5}$	$-5,92.10^{-5}$
γ_J	$2.070.10^{-6}$	$2.070.10^{-6}$	$1.035.10^{-6}$
$W(^{\circ}K)$	$0.26 \pm 0,03$	0.56 ± 0.01	0.44 ± 0.01
x	-0.33 ± 0.05	-0.33 ± 0.01	0.53 ± 0.01
$F_{(4)}$	60	60	60
$F_{(6)}$	13.860	13.860	13.860

Δ NÍVEIS DE ENERGIA ($^{\circ}K$)

Au:Er

$\Gamma_7 = 0$
 $\Gamma_8(1) = 17,6$
 $\Gamma_6 = 20$
 $\Gamma_8(2) = 83$
 $\Gamma_8(3) = 98$

Ag:Er

$\Gamma_7 = 0$
 $\Gamma_8(1) = 38$
 $\Gamma_6 = 43$
 $\Gamma_8(2) = 179$
 $\Gamma_8(3) = 210$

Ag:Dy

$\Gamma_7 = 0$
 $\Gamma_8(1) = 11,5$
 $\Gamma_8(2) = 51,5$
 $\Gamma_6 = 145$
 $\Gamma_8(3) = 180$

As duas funções Γ_7 são idênticas para todos os

casos

$$|\Gamma_{7a}\rangle = 0,633 | + 13/2 \rangle + 0,582 | + 5/2 \rangle - 0,451 | - 3/2 \rangle - 0,239 | - 11/2 \rangle$$

(4)

$$|\Gamma_{7b}\rangle = 0,633 | - 13/2 \rangle + 0,582 | - 5/2 \rangle - 0,451 | + 3/2 \rangle - 0,239 | + 11/2 \rangle$$

As funções $\Gamma_{8f}^{(1)}$ serão

$$|\Gamma_{8\eta}^{(i)}\rangle = a_1 | + 15/2 \rangle + a_2 | + 7/2 \rangle + a_3 | - 1/2 \rangle + a_4 | - 9/2 \rangle$$

$$|\Gamma_{8\lambda}^{(i)}\rangle = a_1 | - 15/2 \rangle + a_2 | - 7/2 \rangle + a_3 | + 1/2 \rangle + a_4 | + 9/2 \rangle$$

(5)

$$|\Gamma_{8\mu}^{(i)}\rangle = b_1 | + 13/2 \rangle + b_2 | + 5/2 \rangle + b_3 | - 3/2 \rangle + b_4 | - 11/2 \rangle$$

$$|\Gamma_{8\nu}^{(i)}\rangle = b_1 | - 13/2 \rangle + b_2 | - 5/2 \rangle + b_3 | + 3/2 \rangle + b_4 | + 11/2 \rangle$$

onde para

Au:Er e Ag:Er ($\Gamma_8^{(1)}$)

a_1	a_2	a_3	a_4	b_1	b_2	b_3	b_4
0.623	0.405	-0.648	-0.164	0.460	0.241	0.693	0.500

para Ag:Dy ($\Gamma_8^{(1)}$)

a_1	a_2	a_3	a_4	b_1	b_2	b_3	b_4
0.134	0.620	-0.541	0.553	0.232	0.118	-0.034	0.965

Para Ag:Dy ($\Gamma_8^{(2)}$)

a_1	a_2	a_3	a_4	b_1	b_2	b_3	b_4
-0.140	-0.544	0.147	0.814	0.124	-0.428	0.528	-0.118

E finalmente para Ag:Dy ($\Gamma_8^{(3)}$)

a_1	a_2	a_3	a_4	b_1	b_2	b_3	b_4
0.789	-0.453	-0.408	-0.080	-0.135	0.688	0.713	-0.027

Como podemos ver pela tabela 4 os três casos analisados Au:Er; Ag:Er e Ag:Dy apresentam dubletos Kramer como nível fundamental.

IV-3 - HAMILTONIANA ZEEMAN

A interação do campo magnético com o múltiplo fundamental de uma terra rara pode ser descrito pela hamiltoniana Zeeman

$$H_z = g_j \beta \vec{H} \cdot \vec{J}$$

Em coordenadas dos eixos cúbicos cristalográficos a hamiltoniana Zeeman assume a forma.

$$H_z = g_j \beta H (\cos\theta J_z + \sin\theta \cos\phi J_x + \sin\theta \sin\phi J_y)$$

ou então escrita em termos dos operadores J_+ e J_-

$$H_z = g_j \beta H \left| \cos\theta J_z + \frac{\sin\theta}{2} (J_+ e^{-i\phi} + J_- e^{i\phi}) \right| \quad (6)$$

A aplicação de H_z (equação 6) no dubleto fundamental permite a diagonalização do Γ_7 , cuja degenerescência é quebrada pelo campo magnético.

As novas funções de onda normalizadas que diagonalizam o efeito de Zeeman escritas em termos das funções anteriores serão

$$|\Gamma_{7\alpha}\rangle = \cos\theta/2 e^{-i\phi/2} |\Gamma_{7a}\rangle + \sin\theta/2 e^{i\phi/2} |\Gamma_{7b}\rangle \quad (7)$$

$$|\Gamma_{7\beta}\rangle = \sin\theta/2 e^{-i\phi/2} |\Gamma_{7a}\rangle - \cos\theta/2 e^{i\phi/2} |\Gamma_{7b}\rangle$$

IV-4 - HAMILTONIANA ÓRBITA-REDE

Devido aos diferentes coeficientes de expansão térmica do filme e substrato, os filmes são deformados planar

mente ou de maneira equivalente a uma deformação uniaxial na direção paralela a normal ao plano da interface filme-substrato.

Estas deformações poderão ser escritas em forma tensorial e_{ij} que em simetria cúbica possui seis elementos independentes.

Como todos os casos a serem analisados neste trabalho envolvem simetria cúbica, veremos mais adiante que será conveniente expressar o tensor de deformações nas suas componentes normais, $e_{i\alpha}$ que se transformam como a componente α da representação irredutível Γ_i do grupo cúbico.

Assumindo a notação de N_{ye} (53) para as deformações no eixo do cristal, então as componentes normais das deformações podem ser escritas (54)

$$\begin{aligned}
 e_{1g} &= e_{11} + e_{22} + e_{33} \\
 e_{3g0} &= \frac{1}{2} (2e_{33} - e_{22} - e_{11}) \\
 e_{3g\lambda} &= \frac{\sqrt{3}}{2} (e_{11} - e_{22}) \\
 e_{5gi} &= \sqrt{3} e_{23} \\
 e_{5gk} &= \sqrt{3} e_{13} \\
 e_{5g\mu} &= \sqrt{3} e_{12}
 \end{aligned} \tag{8}$$

Considerando-se agora que as deformações apresentadas pelos filmes reduzem a simetria cúbica do nosso sistema então serão induzidas alterações nos auto estados do íon de terra rara dissolvido na matriz cúbica.

A interação órbita-rede, linear em termos das deformações, que modificará o multiplete fundamental pode ser

escrito de acordo com Calvo e outros (55) como:

$$\mathcal{H}_{OL} = \sum_{\eta, i\alpha, \xi} G_i^{(\eta, \xi)} O_{i\alpha}^{(\eta, \xi)} \epsilon_{i\alpha} \quad (9)$$

onde

$\epsilon_{i\alpha}$ - Deformações normais da rede que se transformam como a componente α da representação Γ_i do grupo cúbico O_h

$O_{i\alpha}^{(\eta, \xi)}$ - São combinações lineares dos operadores de Stevens - de ordem η seguindo as mesmas regras de transformações que $\epsilon_{i\alpha}$

$G_i^{(\eta, \xi)}$ - parâmetros de acoplamento órbita-rede.

A hamiltoniana perturbativa será então $\mathcal{H} = \mathcal{H}_Z + \mathcal{H}_{OL}$ agindo sobre as funções de onda Γ_7 normalizadas pelo efeito Zeeman e sobre as funções $\Gamma_8^{(i)}$.

Para os filmes de Au:Er e Ag:Er dentro de uma precisão de 10% é suficiente considerar apenas a influência do nível $\Gamma_8^{(1)}$ imediatamente superior. Para Ag:Dy é necessário considerar também a influência do nível $\Gamma_8^{(2)}$ devido a sua relativa proximidade (ver tabela 4) e significativos elementos de matrizes.

V - PARTE EXPERIMENTAL

V-1 - EQUIPAMENTO DE RPE

Os experimentos de Ressonância Paramagnética Eletrônica foram realizados com um espectrometro comercial Variam modelo E-15, operando na faixa de frequências de 8,8 a 9,6 GHz_z (Banda X).

A figura 24 apresenta um diagrama de blocos onde se pode visualizar os princípios gerais do equipamento.

V-1a - PONTE DE MICROONDA:- A energia de microondas gerada pelo Klystron passa primeiramente pelo isolador que é um dispositivo que permite a passagem das microondas em uma única direção, impedindo que as ondas refletivas venham a perturbar o sinal gerado na saída do Klystron. Seguindo as microondas passam por um nivelador de potência e chegando até um acoplador direcional onde se dividem em dois ramos A e B. Através do ramo A alcançam a cavidade de RPE, tendo passado antes pelo atenuador e circulador. Se refletem depois na cavidade de RPE retornam ao circulador e se misturam em um novo acoplador direcional com as ondas que seguiram pelo ramo B, chegando finalmente ao diodo de tetor. O objetivo das microondas no ramo B é manter uma intensidade de sinal no diodo detetor em níveis adequados ao seu melhor ponto de trabalho.

As diversas frequências do Klystron (8,8 a 9,6 GHz_z) podem ser obtidas principalmente mudando-se mecanicamente a geometria de sua cavidade ressonante ou através de voltagem aplicada ao seu refletor. Desta maneira pode-se casar a frequência do Klystron com a frequência da cavidade de ressonância de RPE. Es

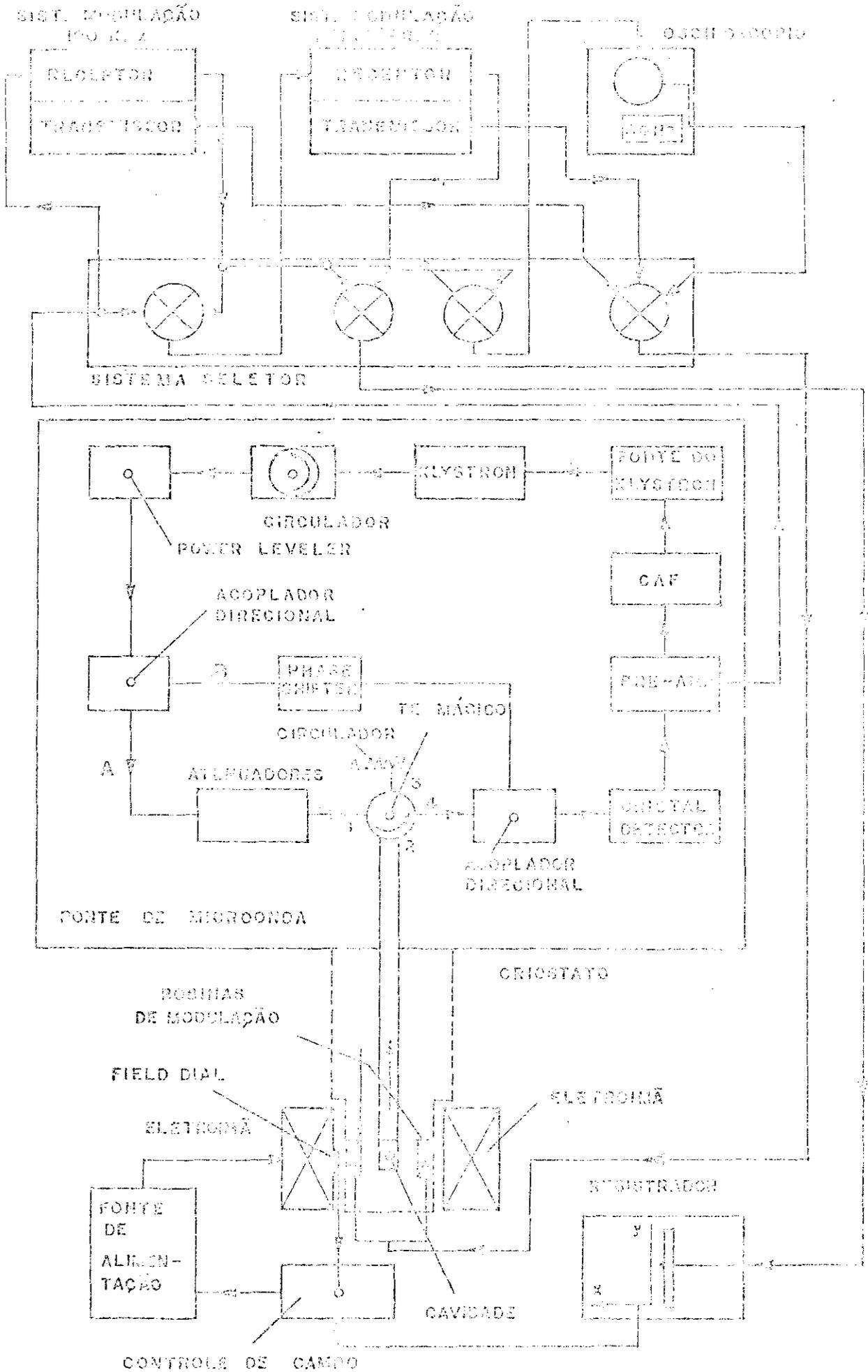


Fig 24 - Diagrama em blocos do equipamento de RFM

te sistema inclui o A F C (controle automático de frequência) que permite manter a frequência da microonda sempre em sintonia com a cavidade de RPE. Este controle é obtido através de um detetor de fase que amplifica um sinal de erro produzido - por qualquer descasamento entre a frequência do Klystron e da cavidade de RPE. O sinal de erro é obtido modulando-se a frequência do Klystron através da modulação da voltagem aplicada ao seu refletor (70 KH_z) .

