

Tese de Doutorado

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Física “Gleb Wataguin”

Propriedades Magnéticas de Semicondutores Amorfos Dopados com Terras- Raras α -SiRE(:H) e de Grafites Pirolíticos Altamente Orientados *HOPG*

Maurício da Silva Sercheli

orientador
Prof. Dr. Carlos Rettori

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

Campinas, 18 de dezembro de 2002

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

Se65p

Sercheli, Maurício da Silva

Propriedades magnéticas de semicondutores amorfos dopados com terras-raras a -SiRE(:H) e de grafites pirolíticos altamente orientados *HOPG* / Maurício da Silva Sercheli. -- Campinas, SP : [s.n.], 2002.

Orientador: Carlos Rettori.

Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física “Gleb Wataghin”.

**1. Filmes finos. 2. Semicondutores amorfos. 3. Silício.
4. Ressonância paramagnética eletrônica.
5. Ferromagnetismo. 6. Susceptibilidade magnética.
I. Rettori, Carlos. II. Universidade Estadual de
Campinas. Instituto de Física “Gleb Wataghin”. IV. Título.**

*Aos cientistas,
pois somente nós sabemos,
através de muita paciência e dedicação,
a dimensão do trabalho para se construir
cada linha desta obra.*

*Muito obrigado a todos
que mantiveram contato comigo
durante este período.*

Índice

Resumo	1
Abstract	3
Introdução Geral	5
A Semicondutores Amorfos	6
A1 Introdução	6
A2 Material Analisado: a-SiRE(:H)	9
A3 Experimental	15
A3.1 Espectrômetro de RPE	15
A3.1.1 Eleksys Bruker: Banda X	15
A3.1.2 Obtenção de Concentração	17
A3.2 Magnetômetro	19
A3.2.1 MPMS-2	19
A3.2.2 Obtenção de Concentração	20
A4 Resultados e Análises	22
A4.1 Ligações Pendentes Neutras (D^0)	22
A4.1.1 Silício Amorfo: a-Si(:H)	22
A4.1.2 Silício Amorfo Dopado: a-SiRE(:H)	28
A4.1.3 Nitretos de Silício: a-SiN:RE	33
A4.1.4 Acoplamento $Spin(RE)-Spin(D^0)$	36
A4.2 Espectro de Gd^{3+}	38
A4.2.1 Silício Amorfo: a-SiGd	38
A4.2.2 Silício Amorfo Hidrogenado: a-SiGd:H	43
A4.2.3 Nitreto de Silício: a-SiN:Gd	47
A5 Conclusões	51
A6 Perspectivas	53

B Grafites	54
B0 Do Carbono ao <i>HOPG</i>	54
B1 Introdução	60
B2 Material Analisado: <i>HOPG</i>	63
B3 Experimental	66
B3.1 Espectrômetro de RPE	66
B3.1.1 Eleksys Bruker: Bandas Q, X, e S	66
B3.1.2 Forma de Linha de RPE	67
B4 Resultados e Análises	69
B4.1 Análise de <i>CESR</i>	69
B4.1.1 Intensidade	69
B4.1.2 Largura da Linha	73
B4.1.3 Posição da Linha	76
B4.1.3.1 Campo de Ressonância	76
B4.1.3.2 Valor-g	80
B4.2 Campo Magnético Interno Efetivo	85
B4.3 Campo Efetivo e Transição Metal-Isolante	88
B4.4 Novos Modelos Teóricos	90
B5 Conclusões	92
B6 Perspectivas	93
Conclusão Geral	94
Referências	95
Publicações no Tema	101
Publicações no Doutorado	102

Resumo

Esta tese de doutorado resume-se no estudo de dois sistemas distintos: Semicondutores amorfos de silício dopados com terras-raras “ α -SiRE(:H)”, e grafites pirolíticos altamente orientados “HOPG”.

Os semicondutores amorfos estudados são filmes finos de silício dopados com terras-raras (RE), crescidos por rf-sputtering (processo de deposição de filmes a partir de uma atmosfera de plasma criada por rádio-freqüência), hidrogenados ou não. Terras-raras magnéticas (Gd e Er) e não-magnéticas (Y, La e Lu) foram utilizadas com o intuito de estudar o Er incorporado na matriz de Si, devido às suas características especiais para a tecnologia fotônica. Por ser uma sonda mais simples de se estudar do ponto de vista magnético (por apresentar estado fundamental S, e portanto efeitos de campo cristalino em 2ª ordem), o íon de Gd^{3+} foi usado para determinar o comportamento dessa classe de lantanídeos dentro dos filmes de silício. Apesar das principais técnicas espectroscópicas utilizadas requererem sistemas paramagnéticos, também foram crescidos filmes com espécies dopantes não-magnéticas, ou diamagnéticas, a fim de subtraírem-se efeitos não magnéticos e, dessa maneira, simplificar a análise do sistema abordado.

Os resultados de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) revelam que a dopagem do filme com RE diminui a quantidade de defeitos magnéticos na matriz de uma a três ordens de grandeza, sendo que essa diminuição está relacionada com o *spin* de cada RE dopante. Este comportamento é regido ou pelo fator de *spin* $S(S + 1)$, ou pelo fator de *de Gennes* $(g_J - 1)^2 J(J + 1)$, como no caso de supercondutores. Nota-se também a criação de uma ligação química Si-RE extremamente estável, já que a linha de ressonância do Gd^{3+} não se modifica com alterações nas concentrações de

RE ou H, com variação na temperatura, ou no tipo de vizinhança química (matriz amorfa ou nanocristalina).

Os grafites pirolíticos altamente orientados, *HOPG*, assim como grafites cristalinos sintéticos (kish) para comparação, foram analisados em três bandas distintas de RPE. Foram utilizadas as bandas Q, X e S, para que se atingissem campos de ressonância com valores compreendidos entre 12.100 Oe e 1000 Oe, já que temos a verificação de uma transição metal-isolante (*MIT*) nos compostos citados, assistida por campo magnético. Dessa forma foi estudada, ineditamente, a variação do valor-g das amostras de grafites em função da frequência de microonda.

No final, conclui-se a formação de um campo magnético interno no grafite, devido à criação de um momento magnético, que ocorre pela abertura de um *gap* no ponto K do espectro de dispersão linear de Dirac. Esse campo interno está relacionado com a *MIT* verificada nas amostras.

Abstract

The work on this PhD thesis was accomplished by the study of two distinct systems: amorphous semiconductors doped with rare-earth metals “a-SiRE(:H)”, and highly oriented pirolytic graphites “HOPG”.

The amorphous semiconductors in interest are silicon thin films, hydrogenated or not, doped with rare-earth metals (RE), grown by rf-sputtering (film deposition process using a plasma atmosphere formed by radio frequency waves). Magnetic (Gd and Er) and non-magnetic (Y, La and Lu) rare-earth metals were used as dopants to evaluate the behaviour of Er incorporated on the Si matrix, due to its special features shown on fonic technology. Gd³⁺ ions were chosen to explore the behaviour of the lanthanide group in silicon films, because it shows an S type fundamental state, which gives second order crystalline electrical field effects. Despite of the need of paramagnetic systems for the main spectroscopic technics employed, films with non-magnetic and diamagnetic dopant species were also grown to be used as reference for non-magnetic effects, simplifying analysis of the systems of interest.

The results of electron paramagnetic ressonance (EPR) show a one to three fold decrease on the amount of magnetic deffects on the Si matrix for films dopped with RE, which varies accordingly to the *spin* of every RE dopant species. This behaviour scales through the RE series based on a *spin* factor, $S(S + 1)$, or *de Gennes* factor, $(g_J - 1)^2 J(J + 1)$, as for superconductors. It is also shown that a highly stable Si-RE bond is formed, as the Gd³⁺ line of ressonance is not shifted upon changes on RE or H concentration, temperature and framework environment (amorphous or nanocrystalline matrix).

Highly oriented pyrolytic graphites, *HOPG*, as does synthetic crystalline graphites (kish), used for comparison purposes, were analysed by three distinct EPR bands. Resonance fields as high as 12,100 Oe and 1,000 Oe were employed using Q, X and S bands, in order to explore a magnetic field-induced metal-insulator transition (*MIT*) observed in this system. This multiple-Bands EPR experiment allow us to report the first study of the variations of g-value of graphite samples as a function of microwave frequency.

This work revealed a microscopic evidence for an internal magnetic field on graphite, which arises from magnetic moments formed presumably by a *gap* opening at the K point on the linear dispersion spectrum of Dirac driven by an applied external magnetic field. This internal field is based on the *MIT* observed in these samples.

Introdução Geral

Esta obra é composta de duas partes: *Semicondutores Amorfos e Grafites*.

O capítulo “A” refere-se ao estudo de semicondutores amorfos de silício dopados com terras-raras. Como uma tese completa do assunto, esse capítulo aborda desde a introdução até a conclusão, levando ao entendimento do leitor todo o processo de obtenção de resultados experimentais, suas discussões, além da caracterização do material estudado. Para uma melhor compreensão, o tópico de *Resultados e Análises* está dividido em duas etapas. Na primeira, *Ligações Pendentes Neutras (D^0)*, são consideradas as características das D^0 nos filmes de silício puro, hidrogenado, dopado com RE, e nitrogenados, finalizando com uma discussão sobre a interação entre as RE e as D^0 . Enquanto na segunda etapa, *Espectro de Gd^{3+}* , são consideradas as características da sonda magnética Gd^{3+} na matriz silício puro, hidrogenado, e nitrogenado.

O capítulo “B” refere-se ao trabalho realizado em grafites pirolíticos altamente orientados (*HOPG*), abordando completamente todos os processos do estudo. O tópico de *Resultados e Análises*, por sua vez, é dividido em *Análise de RPE*, sub-tópico em que se discute o comportamento dos parâmetros principais da curva de RPE em função da temperatura e da frequência de microonda utilizada para estudo; *Campo Magnético Interno Efetivo*, sub-tópico que trata do surgimento de um campo ferromagnético interno efetivo dentro do grafite; *Campo Efetivo e Transição Metal-Isolante*, sub-tópico que correlaciona o campo interno efetivo com a MIT; e *Novas Teorias*, sub-tópico que relaciona, de maneira breve, os conceitos das novas teorias que surgiram após a publicação deste trabalho, e que tentam explicar a origem do campo efetivo.

A Semicondutores Amorfos

A1 Introdução

A física de semicondutores amorfos tem sido amplamente estudada nos últimos anos. Dentro desse cenário, o silício apresenta um papel importante^{1 e 2} devido às suas características únicas, envolvendo propriedades eletrônicas. Essas interessantes características possibilitam a criação de dispositivos fotônicos,^{3 - 5} e ainda o estudo de novas tecnologias, como, por exemplo, computadores quânticos,⁶ através de pesquisas em spintrônica.^{7 e 8}

Apesar do silício não ser um eficiente gerador de luz, os dispositivos à base desse material podem ter boa aplicabilidade em outras etapas da comunicação óptica moderna, como: distribuição, amplificação, chaveamento, separação ou detecção de luz.¹ Em especial, filmes finos de silício dopados com terras raras (lantanídeos), principalmente o érbio, têm atraído a atenção da comunidade científica.⁹ No filme fino, a terra-rara (RE) é incorporada na sua forma trivalente,^{10 e 11} ou seja, ela perde os elétrons externos, na sua maioria, da camada $6s^2$ ($4d$ e $5s^2$ no caso do ítrio, $5d$ e $6s^2$ nos casos do La, Gd, e Lu). Esse fato torna a camada de valência interna $4f$ especial, pois é a sua configuração eletrônica que regerá as propriedades ópticas e magnéticas desse material.

Os materiais analisados nesta parte da tese foram filmes finos de silício amorfo dopados com os elementos Y, La, Gd, Er e Lu ($a\text{-SiRE}$). Filmes finos de silício amorfo sem dopante algum, não hidrogenados ($a\text{-Si}$), ou hidrogenados ($a\text{-Si:H}$), também foram utilizados para comparação. Também foi feita uma série completa com Gd, em que se variaram suas

concentrações de 7 át.% a 0 át.%, hidrogenados ou não. Todos os filmes, com exceção da série hidrogenada de Gd, sofreram tratamento térmico com laser, propiciando materiais parcialmente cristalizados para complementar o estudo. Filmes finos de silício-nitrogênio amorfo dopados com terras raras (α -SiN:RE) também foram estudados como trabalho-suporte, sustentando algumas conclusões a respeito dos filmes finos α -SiRE.

Diversos trabalhos têm sido feitos sobre o silício amorfo, cujas ligações pendentes de átomos (D), são largamente utilizadas como objeto de pesquisa. Dentre as diversas técnicas de investigação, uma de relevante importância é a ressonância paramagnética eletrônica (RPE), já que muito do que se conhece hoje sobre silício amorfo foi deduzido de experimentos de RPE.¹²

Nesta parte da tese foram feitas medidas de RPE e de susceptibilidade magnética (χ) para se estudar as propriedades magnéticas dos filmes α -SiRE. Para tanto, foram utilizadas como sondas, dentro da matriz de Si, as terras-raras Gd e Er, assim como as ligações pendentes neutras (D^0). Estas, apesar de serem centros atrativos de carga,¹³ são menos estáveis que suas formas diamagnéticas (D^+ , D^-).¹⁴ As medidas foram realizadas desde temperatura ambiente até baixas temperaturas, cobrindo a faixa 300 K – 4 K em RPE, e 300 K – 2 K em χ .

Os principais resultados obtidos serão mostrados em duas partes: *Ligações Pendentes Neutras (D^0) e Espectro de $Gd^{\beta+}$* .

Na parte *Ligações Pendentes Neutras (D^0)* serão discutidos resultados e apresentadas conclusões, principalmente com relação à densidade de D^0 nos diferentes filmes. O filme α -Si apresentou $10^{20} D^0/cm^3$, enquanto que o filme cristalizado apresentou $10^{18} D^0/cm^3$; portanto, a cristalização ocasiona

uma queda de duas ordens de grandeza na concentração de D^0 ($[D^0]$). Os filmes hidrogenados têm concentrações entre 10^{17} e 10^{16} D^0/cm^3 . Com a dopagem de RE, por exemplo, obteve-se uma redução na $[D^0]$ similar à da cristalização, a não ser para as RE magnéticas (Gd e Er), que apresentaram uma queda ainda mais acentuada. O fato das RE magnéticas deixarem mais D^0 inativos para RPE do que as RE não-magnéticas (Y, La e Lu) é interpretado em termos de uma forte interação de troca do tipo $J_{RE-D^0} \vec{S}_{RE} \cdot \vec{S}_{D^0}$, entre o spin da RE magnética e o spin da D^0 .

Na parte *Espectro de Gd^{3+}* também serão discutidos resultados e apresentadas conclusões, só que agora referentes ao comportamento da linha de ressonância do Gd^{3+} . Todos os filmes dopados com Gd apresentaram a mesma linha de RPE, com uma largura pico a pico aproximada de 850 Oe, e um valor-g em torno de 2,01. Como as linhas de ressonância do Gd^{3+} se mantiveram praticamente inalteradas frente a mudanças no filme com relação à concentração de Gd, concentração de hidrogênio, variação de temperatura, e mudança na estrutura atômica (amorfo ou nanocristalino), sugere-se a formação de um composto RE – Si estável nesses filmes. Houve algumas variações nos parâmetros da linha de RPE do Gd^{3+} , somente abaixo de 30 K, onde acredita-se haver interações magnéticas de curto alcance entre os átomos de Gd.

A2 Material Analisado: a-SiRE(:H)

Neste trabalho foram estudados cerca de 30 filmes finos de silício crescidos no IFSC – USP, na cidade de São Carlos – SP, pelo Prof. Dr. Antônio Ricardo Zanatta (responsável pelas medidas de caracterização das amostras – RBS, NRA, *Raman*, transmissão, e ERDA, expostas nesse tópico).

Todos os filmes foram crescidos pela técnica de *rf-sputtering*, em uma câmara de alto vácuo ($\sim 2 \times 10^{-6}$ Torr), utilizando frequência de 13,56 MHz. O alvo de Si e os alvos de RE (metálicos) são de alta pureza, com respectivamente 99,999% e 99,9%. Em todas as deposições foram usados substratos de quartzo de alta pureza, para medidas de RPE e χ , e substratos de cSi polido, para medidas de caracterização óptica. Durante a deposição, os substratos foram mantidos a ~ 70 °C sob uma pressão constante de $\sim 5 \times 10^{-3}$ Torr de gases de alta pureza, consistindo em Ar ou uma mistura de Ar + H₂ para os filmes hidrogenados.

Os filmes depositados em substratos de quartzo têm aproximadamente 5 mm x 2,5 mm (ou 10 mm x 2,5 mm), e uma espessura média de 1 μ m. Essas dimensões proporcionam um volume de material analisado muito pequeno ($\sim 10^{-5}$ cm³), com massa em torno de 0,01 mg. A densidade média é de 4×10^{22} át./cm³.

Para toda a série de filmes, a concentração de RE foi primeiramente determinada pela área de alvo relativa RE – Si (A_{RE}/A_{Si}). Em segunda etapa, a composição atômica dos filmes foi determinada principalmente por espectroscopia de retroespalhamento de *Rutherford* (RBS), e por análise de reação nuclear (NRA).

