

# **Estudo de Semicondutores Amorfos Dopados com Terras Raras (Gd e Er) e de Polímeros Condutores Através das Técnicas de RPE e Susceptibilidade Magnética**

*Maurício da Silva Sercheli*

Orientador:

Prof. Dr. Carlos Rettori  
GPOMS – IFGW – UNICAMP

Co-orientadora:

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lygia Christina de Moura Walmsley  
IGCE – UNESP

Presidente da Banca Examinadora:

Prof. Dr. José Antonio Sanjurjo  
GPOMS – IFGW – UNICAMP

Colaborador científico:

Prof. Dr. Antonio Ricardo Zanatta  
IFSC – USP

Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Física "Gleb Wataghin" da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Campinas, abril de 1999.

*Aos meus pais  
e aos meus irmãos.  
Meus melhores amigos.*

*A vida não se faz somente atrás de livros,  
afinal, fazemos ciência do mundo em que vivemos.*

# Agradecimentos

---

Certamente, sem o auxílio de diversos físicos, altamente competentes, que me ajudaram no desempenho profissional, assim como de amigos e colegas que me ajudaram a manter a confiança e esperança na ciência, na qual reside um trabalho árduo e idealista, eu não teria tido a oportunidade de concluir esta etapa da minha vida, concretizando este trabalho de tese.

Agradeço principalmente ao Prof. Dr. Carlos Rettori, onde encontrei apoio e paciência em todos os momentos, à Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Lygia Walmsley, pela humildade e dedicação, assim como ao Prof. Dr. Ricardo Zanatta, pela séria colaboração e diversos esclarecimentos. Agradeço imensamente aos meus grandes amigos e colegas de trabalho M.Sc. Pascoal J. G. Pagliuso e M.Sc. Nelson O. Moreno, que não pouparam tempo ou esforço para transmitirem seus conhecimentos em física, bem como nas técnicas laboratoriais. Não tenho palavras para agradecê-los. Também agradeço ao Prof. Dr. Jose A. Sanjurjo e ao Prof. Dr. Gaston Barberis por importantes ensinamentos, ao Ricardo Urbano pela amizade e bom humor, ao M.Sc. Eduardo Granado e Herculano da Silva à seriedade nas discussões. Agradeço aos técnicos Zairo, Celso e Gonçalo, por tantos cortes em quartzo e tantos problemas resolvidos, assim como à Valéria, por eu não ter tido muito contato com toda a burocracia deste sistema.

Agradeço aos meus amigos Kleber, Gribel, Maurício, Marlos, Márcio, Jeferson, dentre tantos outros, que me apoiaram quando tudo dava errado, em palavras e momentos de descontração. Agradeço à minha querida Mônica, por conseguir aguentar tanta física em tantos anos, e muitas vezes em horários impróprios (bendito SQUID!), aos meus melhores amigos,

meus irmãos Ricardo e Marcelo, por terem cercado minha vida (um é químico e o outro matemático) de amizade e companheirismo, e aos meus pais, Demétrio e Norma, por sempre me incentivarem na vida, na física, e em tudo que pudesse me tornar melhor quanto pessoa e ser humano.

Por último, como não poderia deixar de ser, agradeço a Deus, por amenizar meus caminhos, e outrora dificultá-los, como um grande ancião, que sabe a melhor maneira de ensinar.

A cada um de vocês, meu muito obrigado!

---

# Índice

---

Resumo .....	1
Abstract .....	2
I – Introdução Geral .....	3
II – Fundamentação Teórica	
i Susceptibilidade Magnética ( $\chi$ ) .....	6
ii Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)	
a. Introdução .....	12
b. Tratamento Fenomenológico de RPE .....	15
c. Intensidade e Saturação .....	23
iii Raman, o que é?.....	27
iv RBS, o que é? .....	31
III – Semicondutores Amorfos	
i Introdução	
a. Interesse .....	35
b. Semicondutores .....	36
c. Terras Raras .....	37

---

d. Propriedades Magnéticas .....	38
ii Filmes Finos de Silício Amorfo	
a. Interesse tecnológico .....	39
b. Processo de Deposição .....	40
c. Características Ópticas .....	42
iii Experimental .....	46
iv Resultados Experimentais, Análises e Discussões	
a. Susceptibilidade Magnética ( $\chi$ ) Sem Campo Cristalino.....	52
b. Susceptibilidade Magnética ( $\chi$ ) Com Campo Cristalino .....	68
c. RPE .....	76
d. Raman .....	87
v Conclusões e Perspectivas .....	92
IV – Polímeros Condutores	
i Introdução	
a. Interesse Tecnológico .....	94
b. Condutividade em Polímeros.....	95
c. RPE .....	96
ii Experimental .....	98
iii Resultados Experimentais, Análises e Discussões.....	100
iv Conclusões e Perspectivas .....	113
Referências .....	115
Apêndice – Propagação de Erro no Cálculo da Concentração .....	119

# Resumo

---

Este trabalho de tese aborda dois sistemas de estudo: semicondutores amorfos e polímeros condutores. Ambos os sistemas foram estudados através da técnica de RPE, sendo ainda utilizadas as técnicas de susceptibilidade magnética, Raman e RBS (estas duas últimas como técnicas complementares), para o estudo de semicondutores amorfos.

No estudo de semicondutores, foram utilizados filmes finos de silício amorfo dopados com terras raras, essencialmente érbio e gadolínio, para o estudo de suas propriedades magnéticas. Estes estudos permitiram determinar o estado de valência da terra rara, bem como suas concentrações na matriz de silício do filme fino. De acordo com nossos resultados, a valência dos íons de terra rara é 3+, permitindo-nos concluir que a camada eletrônica 4f, por não contribuir com elétrons para a camada de condução, não poderia fazer parte do cálculo de bandas nesse tipo de semicondutor. E ainda, através da análise dos dados de susceptibilidade magnética do íon de  $\text{Er}^{3+}$  em campo cristalino de simetria cúbica, pudemos estimar, de forma inédita, a separação máxima (*overall splitting*) de seus estados eletrônicos.

No capítulo de polímeros condutores, foram estudadas amostras de poli(3-metil-tiofeno) dopadas com  $\text{ClO}_4^-$ , onde pudemos evidenciar uma transformação de fase na faixa de temperatura de 230 K até 130 K. Através da técnica de RPE, foram mostradas informações a respeito da cristalização, nível de dopagem, e presença de *polarons* ou *bipolarons* nesse polímero condutor.

# Abstract

---

This thesis involves the study of amorphous semiconductors and conducting polymers, which have been characterized by EPR and magnetic susceptibility measurements, and to a lesser extent by Raman spectroscopy and RBS.

The semiconductors were studied using thin films of silicon doped with rare earth metals, *e.g.* erbium and gadolinium, which had their magnetic properties studied. Using these studies we could determine the state of valence of the rare earths as well as their concentrations in the silicon matrix. According to our results, the valence of the rare earth metal ions is 3+, and we were able to conclude that 4f electronic shells could not be used for the calculation of the conducting band in this system. Furthermore, the analysis of the data on the magnetic susceptibility of the  $\text{Er}^{3+}$  ion with cubic crystalline acting field, gave us the opportunity to estimate the overall splitting of their electronic states for the first time.

The conducting polymers were studied using samples of poly(3-methylthiophene) doped with  $\text{ClO}_4^-$ , which show a phase transition in the range of 230 K to 130 K. The electron paramagnetic resonance also gives important information on the crystallization, doping level and the presence of *polarons* or *bipolarons* in conducting polymers.

# I – Introdução Geral

---

Filmes finos de silício amorfo dopados com érbio têm tido grande interesse científico e econômico. Isto se deve ao fato do íon  $\text{Er}^{3+}$  apresentar uma transição eletrônica, muito fina, cujo comprimento de onda coincide com aquele de menor atenuação em fibras ópticas à base de sílica. Desta maneira, torna-se impresindível um estudo desse íon de terra rara na matriz de silício amorfo, especialmente com relação às suas propriedades paramagnéticas. No entanto, como se faz em toda física, devemos iniciar o estudo com um sistema similar, porém muito mais simples de ser analisado e compreendido: neste caso, o íon de gadolínio. Dessa forma, através das técnicas de susceptibilidade magnética, RPE, dentre outras complementares (espectroscopia Raman e RBS), foram estudados esses tipos de semicondutores amorfos.

Polímeros condutores também têm tido grande interesse tecnológico devido a este material, de acordo com a forma que é sintetizado, ter sua condutividade mudada em algumas ordens de grandeza, fazendo-o passar de isolante a condutor. Como objeto de pesquisa foi utilizado o poli(3-metiltiofeno) dopado com perclorato ( $\text{ClO}_4^-$ ), com o qual estudamos os mecanismos de condução na matriz amorfa deste polímero condutor, assim como transições de fase que ocorrem a mais baixas temperaturas.

No capítulo II, Fundamentação Teórica, temos a oportunidade de entrar em contato com a teoria básica a respeito das técnicas utilizadas neste trabalho de tese, assim como obter informações sucintas das técnicas complementares, espectroscopia Raman e RBS.

No capítulo III, Semicondutores Amorfos, bem como no capítulo IV, Polímeros Condutores, temos a oportunidade de conhecer sobre ambos os materiais em suas introduções, sobre de que forma as experiências foram realizadas na parte experimental, e seus resultados juntamente com análises e discussões pertinentes, finalizando os estudos com conclusões e perspectivas distintas em cada capítulo.

Em seguida, temos a parte de referências, e por final, o apêndice I, onde tratamos da propagação de erros na determinação da concentração de terras raras através da técnica de susceptibilidade magnética.

## **II – Fundamentação Teórica**

---

<b>i</b>	<b>Susceptibilidade Magnética (<math>\chi</math>) .....</b>	<b>6</b>
<b>ii</b>	<b>Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) .....</b>	<b>12</b>
<b>iii</b>	<b>Raman, o que é? .....</b>	<b>27</b>
<b>iv</b>	<b>RBS, o que é? .....</b>	<b>31</b>

## i Susceptibilidade Magnética

A susceptibilidade magnética ( $\chi$ ) é uma medida quantitativa da resposta de um material em meio a um campo magnético externo aplicado. Se essa resposta for positiva, ou seja, uma magnetização efetiva na mesma direção e sentido do campo magnético  $\vec{B}$  aplicado, temos um material paramagnético. Visto que o paramagnetismo ocorre em substâncias com momentos magnéticos permanentes, porém isolados uns dos outros, a magnetização é nula na ausência de campo magnético externo.

Para encontrar a expressão da susceptibilidade magnética vamos inicialmente calcular o momento magnético de um sistema magnético com número quântico de *spin* arbitrário. A fim de levar em consideração a contribuição orbital, utilizamos o número quântico total  $\vec{J}$ , onde  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ . Com  $J\hbar$  sendo o momento angular total, a energia é  $E = -\mu \cdot \vec{H}$ , onde  $\mu = g\mu_B \vec{J}$  e  $E_m = mg\mu_B \vec{H}_z$ . O fator de Boltzmann é

$$P_m = \frac{\exp\left(\frac{-mg\mu_B H_z}{kT}\right)}{\sum_m \exp\left(\frac{-mg\mu_B H_z}{kT}\right)} \quad (1)$$

Assim, a média dos momentos magnéticos de um átomo é

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{\sum_{m=-J}^J (-mg\mu_B) \exp\left(\frac{-mg\mu_B H_z}{kT}\right)}{\sum_{m=-J}^J \exp\left(\frac{-mg\mu_B H_z}{kT}\right)} \quad (2)$$

Mas,

$$\sum_{m=-J}^J (-mg\mu_B) \exp\left(\frac{-mg\mu_B H_Z}{kT}\right) = kT \frac{\partial Z_a}{\partial H_Z}, \quad (3)$$

onde

$$Z_a = \sum_{m=-J}^J \exp\left(\frac{-mg\mu_B H_Z}{kT}\right) \quad (4)$$

é a função de partição magnética de um átomo. Então,

$$\langle \mu_z \rangle = \frac{kT}{Z_a} \frac{\partial Z_a}{\partial H_Z} = kT \frac{\partial \ln Z_a}{\partial H_Z} \quad (5)$$

Agora, definimos um parâmetro adimensional  $\eta$ ,

$$\eta = \frac{g\mu_B H_Z}{kT}, \quad (6)$$

que mede a razão entre a energia magnética  $g\mu_B H_Z$ , a qual tende a alinhar os momentos magnéticos, e a energia térmica  $kT$ , a qual tende a manter o sistema orientado randomicamente. Então,

$$Z_a = \sum_{m=-J}^J e^{-\eta m} = e^{\eta J} + e^{\eta(J-1)} + \dots + e^{-\eta J} \quad (7)$$

que é uma série geométrica finita de soma

$$Z_a = \frac{(e^{-\eta^J} - e^{\eta^{(J+1)}})}{(1 - e^\eta)} \quad (8)$$

Multiplicando tanto o numerador quanto o denominador da fração acima por  $e^{-\eta/2}$ ,  $Z_a$  torna-se

$$Z_a = \frac{e^{-\eta(J+1/2)} - e^{\eta(J+1/2)}}{e^{-\eta/2} - e^{\eta/2}} = \frac{\sinh(J + 1/2)\eta}{\sinh \eta/2} \quad (9)$$

já que o  $\sinh y = (e^y - e^{-y})/2$ . Como  $\ln Z_a = \ln \sinh(J + 1/2)\eta - \ln \sinh(\eta/2)$ , e

$$\langle \mu_z \rangle = kT \frac{\partial \ln Z_a}{\partial H_z} = \frac{kT \partial \ln Z_a}{\partial \eta} \frac{\partial \eta}{\partial H_z} = g\mu_B \frac{\partial \ln Z_a}{\partial \eta}. \quad (10)$$

Assim

$$\langle \mu_z \rangle = g\mu_B \left[ \frac{(J + 1/2) \cosh(J + 1/2)\eta}{\sinh(J + 1/2)\eta} - \frac{\frac{1}{2} \cosh \eta/2}{\sinh \eta/2} \right] \quad (11)$$

ou

$$\langle \mu_z \rangle = g\mu_B JB_J(\eta), \quad (12)$$

onde a função de Brillouin  $B_J(\eta)$  é definida como

$$B_J(\eta) = \frac{1}{J} \left[ \left( J + \frac{1}{2} \right) \coth \left( J + \frac{1}{2} \right) \eta - \frac{1}{2} \coth \frac{\eta}{2} \right] \quad (13)$$

Agora, para  $y$  pequeno, temos

$$\coth y = \frac{1}{y} + \frac{y}{3} \quad (14)$$

Os limites da função de Brillouin são:

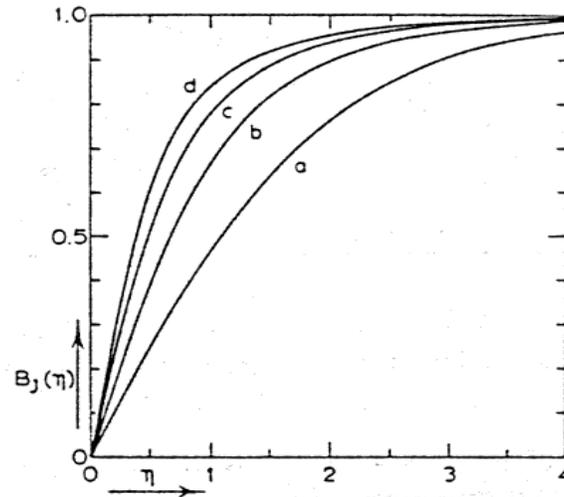
a) para  $\eta \gg 1$ ,

$$B_J(\eta) = \left( \frac{1}{J} \right) \left[ \left( J + \frac{1}{2} \right) - \frac{1}{2} \right] = 1 \quad (15)$$

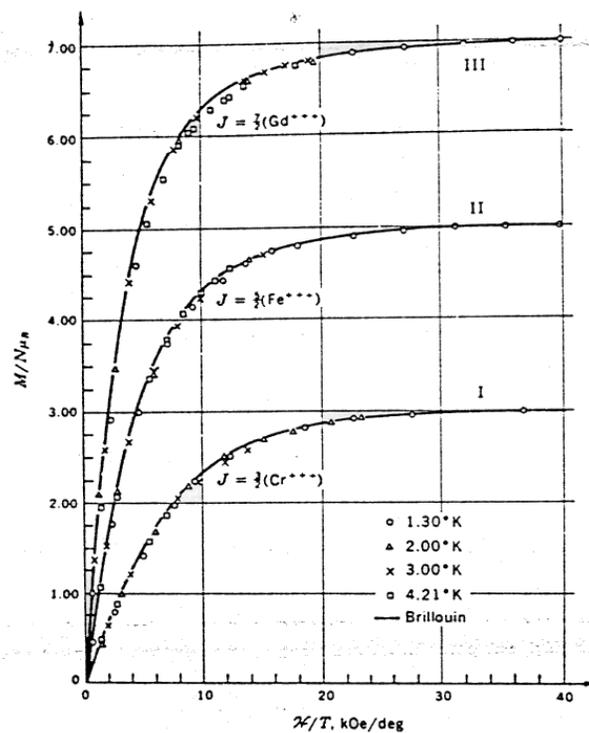
b) para  $\eta \ll 1$ ,

$$B_J(\eta) = (J+1) \frac{\eta}{3} \quad (16)$$

Dessa forma, a inclinação inicial do gráfico da função de Brillouin  $B_J(\eta)$  versus  $\eta$  será  $(J+1)/3$ . Os gráficos para diversos valores de  $J$  estão ilustrados na figura 1 a seguir.



**Figura 1:** Função de Brillouin  $B_J(\eta)$  versus  $\eta$  para diferentes valores de  $J$ ; curva **a**:  $J = 1/2$ , **b**:  $J = 3/2$ ; **c**:  $J = 5/2$ ; **d**:  $J = 7/2$ .<sup>1</sup>



**Figura 2:** Gráfico da magnetização por íon magnético, expressa em magnetons de Bohr, contra  $H/T$  para (I)  $\text{Cr}^{3+}$  ( $J = 3/2$ ); (II)  $\text{Fe}^{3+}$  ( $J = 5/2$ ); e (III)  $\text{Gd}^{3+}$  ( $J = 7/2$ ). Os pontos são resultados experimentais de W. E. Henry (1952), enquanto que as linhas cheias são gráficos da equação de Brillouin.<sup>1</sup>

A figura 2 mostra a concordância entre a experiência e a teoria no gráfico da magnetização *versus*  $H/T$ , para íons paramagnéticos com diferentes valores de momento angular total  $J$ .

Para  $N$  átomos não interativos entre si por unidade de volume, a média do momento magnético, ou magnetização, é

$$M = N\langle\mu_z\rangle = Ng\mu_B JB_J(\eta) \quad (17)$$

e para  $\eta$  pequeno,  $M$  é proporcional a  $\eta$ , daí podemos dizer que a magnetização é proporcional a  $H/T$  ( $M \propto H/T$ ) como vimos na figura 2. De fato, para a condição de altas temperaturas  $T$ , ou seja,  $g\mu_B H_Z/kT \ll 1$ , desde que

$$M = \chi H_Z, \quad (18)$$

teremos a susceptibilidade magnética dada por <sup>1,2,3</sup>

$$\chi = \frac{Ng^2\mu_B^2 J(J+1)}{3kT} \quad (19)$$

## **ii Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)**

### **a. Introdução**

#### **a.1 Essência da RPE**

A RPE, ou seja, Ressonância Paramagnética Eletrônica, consiste em uma técnica de espectroscopia muito poderosa, envolvendo propriedades magnéticas de átomos, moléculas e sólidos, que possuem elétrons desemparelhados. Essas substâncias são conhecidas como paramagnéticas. A técnica experimental de RPE emprega um campo magnético externo, e ondas eletromagnéticas de frequência na região das microondas. A amostra a ser estudada é colocada em meio a um campo magnético, dentro de uma cavidade ressonante, onde poderá ser observada a absorção de energia eletromagnética devido ao material. Na presença do campo magnético, os níveis de energia degenerados se separam (efeito Zeeman), criando uma diferença de energia entre eles ( $\Delta E$ ). Os experimentos de RPE consistem em observar as transições entre esses níveis de energia. Quando a diferença entre os estados eletrônicos alcançar o valor de energia das ondas eletromagnéticas ( $\Delta E = h\nu$ ), haverá absorção dessa energia pelos elétrons, que serão promovidos para o nível mais energético. Este fenômeno é conhecido como ressonância. Por esses motivos essa técnica é conhecida como Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE). Essa ferramenta espectroscópica, se bem utilizada e bem analisada, traz muitas informações, pois revela as interações dos elétrons localizados analisados, com o campo externo, com o campo cristalino, com os núcleos, com os elétrons de condução, ou seja, com todos os fatores que possam alterar a configuração dos níveis de energia, alterando a resposta de RPE.<sup>4</sup>

## **a.2 Histórico**

A RPE foi descoberta por Zavoyskiy, em 1944, na cidade de Kazan, na antiga URSS. Seus primeiros experimentos tratavam de absorção de ressonância em sais de íons de ferro. A descoberta de Zavoyskiy foi precedida por assuntos teóricos sobre o efeito esperado. Através da bem conhecida experiência de Stern-Gerlach na quantização espacial, Einstein e Ehrenfest adiantaram um certo número de argumentos a respeito de transições quânticas entre subníveis magnéticos de átomos, sob influência de radiação de equilíbrio. Com base nessas considerações, Dorfman sugeriu, em 1923, a possibilidade de absorção ressonante de ondas eletromagnéticas por substâncias paramagnéticas, chamando este fenômeno de efeito fotomagnético.

Em 1932, surgiu um trabalho fundamental sobre teoria quântica de relaxação paramagnética em sólidos, feito por I. Waller e sugerido por Pauli. Esse trabalho serviu de base para o futuro desenvolvimento da teoria de fenômenos dinâmicos em substâncias paramagnéticas e, em particular, da ressonância paramagnética.

Por volta da metade da década de trinta, Gorter e seus cooperadores iniciaram um estudo sistemático de absorção e dispersão de ondas eletromagnéticas, de frequência de rádio, por substâncias paramagnéticas. Os estudos foram conduzidos a frequências na faixa de  $10^6$  a  $3 \times 10^7$  Hz, na presença de campos magnéticos estáticos. Mas a tentativa de Gorter de detectar a ressonância paramagnética fracassou, devido a imperfeições na técnica, e ao uso insuficiente de altas frequências.

Zavoyskiy desenvolveu um método novo e mais rápido de estudar a ressonância paramagnética. Em vez de calcular a quantidade de calor liberado pela substância paramagnética, como fez Gorter, começou a medir a diminuição da energia do campo de alta frequência, como resultado da absorção. Com o intuito de obter curvas bem resolvidas da absorção de ressonância paramagnética, ele ampliou a faixa de frequência para  $3 \times 10^9$  Hz. Assim, não só obteve sucesso em descobrir o fenômeno de ressonância paramagnética, como

também investigou algumas de suas propriedades, e aumentou consideravelmente a abrangência dos estudos de relaxação paramagnética.

A primeira interpretação teórica dos experimentos de Zavoyskiy foi feita por Ya. I. Frenkel’.

A descoberta de um efeito análogo em núcleos atômicos, feita por Purcell, Bloch e outros, nos primeiros dois anos depois da publicação do trabalho de Zavoyskiy, foi uma seqüência natural do estudo de ressonância paramagnética, determinada pelos momentos magnéticos dos elétrons. Finalmente, em 1950, Dehmelt e Kruger descobriram uma ressonância paramagnética determinada por transições entre níveis de energia nuclear de quadripolo em cristais, na ausência de um campo magnético externo.

Nos anos após a Segunda Guerra Mundial houve grande quantidade de publicações baseadas nesse método. Durante a guerra, houvera um avanço fundamental no estudo de novos campos da ciência, assim como o desenvolvimento de geradores de microondas de alta potência (*magnetrons*), para a produção de sinais de radar. O grande progresso na engenharia de microondas, por um lado, e, por outro, a descoberta de aplicações extremamente úteis do método de ressonância paramagnética para a solução de problemas de física do estado sólido, física nuclear, química e engenharia, deram um grande impulso no estudo deste campo. Principalmente para os físicos de baixas temperaturas, podemos citar o interesse imediato em uma questão de extrema importância: as interações entre os íons paramagnéticos, e os graus de liberdade vibracional da rede cristalina.<sup>4,5 e 6</sup>

## b. Tratamento Fenomenológico de RPE

A teoria fenomenológica de ressonância paramagnética eletrônica está baseada na descrição clássica do comportamento dinâmico do vetor momento magnético  $\boldsymbol{\mu}$  de uma partícula, ou do correspondente momento magnético  $\vec{M}$  de um *ensemble* de partículas em um campo magnético externo. Embora a equação de Bloch, que descreve a magnetização macroscópica de um *ensemble* de partículas, tenha sido primeiramente aplicada para a ressonância magnética nuclear (NMR), ela pode ser modificada para se obter uma explicação compreensiva do fenômeno de RPE, diferindo do fenômeno de NMR somente na faixa de frequência do campo oscilante. A teoria de Bloch foi originalmente aplicada para um sistema paramagnético de 2 níveis, mas não há dificuldade em extendê-la para a descrição de absorção e relaxação paramagnética de um sistema de vários níveis.

### b.1 Movimento do Momento Magnético $\boldsymbol{\mu}$ de uma Partícula Elementar em um Campo Magnético Constante

No tratamento clássico, se associarmos um momento magnético ao movimento microscópico do elétron em sua órbita, teremos uma relação geral entre o momento magnético e o momento angular orbital  $\vec{L} = m_e \vec{v} \times \vec{r}$ , dado pela seguinte expressão:

$$\vec{\mu}_L = \frac{e}{2m_e} \vec{L} = \gamma \vec{L} \quad (20)$$

onde  $\mu_L$  é o momento magnético orbital, "e" é a carga fundamental do elétron,  $m_e$  é a massa do elétron, e  $\gamma$  é a razão giromagnética.

Se também associarmos um momento magnético ao movimento angular intrínseco do elétron, ou seja, o momento angular de spin  $\mathbf{S}$ , teremos:

$$\vec{\mu}_S = g_e \frac{e}{m_e} \vec{S} = \gamma \vec{S} \quad (21)$$

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

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

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{J} \quad (22)$$

Quando na presença de um campo magnético externo  $\mathbf{H}_o$ , este momento magnético sofre a ação de um torque, que tende a alinhar  $\boldsymbol{\mu}$  com  $\mathbf{H}_o$ :

$$\boldsymbol{\tau} = \vec{\mu} \times \vec{H}_o \quad (23)$$

E o momento angular  $\vec{J}$  muda a uma taxa igual ao seu torque:

$$\boldsymbol{\tau} = \frac{d\vec{J}}{dt} \quad (24)$$

A energia magnética associada ao momento magnético na presença do campo externo é dada por:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{H}_o \quad (25)$$

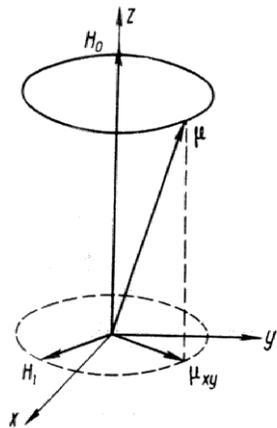
Utilizando as equações (22), (23) e (24), podemos obter a equação de movimento para o momento magnético  $\vec{\mu}$ :

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma(\vec{\mu} \times \vec{H}_o) \quad (26)$$

Considerando  $H_x = H_y = 0$ , e  $H_z = H_o$ , se escrevermos o momento magnético em termos das suas componentes x, y e z, teremos a seguinte solução:

$$\begin{aligned} \mu_x(t) &= A \cos(\omega_o t) \\ \mu_y(t) &= -A \sin(\omega_o t) \\ \mu_z(t) &= cte \end{aligned} \quad (27)$$

A solução dessa equação é um movimento de precessão de  $\vec{\mu}$  em torno de  $\vec{H}_o$ , com uma frequência  $\omega_o$  determinada pelo campo aplicado ( $\omega_o = \gamma H_o$ ), como ilustrado na figura 3 abaixo:



**Figura 3:** Precessão do momento magnético  $\vec{\mu}$  em torno do campo magnético constante  $H_o$  (xy é o plano de rotação de  $H_1$ ).

## b.2 Efeito de um Campo Magnético Oscilante

Vamos analisar o efeito do campo magnético alternado da microonda sobre um momento magnético  $\boldsymbol{\mu}$ , precessionando em um campo magnético constante  $\vec{H}_o$ . Tomemos um campo magnético  $\mathbf{H}_1$  de alta frequência, e circularmente polarizado, de tal maneira que:

$$\vec{H}_1 \ll \vec{H}_o \quad (28)$$

e

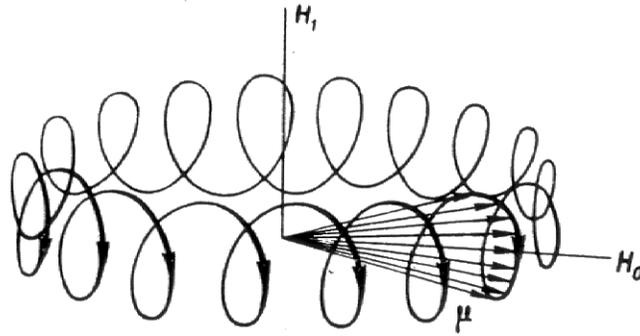
$$\vec{H}_1 \perp \vec{H}_o \quad (29)$$

A atuação do campo oscilante  $\mathbf{H}_1$  sobre as componentes  $\mu_x$  e  $\mu_y$  gera um torque na direção z, responsável por um movimento que depende da frequência de precessão  $\omega_o$  do vetor momento angular  $\boldsymbol{\mu}$ , e da frequência  $\omega$  do campo variável aplicado ao plano xy.

Para a situação em que  $\omega \neq \omega_o$ ,  $\boldsymbol{\mu}_{xy}$  precessiona com frequência  $|\omega - \omega_o|$ . Quando  $\boldsymbol{\mu}_{xy}$  coincide com  $\mathbf{H}_1$ , um torque  $\boldsymbol{\tau}_1$  age no dipolo magnético (em fase ou em anti-fase). Desta maneira, o vetor momento magnético não é defletido significativamente da direção inicial, fazendo com que a média no tempo de  $\boldsymbol{\tau}_1$  seja zero.

No entanto, se estivermos na situação de  $\omega = \omega_o$ , o torque  $\boldsymbol{\tau}_1$  age continuamente, sem mudar seu sinal, e portanto, não se anula sobre qualquer tempo  $\Delta t$ . Assim, eventualmente, o dipolo é invertido, alterando sua energia de interação com o campo externo  $\mathbf{H}_o$ . Esta é a condição de ressonância. Somente quando  $\omega = \omega_o$  a energia do sistema muda.

O movimento do dipolo magnético é convencionalmente descrito em um sistema de coordenadas rotante onde  $\mathbf{H}_1$  é constante. Assim, desde que a condição da equação (28) se mantenha, a precessão em torno de  $\mathbf{H}_o$  é mais rápida que em torno de  $\mathbf{H}_1$ , como vemos na figura 4 a seguir:



**Figura 4:** Precessão de  $\mu$  quando imposto, simultaneamente, a um campo magnético variável e um campo magnético constante, em um sistema fixo de coordenadas.

### b.3 Equação de Bloch Fenomenológica

Com a descrição do comportamento do momento magnético de uma única partícula, podemos analisar as propriedades magnéticas de um *ensemble* de partículas em um campo magnético externo, com o conceito de magnetização macroscópica  $\mathbf{M}$  de um meio paramagnético.