V-1b -CAMPO MAGNÉTICO: -O eletroímã permite se obter campos magnéticos de ordem de até 18 KG ($2''$ de entreferros) com uma estabilidade de uma parte em 10^5 e homogeneidade de 15 mG em 3400 G para um volume de $1''$ de diâmetro por $1/2$ de altura.

O campo magnético é detetado através de um semicondutor que apresenta efeito Hall (ponta Hall "Mark II-field-dial"- Varian). O controle do campo magnético é efetuado usando-se um sinal de erro proveniente da comparação entre um sinal de referência e aquele gerado pela ponta Hall, que logo é detetado em fase, operando com frequência de 1230 Hz. As varreduras lineares do campo magnético apresentam uma precisão de 0,1% do intervalo de varredura.

V-1c -CAVIDADE DE MICROONDAS DE RPE

A cavidade utilizada opera no modo TE 102 possuindo um fator de qualidade quando vazia de $Q_0 \approx 10.000$ e uma frequência de ressonância de $\sim 9,05 \text{ GHz}$.

A cavidade permanece sempre a temperatura ambiente e devido a sua configuração geométrica permite o acesso da extremidade inferior do criostato que contém a amostra refrige

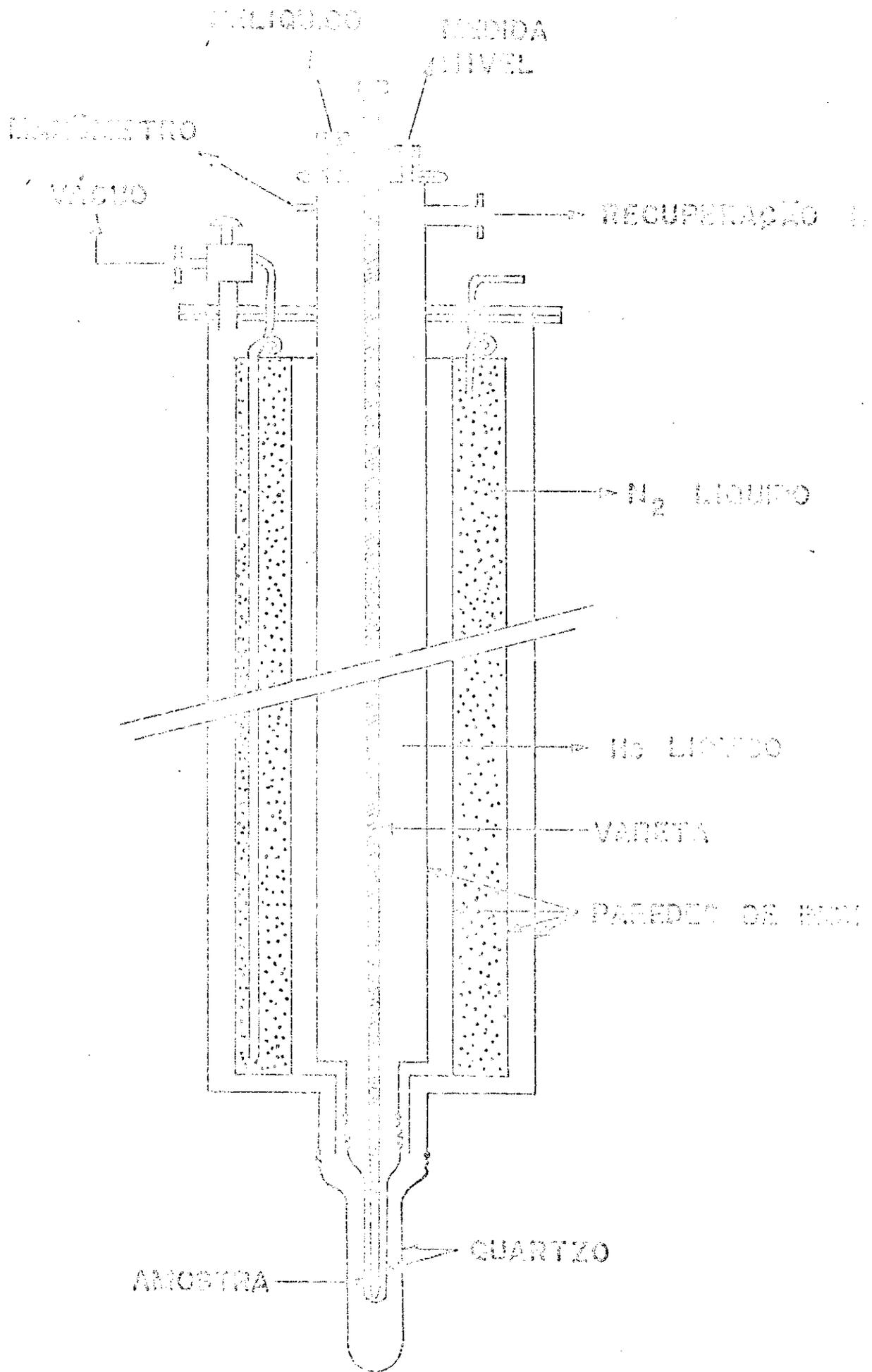


Fig 25 - Corte longitudinal de aparelho de cristalização

rada. Apresenta ainda um par de bobinas colocadas nas suas paredes laterais e usadas para a modulação do campo magnético - em frequência de 100, 50 e 25 KHz. O sinal de RPE no diodo - detetor como consequência se apresentará modulado na mesma frequência do campo magnético o que permite sua detecção pelo sistema de detecção em fase.

V-2 - CRIOSTATO

O criostato que se pode ver através de um corte longitudinal na figura 25 permite manter a amostra a temperaturas de 1,5 a 4,2K.

Consta essencialmente de três compartimentos. Um onde se faz vácuo permanentemente, outro onde se coloca nitrogênio líquido e finalmente o mais interno para hélio líquido.

O corpo propriamente dito do criostato é feito em aço inox e a extremidade inferior em quartzo, utilizando-se junções Kovar -quartzo para as transições metal a quartzo. A parte inferior, onde está a amostra imersa em um banho de hélio líquido é a que penetra na cavidade de microondas. Em princípio este sistema pode ser usado com qualquer cavidade de banda x.

O reservatório de hélio líquido tem capacidade de aproximadamente 5 litros sendo que a 4,2°K o sistema apresenta rendimento em torno de 1 litro/hora. A amostra é introduzida no criostato através de uma longa vareta (1,3 m) de Inox com uma extremidade (5 cm) de teflon onde a mesma amostra esta alojada. Este sistema permite que se troque rápida e facilmente a amostra, contribuindo inclusive para melhor aproveitamento do hélio líquido: Possibilita ainda girar a amostra -

tra em torno do eixo da vareta.

A variação da temperatura da amostra é feita diminuindo-se a pressão do vapor do hélio líquido com uma bomba mecânica Stokes de capacidade de 4500 l/min. Um manômetro de mercúrio e um manômetro Speedivac barometricamente compensado medem a pressão de vapor e conseqüentemente a temperatura da amostra.

V-3 - PREPARAÇÃO DA AMOSTRA PARA RPE

Os filmes, logo após serem retirados do sistema de vácuo, eram colocados no criostato para se fazer RPE. Se isto não fosse possível as amostras eram colocadas em um sistema com atmosfera de argônio para impedir a ação da umidade e oxidação.

A amostra era introduzida no criostato, presa a um suporte cilíndrico de teflon (5 cm de compr. e 0,4 cm de diâmetro) que por sua vez era rosqueado em uma longa vareta.

A amostra (7 x 4 x 2 cm) se identificava em geral com um paralelepípedo, colocado de modo que o lado maior deste fosse paralelo ao eixo da vareta.

A rotação da amostra era efetuada em torno do eixo da vareta ou seja em torno de um eixo do paralelepípedo paralelo ao seu maior lado. O campo magnético era aplicado na perpendicular a este eixo. As medidas do ângulo da normal ao filme com o campo magnético foram feitas acoplando-se um transferidor a vareta.

Alguns filmes para se avaliar os efeitos de pressão foram retirados do substrato e novamente se fez RPE. Para

tanto o filme era separado do substrato mergulhando-se a amostra em água, no caso do NaCl e em ácido fluorídrico para quartzo. O filme flutuava, era recolhido em uma lâmina de vidro de microscópio e transportado para uma solução de água e álcool etílico e sendo finalmente recolhido sobre uma lâmina de teflon onde secava. A seguir cortava-se a lâmina de teflon com as dimensões da superfície do filme e envolvia-se a amostra com fita de teflon para evitar que o filme caísse e montava-se novamente no suporte de amostras.

Este é um processo delicado usado para filmes com espessuras maiores do que 1000 \AA e que qualquer deslizamento resultava em perda da amostra.

VI-1 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Os resultados de RPE sobre Dy^{3+} e Er^{3+} diluídos nos filmes metálicos de Au e Ag livres do substrato (ver secção V-3) mostram comportamentos semelhantes aqueles encontrados em "bulk" no que se refere a valor de g (fator giromagnético), alargamento na largura de linha com o aumento da temperatura ("Koringa rate") e constante hiperfina^(56,57).

Como um exemplo característico para Er em Au se encontrou o valor de $(6,78 \pm 0,04)$ para g_0 (75 ± 1) G para a constante hiperfina e (3 ± 1) G/^oK para o "Koringa rate" indicando inclusive que a ressonância provém da terra rara dissolvida na matriz metálica.

A intensidade do sinal de ressonância é de uma maneira geral maior para Au:Er, decrescendo para Ag:Er e sendo menor para Ag:Dy.

A intensidade depende também sensivelmente da espessura do filme e da forma de preparação (Ver secção III-4)

Filmes com espessuras de 300 Å chegaram a apresentar níveis satisfatórios de RPE e filmes com 1500 Å apresentaram resolução da estrutura hiperfina.

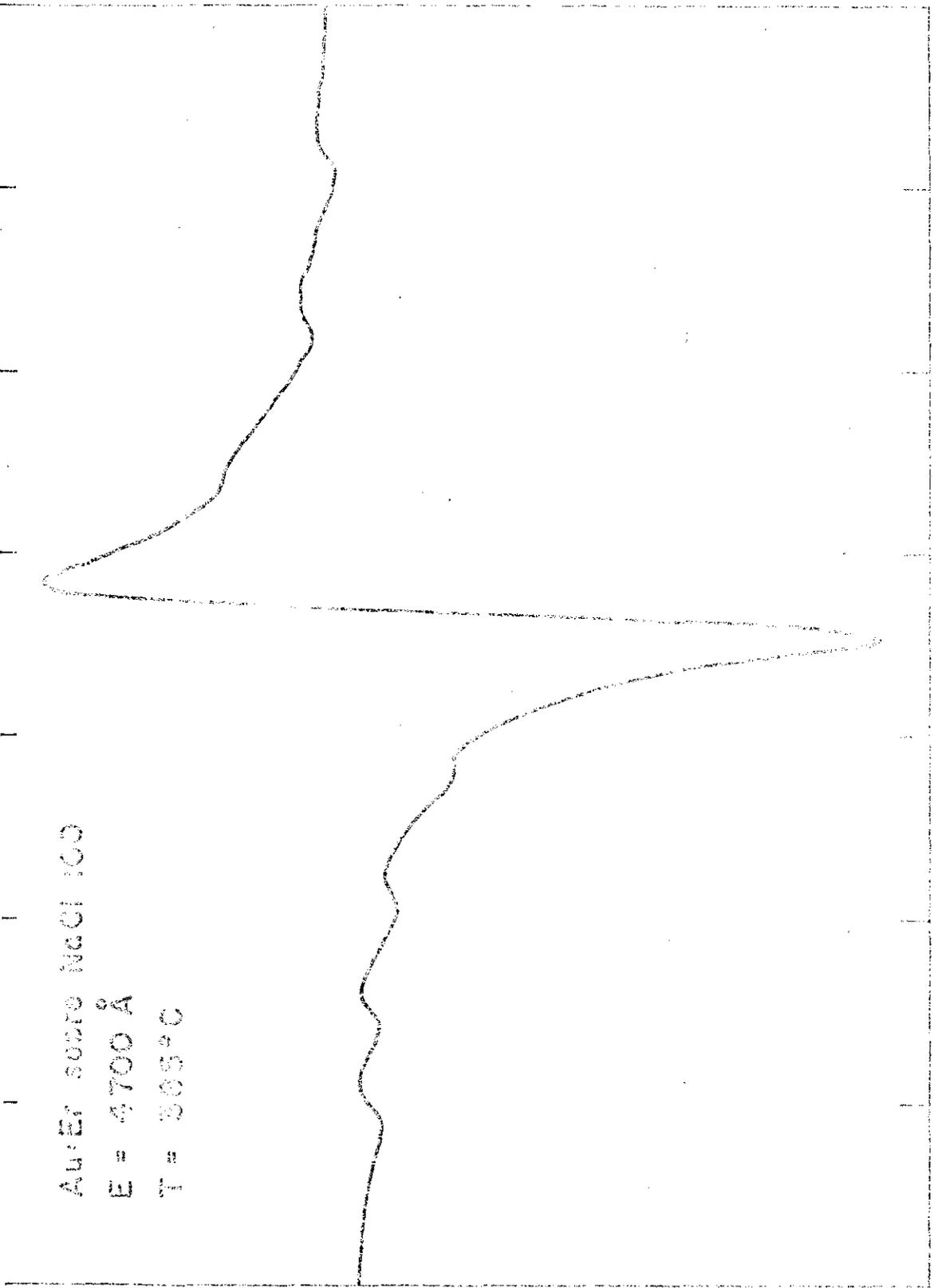
Nas figuras 26, 27 e 28 pode-se observar espectros característicos para os três casos considerados, correspondentes respectivamente a: 1) Au:Er monocristalino depositado sobre NaCl (100) a temperatura do substrato de $T = 385^{\circ}\text{C}$ e espessurado filme $E = 4700 \text{ \AA}$. 2) Ag:Er monocristalino sobre NaCl (100) a temperatura do substrato $T = 355^{\circ}\text{C}$ e espessura do filme $E = 1600 \text{ \AA}$. 3) Ag:Dy monocristalino sobre NaCl(111) a temperatura do substrato $T = 305^{\circ}\text{C}$ e espessurado filme $E = 2100 \text{ \AA}$.