Dessa maneira foram crescidos filmes dopados com Y, La, Gd, Er e Lu, hidrogenados ou não – a-SiRE(:H). Filmes sem dopagem também foram crescidos para efeito de comparação, como filmes não-hidrogenados a-Si e hidrogenados a-Si:H. Os filmes com substrato de quartzo sofreram, em pressão ambiente, tratamento térmico para cristalização induzido por laser. Para realizar esse tratamento foram utilizadas lentes cilíndricas e um laser de Nd-YAG com linha de 532,0 nm. A duração do pulso de luz foi de 10 ns com frequência de 5 Hz, despejando um fluxo de energia de $\sim 500 \text{ mJ/cm}^2$.¹⁵

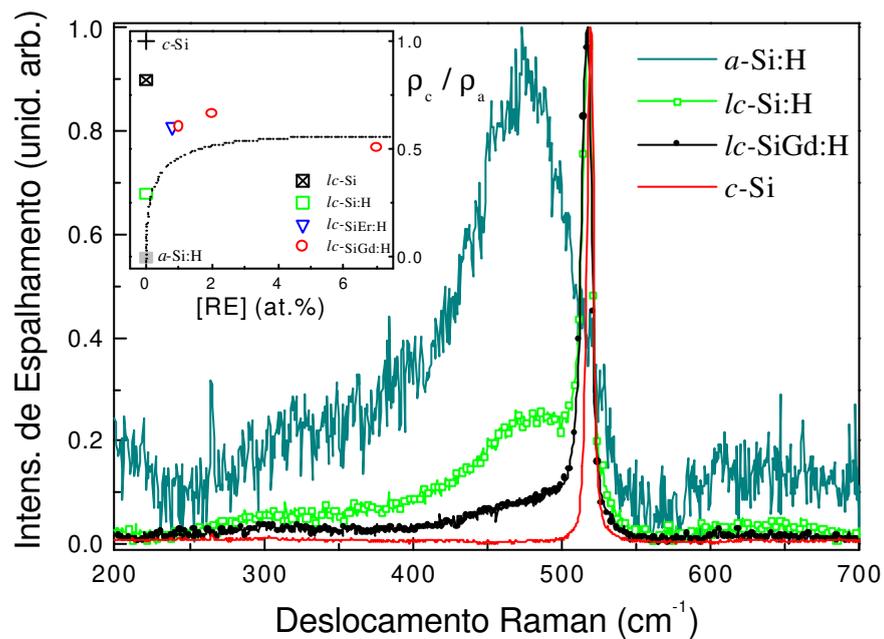


Figura A2.1: Espectros de espalhamento Raman feitos em T ambiente para diversos filmes a(lc)-Si(Gd):H, assim como para Si<111>. Os espalhamentos em 480 cm^{-1} e 520 cm^{-1} referem-se respectivamente a ligações distorcidas de Si – Si e ao modo TO de cristais de Si. O destaque mostra a fração cristalina ρ_c/ρ_a nos filmes em função da [RE].¹⁶

Medidas de espalhamento *Raman*, em T ambiente com laser de Ar⁺ com linha de 514,5 nm, foram realizadas para determinar a estrutura atômica dos filmes amorfos e cristalizados.

Na figura A2.1 são apresentados os espectros de espalhamento *Raman* dos filmes a-Si:H, lc-Si:H, lc-SiGd:H, assim como do cristal de Si. Nota-se claramente um sinal fraco (relação sinal/ruído fraca) e largo, com centro em $\sim 480 \text{ cm}^{-1}$, que corresponde ao modo transversal-óptico (modo TO) de uma rede de α -Si altamente distorcida. Por outro lado (em vermelho), tem-se um sinal forte e estreito, com centro em 515 cm^{-1} , correspondente a ligações Si – Si ordenadas. Observe-se que os filmes lc-Si:H e lc-SiGd:H apresentam sinais contendo os dois picos, ou seja, o processo de cristalização faz com que os filmes tenham porções cristalinas e amorfas. O tratamento térmico com laser provoca o ordenamento das ligações Si – Si em regiões chamadas grãos cristalinos de $\sim 50 \text{ \AA}$ de diâmetro.¹⁷ É interessante notar que o filme lc-SiGd:H possui um sinal amorfo menos pronunciado (linha preta) que o filme lc-Si:H (verde claro), evidenciando que a incorporação de RE nos filmes provoca um aumento de sua cristalização. O material cristalizado foi estimado¹⁸ a partir da razão entre as áreas sobre os picos *Raman* devido às porções cristalina e amorfa, ρ_c/ρ_a . O destaque da figura A2.1 mostra ρ_c/ρ_a para alguns filmes estudados. Evidencia-se que a fração cristalina depende fortemente da presença de RE, qualquer que seja esta e, intrigantemente, qualquer que seja sua concentração. Assim, de maneiras diferenciadas, a cristalização por tratamento térmico com laser modifica fortemente a estrutura atômica dos filmes finos.

Outras caracterizações foram feitas, como a determinação da energia de *gap* óptico dos materiais, investigada através de transmissão óptica no espectro de ultravioleta em espectrômetro comercial. Como se sabe, a dopagem com átomos de H nos filmes de a-Si reduz sensivelmente a

densidade de estados das D^0 como resultado da passivação das ligações pendentes do Si.² Além da passivação das ligações pendentes, a inserção de H em a-Si promove o alargamento do *gap* óptico. Isso ocorre pela diminuição do topo da banda de valência devido à substituição das ligações de Si – Si pelas ligações Si – H. Conclui-se que é muito importante o estudo de efeitos combinados devido à inserção de íons RE e de átomos de H em matrizes de a-Si.

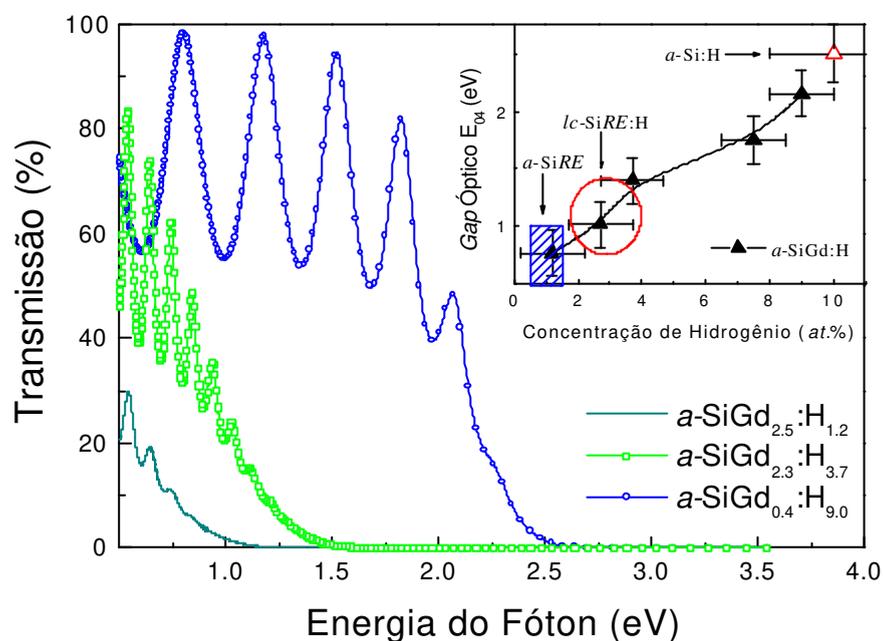


Figura A2.2: Espectros de transmissão, em função da energia do fóton, para alguns filmes de Si hydrogenado dopados com Gd, mas com diferentes pressões parciais de H_2 na câmara de deposição. As oscilações são efeitos de interferência entre o filme e o substrato. O destaque mostra as energias E_{04} do gap óptico em função da concentração de H para diferentes filmes estudados. As regiões vermelha e azul inserem os valores de E_{04} de filmes dopados com diferentes RE e diferentes [H].¹⁶

Espectros de transmissão de alguns filmes de Si hydrogenado dopados com Gd estão expostos na figura A2.2 acima. Deixando de lado os efeitos

de interferência entre o filme e o substrato, percebe-se que as transmissões são nulas para valores mais altos de energia, dependendo da [H] em cada filme. Esses filmes foram produzidos mantendo a mesma A_{RE}/A_{Si} e variando a pressão parcial de H_2 na câmara de deposição. Quanto maior a pressão parcial de H_2 , menor é a incorporação de RE nos filmes, devido ao fato do H^+ e do Ar^+ terem diferentes eficiências (*sputtering yield*) ao atingir os alvos. O destaque da figura A2.2 mostra os valores de E_{04} em função da [H] para diferentes filmes dopados com Gd e com outras RE (regiões vermelha e azul). Nota-se que a abertura do *gap* óptico não tem dependência relevante com o tipo de RE dopante, ou com sua concentração.

Atualmente, a RE de maior expressão na comunidade científica de semicondutores é o Er. Isso se deve à transição intra-4f do íon Er^{3+} , entre os níveis de energia $^4I_{13/2}$ e $^4I_{15/2}$, que gera luminescência de comprimento de onda $\lambda \sim 1,54 \mu m$ (λ de menor atenuação em fibras ópticas à base de sílica). Apesar dos filmes a-SiEr(:H) apresentarem essa transição eletrônica, não é verificada linha de RPE do íon Er^{3+} . Com relação às propriedades magnéticas desses compostos, estudos em silício cristalino com Er implantado têm concluído que não há sinal de RPE associado ao íon Er^{3+} em amostras sem oxigênio, que se acredita estabilizar os sítios dos íons.¹⁹ Além disso a dopagem com O aumenta a intensidade luminosa do sinal proveniente do Er^{3+} .²⁰ Em filmes hidrogenados amorfos de Si – O, a intensidade luminosa também depende da $[D^0]$.²¹ Os filmes analisados neste trabalho não possuem O, a não ser O não-intencional, que resultaria em concentrações máximas de até 0,5 át.%.

Uma outra série de filmes finos de Si amorfo, agora nitrogenados, também foi estudada como trabalho-suporte. No IFSC – USP, pelo Prof. Dr. A. R. Zanatta, foram depositadas (por *rf-sputtering*) amostras de Si – N, ~ 40% e ~ 59% respectivamente, dopadas com RE, com valores de concentração

médios de 0,6% (RBS para [Si] e [RE], e NRA para [N]). Uma concentração não intencional de ~ 1 – 2% de H foi detectada por análise de detecção de recuo elástico (ERDA). Esta série recebeu a dopagem de 12 RE diferentes (a-SiN:RE), entre elas Y, La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, e Lu. Por se tratar de uma série mais completa do ponto de vista de dopantes RE, ela foi essencial para dar sustentação a importantes conclusões desta parte da tese.

Dependendo da RE dopante, os filmes a-SiN:RE apresentam uma emissão de luz relativamente estreita e intensa, mesmo em T ambiente.^{22 e 23} Por essa razão, espera-se que esses compostos sejam candidatos ideais para o desenvolvimento de dispositivos fotônicos. O *gap* óptico desse material está ao redor de 5,5 eV,²³ e medidas de espalhamento *Raman* em T ambiente foram realizadas para confirmar a estrutura amorfa dos filmes finos. A espessura média está em torno de 0,5 μm , e a densidade média estimada foi de 8×10^{22} át./ cm^3 .

No capítulo *Resultados e Análises* são apresentadas tabelas mostrando dados mais completos sobre cada filme analisado.

A3 Experimental

A3.1 Espectrômetro de RPE

A3.1.1 Elexsys Bruker

Realizaram-se as medidas desta tese em um espectrômetro Elexsys Bruker (1998) com um eletroímã de até 20 kOe. A ponte de microondas utilizada foi a banda X, emitindo com freqüência de 9,48 GHz, em uma cavidade retangular TE₁₀₂.

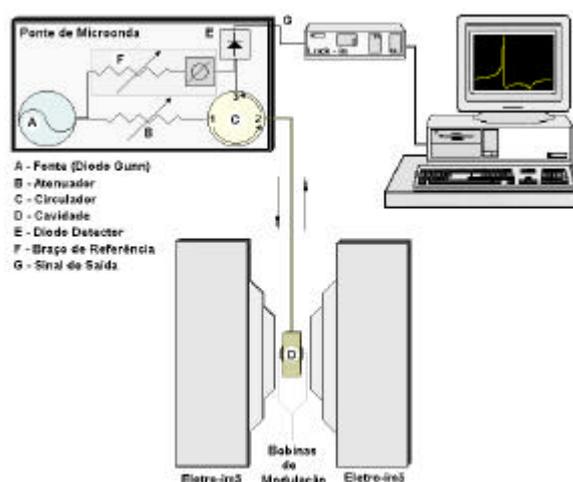


Figura A3.1.1: Espectrômetro de RPE.

A figura A3.1.1 acima é uma representação esquemática do espectrômetro de RPE utilizado, onde a amostra é colocada na cavidade (D), que se situa no centro do eletroímã. A cavidade ressonante mantém as microondas em estado estacionário, e através da impedância correta (ajustada pela abertura da íris) entre a cavidade e o guia de onda, não existe absorção de radiação fora do regime de ressonância. O regime de ressonância é alcançado quando, através do campo magnético, a separação dos estados

quânticos (normalmente o estado fundamental) com $\Delta m = 1$ tem o mesmo valor que a energia da microonda estacionária, sendo então absorvida pela amostra.

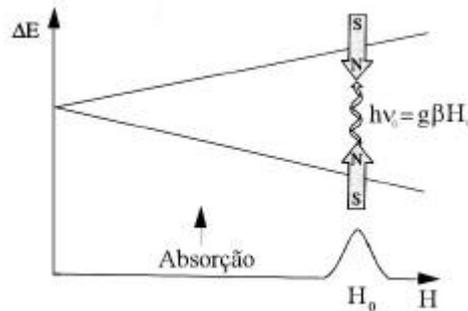


Figura A3.1.2: Separação dos estados por efeito Zeeman e representação do regime de ressonância.

A absorção de energia é detectada pelo espectrômetro através de um sistema de detecção sensível modulando o campo magnético registrando a derivada da absorção. Dessa maneira, pode-se de imediato extrair o valor de separação espectroscópica entre os estados, ou seja, o valor-g.

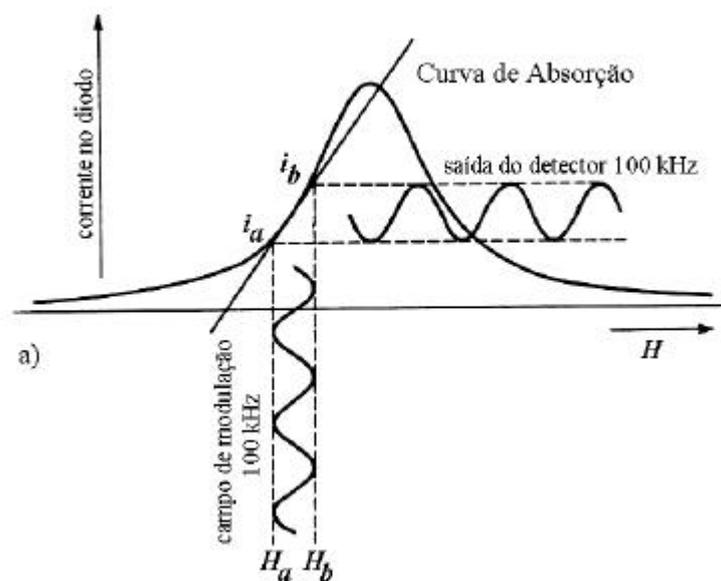


Figura A3.1.3: Detecção de sinal AC da absorção de microondas.

As medidas de ressonância foram feitas desde temperatura ambiente (300 K) até temperaturas próximas de 4 K e, para tanto, foi utilizado um sistema de resfriamento, de criostato de quartzo, por fluxo de gás hélio (inicialmente líquido). Uma bomba de vácuo turbo-molecular estava acoplada ao sistema.

A3.1.2 Obtenção de Concentração (centros ativos em 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 amostra.

Para obtenção dos valores absolutos e conseqüentemente de concentrações, foi utilizada a seguinte expressão,²⁴ que faz uma comparação entre as intensidades da curva em estudo com a de uma curva padrão, da qual se conheça bem o número de *spins*.²⁵

$$\frac{I_A}{I_B} \propto \frac{\chi_A}{\chi_B} \quad (\text{A3.1.2a})$$

$$\frac{I_A}{I_B} \cong \left(\frac{N_{spin}^A}{N_{spin}^B} \right) \left(\frac{g_A^2}{g_B^2} \right) \left[\frac{S_A(S_A + 1)}{S_B(S_B + 1)} \right] \left(\frac{T_B}{T_A} \right) \quad (\text{A3.1.2b})$$

onde 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), o *weak pitch* (*wp*), que contém $1,24 \times 10^{13}$ *spins/cm* ($\Delta H_{1/2} = 1,7$ G), e o *strong pitch* (*sp*), que contém $4,55 \times 10^{15}$ *spins/cm* ($\Delta H_{1/2} = 3,5$ G). Tanto o *spin* do *wp* quanto do *sp* vale $1/2$, e têm valor- g igual a 2,0028.²⁵

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, a mesma 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. Note-se que existe a correção para o caso do centro magnético analisado não ter o mesmo *spin* que o padrão ($spin_{Gd} = 7/2$).

A3.2 Magnetômetro

A3.2.1 MPMS – 2

O magnetômetro MPMS – 2 Quantum Design faz uso de um SQUID, ou seja, *Superconductor Quantum Interference Device*, um sistema de bobinas supercondutoras que utilizam junções Josephson para obtenção de sinal elétrico com grande sensibilidade. E ainda, com o modo RSO (*Reciprocating Sample Option*), tem-se uma sensibilidade em torno de 5×10^{-9} emu (dados do fabricante),²⁶ no entanto, experimentalmente comprova-se a obtenção de medidas seguras com valores de magnetização mínimos na faixa de 10^{-6} emu. Na figura A3.2.1 abaixo se pode notar como é extraído o sinal, através das bobinas detectoras, devido à variação de fluxo magnético.