A magnetização macroscópica  $\mathbf{M}$  de um meio é o vetor soma dos momentos magnéticos elementares  $\mu$ , como se pôde notar, de forma simples, na equação (17):

$$\vec{M} = \sum_V \vec{\mu}_i \quad (30)$$

onde temos a somatória dos momentos magnéticos em uma unidade de volume  $V$ .

Quando um pulso de campo oscilatório é aplicado, e o sistema sai do equilíbrio, o vetor  $\mathbf{M}$  desvia de sua direção inicial, e as componentes transversais  $\mathbf{M}_x$  e  $\mathbf{M}_y$  aparecem. Estas

componentes devem ser atribuídas à precessão em fase de todos os momentos  $\mu_i$  com o campo  $\mathbf{H}_1$ . No entanto, se  $\mathbf{H}_1$  for desligado, as componentes transversais de  $\mu_i$  não mais precessionam em fase, anulando  $\mathbf{M}_x$  e  $\mathbf{M}_y$  de maneira exponencial. Este tempo de relaxação transversal, que não envolve mudança de energia do sistema de spins para a rede, é conhecido como  $T_2$ . Ou seja, este processo é inteiramente devido às interações entre os dipolos individuais (spin-spin). Quando temos o aumento da componente longitudinal da magnetização macroscópica  $\mathbf{M}_z$  para  $\mathbf{M}_o$ , processo relacionado com o retorno ao estado de equilíbrio com campo  $\mathbf{H}_o$  aplicado, temos uma mudança na energia do sistema de spin, e transferência parcial da energia do dipolo magnético para a rede, que age como um reservatório de calor (spin-rede). O tempo deste processo de relaxação longitudinal é conhecido como  $T_1$ . Ambos os processos de relaxação descritos acima são exponenciais, sendo  $T_2$  normalmente o mais rápido. A mudança nas componentes da magnetização são descritas pelas equações de relaxação, derivadas da equação de Bloch:

$$\frac{dM_z}{dt} = -\frac{M_z - M_o}{T_1} \quad (31)$$

$$\frac{dM_y}{dt} = -\frac{M_y}{T_2} \quad (32)$$

$$\frac{dM_x}{dt} = -\frac{M_x}{T_2} \quad (33)$$

Podemos obter as componentes da magnetização macroscópica: <sup>7</sup>

$$M_x = \chi_o \omega_o H_1 T_2 \left[ \frac{(\omega_o - \omega) T_2 \cos \omega t + \text{sen } \omega t}{1 + (\omega_o - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \right] \quad (34)$$

$$M_y = \chi_o \omega_o H_1 T_2 \left[ \frac{-(\omega_o - \omega) T_2 \text{sen } \omega t + \cos \omega t}{1 + (\omega_o - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \right] \quad (35)$$

$$M_z = \chi_o H_1 \left[ \frac{(\omega_o - \omega)^2 T_2^2 - 1}{1 + (\omega_o - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \right] \quad (36)$$

O campo  $\mathbf{H}_1$  pode ser expresso como uma soma de componentes circularmente polarizadas à direita e à esquerda:

$$\hat{i}H_1 \cos \omega t \pm \hat{j} \sin \omega t \quad (37)$$

Desde que a susceptibilidade magnética dinâmica  $\chi$  seja complexa, a magnetização macroscópica pode ser expressa como se segue:

$$M = \chi H = (\chi' - i\chi'')(2H_1 \cos \omega t + i2H_1 \sin \omega t) \quad (38)$$

Sua parte real é dada por:

$$\text{Re } M = \chi'(2H_1 \cos \omega t) + \chi''(2H_1 \sin \omega t) \quad (39)$$

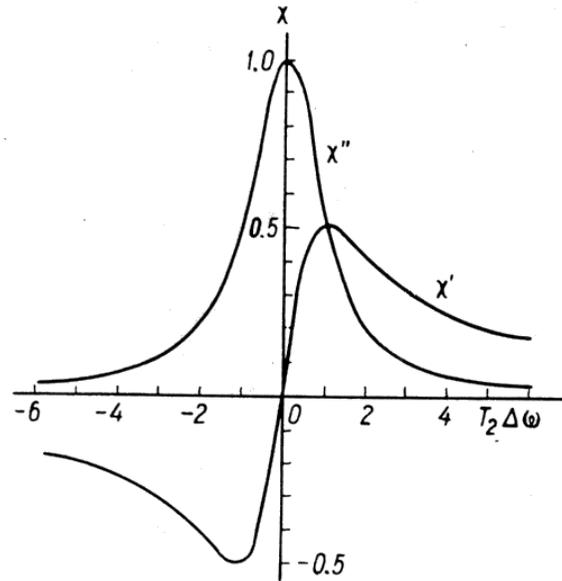
Comparando a equação (39) com as equações (34), (35) e (36), temos:

$$\chi' = \frac{1}{2} \chi_o \omega_o T_2 \left[ \frac{(\omega_o - \omega) T_2}{1 + (\omega_o - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \right] \quad (40)$$

$$\chi'' = \frac{1}{2} \chi_o \omega_o T_2 \left[ \frac{1}{1 + (\omega_o - \omega)^2 T_2^2 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \right] \quad (41)$$

A parte real da susceptibilidade magnética dinâmica  $\chi'$  está em fase com o campo oscilante externo. Isto não afeta o potência de microonda absorvida no meio paramagnético, descrevendo apenas um efeito reativo, resultando em um deslocamento da frequência de ressonância. A expressão de  $\chi'$  resulta em duas linhas largas de sinais opostos de cada lado do pico, referente à dispersão, que não é detectada nos espectrômetros convencionais de RPE, devido a existência de um controlador automático de frequência (AFC).

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



**Figura 5:** Partes real e imaginária da susceptibilidade complexa  $\chi = \chi' + i\chi''$  em função da frequência, para um forma geral de linha lorentziana.

Na figura 5 podemos verificar o comportamento das componentes  $\chi'$  e  $\chi''$  da susceptibilidade magnética, evidenciando as curvas de dispersão e absorção da potência de microonda, respectivamente.

### c. Intensidade e Saturação

No experimento de RPE, se mantivermos constante a frequência de modulação e apenas variarmos o campo magnético  $H$ , teremos, em geral, a curva *lorentziana* representando  $\chi''$ , e portanto a curva de absorção, dada pela seguinte equação: <sup>8</sup>

$$Y(H) = \frac{y_m}{1 + \left( \frac{H - H_o}{\frac{1}{2} \Delta H_{1/2}} \right)^2} \quad (42)$$

onde  $y_m$  é a amplitude do pico quando a frequência vale  $\nu_o$ , e  $\Delta H_{1/2}$  é a largura de linha total na metade da amplitude.

Como, no experimento de RPE, obtemos a derivada da curva de absorção, devemos analisar a derivada da curva *lorentziana*, dada por:

$$Y'(H) = \frac{\left(\frac{4}{3}\right)^2 (H - H_o) y'_m}{\frac{1}{2} \Delta H_{pp} \left\{ 1 + \frac{1}{3} \left[ \frac{(H - H_o)}{\frac{1}{2} \Delta H_{pp}} \right]^2 \right\}^2} \quad (43)$$

$$\Delta H_{1/2} = \sqrt{3} \Delta H_{pp} \quad (44)$$

onde  $y'_m$  é amplitude do pico da derivada da curva de absorção, e  $\Delta H_{pp}$  é a largura de linha pico a pico.

Na cavidade ressonante retangular TE<sub>102</sub>, com campo elétrico **E** nulo e portanto, campo magnético **H**<sub>1</sub> máximo, teremos:

$$\langle H_1^2 \rangle = Q \langle H_\omega^2 \rangle \quad (45)$$

$$\langle H_1^2 \rangle = 2 \times 10^{-3} Q P_\omega \quad (46)$$

onde  $Q$  é o fator de acoplamento da cavidade,  $H_\omega$  é o campo magnético máximo da microonda, e  $P_\omega$  é a potência da microonda.

O fator de qualidade da cavidade, ou simplesmente fator  $Q$ , é tão maior quanto menor for a parcela de energia de microonda absorvida pela cavidade. Este fator  $Q$  tem magnitude aproximada de três ordens de grandeza. Desta maneira podemos expressar a média do campo  $H_1$  ao quadrado em termos da potência de microonda linearmente com uma constante de proporcionalidade  $K$  tendendo à unidade ( $K \approx 1 G^2/W$ ).

$$\langle H_1^2 \rangle = K P_\omega \quad (47)$$

Assim, podemos escrever a derivada da curva *lorentziana* em função da raiz quadrada da potência:

$$Y'(\sqrt{P_\omega}) = \frac{\left(\frac{4}{3}\right)^2 (\sqrt{P_\omega} - H_o) y'_m}{\frac{1}{2} \Delta H_{pp} \left\{ 1 + \frac{1}{3} \left[ \frac{(\sqrt{P_\omega} - H_o)^2}{\frac{1}{2} \Delta H_{pp}} \right]^2 \right\}} \quad (48)$$

A análise desta expressão pode ser útil na compreensão da saturação e, através de um tratamento mais elaborado, do cálculo dos tempos de relaxação  $T_1$  e  $T_2$ , evidenciados nas equações (40) e (41).

Podemos analisar a saturação através da intensidade do sinal nos experimentos de RPE, que é proporcional à diferença entre as populações do estado de menor energia ( $|-\frac{1}{2}\rangle$ ), e o estado de maior energia ( $|+\frac{1}{2}\rangle$ ):<sup>4</sup>

$$I \propto \Delta n = N(-\frac{1}{2}) - N(+\frac{1}{2}) \quad (49)$$

Da mecânica estatística, temos a razão entre as populações dada pela expressão de Boltzmann, da seguinte maneira:

$$\frac{N(-\frac{1}{2})}{N(+\frac{1}{2})} = \exp\left[\frac{E(-\frac{1}{2}) - E(+\frac{1}{2})}{kT}\right] = \exp\left[\frac{g\mu_0 H_z}{kT}\right] \quad (50)$$

onde a constante de Boltzmann  $k$  tem valor  $1,38 \times 10^{-16}$  erg/gauss, e  $T$  é a temperatura.

Desta maneira, podemos escrever a diferença entre o número de populações, sendo que  $N$  é a quantidade máxima da população onde  $N = N(-\frac{1}{2}) + N(+\frac{1}{2})$ :

$$\Delta n = N(-\frac{1}{2}) - N(+\frac{1}{2}) = \frac{N \left\{ \exp\left[\frac{g\mu_0 H_z}{kT}\right] - 1 \right\}}{\exp\left[\frac{g\mu_0 H_z}{kT}\right] + 1} \quad (51)$$

Para energias magnéticas pequenas comparadas com a energia térmica  $kT$ , a equação (51) simplifica-se a (aproximando por série de Taylor):

$$\Delta n \cong \frac{Ng\mu_0 H_z}{2kT} \quad (52)$$

Podemos notar que  $\Delta n$  é inversamente proporcional à temperatura  $T$ . De acordo com esta expressão, para  $T \rightarrow 0$ ,  $\Delta n \rightarrow \infty$ ; o que não é verdade pois  $\Delta n_{\text{máx}} = N$ .

Aumentando a potência das microondas, aumenta-se a intensidade do sinal, pois é diretamente proporcional à  $H_1$ .<sup>8</sup> No entanto, ao atingir uma determinada potência, não verifica-se mais a absorção, já que  $N(-\frac{1}{2}) = N(+\frac{1}{2})$ . Este fenômeno chama-se saturação. Assim, intensidade é a energia total absorvida pela amostra, na ressonância. Ou seja, é a área abaixo da curva de absorção, representando a contribuição de todos os spins em estudo, para o sinal da ressonância.

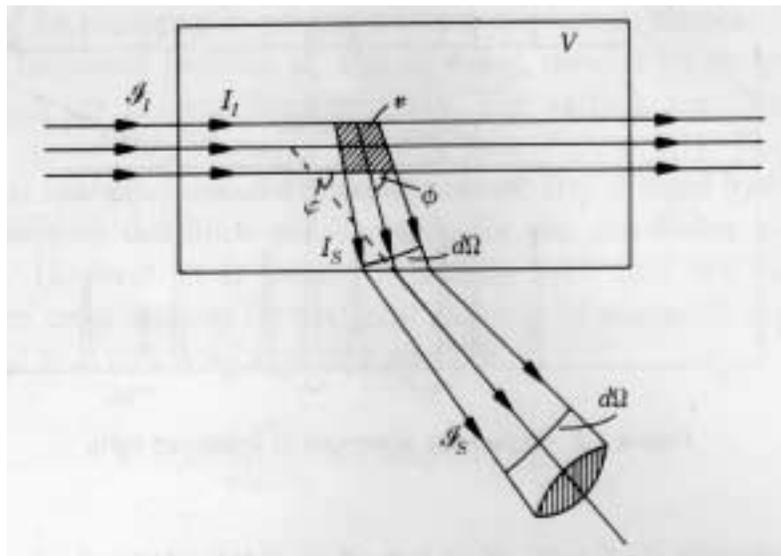
Analisando macroscopicamente, a intensidade do sinal, evidentemente, é afetada pela concentração de elétrons desemparelhados por volume de material examinado. É possível extrair do espectro de RPE o número absoluto de spins desemparelhados (spin/grama ou spin/volume), comparando a intensidade de absorção medida do material examinado, com a intensidade de absorção de uma amostra de substância paramagnética, com quantidade conhecida de spins; será visto com maiores detalhes adiante.

Com respeito à largura de linha observada no espectro de RPE, caso a absorção ocorresse em um valor preciso de campo, a curva da derivada da absorção deveria apresentar largura pico a pico ( $\Delta H_{PP}$ ) infinitesimal. Mas ela apresenta largura finita. A maior razão para isso é que os elétrons não só interagem com o campo magnético externo, mas também interagem magneticamente com sua vizinhança, de uma maneira mais ou menos randômica. Assim, o campo resultante "visto" pelos spins eletrônicos não é exatamente o mesmo "visto" pela população de elétrons, mesmo estando sujeitos ao mesmo campo externo aplicado. Em consequência disso, temos a largura de linha dada por uma faixa de valores de campo aplicado, pois isto modifica a frequência de precessão do momento magnético ( $\omega_0 = \gamma H_0$ ). Pela expressão da absorção (41) podemos ver que a largura de linha depende de  $T_2$ , e em algumas vezes, também depende de  $T_1$ .

### iii Raman, o que é?

Raman, ou espectroscopia Raman, é uma técnica de pesquisa baseada no espalhamento inelástico de luz visível, por uma amostra. Quando se estuda esse espectro de fótons de luz visível espalhados, usualmente, além do pico principal de espalhamento elástico, se observa a ocorrência de algumas linhas de frequência ligeiramente diferentes da frequência incidente. Essas componentes inelásticas do espectro são devido à interação dos fótons incidentes com excitações elementares diversas existentes no material.

A magnitude da intensidade espalhada é determinada por uma série de fatores. Um deles é a transmissão da luz pela superfície da amostra, que varia de maneira não trivial com o ângulo  $\phi$ .

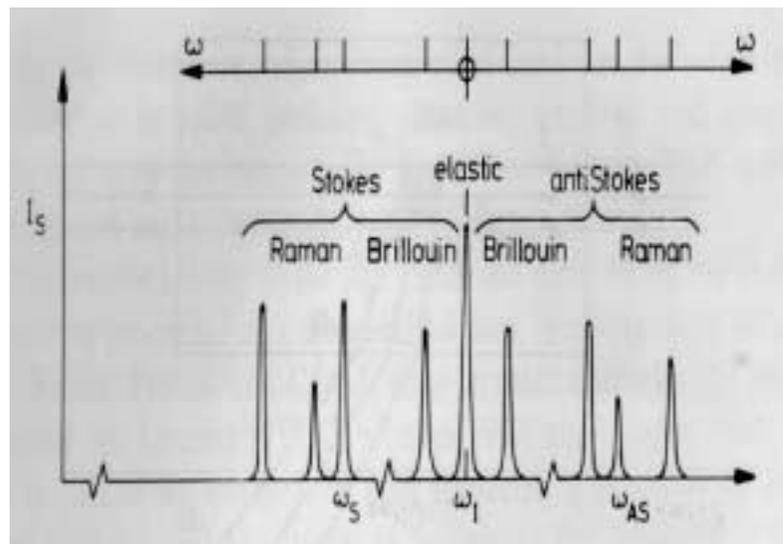


**Figura 6:** Experimento de espalhamento de luz por amostra de volume  $V$ , e detectado por ângulo sólido  $d\Omega$ .<sup>9</sup>

A figura 6 mostra a intensidade de luz espalhada com ângulo  $\phi$ , e detectada em um ângulo sólido  $d\Omega$ .

Os espalhamentos inelásticos ocorrem, normalmente, em duas faixas de frequências separadas. A componente *Brillouin*, resultado do espalhamento pelos modos acústicos de vibração da rede, ocorre próximo à frequência da luz incidente, com deslocamento próximo a  $1 \text{ cm}^{-1}$ , ou menores. A componente Raman, resultado do espalhamento pelos modos ópticos de vibração da rede, ocorre com deslocamento maior que  $10 \text{ cm}^{-1}$ , normalmente entre  $100 \text{ cm}^{-1}$  e  $1000 \text{ cm}^{-1}$ .

Se a contribuição inelástica apresentar espalhamentos com frequências menores que a frequência incidente  $\omega_I$ , denotada por  $\omega_S$ , é conhecida como componente *Stokes*. No entanto, se a contribuição inelástica apresentar espalhamentos com frequências maiores que  $\omega_I$ , denotada por  $\omega_{AS}$ , é conhecida como componente *anti-Stokes*. Esquematicamente teríamos para o espectro de radiação espalhada:



**Figura 7:** Espectro esquematizado de espalhamento de luz, evidenciando as componentes Brillouin e Raman.<sup>9</sup>

Na figura 7 vemos o espectro Raman esquematizado, evidenciando as componentes inelásticas *Stokes* e *anti-Stokes*.

Comumente, o espalhamento ocorre via emissão ou absorção de fônons. Para um processo no qual apenas um fônon está envolvido, cada fóton espalhado na componente *Stokes* está associado com uma diminuição de sua energia  $\hbar\omega$ , ou seja, está associado com a criação de um fônon no material, de mesma energia, onde

$$\omega = \omega_I - \omega_S. \quad (53)$$

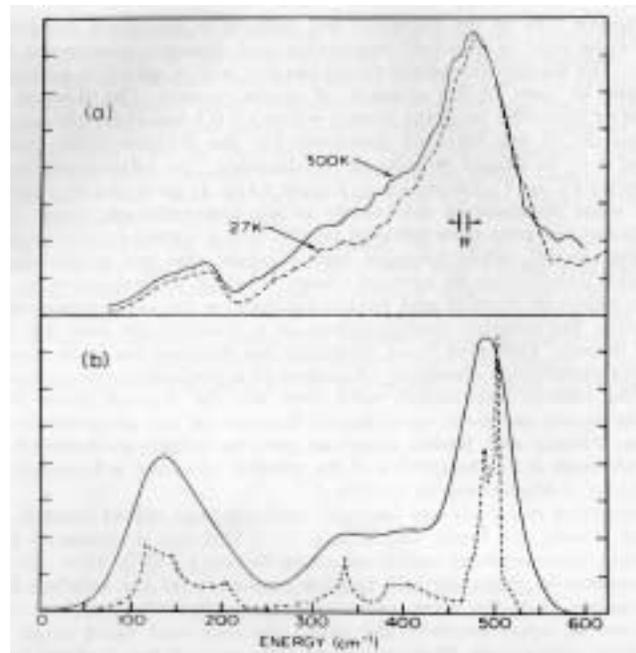
Analogamente, a amostra perde uma energia  $\hbar\omega$ , ou seja, há a destruição de um fônon, fazendo com que cada fóton espalhado na componente *anti-Stokes* receba essa parcela de energia, onde

$$\omega = \omega_{AS} - \omega_I. \quad (54)$$

A utilidade da espectroscopia Raman está, deste modo, no estudo de processos físicos onde os fônons desempenham papel importante, como por exemplo supercondutores de alta  $T_c$ , sistemas que apresentam magnetoresistência colossal, semicondutores em geral, etc; além é claro de ser uma ferramenta importante para caracterização de materiais.

Então, através da espectroscopia Raman, podemos classificar materiais quanto a sua amorficidade ou cristalinidade. Alguns cristais apresentam um único modo ativo em Raman, característico do elemento que o forma, como é o caso, por exemplo, do cristal de Si (c-Si). No entanto, dependendo se o material é amorfo ou cristalino, os fônons, responsáveis pelos deslocamentos de frequência, relaxarão mais rapidamente ou menos rapidamente, respectivamente. A diferenciação em arranjos químicos locais, ou seja, a modificação de massas e constantes elásticas, acarretaria também em uma modificação da frequência de oscilação desses modos. Essas informações podem ser obtidas através da largura dos picos no espectro, bem como através de suas posições.

Normalmente, os modos de vibração ativos em Raman, não são ativos em infravermelho, e vice-versa, em cristais com centro de inversão, como é o caso do c-Si. A figura 8 mostra um espectro Raman de Si amorfo (a-Si), com a utilização de laser de Ar e geometria de retro-espalhamento.



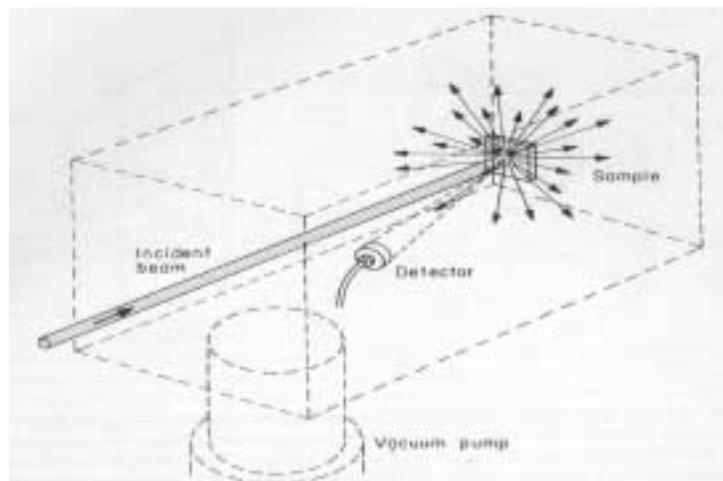
**Figura 8:** (a) Espectro Raman de Si amorfo a 27 K e a 300 K. (b) Densidade de estados de um único fônon do c-Si (linha pontilhada), e a mesma densidade de estados depois de seu alargamento (linha sólida).<sup>9</sup>

Na figura 8 tem-se a comparação entre o espectro Raman do a-Si, com a densidade de estados do c-Si com um fator de alargamento. Aparentemente há a concordância entre o espectro Raman e a densidade de estados. Isto se deve à perda da simetria translacional no material amorfo, de modo que todos os fônons da zona de *Brillouin* são ativos em Raman, em primeira ordem, com um peso determinado pelo elemento de matriz da interação elétron-fônon.<sup>9</sup>

## iv RBS, o que é?

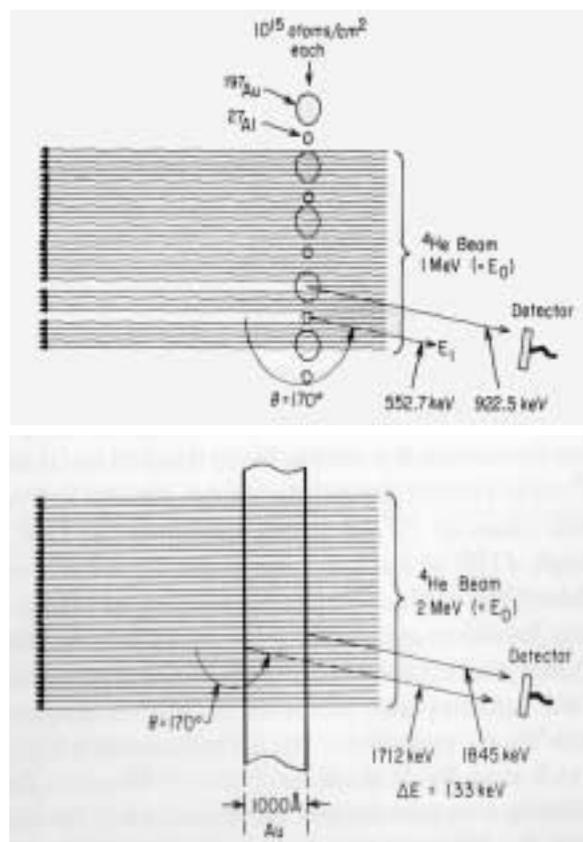
*Rutherford Backscattering Spectroscopy*, ou simplesmente RBS, é uma espectroscopia de retroespalhamento de partículas proposta por Ernest Rutherford em 1911, para testar e provar sua teoria.

O experimento consiste na incidência perpendicular sobre um alvo, de um feixe colimado e de energia bem definida de partículas alfa, ou seja, núcleos de He. É necessária uma câmara evacuada, para evitar problemas de espalhamento com moléculas do ar. Tomando um alvo de espessura fina, a maioria das partículas do feixe o atravessará, reduzindo pouco sua energia e variando infimamente sua direção. No entanto, certas partículas sofrerão um desvio significativo em sua direção, assim como uma razoável alteração de sua energia. Essas partículas foram retroespalhadas pelos núcleos dos átomos do alvo fino, e o experimento detectará as partículas espalhadas com ângulos superiores a  $90^\circ$ , como podemos notar na figura 9.



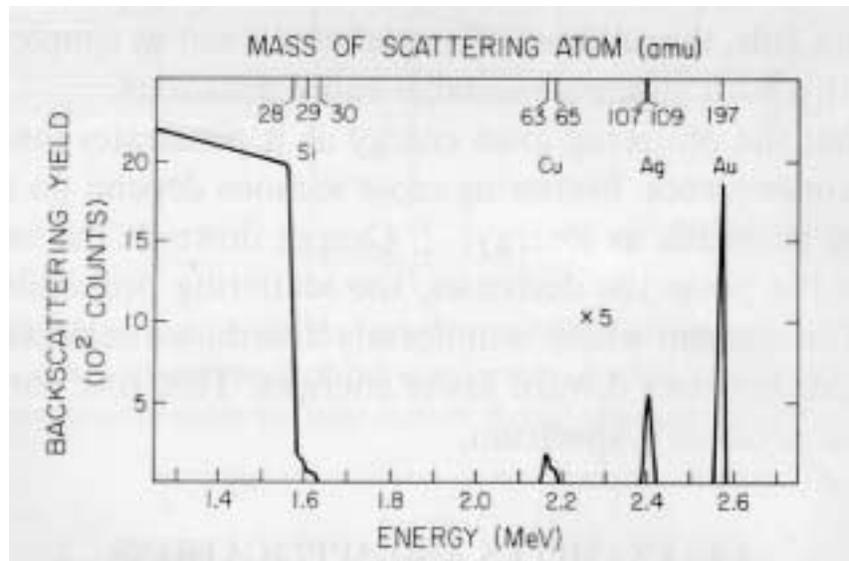
**Figura 9:** Sistema de espectroscopia de retroespalhamento, evidenciando o feixe de partículas, a amostra-alvo, o detector, e a câmara conectada a uma bomba de vácuo.<sup>10</sup>

Dependendo da espécie atômica que compõe o alvo, teremos diferentes energias para as partículas espalhadas com um mesmo ângulo. Isto se deve às diferentes seções de choque de espalhamento de cada átomo, em razão de suas diferentes massas e dimensões. A energia dos núcleos de He também pode variar mesmo sendo espalhados por um mesmo tipo de núcleo. Isso porque a espessura da amostra, mesmo sendo fina ( $0,1 \mu\text{m}$  a alguns  $\mu\text{m}$ , por exemplo), influencia na energia, fazendo com que as partículas espalhadas por núcleos da superfície sejam mais energéticas do que as espalhadas por núcleos do interior do material. Esse fato causa um decréscimo de energia no espectro de retroespalhamento, que podemos visualizar esquematicamente na figura 10.



**Figura 10:** Energia das partículas espalhadas dependente dos átomos envolvidos na colisão (acima); energia diminuindo com a espessura do alvo (abaixo).<sup>10</sup>

Dessa maneira, através do espectro de RBS, podemos identificar a composição de um material, assim como a concentração absoluta de cada um dos componentes. Pois, como são tabeladas todas as seções de choque de cada átomo tendo como projétil o núcleo de He, pode-se determinar a energia de retroespalhamento para um determinado ângulo sólido de detecção para cada espécie de átomo. Já a concentração será dada pelas intensidades relativas dos picos.



**Figura 11:** Espectro de RBS mostrando composição do alvo de Si com certas impurezas.<sup>10</sup>

*Na figura 11 vemos, através do espectro de RBS, que o material é composto em grande parte por Si, e depois, em menores concentrações, por Au, Ag e Cu.<sup>10</sup>*

# III – Semicondutores Amorfos

---

i	Introdução .....	35
ii	Filmes Finos de Silício Amorfo .....	38
iii	Experimental .....	45
iv	Resultados Experimentais, Análises e Discussões .....	51
v	Conclusões e Perspectivas .....	92

## **i Introdução**

### **a. Interesse**

A força motriz de muitos dos mais importantes desenvolvimentos tecnológicos dos próximos anos estará baseada nos dispositivos fotônicos, que integram componentes ópticos e eletrônicos. Espera-se que, no futuro, toda a comunicação esteja baseada na tecnologia fotônica, em razão de sua grande rapidez e variedade de processamento, versatilidade de aplicação nos microcomputadores, assim como nos meios de telecomunicação. O desafio reside, então, na integração da óptica com a eletrônica, pois, sintetizando essas tecnologias em um único sistema, será possível a geração, o transporte, o chaveamento e o recebimento de informações sob a forma de luz. A optoeletrônica também poderá desenvolver significativamente diversas outras áreas, como a médica e a automotiva.

No entanto, para o desenvolvimento desta nova tecnologia, novos materiais fotônicos são necessários, sejam eles para atuar como fontes de luz, guias de onda, chaveadores, ou diversos outros dispositivos, em diversos comprimentos de onda e potências. Mas a integração optoeletrônica requer compatibilidade com a já existente tecnologia do silício. Como nos primórdios da microeletrônica baseada no silício, hoje em dia pesquisam-se e sintetizam-se novos materiais com essas possíveis aplicações, ocupando posição de destaque os compostos de estrutura vítrea ou amorfa dopados com íons de terras raras.<sup>11</sup>

### **b. Semicondutores**

Em princípio, podem-se classificar os semicondutores em dois grupos: de materiais cristalinos, e de materiais amorfos. Os materiais cristalinos têm um arranjo regular dos átomos

na vizinhança, que são responsáveis pelo campo eletrostático e, portanto, por várias propriedades desses materiais. Também têm um arranjo regular ao longo da estrutura, causando sua periodicidade (teorema de Bloch) e, dessa forma, facilitando o cálculo das bandas de energia. Já os semicondutores de materiais amorfos apresentam desordem na estrutura cristalina, podendo ter estrutura com ordem química local, ou seja, um arranjo ordenado na vizinhança. A desordem espacial pode-se dar pela presença de átomos com diferentes coordenações e/ou ligações pendentes, que são comumente denominadas *dangling bonds* (DB).