Au³⁺ sobre NaCl 100
E = 4700 Å
T = 305°C

DERIVADA DA ABSORÇÃO

600 700 800 900 1000 1100 1200 1300

CAMPO MAGNÉTICO (Gauss)



DERIVADA DA ABSORÇÃO

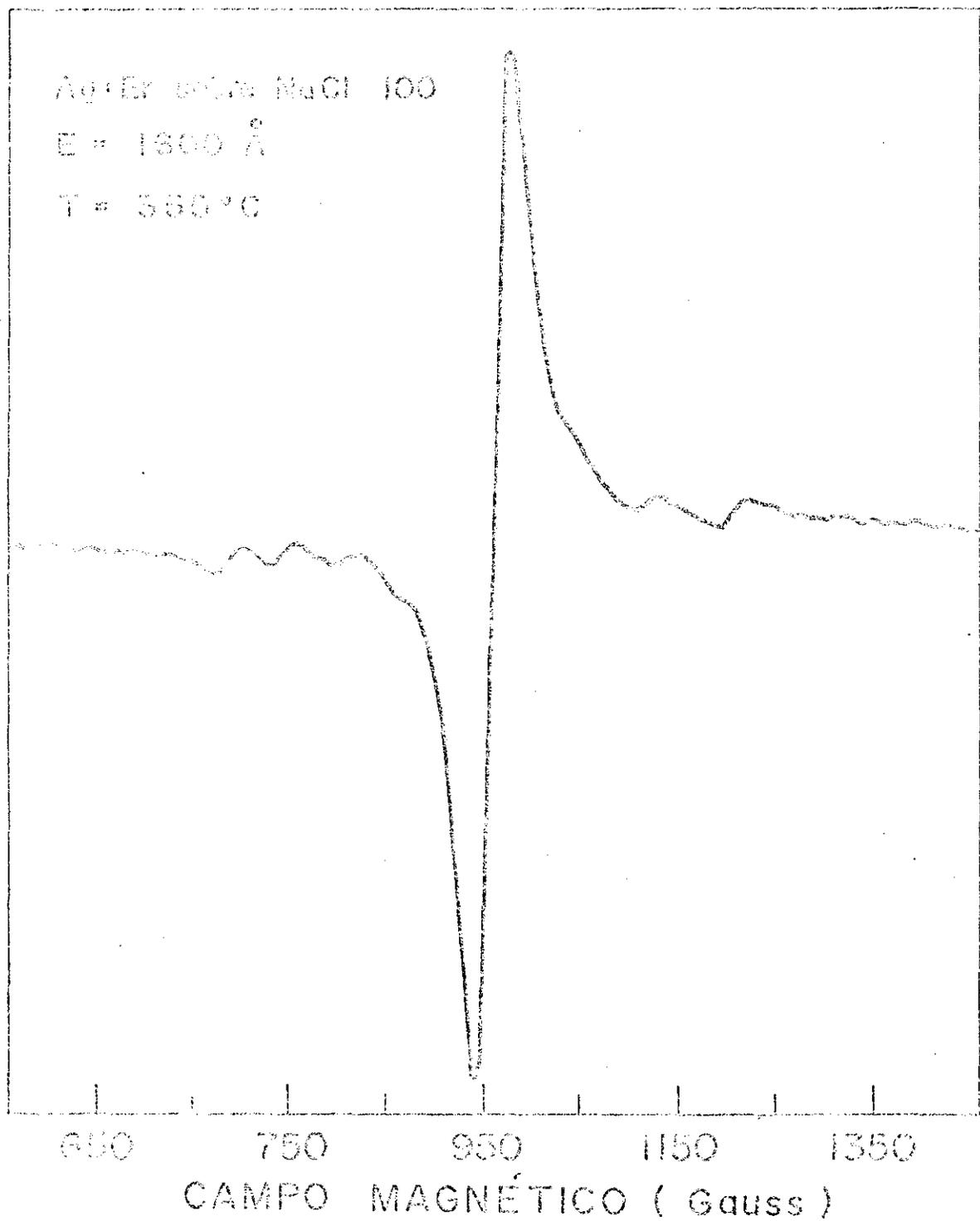


Fig 27

Ag: Dy sobre NaCl III

E = 2100 Å

T = 505°C

DERIVADA DA ABSORÇÃO



Fig 28

As formas de linha observadas são em geral simétricas, excetuando-se alguns casos dependendo da estrutura dos filmes ou assumem a forma de uma linha Dysoniana para os filmes mais espessos, da ordem de 5000 \AA para Au e 3000 \AA para Ag estando este comportamento associado com o "skin depth" do material.

Os valores correspondentes a g e largura de linha associado com cada espectro de ressonância foram calculados pelo método de Peter e outros⁽⁵⁸⁾.

Como já foi apresentado nas secções III-1, III-2 e III-3 temos essencialmente tres tipos de estrutura para os filmes: monocristais com orientação $|100|$ e $|111|$ normais ao substrato e filmes com orientação preferencial $|111|$ onde os pequenos cristais estão girados no plano do substrato mantendo uma orientação $|111|$ normal ao filme.

Para cada filme foi feita a correspondente variação angular do espectro com a direção do campo magnético - fazendo um ângulo θ com a normal do filme. Os resultados - mostraram uma anisotropia no valor de g e cuja variação angular obedece a relação

$$g(\theta) = g_0 + \frac{1}{2} \Delta g (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (10)$$

Os valores de g_0 e Δg são obtidos do ajuste dos dados experimentais com a equação (10).

Para testar que a anisotropia no valor de g é uma consequência das deformações induzidas pela diferença em expansão térmica filme-substrato, os filmes foram retirados do substrato, colocados sobre uma folha de teflon e novamente

se fez RPE. Os resultados foram idênticos ao que se obtém para o "bulk" com um valor de g isotrópico coincidente com g_0 .

Quanto a largura de linha vários filmes apresentaram uma anisotropia que obedece a relação:

$$\Delta H(\theta) = \Delta H_0 + \frac{1}{2} \Delta H_1 (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (11)$$

Onde ΔH_0 e ΔH_1 são obtidos do ajuste dos dados experimentais com a equação (11).

Alguns filmes apresentaram uma forma de linha anisotrópica que pode aproximadamente ser ajustada pela seguinte função:

$$P'(H) = \frac{d P(H)}{d H} = \Sigma \frac{A_1 (H - H_{res})}{|1 + A_2 (H - H_{res})^2|^2} \quad (12)$$

onde

$$H_{res} = H_0 - \frac{1}{2} H_0 F(z) \frac{\Delta g}{g_0} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad e$$

$F(z)$ é uma função de distribuição de deformações através do filme e que será obtida a partir do ajuste da forma da linha obtida nos espectros experimentais.

A somatória que aparece na função $P'(H)$ é efetuada ao longo da espessura do filme sobre as camadas submetidas a diferentes deformações.

Com a finalidade de estudar o comportamento dos filmes, diferentes situações foram projetadas quanto a espessura e temperatura dos substratos na ocasião da evaporação. Serão agora apresentados os resultados segundo estes parâmetros.