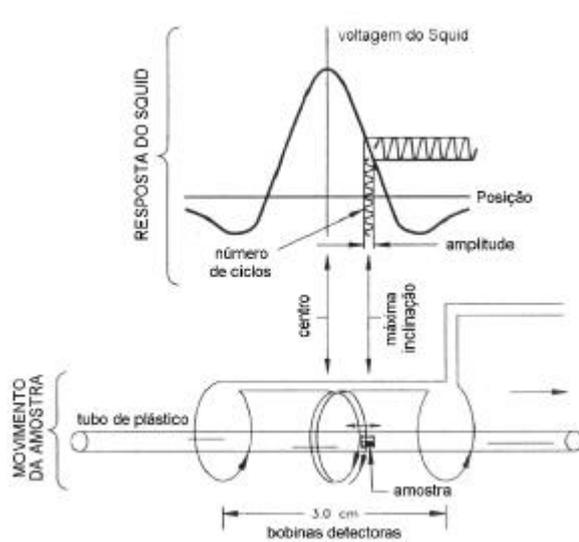


Figura A3.2.1: Esquema reduzido de detecção de sinal magnético.²⁶

Como as dimensões das amostras variavam em torno de milímetros, as medidas foram realizadas na posição central com uma amplitude de varredura entre 3 e 4 cm e freqüência de 1 Hz (magnetização vs T). A

amostra, no interior de um tubo de plástico, é colocada a mover-se repetidamente dentro das bobinas, sendo que o sinal de voltagem detectado está mostrado na figura A3.2.1 acima. As medidas em função da temperatura foram realizadas desde 2 K até 300 K, com um sistema envolvendo fluxo de gás hélio, aquecedor, e um controlador de temperatura. Pode-se chegar a campos magnéticos de até 5,5 T (55.000 Oe). Foram utilizados campos de 1 T nas medidas de magnetização dos filmes finos, a não ser na verificação de *spin-glass*, quando foram utilizados campos menos intensos (50 – 100 Oe).

A3.2.2 Obtenção de Concentração (impurezas magnéticas)

Para se encontrar o valor da concentração dos centros paramagnéticos faz-se um ajuste da curva da χ obtida da curva experimental de magnetização, para a função de Curie-Weiss:²⁷

$$\chi = \chi_D + \chi_P \quad (\text{A3.2.2a})$$

$$\chi_P(T) = \frac{1}{3} \frac{n \mu_B^2 g^2 J(J+1)}{k_B(T - \Theta_P)} \quad (\text{A3.2.2b})$$

$$y(x) = P_1 + \frac{P_2}{x - P_3} \quad (\text{A3.2.2c})$$

onde n é a densidade volumétrica dos íons que servirão de centros paramagnéticos, μ_B é o magneton de Bohr, g é o fator de Landé, k_B é a constante de Boltzmann, e Θ_P é a temperatura paramagnética. A equação

A3.2.2a representa a susceptibilidade magnética total, que é a soma das susceptibilidades diamagnética (χ_D) e paramagnética (χ_P). Relacionando a equação A3.2.2a com a expressão A3.2.2c, tem-se que $y(x)$ é a χ , x é a temperatura T , P_1 é a susceptibilidade diamagnética, enquanto que o segundo termo é a susceptibilidade paramagnética. Dessa forma, relacionando agora a equação A3.2.2b com o segundo termo da expressão A3.2.2c, P_2 é o parâmetro que insere as informações da impureza analisada (concentração e número efetivo de magnetons de Bohr), e P_3 é θ_P .

A análise de susceptibilidade magnética exige a obtenção da curva de magnetização da amostra sem a impureza desejada, a qual é subtraída da curva de magnetização da amostra que se queira estudar. Esse é o procedimento para a eliminação da susceptibilidade diamagnética (substrato para medidas de D^0 , e substrato + filme α -Si para medidas de $[RE^{3+}]$). Assim, com base na expressão matemática e na função de Curie-Weiss acima, pode-se extrair o parâmetro P_2 experimentalmente, e assim obter-se a concentração dos íons paramagnéticos dos filmes de Si, de acordo com a seguinte expressão:

$$n_{RE} = \left(\frac{3M_F k_B}{N_A \mu_B^2 p^2} \right) P_2 \quad (\text{A3.2.2d})$$

onde M_F é a massa molar do filme fino, N_A é o número de Avogadro, e p é o número efetivo de magnetons de Bohr. As constantes são usadas no sistema cgs de unidades.

A4 Resultados e Análises

A4.1 Ligações Pendentes Neutras (D^0)

A4.1.1 Silício Amorfo: a-Si(:H)

Está estabelecido que as propriedades eletrônicas do silício amorfo são fortemente influenciadas por um nível de defeitos dominante no *gap* desses materiais, por limitar a performance dos filmes em diversas aplicações (limitar tempo de vida dos portadores de carga).²⁸ Esta etapa do trabalho dos resultados obtidos sobre os defeitos magnéticos, ligações pendentes neutras (D^0), que com valor de *spin* $s = 1/2$, é ativo em RPE, apresentando $g \sim 2,0055$. Esta etapa de trabalho abrange o estudo de filmes finos de silício amorfo (a-Si), silício amorfo cristalizado com laser (lc-Si), e silício amorfo hidrogenado (a-Si:H), ou seja, foi feito um estudo inicial sobre as características dos filmes sem dopagem com terras-raras.

Foram realizados estudos de concentração de D^0 , [D^0], tanto por susceptibilidade magnética (χ), como por ressonância paramagnética eletrônica (RPE). Medidas de RPE em função da temperatura (T) propiciaram análises do comportamento da linha de ressonância das D^0 em estruturas atômicas diferentes (amorfa, cristalina, e hidrogenada), através da análise de parâmetros como largura de linha pico a pico (ΔH_{pp}), intensidade (I), ou campo de ressonância (H_R), refletido pelo valor-g (g).

A RPE é uma ferramenta espectroscópica muito utilizada no estudo de filmes finos de silício (amorfo, microcristalino, e cristalino),^{12, 29} sendo que o valor-g é o parâmetro mais utilizado para análise. É conhecido que o sinal de RPE das D^0 , tanto em a-Si como em a-Si:H, tem $g = 2,0055$ e $\Delta H_{pp} \sim 10$ Oe (banda X),^{28 - 30} e ainda, tratamento térmico em silício microcristalino

hidrogenado ($\mu\text{-Si:H}$ crescido por VHF – GD com $g = 2,0055$) acarreta defeitos com $g = 2,0030$.³¹ No entanto, outros valores- g são identificados nos filmes de silício, dependendo de sua estrutura, dopagem, ou mesmo contaminação. Por exemplo, verifica-se $g = 2,006$ em $\mu\text{-Si}$ e em $\mu\text{-Si:H}$ com uma linha mais larga que em $\alpha\text{-Si}$, e ainda, naqueles mesmos filmes, um sinal muito estreito com $g = 2,0026$ (devido à contaminação de carbono durante tratamento térmico).³² Espectros de RPE de $\mu\text{-Si:H}$ revelam uma forma de linha mais assimétrica do que a de filmes αSi , devido à sua estrutura mais organizada,³³ além da dopagem com O diminuir a densidade de defeitos e acarretar uma linha com mistura de valores- g (2,0052 e 2,0043).¹² Filmes de silício nanocristalino (nc-Si) crescidos por técnicas diferentes apresentam uma ordem de grandeza de diferença na densidade de defeitos, assim como ΔH_{pp} maiores que αSi .³⁴ Ou seja, na área de semicondutores amorfos de silício não existe consenso sobre quais são os valores- g precisos dos D^0 nos vários materiais, bem como ΔH_{pp} , ou densidade de defeitos, dependendo fortemente da técnica utilizada para fabricar o material.

Os filmes estudados nesta seção contêm diferentes quantidades de defeitos. Isso se deve ao fato da cristalização e da dopagem com H. Foram feitas medidas de magnetização nos filmes ($H = 1 \text{ T}$), e extraídas curvas de χ . Essas curvas revelaram um comportamento paramagnético em baixas temperaturas, tanto para o filme amorfo quanto para o cristalizado, e um comportamento diamagnético para o filme hidrogenado. Na verdade o paramagnetismo dos filmes vem dos defeitos D^0 , e o diamagnetismo vem da matriz de Si. No caso do filme $\alpha\text{-Si:H}$, a passivação das D^0 pelo H é alta, reduzindo drasticamente a $[D^0]$, e portanto seu paramagnetismo. Isto tudo pode ser notado na figura seguinte A4.1.1a. A relação sinal/ruído mostra que estão sendo feitas medidas praticamente no limite de detecção do magnetômetro. Nas curvas paramagnéticas, através da lei de Curie – Weiss, pode-se determinar a concentração dos defeitos paramagnéticos,

assim como a temperatura paramagnética θ_p . O filme a -Si contém $\sim 10^{20}$ spins/cm³, enquanto que o filme lc -Si contém $\sim 10^{18}$ spins/cm³. Quanto ao θ_p , os valores são respectivamente $-3,3$ K e $-1,3$ K, para os filmes amorfo e cristalizado.

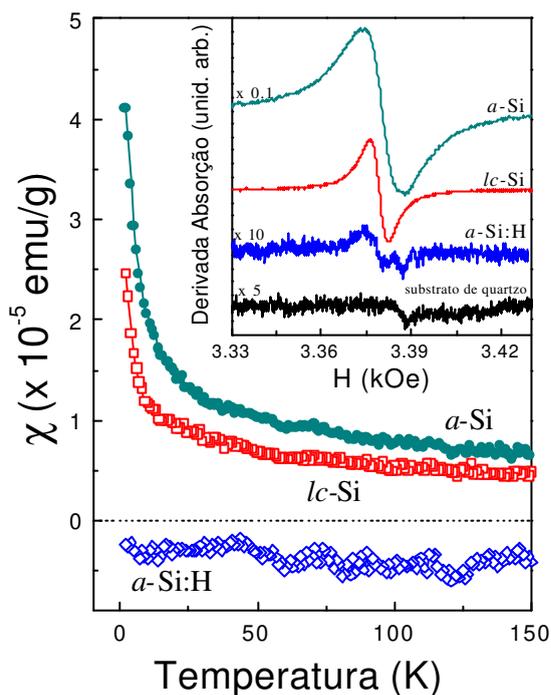


Figura A4.1.1a: Dependência com T da susceptibilidade magnética DC, $\chi(T)$, para os filmes a -Si, lc -Si, e a -Si:H. O detalhe mostra os espectros de RPE em 300 K e 9,47 GHz dos mesmos filmes.¹⁶

Através do detalhe da figura A4.1.1a acima pode-se notar a diferença das intensidades dos espectros de RPE para cada tipo de filme. O sinal de RPE do substrato de quartzo é mostrado para comparação. Todas as curvas dos filmes foram subtraídas da curva do quartzo.

Fazendo uma integral dupla da curva de ressonância tem-se um valor proporcional à susceptibilidade magnética das D^0 e, portanto, proporcional ao número absoluto de defeitos. Observe-se que a intensidade do sinal de

RPE do filme a-Si:H é bem menor que a dos filmes não-hidrogenados (notar fatores multiplicativos e relação sinal/ruído), correspondendo a valores de D^0 de $\sim 10^{16} - 10^{17}$ spins/cm³. Filmes hidrogenados exibem alta densidade de ligações pendentes diamagnéticas (tanto estados D^+ como D^- , respectivamente ligação pendente sem nenhum elétron, e ligação pendente com 2 elétrons), enquanto os não-hidrogenados relativamente alta densidade de centros paramagnéticos, devido à ocupação da ligação pendente por um único elétron, D^0 . Essa interpretação é consistente com propriedades de transporte em filmes a-Si e a-Si:H.³⁵ Dessa maneira, verifica-se que o processo de cristalização diminui a $[D^0]$ em aproximadamente duas ordens de grandeza, enquanto que a hidrogenação (~ 10 át. H %) a diminui de três a quatro.

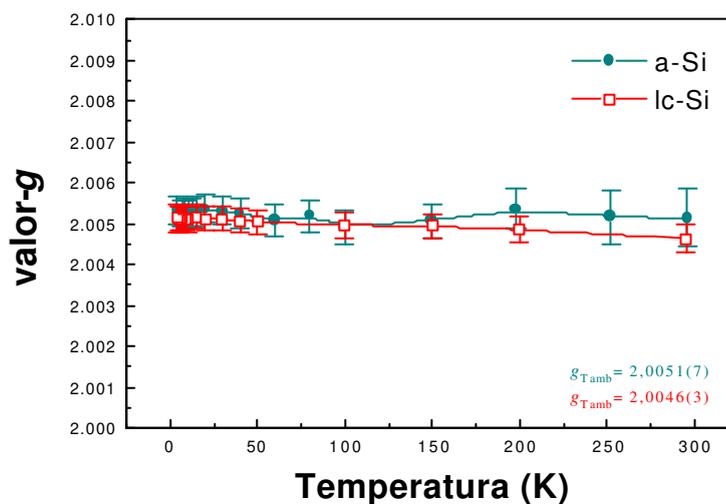


Figura A4.1.1b: Dependência do valor-g dos filmes a-Si e lc-Si com a temperatura.

A análise das linhas de RPE também foi feita em função de T. O filme a-Si:H foi excluído dessa experiência por problemas de detecção de sinal. A linha de RPE das D^0 nesse filme está no limite de sensibilidade do espectrômetro. A figura A4.1.1b mostra que o valor-g para as amostras

amorfa e cristalizada é praticamente independente de T. Os seus valores são praticamente os mesmos dentro da faixa de erro, sendo $\sim g = 2,0050(5)$ em T ambiente e $\sim g = 2,0052(5)$ em 5 K. Os valores permanecerem constantes significa que a linha mantém seu campo de ressonância inalterado e assim a energia entre os níveis fundamentais separados pelo efeito Zeeman. Dessa maneira podemos dizer que o material não sofre qualquer alteração de fase estrutural ou magnética em função de T.

No entanto, os outros parâmetros da linha de ressonância analisados, como ΔH_{pp} e I, não se mantiveram constantes.

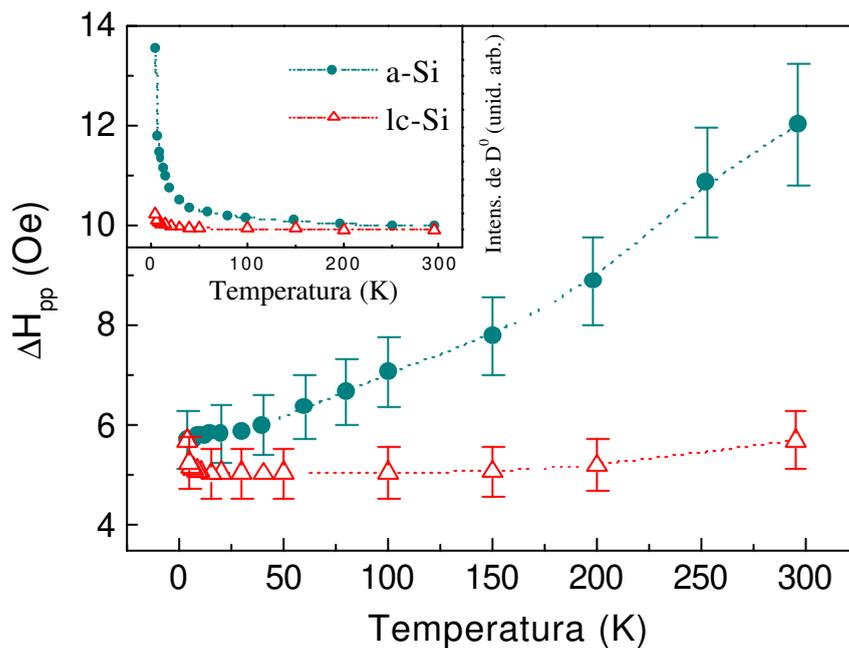


Figura A4.1.1c: Dependência da largura de linha do sinal de RPE das D^0 dos filmes a-Si e lc-Si com a temperatura. O detalhe mostra a intensidade da linha de ressonância das D^0 também em função de T. As linhas pontilhadas são guias para os olhos.¹⁶

A ΔH_{pp} da linha de RPE das D^0 dos filmes a-Si e lc-Si em função de T está mostrada na figura A4.1.1c. Comparada com o filme lc-Si, ΔH_{pp} do filme a-Si é mais larga em baixas T, e apresenta um alargamento térmico para altas T. Essa largura residual em baixas T é atribuída a um alargamento inhomogêneo, enquanto que o alargamento com o aumento da T é atribuído ao acoplamento *spin-rede*, ou seja, *spin-órbita-fônon*. Esse forte acoplamento facilita a troca de energia entre os *spins* das D^0 e a rede do material, fazendo com que o tempo de relaxação *spin-rede* (T_1) seja menor – chegando a ser da ordem do tempo de relaxação *spin-spin* (T_2) – que por sua vez deixa maior a largura de linha de RPE.²⁴ Os dois efeitos relacionados são causados pela grande desordem no filme a-Si. O detalhe da figura A4.1.1c mostra o comportamento da intensidade dos sinais de RPE dos filmes a-Si e lc-Si. Apesar da I_{a-Si} ser maior (diretamente proporcional à quantidade de defeitos paramagnéticos D^0), as duas intensidades se comportam com o inverso de T, proporcional à lei de Curie – Weiss. Isso indica que seus comportamentos são do tipo paramagnético (*spins* localizados), não existindo interação entre eles, pelo menos até baixas T. Pois, em T muito baixas, pode-se verificar um pequeno alargamento de ΔH_{pp} no filme lc-Si, provavelmente associado a correlações magnéticas de curto alcance entre os *spins* das D^0 .