O *gap* nos semicondutores, ou seja, a separação entre os estados ligantes e anti-ligantes (relativos às ligações covalentes), tem características muito diferentes, dependendo do material ser cristalino ou amorfo. No caso cristalino, tanto a borda da banda de condução (BC), quanto a borda da banda de valência (BV), têm energias bem definidas. Nos semicondutores amorfos, a desordem estrutural resulta em estados localizados, com energias entre as bandas de condução e valência causados por defeitos de ligação (DB); resulta também em estados de cauda, que ocorrem devido à ausência de ordem de longo alcance. Ou seja, como não existe periodicidade, há o alargamento das bandas BC e BV, podendo até mesmo se sobrepor aos estados localizados. Os estados de cauda podem ser principalmente atribuídos à desordem na rede; essa desordem reduz significativamente a mobilidade dos portadores em razão do seu espalhamento e do caráter localizado das funções de onda. No entanto, são os estados localizados que determinam muitos dos fenômenos ópticos e de transporte, únicos neste tipo de semicondutores.<sup>12</sup>

Para que os semicondutores amorfos tenham possibilidade de aplicação tecnológica, faz-se necessário definir um limite de aceitação de defeitos. Por exemplo, os semicondutores de silício amorfo (a-Si) têm como limite entre  $10^{15}$  e  $10^{16}$  DB/cm<sup>3</sup>. Esses defeitos na rede podem ser minimizados com a dopagem de hidrogênio. Então, o silício amorfo hidrogenado (a-SiH) tem aplicações tecnológicas, pois o H pode formar aglomerados ocupando os interstícios (macrovacâncias entre ligações Si-Si), ou mesmo se ligar ao Si que está com a ligação pendente (passivação de DB).<sup>13</sup>

Desta maneira, os semicondutores amorfos apresentam consideráveis atrativos, além de propiciar uma tecnologia muito conveniente economicamente; podem ser depositados, em princípio, sobre qualquer tipo de substrato. Dado o seu caráter amorfo, podem absorver mais radiação sob a forma de filmes finos; ao contrário do silício cristalino (c-Si), podem ser processados e utilizados sob a forma de grandes áreas (interesses voltados para a conversão fotovoltaica e para a construção de telas planas). São também de extrema versatilidade quanto às características optoeletrônicas, tendo como caso especial o filme fino de silício amorfo hidrogenado dopado com érbio (a-SiH:Er).<sup>12</sup>

### **c. Terras Raras**

Terras raras (RE) é o nome comum dado aos elementos escândio (Sc, Z=21), ítrio (Y, Z=39), e aos elementos da sexta linha da tabela periódica, os lantanídeos (Z=57 a Z=71), linha a qual pertencem os elementos gadolínio (Gd) e érbio (Er). É na família dos lantanídeos que se dá o preenchimento da camada eletrônica 4f. Essa camada é interna e blindada pelas camadas completas 5s<sup>2</sup> e 6s<sup>2</sup>, resultando em uma configuração eletrônica do tipo 4f<sup>n</sup> 5d<sup>1</sup> 6s<sup>2</sup>. Isto faz com que os elétrons da camada 4f não tenham quase nenhuma participação nas interações envolvendo os elétrons de valência (5d e 6s). Em geral, os lantanídeos formam íons trivalentes quando em solução em compostos ou dopantes isolados. Quando na forma metálica, a banda de condução é formada por esses elétrons externos.

Os orbitais 4f são muito localizados, fazendo com que, em geral, não haja sobreposição de orbitais f de átomos vizinhos. A camada 4f pode ser descrita como no átomo livre. Assim, por ser pequena e bastante blindada, no tratamento teórico do íon de RE, as energias de Coulomb e de troca para os elétrons 4f, são muito mais importantes que a interação s-f com os elétrons de condução. Deste modo, através da lei de Hund, configura-se o estado fundamental.

Devido aos elétrons 4f, onde se caracterizam as complexas estruturas magnéticas, os metais lantanídeos são paramagnéticos a temperaturas suficientemente altas, e apresentam

diferentes ordenamentos magnéticos em baixas temperaturas. O paramagnetismo dessas RE, a alta temperatura ou baixa concentração, é caracterizado pela lei de Curie, segundo a qual a susceptibilidade magnética ( $\chi$ ) é inversamente proporcional à temperatura.<sup>14</sup>

#### **d. Propriedades Magnéticas**

O objetivo deste trabalho de pesquisa é a caracterização de filmes finos de silício amorfo dopados com terras raras, especialmente Er e Gd, analisando suas propriedades magnéticas. Este estudo se dá através das medições de susceptibilidade magnética, para verificação da valência do íon e sua concentração, bem como através de ressonância paramagnética eletrônica (RPE), para estudo do sítio das RE, mecanismos de relaxação, e concentrações das RE e das DB.

## ii Filmes Finos de Silício Amorfo

### a. Interesse Tecnológico

Os semicondutores de silício amorfo podem ter aplicação em uma grande faixa de sistemas eletrônicos, como transistores de filmes finos, sensores de imagens, etc. Os transistores de filmes finos têm sido usados em larga escala na entrada e saída de *displays* de circuitos, *scanners* de imagens e impressoras. O silício amorfo (a-SiH) tem tido grande expressão nestas aplicações pela relativa facilidade com que esse material pode ser depositado, economicamente, sobre grandes áreas. Por exemplo, sistemas de interface, onde imagens têm que ser geradas, sensoriadas e transmitidas, devem possuir dispositivos com grandes áreas (como *displays* de cristal líquido). A tarefa de se obter materiais com propriedades eletrônicas adequadas torna-se difícil, em virtude dos substratos mais comumente usados, de vidro, limitarem as temperaturas de deposição entre 400°C e 500°C; aumentar a temperatura do substrato é uma maneira de diminuir os defeitos do material.<sup>15</sup>

Indo agora um pouco mais para o futuro, e deixando de lado a tecnologia eletrônica para pensar na optoeletrônica, pode-se dizer que filmes finos de silício amorfo hidrogenado, dopados com terras raras, especialmente Er, têm atraído a atenção de pesquisadores e engenheiros no mundo inteiro. Isso se deve ao fato do íon trivalente de RE, o  $\text{Er}^{3+}$ , no filme de a-SiH, apresentar uma transição óptica extremamente fina, com comprimento de onda na faixa de 1,54  $\mu\text{m}$ .<sup>16-21</sup> Esta transição torna-se muito importante pelo fato deste valor de comprimento de onda ser o valor de  $\lambda$  de menor atenuação na transmissão de sinais nas fibras ópticas à base de sílica.<sup>16, 22</sup>

Esses filmes finos podem ser obtidos através de processos de deposição química, *rf - glow discharge (Chemical Vapor Deposition - CVD)*, assim como por deposição física, *rf - sputtering (Physical Vapor Deposition - PVD)*. A denominação *rf* resulta da utilização de uma

fonte de rádio frequência, que fornece energia durante o processo de deposição ( $f = 13,56$  MHz). No processo de *rf - glow discharge*, o filme é formado pela dissociação das moléculas do gás empregado, podendo ser misturas de  $\text{SiH}_4$  para a deposição de a-SiH. Enquanto que no processo de *rf - sputtering*, as espécies precursoras são, em sua grande maioria, advindas de um alvo sólido. Os dois processos são assistidos por um plasma frio.

A estrutura e qualidade opto-eletrônica dos materiais são determinadas pelo método de crescimento.

## **b. Processo de Deposição**

Os filmes finos de a-Si, a-SiH e a-SiH:RE, onde as principais RE utilizadas foram Er e Gd, foram crescidos pelo Prof. Dr. Antonio Ricardo Zanatta juntamente com o Prof. Dr. Luiz Antonio de Oliveira Nunes, em um aparelho de *rf - sputtering*, no Instituto de Física da USP em São Carlos (IFSC-USP), cedido pelo Prof. Dr. Carlos Rettori, da Unicamp.

Essa técnica é chamada de PVD porque envolve processos energéticos ou físicos. Apesar de existirem outras formas de energia, como raios X, radiação UV, elétrons Auger, etc; a energia associada às colisões inelásticas íons-alvo é a maior responsável neste processo.

Utiliza-se um alvo sólido do material a ser depositado, em meio a um plasma frio, que será gerado por um campo elétrico externo, alternado, o de rádio-frequência. Esse plasma, ou seja, conjunto de partículas neutras e carregadas resultante da ionização parcial de átomos e/ou moléculas de um gás, será o responsável pelo bombardeamento do alvo, e conseqüente processo de *sputtering*. O processo é iniciado com aumento da pressão na câmara, por exemplo de  $10^{-3}$  torr para  $10^{-2}$  torr, ou apenas com acréscimo na potência de *rf*. Como o campo é alternado, não teria muito sentido falar sobre catodo e anodo. No entanto, devido às diferentes mobilidades entre as espécies presentes no plasma, como por exemplo íons

negativos e positivos, e elétrons, temos a geração de um potencial negativo sobre o alvo de Si e RE (a mobilidade dos elétrons é ordens de grandeza maior que a dos íons). Este potencial faz com que os íons de  $\text{Ar}^+$ , e outras espécies positivas, sejam acelerados contra o alvo. Os átomos arrancados do alvo, estando impostos a um campo elétrico, iniciarão o processo de deposição no substrato que fica no anodo. Esta deposição é feita em diversas fases. Com a chegada de poucos átomos no substrato, temos processos de adsorção, evaporação e reemigração. Conforme vai aumentando o número de átomos, começam a ocorrer colisões e combinações, daí inicia-se a formação das chamadas ilhas de nucleação, ou seja, aglomerados de átomos na superfície do substrato. Em seguida tem-se a fase do crescimento, formação de canais e de buracos, e finalmente a continuidade, que representa a completa cobertura da superfície.<sup>23, 28</sup>

Normalmente o gás utilizado para se criar o plasma é o argônio (Ar), pois sendo um gás nobre, não fará parte das reações químicas, nem da composição final do filme. Outros gases nobres poderiam ser utilizados, mas, por razões econômicas e/ou de conveniência, opta-se pelo Ar. Para a manufatura de filmes dopados, pode-se controlar a atmosfera com os gases relevantes, como por exemplo  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , etc; ou adicionar material sólido juntamente com o alvo principal; no caso, é utilizado um alvo de silício circular de 5'' de diâmetro, juntamente com placas de RE (a-Si:RE). Os filmes hidrogenados serão obtidos com a inserção de  $\text{H}_2$  na atmosfera de Ar. Normalmente também utiliza-se oxigênio como dopante, pois causa aumento da intensidade de fotoluminescência, nos filmes finos de silício dopados com érbio.<sup>19,24,25</sup> A adição destes gases, assim como o controle da temperatura do substrato, diminui a concentração de defeitos do filme, como já foi dito.

A relação entre as áreas dos alvos será fundamental para se obter a concentração de dopante desejado no filme. Mas não é somente esta relação que importa, também o *sputter yield*, parâmetro que indica o rendimento de extração de partículas de um alvo, assim como a temperatura do alvo, e uma série de outros fatores. À vista disso, a estimativa de concentração de dopantes no filme, chamada de nominal, é pouco precisa.

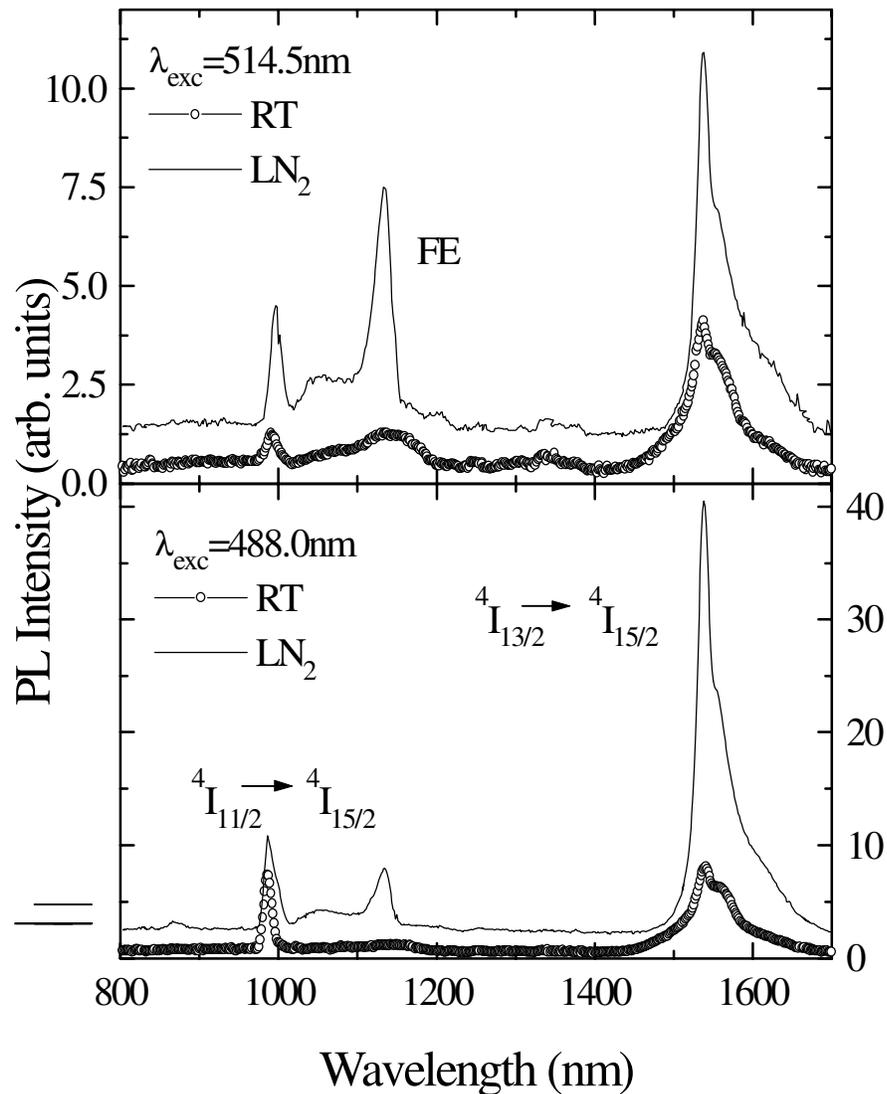
Os filmes do IFSC-USP são crescidos sobre substratos de quartzo não aquecidos, podendo ser hidrogenados ou não hidrogenados, dopados com terras raras, ou somente de silício puro.

### c. Características Ópticas

Os filmes de a-SiH:Er apresentam fotoluminescência no comprimento de onda ( $\lambda$ ) aproximado de 1,54  $\mu\text{m}$ , pois o érbio, no seu estado trivalente ( $\text{Er}^{3+}$ ) dentro do semicondutor de Si, pode emitir fótons com este  $\lambda$ , devido a uma transição na camada intra-4f entre os níveis  $^4\text{I}_{13/2}$  e  $^4\text{I}_{15/2}$ . Ocorrem outras transições até o estado fundamental ( $^4\text{I}_{15/2}$ ), a partir dos níveis  $^4\text{I}_{11/2}$ ,  $^4\text{S}_{3/2}$  e  $^2\text{H}_{11/2}$ , mas não têm o interesse tecnológico que tem a primeira transição.

A seguir tem-se uma análise da intensidade de fotoluminescência (PL) de filmes finos de silício amorfo dopados com Er e codopados com N. A figura 12 mostra fotoluminescência à temperatura ambiente, e seu acréscimo com diminuição de temperatura, das duas primeiras transições,<sup>26</sup> bombeando o material com duas frequências distintas do laser de  $\text{Ar}^+$ , com potência  $\leq 100$  mW.

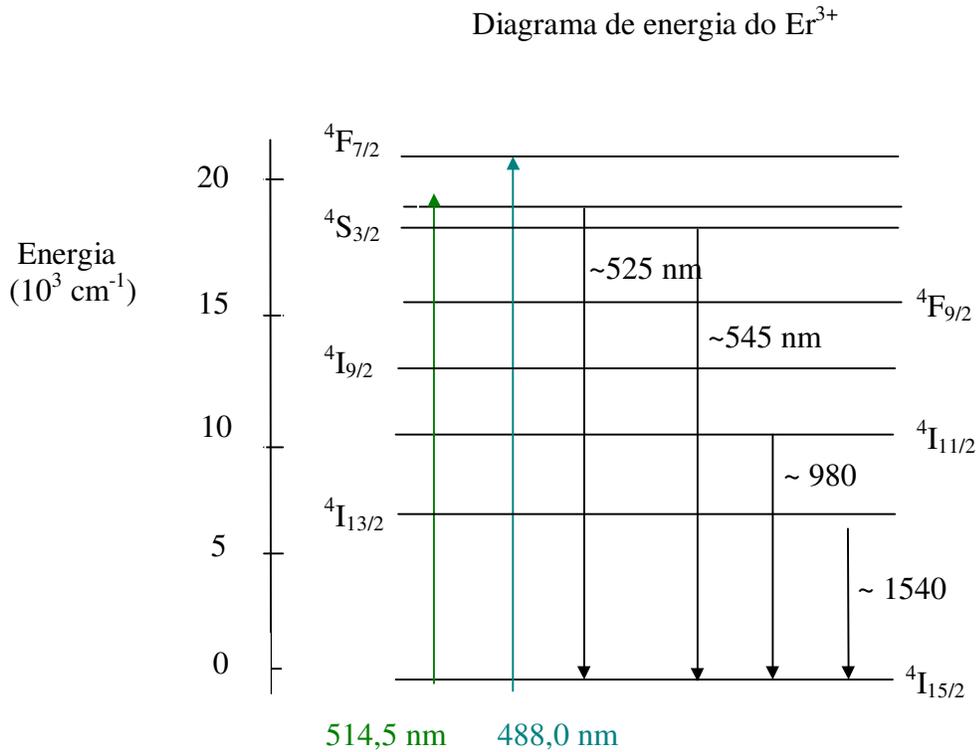
Sabe-se que concentrações excessivas de Er nos semicondutores de Si os tornam opticamente inativos.<sup>29</sup> No caso de dopar em c-Si, a concentração máxima está em torno de  $2 \times 10^{18}$  átomos/ $\text{cm}^3$ .



**Figura 12:** Espectro de fotoluminescência (PL) na faixa de energia do infra-vermelho (IV) de um filme de  $\alpha$ -SiN:Er, quando excitado com fótons de 514,5 nm e 488,0 nm à temperatura ambiente, e nitrogênio líquido.<sup>26</sup>

Na figura 12 podemos notar o aumento na intensidade de fotoluminescência quando  $\lambda_{exc}$  passa a ser 488,0 nm. O comprimento de onda de 488,0 nm representa a energia entre os níveis  $^4F_{7/2}$  e  $^4I_{15/2}$  do  $Er^{3+}$ , enquanto 514,5 nm, representa um valor de energia entre os níveis

$^4F_{7/2}$  e  $^2H_{11/2}$ . Com o diagrama de níveis de energia do  $Er^{3+}$  ilustrado a seguir na figura 13, podemos visualizar melhor a situação.<sup>26</sup>



**Figura 13:** Diagrama de níveis de energia dos íons  $Er^{3+}$ . Transições radioativas e comprimentos de onda de bombeamento.<sup>26</sup>

Para aumentar a intensidade de PL as amostras são cozidas em altas temperaturas, normalmente entre  $500^\circ\text{C}$  e  $900^\circ\text{C}$ , dependendo do material de que é feito o substrato e curvas de otimização de PL. Este processo é conhecido como *annealing*. O tratamento térmico é um dos pontos de estudo das amostras de a-Si:RE, procurando-se fazer policristalização,<sup>27</sup> para efeito de comparação.

Os melhores codopantes para os filmes de a-Si:RE são os elementos leves: boro, carbono, nitrogênio, oxigênio e flúor. Especula-se que o aumento da PL do  $\text{Er}^{3+}$  no Si pode ter duas causas. A primeira, devido à forte afinidade eletrônica do O e F, há um aumento da eficiência do sítio do Er para capturar pares de elétron-buraco, servindo de centros de recombinação. A segunda possibilidade é que a presença destes codopantes ao redor do Er reduz a simetria do campo cristalino no seu sítio, alterando sua função de onda, e assim, podendo aumentar a probabilidade de transição da luminescência.<sup>24</sup>

### iii Experimental

Os filmes de Si amorfo puro e dopados com RE foram crescidos em colaboração com o IFSC-USP. A técnica utilizada para o crescimento das amostras foi o *rf-sputtering*.

Como deveriam ser analisadas as propriedades magnéticas do material, tivemos a preocupação de simplificar ao máximo o sistema a ser estudado. Ou seja, o ideal seria medir apenas o magnetismo do sistema de *spins* da amostra, mas isto não é possível. Este sistema, no caso de RE, sofre influência do campo cristalino de sua vizinhança, além de seu sinal paramagnético ser somado ao de diamagnetismo devido a todos os orbitais eletrônicos, ao filme de silício, ao substrato, assim como ao suporte da amostra. Ainda temos um componente magnético devido a impurezas em todas as partes do filme, substrato e suporte. No final do processo serão eliminados todos os sinais não devido aos centros paramagnéticos estudados, fazendo a subtração de sinais medidos normalizados pela massa.

Existe toda essa preocupação na otimização de obtenção do sinal magnético das amostras, devido à sua ínfima magnitude. O esforço em otimizar ao máximo esse sinal, tentando restringí-lo aos efeitos dos íons das RE, é muito importante, já que a ordem de grandeza da magnetização nesses filmes, quando as concentrações estão por volta de 1%, está em  $10^{-4}$  emu. Desta maneira, pensou-se em uma metodologia para realização dos experimentos, já que trabalharíamos no limite de sensibilidade dos magnetômetros.

Para os substratos utilizaram-se lâminas de quartzo de altíssima pureza, e o mais finas possível, a fim de contribuir ao mínimo com sinais paramagnéticos e diamagnéticos. Esse substrato de quartzo puro é extremamente necessário, pois assim tem-se certeza de que irá contribuir somente com um sinal diamagnético. Ou seja, ele não possui impurezas que agiriam como centros paramagnéticos. Assim, foram cortadas lâminas de quartzo no tamanho necessário para que os filmes fossem analisados nos magnetômetros e nos aparelhos de RPE.

Devido à quantidade de técnicas de pesquisa envolvidas, e à diversidade de aparelhos em cada técnica (2 tipos de magnetômetros e 2 modelos de espectrômetros de RPE com diversos sistemas de resfriamento, montagem de Raman e RBS), não nos ateremos ao fato de explicar seus métodos de funcionamento.

## Magnetômetro

As medidas de magnetização para obtenção das curvas de  $\chi(T)$  foram feitas em um magnetômetro MPMS-5 ( *Magnetic Property Measurement System*) *spectrometer quantum interference device* (SQUID) da Quantum Designs, assim como em um magnetômetro de menor sensibilidade, o PPMS – *model 6000* ( *Physical Property Measurement System*) também da Quantum Designs.

O magnetômetro SQUID mede facilmente momentos magnéticos da ordem de  $10^{-6}$  emu, enquanto que o magnetômetro PPMS, momentos magnéticos da ordem de  $10^{-4}$  emu.

Verificamos experimentalmente que este material a ser medido no magnetômetro deve ter comprimento máximo de aproximadamente 0,5 cm, pois acima disso a medida pode ser comprometida por problemas de calibração. No entanto, devemos trabalhar nesse limite, pois como se trata de filmes finos, quanto menor sua dimensão, muito menor será o número de centros paramagnéticos que estão dissolvidos no material, já que têm espessura aproximada de 1  $\mu\text{m}$ . E ainda, as taxas de dopagem variam em torno de 1% a 10% no máximo.

Desta maneira, foram cortadas lâminas de quartzo de 0,3 mm de espessura, em serra de fio de diamante, com 2,5 mm de largura por 5 mm de comprimento. Filmes em substratos destas dimensões apresentaram massas da ordem de  $10^{-5}$  g.

O material, para ser medido, foi fixado no interior de um tubo plástico, com uma tira plástica do próprio material do tubo como suporte. Para evitar que tremesse, foi fixada por

pressão física e por graxa de alto vácuo, largamente utilizada para esse fim, por apresentar mínimos sinais para/diamagnéticos, da ordem de  $10^{-6}$  emu.

As medidas nos magnetômetros foram feitas em rampa decrescente de temperatura, desde 300 K até 2 K, com taxa constante de 0,5 K/min. O campo magnético estático foi sempre constante de valor 1 T.

### **Espectrômetro de RPE**

Dois espectrômetros de RPE foram utilizados nas medidas realizadas. Um Varian E-Line Century Series (1974), e um Bruker Elexsys (1998), que possui mais recursos. Em ambos os espectrômetros foram utilizadas cavidades retangulares de temperatura ambiente modelo TE<sub>102</sub>, acopladas a sistemas de refrigeração, e banda X, com frequência de microonda por volta de 9,5 GHz.

Mais uma vez o problema de baixíssimos sinais foi o motivo de maior preocupação e trabalho. Tubos, cavidades e sistemas de refrigeração deveriam estar muito bem limpos, pois a menor impureza, quase imperceptível aos olhos, poderia fornecer um sinal de ressonância maior que o estudado. Isto se deve, novamente, à pequena fração de centros paramagnéticos ativos à ressonância, pela massa reduzida dos filmes, assim como por mecanismos de inhomogeneidade e de relaxação mais acentuados, por ser um material amorfo, acarretando em linhas largas de RPE.

Devido à susceptibilidade paramagnética, é esperado um sinal de ressonância a baixas temperaturas, abaixo de 50 K para o filme com Gd; enquanto que para os filmes com Er, o sinal esperado se dará a muito mais baixas temperaturas. Este é o motivo de um estudo em conjunto destas duas terras raras. O interesse maior está no Er, no entanto, é necessário conhecer o comportamento do Gd nesses tipos de filmes, já que é uma tarefa mais fácil devido à magnitude de seu sinal e ausência, em primeira ordem, dos efeitos de campos cristalinos. Isto ocorre porque o íon  $Gd^{3+}$  tem caroço de Xe e camada de valência  $4f^7$ , pois perdeu os elétrons das camadas  $5d^1$  e  $6s^2$ . O estado fundamental do  $Gd^{3+}$  é  $^8S_{7/2}$ .<sup>30</sup> Desta maneira tem

momento angular orbital nulo, fazendo com que a função de onda dos elétrons da camada de valência tenha simetria esférica. Assim, a correção de energia por causa do campo cristalino, é de segunda ordem, provocando menor relaxação *spin/rede*. Tratando-se do íon de  $\text{Er}^{3+}$ , este também tem caroço de Xe mas camada de valência  $4f^{11}$ , pois perdeu dois elétrons da camada  $6s^2$  e um da própria camada interna  $4f$ . Pode-se notar que a função de onda não é esférica por ter seu momento angular orbital não nulo ( $L=6$ ). Portanto, sua hamiltoniana de campo cristalino entra em primeira ordem na correção das energias, que mostra porque esses íons “sentem” muito mais o campo cristalino ao seu redor. Isto faz com que os *spins* tenham grande relaxação *spin/rede* via fonons. Só poderemos ver a linha de ressonância a muito baixas temperaturas ( $<20$  K), quando a presença dos fonons diminui consideravelmente.

Para fazer medidas em baixas temperaturas usa-se um sistema de refrigeração a hélio líquido, e um outro de fluxo de gás He, podendo alcançar temperaturas abaixo de 5 K.

Como os tubos de quartzo, também de alta pureza, utilizados para levar o material ao interior da cavidade ressonante, têm diâmetro interno de 2,8 mm, foram cortadas lâminas de quartzo, também de 0,3 mm de espessura, com dimensões de 2,5 mm por 11 mm. Largura máxima necessária para que entrasse no tubo sem problemas, e comprimento suficiente para fornecer um sinal bom, pois a cavidade tem 20 mm de altura. Para evitar vibração (microfonia), os filmes foram fixados com teflon no interior do tubo.

## Determinação da Massa

Para estimar a magnetização temos que saber a massa de cada filme. No entanto, por se tratar de filmes finos com massa da ordem de  $10^{-5}$  g, tivemos certos problemas na sua determinação.

A primeira tentativa foi fazer a pesagem, depois dissolver o filme em ácido, e fazer nova medida. A diferença das duas medidas daria a massa do filme. A idéia foi descartada porque destruiria o filme estudado. A segunda tentativa foi fazer o caminho inverso: pesar o substrato antes da deposição do filme, e depois de depositado. Foram feitos cortes precisos e numerados os substratos. Cada um deles foi pesado em uma balança E. Mettler de  $10^{-6}$  g de precisão. Mas, após a segunda pesagem, não se obteve precisão para determinação da massa de cada filme. Ficou claro que não seria possível medir sua massa, com as balanças disponíveis, e então deveríamos estimá-la.

Para estimar a massa de cada filme deveríamos medir seu volume, e relacioná-lo com sua massa molar, e a densidade de átomos média depositada por *rf – sputtering*. A área foi medida com um paquímetro, enquanto que a espessura foi medida com uma agulha eletrônica, através do degrau entre o substrato e o filme. Essas medidas variaram de  $8000 \text{ \AA}$  a  $11000 \text{ \AA}$ . Daí pôde-se determinar o volume de cada filme. Temos o exemplo do filme a-SiH (# 59):

$$\text{Área} = 8,733 \times 10^{-2} \text{ cm}^2$$

$$\text{Espessura} = 9,44 \times 10^{-5} \text{ cm}$$

$$\text{Volume} = 8,24 \times 10^{-6} \text{ cm}^3$$

Para encontrar a massa molar de cada um, foram utilizadas medidas de RBS, as quais relacionavam as concentrações parciais dos componentes do filme.

$$M_{\#59} = 90\% M_{\text{Si}} + 5\% M_{\text{Ar}} + 5\% M_{\text{H}}$$

$$M_{\#59} = 27,3 \text{ g/mol}$$

Sabendo a massa molar do filme e a estimativa de que são depositados cerca de  $4 \times 10^{22}$  átomos no processo de *rf-sputtering* com silício hidrogenado, temos:

$$\rho_{\#59} = \frac{M_{\#59}}{N_A} \cdot 4 \times 10^{22}$$

$$\rho_{\#59} = 1,8 \text{ g/cm}^3$$

Com esses dados podemos estimar a massa do filme:

$$m_{\#59} = \rho_{\#59} \cdot V_{\#59}$$

$$m_{\#59} = 1,5 \times 10^{-5} \text{ g}$$

Mas esta estimativa acarreta um erro considerável ( $\approx 18\%$ ) no processo de estudo da susceptibilidade magnética, que pode ser encontrado no apêndice.

## **iv Resultados Experimentais, Análises e Discussões**

### **a. Susceptibilidade Magnética ( $\chi$ ) Sem Campo Cristalino**

As curvas de magnetização extraídas dos magnetômetros foram analisadas de acordo com a lei de Curie–Weiss, com a finalidade de obtenção das concentrações de centros paramagnéticos dos filmes dopados com terras raras. Das curvas de magnetização, negativas em quase toda faixa de temperatura devido à contribuição diamagnética superar a paramagnética, foram subtraídas curvas de referência a fim de eliminar as contribuições não referentes ao sistema de spins das RE. Essas curvas de referência são medidas da lâmina de quartzo limpa (sem filme depositado), filmes finos de a-Si, a-SiH, e a-SiH:RE<sub>NM</sub> (RE não magnética), evidentemente da mesma proveniência e com as mesmas dimensões, mantendo igual sequência de medida e fixação do suporte. Efetuando esse tipo de subtração, podemos obter o sinal da magnetização das RE eliminando as contribuições das magnetizações do suporte, da lâmina de quartzo, do filme de silício amorfo hidrogenado ou não, e do próprio caroço do íon de RE. Desta maneira, o sinal paramagnético devido unicamente aos spins do Er e do Gd é obtido, inclusive livre, da contribuição diamagnética de seus próprios orbitais eletrônicos.