As figuras 29, 30 e 31 mostram respectivamente

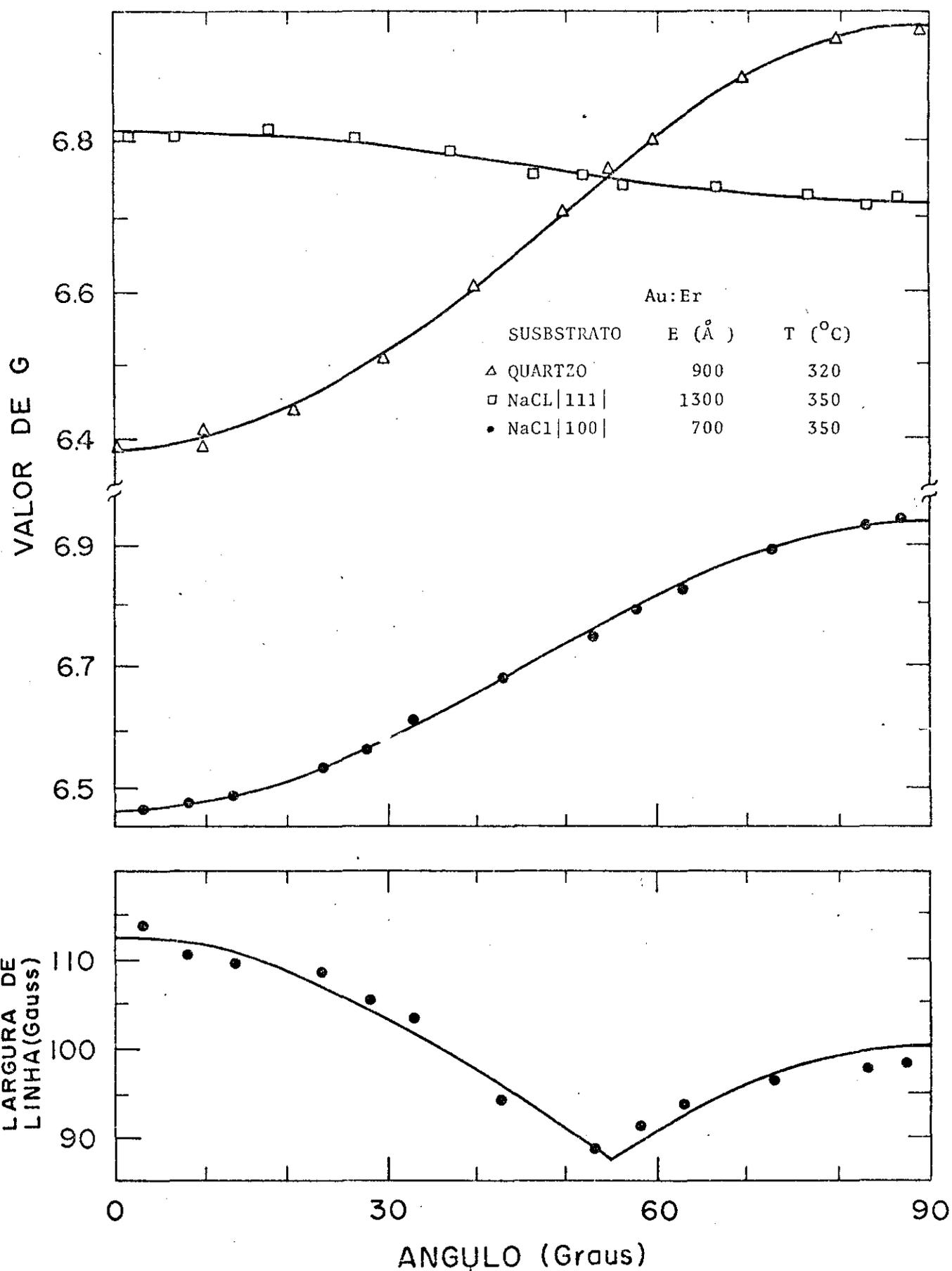


Fig 29

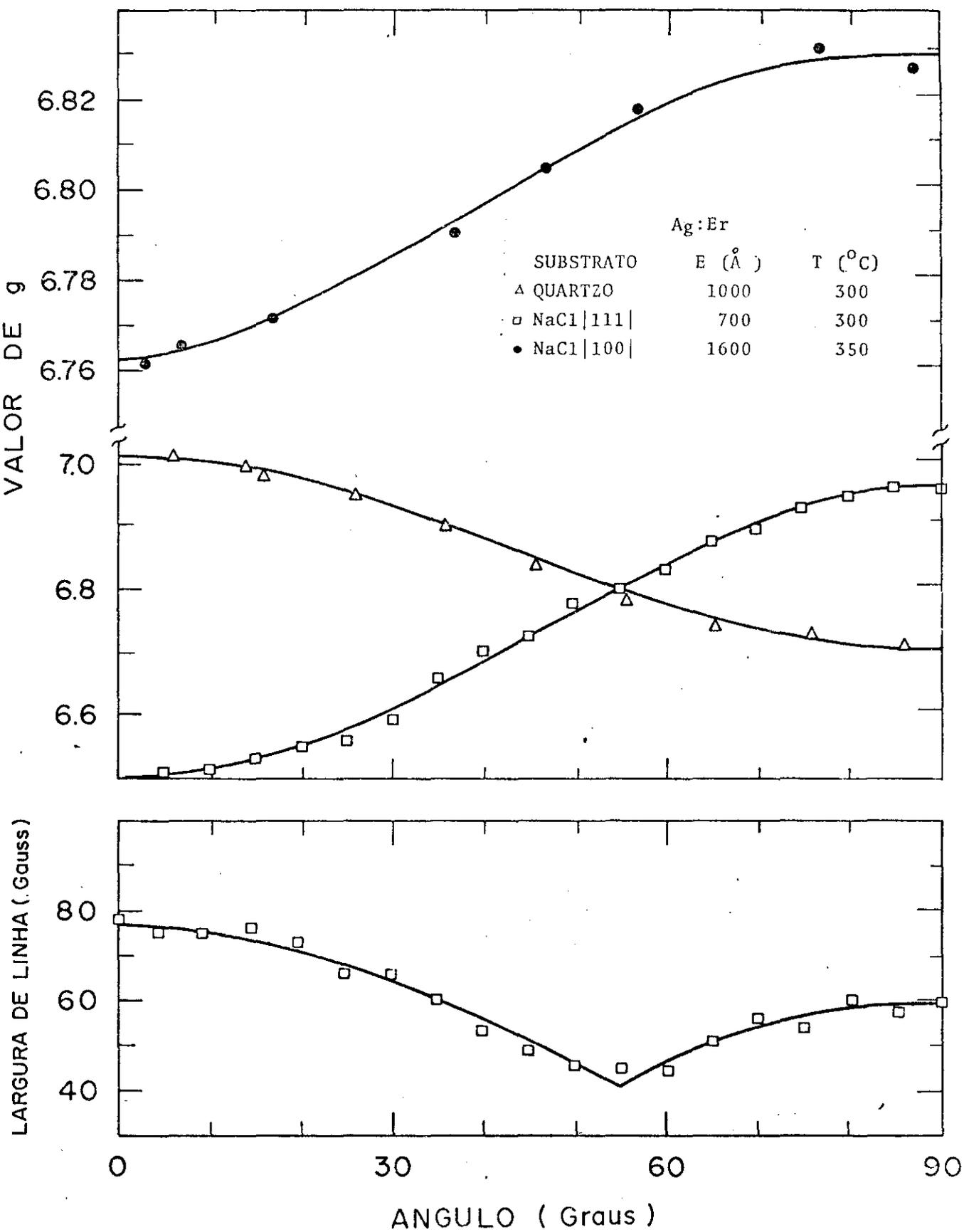


Fig 30

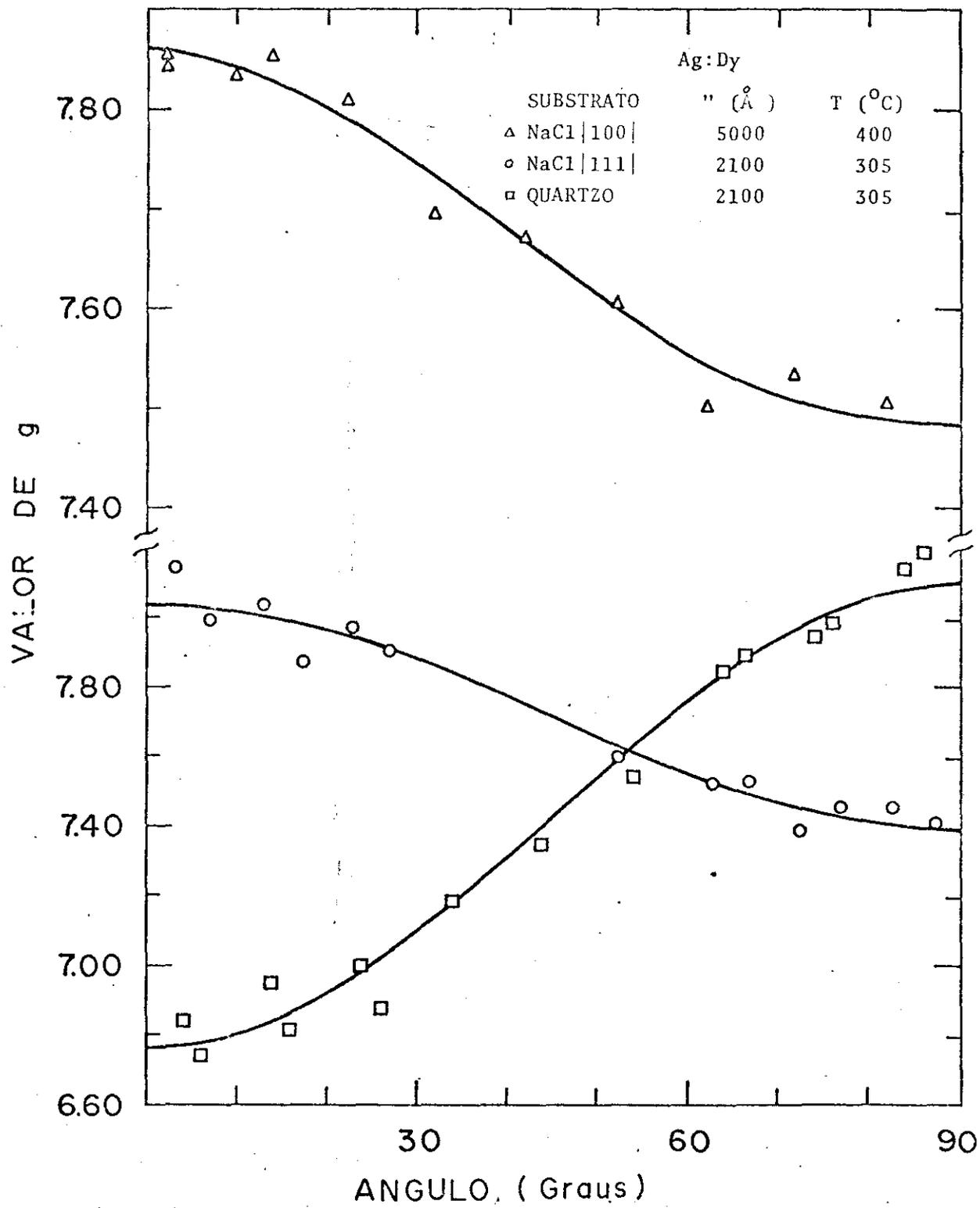


Fig 31

resultados típicos de anisotropia nos valores de g e largura de linha para Au:Er, Ag:Er e Ag:Dy, quando o campo magnético é girado em um plano perpendicular ao plano do filme. O ângulo correspondente é aquele que o campo magnético faz com a normal ao filme. Para cada um dos três casos acima temos exemplos de filmes monocristalinos $|100|$ e $|111|$ respectivamente sobre substratos de NaCl (100) e (111) e filmes com orientação preferencial $|111|$ sobre quartzo amorfo. Todas as orientações mencionadas são normais ao plano do substrato conforme já foi apresentado. As linhas cheias que aparecem nas figuras correspondem aos melhores ajustes dos pontos experimentais, obtidos, através do método dos mínimos quadrados, da equação 10 para a anisotropia de g e da equação 11 para a anisotropia na largura de linha. As tabelas 5, 6 e 7 mostram respectivamente para Au:Er, Ag:Er e Ag:Dy um resumo dos principais resultados obtidos para os filmes. Os valores de g_0 e Δg são os parâmetros da equação 10 obtidos do melhor ajuste aos pontos experimentais, enquanto que o mesmo se aplica a ΔH_0 e ΔH_1 com relação a equação 11.

As figuras 32 e 33 mostram respectivamente espectros típicos da anisotropia na forma de linha encontrada para filmes de Au:Er depositados sobre substratos de quartzo amorfo e de NaCl (100). Com relação ao último substrato somente foram encontradas formas de linha para deposições à temperatura ambiente. As linhas pontilhadas indicam os melhores ajustes obtidos com a equação 12 aos espectros experimentais. São apresentados para cada situação três espectros correspondentes aos ângulos (0° , 55° e 90°) que o campo magnético faz com normal ao filme. A função $F(z)$ que representa a distribuição de deformações através do filme pode ser vista tam

Tabela 5 - Au:Er - 1 -

Substrato	Espessura (Å)	Temperatura (°C)	Deformação e (%)	ρ_0	Δg	ΔH_0 (Gauss)	ΔH_1 (Gauss)	Estrutura Raios X	Forma de Linha
NaCl (100)	220	378	-1,47	6,70	-0,09	70,0	-	100	Não
	350	336	-1,34	6,78	-0,07	35,0	-	100	"
	350	400	-1,55	6,76	-0,11	40,0	14,5	100	"
	420	373	-1,45	6,76	-0,27	103,0	54,9	100	"
	480	378	-1,47	6,78	-0,16	104,0	20,3	100	"
	580	363	-1,42	6,77	-0,35	18,8	12,7	100	"
	550	281	-1,22	6,76	-0,39	106	39,3	100	"
	700	346	-1,36	6,77	-0,31	87,3	25,3	100	"
	820	270	-1,20	6,77	-0,23	69,3	46,1	100	"
	1000 *	310	-1,28	6,74	-0,29	25,3	13,7	100	"
	1500 *	220	-1,04	6,77	-0,14	14,7	5,1	100	"
	3000 *	310	-1,28	6,77	-0,19	12,8	-	100	"
	3500	400	-1,55	6,75	-0,13	80,0	-	100	"
	4700	385	-1,50	6,78	-0,09	30,0	-	100	"
	660	196	-0,97	6,70	+0,18	12,0	-	111 p	-
	770	220	-1,04	6,76	+0,20	20,0	-	111 p	Sim
	880	140	-0,81	6,79	+0,15	35,0	-	111 p	"
1200	30	-0,52	6,78	+0,17	18,0	-	111 p	"	
1500	350	-1,32	6,77	+0,14	35,0	-	111 p	"	

(*) Filmes preparados com razão de deposição < 100 Å / S

Tabela 5 - Au:Er - 2 -

Substrato	Espessura (A ^o)	Temperatura (°C)	Deformação e (%)	g _o	Δ g	Δ H _o (Gauss)	Δ H ₁ (Gauss)	Estrutura Raios X	Forma de Linha
NaCl (111)	300	345	-1,36	6,76	0,02	40	-	111	Sim
	435	346	-1,36	6,76	0,04	52	-	111	"
	550	346	-1,36	6,76	0,07	55	-	111	"
	638	330	-1,32	6,75	0,02	100	-	111	"
	650	315	-1,28	6,78	0,11	55	-	111	"
	800	345	-1,36	6,77	0,03	90	-	111	"
	870	320	-1,29	6,78	0,02	70	-	111	"
	1000	30	-0,52	6,76	0,02	70	-	111 p	"
	1000	340	-1,35	6,75	0,07	70	-	111	"
	1300	346	-1,36	6,75	0,07	50	-	111	"
	2200	346	-1,36	6,76	0,05	40	-	111	"
	2200	345	-1,36	6,76	0,03	70	-	111	"
	3300	368	-1,44	6,76	0,05	30	-	111	"

Tabela 5 - Au:Er - 3 -

Substrato	Espessura (Å)	Temperatura (°C)	Deformação e (%)	θ_0	$\Delta \theta$	ΔH_0 (Gauss)	ΔH_1 (Gauss)	Estrutura Raios X	Forma de Linha
Quartzo	300	345	0,84	6,78	-0,14	20	-	111 p	-
	320	368	0,87	6,79	-0,03	47	-	111 p	-
	550	346	0,84	6,77	-0,28	32	-	111 p	Sim
	640	330	0,82	6,76	-0,31	44	56	111 p	"
	680	374	0,87	6,76	-0,24	35	-	111 p	"
	800	345	0,84	6,77	-0,38	32	-	111 p	"
	870	320	0,80	6,76	-0,38	35	-	111 p	"
	1000	30	0,40	6,76	-0,10	60	-	111 p	"
	1000	210	0,65	6,76	-0,24	40	-	111 p	"
	1000	340	0,83	6,76	-0,41	42	-	111 p	"
	1250	30	0,40	6,76	-0,08	40	-	111 p	"
	1300*	120	0,63	6,73	-0,20	20	-	111 p	"
	1650	340	0,83	6,77	-0,30	35	-	111 p	"
	2200	345	0,84	6,77	-0,28	28	12	111 p	"
	3300	368	0,87	6,76	-0,21	25	14	111 p	"
	4300	30	0,40	6,76	-0,12	70	-	111 p	"
4300	340	0,83	6,76	-0,12	45	-	111 p	"	
4900	340	0,83	6,75	-0,15	21	-	111 p	"	