Tabela A4.1.1: Parâmetros de deposição, dados composicionais, dados de χ , e dados de RPE dos filmes de silício.

amostra	P(H ₂) (Torr)	[H] _{NRA} (át.%)	Θ_p (K)	valor-g	ΔH_{pp} (Oe)	[D ⁰] (cm ⁻³)
a-Si	$< 2 \times 10^{-6}$	< 1	- 3,3	2,0051(7)	12(1)	2×10^{20}
lc-Si	$< 2 \times 10^{-6}$	< 1	- 1,3	2,0046(3)	5,7(6)	3×10^{18}
a-Si:H	5×10^{-4}	~ 10	–	2,005(1)	8(1)	1×10^{17}

A tabela A4.1.1 resume as principais informações sobre os filmes de silício amorfo, silício cristalizado, e silício hidrogenado estudados. Além dos parâmetros extraídos de experimentos de susceptibilidade magnética e

RPE, também estão apresentados dados da pressão de hidrogênio na câmara de deposição e de sua concentração incorporada.

A4.1.2 Silício Amorfo Dopado: a-SiRE(:H)

Impurezas de terras-raras (RE) têm sido alvo de grande interesse como centros de luminescência em semicondutores.³⁶ O grupo lantanídeos tem sido estudado em diversos materiais diferentes, indicando que sua coordenação se mantém muito parecida com aquela encontrada em óxidos de lantanídeos.³⁷ Em especial, o elemento lantanídico érbio (Er) atrai a atenção da comunidade científica devido à sua transição eletrônica de 1,54 μm . O Er, mesmo sendo estudado em outras matrizes semicondutoras, como GaAs,^{38, 39} na matriz de Si considera-se que ele forma um óxido, para estabilizar o composto e aumentar sua luminescência.^{19, 40, 41} Apesar do Er ser mais interessante tecnologicamente, neste tópico também abordaremos o estudo dos filmes finos de silício amorfo (e cristalizados), não-hidrogenados e hidrogenados, dopados com outras RE. Assim, será analisada a influência da incorporação de RE³⁺ nas ligações (Si) pendentes neutras D⁰. As RE envolvidas neste estudo são o ítrio (Y), o lantânio (La), o gadolínio (Gd), o érbio (Er), e o lutécio (Lu). Como foi dito anteriormente, Y, La e Lu são RE não-magnéticas (diamagnéticas), enquanto que Gd e Er são RE magnéticas.

Na figura A4.1.2a a seguir, são mostrados espectros de RPE, em T ambiente, de filmes a-SiRE (~ 2,5 át.%), assim como espectros do substrato de quartzo, e de filmes a-Si, lc-Si, e a-Si:H, para comparação. De acordo com esses dados, a dopagem com RE reduz a intensidade do sinal de RPE das D⁰, sendo que a redução é mais pronunciada para os filmes com dopagem de RE magnéticas (Gd³⁺ e Er³⁺) do que para as não-magnéticas (Y³⁺, La³⁺, e Lu³⁺). Todos os espectros de RPE foram

subtraídos do espectro de RPE do substrato de quartzo, e normalizados pelo volume de filme, quando diferentes.

As mesmas medidas de RPE foram feitas para os filmes hidrogenados, assim como para os filmes a-SiRE após terem sofrido processo de cristalização.

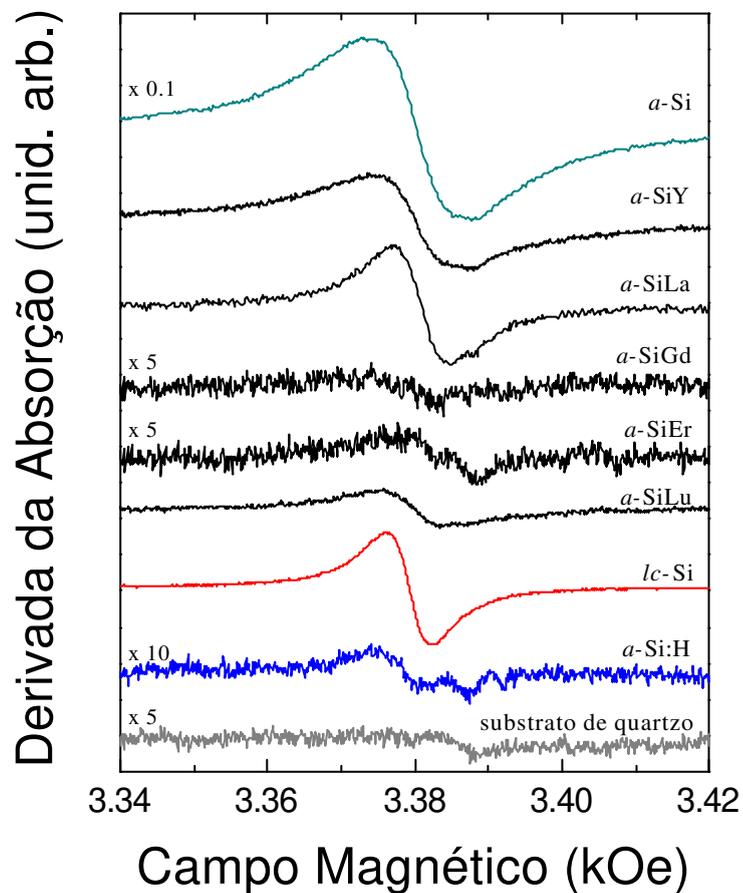


Figura A4.1.2a: Espectros de RPE das D^0 , em 300 K, de filmes finos a-Si dopados com ~ 2,5 át.% de diferentes RE. Os espectros de a-Si, lc-Si, a-Si:H, e do substrato de quartzo também foram incluídos para comparação.¹⁶

Atente-se ao fator multiplicativo de cada espectro da figura A4.1.2a acima, para poder comparar suas intensidades. Apesar desta figura não mostrar todos os espectros medidos (lc-SiRE e a-SiRE:H), a análise de suas linhas de RPE está resumida na figura A4.1.2b abaixo.

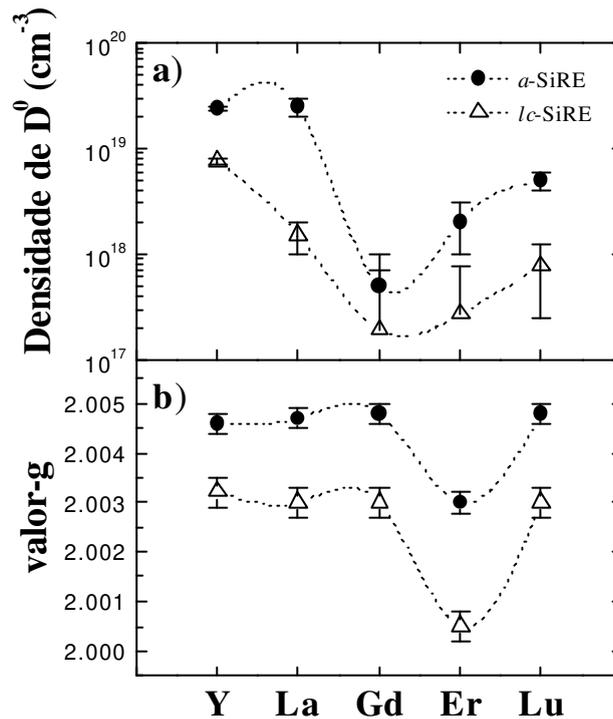


Figura A4.1.2b: Densidade dos estados D^0 (a) e valor-g (b) de filmes a-Si e lc-Si dopados com ~ 2,5 át.% de Y, La, Gd, Er, e Lu. As barras de erro levam em consideração incertezas experimentais e filmes com diferentes concentrações de RE.¹⁶

Neste momento, pode-se comparar a redução da densidade de estados D^0 nos filmes a-Si devido às diferentes RE. É importante ressaltar que a [RE] ~ 2,5 át.%, o tratamento térmico com laser, e a $P(\text{H}_2)$ na câmara de deposição, foram similares em todas as séries de filmes. Na figura A4.1.2b não estão sendo mostrados os dados referentes aos filmes a-SiRE:H. Pode-se observar na parte (a) dessa figura que há um decréscimo na $[D^0]$

devido à dopagem de RE nos filmes (i). Esse resultado é inesperado, desde que a dopagem de RE em semicondutores amorfos é conhecida por aumentar a densidade de defeitos.² E mais, dentre todos os íons RE estudados, Gd^{3+} e Er^{3+} são os mais eficientes em tornar os estados D^0 inativos em RPE (ii). O primeiro resultado (i) sugere que esse fenômeno seja causado pelo tamanho e/ou coordenação do íon RE, pois as RE não-magnéticas também decresceram $[D^0]$ (ver figura A4.1.2a). É interessante notar que a dopagem com íons RE não-magnéticos induz efeitos similares aos da cristalização com laser dos filmes a-Si (ver figura A4.1.2a). Trabalhos anteriores consideram a possibilidade da diminuição das D^0 estar atribuída a uma queda no nível de Fermi, devido à dopagem com RE, criando um nível aceitador no *pseudogap* de a-Si.⁴² O segundo resultado (ii), em que os íons RE magnéticos causam maior decréscimo na $[D^0]$, em especial o íon Gd^{3+} , leva à consideração de relacionar a densidade de estados D^0 a um acoplamento entre os *spins* desses estados e os *spins* dos íons das RE. Que o efeito seja maior para o Gd se deve ao fato do íon Gd^{3+} apresentar o maior valor de *spin* entre as diversas RE (este assunto será melhor discutido no tópico A4.1.4).

A análise do valor-g exposta na figura A4.1.2b (b) traz interessantes conclusões. Como se pode notar, o valor-g dos filmes a-SiRE é $\sim 2,0048$, enquanto que para os filmes lc-SiRE é $\sim 2,0031$. O valor-g dos filmes amorfos é próximo ao valor-g conhecido na literatura para as $D^0 \sim 2,0055$,³⁵ mas o valor-g dos filmes cristalizados assume valores menores. Contudo, o fato interessante é que apenas os filmes finos dopados com Er assumiram valores-g muito menores que os de sua série, com valores $\sim 2,0030$ para os filmes a-SiEr, e $\sim 2,0005$ para os filmes lc-SiEr. Esse fato está associado à dopagem específica com o íon Er^{3+} , sugerindo que esse filme tenha um caráter tipo-n. Pois, através de experimentos com iluminação, verifica-se que buracos aprisionados na parte estendida da banda de valência têm $g \sim 2,01$, que elétrons aprisionados na parte

estendida da banda de condução têm $g \sim 2,0043$, e que elétrons de condução têm $g \sim 1,998$.⁴³ Considerar que o íon Er^{3+} esteja dopando o filme com portadores negativos está de acordo com resultados obtidos por outros autores.^{12, 20 e 21} Essa característica sugere que o estado fundamental do íon Er^{3+} , multiplete $J = 15/2$, situe-se próximo à banda de condução do filme. A mesma tendência foi observada para os filmes a-SiRE:H (não mostrados). No entanto, devido ao fraco sinal de RPE apresentado por essa série de filmes hidrogenados, não foi possível determinar com boa precisão seus valores-g.

Tabela A4.1.2a: Parâmetros de deposição e dados composicionais dos filmes a-SiRE(:H).

amostra	P(H ₂) (Torr)	A _{RE} /A _{Si} (%)	[H] _{NRA} (át.%)	[RE] _{RBS} (át.%)	[RE] _{RPE} (át.%)
a-Si	$< 2 \times 10^{-6}$	0	< 1	0	0
a-Si:H	5×10^{-4}	0	~ 10	0	0
a-SiY	$< 2 \times 10^{-6}$	~ 5	< 1	2,5	–
a-SiY:H	5×10^{-4}	~ 7	3,5	1,0	–
a-SiLa	$< 2 \times 10^{-6}$	~ 5	< 1	–	–
a-SiGd	$< 2 \times 10^{-6}$	~ 3	< 1	2,5	3,8
a-SiGd:H	3×10^{-4}	~ 3	7,5	1,5	1,2
a-SiEr	$< 2 \times 10^{-6}$	~ 5	< 1	2,5	–
a-SiEr:H	5×10^{-4}	~ 5	~ 10	0,5	–
a-SiLu	$< 2 \times 10^{-6}$	~ 4	< 1	2,5	–
a-SiLu:H	5×10^{-4}	~ 7	5,0	0,4	–

Tabela A4.1.2b: Dados de χ e dados da linha de RPE das D⁰ dos filmes a-SiRE(:H).

amostra	[RE] _{χ} (át.%)	Θ_p (K)	valor-g	ΔH_{pp} (Oe)	[D ⁰] (cm ⁻³)
a-Si	0	- 3,3	2,0051(7)	12(1)	2×10^{20}
a-Si:H	0	–	2,005(1)	8(1)	1×10^{17}
a-SiY	–	- 6(2)	2,0046(2)	11(1)	$2,4 \times 10^{19}$
a-SiY:H	–	- 4(1)	1,94(2)	6(1)	5×10^{17}
a-SiLa	–	- 2,0(5)	2,0047(2)	11(1)	$2,5 \times 10^{19}$
a-SiGd	5(1)	- 7(2)	2,0048(2)	14(1)	5×10^{17}
a-SiGd:H	2,0(5)	- 8(2)	2,000(1)	4,0(5)	1×10^{17}
a-SiEr	2,0(5)	- 4(1)	2,0030(2)	9(1)	2×10^{18}
a-SiEr:H	1,0(5)	- 4(1)	2,000(1)	4,0(5)	1×10^{17}
a-SiLu	–	- 5(1)	2,0048(2)	12(1)	5×10^{18}
a-SiLu:H	–	- 5(1)	2,000(1)	3,5(5)	2×10^{17}

As tabelas A4.1.2a e A4.1.2b resumem as principais informações sobre os filmes de silício amorfo e silício hidrogenado estudados neste tópico. Além dos parâmetros extraídos de experimentos de susceptibilidade magnética e RPE, as tabelas apresentam dados da pressão de hidrogênio na câmara de deposição e de sua concentração incorporada (H – NRA, RE – RBS, RPE e χ).

A4.1.3 Nitretos de Silício: a-SiN:RE

Emissões de luz verde e vermelha, relativamente estreitas e intensas, têm sido obtidas em filmes finos de silício-nitrogênio amorfo (a-SiN) dopados com íons Er^{3+} e Sm^{3+} .²² Por apresentar luminosidade mais intensa que os filmes a-Si, além de poderem ser utilizados como estruturas de memória, os filmes aSiN têm atraído grande interesse tecnológico.⁴⁴ Neste tópico são mostrados os resultados obtidos através de medidas em RPE por banda X (9,48 GHz), em filmes finos a-SiN dopados com 12 espécies de RE diferentes (concentração aproximada de 0,6 át.%). As linhas de ressonância das D^0 foram analisadas e estão apresentadas na figura A4.1.3a a seguir. As linhas de RPE são de forma lorentziana, com largura de linha média $\Delta H_{pp} = 18(2)$ Oe, campo de ressonância médio $H_0 = 3378(1)$ Oe e valor-g médio 2,004(1).

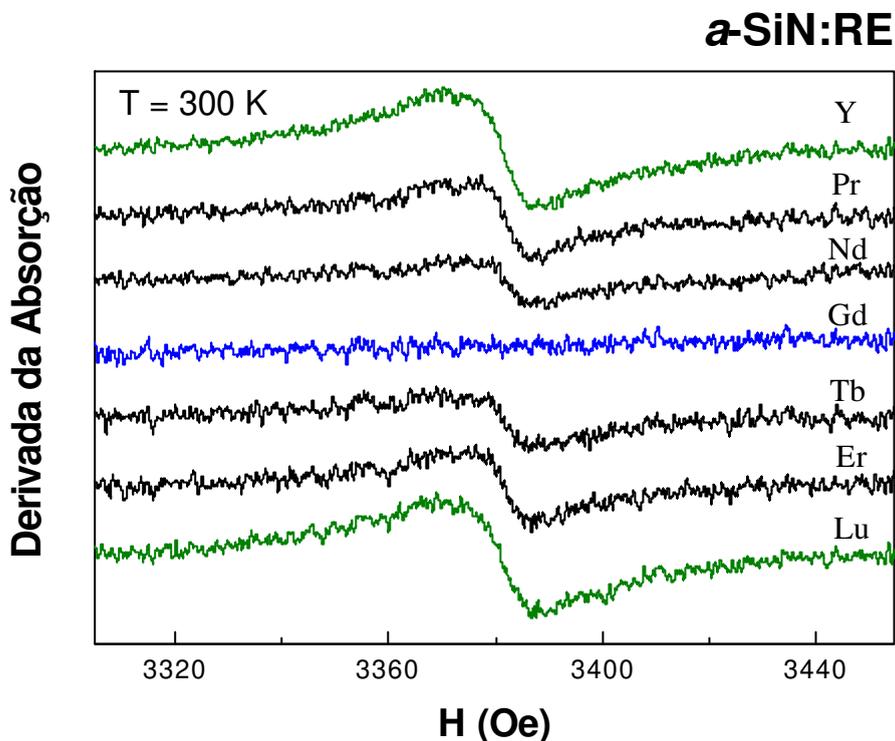


Figura A4.1.3a: Linhas de RPE de defeitos magnéticos em α -SiN dopados com $\sim 0,6$ át.% de diferentes RE.⁴⁵

Nota-se facilmente que a intensidade da linha de ressonância dos D^0 depende da RE dopante. Ou seja, a quantidade de defeitos D^0 paramagnéticos (ativos em RPE) dentro da matriz de Si-N está relacionada à configuração eletrônica dos íons de RE, que vai sendo alterada na camada interna 4f. Na figura A4.1.3a acima, as curvas verdes correspondem a RE não-magnéticas, enquanto que as demais a RE magnéticas. Pode-se notar que a intensidade das linhas vai diminuindo até alcançar um mínimo no Gd, evidenciado pela cor azul. A concentração de Gd de 0,7 át.% foi suficiente para deixar inativas todas as D^0 detectáveis por RPE. Dessa maneira, o valor de defeitos apresentado para este íon é estimado pelo menor valor que poderia ser medido ($2,5 \times 10^{17} D^0/\text{cm}^3$), como pode ser verificado na figura abaixo.