Dessa forma, fazendo uso da lei de Curie, equação (19), levemente modificada, agora chamada de lei de Curie-Weiss, por sofrer uma correção na temperatura, poderemos, através da medida de magnetização, decidir sobre a valência dos íons de terras raras que estão dopando os filmes, e determinar sua concentração. A concentração que obteremos será de centros paramagnéticos com valência 3+, ou seja, RE<sup>3+</sup>. A correção é feita com a mudança de T por (T - T<sub>c</sub>), onde T<sub>c</sub> é a temperatura crítica que abaixo dela pode-se encontrar uma magnetização espontânea não nula.

A susceptibilidade magnética total pode ser dada por uma componente diamagnética somada a uma componente paramagnética:

$$\chi_T = \chi_D + \chi_P \quad (55)$$

onde  $\chi_T$ ,  $\chi_D$ , e  $\chi_P$  significam, respectivamente, susceptibilidades total, diamagnética e paramagnética.

Utilizando a equação (19), e fazendo a correção na temperatura, a susceptibilidade paramagnética (lei de Curie-Weiss) é dada por: <sup>3</sup>

$$\chi(T) = \frac{1}{3} \frac{N}{V} \frac{\mu_B^2 p^2}{k_B (T - T_c)} \quad (56)$$

onde “ $N/V$ ” é a densidade volumétrica dos íons que servirão de centros paramagnéticos,  $\mu_B$  é o magneton de Bohr, “ $p$ ” é o número efetivo de magnetons de Bohr, e  $k_B$  é a constante de Boltzmann.

O número efetivo de magnetons de Bohr é dado pela seguinte expressão:

$$p = g(J, L, S) \sqrt{J(J+1)} \quad (57)$$

onde “ $g$ ” é o fator de Landé ou simplesmente fator  $g$ , que é o fator que relaciona o momento magnético com o magneton de Bohr ( $\vec{\mu} = -g(JLS)\mu_B \vec{J}$ ).

Podemos computar o fator de Landé com a seguinte expressão:

$$g(JLS) = \frac{1}{2}(g_0 + 1) - \frac{1}{2}(g_0 - 1) \left[ \frac{L(L+1) - S(S+1)}{J(J+1)} \right] \quad (58)$$

onde  $S$  é o momento angular de spin,  $L$  o momento angular orbital,  $J$  o momento angular total, e  $g_0$  é o fator de Landé para o elétron.

Se o fator  $g_0$  for tomado como exatamente 2, temos:

$$g(JLS) = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \left[ \frac{S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)} \right] \quad (59)$$

Dessa maneira, para encontrar o valor da concentração dos centros paramagnéticos fizemos um ajuste da curva da  $\chi$  obtida da curva experimental de magnetização, para a função de Curie-Weiss:

$$y(x) = P_1 + \frac{P_2}{x - P_3} \quad (60)$$

onde  $y(x)$  é a  $\chi_T$ , e  $x$  é a temperatura  $T$ ;  $P_3$  é  $T_c$ .

Com base na função (60) acima, e na expressão da susceptibilidade (56), podemos extrair o parâmetro  $P_2$ :

$$P_2 = \frac{1}{3} \frac{N}{V} \frac{\mu_B^2 p^2}{k_B} \quad (61)$$

Assim, poderemos obter a concentração dos íons paramagnéticos dos filmes de Si, de acordo com a seguinte expressão:

$$n_{RE} = \left( \frac{3M_F k_B}{N_A \mu_B^2 p^2} \right) P_2 \quad (62)$$

onde  $M_F$  é a massa molar do filme fino, e  $N_A$  é o número de Avogadro. As constantes serão usadas no sistema cgs de unidades.

Os valores teóricos do número efetivo de magnetons de Bohr para os íons  $Gd^{3+}$  ( $S = 7/2$ ),  $Er^{3+}$  ( $J = 15/2$ ), e  $DB$  ( $S = 1/2$ ) são: <sup>3</sup>

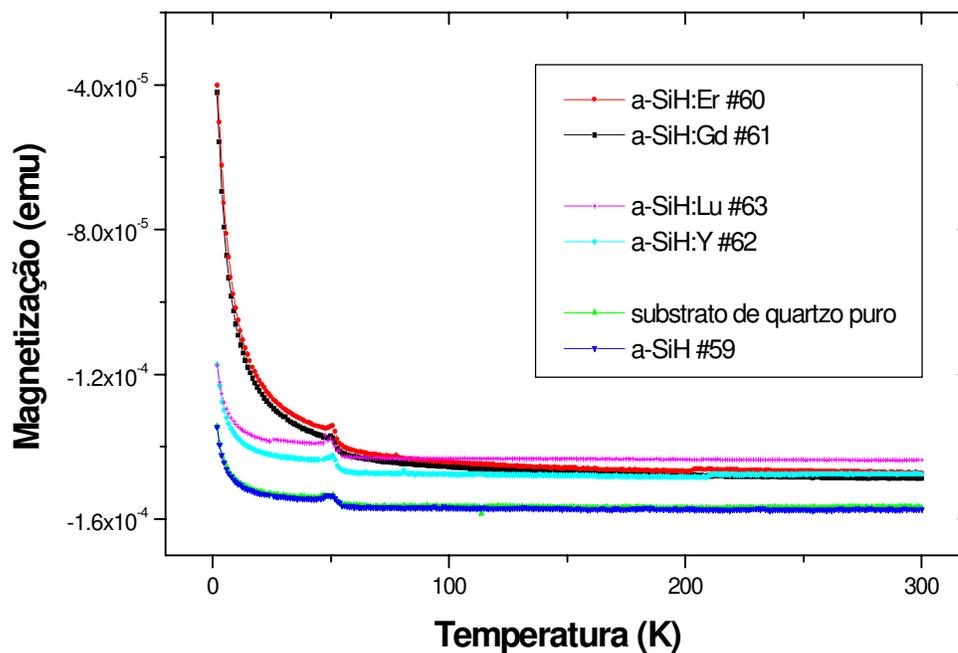
$$\begin{aligned} p_{Gd} &= 7,94 \text{ (medido é } 8,0) \\ p_{Er} &= 9,59 \text{ (medido é } 9,5) \\ p_{DB} &= 1,73 \end{aligned} \quad (63)$$

Com o parâmetro  $P_2$  obtido experimentalmente através da curva de ajuste, podemos extrair as concentrações dos dopantes paramagnéticos de cada filme supondo suas valências, no caso em particular das RE,  $Gd^{3+}$  e  $Er^{3+}$ .

Apesar de terem sido medidos mais de 50 filmes finos de silício amorfo, não serão mostrados todos os gráficos, pois são muito semelhantes. Mostraremos a seguir as curvas de magnetizações assim como são extraídas do magnetômetro, bem como as curvas de

susceptibilidade magnética, e suas inversas, já devidamente subtraídas de todas as magnetizações pertinentes.

Na figura 14 a seguir, poderemos ver as diferentes magnetizações da lâmina de quartzo, do filme de silício hidrogenado puro, dos filmes dopados com RE não magnéticas ( $RE_{NM}$ ) e daqueles dopados com RE magnéticas:



**Figura 14:** *Curvas de magnetização versus temperatura, do substrato e de diferentes filmes em estudo e para referência.*

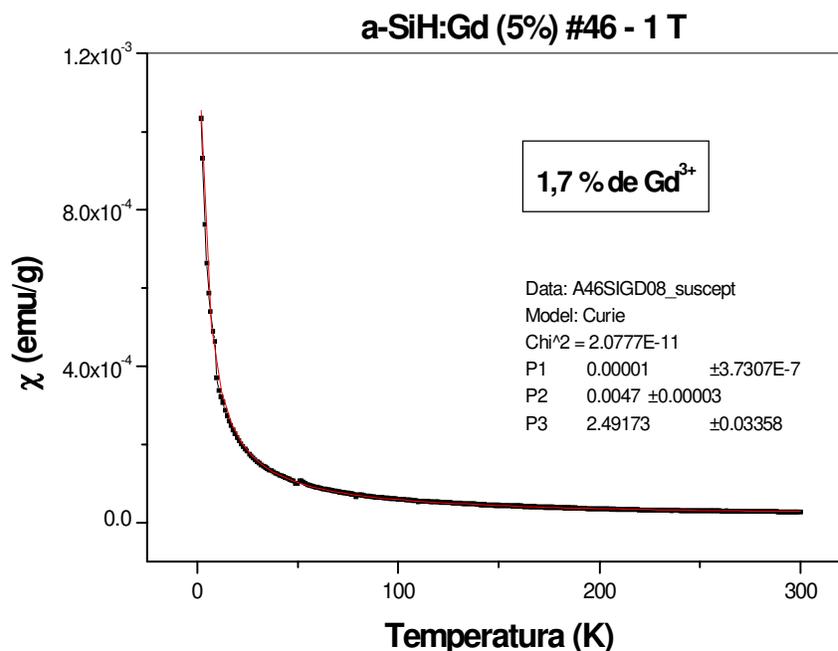
Na figura 14 acima, as curvas verde e azul superpostas abaixo, respectivamente as curvas da lâmina de quartzo puro e do filme a-SiH (todos os filmes estão sobre lâminas de quartzo idênticas à medida), não apresentam grande diferença. Exceto pelo fato de que o diamagnetismo do a-SiH é um pouco maior, fazendo com que sua curva apresente valores de

magnetização menores. Isso é compreensível pelo fato de que um filme não paramagnético sobre um substrato, tenha maior diamagnetismo que o substrato puro.

As curvas intermediárias azul claro e lilás, dos filmes de silício amorfo hidrogenado dopados com RE<sub>NM</sub>, respectivamente Y e Lu, estão em um patamar acima, indicando que seus diamagnetismos são menores que o do a-SiH. Não faz muito sentido, do ponto de vista atômico, pois ao doparmos os filmes com RE<sub>NM</sub> estamos aumentando a massa molar do filme, o que a princípio aumentaria seu diamagnetismo. Certamente o problema é molecular, já que as ligações formadas fazem com que o diamagnetismo diminua. Como a curvatura paramagnética (região de maior magnetização abaixo de 20 K) nesses filmes é semelhante às curvaturas paramagnéticas do quartzo e do a-SiH, podemos atribuir esse paramagnetismo a impurezas, provavelmente de Fe<sup>3+</sup> e/ou Fe<sup>2+</sup>, existentes no substrato de quartzo, mesmo sendo de alta pureza.

As curvas preta e vermelha, dos filmes dopados com Gd e Er respectivamente, mostram um diamagnetismo similar ao dos filmes dopados com Y e Lu, e apresentam curvaturas paramagnéticas bem pronunciadas a partir de 50 K. O filme dopado com Lu mostrou-se menos diamagnético que os outros.

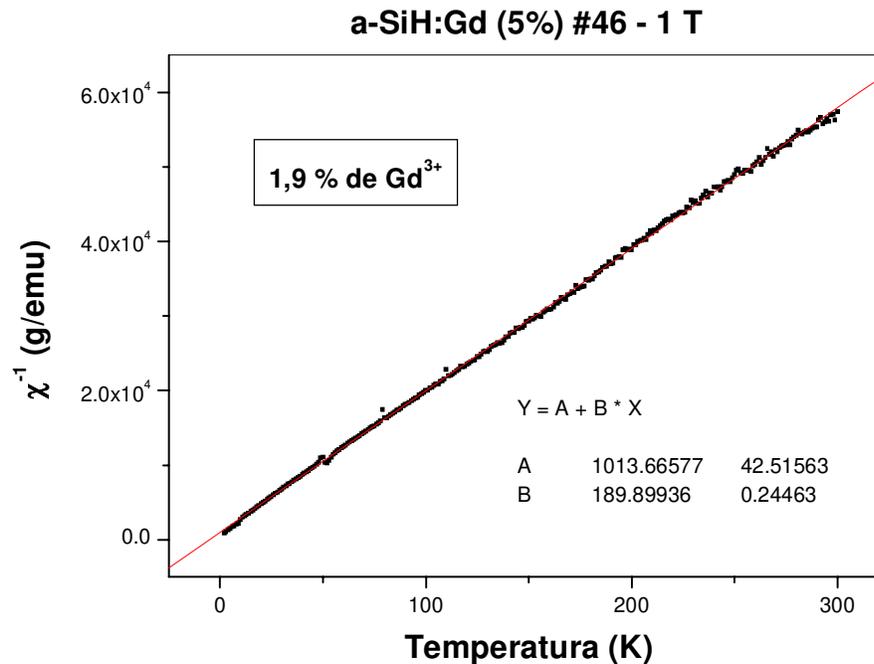
Os pequenos picos que aparecem na região de 50 K em todos os filmes é a curvatura paramagnética devido à transição para-antiferromagnética do oxigênio sólido que está contaminando a câmara do suporte.<sup>31</sup> Mas, por ser um problema extrínseco ao sistema de spins, aparecendo em todos os filmes analisados, podemos facilmente subtraí-lo.



**Figura 15:** Curva de susceptibilidade magnética e de ajuste teórico do íon de Gd<sup>3+</sup> dentro do filme de silício amorfo hidrogenado #46, de concentração nominal de 5 %.

Para gerar o gráfico da figura 15 acima, fizemos uso da curva de magnetização total, extraída do magnetômetro SQUID, do filme a-SiH:Gd #46, e subtraímos da curva de magnetização do filme a-SiH:Y #62. Feita essa subtração, eliminamos as contribuições diamagnéticas do suporte da amostra, da lâmina de quartzo, do filme a-SiH, das camadas eletrônicas fechadas do Gd<sup>3+</sup>, e também do pico de  $\chi$  do oxigênio sólido. Dessa forma, o sinal da magnetização, agora totalmente positivo, é proveniente apenas do paramagnetismo dos elétrons desemparelhados dos íons de Gd<sup>3+</sup>. Dividimos esta curva de magnetização pelo campo magnético de 1 T aplicado, e também pela massa do filme #46 em gramas, a fim de obter a curva de susceptibilidade magnética em função da temperatura T. Com a curva de  $\chi$  pudemos fazer o ajuste com a lei de Curie–Weiss, obtendo os parâmetros  $P_1$ ,  $P_2$  e  $P_3$ , como mostrado. Utilizando o parâmetro  $P_2$  juntamente com a equação (62), obtivemos a concentração de íons de Gd<sup>3+</sup> presentes no filme #46. Esta concentração será denominada nas tabelas, de concentração a partir de  $\chi$ . O filme apresentou 1,7(3)% de Gd<sup>3+</sup>, contra uma concentração nominal de 5%, por este método.

Vejamos agora a curva inversa da  $\chi$  do  $Gd^{3+}$ :

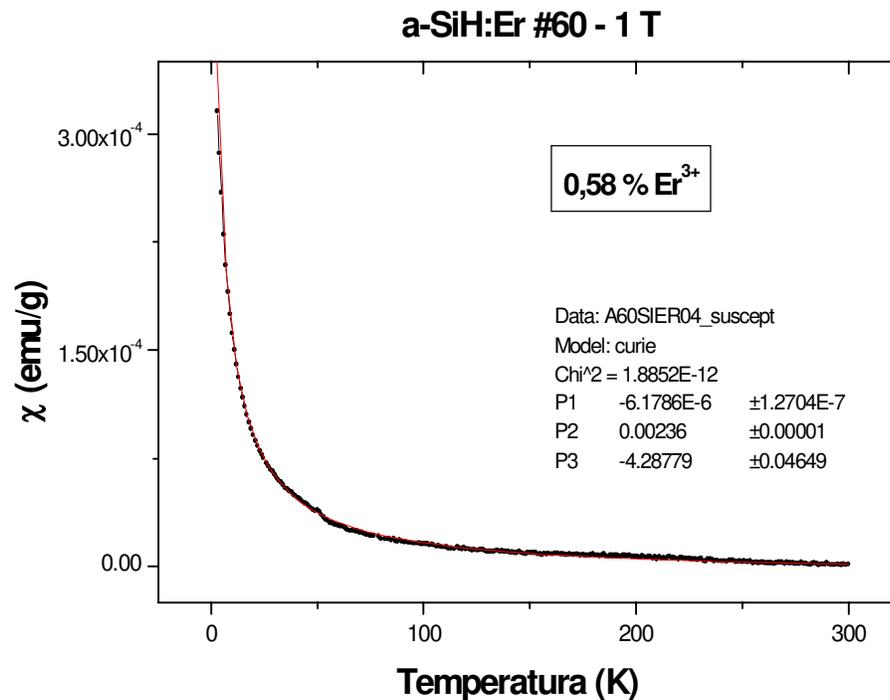


**Figura 16:** Curva da inversa da susceptibilidade magnética do íon de  $Gd^{3+}$  dentro do filme de silício amorfo hidrogenado #46, de concentração nominal de 5%.

Esta curva (figura 16) foi gerada através da expressão  $1/\chi$  depois de efetuada a subtração do seu próprio parâmetro  $P_1$ . Pela teoria de Curie, esperamos que o gráfico seja uma reta, pelo menos na região de mais alta temperatura. No entanto, devido à magnitude do sinal medido, da ordem de  $10^{-4}$  emu/g, a relação sinal/ruído é pior nesta região de T. Assim a região que apresenta menor erro é a região de mais baixa temperatura, onde a  $\chi$  assume valores quase uma ordem de grandeza maiores, aumentando significativamente a relação sinal/ruído. Ou seja, a região de mais baixa temperatura é onde normalmente verificamos uma reta melhor definida. Fazendo um ajuste linear da curva obtida, pudemos extrair o parâmetro  $P_2$  do inverso do coeficiente angular da reta ( $P_2 = 1/a$ ). Agora, com este novo valor de  $P_2$ , obtemos uma nova concentração de íons de  $Gd^{3+}$  presentes no filme, denominada de concentração por  $\chi^{-1}$ . No

caso do filme #46 obtivemos uma concentração de 1,9(4)%, pouco maior que a concentração obtida por  $\chi$ , mas dentro da faixa de erro.

Em seguida temos a curva para os íons de  $\text{Er}^{3+}$  no filme fino de silício amorfo hidrogenado:

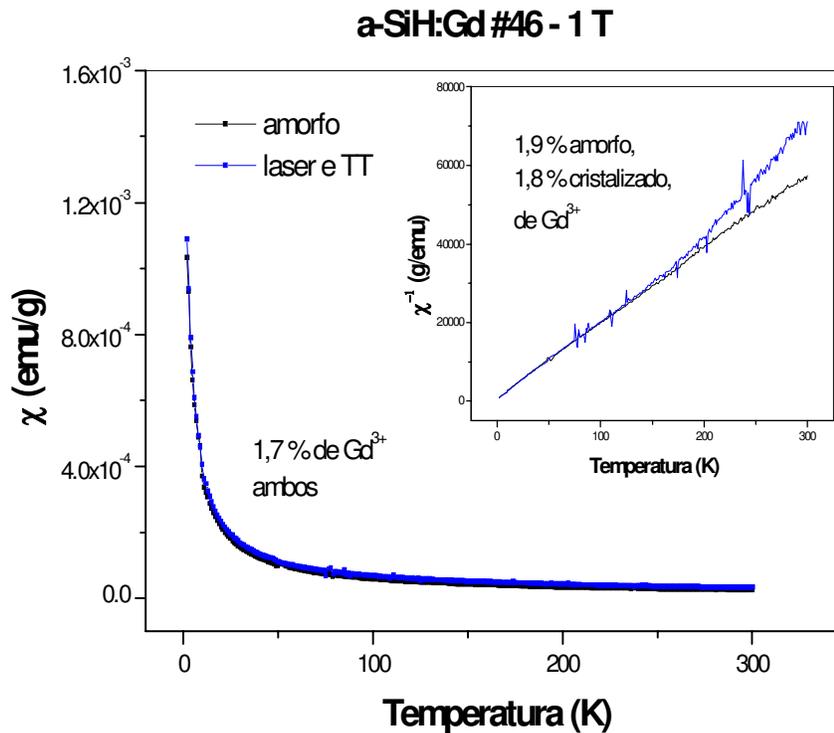


**Figura 17:** Curva de susceptibilidade magnética do íon de  $\text{Er}^{3+}$  dentro do filme de silício amorfo hidrogenado #60, de concentração nominal de 1%.

A figura 17 acima pode ser analisada da mesma maneira que a figura 15. A concentração obtida por  $\chi$  foi de 0,58% de  $\text{Er}^{3+}$ , contra uma concentração nominal de 1%.

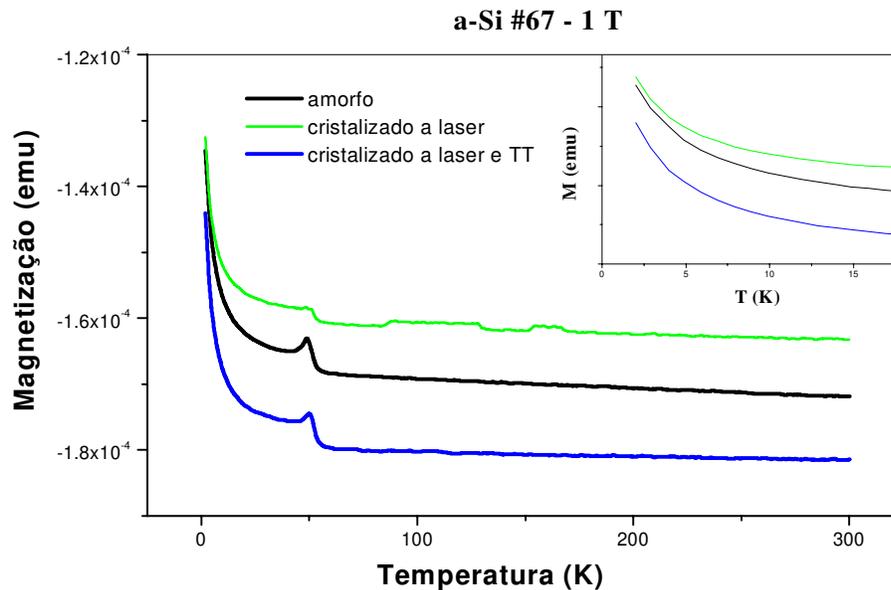
Algumas amostras foram estudadas no seu estado amorfo, e em seguida foram estudadas também cristalizadas a laser e por tratamento térmico em forno. Com o laser temos uma cristalização abrupta, por isso fazemos em seguida o tratamento com forno, a fim de rearranjar a rede cristalina formada, de modo a diminuir o *stress* interface amorfo x cristal.

Abaixo podemos notar a tênue diferença entre as curvas da susceptibilidade magnética e de sua inversa para a amostra a-SiH:Gd #46:



**Figura 18:** Curvas de susceptibilidade magnética e sua inversa versus temperatura, para o filme fino a-SiH:Gd #46 em estado amorfo e cristalizado a laser e tratamento térmico.

A figura 18 acima mostra que as concentrações do filme em ambos os estados foi de 1,7(3)% por  $\chi$ , e 1,9(4)% e 1,8(4)% por  $\chi^{-1}$ , para os estados amorfo e cristalizado respectivamente. Só há uma diferença visível nas curvas de  $\chi^{-1}$  na parte de alta temperatura, onde piora a relação sinal/ruído. Devido à margem de erro não podemos afirmar nada sobre essa diferença de concentrações.



**Figura 19:** Curva de magnetização versus temperatura para o filme fino a-Si #67 em seu estado amorfo e cristalizado a laser, e a laser e tratamento térmico (Laser e TT).

A figura 19 mostra a diferença entre as curvas de magnetização do filme a-Si #67 em seu estado amorfo e em seus estados cristalizados a laser, e a laser e TT. Podemos verificar que o diamagnetismo do filme diminuiu ao ser tratado com laser apenas, mas apresentou maior diamagnetismo ao sofrer tratamento térmico no forno. Note que o rabo paramagnético é menor na curva verde em relação ao amorfo, enquanto que na curva azul, é um pouco mais evidenciado. A intensidade da curvatura paramagnética alterou seu valor à medida que o diamagnetismo do filme foi alterado em cada processo. Ou seja, ao cristalizar o filme a laser, diminuíram tanto o diamagnetismo quanto o paramagnetismo; e ao tratá-lo termicamente, seu diamagnetismo e seu paramagnetismo aumentaram. Esta curva paramagnética mais evidenciada, ou menos evidenciada, acarreta em uma maior ou menor concentração das DB, respectivamente. Ou seja, os tratamentos térmicos alteram a estrutura cristalina do material do filme passivando DB, modificando dessa maneira seu diamagnetismo.

Realizamos os procedimentos descritos acima para extração das concentrações de diversos filmes finos, obtidas através das curvas de  $\chi$  e  $\chi^{-1}$ . A primeira série foi tabelada e vem

a seguir, sendo considerada importante, pois o filme a-SiH:Gd #46, foi o primeiro a apresentar a linha de ressonância paramagnética eletrônica:

**Tabela 1** - Análise das curvas de susceptibilidade no PPMS, subtraindo o sinal do substrato de quartzo limpo (substrato + tubo).

filme	# amostra	Concentração (%)		
		Nominal	$\chi$	$\chi^{-1}$
a-SiH:Gd	44 (TT)	2	1,1(3)	1,4(4)
	45	2	1,4(4)	1,8(5)
	46	5	1,7(4)	1,9(5)
a-SiH:Er	48	1	0,10(3)	0,3(1)
	49	1	0,10(3)	0,20(6)

A tabela 1 acima mostra as concentrações de filmes dopados com Gd e Er a partir de curvas de magnetizações extraídas do magnetômetro PPMS, de menor sensibilidade, com seus sinais subtraídos da referência de quartzo. O filme a-SiH:Gd #44 é idêntico ao #45, mas o primeiro sofreu tratamento térmico em forno por 15 minutos à temperatura de 100°C, 200°C e 300°C, consecutivamente. A concentração do filme amorfo #45 tende a valores maiores que o filme “cristalizado”, no entanto, os valores são iguais dentro da faixa de erro. A partir da amostra #46, o processo de deposição dos filmes no *rf – sputtering* foi modificado. A pressão da câmara foi diminuída de  $5 \times 10^{-3}$  Torr para  $1 \times 10^{-1}$  Torr. Isso fez com que as concentrações obtidas através da  $\chi$  e da  $\chi^{-1}$  assumissem valores cerca de uma ordem de grandeza menores que os nominais. Os filmes a-SiH:Er #48 e #49 também foram depositados diferentemente dos demais. Como o problema de magnitude do sinal magnético era crítico no magnetômetro PPMS, foram feitos esses dois filmes com maior espessura, a fim de aumentar a magnetização. Com uma deposição de 8 h de duração, o filme #48 obteve espessura de 2  $\mu\text{m}$ , enquanto que com uma deposição de 6 h em um dia e mais 6 h em outro dia, o filme #49 obteve espessura de 3  $\mu\text{m}$ . Não foi obtida uma concentração muito superior às dos outros filmes por ter sido mudada a pressão da câmara. Mesmo assim descartamos a idéia por, em um processo dispendioso de deposição, aumentássemos apenas um fator 2 na massa do filme.

A tabela 2 a seguir mostra a mesma série estudada na tabela 1, mas com um tratamento diferente das curvas de magnetização. Neste caso fizemos a subtração da curva de magnetização do filme a-SiH #29, ao invés de subtrair apenas o substrato de quartzo limpo. Os dados a seguir serão mais confiáveis que os anteriores, mas ainda não são perfeitos, já que não estamos subtraindo a contribuição diamagnética das camadas eletrônicas dos íons de  $Gd^{3+}$  e  $Er^{3+}$ .

**Tabela 2** - Análise das curvas de susceptibilidade no PPMS, subtraindo o sinal da referência de a-Si:H (#29, a-SiH + substrato + tubo).

filme	# amostra	Concentração (%)		
		Nominal	$\chi$	$\chi^{-1}$
a-SiH:Gd	44 (TT)	2	1,6(4)	1,8(4)
	45	2	2,1(5)	2,3(6)
	46	5	1,7(4)	1,9(5)
a-SiH:Er	48	1	0,7(2)	0,8(2)
	49	1	0,3(1)	0,5(2)

As concentrações nesta tabela 2, obtidas por  $\chi$  e por  $\chi^{-1}$  apresentaram valores mais próximos do que na tabela 1. E ainda, as concentrações dos filmes #48 e #49 tiveram seus valores muito mais próximos dos valores de concentrações nominais.

Apesar das medidas das tabelas 1 e 2 terem sido feitas no magnetômetro PPMS, de menor sensibilidade, obtivemos bons resultados, coerentes com os dados nominais.

Até esta parte do trabalho não havia a possibilidade de subtrair o diamagnetismo decorrente do caroço dos íons de RE, então foi feita uma série com este propósito, com cinco tipos de filmes. Uma série com dois modelos de dimensões de substratos (para medidas no SQUID e RPE) para os filmes de a-SiH, a-SiH:Er, a-SiH:Gd, e ainda os filmes dopados com terras raras não magnéticas, a-SiH:Y e a-SiH:Lu. Analisando também estes filmes, teríamos a

oportunidade de simplificar ao máximo o sinal magnético obtido, restringindo-o (dentro do possível) ao sistema de spins a ser estudado ( $RE^{3+}$ ). Depois de serem feitas as medidas nos materiais amorfos, foram feitas cristalizações a laser, e então novas medidas. E ainda, depois de cristalizadas a laser, foram feitos tratamentos térmicos com forno, e em seguida, mais medidas. Os resultados são mostrados na tabela a seguir:

**Tabela 3** - Relação de massas e concentrações de filmes de silício puro, hidrogenado, dopados com Er ou Gd, podendo ser amorfos, cristalizados a laser, ou cristalizados a laser e em seguida tratados termicamente no forno (Laser e TT).

amostras	Massa (x 10 <sup>-5</sup> g)		Concentração (%)									
	filme		Amorfo					Cristalizado				
	Peque- no	grande	nominal	RBS	$\chi$	$\chi^{-1}$	RPE	Laser		Laser e TT		
								$\chi$	$\chi^{-1}$	$\chi$	$\chi^{-1}$	RPE
#46 a-SiH:Gd		4,3(7)	5		1,7(3)	1,9(4)	0,5	1,7(3)	1,9(4)	1,7(3)	1,8(4)	-
#61 a-SiH:Gd	1,4(2)		7	0,7	1,1(2)	1,0(2)	-					
#68 a-SiH:Gd	1,7(3)	4,1(7)	7		1,3(2)	1,2(2)	-	0,7(1)	0,8(2)	0,6(1)	0,5(1)	-
#77 a-Si:Gd		7(1)	7		10(2)	11(2)	7,6					
#88 a-Si:Gd		7(1)	7							9(2)	9(2)	6,9
#60 a-SiH:Er	2,1(4)		7	0,5	0,6(1)	0,6(1)	-					
#69 a-SiH:Er	1,7(3)	4,0(7)	7		0,9(2)	0,8(2)	-	0,8(2)	0,8(2)	0,7(1)	0,9(2)	-
#67 a-Si (DB)		3,5(6)			1,4(4)	4(1)	0,36	0,5(2)	1,9(8)	1,1(2)	3(1)	0,12

A tabela 3 acima, mostra as massas de cada filme, assim como suas concentrações nominal, por RBS, por  $\chi$ , por  $\chi^{-1}$ , e por RPE, dos filmes finos em seus estados amorfo, cristalizado a laser, e cristalizado a laser e tratamento térmico. As concentrações do filme #67 dizem respeito às concentrações das DB, enquanto que as demais, dizem respeito às

respectivas RE que dopam seus filmes. Os filmes #60, #61, #68 e #69 foram crescidos com baixa pressão na câmara ( $1 \times 10^{-3}$  torr), enquanto que os demais, com pressão na câmara mais alta ( $5 \times 10^{-3}$  torr). Podemos notar que as concentrações dos filmes crescidos com baixa pressão são cerca de uma ordem de grandeza mais baixas que as nominais, enquanto que os filmes crescidos com mais alta pressão, da mesma ordem de grandeza, e até mesmo com valores superiores. É muito difícil estimar concentrações nominais com certeza nos filmes crescidos em aparelhos de *rf-sputtering*, já que são muito os parâmetros envolvidos. Assim, a pressão da câmara foi um fator primordial na determinação da concentração das impurezas dos filmes, assim como o é o fator *sputter yield* de cada RE, a temperatura do substrato e portanto o tempo de deposição, os gases que compõem a atmosfera na câmara, a relação entre as áreas dos alvos, etc.