(*) Filmes preparados com razão de deposição $< 100 \text{ \AA} / \text{s}$

Tabela 6 - Ag:Er - 1 -

Substrato	Espessura (Å)	Temperatura (°C)	Deformação e (%)	g		ΔH_0 (Gauss)	ΔH_1 (Gauss)	Estrutura Raios X	Forma de Linha
				g	Δg				
NaCl (100)	1300	378	-1,11	6,82	-0,05	28	-	100	Não
	1600	355	-1,06	6,81	-0,05	32	-	100	"
	3500	375	-1,10	6,81	-0,07	60	-	100	"
	1000	30	-0,35	6,74	-0,17	120	33	111 p	"
	1600	30	-0,35	6,60	-0,25	69	28	111 p	"
	2400	280	-0,93	6,80	-0,36	35	-	111 p	"
	4200	280	-0,93	6,80	-0,12	52	5	111 p	"
NaCl (111)	320	280	-0,93	6,82	-0,23	38	16	111	"
	540	270	-0,91	6,82	-0,30	47	18	111	"
	680	305	-1,00	6,80	-0,30	42	35	111	"
	1000	305	-1,00	6,79	-0,33	41	44	111	"
	1400	305	-1,00	6,80	-0,29	95	35	111	"
	2000*	300	-0,99	6,78	-0,28	20	5	111	"
	2100	310	-1,00	6,78	-0,26	50	26	111	"
	2300	30	-0,35	6,78	-0,22	81	14	111 p	"
	2300	185	-0,70	6,80	-0,28	140	-	111 p	"
	2300	340	-1,04	6,78	-0,31	78	-	111	"
	3850	310	-1,00	6,78	-0,33	53	47	111	"

(*) Filmes preparados com razão de deposição $<100 \text{ \AA} / \text{s}$

Tabela 6 - Ag:Er - 2 -

Substrato	Espessura Å	Temperatura (°C)	Deformação e (%)	g_0	Δg	ΔH_0 (Gauss)	ΔH_1 (Gauss)	Estrutura Raios X	Forma de Linha
↑ Quartzo ↓	220	305	1,05	6,79	0,14	65	-	111 p	Não
	420	305	1,05	6,80	0,21	42	24	111 p	"
	680	305	1,05	6,81	0,16	80	-	111 p	"
	950	298	1,04	6,80	0,21	76	35	111 p	"
	1000*	60	0,87	6,78	0,21	60	-	111 p	"
	1000	305	1,05	6,84	0,17	110	-	111 p	"
	1400	305	1,05	6,85	0,16	130	-	111 p	"
	2100	310	1,06	6,80	0,12	60	16	111 p	"
	2300	30	0,56	6,78	0,18	90	-	111 p	"
	2300	340	1,14	6,81	0,18	134	-	111 p	"
	3850	310	1,06	6,83	0,18	117	13	111 p	"

(*) Filmes preparados com razão de deposição <math><100 \text{ \AA} / \text{s}</math>

Tabela 7 - Ag: Dy

Substrato	Espessura A ^o	Temperatura (°C)	Deformação e (%)	g _o	Δg	Δ H _o	Δ H ₁ (Gauss)	Estrutura Raios X	Forma de Linhas
Quartzo	2100	305	0,98	7,61	-0,87	350	-	111 p	Não
Quartzo	3500	30	0,45	7,65	-0,88	450	-	111 p	Não
NaCl (100)	5000	400	-1,70	7,61	0,26	170	-	100	Não
NaCl (100)	3000	30	-0,42	7,64	0,37	100	-	111 p	Não
NaCl (111)	2100	305	-1,36	7,62	0,42	160	-	111	Não

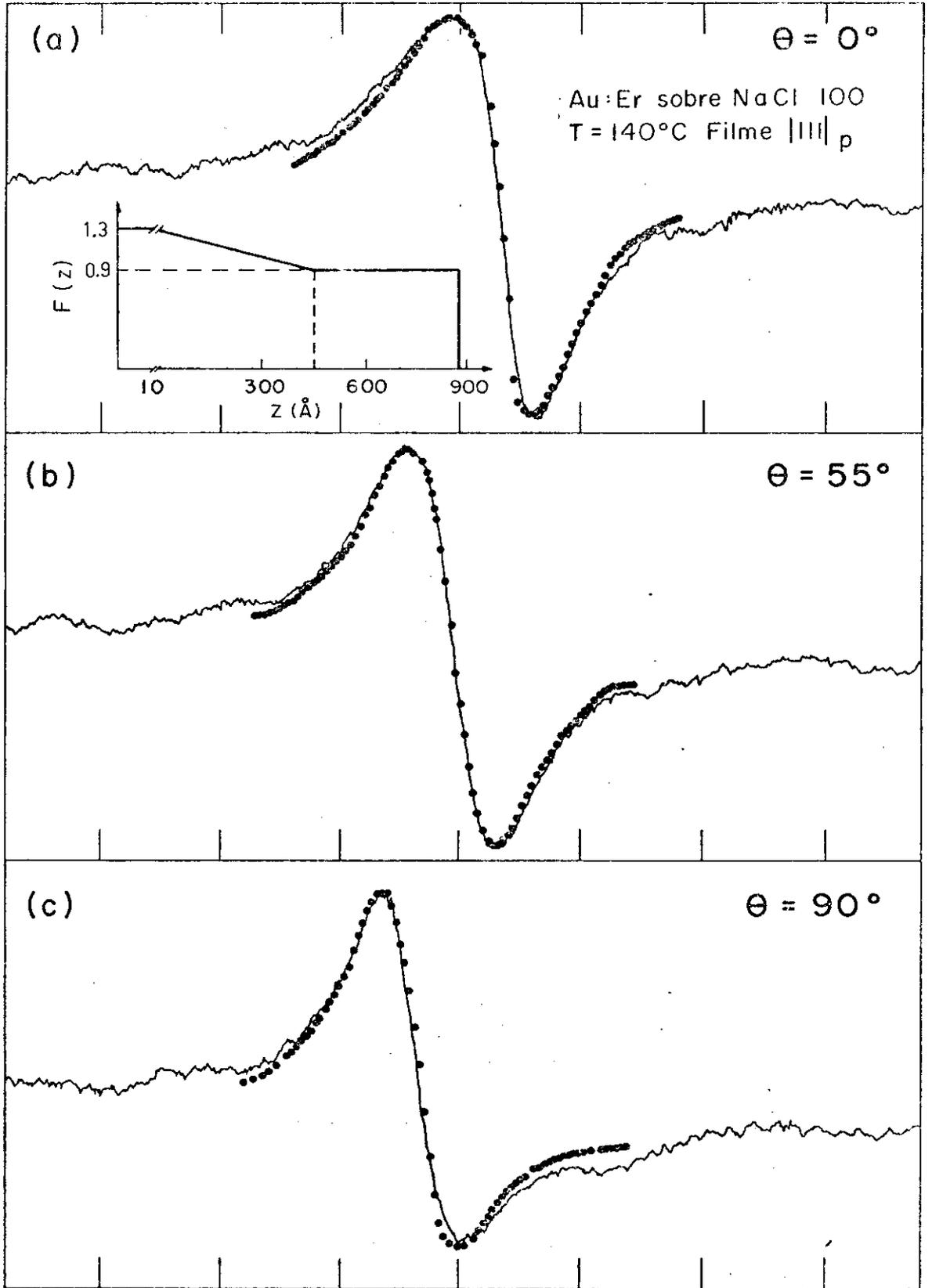


Fig 32 850 950 1050
 H (Gauss)

DERIVADA DA ABSORÇÃO

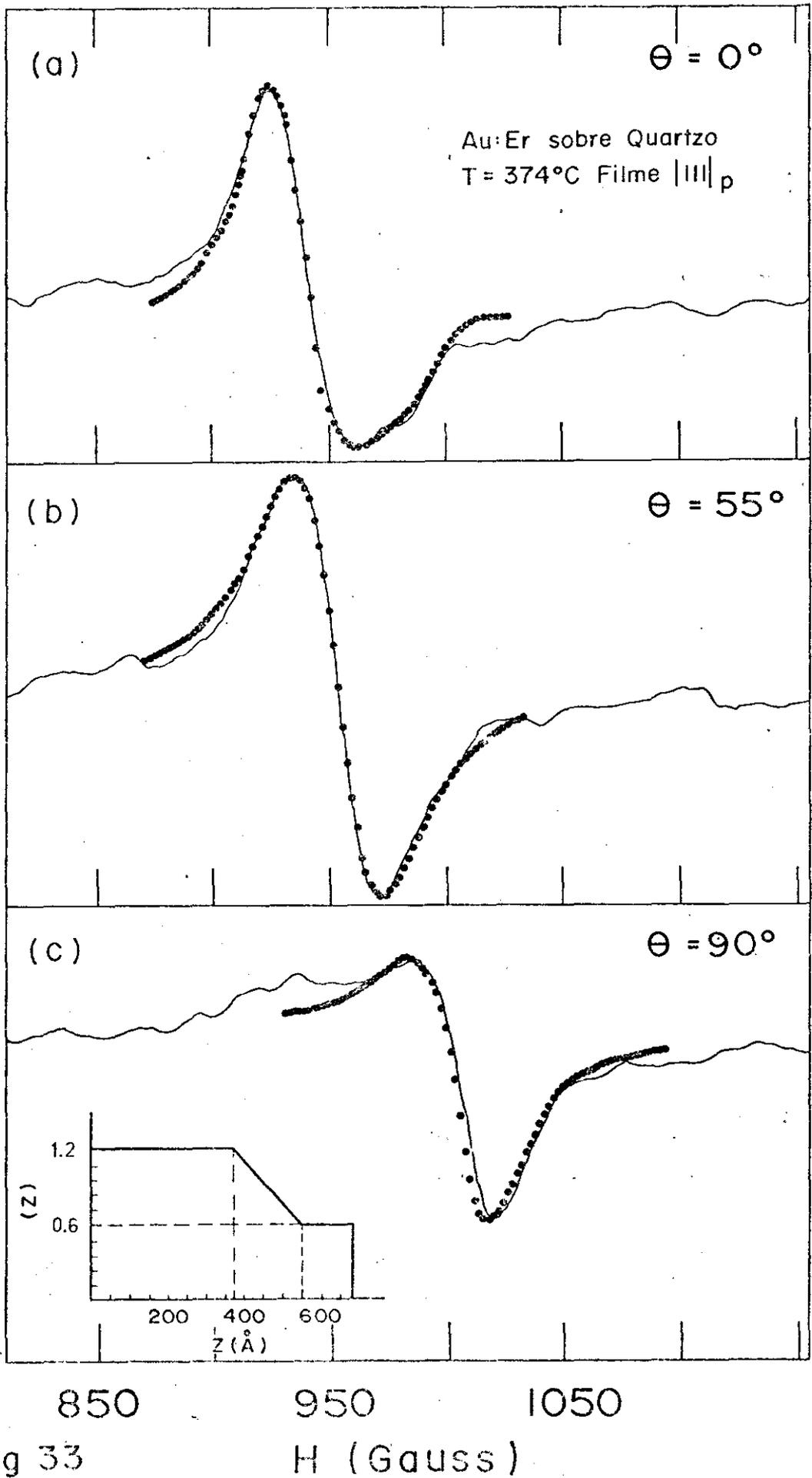


Fig 33

bém inserida em um dos espectros para cada um dos dois casos.

Os resultados experimentais propriamente ditos resultantes de quase uma centena de filmes podem ser resumidos da seguinte forma:

- 01) O valor de g_0 é praticamente o mesmo encontrado para os respectivos materiais em "bulk" (ver tabelas 5,6 e 7).
- 02) A maioria dos filmes apresentam anisotropia no valor de g ($\Delta g \neq 0$) entretanto com valores variáveis (ver tabela 5,6 e 7)
- 03) A anisotropia de g , ou seja Δg , depende acentuadamente da espessura para filmes de Au:Er sobre NaCl (100), ocorrendo um máximo próximo de 550 Å. Essa dependência existe também para Au:Er sobre quartzo porém menos acentuadamente (ver tabela 5).

Para filmes de Ag essa mesma dependência praticamente não existe (ver tabela 6) dentro dos limites analisados. Filme de Ag monocristalinos sobre NaCl (100) com espessuras menores do que 1000 Å apresentaram intensidades de linha de RPE extremamente baixas.