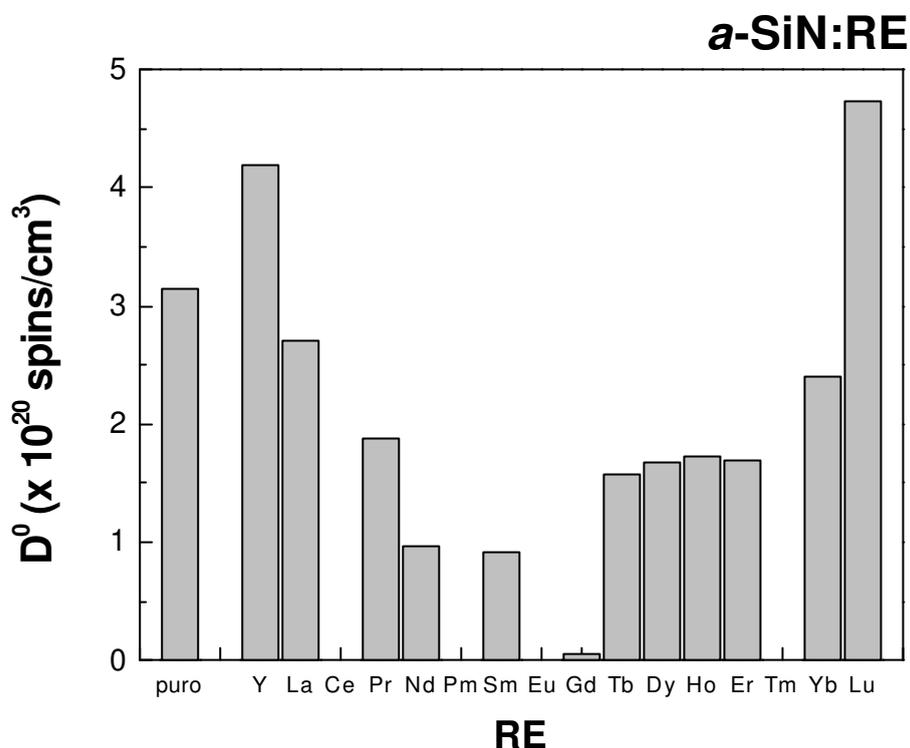


Figura A4.1.3b: Densidade de defeitos magnéticos em filmes finos de a-SiN dopados com diferentes RE.⁴⁵

Apesar do valor médio de defeitos magnéticos nos filmes encontrar-se em $2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, na figura acima se nota que a densidade desses defeitos modifica-se pela espécie do dopante, passando por um mínimo para o caso da RE com maior *spin* (Gd^{3+} , $J = S = 7/2$). E os filmes dopados com RE não magnéticas, que têm *spin* nulo ($S = 0$), apresentam maior concentração de D^0 . Ou seja, os resultados obtidos aqui, similares aos encontrados nos filmes a-Si dopados com RE, mostram que a $[D^0]$ depende da RE dopante, sugerindo que seja proporcional ao *spin* da mesma. Esse é um resultado inédito do ponto de vista de propriedades magnéticas de materiais amorfos.

Tabela A4.1.3a: Composição dos filmes finos a-SiN:RE.

amostra	[Si] _{NRA} (át.%)	[N] _{NRA} (át.%)	[RE] _{RBS} (át.%)	ΔH_{PP} (Oe)	H _R (Oe)	valor-g	[D ⁰] (cm ⁻³)
a-SiN	40,0	58,0	0,0	16(2)	3378(2)	2,004(1)	$3,2 \times 10^{20}$
a-SiN:Y	40,0	58,0	0,7	20(2)	3378(2)	2,004(1)	$4,2 \times 10^{20}$
a-SiN:La	41,0	57,6	0,4	18(2)	3378(2)	2,005(1)	$2,7 \times 10^{20}$
a-SiN:Pr	40,0	58,0	0,6	16(2)	3379(2)	2,004(1)	$1,9 \times 10^{20}$
a-SiN:Nd	39,0	59,7	0,8	16(2)	3378(2)	2,005(1)	$9,6 \times 10^{19}$
a-SiN:Sm	38,0	59,2	0,8	15(2)	3378(2)	2,004(1)	$9,2 \times 10^{19}$
a-SiN:Gd	39,0	59,3	0,7	–	–	–	$* 2,5 \times 10^{17}$
a-SiN:Tb	39,0	59,3	0,7	19(2)	3377(2)	2,005(1)	$1,6 \times 10^{20}$
a-SiN:Dy	38,0	59,6	0,4	17(2)	3377(2)	2,005(1)	$1,7 \times 10^{20}$
a-SiN:Ho	40,0	58,0	0,6	16(2)	3379(2)	2,004(1)	$1,7 \times 10^{20}$
a-SiN:Er	38,0	59,5	0,5	16(2)	3379(2)	2,004(1)	$1,7 \times 10^{20}$
a-SiN:Yb	39,0	59,4	0,6	21(2)	3378(2)	2,004(1)	$2,4 \times 10^{20}$
a-SiN:Lu	41,0	57,7	0,3	20(2)	3377(2)	2,005(1)	$4,7 \times 10^{20}$

A tabela A4.1.3a acima relaciona os dados composicionais, os parâmetros das linhas de RPE das D⁰ em cada filme, e os resultados de [D⁰] também obtidos por RPE, de cada filme a-SiN:RE. Estudos recentes em filmes a-Si₃N₄ verificaram linhas de RPE das D⁰ com sinais fracos, com $\Delta H_{PP} = 3,9$ Oe e $g = 2,0054$.⁴⁶ Uma comparação desses dados com os obtidos neste trabalho de tese, maiores larguras de linha e maior [D⁰], sugere que os filmes a-SiN:RE estudados aqui sejam mais desordenados. Isto provavelmente está associado à maior razão N/Si (>1,4) encontrada nos filmes acima.⁴⁷

A4.1.4 Acoplamento $Spin_{RE} - Spin_{D^0}$

Como foi visto nos tópicos A4.1.2 e A4.1.3, a concentração de D⁰ decresce com a dopagem de RE, tanto nos filmes a-Si quanto nos filmes a-SiN. Esse resultado é inesperado pois era conhecido o fato da dopagem com RE aumentar a densidade de defeitos em semicondutores amorfos.² O fato surpreendente é que as RE magnéticas deixam muito mais D⁰ inativas em

RPE do que as RE não-magnéticas conseguem deixar. E isso faz sugerir uma explicação relacionada com o *spin* da RE.

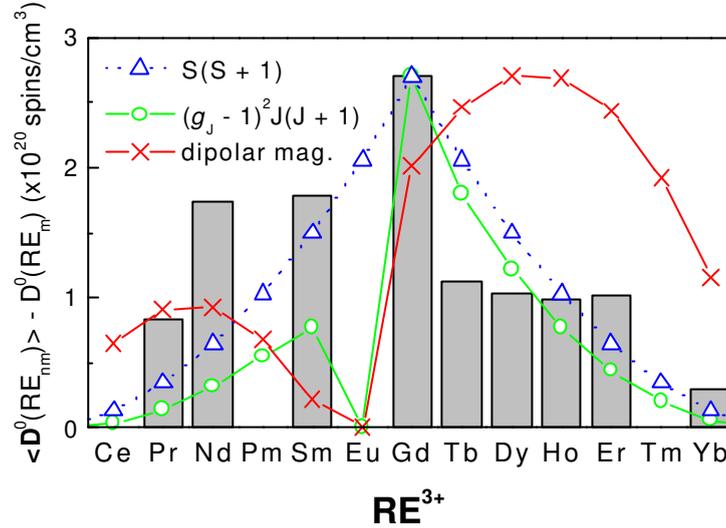


Figura A4.1.4a: Quantidade de D^0 que ficou inativa em RPE devido à dopagem de RE em cada filme. As linhas azul e verde correspondem aos fatores de spin e de de Gennes, respectivamente,⁴⁵ enquanto que a linha vermelha corresponde ao ajuste através da interação dipolar magnética.

Na figura A4.1.4a acima está representada a queda de D^0 referente a cada filme com diferentes dopantes RE. Essa queda foi calculada através da subtração do valor médio das D^0 nos filmes dopados com RE não-magnéticas, $\langle D^0(RE_{n\tilde{a}o\ mag}) \rangle$, pelo valor de D^0 de cada filme dopado com RE magnética, $D^0(RE_{mag})$. Essa diferença representa a quantidade de D^0 que ficou inativa em RPE devido à dopagem de RE nos filmes. Evidentemente, na figura A4.1.4a só aparecem as RE magnéticas. A figura A4.1.4a sugere que o mecanismo responsável pela diminuição da $[D^0]$ nos filmes finos envolva a parte de *spin* do momento magnético das RE, e provavelmente deva ser atribuído a um acoplamento de troca do tipo Heisenberg, $H \sim J_{RE,D^0} \vec{S}_{RE} \cdot \vec{S}_{D^0}$, entre o *spin* da RE, \vec{S}_{RE} , e o *spin* da D^0 ,

\bar{S}_{D^0} . Esse acoplamento de troca possivelmente deva ser suficiente para deslocar e/ou alargar a linha de ressonância das D^0 além dos limites de detecção do espectrômetro de RPE. Este acoplamento é usualmente governado pelo fator de *de Gennes* $[(g_J - 1)^2 J(J + 1)]$, ou pelo fator de *spin* $S(S + 1)$. A importância desses fatores tem aparecido em compostos supercondutores tipo II dopados com RE,⁴⁸ assim como em compostos a-SiRE.⁴⁹ Naqueles compostos, o decréscimo da temperatura crítica supercondutora (T_c) é causado por íons de RE magnéticas (quebra dos pares de Cooper) e regido pelo fator de *de Gennes*.^{48, 50, 51} Note-se que o fator de *de Gennes* e o fator de *spin* assumem seus maiores valores para o íon Gd^{3+} ($J = S = 7/2$), em concordância com os resultados da figura A4.1.4a. Em princípio poder-se-ia se pensar que o acoplamento de troca possa ser regido pelo momento magnético total; no entanto, ao analisar a curva da interação dipolar magnética (linha vermelha), verifica-se o valor máximo no íon Dy^{3+} , e seu valor mínimo no íon Sm^{3+} , entrando em total desacordo com os dados experimentais.^{27, 52}

Com o aumento da concentração das RE diminuem as distâncias RE- D^0 . Acredita-se que, a partir de uma determinada concentração, que pode ser diferente para cada RE, e para cada tipo de composto, a superposição das funções de onda da RE e da D^0 seja suficiente para que a interação de troca alargue suficientemente a linha de RPE das D^0 , de maneira que se torne indetectável pelo espectrômetro. Com um trabalho envolvendo diversas concentrações para cada RE pode-se verificar com maior precisão para quais valores de concentração começa a existir a diminuição das D^0 , e conseqüentemente se encontrará uma melhor concordância da experiência com a teoria (fator de *de Gennes* ou fator de *spin*). A dispersão dos dados encontrados na figura A4.1.4a se deve ao precário controle na [RE] devido à forma de preparação das amostras.

A4.2 Espectro de Gd^{3+}

A4.2.1 Silício Amorfo: a-SiGd

O elemento Er foi amplamente estudado em filmes de materiais fotônicos,⁵³ mas, com respeito às propriedades magnéticas, ainda há muito que se estudar. Esse elemento, por ter um estado fundamental formado por 11 elétrons 4f ($^4I_{15/2}$), é mais afetado por efeitos de campo cristalino¹⁰ e estrutura atômica da matriz, dificultando encontrar e analisar sua linha de ressonância,⁵⁴ que tem sido estudada em compostos óxidos (SiO_2).^{55, 56} À vista disso, optou-se por utilizar o elemento gadolínio (Gd) que, por ter um estado fundamental com simetria quase esférica, os efeitos de campo cristalino são pequenos, e ainda por ter o maior *spin* entre as RE, tem sempre sua linha de ressonância facilmente encontrada, mesmo em ambientes químicos diversos. Assim, utilizou-se o íon Gd^{3+} como sonda magnética dentro da matriz de Si para realizar a maior parte dos estudos.

Filmes finos a-SiGd com concentrações de Gd^{3+} variando de 7,5 át.% a 0,5 át.% (RBS) foram estudados, tanto por medidas de ressonância paramagnética eletrônica (banda X / 300 K a 5 K) quanto por susceptibilidade magnética (1T / 300 K a 2 K). Também foram feitas medidas de χ a baixos campos para verificar se as amostras apresentavam um comportamento do tipo *spin-glass*.⁵⁷

Na figura A4.2.1a estão mostrados espectros de RPE tanto de Gd^{3+} quanto de D^0 para filmes a-Si dopados com diferentes concentrações de Gd. As curvas foram subtraídas do espectro da cavidade, que também é mostrado na figura para efeito de comparação. Nos espectros obtidos em temperatura ambiente, pode-se notar uma larga linha (~ 850 Oe) de RPE dos íons Gd^{3+} . Já se consegue observar que a ΔH_{pp} não se modifica com diferentes [Gd], e que a linha de RPE das D^0 somente é observável, na

mesma varredura da linha de RPE do Gd^{3+} , para concentrações de Gd^{3+} abaixo de ~ 1 át.%.

Observe-se que a linha de RPE das D^0 é muito fina (~ 10 Oe) e intensa para o filme sem dopagem de Gd (a-Si puro). Caso essa linha de ressonância não fosse modificada com a incorporação dos íons Gd^{3+} , ela seria facilmente verificada nos filmes com alta [Gd]. Por exemplo, é fácil visualizar se for imaginada a superposição dos espectros a-SiGd (7 át.%) e a-Si (0 át.%). Isto é uma evidência de que os íons Gd^{3+} estão deixando inativos em RPE grande parte das D^0 , como foi analisado no tópico A4.1.4.

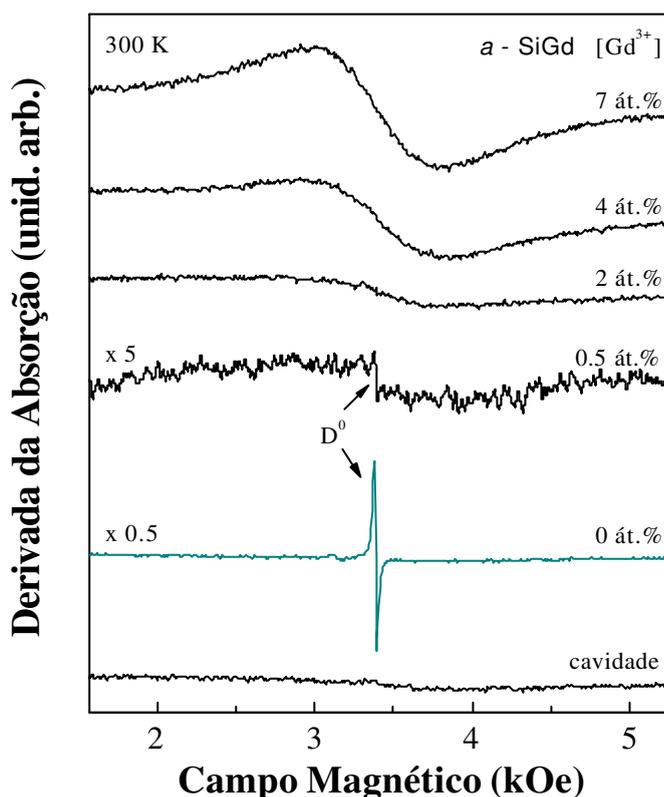


Figura A4.2.1a: Apresenta-se espectros de RPE dos íons Gd^{3+} incorporados na matriz de filmes a-Si, para diferentes concentrações de Gd^{3+} (linhas largas), e espectros de RPE das D^0 (linhas finas). Apesar de todas as curvas terem sido subtraídas da curva de RPE da cavidade, esta também é mostrada para comparação.¹⁶

Para todos os filmes a-SiGd, assim como lc-SiGd, foram realizadas medidas de RPE em função de T. A análise dos espectros indica que a linha de RPE dos íons Gd^{3+} (nos filmes com diferentes [Gd]) não sofre modificação relevante acima de 30 K. Ou seja, nessa faixa de T sua ΔH_{pp} é praticamente constante, assim como seu campo de ressonância H_R , provendo um valor-g $\sim 2,01$.

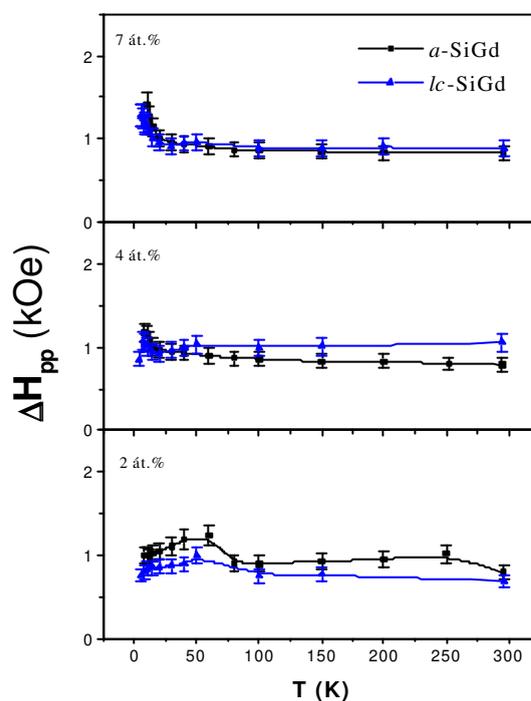


Figura A4.2.1b: Largura de linha de RPE de Gd^{3+} em função de T para filmes com diferentes [Gd], amorfos e cristalizados com laser.

Através da figura A4.2.1b pode-se notar que ΔH_{pp} praticamente não se altera (30 K a T ambiente) com [Gd] ou com estrutura do filme (amorfa ou nanocristalina). A análise de intensidade, por RPE, nesses filmes em função de T revela um comportamento $\sim 1/T$, sendo que os filmes amorfos apresentam maior intensidade em mais baixas T.