As concentrações obtidas para o filme a-SiH:Gd #46 foram as mesmas para todos os estados nos métodos da  $\chi$  e da  $\chi^{-1}$ , resultando em valores entre 1,7(3)% e 1,9(4)%, frente a uma concentração nominal de 5%. Essas medidas foram bem precisas devido à alta concentração de  $Gd^{3+}$  no filme. No estado amorfo foi possível identificar a linha de ressonância do Gd, e portanto sua concentração a partir de RPE, resultando em 0,5%. Quando o filme foi estudado no seu estado cristalizado, a linha de ressonância deixou de aparecer. Como a linha encontrada tinha da ordem de 1000 G de largura de linha, e a estimativa de concentração é feita através da comparação com uma linha padrão de largura de linha duas ordens de grandeza menor, o erro neste cálculo é muito grande. Isso faz com que o resultado de estimativa de concentração por  $\chi$  e por  $\chi^{-1}$ , sejam muito mais confiáveis.

Os filmes a-SiH:Gd #61 e #68 são idênticos na maneira de preparo, e apresentaram um resultado de concentração da mesma ordem de grandeza que o resultado extraído da técnica de RBS. Esses filmes foram crescidos com baixa pressão na câmara apresentando 0,7% de concentração por RBS contra 7% nominal. Somente o filme #68 foi cristalizado, resultando em uma menor concentração de íons de  $Gd^{3+}$  neste estado do que no estado amorfo.

Os filmes a-Si:Gd #77 e #88 foram crescidos com a mesma relação de áreas dos alvos de Si e Gd dos filmes #61 e #68, mas com duas diferenças no processo de deposição; a

primeira é que foram crescidos com mais alta pressão na câmara ( $5 \times 10^{-3}$  torr), e a segunda é que a atmosfera era somente de Ar, sem introdução proposital de  $H_2$ . Isso leva à produção de um filme unicamente de Si e Gd, que apresentariam uma concentração de impureza de H de no máximo 0,5%. Devido a essas mudanças, houve maior deposição de  $Gd^{3+}$  nos filmes, o que levou as concentrações estimadas por  $\chi$  se aproximarem das concentrações nominais, que eram uma ordem de grandeza superiores. Obtivemos 10% de  $Gd^{3+}$  nos filmes contra 7% nominal. Já a ausência de H causou o aparecimento da linha de ressonância paramagnética eletrônica mesmo em temperatura ambiente, e com uma largura de linha bem inferior. Isso proporcionou uma estimativa de concentração a partir da técnica de RPE muito mais segura, obtendo valores em torno de 7%. Os filmes #77 e #88 foram crescidos simultaneamente, mas o #77 foi mantido amorfo, enquanto o #88 sofreu tratamento a laser e com forno. As concentrações do filme #88 mostram que a concentração de  $Gd^{3+}$  diminuiu (porém permanecendo iguais dentro do erro) após os tratamentos a laser e com forno, com relação ao seu estado amorfo.

Os filmes a-SiH:Er #60 e #69 também foram preparados de maneira idêntica, sendo cristalizado somente o #69. Esses filmes apresentaram comportamentos muito semelhantes a aqueles dos filmes a-SiH:Gd #61 e #68, exceto pelo fato de a concentração dos íons de  $Er^{3+}$  não terem diminuído após o tratamento no filme. As concentrações estimadas também se assemelham à da técnica de RBS, que permanece uma ordem de grandeza inferior à concentração nominal.

Se compararmos a última linha da tabela 3 com a figura 19, poderemos perceber que a concentração das DB por  $\chi$  e por  $\chi^{-1}$  apresentaram valores com um fator três de diferença, e as concentrações do filme a-Si (sem dopagem de H) #67 foram maiores no seu estado amorfo do que no cristalizado a laser. Agora, com o tratamento no forno, o filme aumentou seu número de DB, em relação ao estado anterior, porém, sem alcançar seu valor inicial (não levando em consideração a faixa de erro). No entanto, devemos considerar o erro nesses cálculos, pois são maiores que nos filmes dopados com RE. Isso se deve ao fato de que a magnitude da curvatura paramagnética é menor que das RE, e que a curva de magnetização do quartzo é o único sinal que podemos subtrair da curva de magnetização das DB.

Esse filme apresentou uma linha de RPE das DB muito bem resolvida, e de largura de linha da mesma ordem de grandeza da linha padrão. Isso acarretou em uma estimativa do número das DB, e portanto de sua concentração, com um pequeno erro associado. Esse fato resulta na concentração estimada a partir da linha de RPE ser mais confiável que aquelas estimadas a partir de  $\chi$  ou de  $\chi^{-1}$ . Note que a concentração das DB diminuiu de um fator três do filme no estado amorfo para o filme no estado cristalizado a laser e no forno.

## b. Susceptibilidade Magnética ( $\chi$ ) Com Campo Cristalino

Quando pensamos em susceptibilidade magnética, na verdade estamos levando em consideração a diferença entre populações de dois ou mais níveis degenerados que formavam o estado fundamental. Temos três fatores primordiais na análise de  $\chi$  com concentração diluída. Um deles é a temperatura T, outro é o campo magnético H, que, de acordo com o fator de Boltzmann, popula mais ou menos os níveis de energia. O terceiro é a influência do campo cristalino da amostra sobre os íons de RE. Conforme for a estrutura da vizinhança local, poderemos ter diferentes estados fundamentais. Isto é mais conhecido como “*splitting* de campo cristalino”. Dependendo do momento angular do íon, ou seja, da simetria de seus orbitais eletrônicos, teremos diferentes efeitos do campo cristalino.

No caso do íon de  $Gd^{3+}$ , que apresenta  $L = 0$ , ou melhor, estado fundamental  $^8S_{7/2}$ , devido à simetria esférica de seu orbital, a influência do campo cristalino para separar os estados é mínima. Já o íon de  $Er^{3+}$ , que apresenta  $L$  não nulo e estado fundamental  $^4I_{15/2}$ , não possui simetria esférica, o que faz com que os níveis de energia sofram maior influência do campo cristalino do que o  $Gd^{3+}$ . Isso gera uma separação maior dos níveis de energia, e conseqüente alteração da distribuição de população entre esses níveis, ocasionando uma susceptibilidade magnética dependente de T e H diferente da lei de Curie, devido ao número efetivo de magnetons de Bohr não ser o valor máximo.

Para determinação das concentrações dos íons de RE, consideramos, para toda faixa de temperatura, que o momento magnético efetivo assume seu valor total, e que a magnetização segue a lei de Curie. Ou seja, não levamos em consideração o *splitting* de campo cristalino nos íons de RE. Para se ter certeza de que isso não acarretaria erro na determinação das concentrações, fizemos um estudo teórico da  $\chi$  do íon de  $\text{Er}^{3+}$  na faixa de temperatura e campo magnético utilizados nas experiências, simulando diversas intensidades de campos cristalinos cúbicos.

Foi calculada a magnetização com a função de partição para o íon de  $\text{Er}^{3+}$  utilizando a hamiltoniana de efeito Zeeman e campo cristalino cúbico:

$$H = H_Z + H_{CC} \quad (64)$$

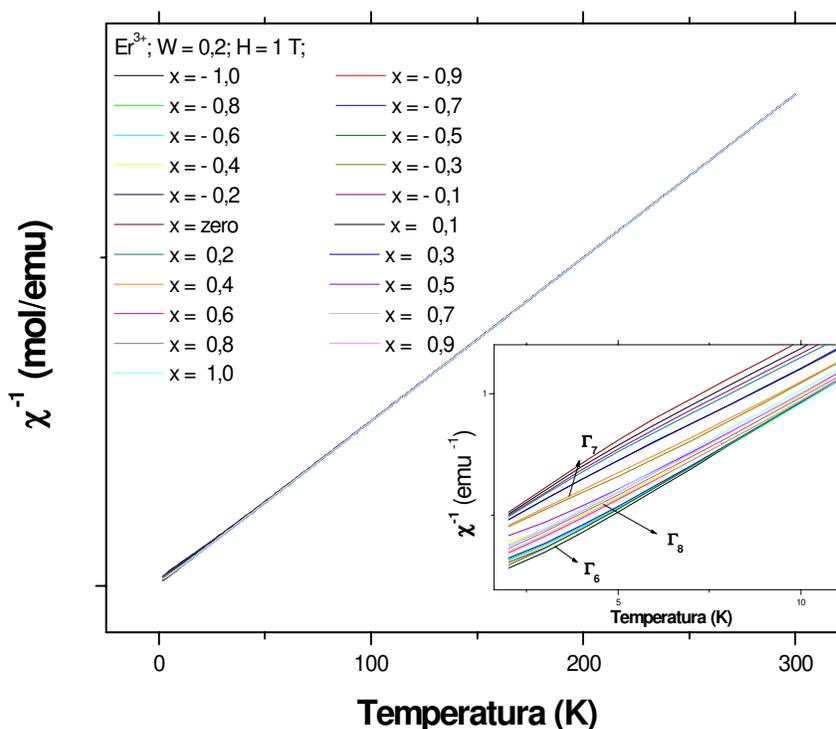
O operador  $H_Z = g\mu_B \mathbf{H} \cdot \mathbf{J}$  é o efeito Zeeman, e o operador  $H_{CC}$ , para um potencial de simetria cúbica, é dado pelos parâmetros W e x, como se segue:<sup>32</sup>

$$H_{CC} = W \left[ x \left( \frac{O_4}{F(4)} \right) + (1 - |x|) \left( \frac{O_6}{F(6)} \right) \right] \quad (65)$$

O termo entre colchetes representa a hamiltoniana mais genérica dos termos de campo cristalino de quarta e sexta ordem. Os autovalores correspondem às energias do campo cristalino de acordo com o fator de escala W. O coeficiente x pode assumir valores entre -1 e +1. Para diferentes valores de x temos diferentes estados fundamentais. Para o caso específico do  $\text{Er}^{3+}$  em campo cristalino cúbico, temos:



Foram analisadas diversas curvas, que representam os valores de  $\chi$  para os vários estados fundamentais diferentes do íon de  $\text{Er}^{3+}$ . As curvas de  $\chi$  foram transformadas nas suas respectivas inversas para que a diferença ficasse mais visível:

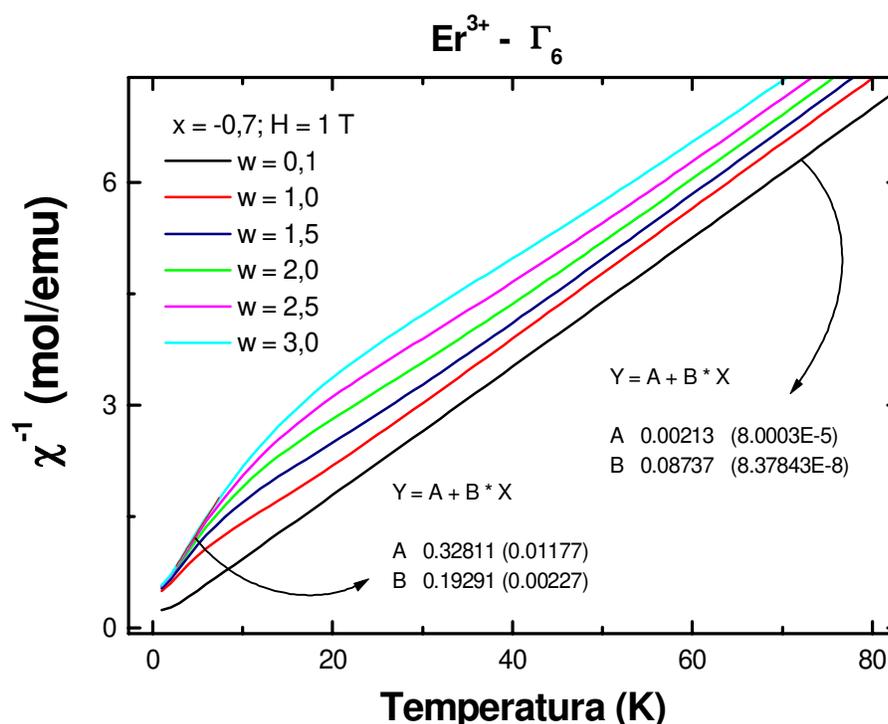


**Figura 21:** Simulação da inversa da susceptibilidade magnética do íon de  $\text{Er}^{3+}$  com campo magnético de 1 T, em campo cristalino de simetria cúbica.

A figura 21 mostra as curvas de  $\chi^{-1}$  para o íon de  $\text{Er}^{3+}$  em campo cristalino de simetria cúbica. A altas temperaturas temos a perfeita lei de Curie com uma função de primeiro grau. Nas simulações, como a separação total dos estados do  $\text{Er}^{3+}$  em simetria cúbica deve variar aproximadamente entre 100 K e 200 K, o parâmetro W, que controla o fator de escala da energia entre os estados, foi fixado em 0,2, representando uma separação total de 120 K. A variação do parâmetro x, desde  $-1$  até  $+1$ , fez com que calculássemos a susceptibilidade magnética com os diferentes estados fundamentais do diagrama de energia (figura 20). A diferença só se torna significativa de 25 K até 1,8 K, como se pode notar no destaque da figura

21. Dependendo do estado fundamental, a curva não é linear, podendo ter concavidade para cima ou para baixo na região de muito baixa temperatura.

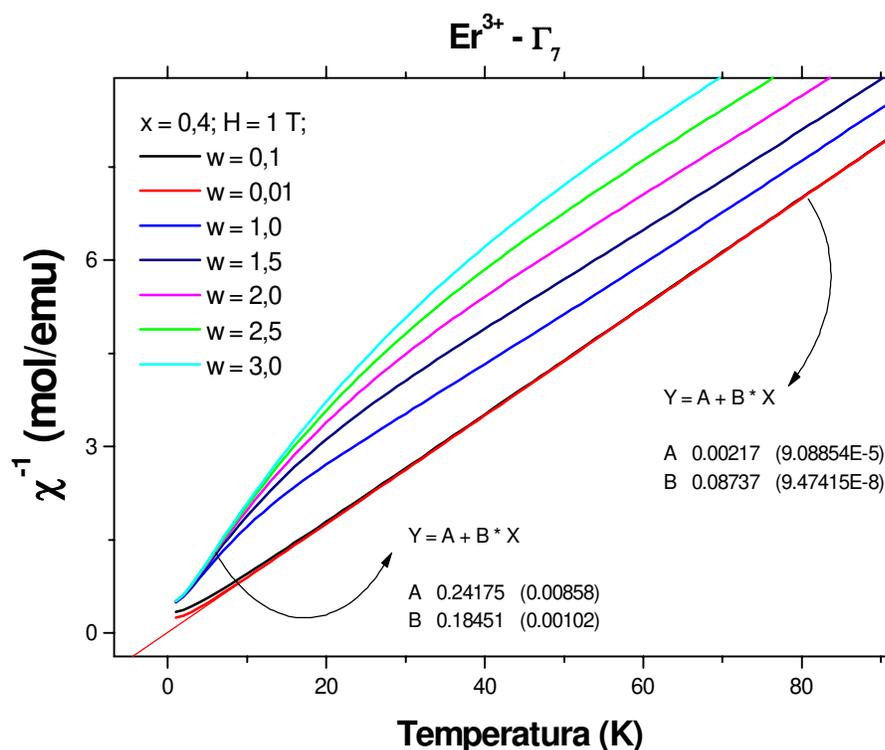
Feita essa análise, escolhemos três valores de  $x$ , correspondendo a cada um dos três estados fundamentais possíveis para o íon de  $\text{Er}^{3+}$ , e fizemos a variação da escala de energia com o parâmetro  $W$ . Isso nos revela como a curva de  $\chi^{-1}$  pode variar entre pequenos e grandes valores de energia na separação total entre os estados (*overall splitting*).



**Figura 22:** Simulações da inversa da susceptibilidade magnética do íon de  $\text{Er}^{3+}$  com campo magnético de 1 T, em campo cristalino de simetria cúbica, e estado fundamental  $\Gamma_6$ .

Esta figura 22 representa a máxima variação possível entre as curvas de susceptibilidade magnética, quando o estado fundamental é um  $\Gamma_6$ , com simulações desde o menor até o maior valor de *splitting* de campo cristalino. O valor de  $W$  igual a 0,1 representa um *overall splitting* de 40 K, enquanto que para  $W$  igual a 3,0, temos 1200 K. Para  $W$  superior a 1,0 temos uma alteração significativa na forma da linha, que não foi verificada em nenhum

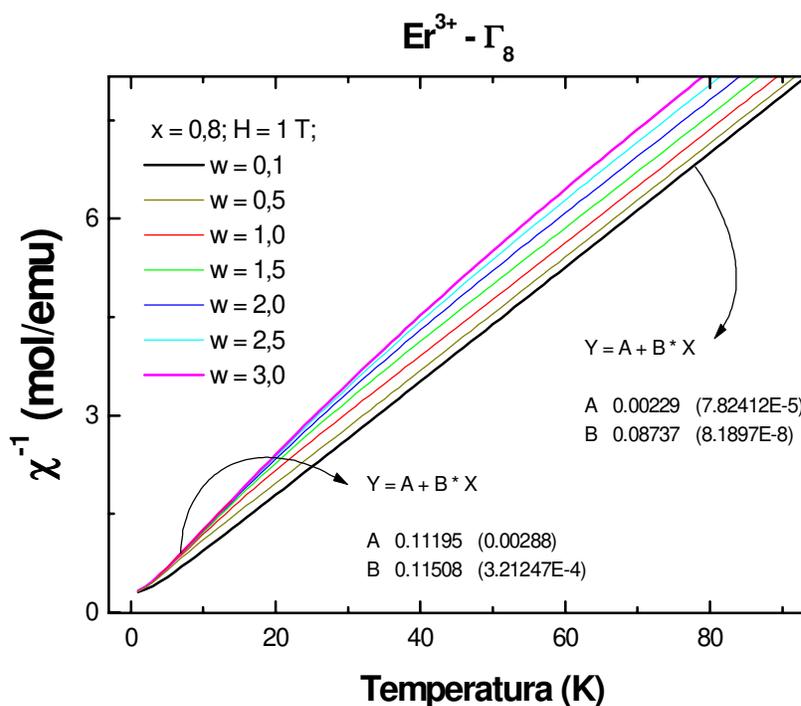
dos experimentos. Isto nos leva a crer que o valor de  $W$  deve ser menor que a unidade, ou seja, o *overall splitting* é menor que 400 K. Nota-se que a máxima derivada da curva de  $W$  igual a 3,0 tem pouco mais que um fator 2 de diferença entre a derivada da curva de  $W$  igual a 0,1. Valor para o qual tendem todas as derivadas. Vejamos a próxima região do diagrama, ou seja, simulações na faixa de  $x$  igual a 0,4:



**Figura 23:** Simulações da inversa da susceptibilidade magnética do íon de  $Er^{3+}$  com campo magnético de 1 T, em campo cristalino de simetria cúbica, e estado fundamental  $\Gamma_7$ .

As simulações acima (figura 23) foram feitas na região do diagrama do íon de  $Er^{3+}$  que apresenta estado fundamental  $\Gamma_7$ . Novamente variamos o *overall splitting*, através do parâmetro  $W$ , a fim de analisar as características das curvas de susceptibilidade magnética. Para altos valores de *splitting* as curvas assumiram concavidade para baixo na faixa de 1,8 K até 30 K, não condizendo com as curvas experimentais, que são melhor representadas pelas curvas preta e vermelha, de  $W$  igual

a 0,1 e 0,01 respectivamente (a não ser pelo fato de uma pequena concavidade para cima na faixa de temperatura abaixo de 5 K). Essas duas curvas abrangem uma faixa de *splitting* menor que 60 K. A máxima diferença de derivadas também assume um fator pouco maior que 2 neste caso. Vejamos as simulações para  $x$  igual a 0,8, região onde o estado fundamental do íon de  $\text{Er}^{3+}$  é um  $\Gamma_8$ :



**Figura 24:** Simulações da inversa da susceptibilidade magnética do íon de  $\text{Er}^{3+}$  com campo magnético de 1 T, em campo cristalino de simetria cúbica, e estado fundamental  $\Gamma_8$ .

Estas simulações (figura 24) foram as que apresentaram maior semelhança entre as curvas de diferentes valores de  $W$ . No entanto, para valores de  $W$  acima de 1,0, as curvas também fugiram da linearidade com uma derivada mais acentuada a partir de 1,8 K. A razão entre a derivada da curva de  $W$  igual a 3,0 em relação à da curva de  $W$  igual a 0,1 vale 1,3, comprovando que para este estado fundamental as curvas de  $\chi$  mudam pouco.

Analisando as três últimas figuras 22, 23 e 24, podemos notar que, independentemente do estado fundamental, todas as simulações da susceptibilidade magnética do íon de  $\text{Er}^{3+}$ , foram idênticas para o valor de  $W$  igual a 0,1. Todas essas três curvas apresentam o mesmo coeficiente angular. Como as curvas experimentais de  $\chi^{-1}$  representam bem uma função de primeiro grau, podemos descartar a hipótese de um grande valor de splitting de campo cristalino para os íons de  $\text{Er}^{3+}$ . Ou seja, para valores de  $W$  acima de 1,0, que corresponde a um overall splitting aproximado de 400 K, todas as curvas de  $\chi^{-1}$  não se apresentaram de forma linear, entrando em desacordo com os nossos dados experimentais. Mas, mesmo que errássemos essa consideração de linearidade das curvas de  $\chi^{-1}$ , estaríamos errando o cálculo das concentrações em no máximo um fator 2, já que é a maior razão entre as derivadas apresentadas, e a concentração é extraída do inverso do coeficiente angular da curva de  $\chi^{-1}$ .

Enfim, podemos estimar em 400 K o máximo valor de overall splitting para os íons de  $\text{Er}^{3+}$  em campo cristalino de simetria cúbica. Desta maneira, a vizinhança do  $\text{Er}^{3+}$  neste composto deve ser cúbica ou quase cúbica, pois outros sistemas de menor simetria dariam valores de overall splitting maiores que 400 K. E ainda podemos dizer que, em toda faixa de temperatura considerada, o número efetivo de magnetons de Bohr fica praticamente inalterado, não comprometendo, dessa maneira, os cálculos das concentrações dos centros paramagnéticos.

### c. RPE

As linhas de ressonância paramagnética eletrônica foram analisadas e comparadas com linhas de ressonância de uma amostra padrão, com o intuito de conhecer o número absoluto de centros paramagnéticos ativos à ressonância em cada filme. Foram analisadas as linhas tanto dos íons de RE como das ligações pendentes (DB).

Para obtenção dos valores absolutos e conseqüentemente de concentrações, foi utilizada a seguinte expressão,<sup>8</sup> que faz uma comparação entre as intensidades da curva em estudo com a de uma curva padrão, a qual se conheça bem o número de *spins*.<sup>33</sup>

$$\frac{I_A}{I_B} \propto \frac{\chi_A}{\chi_B} \quad (66)$$

$$\frac{I_A}{I_B} \cong \left( \frac{N_{spin}^A}{N_{spin}^B} \right) \left( \frac{g_A^2}{g_B^2} \right) \left[ \frac{S_A(S_A + 1)}{S_B(S_B + 1)} \right] \left( \frac{T_B}{T_A} \right) \quad (67)$$

onde  $I_i$  é a intensidade da curva de ressonância,  $N_{spin}^i$  é o número de spins de cada amostra,  $g_i$  é o fator de Landé de cada amostra,  $S_i$  é o momento angular intrínseco dos elétrons, e  $T_i$  é a temperatura de cada amostra.

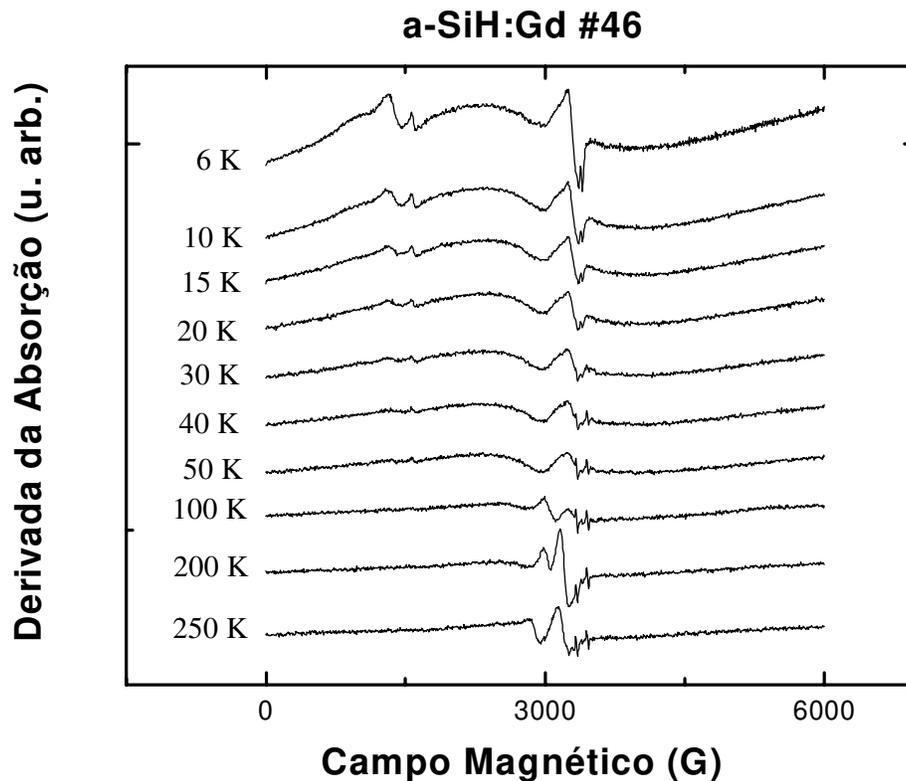
Foram utilizados dois padrões de KCl (confinados em tubos próprios para RPE), um chamado *weak pitch* (*wp*), que contém  $1,24 \times 10^{13}$  spins/cm, e outro chamado *strong pitch* (*sp*), que contém  $4,55 \times 10^{15}$  spins/cm. Tanto o spin do *wp* quanto do *sp*, assim como das DB, vale  $1/2$ , enquanto que o spin do Gd é  $7/2$ . Como a largura de linha do *wp* é aproximadamente de 1,7 G, foi mais utilizada na comparação com as linhas de ressonância das DB, que também

apresentam linhas finas; enquanto que a linha do *sp*, com aproximadamente 5 G de largura de linha, foi comparada com a linha do  $Gd^{3+}$ , já que é mais larga. Para se ter certeza de que estaríamos encontrando valores corretos de concentrações do  $Gd^{3+}$ , devido ao seu spin possuir um valor diferente do valor do spin dos padrões *wp* e *sp*, utilizamos uma amostra cerâmica policristalina, com uma quantidade de íons de  $Gd^{3+}$  muito bem definida. A amostra utilizada foi  $Gd_{1,45}Ce_{0,55}RuSr_2Cu_2O_{10}$ , onde somente o íon de  $Gd^{3+}$  apresenta *g* igual a 2. Este novo padrão resultou em uma concentração de  $Gd^{3+}$  nos filmes analisados, com menos de 15 % de diferença da concentração obtida pelos padrões *wp* e *sp*. Ou seja, a correção de spin da expressão 2 está sendo suficientemente válida.

Para que a relação entre as intensidades seja válida e a constante de proporcionalidade seja simplificada na equação acima, temos que fazer os experimentos exatamente nas mesmas condições. Ou seja, devemos manter o mesmo *Q* da cavidade, amplitude de modulação, tempo de varredura do espectro, constante de integração, etc. Quando não podiam ser iguais, alguns fatores foram normalizados, como a temperatura ou a amplitude de modulação.

O maior erro neste tipo de estimativa vem do acoplamento da cavidade, da posição da amostra com relação ao campo de microondas, dentre outros fatores. Uma experiência feita com todos os cuidados terá um erro associado mínimo entre 15% e 50%, em estimativas de valores absolutos do número de centros paramagnéticos ressonantes. Essas estimativas de erros foram feitas através de comparações entre substâncias com números de *spins* absolutos conhecidos.

As linhas de ressonância das DB foram vistas em todos os filmes analisados, em maior ou menor intensidade. No entanto, a linha de RE vista foi a do  $Gd^{3+}$ , apresentando-se pela primeira vez no filme a-SiH:Gd #46. A curva de ressonância do  $Gd^{3+}$  começa a aparecer entre 100 K e 50 K, apresentando um  $g = 2,1(1)$ , e uma largura de linha  $\Delta H = 1750 \pm 200$  G.

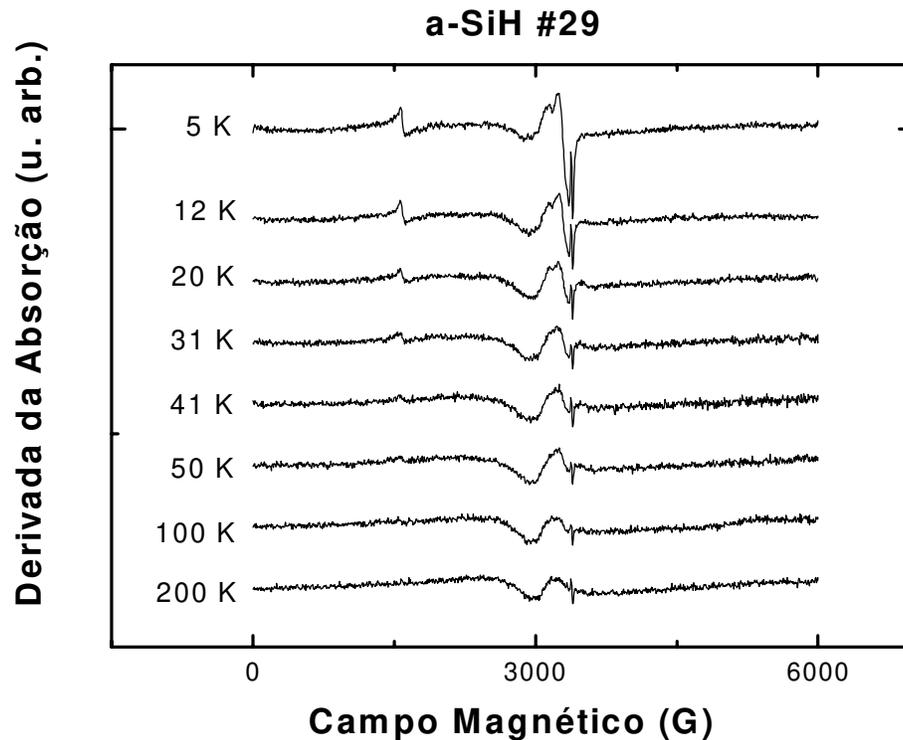


**Figura 26:** Curvas de RPE do filme fino de a-SiH:Gd #46 (5%) para diversas temperaturas.

As curvas da figura 26 acima foram extraídas do espectrômetro de RPE Bruker com o sistema de fluxo de gás He. A mais altas temperaturas podemos identificar as ressonâncias mais largas como sendo da cavidade, e as ressonâncias com largura de linha mais finas, como sendo das DB. Nota-se que a ressonância do  $Gd^{3+}$  aparece com uma largura de linha muito grande por volta da temperatura de 50 K. A linha de RPE mais bem definida à temperatura de 6 K foi utilizada para estimar a concentração de  $Gd^{3+}$  neste filme de 0,5%, como foi mostrado na tabela 3. As linhas finas em 3000 G e 1500 G são devido, provavelmente, aos íons de  $Fe^{3+}$  presentes como impurezas nos tubos de quartzo do sistema de resfriamento através de fluxo de gás He.