- 04) Para filmes de Au:Er monocristalinos $|111|$ sobre NaCl(111) a anisotropia (Δg) é muito baixa ao contrário do que ocorre para filmes de Au:Er com orientação $|111|$ preferencial depositados sobre NaCl (100) a temperatura ambiente (ver tabela 5). A princípio estes dois tipos de filmes deveriam apresentar os mesmos Δg , como poderemos ver mais adiante.

Este mesmo efeito não ocorre para filmes de Ag:Er quando se analisam os mesmos tipos de estrutura cristalina e substrato (ver tabela 6)

05) Para algumas situações foram preparados filmes de mesma espessura a diferentes temperaturas de deposição observando-se que o Δg não corresponde as deformações esperadas a não ser para o caso de Au:Er sobre quartzo onde o Δg aumenta conforme se aumenta a temperatura de deposição do filme (ver tabela 5).

Uma análise qualitativa dos resultados apresentados anteriormente sugerem as seguintes conclusões:

1- Há evidências de que os filmes escorregam parcialmente na interface filme-substrato devido a que a anisotropia no valor de g , ou seja Δg ; a) dependem da espessura como no caso de filmes de Au:Er com orientação $|100|$ sobre NaCl (100) e filmes com orientação preferencial $|111|$ sobre quartzo. b) Não dependem da temperatura de deposição para os casos de Ag:Er, Ag:Dy e Au:Er (exceto Au:Er sobre quartzo) c) dependendo substrato para filmes com estrutura e deformações equivalentes como no caso de filmes de Au:Er com orientação $|111|$ sobre substratos de quartzo e NaCl (111).

2- Para filmes muito finos como no caso de filmes monocristalinos com orientação $|100|$ sobre NaCl (100) há evidências de que devido a pequena anisotropia no valor de g o filme quebre como consequência das deformações e relaxe as tensões.

3- A presença da anisotropia tanto na largura de linha ($\Delta H_1 \neq 0$) como na forma (ver tabela 5,6 e 7) indicam que as deformações não são uniformes através do filme, gerando deste modo uma distribuição nos valores de g que consequentemente darão contribuição a uma largura e forma de linha anisotrópicas.

Os resultados experimentais mostrados anteriormente serão agora interpretados em termos das deformações induzidas nos filmes devido a diferença de expansão térmica entre filme e substrato.

Para isso serão adotados dois conjuntos de eixos ortogonais para descrever os tensores de deformações (e_{ij} e e'_{ij}) e de tensões (σ_{ij} e σ'_{ij}). O conjunto x, y e z , com z perpendicular a interface filme substrato será o referencial de laboratório enquanto que o conjunto x', y' e z' com eixos paralelos aos eixos cristalinos cúbicos do filme será o referencial do cristal.

O cálculo das deformações máximas esperadas é feito de acordo com as seguintes considerações:

1- O filme está firmemente aderido ao substrato.

2- As deformações e a expansão térmica do filme são isotrópicas na interface ($e_{12} = 0$ e $\sigma_{12} = 0$) e os coeficientes de expansão térmica são aqueles dados para os materiais livres.

3- As tensões sobre o filme na direção perpendicular a interface é zero ($\sigma_{33} = 0$) isto é, o filme é livre ao longo desta direção.

4- As deformações de cisalhamento perpendiculares a interface são nulos ($e_{13} = e_{23} = 0$) isto é não existe efeitos de "bending" no plano do substrato.

A partir das considerações 1 e 2, os valores má

ximos para o tensor de deformações no referencial de laborato será:

$$e = e_{11} = e_{22} = \int_{T_m}^{T_d} (\alpha \text{ filme} - \alpha \text{ substrato}) dT \quad (13)$$

onde α filme e α substrato são respectivamente os coeficientes de expansão térmica do filme e substrato. T_d e T_m são respectivamente a temperatura do substrato em que se processa a deposição do filme e a temperatura do experimento de RPE.

Para obter os tensores de deformação e de tensões nos eixos do cristal consideraremos as seguintes situações de acordo com as estruturas dos filmes obtidos ou seja filmes monocristalinos $[100]$ e $[111]$ e filmes com orientação preferencial $[111]$.

a) Filmes monocristalinos com orientação $[100]$ perpendicular a superfície do substrato.

Neste caso como o filme tem um dos seus eixos cristalográficos perpendicular ao substrato podemos fazer coincidir os sistemas de eixos do laboratório e do cristal.

Então:

$$\sigma = \sigma'_{11} = \sigma'_{11} = \sigma'_{22} = \sigma'_{22} \quad (\text{as outras componentes são nulas.}). \text{ Sendo } e'_{ij} = \bar{S}_{ij} \sigma'_{ij}$$

onde S_{ij} são as constantes elásticas ('compliances constants')

$$e = e'_{11} = e_{11} = e'_{22} = e_{22} \quad (14)$$

obtem-se:

$$e'_{33} = \frac{2 S_{12}}{S_{11} + S_{12}} e = \alpha e \quad (14a)$$

$$e_{ij} = e'_{ij} = 0 \text{ para } i \neq j$$

Conhecidas as deformações no referencial do cristal é possível calcular as deformações normais (ver equações 8) que temos para os filmes com orientações $[100]$. Então as únicas componentes diferentes de zero são:

$$e_{1g} = e'_{11} + e'_{22} + e'_{33}$$

$$e_{3g0} = (2e'_{33} - e'_{11} - e'_{22})$$

Usando as equações 14 e 14a temos:

$$e_{1g} = (2 + \alpha) e \tag{14c}$$

$$e_{3g0} = (\alpha - 1) e$$

b) Filmes monocristalinos com orientação $[111]$ perpendicular a superfície do substrato.

As tensões geradas no plano do substrato (σ_{11} e σ_{22} no referencial de laboratório) devido a diferença nos coeficientes de expansão térmica entre filme e substrato poderão ser escritas no referencial do cristal após três rotações sucessivas segundo eixos principais. Inicialmente a direção z do referencial de laboratório (x y z) coincide com a direção (111) do referencial do cristal (x' y' z'). Uma primeira rotação invariante para o tensor de tensões leva y' no plano zy a seguir uma rotação de $35,265^\circ$ em torno de y' leva z' no plano zy e finalmente uma rotação de 45° em torno de x' faz coincidir os dois referenciais. As matrizes que representam as rotações e as tensões sucessivas as rotações, estão escritas abaixo:

$$\text{Rot. de } 35,265^\circ \equiv \begin{vmatrix} 2\sqrt{6} & 0 & \frac{1}{\sqrt{3}} \\ 0 & 1 & 0 \\ \frac{-1}{\sqrt{3}} & 0 & \frac{2}{\sqrt{6}} \end{vmatrix} \quad \text{Rot. de } 45^\circ \equiv \begin{vmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{\sqrt{2}}{2} \\ 0 & -\frac{\sqrt{2}}{2} & \frac{\sqrt{2}}{2} \end{vmatrix}$$

Sendo que $\sigma_{11} = \sigma_{22} = \sigma$ podemos escrever o tensor de tensões no referencial de laboratório e após as rotações indicadas acima obtê-lo escrito no referencial do cristal então:

$$\begin{vmatrix} \sigma & 0 & 0 \\ 0 & \sigma & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{vmatrix} \rightarrow \begin{vmatrix} \frac{2\sigma}{3} & 0 & \frac{2}{3} \frac{\sigma}{\sqrt{2}} \\ 0 & \sigma & \frac{1}{3} \\ -\frac{2\sigma}{3\sqrt{2}} & 0 & \frac{1}{3} \sigma \end{vmatrix} \rightarrow \begin{vmatrix} \frac{2\sigma}{3} & -\frac{\sigma}{3} & -\frac{\sigma}{3} \\ -\frac{\sigma}{3} & \frac{2\sigma}{3} & -\frac{\sigma}{3} \\ -\frac{\sigma}{3} & -\frac{\sigma}{3} & \frac{2}{3} \sigma \end{vmatrix}$$

As deformações no referencial do cristal escritos em forma vetorial serão:

$$\begin{vmatrix} e_1' \\ e_2' \\ e_3' \\ e_4' \\ e_5' \\ e_6' \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} S_{11} & S_{12} & S_{12} & & & \\ S_{12} & S_{11} & S_{12} & & & \\ S_{12} & S_{12} & S_{11} & & & \\ & & & S_{44} & & \\ & & & & S_{44} & \\ & & 0 & & & S_{44} \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \frac{2}{3} \sigma \\ \frac{2}{3} \sigma \\ \frac{2}{3} \sigma \\ -\frac{1}{3} \sigma \\ -\frac{1}{3} \sigma \\ -\frac{1}{3} \sigma \end{vmatrix}$$

$$e_1' = e_2' = e_3' = (S_{11} + 2 S_{12}) \frac{2}{3} \sigma \quad (15)$$

$$e_4' = e_5' = e_6' = -S_{44} \frac{\sigma}{3} \quad (16)$$

A transformação inversa agora é usada para achar o tensor de deformações escrito em coordenadas de laboratório onde são conhecidas as deformações $e_{11} = e_{22}$

$$\bar{e} \text{ laboratório } = \begin{vmatrix} e'_1 - e'_4 & 0 & 0 \\ 0 & e'_1 - e'_4 & 0 \\ 0 & 0 & e'_1 - 2e'_4 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} e_{11} & 0 & 0 \\ 0 & e_{22} & 0 \\ 0 & 0 & e_{33} \end{vmatrix} \quad (17)$$

Usando as equações 15, 16 e 17 resulta

$$e_{11} = e_{22} = e'_1 - e'_4 = \frac{\alpha}{3} (2S_{11} + 4S_{12} + S_{44}) \quad (18)$$

$$e_{33} = e'_1 + 2e'_4 = \frac{\beta}{3} (S_{11} + 2S_{12} - S_{44}) \quad (19)$$

Das equações 18 e 19 pode-se chegar as expressões abaixo

$$e_{11} = e_{22} = \frac{2S_{11} + 4S_{12} + S_{44}}{2(S_{11} + 2S_{12} - S_{44})} e_{33} = \frac{e_{33}}{\beta} \quad (20)$$

$$e'_1 = e'_2 = e'_3 = \frac{1}{3} (2e_{11} + e_{33}) = e'_{11} = e'_{22} = e'_{33} \quad (21)$$

$$e'_4 = e'_5 = e'_6 = \frac{1}{3} (e_{33} - e_{11}) = e'_{12} = e'_{13} = e'_{23} \quad (22)$$

c) Filmes com orientação preferencial $\{111\}$.

Desde que as deformações e as funções são isotrópicas na interface, os tensores são invariantes para qualquer rotação em torno da direção Z perpendicular a interface filme substrato e neste caso podem ser analisadas de acordo com o item anterior.

As deformações normais poderão ser obtidas usando as equações 8, 13, 20, 21 e 22.

$$\epsilon_{1g} = (2 + \beta) e$$

$$\epsilon_{5g} = \epsilon_{5gk} = \epsilon_{5g\lambda} = \epsilon_{5g\mu} = \frac{\sqrt{3}}{3} (\beta - 1) e \quad (23)$$

Os efeitos das deformações que aparecem nos filmes podem ser analisadas através da hamiltoniana microscópica órbita rede (ver equação 9)

A forma final desta hamiltoniana é relativamente simples considerando-se que: a) os filmes com orientação [100] apresentam apenas deformações tetragonais e os filmes com orientação [111] apresentam deformações trigonais, b) As contribuições de ϵ_{1g} , termo correspondente a pressão hidrostática, é isotrópico e pode somente misturar níveis correspondentes a Γ_7 , isto significa que em nosso caso a mistura deverá ser com Γ_7 de diferentes multipletos. Entretanto estes foram desprezados em vista dos resultados experimentais onde g_n coincide com os valores encontrados para "bulk".

Outras simplificações podem ser feitas com relação ao termo $O_{i\alpha}^{(n\beta)}$ que são combinações lineares de operadores de Stevens⁽⁴⁸⁾ de ordem n (O_n^m) que se transformam como a componente α da representação irreduzível Γ_i do grupo O_h .

Para as terras raras somente os operadores de ordem $n = 2, 4$ e 6 dão elementos de matriz diferentes de zero. Os termos de ordem 4 e 6 serão desprezados conforme mostrou Sroubeck e outros⁽⁴⁾ porque são pequenos quando comparados com os termos correspondentes a $n = 2$. Este cálculo é feito para isolantes e baseado no modelo de cargas pontuais. Para metais poderia ocorrer o mesmo, a menos que os elétrons de condução introduzam mudanças drásticas nestes parâmetros.