Em princípio, pode-se pensar que não há efetiva mudança na estrutura dos filmes com a cristalização, no entanto, medidas de χ refutam essa idéia.

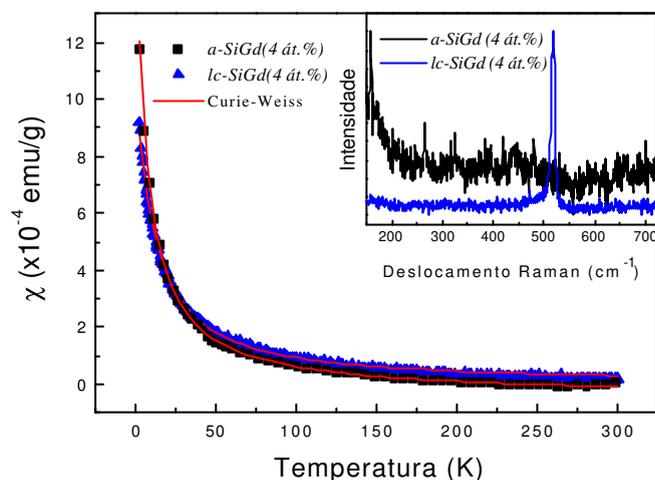


Figura A4.2.1c: Susceptibilidade magnética dos filmes de Si amorfo e cristalizado dopados com 4 át.% de Gd^{3+} . Ambas as medidas foram ajustadas pela lei de Curie-Weiss (vermelho). O destaque mostra espectros Raman (medidas realizadas pelo Prof. Dr. A. R. Zanatta IFSC-USP), evidenciando a diferença estrutural dos filmes.

Os filmes amorfos e cristalizados, apesar de serem bastante diferentes do ponto de vista estrutural, não apresentaram diferenças no comportamento paramagnético, ou na concentração de Gd^{3+} . A diferença sensível nas medidas de χ entre os filmes amorfos e os cristalizados foi a temperatura paramagnética (Θ_p), que assumiu valores maiores para os filmes cristalizados. O mesmo comportamento foi observado para os filmes a-Si com diferentes [Gd]: Θ_p sempre negativo, mas com valores maiores para altas concentrações de Gd. Isso indica a existência de uma interação de troca antiferromagnética entre os íons de Gd^{3+} .⁵⁸ Esses altos valores de Θ_p , juntamente com o alargamento da ΔH_{pp} abaixo de 30 K para amostras com concentração superior a 4 át.%, indicam a existência de correlações magnéticas Gd^{3+} - Gd^{3+} . Por outro lado, em contraste com outros trabalhos em filmes amorfos co-evaporados por feixe de elétrons,⁵⁸ medidas de χ

feitas em amostras resfriadas com campo zero e com baixos campos ($0,1 < H < 0,5$ kOe), não apresentaram comportamento tipo *spin-glass* até 2 K. Mesmo em amostras mais concentradas, sabe-se que, aparentemente, medidas de EXAFS (comunicação privada) comprovam que não existem primeiros vizinhos Gd-Gd, somente Gd-Si. Esses filmes, assim como os estudados neste trabalho, apresentam íons de Gd^{3+} homoganeamente distribuídos na amostra.

Tabela A4.2.1a: Parâmetros de deposição e dados composicionais dos filmes a-SiGd.

amostra	P(H ₂) (Torr)	A _{RE} /A _{Si} (%)	[H] _{NRA} (át.%)	[Gd] _{RBS} (át.%)	[Gd] _{RPE} (át.%)
a-SiGd (1)	$< 2 \times 10^{-6}$	~ 10	< 1	7,5	7,6
lc-SiGd (1)	$< 2 \times 10^{-6}$	~ 10	< 1	–	6,9
a-SiGd (2)	$< 2 \times 10^{-6}$	~ 5	< 1	4,0	5,7
lc-SiGd (2)	$< 2 \times 10^{-6}$	~ 5	< 1	–	4,3
a-SiGd (3)	$< 2 \times 10^{-6}$	~ 3	< 1	2,5	3,8
lc-SiGd (3)	$< 2 \times 10^{-6}$	~ 3	< 1	–	3,9
a-SiGd (4)	$< 2 \times 10^{-6}$	~ 2	< 1	1,5	1,4
lc-SiGd (4)	$< 2 \times 10^{-6}$	~ 2	< 1	–	0,8
a-SiGd (5)	$< 2 \times 10^{-6}$	~ 1	< 1	1,0	1,5
a-SiGd (6)	$< 2 \times 10^{-6}$	~ 0,6	< 1	0,5	1,3

Tabela A4.2.1b: Dados de χ , e dados da linha de RPE dos íons Gd^{3+} nos filmes a-SiGd.

amostra	[RE] _{χ} (át.%)	Θ_p (K)	valor-g	ΔH_{pp} (Oe)	[D ⁰] (cm ⁻³)
a-SiGd (1)	10(2)	- 12(2)	2,00(4)	860(100)	$< 5 \times 10^{16}$
lc-SiGd (1)	9(2)	- 11(2)	2,01(4)	850(100)	$< 5 \times 10^{16}$
a-SiGd (2)	6(1)	- 7(2)	2,00(4)	830(100)	1×10^{17}
lc-SiGd (2)	6,5(9)	- 20(4)	2,01(4)	890(100)	1×10^{17}
a-SiGd (3)	4,8(9)	- 7(2)	2,01(4)	790(100)	$2,5 \times 10^{17}$
lc-SiGd (3)	5,1(9)	- 11(2)	2,01(4)	1060(100)	3×10^{17}
a-SiGd (4)	1,9(4)	- 4(2)	2,03(4)	800(100)	$1,5 \times 10^{18}$
lc-SiGd (4)	1,7(4)	- 4(1)	2,03(4)	690(100)	$1,5 \times 10^{18}$
a-SiGd (5)	1,3(4)	- 3(1)	2,02(4)	840(150)	$1,7 \times 10^{18}$
a-SiGd (6)	0,5(1)	- 4(1)	1,99(4)	750(150)	$3,4 \times 10^{18}$

As tabelas A4.2.1a e A4.2.1b encerram as informações mais relevantes do estudo dessa série de filmes a-SiGd com relação à RPE, χ , e dados de

deposição e composição dos filmes. Note-se que $[D^0]$ decresce com o aumento $[Gd]$, confirmando resultados anteriores. As medidas acima, exceto as de χ , foram realizadas em T ambiente. Para a obtenção da $[D^0]$ foram extraídos espectros de RPE abrangendo uma faixa de campo magnético de ~ 100 Oe, com uma amplitude de modulação de 2 Oe.

A4.2.2 Silício Amorfo Hidrogenado: a-SiGd:H

Hidrogênio (H) é um importante dopante em semicondutores aSi, para obtenção de materiais com menor quantidade de defeitos.² Dessa forma, como a quantidade de D^0 é muito pequena nestes filmes, foi utilizada para estudo uma série a-SiGd:H, em que se manteve constante a razão das áreas dos alvos (A_{RE}/A_{Si}), variando a pressão de H_2 na câmara de deposição, e assim a incorporação de H nos filmes.

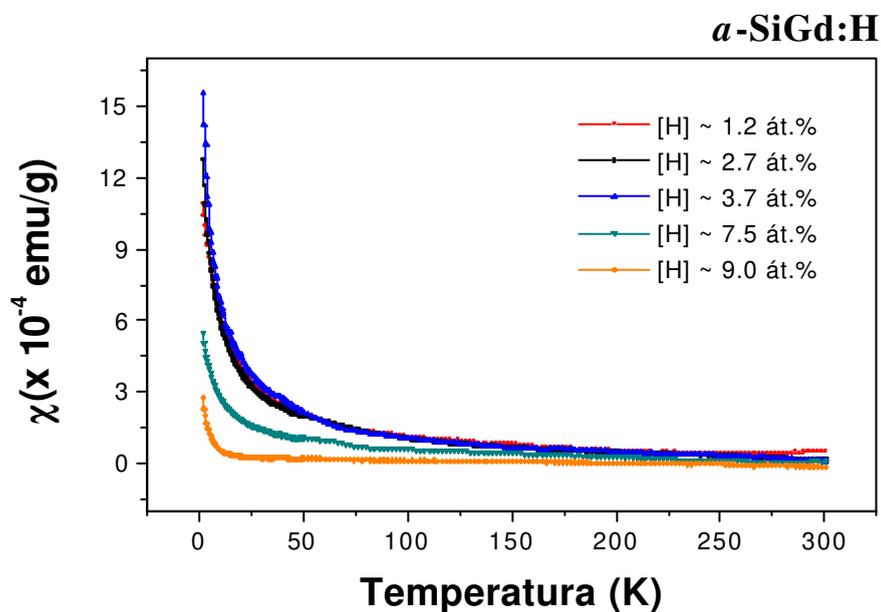


Figura A4.2.2a: Curvas de susceptibilidade magnética de filmes finos a-SiGd:H dopados com diferentes concentrações de H.

A figura A4.2.2a acima apresenta as curvas de susceptibilidade magnética dos filmes finos a-SiGd:H dopados com diferentes concentrações de H. As curvas de magnetização foram previamente subtraídas da curva de magnetização do filme a-SiLu ~ 4 át.% (não magnético). Notam-se claramente curvas de χ menos pronunciadas com o aumento de [H], o que demonstra que a concentração de Gd^{3+} incorporada nos filmes decresce com o acréscimo de H. Isso se deve ao fato da pressão na câmara de deposição ter sido mantida constante. Dessa maneira, com o aumento da pressão de H_2 , era diminuída a quantidade de Ar^+ e, portanto, diminuída a quantidade de Gd extraído do alvo para ser depositado no filme. As concentrações de Gd^{3+} obtidas por χ podem ser comparadas com aquelas obtidas por RBS na tabela A4.2.2a.

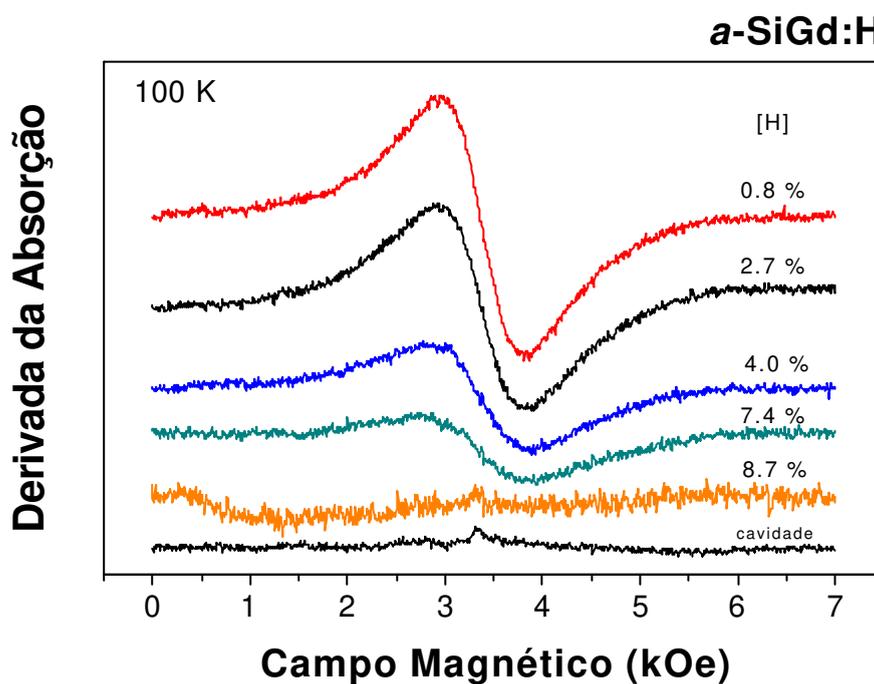


Figura A4.2.2b: Espectros de RPE de Gd^{3+} em filmes a-SiGd:H com diferentes [H], em 100 K. O espectro de RPE da cavidade é mostrado para comparação.

Na figura A4.2.2b são mostrados espectros de RPE de íons Gd^{3+} incorporados nos filmes finos $a-SiGd:H$. Também pode ser verificado pela intensidade das linhas de RPE que as concentrações de Gd^{3+} incorporadas nos filmes diminuem com o acréscimo de H. No entanto, nem a forma, nem a largura, ou mesmo a posição da linha se modificam com a introdução de H na matriz $a-Si$, como se pode notar na figura A4.2.2c abaixo.

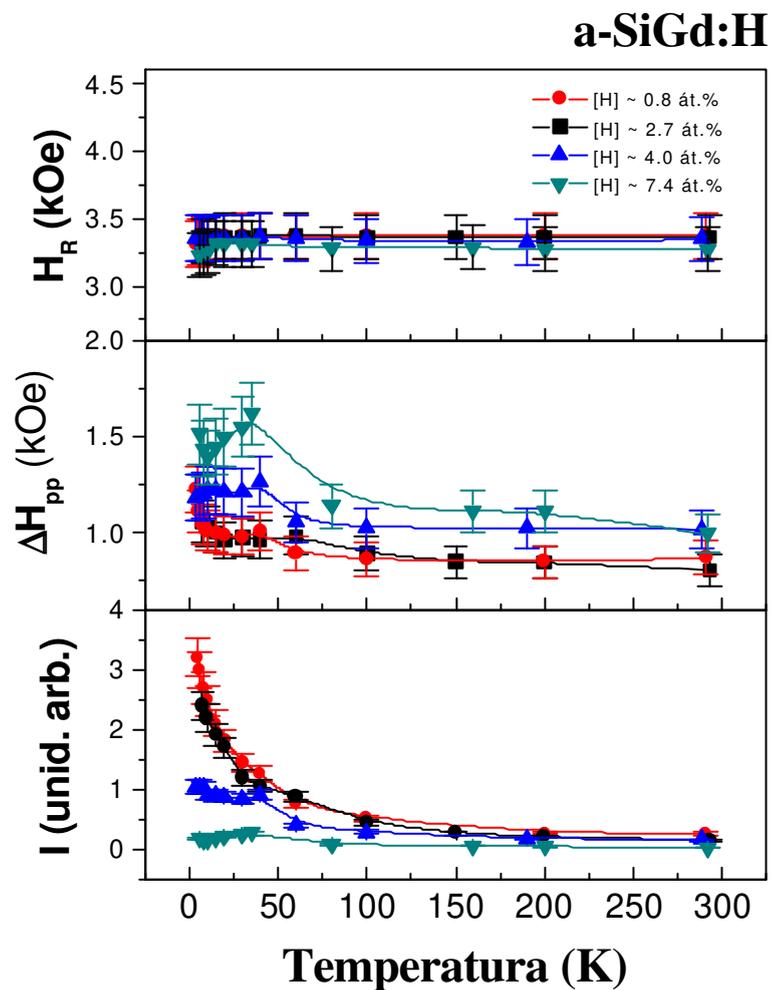


Figura A4.2.2c: Campo de ressonância, largura de linha e intensidade das linhas de RPE dos íons Gd^{3+} em filmes $a-SiGd:H$, em função de T .

A ΔH_{pp} apresenta maiores valores em filmes com mais baixa [Gd], mas esses valores podem ser considerados similares dentro do erro das medidas. Mais uma vez notam-se modificações dos parâmetros abaixo de 30 K, provavelmente relacionadas às interações de troca Gd – Gd.

Tabela A4.2.2a: Parâmetros de deposição e dados composicionais dos filmes a-SiGd:H.

amostra	P(H ₂) (Torr)	A _{RE} /A _{Si} (%)	[H] _{NRA} (át.%)	[Gd] _{RBS} (át.%)	[Gd] _{RPE} (át.%)
a-SiGd:H (1)	$< 2 \times 10^{-6}$	~ 3	1,2	2,5	4,7
a-SiGd:H (2)	3×10^{-3}	~ 3	2,7	2,0	2,7
a-SiGd:H (3)	1×10^{-4}	~ 3	3,7	2,3	1,1
a-SiGd:H (4)	3×10^{-4}	~ 5	7,5	1,5	1,2
a-SiGd:H (5)	3×10^{-3}	~ 3	9,0	0,4	–

Tabela A4.2.2b: Dados de χ , e dados da linha de RPE dos íons Gd³⁺ nos filmes a-SiGd:H.

amostra	[RE] _{χ} (át.%)	Θ_p (K)	valor-g	ΔH_{pp} (Oe)	[D ⁰] (cm ³)
a-SiGd:H (1)	5(1)	- 9(2)	2,01(4)	870(100)	3×10^{17}
a-SiGd:H (2)	4(1)	- 6(2)	2,01(4)	800(100)	1×10^{17}
a-SiGd:H (3)	5(1)	- 6(2)	2,03(4)	1020(100)	5×10^{16}
a-SiGd:H (4)	2,0(5)	- 8(2)	2,07(4)	1000(100)	1×10^{17}
a-SiGd:H (5)	0,2(1)	- 0,4(1)	–	–	5×10^{16}

As tabelas A4.2.2a e A4.2.2b acima encerram parâmetros das linhas de RPE dos íons Gd³⁺ nos filmes a-SiGd:H, além de resultados extraídos das curvas de susceptibilidade magnética nesses filmes. Também são mostrados dados relativos à deposição, como o valor da pressão de H₂ na câmara de deposição para cada filme, assim como a área relativa RE – Si. Dados composicionais dos filmes aparecem na tabela A4.2.2a, como as concentrações de H e Gd, obtidas por medidas de NRA e RBS respectivamente.