Nas próximas figuras poderemos comparar estas curvas do  $Gd^{3+}$  com as curvas de ressonância feitas nas mesmas condições para o filme de a-SiH #29, a referência, e também

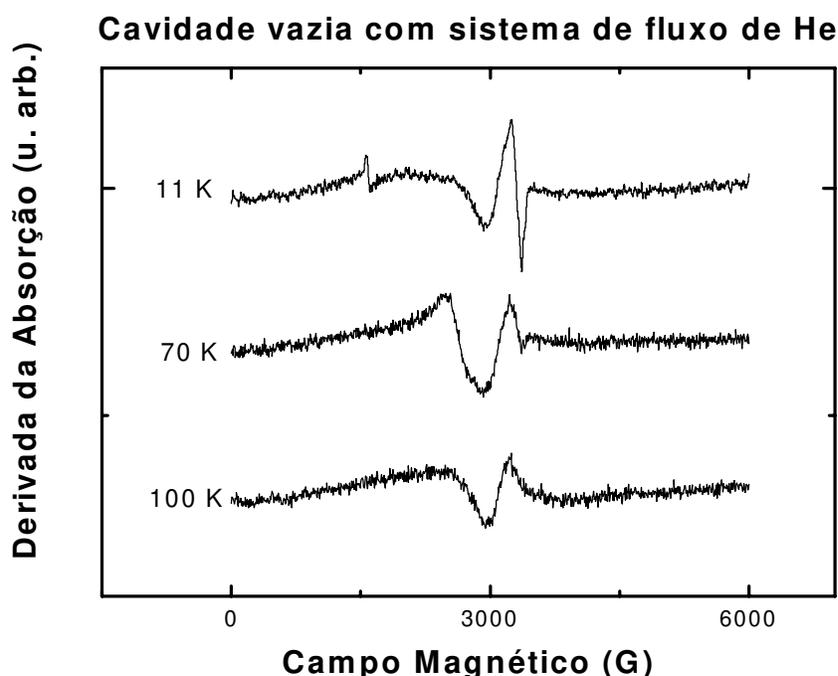
para a cavidade vazia. Este filme a-SiH #29 foi utilizado como referência, e serviu para que o subtraíssemos do filme a-SiH:Gd #46, a fim de estudar somente a linha de ressonância dos íons de  $Gd^{3+}$ , e poder extrair sua concentração com maior precisão.



**Figura 27:** Curvas de RPE do filme fino de a-SiH #29 para diversas temperaturas.

Esta figura 27 mostra as curvas de RPE do filme de referência contendo apenas Si dopado com H. Podemos notar que não aparece a ressonância vista na figura 26, referente aos íons de  $Gd^{3+}$ , a mais baixas temperaturas. As linhas de ressonância vistas neste figura são devido à cavidade e às DB. Quando tratamos de cavidade, nesse caso, estamos nos referindo à cavidade normal retangular de modo  $TE_{102}$ , conectada ao sistema de resfriamento de fluxo de gás He. Esse sistema faz passar, pelo interior da cavidade, um complexo de tubos de quartzo, que são um dos maiores causadores das linhas de ressonância de *background*, as quais atribuímos à cavidade.

Na figura a seguir poderemos visualizar a ressonância apenas da cavidade conectada ao sistema de resfriamento:

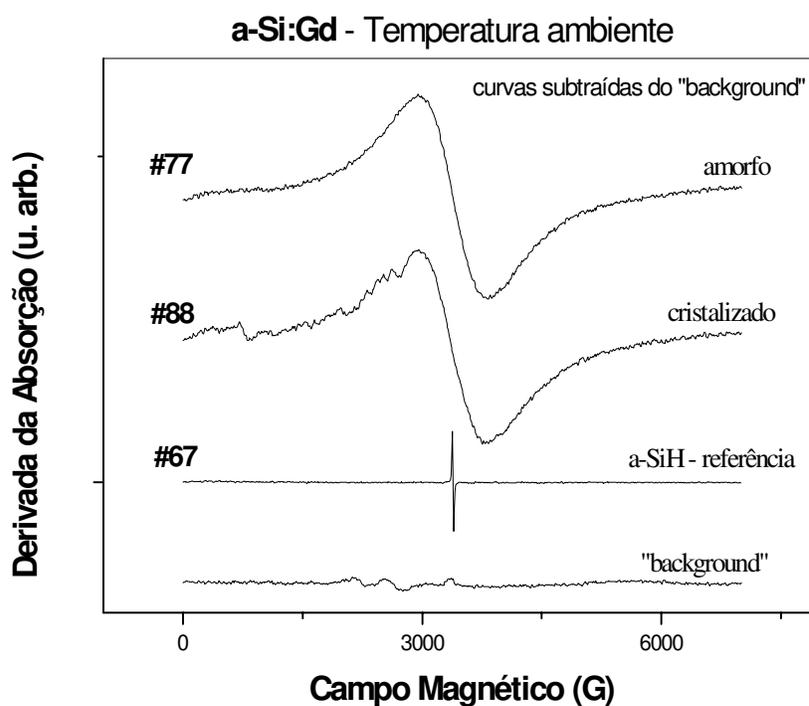


**Figura 28:** *Curvas de RPE da cavidade vazia conectada ao sistema de fluxo de gás He, para diversas temperaturas.*

Nota-se na figura 28 acima, que não aparecem as ressonâncias finas da direita, referentes às DB. Como essa é a única diferença entre as linhas do filme a-SiH #29 e da cavidade, só as ligações pendentes (DB) do filme de silício amorfo contribuem para sua linha de ressonância. Após a cristalização a laser no filme #46, foram feitas medidas de RPE até 4 K, não se obtendo as linhas de ressonância do  $Gd^{3+}$ . Em seguida o filme sofreu tratamento térmico no forno, e mais medidas de RPE, porém, também sem sucesso.

Depois de inúmeras tentativas e medidas de RPE nos filmes de silício amorfo hidrogenado, e tendo obtido apenas uma linha de ressonância do  $Gd^{3+}$  (#46), resolvemos simplificar ao máximo o sistema que estávamos estudando, fazendo um filme de silício

amorfo dopado apenas com Gd. Assim, foi preparada uma nova série sem dopagem proposital de H, que são os filmes a-Si #67, a-Si:Gd #77 e a-Si:Gd #88. Sendo que os filmes #77 e #88 eram iguais a princípio, ou seja, foram depositados simultaneamente na mesma câmara, mas em seguida, o filme #88 sofreu tratamento com laser e com forno, para ser cristalizado. Com um filme amorfo e outro cristalizado, de silício, dopados com praticamente a mesma porcentagem de Gd, e ainda sua referência de silício puro, obtivemos sucesso nas medidas. Foram realizadas experiências de RPE nesses filmes, encontrando a linha de ressonância do  $Gd^{3+}$  logo em temperatura ambiente, para ambos os filmes.



**Figura 29:** Linhas de ressonância paramagnética eletrônica dos filmes a-Si:Gd #77 e #88, amorfo e cristalizado, assim como do filme a-Si #67 (referência), em comparação com o espectro do background, em temperatura ambiente.

Os espectros da figura 29 acima, foram subtraídos do *background*, ou seja, cavidade juntamente com o sistema de tubos de quartzo. Podemos notar linhas de ressonância muito

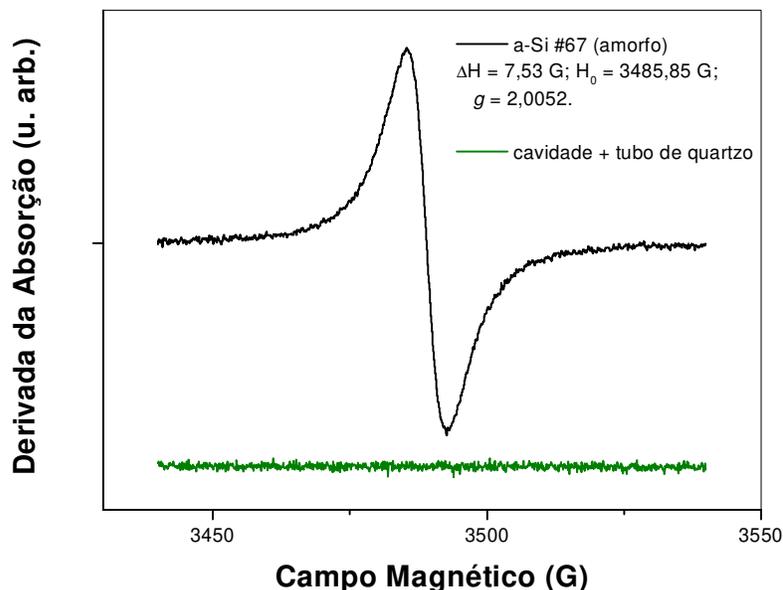
bem definidas dos íons de  $Gd^{3+}$  dos filmes a-Si:Gd, tanto no seu estado amorfo, quanto cristalizado. O espectro do filme #88 também apresentou pequenas ressonâncias, que mais parecem ruído, para campos magnéticos abaixo de 3000G. Nota-se que nem o “background”, nem a referência a-Si #67, não apresentam o mesmo espectro dos filmes #77 e #88, resultando em que as linhas pertencem, realmente, ao  $Gd^{3+}$ . O espectro do filme #67 só apresenta uma linha fina ( $\Delta H = 7,5(1)$  G) referente às DB, extraída do espectrômetro com uma amplitude de modulação de 2 G, enquanto que as demais curvas tiveram uma amplitude de modulação de 20 G. Isso prova que se existisse uma quantidade mensurável de DB nos filmes #77 e #88, seu espectro apareceria superposto ao espectro de  $Gd^{3+}$ . Dessa forma, acreditamos que um filme de silício amorfo dopado com cerca de 7% de RE, pode apresentar, no máximo,  $10^{12}$  spins, valor no limite da sensibilidade do aparelho. Os valores de  $g$  dos filmes no seu estado amorfo e cristalizado são 2,002(9) e 2,015(9), respectivamente. O filme #77 apresentou uma largura de linha  $\Delta H = 861 \pm 20$  G e um campo de ressonância  $H_0 = 3382 \pm 15$  G, enquanto que o filme #88 apresentou  $\Delta H = 847 \pm 20$  G, e  $H_0 = 3360 \pm 15$  G.

Como os substratos de quartzo dos filmes #77 e #88 foram cortados precisamente do mesmo tamanho, obtivemos massas estimadas desses filmes praticamente iguais, sendo  $7,1 \times 10^{-5}$  g para o filme amorfo, e  $6,8 \times 10^{-5}$  g para o cristalizado. Assim, como as massas são praticamente iguais, esperamos que o número de dopantes também seja. O número absoluto de átomos de  $Gd^{3+}$  presentes foi de  $7,52 \times 10^{16}$  e portanto concentração de 7,2%, no filme amorfo, enquanto que para o filme cristalizado, o número absoluto foi de  $6,88 \times 10^{16}$ , obtendo concentração de 6,9%.

Infelizmente, os filmes a-SiH:Er não apresentaram linhas de ressonância bem resolvidas, impossibilitando qualquer tipo de cálculo ou estimativa.

Além das linhas de ressonância do  $Gd^{3+}$ , também foram analisadas as linhas de RPE das ligações pendentes dos filmes amorfos de silício sem hidrogênio, hidrogenados, e dopados ou não com RE. Este estudo teve a finalidade de caracterizar os filmes quanto ao número de DB presentes em cada tipo.

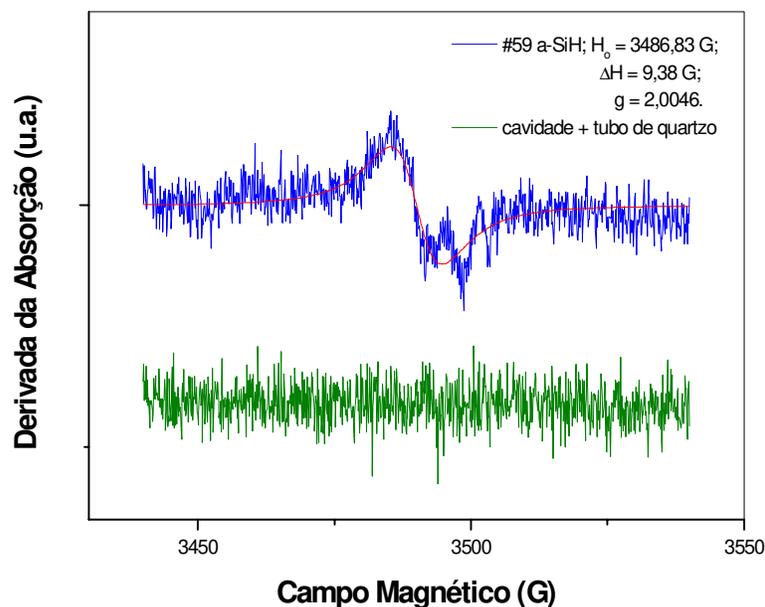
No figura a seguir mostramos a linha de ressonância das DB do filme a-Si #67 amorfo, que como não foi hidrogenado, apresenta grande intensidade:



**Figura 30:** Linha de ressonância das DB do filme a-Si #67 em comparação com o background.

Na figura 30 acima podemos notar uma linha de ressonância das DB, muito bem definida, de largura de linha  $\Delta H = 7,5(1) \text{ G}$  e um campo de ressonância  $H_0 = 3485,8(1) \text{ G}$ , proporcionando-lhe um valor  $g$  igual a  $2,00467(6)$ . A linha de ressonância das DB deste mesmo filme #67 só que com tratamento a laser e no forno, revelou uma linha de ressonância muito semelhante à linha do filme no estado amorfo. Com o tratamento a laser apenas, a largura de linha se manteve, assumindo o valor  $\Delta H = 7,6(1) \text{ G}$ , enquanto que o campo de ressonância diminuiu, assumindo o valor  $H_0 = 3379,6(1) \text{ G}$ . Seu valor de  $g$  encontrado foi de  $2,00439(6)$ , que é um pouco menor que o valor de  $g$  do estado amorfo. No estado cristalizado depois de tratamento a laser e forno, a curva de RPE apresentou largura de linha  $\Delta H = 5,3(1) \text{ G}$  e um campo de ressonância  $H_0 = 3377,6(1) \text{ G}$ , o que lhe proporcionou um valor  $g$  igual a  $2,00465(6)$ , quase idêntico ao valor de  $g$  do estado amorfo. Esses valores de  $g$  se aproximam bastante do valor para o elétron livre ( $g_e = 2,0023$ ).

Também foram estudados os filmes hidrogenados, a fim de relacionar as concentrações das DB com a dopagem de H e também com a dopagem das RE. O filme dopado tem menos ligações pendentes, fazendo com que o sinal comece a alcançar o limite de sensibilidade do espectrômetro. Como exemplo, podemos visualizar a linha de ressonância das DB do filme a-SiH #59:



**Figura 31:** Linha de ressonância das DB do filme a-SiH #59 em comparação com o background.

No estudo das DB tivemos uma diferença de intensidades entre filmes não hidrogenados e filmes hidrogenados. Isto é facilmente notado na comparação da relação sinal/ruído das linhas de ressonância das figuras 30 e 31. Apesar de na figura 31 acima, esta relação tenha piorado muito, ainda podemos verificar a linha de RPE. A curva vermelha sobre a azul, representa um ajuste de curva lorentziana sobre todos os pontos, com o intuito de definir com maior precisão a largura de linha e o campo de ressonância. No filme a-SiH #59 obtivemos maior largura de linha  $\Delta H = 9,4(5)$  G e um campo de ressonância  $H_0 = 3486,8(5)$  G, encontrando um valor  $g$  igual a  $2,0046(3)$ .

Temos a seguinte tabela relacionando as concentrações das DB dos diversos filmes. As concentrações das RE extraídas das linhas de RPE foram inseridas na tabela 3, a fim de facilitar a compreensão:

**Tabela 4** - Relação do número absoluto de DB e de sua concentração em diversos filmes finos, indicando seu decréscimo com a dopagem.

Amostra		Ligações Pendentes (DB)	Concentração	
			(DB/cm <sup>3</sup> )	(%)
a-Si	#67	$3(1) \times 10^{15}$	$1(0,5) \times 10^{20}$	0,36
c-Si (Laser)	#67	$2(1) \times 10^{15}$	$1(0,5) \times 10^{20}$	0,28
c-Si (Laser e TT)	#67	$9(5) \times 10^{14}$	$5(2) \times 10^{19}$	0,12
a-SiH	#59	$5(2) \times 10^{13}$	$2(1) \times 10^{18}$	0,014
a-SiH:Gd(2%)	#46	$2(1) \times 10^{13}$	$1(0,5) \times 10^{18}$	0,002
a-SiH:Er(0,6%)	#60	$5(2) \times 10^{12}$	$2(1) \times 10^{17}$	0,001
a-SiH:Gd(1%)	#61	$4(2) \times 10^{12}$	$2(1) \times 10^{17}$	0,001
a-SiH:Lu(1%)	#63	$7(4) \times 10^{12}$	$3(2) \times 10^{17}$	0,002
c-SiH:Er(0,8%)	#69	$9(5) \times 10^{12}$	$4(2) \times 10^{17}$	0,002
c-SiH:Gd(1,2%)	#68	$10(5) \times 10^{12}$	$5(2) \times 10^{17}$	0,003

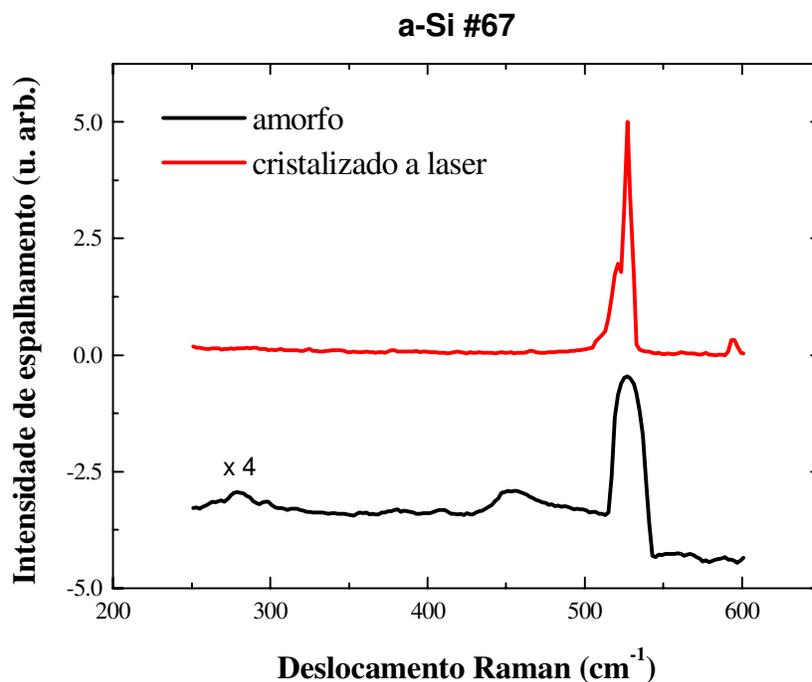
Na tabela 4 acima, podemos notar um decréscimo do número de DB conforme se aumenta a dopagem dos filmes. As concentrações de DB obtidas variaram de 0,36% até 0,001%. Esta última concentração foi obtida no limite de sensibilidade do aparelho em

temperatura ambiente, medindo  $4(2) \times 10^{12}$  spins. Com o decréscimo de temperatura, poderíamos abaixar esse valor limite pouco mais de 1 ordem de grandeza.

Analisando primeiramente o filme a-Si #67, sem dopagem proposital de H, podemos perceber que à medida que foram feitos os tratamentos térmicos com laser e em seguida, com o forno, obtivemos valores cada vez menores de DB, resultando em uma queda total para 1/3 do valor inicial. Nota-se que o aquecimento com forno consegue passivar de maneira mais efetiva as DB. Com a introdução de H na dopagem do filme (#59), obtivemos mais de 1 ordem de grandeza a menos do que no mesmo filme sem H (#67 amorfo). E ainda, com a dopagem das RE além da dopagem com H, a concentração das DB caiu mais 1 ordem de grandeza nesses filmes. Provando que, assim como o H, a RE também apazigua de alguma forma as ligações pendentes nos filmes de silício amorfo.

## d. Raman

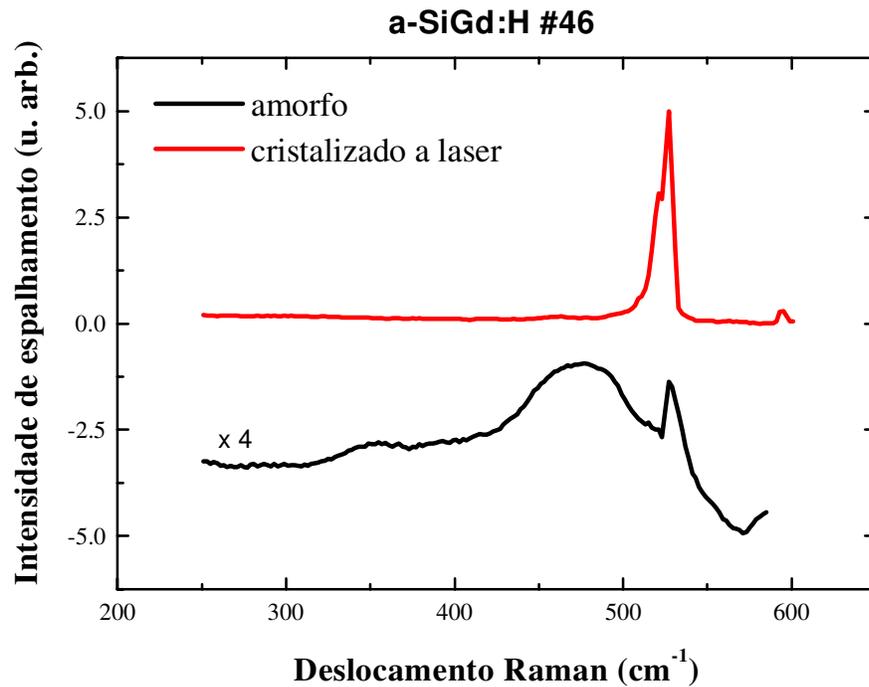
Para verificar se os filmes finos estavam alterando sua estrutura cristalina após o tratamento com laser e também com o forno (TT), foram tirados espectros de espalhamento Raman das amostras. Esses espectros apresentaram cristalinidade no filmes tratados:



**Figura 32:** Espectro de espalhamento Raman do filme fino a-Si #67, em seu estado amorfo (assim como foi depositado) e em seu estado “cristalino”, depois do tratamento a laser (obtido no IFSC-USP).

O silício cristalino apresenta um pico estreito aproximadamente em 520 cm<sup>-1</sup>, enquanto que um material amorfo apresenta um pico muito alargado. Como podemos notar na figura 32 acima, o filme amorfo apresenta um pico bastante largo e pouco intenso por volta de 450 cm<sup>-1</sup>, indicando sua amorficidade; e ainda um pico mais estreito por volta de 520 cm<sup>-1</sup>, podendo

indicar uma certa cristalinidade, assim que foi crescido no *rf* – *sputtering*. Com o tratamento à laser, o pico amorfo some e da lugar a um pico muito intenso, aproximadamente em  $520\text{ cm}^{-1}$ , indicando cristalinidade.



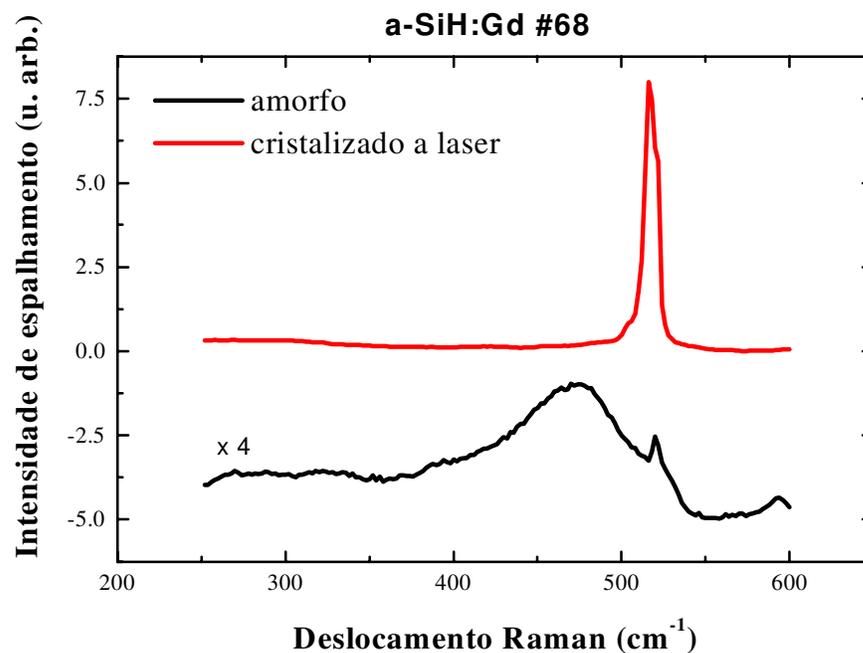
**Figura 33:** Espectro de espalhamento Raman do filme fino a-SiH:Gd #46, em seu estado amorfo e em seu estado “cristalino”, depois do tratamento a laser (obtido no IFSC-USP).

Na gráfica 33, percebemos a amorficidade do filme depositado a-SiH:Gd #46 através do pico largo em torno de  $475\text{ cm}^{-1}$ , e ainda uma certa cristalinidade, menos intensa que o pico amorfo, em torno de  $520\text{ cm}^{-1}$ . Há uma possibilidade de que os picos de cristalinidade das curvas dos filmes amorfos estejam sendo formados durante a medida, já que temos a potência do laser sendo focalizada em uma pequena área da amostra, viabilizando pequenas regiões cristalizadas.

Os valores de intensidade de espalhamento dos filmes amorfos foram multiplicados por um fator 4 a fim de evidenciar melhor os picos, já que a comparação entre intensidades não é relevante.

Note que as curvas de espalhamento Raman de ambos os filmes cristalizados (#67 e #46), são muito semelhantes. Isso evidencia que o filme dopado com Gd (#46) também apresenta grande cristalinidade. Olhando bem, temos dois picos superpostos na região de  $520\text{ cm}^{-1}$ , sendo que o de menor intensidade está à esquerda.

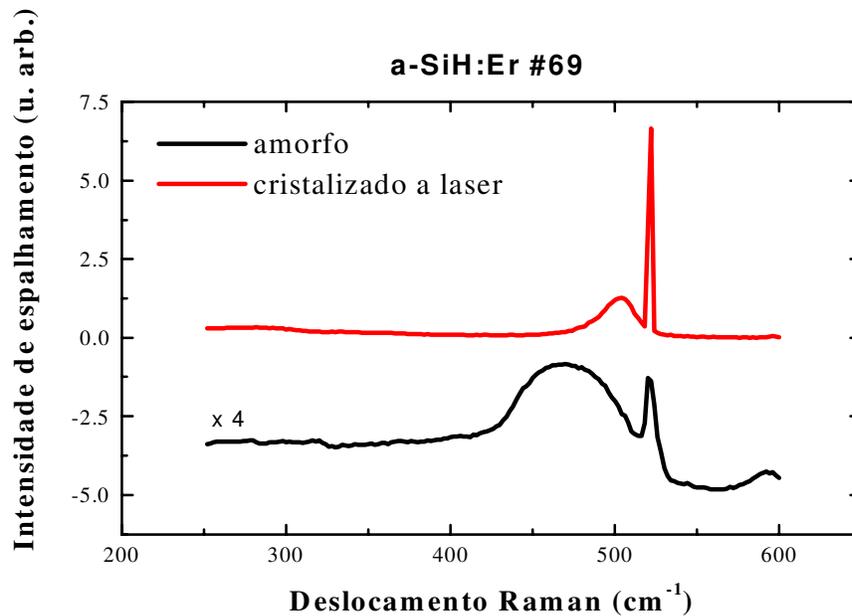
A série de amostras #68 e #69 também foi analisada por Raman:



**Figura 34:** Espectro de espalhamento Raman do filme fino  $a\text{-SiH:Gd}$  #68, em seu estado amorfo e em seu estado “cristalino”, depois do tratamento a laser (obtido no IFSC-USP).

O filme estudado acima (figura 34) apresentou amorficidade e um pico pouco intenso de sua porção cristalina, no seu estado amorfo. Depois de cristalizado a laser, aparentemente

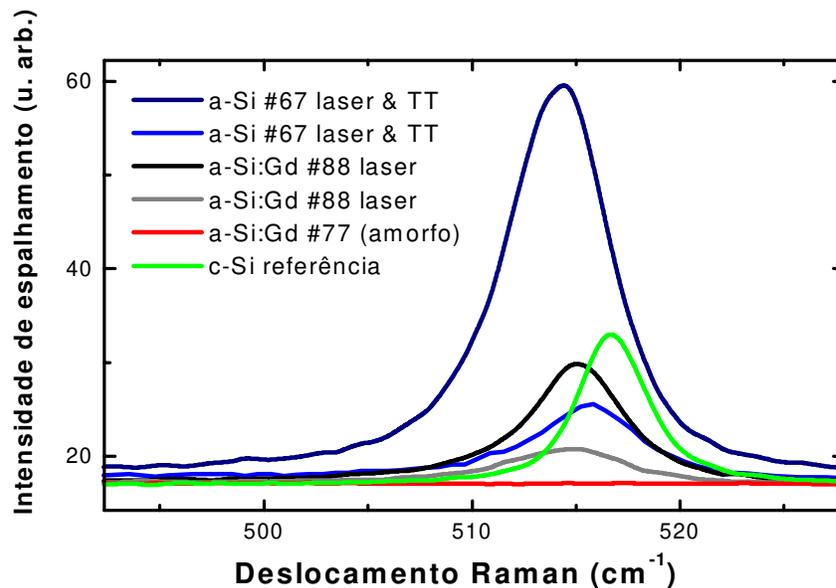
apresentou um único pico representando grande cristalinidade. Evidenciando o desaparecimento do pico largo.



**Figura 35:** *Espectro de espalhamento Raman do filme fino a-SiH:Er #69, em seu estado amorfo e em seu estado “cristalino”, depois do tratamento a laser (obtido no IFSC-USP).*

Na figura 35 acima, podemos notar que no filme amorfo há uma grande porção amorfa devido ao pico largo, e uma parte cristalina, mostrada pelo pico estreito da direita, um pouco mais intenso que no filme #68. Depois de tratado com o laser, o pico cristalino ficou mais estreito, o que indica maior cristalinidade (surgimento de  $\mu$ -cristais), mas ainda existe um pico mais largo e menos intenso à esquerda. Este pico pode ser o pico amorfo muito reduzido, ou o pico que está superposto nas figuras anteriores, só que menos cristalino.