Desprezando-se então a contribuição do modo normal ϵ_{1g} e os operadores de ordem 4 e 6 a hamiltoniana órbita-rede assume sua forma final

$$\mathcal{H}_{oL} = G_{3g}^{(2)} O_{3g\theta}^{(2)} \epsilon_{3g\theta} \quad (24) \quad \text{para os filmes com orientação } |100| \text{ e}$$

$$\mathcal{H}_{oL} = G_{5g}^{(2)} O_{5g}^{(2,s)} \epsilon_{5g} \quad (25) \quad \text{para os filmes com orientação } |111| \text{ onde}$$

$$O_{3g\theta}^{(2)} = \frac{1}{2} O_2^0 = \frac{1}{2} (3 J_z^2 - J(J+1))$$

$$O_{5g}^{(2,s)} = \frac{\sqrt{3}}{2} O_2^2(s) + \sqrt{3} O_2^1(s) + \sqrt{3} O_2^1(c) \quad \text{sendo}$$

$$O_2^2(s) = \frac{\sqrt{3}}{4i} (J_+^2 - J_-^2)$$

$$O_2^1(s) = \frac{\sqrt{3}}{4i} |J_+ (2J_z + 1) - J_- (2J_z - 1)| \quad e$$

$$O_2^1(c) = \frac{\sqrt{3}}{4} |J_- (2J_z - 1) + J_+ (2J_z + 1)|$$

VI-2a - INFLUÊNCIA DOS ESTADOS EXCITADOS NA ABERTURA DO Γ_7

A abertura correspondente aos níveis $\Gamma_{7\alpha}$ e $\Gamma_{7\beta}$ poderá agora ser calculada em função do parâmetro tetragonal - para os filmes com orientação $|100|$ e trigonal para os filmes com orientação $|111|$. Aplicando-se então a teoria de perturbação em 2^a ordem através da hamiltoniana perturbativa $\mathcal{H}' = \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_{oL}$ temos:

$$E_{7\alpha} = E_0 + \langle \Gamma_{7\alpha} | \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_{oL} | \Gamma_{7\alpha} \rangle + \sum_{i,s} \langle \Gamma_{7\alpha} | \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_{oL} | \Gamma_{8s}^{(i)} \rangle \frac{\langle \Gamma_{8s}^{(i)} | \mathcal{H}_z + \mathcal{H}_{oL} | \Gamma_{7\alpha} \rangle}{E_{\Gamma_7} - E_{\Gamma_{8s}}^{(1)}}$$

$$E_{7\beta} = E_0 + \langle \Gamma_{7\beta} | H_z + H_{OL} | \Gamma_{7\beta} \rangle + \sum_{i,s} \frac{\langle \Gamma_{7\beta} | H_z + H_{OL} | \Gamma_{8s}^{(i)} \rangle \langle \Gamma_{8s}^{(i)} | H_z + H_{OL} | \Gamma_{7\beta} \rangle}{E_{\Gamma_7} - E_{\Gamma_{8s}^{(i)}}} \quad (27)$$

A expressão assume a forma acima como consequência de que os $\Gamma_{7\alpha}$ e $\Gamma_{7\beta}$ não se misturam entre si e o mesmo ocorrendo para os Γ_{8s}

sendo

$\beta H g_0 = |\langle \Gamma_{7\alpha} | H_z | \Gamma_{7\alpha} \rangle - \langle \Gamma_{7\beta} | H_z | \Gamma_{7\beta} \rangle| = 2 \langle \Gamma_{7\alpha} | H_z | \Gamma_{7\alpha} \rangle$ onde g_0 é o fator giromagnético efetivo na ausência de pressões, pode-se escrever:

$$\frac{\Delta g(\theta)}{g_0} = \frac{1}{\langle \Gamma_{7\alpha} | H_z | \Gamma_{7\alpha} \rangle} \sum_{i,s} \frac{1}{E_{\Gamma_7} - E_{\Gamma_{8i}^{(i)}}} \times \text{Real}$$

$$\text{Real} \{ \langle \Gamma_{7\alpha} | H_z | \Gamma_{8s}^{(i)} \rangle \langle \Gamma_{8s}^{(i)} | H_z | \Gamma_{7\alpha} \rangle - \langle \Gamma_{7\beta} | H_{OL} | \Gamma_{8s}^{(i)} \rangle \langle \Gamma_{8s}^{(i)} | H_z | \Gamma_{7\beta} \rangle \} \quad (28)$$

onde

$$\langle \Gamma_{7\alpha} | H_{OL} | \Gamma_{7\alpha} \rangle - \langle \Gamma_{7\beta} | H_{OL} | \Gamma_{7\beta} \rangle = 0$$

Fazendo-se as substituições (eq. 4,5,24,25 e 28) resulta finalmente as expressões para os filmes com orientação $|100|$ e $|111|$. Respetivamente temos:

$$\frac{\Delta g(\theta)}{g_0} = \frac{2G_{5g}^{(2)} \epsilon_{3g\theta}}{\langle \Gamma_{7a} | J_z | \Gamma_{7a} \rangle} \sum_i \left\{ \frac{\langle \Gamma_{7a} | J_z | \Gamma_{8\mu}^{(i)} \rangle \langle \Gamma_{8\mu}^{(i)} | \frac{1}{2} (3J_z^2 - J(J+1)) | \Gamma_{7a} \rangle}{E_{\Gamma_7} - E_{\Gamma_8(i)}} \right\} \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (29)$$

e

$$\frac{\Delta g(\theta)}{g_0} = \frac{3}{4} \frac{G_{5g}^{(2)} \epsilon_{5g}}{\langle \Gamma_{7a} | J_z | \Gamma_{7a} \rangle} \sum_i \left\{ \frac{\langle \Gamma_{7b} | J_+ | \Gamma_{8\lambda}^{(i)} \rangle \langle \Gamma_{8\eta}^{(i)} | J_+^2 - J_-^2 | \Gamma_{7b} \rangle}{E_{\Gamma_7} - E_{\Gamma_8(i)}} \right\} \frac{1}{2} (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (30)$$

expressões estas que podem ser escritas como

$$g = g_0 + \frac{1}{2} \Delta g (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (31)$$

Onde Δg e g_0 são parâmetros a serem determinados a partir dos resultados experimentais correspondentes - aos melhores ajustes das variações dos espectros de RPE. Os valores de Δg experimentais permitem extrair limites inferiores para os parâmetros tetragonal ($G_{3g}^{(2)}$) e o trigonal - ($G_{5g}^{(2)}$) como veremos posteriormente.

VI-2b - ANISOTROPIA NA LARGURA E FORMA DE LINHA

1- Anisotropia na largura de linha

Considerando-se a não uniformidade da deformação através dos filmes, haverá uma distribuição de valores de g - correspondente as diferentes deformações a que estão submetidos os íons magnéticos de terras diluídas no filme. Conseqüentemente a largura e forma de linha estarão na dependência dessa distribuição de deformações. Consideraremos que as variações ocorram somente ao longo da normal ao filme, ou seja $\epsilon_{i\alpha}$ e uma função de Z ($\epsilon_{i\alpha}(Z)$).

Como resultados desta não uniformidade na deformação, a posição de linha de RPE nos dará um valor médio de g , dado por

$$\langle g(\theta, Z) \rangle = g(\theta) = g_0 + \frac{1}{2} g_{ng} \langle \epsilon_{i\alpha}(Z) \rangle (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (32)$$

onde $\langle \epsilon_{i\alpha}(Z) \rangle$ representa o valor médio da distribuição de deformações e g_{ng} é uma constante que pode ser extraída comparando-se a equação 32 com a equação 29 ou 30.

A dispersão em valores de g pode ser escrita' como

$$\Delta g^2(\theta) = \langle g(\theta, Z)^2 \rangle - \langle g(\theta, Z) \rangle^2 = \frac{1}{4} g_{ng}^2 \Delta \epsilon_{i\alpha}^2(Z) (3 \cos^2 \theta - 1)^2$$

onde $\Delta \epsilon_{i\alpha}^2(Z) = \langle \epsilon_{i\alpha}^2(Z) \rangle - \langle \epsilon(Z) \rangle^2$ é a dispersão da distribuição das deformações.

Considerando-se $\frac{\Delta H}{H_0} = \frac{\Delta g}{g_0}$ a contribuição para a largura de linha do espectro pode ser agora escrita como

$$\Delta H(\theta) = \frac{1}{2} \frac{H_0}{g_0} g_{ng} \langle \epsilon_{i\alpha}^2(Z) \rangle^{1/2} |3 \cos^2 \theta - 1| \quad (33)$$

Considerando ainda a largura de linha natural livre de pressões (ΔH_0) podemos escrever

$$\Delta H(\theta) = \Delta H_0 + \frac{1}{2} \frac{H_0}{g_0} g_{ng} \langle \epsilon_{i\alpha}^2(Z) \rangle^{1/2} |3 \cos^2 \theta - 1| \quad (34)$$

Fazendo $\frac{H_0}{g_0} g_{ng} \langle \epsilon_{i\alpha}^2(Z) \rangle^{1/2} = \Delta H_1$

a equação 34 coincide com a equação 11 apresentada anteriormente.

2- Anisotropia na forma de linha.

A deformação local $F(Z)$ pode ser escrita como

$$F(Z) = \epsilon_{i\alpha}(Z) / \langle \epsilon_{i\alpha}(Z) \rangle$$

Sendo $F(Z) > 1$ para $Z=0$ ou seja próximo da interface filme substrato e $F(Z) < 1$ para $Z=d$ ou seja na superfície do filme com espessura d .

Pode-se introduzir essa função $F(Z)$ na equação 31, e teremos o valor de g para cada ponto através do filme

$$g(\theta Z) = g_0 + \frac{1}{2} F(Z) \Delta g (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (35)$$

Se Z é medido em unidades do meio parâmetro de rede o campo magnético de ressonância poderá ser escrito como

$$H_{res} = H_0 + \Delta H(0, Z)$$

$$\Delta H(\theta, Z) = H_{\text{res}} - H_0 = \frac{-H_0}{g_0} (g(\theta, Z) - g_0)$$

$$\Delta H(\theta, Z) = -\frac{1}{2} \frac{H_0}{g_0} F(Z) \Delta g (3 \cos^2 \theta - 1) \quad (36)$$

Considerando-se agora que a forma de linha para o filme não tensionado é uma Lorentziana a potência absorvida de microondas será então:

$$P_{(H)} = \frac{T_2/\pi}{1 + (\gamma T_2)^2 (H - H_{\text{res}})^2} \quad \text{onde}$$

T_2 - Tempo de relaxação transversal

$\gamma = g \beta / \hbar$

Finalmente como o filme apresenta diferentes deformações, a forma de linha observada será uma soma ao longo de Z , sobre toda a espessura do filme

$$P_{(H)} = \int_{Z=0}^{Z=d} \frac{T_2/\pi}{1 + (\gamma T_2)^2 |H - (H_0 + \Delta H(\theta, Z))|^2} dZ$$

Usando-se a equação 36 temos

$$P_{(H)} = \int_{Z=0}^{Z=d} \frac{T_2/\pi}{1 + (\gamma T_2)^2 \left| H - H_0 \left(1 - \frac{1}{2} F(Z) \frac{\Delta g}{g_0} (3 \cos^2 \theta - 1) \right) \right|^2} dZ$$

Como o espectro observado corresponde a derivada da função acima então

$$P'_{(H)} = \int_{Z=0}^{Z=d} \frac{A_1 (H - H_{\text{res}})}{|1 + A_2 (H - H_{\text{res}})^2|^2} dZ \quad (37)$$

onde $H_{res} = H_0 - \frac{1}{Z} H_0 F(Z) - \frac{\Delta g}{g_0} (3 \cos^2 \theta - 1)$ e

A_1 e A_2 são constantes a serem determinadas do espectro de ressonância.

O ajuste experimental efetuado pode ser visto nas figuras 31 e 32 respectivamente para um filme Au:Er depositado sobre NaCl (100) a $T = 140^\circ\text{C}$ e sobre quartzo a $T = 374^\circ\text{C}$ - tendo ambos os filmes orientação $[111]$ preferencial.

Considerando-se que o ajuste é trabalhoso e necessita de algumas horas de computador, foi proposto uma função - bem simples para $F(Z)$:

$$F(Z) = \begin{cases} b_0 & \text{para } 0 < Z < a_0 \\ b_0 - \frac{b_1 - b_0}{a_0 - a_1} (Z - a_0) & \text{para } a_0 < Z < a_1 \\ b_1 & \text{para } a_1 < Z < d \end{cases}$$

Sendo \underline{d} a espessura do filme.

Os resultados obtidos podem ser vistos nas figuras 31 e 32.

VI-2c- DETERMINAÇÃO DO PARÂMETRO DE ACOPLAMENTO ÓRBITA-REDE

Considerando-se os efeitos de escorregamento e relaxação das pressões ao longo da normal ao filme somente poderão ser determinados limites inferiores para os parâmetros de acoplamento órbita-rede. Os filmes usados nos cálculos serão escolhidos pela sua contribuição máxima no valor de Δg , levada em conta a pressão que estariam submetidos se não houvesse relaxação ou seja, os filmes que apresentam o maior valor para a relação $\Delta g/c$.