A4.2.3 Nitreto de Silício: a-SiN:Gd

Dentre todas as RE^{3+} dopantes nos filmes a-SiN, o Gd^{3+} foi a única que apresentou uma linha de ressonância, em T ambiente, que pudesse ser acompanhada e analisada até baixas T. O resultado é intrigante se comparado com a linha de RPE do Gd^{3+} no filme a-Si, que se mantinha inalterada mesmo com mudanças na [Gd], [H], temperatura, ou estrutura do filme.

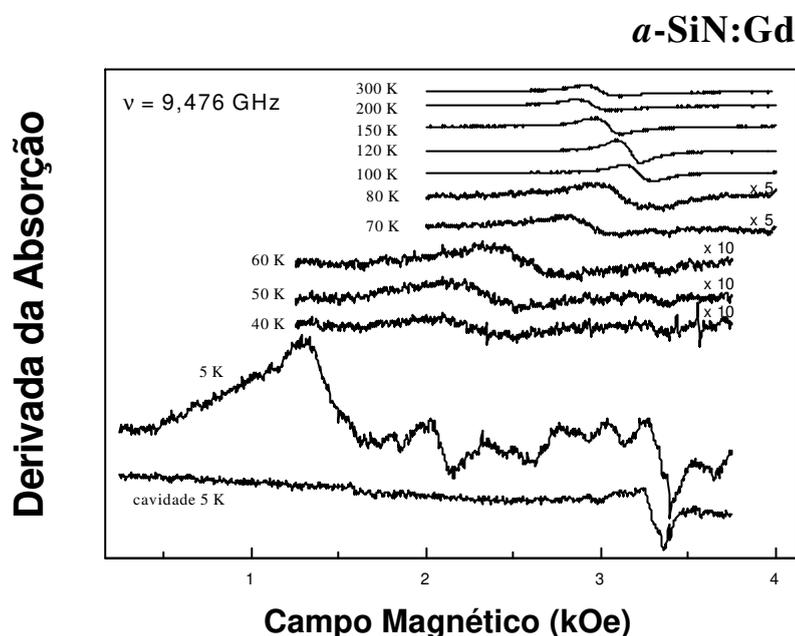


Figura A4.2.3a: Espectros de RPE de Gd^{3+} no filme a-SiN, em função de T. Para efeito de comparação, o espectro de RPE da cavidade em 5 K é mostrado.

Como pode ser verificado na figura A4.2.3a acima, a linha de RPE do Gd^{3+} foi estudada em uma faixa de T desde ambiente até 5 K. Seu comportamento, especialmente tratando-se do campo de ressonância, é atípico. Notem que o campo de ressonância em T ambiente encontrava-se inicialmente em ~ 3 kOe, e abaixando T, esse campo decresce de valor,

depois sobe, e novamente volta a decrescer, alcançando valores próximos de 2 kOe. Também foi observado um alargamento da linha com o decréscimo de T, além de uma queda na intensidade a partir de 100 K.

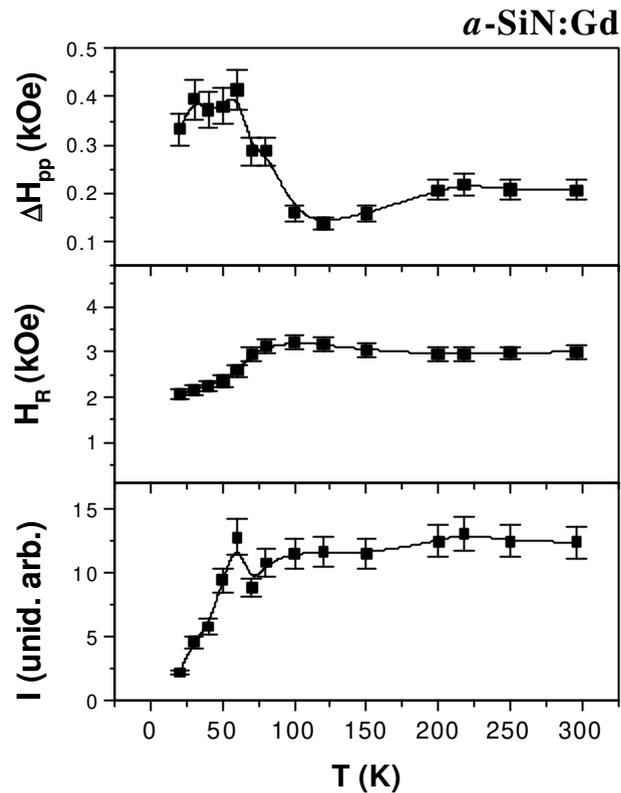


Figura A4.2.3b: Análise dos espectros de RPE do Gd^{3+} em função de T, evidenciando a largura de linha (ΔH_{PP}), o campo de ressonância (H_R), e a intensidade (I).

A figura A4.2.3b acima mostra o comportamento da ΔH_{PP} , de H_R e da intensidade das linhas de RPE do Gd^{3+} em função de T. As grandes variações nesses parâmetros ocorrem em torno de 100 K, no entanto, em medida de susceptibilidade feita nessa amostra, não existe mudança de fase magnética, pois o Gd^{3+} apresenta sempre um comportamento paramagnético, já que a curva obtida ajusta-se perfeitamente à lei de Curie – Weiss para toda a faixa de T estudada (300 K a 2 K).

A diminuição no campo de ressonância com o decréscimo em T indica inhomogeneidade de campo interno, assim como o alargamento da linha. Estas mudanças apresentadas nos parâmetros da linha de Gd^{3+} sugerem a idéia de correlação magnética entre os íons RE, no entanto mais facilmente propagada nestes filmes do que nos filmes cuja matriz é a-Si, talvez pelas ligações planares Si-N. Muito provavelmente as D^0 participam e/ou simplesmente assistem ao acoplamento RE-RE, já que sua largura de linha média na matriz a-SiN é praticamente o dobro que a largura média das D^0 na matriz a-Si. A maior largura de linha média indica que as D^0 também estão imersas em um campo magnético interno inhomogêneo.

A5 Conclusões

Filmes finos de silício amorfo (a-Si), assim como silício-nitrogênio amorfo (a-SiN), dopados com terras-raras, hidrogenados ou não, preparados através de *rf-sputtering*, foram estudados por ressonância paramagnética eletrônica e susceptibilidade magnética. Além dos filmes terem sido estudados no estado estrutural amorfo (como depositado), também foram estudados no estado estrutural nanocristalino, pois certas amostras sofreram um processo de cristalização através de tratamento térmico com laser. Foram realizados dois tipos de pesquisa com relação às propriedades magnéticas nessas amostras: pesquisa sobre as ligações pendentes neutras do átomo de silício (D^0), sob influência da matriz do filme e das terras-raras (RE) dopantes; e pesquisa sobre o comportamento do íon Gd^{3+} incorporado nos filmes, sob influência de seus diversos ambientes químicos e estruturais.

Foram identificadas concentrações de $\sim 10^{20} D^0/cm^3$ em amostras a-Si, e de $\sim 10^{18} D^0/cm^3$ em amostras lc-Si. A cristalização com laser em filmes finos a-Si reduz a densidade de D^0 em cerca de duas ordens de grandeza. Hidrogenando os filmes verificam-se valores de $[D^0]$ entre $10^{16} - 10^{17} cm^{-3}$. A dopagem do filme a-Si com RE também diminui drasticamente $[D^0]$. Como os íons de RE magnéticas (Gd^{3+} e Er^{3+}) apresentaram maior redução na densidade de estados D^0 ativos em RPE com relação às RE não-magnéticas (Y^{3+} , La^{3+} , e Lu^{3+}), sugere-se um acoplamento de troca entre os *spins* das RE^{3+} magnéticas e os *spins* das D^0 . O mesmo comportamento foi observado em um estudo mais sistemático, envolvendo 12 espécies de RE^{3+} dopantes (Y, La, Pr, Nd, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, e Lu) em filmes finos aSiN, em que se verificou que a queda das D^0 é proporcional ao fator de *de Gennes* ou ao fator de *spin*. E, finalizando a pesquisa em D^0 , a redução do valor-g de D^0 , tanto no filme a-SiEr como no lc-SiEr, indica que a dopagem com Er^{3+} é mais eficiente em produzir filmes

tipo-n, se comparada com as outras RE^{3+} . Comparativamente, a $[D^0]$ tem valores similares tanto nos filmes a-Si como nos a-SiN, no entanto, neste último, a largura de linha de RPE das D^0 é praticamente o dobro, indicando maior inomogeneidade de campo magnético interno.

Por final, a pesquisa envolvendo o dopante Gd em filmes a-Si sugere que exista a formação de um composto Si – Gd extremamente estável. Isto se deve ao fato do comportamento da linha de RPE do íon Gd^{3+} se manter constante em filmes finos a-Si ou a-Si:H, ou seja, a forma da linha, sua largura, ou seu valor-g, não sofrem mudanças com variações na concentração de Gd, na concentração de hidrogênio, na temperatura, ou na estrutura do filme (amorfa ou nanocristalina). Por outor lado, em filmes a-SiN, a linha de RPE do íon Gd^{3+} sofreu variações nos parâmetros citados acima, o que indica existência de maior correlação magnética entre os íons RE, provavelmente favorecida por um acoplamento mais eficiente devido a diferenças entre a matriz a-SiN e a matriz a-Si.

A6 Perspectivas

Devido ao interesse no tema, sugere-se como trabalho futuro o estudo de uma série de filmes finos a-Si dopados com terras-raras em função de sua concentração. Os dopantes sugeridos são o La, Nd, Gd, e Er, com concentrações 0,1 át.%, 0,2 át.%, 0,5át.%, 0,75 át.%, e 1,0 át.%. Dessa maneira, pode ser feito um estudo sistemático da influência das RE sobre as ligações pendentes neutras (D^0), pesquisando se o efeito de redução das D^0 é progressivo ou brusco, tipo percolação. A escolha das RE está baseada em uma RE não-magnética (La), a RE magnética que propicia maior influência (Gd), e em RE magnéticas intermediárias, uma à esquerda (Nd) e outra à direita (Er) do Gd na série lantanídica. Além disso, também devem ser feitas medidas do comportamento das D^0 em função de T, monitorando sua linha de RPE. Este estudo é fundamental para ser correlacionado com as variações nos parâmetros da linha de Gd^{3+} em função de T (apresentadas no tópico A4.2.3).

B Grafites

B0 Do Carbono ao HOPG

Carbono (C), o sexto elemento da tabela periódica, tem um peso atômico de 12,011. Os três isótopos conhecidos são C^{12} (99%), C^{13} e C^{14} , sendo que os dois primeiros são estáveis.

As propriedades de materiais baseados em carbono dependem de sua configuração eletrônica. Apesar de seu estado fundamental ter a configuração $1s^2, 2s^2, 2p^2$, tem-se um favorecimento energético com a ligação dos quatro orbitais eletrônicos externos. Como o C tem dois elétrons desemparelhados no orbital p, seria esperado pensar que sua valência seja 2. No entanto, o composto CH_2 é extremamente reativo. Assim, é necessária a formação de quatro ligações para se ganhar estabilidade (CH_4 – metano: molécula estável). Um dos elétrons 2s é promovido para um orbital p, e então temos a nova configuração sendo $1s^2 2s^1 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$. Dessa maneira, temos a formação de orbitais híbridos sp^3 , através da combinação de um orbital s com três orbitais p, fazendo com que a configuração seja $1s^2 (sp^3)^4$, com os quatro orbitais apontando para os vértices de um tetraedro regular.

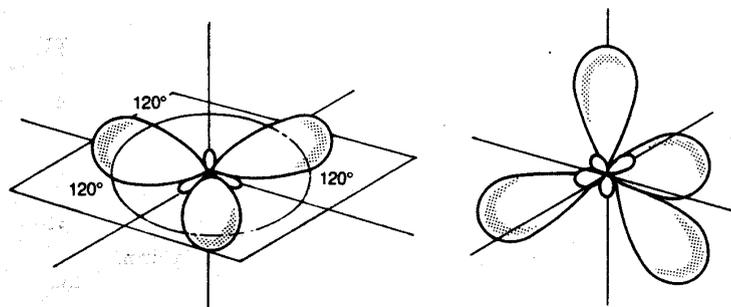
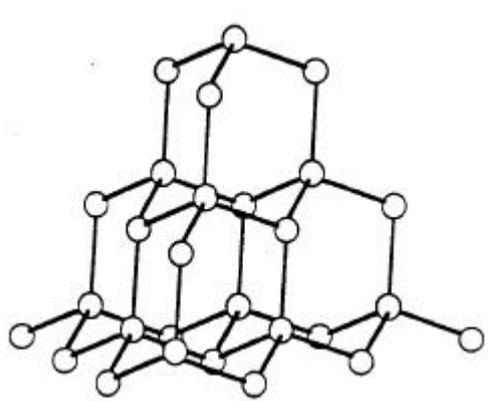


Figura B0a: Três orbitais de ligação sp^2 e quatro sp^3 no átomo de carbono.⁵⁹

Caso haja a combinação de um orbital s com os orbitais p_x e p_y , ter-se-á a formação de três orbitais híbridos sp^2 , ficando o orbital $2p_z$ restante perpendicular ao plano dos orbitais (sp^2)³. Também existe a possibilidade de ligação do tipo sp comum, por exemplo em alcinos, em que há dois orbitais p fazendo ligações simples; no entanto, é improvável que essa ligação ocorra em grafite.

Quando orbitais atômicos do carbono se combinam entre si, ocorre a formação dos orbitais moleculares ligante σ e antiligante σ^* , se o centro das densidades eletrônicas dos orbitais atômicos envolvidos na superposição estiver no eixo comum aos núcleos. Caso a superposição seja feita entre orbitais com eixos paralelos, ocorrerá a formação de orbitais moleculares ligante π e antiligante π^* .



FiguraB0b: Estrutura cristalina do diamante.⁵⁹

As ligações em compostos carbônicos são dominadas por dois tipos de regime: um deles com somente ligações σ , resultando em estruturas tridimensionais rígidas e isotrópicas, como o diamante. Na figura B0b acima pode-se visualizar a estrutura cristalina do diamante, feita através de ligações sp^3 , gerando uma estrutura tetraédrica estável. O outro regime dominante é uma mistura de ligações σ e π , resultando predominantemente

em estruturas de camadas com alto grau de anisotropia, como o grafite. No grafite, a estrutura atômica é chamada de bidimensional, pela formação de planos compostos por hexágonos devido às ligações sp^2 . As camadas se mantêm ligadas pelas fracas interações de van der Waals.⁵⁹

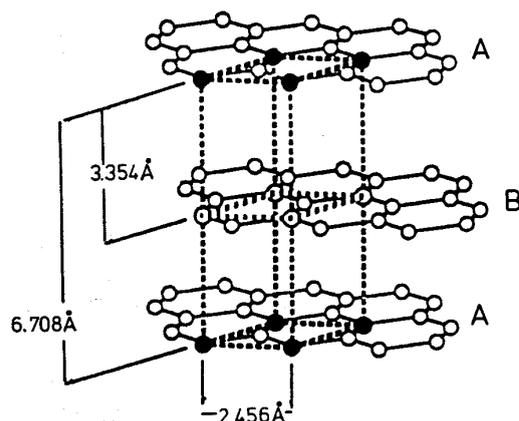
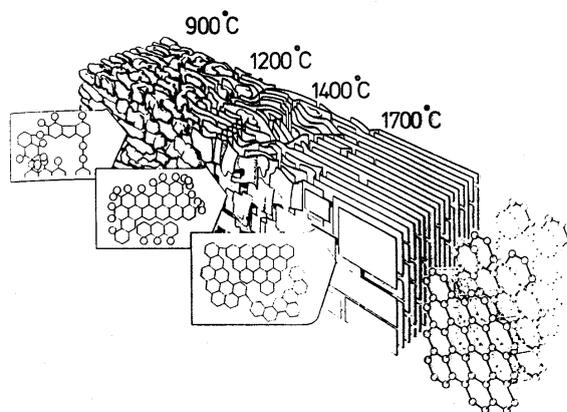


Figura B0c: Estrutura cristalina do grafite.⁵⁹

O diamante, com uma estrutura cúbica (duas redes FCC interpenetradas onde o parâmetro de rede é 3,567 Å), é um material mais compacto que o grafite (densidades de 3,515 g/cm³ - 56% maior - e 2,26 g/cm³ respectivamente), apesar de apresentar uma distância entre primeiros vizinhos 10% mais alta (a_{C-C} diamante = 1,544 Å e a_{C-C} grafite = 1,421 Å). Com estrutura hexagonal (parâmetros de rede $a = 2,456$ Å e $c = 6,708$ Å – figura B0c), o grafite apresenta muitas propriedades físicas diferentes daquelas do diamante. Devido à sua estrutura laminar, o grafite apresenta baixa resistividade planar (50 $\mu\Omega$ cm) e alta entre os planos (1 Ω cm), e ainda gap nulo (podendo ser negativo, o que indicaria superposição de bandas – caráter semimetálico), enquanto que o diamante é eletricamente isolante (~ 1020 Ω cm), e tem um gap de 5,47 eV.⁶⁰

Estruturas de carbono podem assumir diferentes morfologias, tais como sistemas de fulerenos,⁶¹ nanotubos de carbono (possíveis usos em

nanotecnologia, como nanofio, circuito lógico, memória, dispositivo magnético ou óptico, alterando suas propriedades de metálico para isolante),⁶⁰ grafites intercalados (estes possuem concentrações de portadores bastante diferentes dos *HOPG*, além da pior cristalinidade ao longo do eixo-c) com compostos doadores (metais alcalinos, lantanídeos, etc) ou aceitadores (ácidos, metais clorados, etc) - onde também verifica-se supercondutividade,⁶² fibras de carbono (alta resistência mecânica aliada a baixo peso),⁵⁹ ou ainda carbonos amorfos (dispositivos de foto-emissão para fabricação de telas planas substituindo as de semicondutores cristalinos, em que se necessita de formas bem definidas além de dopagens).⁶³ Apesar destas várias morfologias diferentes, nesta tese de doutorado foi feito um estudo detalhado sobre as características magnéticas de “grafites pirolíticos altamente orientados” (*HOPG*). O *HOPG* difere de um cristal de grafite por não apresentar correlações estruturais entre os vários planos.