Com o tratamento a laser, os filmes mostraram-se aparentemente inhomogêneos. Isto se deve à maneira de se realizar o processo. Os filmes foram queimados por laser de Nd-YAG em 532,0 nm por 3 min (com pulsos de duração de 10 ns repetidos à frequência de 5 Hz, com fluxo de 500 mJ/cm<sup>2</sup>),<sup>34</sup> que através de um esquema de lentes, cristalizava em faixas. Isto fez com que partes da amostra ficassem mais cristalizadas que outras, como mostrado na figura:



**Figura 36:** Espectro de espalhamento de micro Raman, com tempo de integração de 60 s, centragem de espectro em  $500\text{ cm}^{-1}$ , laser de Ar de  $514,5\text{ nm}$ , e potência de  $1\text{ mW}$  (obtido na Unicamp).

Todas as curvas (figura 36) estão deslocadas de  $3\text{ cm}^{-1}$  para a esquerda por motivo de calibração.

As cores escuras, das curvas da figura 36 acima, representam regiões mais escuras da amostra, enquanto que as cores claras representam regiões de tonalidade mais clara da mesma amostra. Relacionando os picos azul escuro e azul claro, de duas regiões distintas da amostra a-Si #67 tratada com laser e forno, notamos além de uma maior intensidade relativa, um deslocamento do pico. O pico da região mais clara está mais próximo do pico do c-Si de referência. Isto pode indicar uma região com menos *stress*.<sup>9</sup> Já as regiões relativas aos picos de cor preta e cinza têm aproximadamente o mesmo valor de frequência.

## v Conclusões e Perspectivas

Através da linha de RPE do filme fino de silício amorfo dopado com gadolínio (a-Si:Gd), pudemos verificar a trivalência dos íons de terras raras. Devido ao valor de  $g$  da linha de ressonância, os íons são  $Gd^{3+}$ , e não  $Gd^{2+}$ , como poderia se pensar. Este fato é muito importante pois, desta maneira, todas as concentrações que podem ser obtidas através da técnica de susceptibilidade magnética, serão precisas, assim como já são as que foram obtidas. Logo, podemos conhecer os filmes a serem estudados por RPE, mesmo sendo de érbio, ou outra terra rara que não tenha uma linha de ressonância fácil de ser adquirida. E mais, o principal é que somente os *spins* 4f fazem parte da configuração dos estados, e portanto, o cálculo de bandas neste tipo de semicondutores, envolvendo hibridização da camada 4f, estará errado. A ligação da terra rara só é feita com os elétrons  $5d^1$  e  $6s^2$ .

Com as curvas de susceptibilidade magnética com campo cristalino, pudemos estimar, ineditamente, a separação máxima (*overall splitting*) dos estados eletrônicos, causada por campo cristalino de simetria cúbica em terras raras ( $Er^{3+}$ ), devendo ser menor que 400 K. Desta maneira, a vizinhança do  $Er^{3+}$  neste composto deve ser cúbica ou quase cúbica, pois outros sistemas de menor simetria dariam valores de *overall splitting* maiores que 400 K.

Como a dopagem com hidrogênio é o fator determinante do aparecimento da linha de ressonância do  $Gd^{3+}$  nos filmes finos de silício amorfo, temos como perspectiva imediata a sistemática de estudo em filmes finos de a-Si:Gd dopados com diferentes concentrações de hidrogênio. Certamente, isso nos levará à causa da influência do hidrogênio na matriz do filme fino de silício amorfo, e possível conclusão a respeito de estrutura química local. Posteriormente, teríamos sistemáticas com relação à concentração de gadolínio e érbio em filmes não hidrogenados para estudos de ressonância, assim como estudos da influência de campos cristalinos de simetria cúbica.

# **IV – Polímeros Condutores**

---

<b>i</b>	<b>Introdução .....</b>	<b>94</b>
<b>ii</b>	<b>Experimental .....</b>	<b>98</b>
<b>iii</b>	<b>Resultados Experimentais, Análises e Discussões .....</b>	<b>100</b>
<b>iv</b>	<b>Conclusões e Perspectivas .....</b>	<b>113</b>

## i Introdução

### a. Interesse Tecnológico

A associação da física com diversos ramos da ciência começa a se ampliar, diminuindo, cada vez mais, suas fronteiras com a química, biologia, engenharia, ou medicina. Essas associações levam ao desenvolvimento de tecnologias novas, interessantes, e muito promissoras, como é o caso de polímeros condutores. O atual estágio de desenvolvimento da ciência e da tecnologia de polímeros no Brasil, que tem origem recente, a partir dos anos 60, pode ser considerado muito bom em comparação com aquele de países emergentes.<sup>35</sup>

Diferentemente dos semicondutores cristalinos inorgânicos, os semicondutores orgânicos de polímeros conjugados não dopados, ou com pouca dopagem, por apresentarem alta eficiência em fotoluminescência de estado sólido, têm se tornado um material atrativo para a fabricação de diodos emissores de luz visível (LEDs) em grandes áreas.<sup>36</sup> Esses semicondutores também têm sido utilizados como materiais ativadores de dispositivos eletrônicos como transistores de filmes finos de efeito de campo (FETs) e diodos Schottky.<sup>37</sup>

Em especial, os polímeros condutores vêm sendo utilizados no desenvolvimento de sensores de compostos voláteis desconhecidos (nariz eletrônico), ou de sensores químicos, para detecção de moléculas bioativas. Neste tipo de sensor, o polímero condutor serve como matriz para o ancoramento de enzimas ou de anticorpos que, por sua vez, são responsáveis pelo processo de reconhecimento molecular da espécie desconhecida. Durante o reconhecimento molecular pode haver uma reação redox em que a deficiência de elétrons é então detectada pela matriz de polímero condutor como um sinal elétrico.<sup>35</sup>

## b. Condutividade em Polímeros

Os polímeros, usualmente, são materiais isolantes. No entanto, com dopagem eletroquímica, os materiais poliméricos podem passar a ter caráter semicondutor, e até mesmo metálico, tendo seus valores de condutividade elétrica aumentados em até 10 ordens de grandeza.<sup>38, 39</sup> A condutividade em polímeros dopados pode se dar através de portadores negativos ou positivos (tipo "n" ou tipo "p"), devido a defeitos na cadeia, chamados de *polarons* e *bipolarons*, sendo que o transporte de carga se dá por *hopping*.<sup>37</sup> A idéia de *polaron* está associada à idéia de *soliton*, que corresponde a um estado não-ligante, tendo como conceito a solução analítica de equações diferenciais não lineares.<sup>40</sup> *Solitons* são excitações de um sistema passando de um mínimo no potencial para outro mínimo de mesma energia. A presença de um *soliton* introduz um estado eletrônico no meio do *gap*,<sup>41</sup> que só é estável na cadeia altamente simétrica do *trans*-poliacetileno. No *cis*-poliacetileno e em todos os outros polímeros conjugados, o defeito estável é o *polaron*. O *polaron* é uma associação de dois *solitons*, que se forem neutros, se aniquilarão. Mas, se um deles for carregado, isto não acontecerá. Eles se aproximarão o máximo possível, formando um defeito comum, que possui tanto carga ( $\pm e$ ) como *spin*, distorcendo a rede. Desta maneira, podemos dizer que o *polaron* é um estado ligado de dois *solitons*.

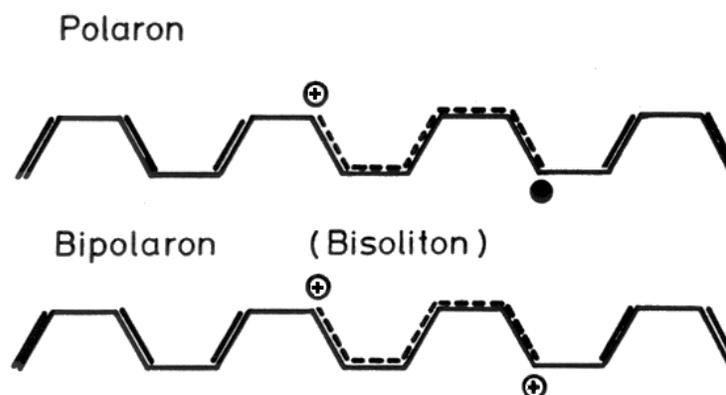


Figura 37: Polaron e bipolaron em um *cis*-poliacetileno.<sup>40</sup>

Se dois *solitons* com cargas opostas interagirem, eles obviamente se aniquilarão. Porém, *solitons* com cargas de mesmo sinal, se estabilizarão por repulsão Coulombiana, formando um estado conhecido como *bipolaron*.<sup>40</sup>

A figura 37 mostra interações esquemáticas, em uma cadeia de cis-poliacetileno, de um *soliton* neutro com um carregado, formando um *polaron*; e de dois *solitons* carregados, formando um *bipolaron*. A presença de um *polaron* introduz dois estados no *gap*, sendo que um está com energia próxima e superior à energia da BV, e o outro com energia próxima e inferior à energia da BC. Com o aumento da dopagem, os estados de *polarons* começam a formar uma banda, também no *gap*.<sup>42</sup>

A concentração de *bipolarons*, em um polímero, pode aumentar com a alta concentração de *polarons*, que tendem a se acoplar em um arranjo de menor energia. Com dopagem eletroquímica, teremos, inicialmente, a criação de *polarons*, e portanto, um aumento na susceptibilidade paramagnética. Mas, quando atinge-se um certo nível de concentração polarônica, inicia-se a formação de *bipolarons*, que possuindo *spin* nulo, fazem com que a susceptibilidade paramagnética decresça. Este fato seria identificado através da comparação entre as intensidades das curvas de absorção de microondas, obtidas em espectrômetros de RPE, de polímeros com diferentes processos de síntese. O *bipolaron*, diferentemente do *polaron*, apresenta carga  $\pm 2e$ , mas *spin* nulo. Esta é a principal razão do estudo de polímeros condutores se dar, neste trabalho de pesquisa, através da técnica de RPE: dois estados de dopagem (*polarons* e *bipolarons*), que indicam diferentes níveis de condutividade, serem magneticamente distintos.<sup>40</sup>

### c. RPE

A RPE é uma técnica complementar, muito poderosa, para medidas de susceptibilidade paramagnética em polímeros.<sup>43</sup> Sua boa resolução permite a discriminação entre elétrons desemparelhados, pertencentes a diferentes átomos ou moléculas. Mais ainda, os parâmetros do espectro, tais como posição, forma de linha, largura de linha, intensidade e simetria, podem ser analisados em termos das características estáticas e dinâmicas das espécies paramagnéticas.<sup>8</sup> Por vários anos essa técnica tem sido altamente utilizada para estudo das propriedades magnéticas de polímeros.<sup>44</sup>

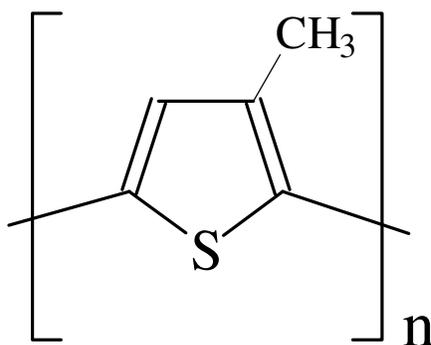
A técnica de RPE é útil no estudo da natureza de defeitos de carga formados com dopagem em polímeros condutores. Sabe-se que sob baixa dopagem, temos formação de *polarons* de *spin*  $\frac{1}{2}$ , enquanto que sob alta dopagem, temos formação de *bipolarons* de *spin* nulo (sob muita alta dopagem, temos paramagnetismo de Pauli).

Neste trabalho usa-se a técnica de RPE para detectar a presença de *polarons* e *bipolarons* em poli(3-metiltofeno) sintetizado a diferentes temperaturas. A intensidade de ressonância, os parâmetros do espectro de RPE citados acima, bem como os tempos de relaxação *spin*-rede e valor *g*, fornecem informações sobre o nível de dopagem, e a natureza do *spin* dos defeitos criados. A dependência com a temperatura de alguns desses parâmetros foi associada a efeitos de cristalização, e o aumento da ordem, à formação desses defeitos.<sup>45,46,47</sup>

## ii Experimental

### Poli(3-metiltiofeno)

O poli(3-metiltiofeno), ou simplesmente P3MT, é um polímero cujo monômero é representado na figura 38.



*Figura 38: Monômero de P3MT.* <sup>48</sup>

As amostras de P3MT, utilizadas neste trabalho de pesquisa, foram sintetizadas com dopante, no Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), pela Sra. Alessandra Alves Correa, juntamente com o Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira.

A síntese eletroquímica foi realizada com um potencial constante de 1,48 V, e carga total fixa em 100 C, em uma solução de acetonitrila, com 0,1 M de metiltiofeno e 0,1 M de LiClO<sub>4</sub>, que forneceu o dopante (ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>) ao P3MT. Esse processo foi realizado em duas temperaturas distintas. O pó da amostra, depositado no eletrodo de Pt, foi prensado gerando 4 pastilhas de P3MT, dopadas com ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>. A pressão, em todos os casos, foi de 6,2 kbar.

Para verificação da influência da temperatura de síntese na dopagem do polímero condutor, foram realizadas sínteses eletroquímicas a 25°C e a 5°C. Para cada temperatura foram prensadas duas pastilhas, uma pouco espessa, e outra com uma espessura maior, proporcional ao *skin depth*. As amostras sintetizadas a 25°C são a S<sub>1</sub>, com massa 0,5 mg e espessura  $d = 60 \mu\text{m}$ , e a S<sub>2</sub>, com massa 3,0 mg e espessura  $d = 340 \mu\text{m}$ . Já as amostras sintetizadas a 5°C são a S<sub>3</sub>, com massa 0,6 mg e espessura  $d = 60 \mu\text{m}$ , e a S<sub>4</sub>, com massa 1,0 mg e espessura  $d = 310 \mu\text{m}$ .

## **Espectrômetro de RPE**

Se as amostras ficarem oxidadas, deixam de ser estáveis, podendo ocorrer perda de dopagem. Para evitar isso, elas foram seladas em tubos de quartzo próprios para RPE, sob atmosfera de argônio. Desta maneira, a experiência pode ser reproduzida em qualquer instante.

As medidas de RPE foram realizadas no espectrômetro Bruker Elexsys, em banda X, e cavidade retangular de temperatura ambiente TE<sub>102</sub>. A temperatura das amostras foram controladas por um sistema de fluxo de gás nitrogênio, onde podemos alcançar a temperatura de 120 K.

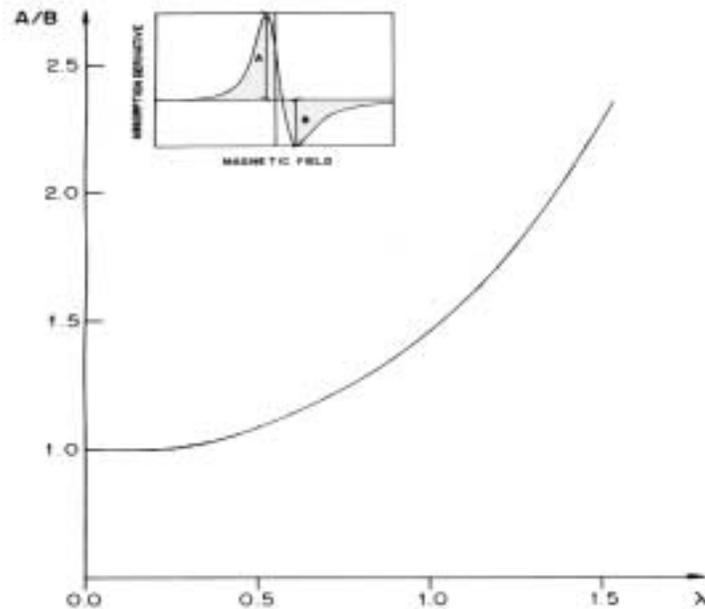
Para cada uma das quatro amostras foi feita a variação das linhas de ressonância com a potência de microonda, variando desde 1 mW até 64 mW em 120 K. A descida da temperatura foi feita em duas rampas distintas. A primeira, mais rápida, variou T com a taxa de 1,5 K/min, e outra, mais lenta, com a taxa de 0,6 K/min.

### iii Resultados Experimentais, Análises e Discussões

De acordo com o capítulo de introdução ao sistema de polímeros condutores (B I), espera-se que as amostras sintetizadas a 25°C sejam menos dopadas que as amostras sintetizadas a 5°C. As amostras S<sub>2</sub> e S<sub>4</sub>, de espessura da ordem do *skin depth* ( $\delta$ ), apresentam espectro de RPE com forma de linha dysoniana, que representa uma amostra condutora, quando sua espessura  $d$  é maior que  $\delta$ . No limite de amostra fina em que  $d \approx \delta$ , pela teoria de Dyson, a linha é uma função apenas do parâmetro  $\lambda$ , onde: <sup>49</sup>

$$\lambda = \frac{d}{\delta} \quad (68)$$

Esse parâmetro  $\lambda$  pode ser obtido através da razão A/B extraída do espectro de RPE, como podemos verificar na figura abaixo: <sup>50,51</sup>



**Figura 39:** Curva teórica de Dyson para A/B versus  $\lambda$ , no limite em que  $d \approx \delta$ . Os parâmetros A e B são mostrados no destaque da figura. <sup>50</sup>

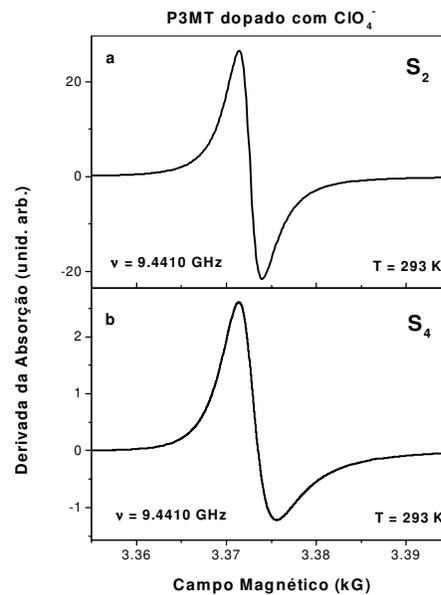
A figura 39 mostra o gráfico da razão  $A/B$  versus  $\lambda$ , de onde podemos extrair este parâmetro, de maneira experimental, através do espectro de RPE. Assim que o valor de  $\lambda$  for obtido, a condutividade de microonda (cond. AC) pode ser calculada a partir da equação (68), utilizando a expressão para o *skin depth* em unidades do MKS,<sup>49,50,52</sup>

$$\delta = \left( \frac{1}{\pi \nu_o \sigma \mu_o} \right)^{1/2} \quad (69)$$

$$\sigma = \frac{\lambda^2}{d^2 \pi \nu_o \mu_o} \quad (70)$$

onde  $\mu_o$  é a permeabilidade do vácuo,  $\nu_o$  é a frequência da microonda, e  $\sigma$  é a condutividade elétrica de microonda.

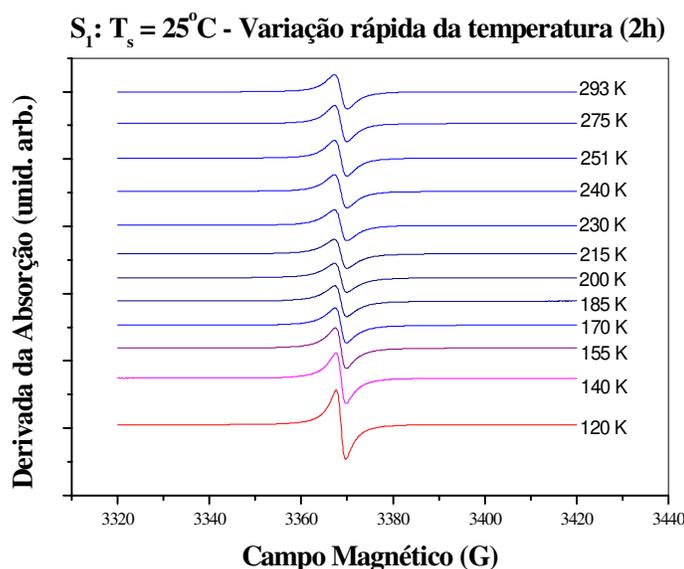
Fazendo uso da equação (70) podemos, através do espectro de RPE, obter a condutividade do material analisado. Assim, através da teoria exposta acima, pudemos encontrar valores de condutividade de microonda para as amostras  $S_2$  e  $S_4$ .



**Figura 40:** Linha da derivada da absorção de microonda em temperatura ambiente; (a) para a amostra  $S_2$  sintetizada a  $25^\circ\text{C}$ ; (b) para a amostra  $S_4$  sintetizada a  $5^\circ\text{C}$ .

A figura 40 mostra os espectros de RPE para as amostras  $S_2$  e  $S_4$  em temperatura ambiente, bem como as frequências de microonda. Podemos notar que a curva (b) é mais assimétrica, representando uma razão  $A/B$  maior do que a mesma razão da curva (a). Isso evidencia a maior condutividade na amostra sintetizada a  $5^\circ\text{C}$  em comparação com aquela sintetizada a  $25^\circ\text{C}$ . Os valores da condutividade de microonda efetiva em temperatura ambiente foram de  $1,2\text{ S/cm}$  para a amostra  $S_2$ , e de  $5,4\text{ S/cm}$  para a amostra  $S_4$ . Através das equações (68), (69) e (70), foram encontrados os valores de skin depth de  $480\ \mu\text{m}$  e  $225\ \mu\text{m}$ , respectivamente para  $S_2$  e  $S_4$ .

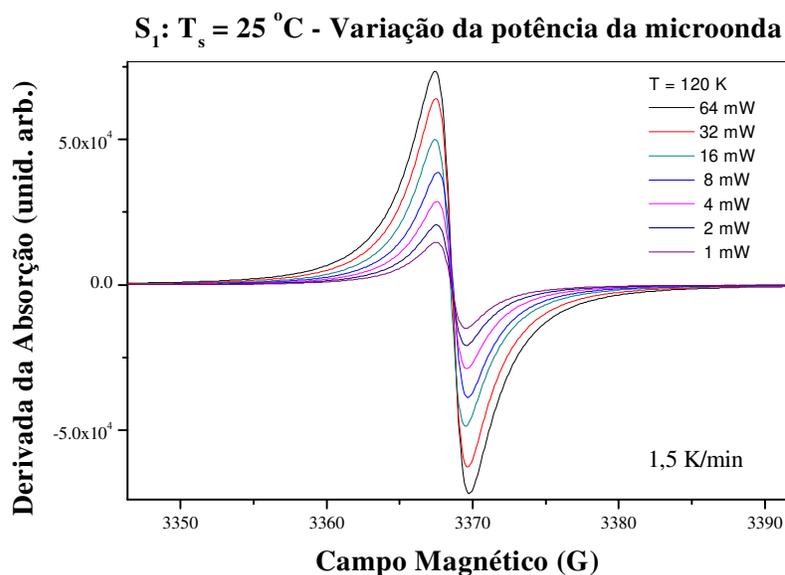
No entanto, uma análise mais cuidadosa vai mostrar que as linhas de  $S_2$  e  $S_4$  não correspondem a uma dysonianiana simples, mas provavelmente compostas de combinações de duas dysoniananas. Assim, as condutividades obtidas acima são condutividades “efetivas”. Pela dificuldade em ajustar as curvas dysoniananas dos espectros, para a análise de fator  $g$ , largura de linha, intensidade, foram utilizadas as amostras  $S_1$  e  $S_3$ . Como essas amostras apresentam espessuras  $d < \delta$ , não mais teremos efeito de skin depth, fazendo com que a forma de linha seja simétrica, do tipo lorentziana, embora a informação de condutividade seja perdida.



**Figura 41:** Espectros de RPE da amostra polimérica  $S_1$ , sintetizada a  $25^\circ\text{C}$ , em função da temperatura.

A figura 41 mostra como varia a linha de ressonância da amostra  $S_1$  desde temperatura ambiente até 120 K. Estas linhas de ressonância se devem aos polarons. Podemos notar que a intensidade diminui entre 215 K e 180 K, sendo que, a partir desta temperatura, começa a aumentar. As cores frias dos gráficos representam menores intensidades, enquanto que as cores mais quentes, maiores intensidades. Como esperamos uma transição de fase nesta região de T, foram realizadas dois tipos de rampas de temperatura, uma lenta e uma rápida. A rampa de temperatura lenta, de 5 h de duração, tem uma taxa de 0,6 K/min, enquanto que a rápida, de 2 h de duração, tem uma taxa de 1,5 K/min. Ambas as rampas foram descendentes.

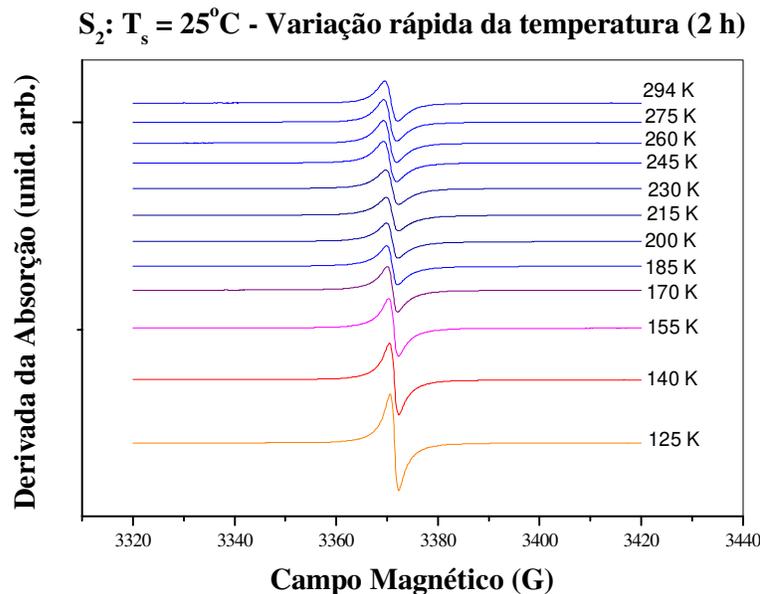
Tanto em T ambiente, como em T = 120 K, foram realizadas variações em função da potência de microonda (T constante).



**Figura 42:** Espectros de RPE da  $S_1$  para diversos valores de potência de microonda, em temperatura fixa de 120 K, depois de ter sido sujeita a uma taxa de resfriamento de 1,5 K/min.

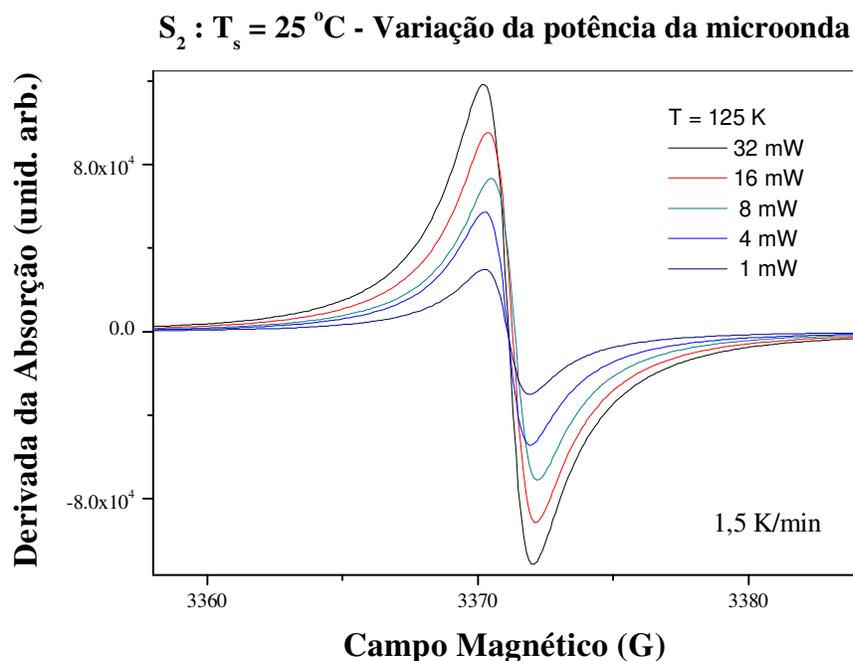
A figura 42 mostra os espectros da amostra  $S_1$  para potências variando desde 1 mW até 64 mW. Podemos notar que a forma de linha não se alterou, mantendo-se sempre do tipo lorentziana.

O procedimento realizado na amostra  $S_1$  foi realizado em todas as outras amostras. Devido à similaridade visual entre os dados obtidos para as amostras  $S_1$  e  $S_3$ , assim como entre as amostras  $S_2$  e  $S_4$ , podemos mostrar, sem detrimento de informações, apenas os espectros da  $S_1$  e da  $S_2$ . Da mesma forma acontece com a variação da potência. Por terem tido efeitos similares tanto em alta temperatura quanto em baixa, mostraremos apenas em T igual a 120 K.



**Figura 43:** *Espectros de RPE da amostra polimérica  $S_2$ , sintetizada a  $25^\circ\text{C}$ , em função da temperatura.*

A figura 43 mostra as linhas de ressonância da amostra  $S_2$  em função da temperatura, para uma rampa com taxa de resfriamento de 1,5 K/min. Podemos notar que a intensidade decresce na região de 230 K até 200 K, aumentando abaixo desta.

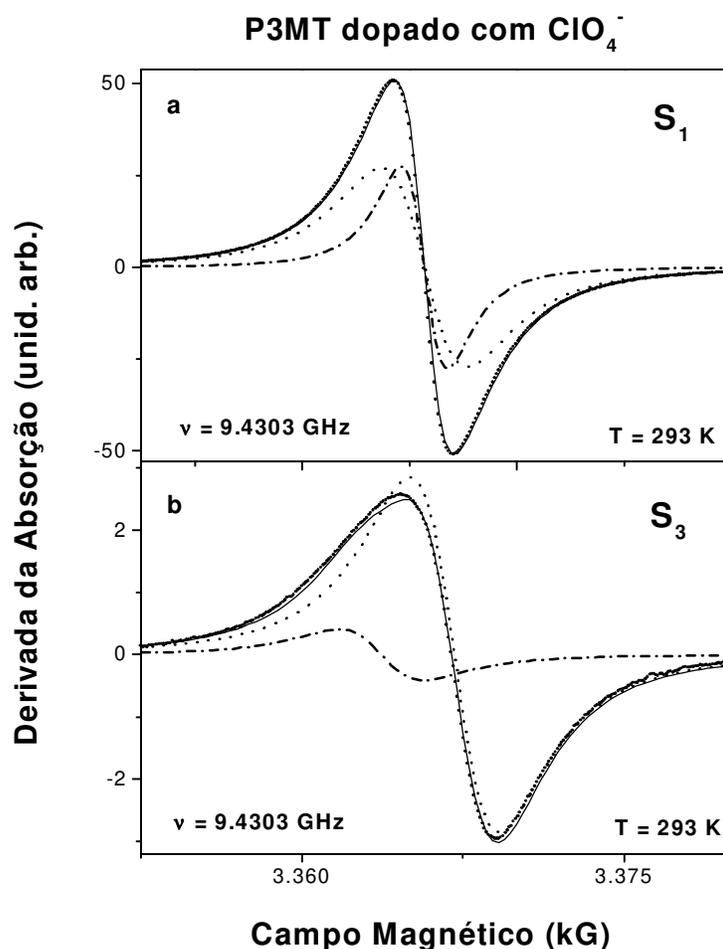


**Figura 44:** Espectros de RPE da S<sub>2</sub> para diversos valores de potência de microonda, em temperatura fixa de 125 K, depois de ter sido sujeita a uma taxa de resfriamento de 1,5 K/min.

A figura 44 mostra os espectros da amostra S<sub>2</sub> para potências variando desde 1 mW até 64 mW. Podemos notar que a forma de linha não se alterou, mantendo-se sempre do tipo dysoniana.