A expressão a ser usada para determinação dos parâmetros vem da comparação das equações 29, 30 e 31. Pode-se escrever então

$$\Delta g = g_0 \sum_i \left[\frac{2G_{3g}^{(2)} \epsilon_{3g\theta}}{E_{\Gamma_7} - E_{\Gamma_8}^{(i)}} \left\{ \frac{\langle \Gamma_{7a} | J_z | \Gamma_{8\mu}^{(i)} \rangle \langle \Gamma_{8\mu}^{(i)} | \frac{1}{2}(3J_z^2 - J(J+1)) | \Gamma_{7a} \rangle}{\langle \Gamma_{7a} | J_z | \Gamma_{7a} \rangle} \right\} \right] \quad (38)$$

para os filmes 100 e

$$\Delta g = g_0 \sum_i \left[\frac{5}{4} \frac{G_{5g}^{(2)} \epsilon_{5g}}{E_{\Gamma_7} - E_{\Gamma_8}^{(i)}} \left\{ \frac{\langle \Gamma_{7b} | J_+ | \Gamma_{8\lambda}^{(i)} \rangle \langle \Gamma_{8\lambda}^{(i)} | J_+^2 - J_-^2 | \Gamma_{7b} \rangle}{\langle \Gamma_{7a} | J_z | \Gamma_{7a} \rangle} \right\} \right] \quad (39)$$

para os filmes |111|

A determinação dos limites inferiores dos parâmetros $G_{3g\theta}^{(2)}$ e $G_{5g}^{(2)}$ poderá ser efetuada calculando-se os elementos de matriz nas equações 38 e 39 com as funções de onda e os níveis de energia apresentados nas páginas 85 a 87. As constantes Δg e g_0 estão nas tabelas 5, 6 e 7 juntamente com a deformação c que será usada para a determinação de $\epsilon_{3g\theta}$ e ϵ_{5g} a partir das equações 14a, 14c, 20 e 23. As constantes S_{ij} que

aparecem nas equações 14a e 20 e as constantes α_{filme} e $\alpha_{\text{substrato}}$ que possibilitam calcular as deformações dos filmes e foram extraídos da referência 59.

A somatória sobre os níveis $\Gamma_8^{(i)}$ é feita para Au:Er e Ag:Er somente para o $i = 1$ e para Ag:Dy sobre $i = 1, 2$ e 3.

Os parâmetros calculados podem ser vistos na tabela 8. Ao lado, na mesma tabela temos os valores máximos para os parâmetros calculados segundo o modelo de cargas pontuais - (PCM) desenvolvido por Sroubeck e outros (04). Neste modelo procura-se calcular qual a diferença que ocorre no campo elétrico cristalino que este submetido o íon quando a rede é deformada. Para tanto simulam-se os efeitos das mudanças de posição das cargas, colocando dipolos elétricos fictícios sobre as mesmas, cujas intensidades são proporcionais aos deslocamentos.

Para sítios cúbicos f.c.c. só obtém

$$G_{3g}^{(2)} = e^2 e_{\text{ef}} \frac{\langle r^2 \rangle}{R^3} \alpha_j \quad e$$

$$G_{5g}^{(2)} = \frac{1}{2} e^2 e_{\text{ef}} \frac{\langle r^2 \rangle}{R^3} \alpha_j \quad \text{onde}$$

e_{ef} - carga efetiva dos íons dada em unidade de carga eletrônica e será feito igual a 1.

e - carga eletrônica

R - distância dos vizinhos mais próximos.

α_j - fator multiplicativo para as terras raras.

$\langle r^2 \rangle$ - raio médio quadrático em unidades de a_0 para os elétrons 4f do íon da terra rara obtido de cálculos Hartree - Fock (60).

TABELA 8 - Parâmetros de acoplamento órbita-rede de 2ª ordem.

		Au:Er	Ag:Er	Ag:Dy	PCM
$G_{3g/\alpha_j}^{(2)}$	(°K)	≥ 580	≥ 280	≥ 137	1287
$G_{5g/\alpha_j}^{(2)}$	(°K)	≥ 800	≤ -700	≤ -585	2574

VII - CONCLUSÕES

Através da tabela 8 pode-se ver que no caso de Au:Er os parâmetros tetragonais e trigonais de 2ª ordem concordam em sinal com os valores calculados pelo modelo de cargas pontuais (P.C.M.). Para Ag:Er e Ag:Dy o parâmetro tetragonal também concorda em sinal, o que não ocorre com o parâmetro trigonal. Este fato foi confirmado recentemente para o caso de ligas diluídas de terras raras em Ag por Campbell e outros (61) em forma totalmente independentes através de experimentos de magnetostricção. A discordância de sinal para os parâmetros de 4ª ordem com os valores previstos pelo P.C.M. já é conhecida dos experimentos de suscetibilidade magnética de Williams e outros (49), realizados sobre terras raras diluídas em Au e Ag. Neste caso um modelo envolvendo estados ϵ -ligados virtuais, "Virtual bound state" (VBS) foi usado para analisar os resultados.

A mesma anomalia, de troca de sinais, é observada por Calvo e outros⁽⁵⁵⁾ em Dy^{3+} diluído em CaF_2 submetido a pressões iniaxiais. Explicam o fato em termos da importância dos efeitos covalentes.

O que se observa entretanto e que não tem sido feito cálculos teóricos neste sentido e para entendimento do fenômeno deve se analisar os efeitos de blindagem e covalência, repulsão colombiana e interação de troca entre os elétrons 4f e os 5d ou 5p VBS, levando-se em consideração a largura e a abertura produzida pelo campo cristalino sobre VBS.

Com relação a interação do íon paramagnético com a rede cristalina pode se dizer que os tempos de relaxação diretos em metais são equivalentes aos encontrados em isolantes. Isto porque os parâmetros de acoplamento órbita-rede por nós achados para metais são da mesma ordem de grandeza que em isolantes⁽⁵⁵⁾.

Com respeito as deformações pode se observar que as mesmas se relaxam ao longo da normal ao filme e em alguns casos a deformação é muito pequena levando a crer que existe praticamente um escorregamento na interface filme-substrato.

VIII - PERSPECTIVAS FUTURAS

O plano mais imediato será seguir a mesma linha deste trabalho e aplicado a outras ligas de terras raras e metais como Al, Pt, etc. Aliado a medidas de parâmetro de rede por técnicas de Raios X será possível conhecer a deformação dos filmes e portanto extrair valores reais para os parâmetros de acoplamento órbita-rede.

O estudo das diferentes ligas na forma de filmes abre também perspectivas quanto as seguintes situações:

a) Estudo de ligas monocristalinas onde o estado fundamental dos níveis eletrônicos do íon na rede é um Γ_8 .

b) Estudo das ligas onde a matriz é um metal com estrutura do tipo BCC.

c) Possibilidade de conseguir ligas por coevaporação onde existe o problema de prepará-las por métodos convencionais devido a grande diferença na temperatura de fusão de seus constituintes.

d) Preparação de ligas monocristalinas (compostos simples ou intermetálicos) minimizando as dificuldades que existem por outros processos.

e) Estudo mais detalhado da relaxação das pressões a que estão submetidos os filmes, inclusive sua dependência com as diversas estruturas cristalinas.

BIBLIOGRAFIA

01. P.L.Scott and C.D. Jeffries Phys. Rev. 127, 32 (1962).
02. C.RETTORI, D.Davidov, R.Orbach and E.P. Chock Phys.Rev.,
B.7,1 (1973).
03. J.M.Baker and G.Currel: Phys.Lett. A28, 735 (1962)
04. Z.Sroubeck, M.Tachiki, P.H. Zimmermann and R.Orbach Phys.
Rev. 165, 435 (1968)
05. R. Calvo, S.B.Oseroff, C.Fainstein, M.C.G. Passeggi and
M.Tovar Phys.Rev.B 9, 4888 (1974)
06. D.Arbilly, G. Deutscher, E.Grunbaum, R. Orbach, J.F. Suss
Phys.Rev 12, 5068 (1975)
07. J.F. Suassuna, G.E. Barberis, C. Rettori and C.A.Pelá.Sol.
State Commun 23,603 (1977)
08. G.E. Barberis, J.F. Suassuna, C.Rettori and C.A. Pelá.Sol.
State Commun 23,603 (1977)
09. C.A.Pelá, G.E. Barberis, J.F. Suassuna and C. Rettori .A-
ceito para publicação Phys. Rev.B.
10. C.A.Pelá, J.F. Suassuna, G.E. Barberis and C.Rettori. A
ser enviado para Phys. Rev. B.
11. F.G. Gandra, C.A. Pelá, G.E. Barberis, D. Davidov and C.
Rettori. Enviado para publicação Phys. Rev. B.
12. Handbook of Thin Films. Mc Graw Hill New York (1970)
13. D. Walton. J. Chem. Phys. 38(1963) 2698

14. D. Walton J. Chem.Phys. 38(1963) 2698
15. A.J. Donohoe and J.L. Robins. Thin Solid Films 33(1976)
363
16. J.W. Matthews J. Vac Sci and Techn. 3(1966) 133
17. A.K. Green, J. Dancy and E. Bauer J. Vac. Sci. and Techn.
7(1970) 159
18. C.A.O. Henning and J.S. Vermaak Phil. Mag. 22(1970) 281
19. J.R. Ross and J.S. Vermaak J. Crystal Growth 13/14(1972) 217
20. S. Ino, D. Watanabe and S. Ogawa J. Phys. Soc. of Japan
6(1964) 881
21. M. Harsdorff Sol. State Commun 2(1964) 133
22. H. Bethge J. Vac. Techn. 6(1969) 460
23. E. Grunbaum and J.W. Matthews Phys. Status Solidi 9(1965) 731
24. T. Schober J. of Applied Phys. 40(1969) 4658
25. M. Harsdorff Z. Naturforschung 23(1968) 1253
26. L.T. Chadderton and M. Anderson Thin Films (1968) 229
27. C.A.O. Henning Surf Sci 12(1969) 308
28. J.S. Vermaak and C.A.O. Henning Phil. Mag. 22(1970) 269
29. T. Inuzuka and R. Ueda J. of Phys. Soc. of Japan 25(1968) 1229
30. A.K. Green, E. Bauer and J. Dancy J. of Applied Phys.
41(1970) 4736
31. D.W. Pashley and M.J. Stowell J. Vac. Sci. and Techn.
3(1966) 156
32. A. Masson, J.J. Mctois et R. Kern Surf. Sci. 27 (1971) 463

33. J.J. Metois, K. Heinemann and H. Poppa Phys. Mag
35(1977) 1413
34. M.J. Yacaman and A.Gomez. Thin Sol Films 35(1976) 37
35. M.I. Birjega, V. Topa and V. Teodorescu Thin Sol Films
32(1976) 209
36. L.E. Murr and M.C Inman Phil. Mag 14(1966) 135
37. J. W. Matthews and E. Grumbaum Phil. Mag. 11(1965) 1233
38. K. Mihama, H. Miyahara and H. Aoe J. of Phys. Soc. of
Japan 23(1967) 785
39. Citações da referência 40
40. C.A.O. Henning, J.C. Lombard and J.C. Lombard and J.C.
Botha Appl. Phys. Let 14(1969) 109
41. T. Inuzuka and R. Ueda Appl. Phys. Let 13(1968) 3
42. D.J. Stirland Appl. Phys. Let 8(1966) 326
43. J.W. Matthews Appl. Phys. Let 7(1965) 131
44. K. Mihiara and Y. Yasuda J. of Phys. Soc. of Japan
2(1966) 1166
45. Tabela da Joint Committee on Powder Diffraction Standards
USA (1973)
46. A.K. Green and E. Bauer J of Applied Phys. 39(1968) 2769
47. M.T. Hutchings - Sol. State Physics (Academic Press Inc.)
New York 1964 - Vol. 6
48. K.W.H. Stevens Proc. Phys. Soc. (London) A65,209 (1952)
49. G. Williams and L.L. Hirst Phys. Rev. 185, 407(1969)

50. M. Tinkham Group Theory and Quantum Mechanics Mc Graw-Hill (1964)
51. K.R. Lea, M.J.M. Leask and W.P. Wolf J. Phys. Chem. Solids 23, 1381(1962)
52. S. Oseroff, M. Passeggi, D. Wohlleben and S. Schultz Phys. Rev. B. 15, 1283(1977)
53. J.F. Nye Physical Properties of Crystal - Oxford
54. R. Calvo and R.A. Isaacson and Z. Sroubeck Phys. Rev. 177, 484(1969)
55. R. Calvo, S.B. Oseroff, C. Fainstein, M.C.G. Passeggi and M. Tovar Phys. Rev. 9.4888(1974)
56. L.J. Tao, D. Davidov, R. Orback and E.P. Chock Phys. Rev. B4, 5(1971) - R. Chui, R. Orback and B.L. Gehman Phys. Rev. B2, 2298(1970)
57. C. Rettori, D. Davidov, R. Orback and E.P. Chock Phys. Rev. B7, 1(1973)
58. M. Peter, D. Shaltiel, J.H. Wernick, H.J. Williams, J.B. Mock and R.C. Sherwood Phys. Rev. 126, 1395(1962)
59. American Handbook of Physics (2nd Ed.) Mc Graw Hill N.Y. (1963)
60. A.J. Freeman and R. E. Watson Phys Rev. 127, 2058(1962)
61. I.A. Campbell, G. Creuzet and J. Sanches Phys. Rev. Lett. 43, 234(1979)