Utilizando os espectros em temperatura ambiente das amostras S<sub>1</sub> e S<sub>3</sub>, comparados ao espectro do SP, e a equação (67), pudemos estimar o número de spins absoluto de cada amostra. A comparação foi feita com o SP porque tem praticamente a mesma largura de linha das amostras analisadas. Enquanto que o SP apresentou  $\Delta H_{pp}$  aproximadamente 3,9 G as amostras S<sub>1</sub> e S<sub>3</sub> apresentaram aproximadamente 3,0 G e 4,5 G respectivamente. Esse é um fator que diminui o erro neste tipo de estimativa. As duas amostras analisadas, assim como a amostra padrão, têm spin  $\frac{1}{2}$ , mesmo fator g, e apresentam a mesma forma de espectro (lorentziana). Dessa maneira, efetuando as medidas de RPE nas mesmas condições, com todos os parâmetros idênticos, na mesma posição dentro da cavidade, mesma temperatura e no

mesmo dia (seria ideal fazermos as duas medidas simultâneas com as amostras juntas), teremos uma ótima estimativa do número absoluto de spins de cada amostra, com uma margem de erro mínima em torno de 15%. De posse dos espectros, basta fazermos uma integração dupla para obtermos a intensidade, que representa a energia absorvida na ressonância, e relacionarmos com a intensidade do espectro padrão, que nós conhecemos o número absoluto de spins. No caso do SP, como já foi dito anteriormente, teremos  $4,55 \times 10^{15}$  spins/cm dentro do tubo de quartzo. Enfim, o número total de spins foi de  $1 \times 10^{20}$  spins/g e  $8 \times 10^{18}$  spins/g para as amostras  $S_1$  e  $S_3$ , respectivamente.

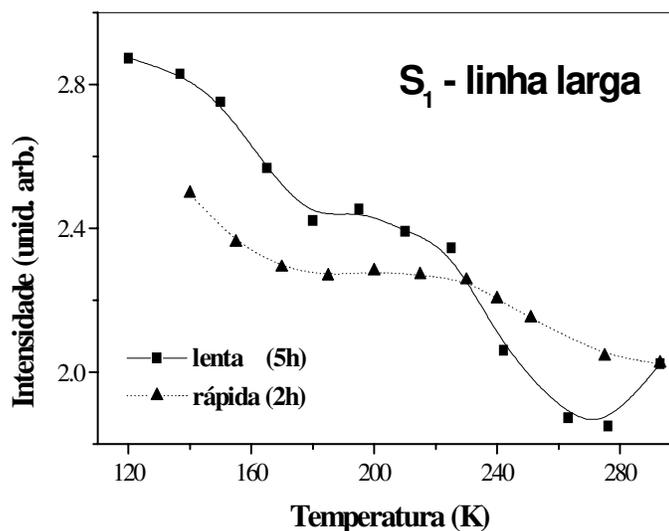


**Figura 45:** Círculos: Derivada da absorção em temperatura ambiente; (a) para amostra  $S_1$  sintetizada a  $25^\circ\text{C}$ ; (b) para amostra  $S_3$  sintetizada a  $5^\circ\text{C}$ . Linhas tracejadas: linhas lorentzianas obtidas de ajustes. Linha cheia: soma das linhas lorentzianas.

A figura 45 mostra os espectros de RPE, em temperatura ambiente, para as amostras  $S_1$  e  $S_3$ , evidenciando os dados experimentais bem como o melhor ajuste, feito através da superposição de duas linhas de absorção do tipo lorentziana.

Para  $S_1$ , ambas as linhas apresentaram o mesmo valor  $g$  ( $g^{(1)} = g^{(2)} = 2,0023(2)$ ), aproximadamente com a mesma amplitude, mas com uma das linhas tendo metade da largura de linha da outra ( $\Delta H^{(1)}_{1/2} = 3,73(1)$  G e  $\Delta H^{(2)}_{1/2} = 6,96(1)$  G). A incerteza dos valores de  $g$  e das larguras de linha vêm da precisão dos ajustes. A dependência dos espectros com a temperatura, até 120 K, foi ajustada com os mesmos valores de  $g$  para ambas as linhas.

Percebemos que na amostra sintetizada a  $25^\circ\text{C}$ , o número total de spins é cerca de doze vezes maior do que a amostra sintetizada a  $5^\circ\text{C}$ . Por outro lado, através das linhas assimétricas de T ambiente para as amostras  $S_2$  e  $S_4$ , obtivemos distintos valores de condutividade, respectivamente 1,2 S/cm e 5,4 S/cm. O alto nível de dopagem e o baixo número de spins sugerem predominância de bipolarons nas amostras preparadas a  $5^\circ\text{C}$ . Em contra-posição, para as amostras preparadas a  $25^\circ\text{C}$ , há a predominância de polarons.



**Figura 46:** Intensidade versus temperatura para a amostra  $S_1$  resfriada desde temperatura ambiente.

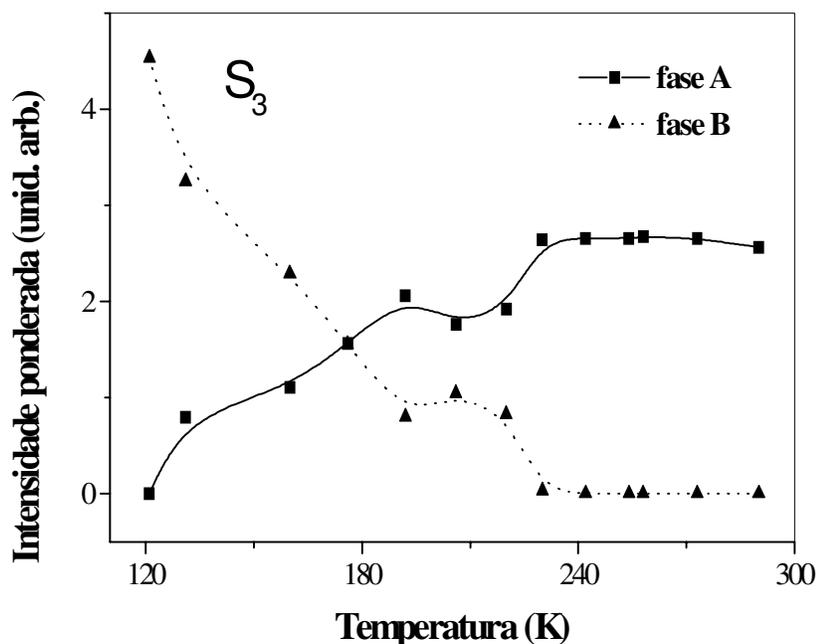
Lenta (triângulos) à taxa de 1,5 K/min; rápida (quadrados) à taxa de 0,6 K/min. Linhas cheia e pontilhada são guias para os olhos.

A figura 46 mostra, para  $S_1$  entre 300 K e 120 K, a intensidade em função de T para a linha larga nas duas diferentes taxas de resfriamento, 1,5 K/min (triângulos) e 0,6 K/min (quadrados). Podemos perceber que no intervalo de 240 K até 220 K o aumento da intensidade foi maior no experimento realizado com a taxa de resfriamento lenta. Nesta mesma faixa de T, verificamos um decréscimo na intensidade da linha fina. Podemos associar esse fato à cinética de cristalização, que já foi reportada para amostras similares.<sup>53</sup> O acréscimo e decréscimo simultâneos das intensidades das linhas larga e fina, respectivamente, sugere que há o aumento da fase cristalina concomitantemente à diminuição da fase amorfa.

Para  $S_3$ , as duas linhas lorentzianas ajustadas,  $A_1$  e  $A_2$ , têm em T ambiente aproximadamente a mesma largura de linha ( $\Delta H^{A1}_{1/2} = 6,81(1)$  G e  $\Delta H^{A2}_{1/2} = 7,19(1)$  G), diferentes valores de g ( $g^{A1} = 2,0040(2)$  e  $g^{A2} = 2,0023(2)$ ), e uma razão relativa de amplitudes  $Y^{A1}/Y^{A2} = 0,15$ . Os espectros em função da temperatura, até 240 K, foram ajustados com valores de g independentes de T, para ambas as linhas. A linha  $A_1$  foi ajustada com uma largura de linha  $\Delta H^{A1}_{1/2}$  independente de T, e amplitude praticamente constante. Enquanto que a linha  $A_2$ , com a largura de linha  $\Delta H^{A2}_{1/2}$  diminuindo, e a amplitude aumentando. Abaixo de 240 K, essas duas linhas ainda ajustam o espectro de RPE, mas assim que a temperatura vai diminuindo, o ajuste fica cada vez pior, até que em 120 K não foi possível ajustar o espectro de RPE com essas duas linhas.

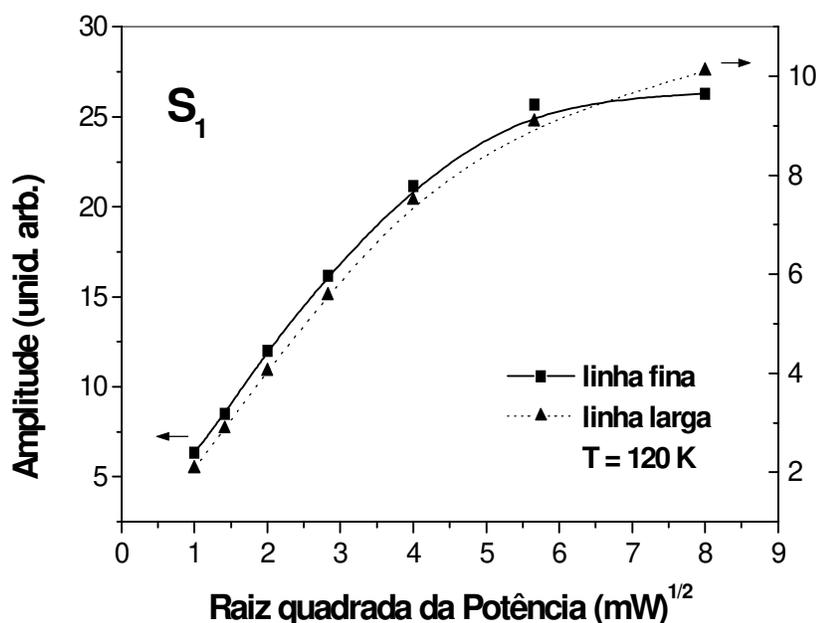
Dois diferentes linhas,  $B_1$  e  $B_2$ , de larguras de linha  $\Delta H^{B1}_{1/2} = 9,42(1)$  G e  $\Delta H^{B2}_{1/2} = 4,01(1)$  G, assim como  $g^{B1} = 2,0026(2)$  e  $g^{B2} = 2,0023(2)$ , e uma razão relativa de amplitudes  $Y^{B1}/Y^{B2} = 0,45$ , foram necessárias para ajustar o espectro de RPE em 120 K. Agora, assim que a temperatura aumenta a partir de 120 K, os espectros de RPE podem ser ajustados com essas novas linhas,  $B_1$  e  $B_2$ , desde que as larguras de linha aumentem e as amplitudes diminuam. Mas, progressivamente o ajuste falha à medida que aumentamos a temperatura, e acima de 230 K, não foi possível ajustar o espectro de RPE com essas duas linhas. Desta maneira, o melhor ajuste obtido foi assumindo que no intervalo de temperatura entre 230 K e 130 K, os espectros são compostos pela combinação de dois conjuntos de linhas,  $(A_1, A_2)$  e  $(B_1, B_2)$ , ponderados, respectivamente, pelos parâmetros “m” e “n”. Dos ajustes forma obtidos  $m + n \sim 1$  para todas as temperaturas, confirmando a validade da suposição. Esses resultados sugerem a existência

de duas fases, A e B, coexistindo no intervalo entre 230 K e 130 K, apenas uma (fase A) acima de 240 K, e apenas uma (fase B) em 120 K.



**Figura 47:** Intensidade ponderada versus temperatura para a amostra  $S_3$  resfriada a partir de  $T$  ambiente à razão de 1,5 K/min. (Quadrados) para  $m(I^{A1} + I^{A2})$  e (triângulos) para  $n(I^{B1} + I^{B2})$ . As linhas cheia e pontilhada servem de guias para os olhos.

A figura 47 mostra a intensidade ponderada ( $m(I^{A1} + I^{A2})$  e  $n(I^{B1} + I^{B2})$  a soma das intensidades das duas linhas lorentzianas de cada fase multiplicada pelo respectivo peso) em função de  $T$ . Esta figura mostra que no intervalo de 230 K até 130 K, a cristalização é uma transição de fase entre as duas fases coexistentes, A e B. Nós associamos a fase A à linha de RPE formada pelo conjunto de duas linhas com aproximadamente a mesma largura e diferentes valores de  $g$ , e a fase B à um novo conjunto de duas linhas com aproximadamente os mesmos valores de  $g$ , mas diferentes larguras de linha.

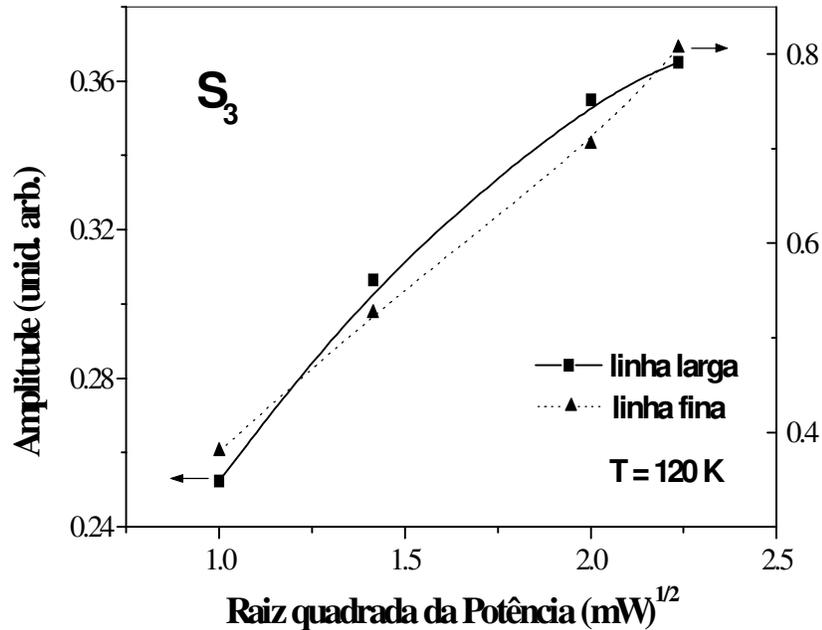


**Figura 48:** Amplitude da curva da derivada da absorção versus raiz quadrada da potência de microonda em 120 K para a amostra  $S_1$ ; (Quadrados) para a linha fina; (triângulos) para a linha larga. As linhas cheia e pontilhada servem de guias para os olhos.

A figura 48 mostra a amplitude versus raiz quadrada da potência de microonda para as linhas fina e larga do espectro da amostra  $S_1$  em 120 K. Notamos que a linha fina começa a saturar em um nível pouco menor de potência de microonda do que a linha larga. Os gráficos da figura 48 se comportam como previsto pela equação (48), a baixas potências.

Como já foi dito anteriormente, o alto nível de dopagem e o baixo número de spins sugerem predominância de bipolarons nas amostras preparadas a 5°C. Em contra-posição, para as amostras preparadas a 25°C, há a predominância de polarons. Isto é sustentado pelo estudo das linhas de saturação das curvas de RPE das amostras  $S_1$  e  $S_3$  em 120 K. Na amostra  $S_1$ , devido à linha fina iniciar a saturação em um nível menor de potência em relação à linha larga, sugerimos que a linha fina pode corresponder a estados mais localizados, ou a regiões menos dopadas da amostra. Daí, os polarons provavelmente estão mais afastados uns dos outros e suas larguras de linha deveriam ser mais finas devido à fraca interação dipolar. Então, a linha

larga deve corresponder a regiões da amostra altamente dopadas, onde os polarons estão mais próximos uns dos outros.



**Figura 49:** Amplitude da curva da derivada da absorção versus raiz quadrada da potência de microonda em 120 K para a amostra S<sub>3</sub>; (Quadrados) para a linha larga; (triângulos) para a linha fina. As linhas cheia e pontilhada servem de guias para os olhos.

A figura 49 mostra a amplitude versus raiz quadrada da potência de microonda para as linhas larga e fina do espectro da amostra S<sub>3</sub> em 120 K. Notamos que a linha larga começa a saturar em um nível pouco menor de potência de microonda do que a linha fina. Na amostra S<sub>3</sub>, ao contrário da amostra S<sub>1</sub>, a linha larga pode corresponder a estados mais localizados, porque o nível de dopagem é maior nas amostras sintetizadas a 5°C. Assim, podemos assumir que as linhas largas em S<sub>3</sub> e S<sub>1</sub> estão associadas a uma distribuição similar de polarons. A linha fina em S<sub>3</sub> está associada a estados não localizados em regiões de alta dopagem da amostra. Se aumentarmos a dopagem em regiões de alta concentração de polarons, facilitamos a formação de bipolarons de spin nulo. Isto acarretará em um decréscimo da concentração

polarônica, e portanto, uma linha fina de ressonância, já que a largura de linha é inversamente proporcional à distância entre os centros paramagnéticos.<sup>54, 8</sup>

Na transição de fase a que nos referíamos na figura 47, dentro da precisão de nosso experimento, a linha com o valor de  $g$  próximo ao valor  $g_e = 2,0023$  do elétron livre, se mantém a mesma em ambas as fases. Isso sugere que estamos observando uma transformação ( $A_2 \rightarrow B_2$ ) da região de maior dopagem da amostra, ou dos estados menos localizados. O decréscimo da largura de linha de 6,64(1) G na fase A para 5,50(1) G na fase B em 230 K, mostra novamente uma evidência da formação de bipolarons na fase mais cristalina (fase B), já que é uma consequência do afastamento dos polarons de spin  $\frac{1}{2}$ . Além disso, a intensidade da linha diminuiu, indicando que temos uma diminuição do número de spins dessa região da amostra ( $I^{A_2}/I^{B_2} \cong 2$ ).

A outra linha apresenta um valor de  $g$  decrescente de  $g = 2,0040(2)$  na fase A, para  $g = 2,0026(2)$  na fase B, e um aumento na largura de linha de 6,75(1) G na fase A, para 9,19(1) G na fase B em 230 K. Este fato sugere que estamos observando uma transformação ( $A_1 \rightarrow B_1$ ) das regiões menos dopadas da amostra, ou dos estados mais localizados, com a forte interação spin-órbita sendo refletida no elevado valor de  $g$ . A largura de linha e a amplitude aumentam, crescendo bruscamente a intensidade ( $I^{A_1}/I^{B_1} \cong 1/6$ ), sugerindo uma maior concentração de polarons. Enquanto isso, o valor de  $g$  na fase B diminui, se aproximando de  $g_e$ , evidenciando que uma fase mais dopada aparece como resultado da cristalização. Dessa forma, esse fato sugere que todas as cargas e spins nesta porção da amostra estão mais concentradas. Enfim, um maior nível efetivo de dopagem é observado devido ao valor de  $g$  se aproximar do valor  $g_e$ , e um alargamento da linha indica um menor distanciamento entre os polarons.

## iv Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho nós mostramos importantes informações a respeito da cristalização, nível de dopagem, e presença de *polarons* ou *bipolarons* em polímeros condutores, através de experimentos de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE). A evidente cristalização na faixa de temperatura de 230 K até 130 K, bem como as duas linhas que se revelaram, não foram surpresas. Mostramos que elas correspondem a diferentes níveis de dopagem na amostra, onde mostrou-se um sistema reversível. De fato, dopagem inhomogênea é esperada quando se tenta dopar isolantes, como no caso de polímeros conjugados.<sup>45,55</sup>

Como foi visto, a técnica de RPE é extremamente valiosa para a obtenção de informação microscópica em polímeros condutores. Dando prosseguimento a este estudo, pretendemos explorar outras mudanças nas condições de síntese, como por exemplo a mudança na pressão de pastilhamento. Esperamos que um aumento na pressão de pastilhamento favoreça a formação de bipolarons.<sup>56</sup> Também pretendemos estudar a mudança na molaridade do dopante, mudança do dopante e mudanças no cátion, para um mesmo ânion dopante. O estudo de pastilhas parcialmente reduzidas também é importante, uma vez que elas são bem mais estáveis no ar. Esse estudo visa sobretudo descobrir se em alguma condição específica de dopagem, esta se dá em forma homogênea, isto é, sem separação de fases.

Finalmente, lembrando que todo o nosso estudo até o momento foi realizado até a temperatura de 120 K, pretendemos fazer medidas de RPE até 10 K de duas maneiras diferentes: descendo lentamente a temperatura para garantir a cristalização do polímero, e fazendo um *quenching* de ambiente para 10 K. Neste último caso, esperamos observar um estado localizado. Nosso objetivo também é comparar esses dados com aqueles de transformação vítrea no polímero obtidos através de medidas de relaxação dielétrica num impedancímetro Solartron, e descobrir que informação se pode obter da transformação vítrea por RPE.

# Referências

---

- <sup>1</sup> R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer-Verlag, Berlin, 1986.
- <sup>2</sup> S. Chikazumi and S. H. Charap, *Physics of Magnetism*, Wiley, New York, 1964.
- <sup>3</sup> N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Holt-Saunders, New York, 1976.
- <sup>4</sup> M. Bersohn and J. C. Baird, *An Introduction to Electron Paramagnetic Resonance*, W. A. Benjamin, New York and Amsterdam, 1966.
- <sup>5</sup> S. A. Al'tshuler and B. M. Kozyrev, *Electron Paramagnetic Resonance*, Academic Press, New York and London, 1964.
- <sup>6</sup> G. E. Pake, *Paramagnetic Resonance*, W. A. Benjamin, New York, 1962.
- <sup>7</sup> C. P. Slichter, *Principles of Magnetic Resonance*, 3th ed., Springer Series in Solid-State Sciences, 1990.
- <sup>8</sup> C. P. Poole, Jr., *Electron Spin Resonance*, Interscience Publishers, Nova Iorque, Londres and Sydney, 1967.
- <sup>9</sup> R. Loudon and W. Hayes, *Scattering of Light by Crystals*, Wiley, New York, 1978.
- <sup>10</sup> W. K. Chu, J. W. Mayer, and M. A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry*, Academic Press, New York, 1978.
- <sup>11</sup> Veja, por exemplo, *Rare Earth Doped Semiconductors*, MRS Symp. Proc. Vol. 301, Eds. G. S. Pomrenke, P. B. Lein and D. W. Langer (1993).
- <sup>12</sup> A. R. Zanatta, *Nitrogênio em Semicondutores Amorfos*, Tese de Doutorado, Unicamp, 1995.
- <sup>13</sup> M. Thompson, *The Physics and Applications of Amorphous Silicon Thin Film Transistor and Image Sensor*, "Proc. of the Int. Workshop on Amorphous Semiconductors", pp. 289 - 298, China, 18 de outubro de 1986.
- <sup>14</sup> S. Gama, *Transições de Fase Magnéticas e Constantes Elásticas do Érbio Monocristalino*, Tese de Doutorado, Unicamp, 1983.
- <sup>15</sup> *The Physics and Applications of Amorphous Silicon Thin Film Transistor and Image Sensor*, M. Thompson, "Proc. of the Int. Workshop on Amorphous Semiconductors", pp. 289 - 298, China, 18 de outubro de 1986.
- <sup>16</sup> H. Ennen, J. Schneider, G. Pomrenke e A. Axmann, *Appl. Phys. Lett.* **43** (10), 943 (1983).
- <sup>17</sup> F. Priolo, G. Franzò, S. Coffa, A. Polman, S. Libertino, R. Barklie e D. Carey, *J. Appl. Phys.* **78** (6), 3874 (1995).
- <sup>18</sup> S. W. Roberts e G. J. Parker, *Electr. Lett.* **31** (17), 1499 (1995).

- <sup>19</sup> H. Przybylinska, G. Hendorfer, M. Bruckner, L. Palmetshofer e W. Jantsch, *Appl. Phys. Lett.* **66** (4), 490 (1995).
- <sup>20</sup> M. S. Bresler, O. B. Gusev, V. Kh. Kudoyarova, A. N. Kuznetsov, P. E. Pak, E. I. Terukov, W. Fuhs e A. Sturm, *Appl. Phys. Lett.* **67** (24), 3599 (1995).
- <sup>21</sup> T. Taskin, S. Gardelis, J. H. Evans, B. Hamilton e A. R. Peaker, *Electr. Lett.* **31** (24), 2132 (1995).
- <sup>22</sup> H. Ennen, G. Pomrenke, A. Axmann, K. Eisele, W. Haydl, and J. Schneider, *Appl. Phys. Lett.* **46** (4), 381 (1985).
- <sup>23</sup> *Nitrogênio em Semicondutores Amorfo*s, A. R. Zanatta - Tese de Doutorado, Unicamp, 1995.
- <sup>24</sup> F. G. Anderson, *Appl. Phys. Lett.* **68** (17), 2421 (1996).
- <sup>25</sup> S. Coffa, G. Franzò, F. Priolo, A. Polman e R. Serna, *Phys. Rev. B* **49** (23), 16313 (1994).
- <sup>26</sup> A. R. Zanatta e L. A. O. Nunes, *Green Photoluminescence from Er-Containing Amorphous SiN Thin Films* (1998).
- <sup>27</sup> M. J. V. Bell, L. A. O. Nunes e A. R. Zanatta, *Laser Annealed Er-Doped a-Si:H Thin Films*, “Symposium on Laser & their Applications 97 “.
- <sup>28</sup> B. Rakvin, B. Pivac e R. Reitano, *J. Appl. Phys.* **81** (8), 3453 (1997).
- <sup>29</sup> P. S. Andry, W. J. Varhue, F. Ladipo, K. Ahmed, E. Adams, M. Lavoie, P. B. Klein, R. Hengehold e J. Hunter, *J. Appl. Phys.* **80** (1), 551 (1996).
- <sup>30</sup> P. Burgardt e Mohindar S. Seehra, *Physical Rev. B* **16** (5), 1802 (1977).
- <sup>31</sup> *MPMS – Troubleshooting and Application Notes*, Quantum Design, San Diego, 1998.
- <sup>32</sup> K. R. Lea, M. J. M. Leask and W. P. Wolf, *J.Phys.Chem.Solids* **23**, 1381 (1962).
- <sup>33</sup> *Elexsys User’s Manual*, Bruker Instruments, Billerica, 1998.
- <sup>34</sup> M. J. V. Bell, L. A. O. Nunes and A. R. Zanatta, *Optical...*
- <sup>35</sup> Veja, por exemplo, “*Polímeros: Ciência e Tecnologia*”, Nº 4 - Ano VIII (1998), Associação Brasileira de Polímeros.
- <sup>36</sup> A. R. Brown, D. D. C. Bradley, J. H. Burroughes, R. H. Friend, N. C. Greenham, P. L. Burn, A. B. Holmes, and A. Kraft, *Appl. Phys. Lett.* **61**, 2793 (1992).
- <sup>37</sup> M. Ahlskog, J. Paloheimo, H. Stubb, and A. Assadi, *Synthetic Metals* **65**, 77 (1994).
- <sup>38</sup> S. Roth and H. Bleier, *Adv. Phys.* **36**, 1582 (1989).
- <sup>39</sup> S. Stafstrom and J. L. Brédas, *Phys. Rev. B* **38**, 4180 (1988).
- <sup>40</sup> S. Roth and H. Bleier, *Adv. Phys.* **36**, 385 (1987).

- <sup>41</sup> J. L. Brédas, *Handbook Cond. Polym.* **2**, 859-914, M Dekker, New York, 1986.
- <sup>42</sup> R. R. Chance, D. S. Boudreaux, J. L. Brédas, and R. Silbey, *Handbook Cond. Polym.* **2**, 825-858, M Dekker, New York, 1986.
- <sup>43</sup> R. R. Souza, *Construção de um Susceptômetro AC Autobalanceado e Estudo de Polímeros Condutores Eletrônicos por Susceptibilidade Magnética e Ressonância Magnética*, Tese de Doutorado, IFSC-USP, 1998.
- <sup>44</sup> P. Bernier, *Handbook Cond. Polym.* **2**, 1099-1126, M Dekker, New York, 1986.
- <sup>45</sup> M. S. Sercheli, L. Walmsley, C. Rettori, A. A. Correa, L. O. S. Bulhões, and E. C. Pereira, submetido ao *Journal of Magnetic Resonance*, dezembro de 1998.
- <sup>46</sup> L. Mandelkern, *An Introduction to Macromolecules*, pp 68-88, 2<sup>a</sup> ed., Springer-Verlag, New York, 1983.
- <sup>47</sup> E.-J. Donth, *Relaxation and Thermodynamics in Polymers – Glass Transition*, pp 131-281, Akademie Verlag, Berlin, 1992.
- <sup>48</sup> T. A. Skotheim, *Handbook of Conducting Polymers*, vol. 1, pp 293-350, M. Dekker, New York, 1986.
- <sup>49</sup> L. Walmsley, *Journal of Magnetic Resonance*, Series A **122**, 209 (1996).
- <sup>50</sup> A. Pawlicka, E. C. Pereira, O. R. Nascimento, R. M. Faria, L. O. S. Bulhões, and L. Walmsley, *Journal of Magnetic Resonance*, Series A **108**, 62 (1994).
- <sup>51</sup> L. Desiderá and L. Walmsley, *Journal of Magnetic Resonance*, Series A **116**, 73 (1995).
- <sup>52</sup> L. Walmsley and C. Rettori, *Synthetic Metals* **36**, 235 (1990).
- <sup>53</sup> O. R. Nascimento, A. A. Correa, L. O. S. Bulhões, E. C. Pereira, A. Pawlicka and L. Walmsley, *J. Chem. Physics* **109**, 8729 (1998).
- <sup>54</sup> F. J. Dyson, *Phys. Rev.* **98**, 349 (1955).
- <sup>55</sup> S. A. Kivelson and V. J. Emery, *Synthetic Metals* **65**, 249 (1994).
- <sup>56</sup> O. Chauvet et al, *Physical Review B* **52**, 13118 (1995).

# Apêndice

---

## Propagação de Erro no Cálculo da Concentração

- Medida de magnetização no SQUID:

Erro na medida do SQUID ( $E_S$ ): 0,5 %

- Cálculo da susceptibilidade magnética:

1. Erro no valor do campo magnético ( $E_H$ ): 0,01 %

2. Erro na estimativa da massa:

- Cálculo do volume:

$$\text{Lado: } E_l = \frac{0,01 \text{ mm}}{5,00 \text{ mm}} = 0,2\%$$

$$\text{Espessura: } E_e = \frac{500 \overset{\circ}{\text{Å}}}{10000 \overset{\circ}{\text{Å}}} = 5\%$$

$$\text{Erro no volume } (E_V): E_V = E_l + E_l + E_e = 5,4\%$$

- Cálculo da Densidade do filme:

Erro na densidade de átomos depositados ( $E_d$ ):

$$\frac{0,5 \times 10^{22}}{4 \times 10^{22}} = 12,5\%$$

$$\text{Erro na massa } (E_m): E_m = E_V + E_d = 17,9\%$$

$$\text{Erro na curva de susceptibilidade magnética } (E_\chi): E_\chi = E_H + E_m = \underline{18\%}$$

- Erro no ajuste da curva pela lei de Curie ( $E_C$ ):

$$E_C = \frac{\Delta P_2}{P_2} = \frac{5 \times 10^{-5}}{5 \times 10^{-3}} = \underline{1\%}$$

⇒ **Erro total** ( $E_T$ ):

$$\boxed{E_T = E_S + E_\chi + E_C = 19,5\%}$$