*Figura B0d: Modelo esquemático das mudanças, devido ao tratamento térmico, na estrutura laminar no processo de grafitação do carbono.*⁵⁹

O cristal de grafite pode ser encontrado na forma de lâminas em diversos locais pelo mundo, especialmente em Madagascar, Rússia e nos EUA. Essas lâminas normalmente apresentam alguns milímetros no plano basal, e menos de 0,1 mm de espessura. Geralmente esses cristais naturais

contêm defeitos na estrutura ou ainda impurezas como Fe e outros metais de transição. Em experiências científicas é comum utilizar-se cristal de grafite sintético, conhecido como grafite *kish*. Esses cristais sintéticos normalmente são maiores que os naturais, mas os mais perfeitos apresentam menos de 1 mm de diâmetro. No entanto, o material gráfitico de mais alta qualidade utilizado em laboratórios de pesquisa de materiais e em tecnologia (cristal monocromador de nêutrons e raio-X) é o grafite pirolítico altamente orientado. O *HOPG* é preparado através da pirólise de hidrocarbonetos a temperaturas acima de 2000°C e posterior tratamento térmico em altas temperaturas. Com tratamento térmico acima de 3300°C, o *HOPG* exibe propriedades eletrônicas, de transporte, térmicas e mecânicas próximas às do cristal de grafite, apresentando um alto grau de alinhamento do eixo-c. Nesse caso, a ordem cristalina se estende por cerca de 1µm no plano basal e aproximadamente 0,1 µm ao longo da direção-c. Contudo, para todos os *HOPG* não há ordem de longo alcance no alinhamento dos planos no eixo-a, sendo orientados aleatoriamente. O grau de ordem estrutural e o alinhamento do eixo-c dos *HOPG* podem ser obtidos pela manipulação dos principais parâmetros do processo de síntese: temperatura de tratamento térmico, tempo em que se mantém essa temperatura, e estresse durante o tratamento.

As amostras de *HOPG* estudadas foram preparadas no Instituto de Pesquisa “Graphite” de Moscou – Rússia, e na companhia *Union Carbide* – EUA. Com poucas impurezas, apresentam uma concentração de Fe de 90(26) ppm, e uma densidade de 2,26(1) g/cm³. Os parâmetros de rede são $a = 2,48 \text{ \AA}$ e $c = 6,71 \text{ \AA}$ (difração de raio-X), e as amostras apresentam alto grau de orientação cristalina ao longo do eixo-c hexagonal ($FWHM = 0,5^\circ$ a $1,4^\circ$). Devido a temperaturas de síntese de 2500 – 3000°C, o tamanho dos grãos de cristal nos planos basais é de aproximadamente 1 µm.⁶⁴

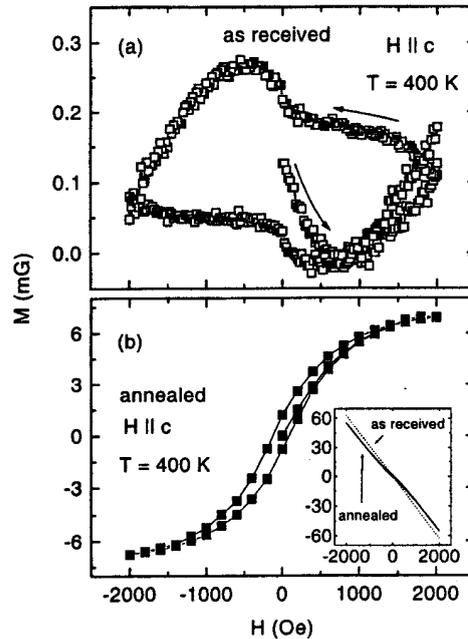


Figura B0e: Transformação de comportamento tipo supercondutor (a) para tipo ferromagnético (b), induzida por tratamento térmico.⁶⁴

Essas amostras de *HOPG* fazem parte de um estudo recente surpreendente,⁶⁴ pois apresentam curvas de histerese magnética tanto ferromagnética como supercondutora. Os resultados mostram um possível acoplamento entre esses dois fenômenos. Depois de tratamento térmico a 800 K (2h com pressão de ~ 10 Torr de He), a amostra passa de um comportamento do tipo supercondutor para um comportamento do tipo ferromagnético, sempre com campo magnético aplicado paralelo ao eixo-c, como se pode verificar na figura B0e acima. Subtraindo-se uma curva diamagnética, os autores sugerem que o material *HOPG* apresenta tendência de supercondutividade em T acima da ambiente para uma pequena fração de sua amostra.⁶⁴

À vista do exposto, conclui-se que há muito interesse em estudar esse tipo de material gráfico e descobrir suas novas propriedades.

B1 Introdução

Recentemente, um grande número de novas experiências em compostos carbonosos, tanto nas áreas de nanotubos e fulerenos, como na área de grafites pirolíticos altamente orientados, têm despertado o interesse da comunidade científica. A pesquisa sobre física nanométrica, envolvendo circuitos lógicos feitos com uma única molécula, dispositivos nanométricos utilizando nanotubos de carbono, cristais de fulerenos, e ainda a composição de nanotubos e fulerenos, cresce continuamente e abrange grande fração dos artigos das revistas de maior impacto na ciência.^{65, 66} Novos estudos em *HOPG* vêm intrigando a comunidade científica no que diz respeito a descobertas improváveis de ocorrer em grafites, como supercondutividade (ainda mais em alta temperatura crítica), ferromagnetismo, e transição metal-isolante assistida por campo magnético.^{64, 67 - 69} Isto se deve ao fato do carbono ter sido vastamente estudado ao longo de séculos, e não apresentar componentes em sua estrutura física que suportem os modelos tradicionais aceitos de supercondutividade ou ferromagnetismo.

Grafite, em especial, tem sido estudado pela técnica de RPE desde 1953,⁷⁰ mas somente em 1959 a absorção de RPE foi atribuída a portadores de carga (*CESR* – *Conduction Electron Spin Resonance*), além de ter sido verificada a anisotropia do valor-g em cristais naturais.⁷¹ Desde então, vários trabalhos têm sido publicados, principalmente em *HOPG*, na tentativa de se explicar o porquê da grande variação do valor-g em função da temperatura quando o campo magnético é aplicado na direção paralela ao eixo-c (H//c) e, em contraposição, da pequena variação quando o campo magnético é aplicado na direção perpendicular ao mesmo eixo (H⊥c).^{72 - 76} Como resultado da forte anisotropia do grafite, a *CESR* varia enormemente de acordo com o alinhamento do cristal com o campo magnético. O valor-g da *CESR* no grafite em temperatura ambiente,

quando o campo magnético está perpendicular ao eixo-c (g_{\perp}), é próximo do valor-g do elétron livre (2,0023) e vale 2,0026(2).⁷¹ Quando o campo magnético está paralelo ao eixo-c, o valor-g (g_{\parallel}) é igual a 2,0495(2), também em T ambiente.⁷¹ A variação com a temperatura do valor-g (Δg), tem sido calculada através do modelo de Slonczewski-Weiss-McClure (SWMcC), o qual fornece o tratamento fenomenológico da estrutura eletrônica baseado em simetria cristalina (hamiltoniano desenvolvido para valores de \mathbf{k} nas proximidades das bordas da zona de Brillouin para as quatro bandas- π).⁷⁴ Esse modelo foi estendido de forma a incluir explicitamente a interação *spin*-órbita (Dresselhaus e Dresselhaus, 1965), conseguindo reproduzir muito bem a $\Delta g(T)$, representada pela média sobre a superfície de Fermi.^{70, 74} No entanto, apesar das constantes de acoplamento *spin*-órbita estarem corretas com relação à sua ordem de magnitude, elas apresentam sinais negativos. Isto significa que o modelo SWMcC descreve uma $\Delta g < 0$, e não $\Delta g > 0$, como se observa.^{70, 76} Como alternativa para tentar explicar os experimentos, foi feito o cálculo da Δg para o grafite bidimensional para várias energias de Fermi diferentes. No entanto, desta vez a concordância de teoria com experimento foi fraca.⁷⁰ Esses fatos demonstram que se faz necessário o desenvolvimento de um novo modelo para descrever a Δg da *CESR* em grafites.⁷⁰

Baseado no cenário descrito acima, foi feito um estudo da *CESR* em amostras de *HOPG*. Para efeito de comparação, o cristal de grafite sintético (grafite *kish*) também foi estudado. De forma inédita, este estudo apresenta uma análise de $\Delta g(T)$ em função da frequência de microonda de RPE, pois foram realizadas experiências em três bandas distintas, banda Q (33,9 GHz), banda X (9,48 GHz), e banda S (4,1 GHz). Ao contrário do que se esperava pelo modelo SWMcC, a $\Delta g(T)$ apresenta dependência com a frequência de microonda, mostrando que a interação *spin*-órbita não pode

ser utilizada para explicar o fenômeno de Δg , pois esse acoplamento não depende da frequência.⁷⁷

Além disso, este estudo apresenta uma explicação para a $\Delta g(T)$ baseada no surgimento de um campo interno efetivo ferromagnético (H_{ef}) no grafite, com a aplicação de um campo magnético externo. Também é mostrado que a resistência $R(T,H)$ em *HOPG*^{67, 68} está diretamente acoplada com esse H_{ef} . Após a divulgação deste trabalho,⁷⁸ algumas teorias têm sido propostas para explicar o fenômeno de H_{ef} , pela abertura de um *gap* excitônico no espectro de dispersão de Dirac.^{79 - 81, 92} Essas teorias propõem a abertura do *gap*, pelo campo magnético externo aplicada, através do surgimento de um momento magnético pela ocupação assimétrica, em baixas temperaturas, dos estados excitônicos tripleto e singleto.^{79, 80}

B2 Material Analisado: HOPG

Nesta parte do trabalho foram analisadas quatro amostras de grafite, sendo que três são HOPG, e uma é um monocristal de grafite sintético (grafite *kish*). Apenas uma das amostras de HOPG foi sintetizada na companhia *Union Carbide* – EUA (amostra UC), sendo que as demais foram sintetizadas no instituto de pesquisa *Graphite* – Rússia (HOPG #1, HOPG #3, *kish*). As amostras do instituto de pesquisa *Graphite* foram cedidas pelo Dr. V. V. Lemanov e Dr. P. Sharff, por intermédio do Prof. Dr. Yakov Kopelevich – IFGW / Unicamp.

As amostras do instituto *Graphite* foram crescidas por CVD (deposição de vapor químico) a 2700°C com subsequente tratamento térmico a 3000°C sob pressão de 30 MPa. Medidas de SEM (microscopia por varredura de elétrons) indicam um alto grau de orientação dos microcristais ao longo do eixo-c, enquanto que medidas de raio-X (geometria $\theta - 2\theta$) fornecem parâmetros de rede com valores $a = 2,48 \text{ \AA}$ e $c = 6,71 \text{ \AA}$. As medidas de raio-X *rocking curves* (FWHM = 1,4° – HOPG #1, 0,5° – HOPG #3, 0,5° – UC, 1,6° – *kish*) também indicam alto grau de orientação ao longo do eixo-c. A concentração de impurezas é baixa, sendo maior para Fe e Ca (~ 9 ppm), e menor para Ni, Mn, Cu e Ti (~ 1 ppm).⁸²

Curvas de resistência basal foram extraídas de amostras HOPG (UC) e *kish* em função da temperatura, para diferentes valores de campo magnético aplicado paralelo ao eixo-c (medidas feitas pelo Dr. J.H.S. Torres – IFGW / Unicamp).⁷⁸ As amostras apresentam, em temperatura ambiente, resistividade de 3 $\mu\Omega\text{cm}$ para UC, e 5 $\mu\Omega\text{cm}$ para *kish*. Pode-se observar uma transição metal-isolante (MIT) assistida por campo magnético em ambas as amostras, em que se tem um estado tipo metálico quando $dR/dT > 0$, e tipo isolante quando $dR/dT < 0$.

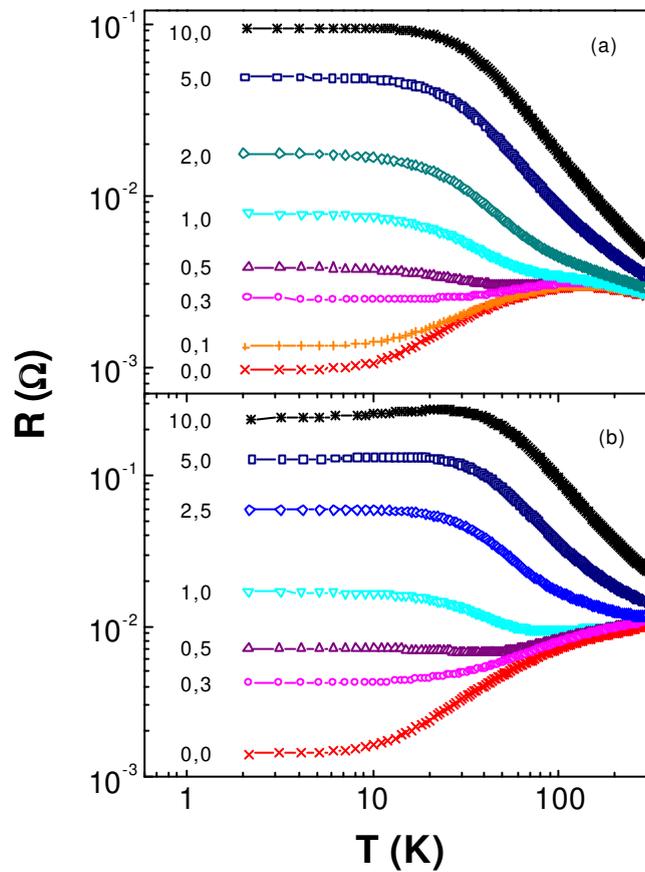


Figura B2.1: Resistência do plano basal em função de T e do campo magnético (coluna de números em kOe à esquerda das curvas) aplicado paralelamente ao eixo- c hexagonal, em amostras (a) HOPG (UC), e (b) *kish*.⁷⁸

A figura B2.1 acima evidencia a existência de *MIT* tanto em amostras HOPG (a) quanto em *kish* (b), ao apresentar curvas de resistência do plano basal com $H//c$. Nota-se que a transição ocorre para valores de campo magnético ~ 500 Oe, sendo que acima desse valor de H a amostra se encontra no regime tipo isolante.

Observando a figura B2.1 pode-se notar que existe certo valor de temperatura mínima, para cada curva entre 1,0 e 0,5 kOe , na qual há uma

mudança do comportamento da resistência (conforme T decresce passa de caráter metálico para isolante na mesma curva). Essa temperatura crítica ($T_{\text{mín}}$) cresce à medida que cresce o campo magnético externo aplicado.

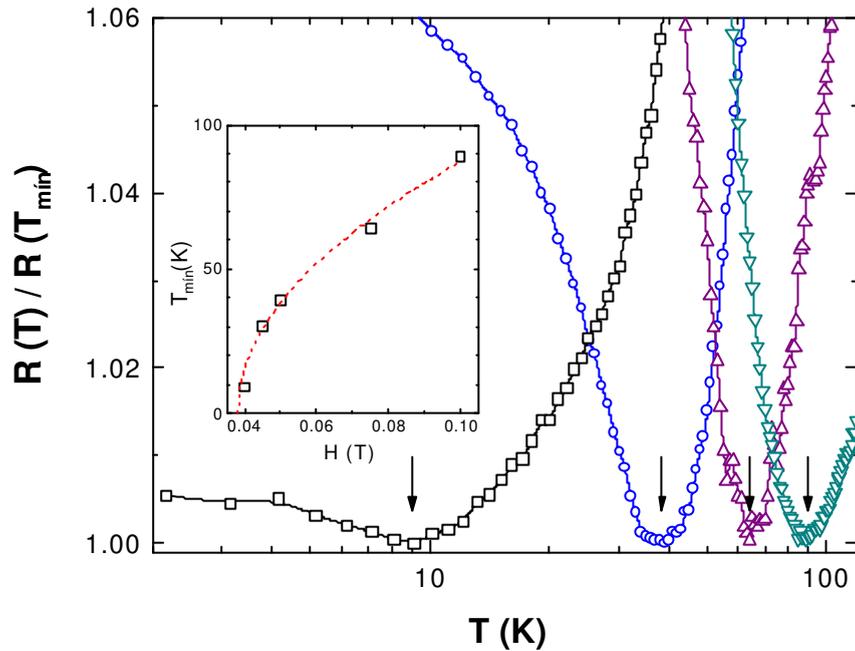


Figura B2.2: Resistência basal da amostra kish, normalizada pela temperatura crítica $R(T)/R(T_{\text{mín}})$ em função de T , para diferentes valores de H/c aplicados - $H = 400$ Oe (\square), $H = 500$ Oe (\circ), $H = 750$ Oe (Δ), $H = 1000$ Oe (∇), em que as flechas indicam $T_{\text{mín}}$ onde ocorre a transição do comportamento metálico para isolante. O destaque mostra os valores de $T_{\text{mín}}$ em função do H/c aplicado.⁷⁸

A figura B2.2 acima mostra a razão da curva de $R(T)$ pela sua $T_{\text{mín}}$ (evidenciada através de flechas), para as curvas com H/c com valores compreendidos entre 1,0 e 0,5 kOe. Esta é a região de campo magnético onde ocorrem os dois regimes, metálico acima de $T_{\text{mín}}$, e isolante abaixo. Através do destaque da figura B2.2 acima pode-se notar que $T_{\text{mín}}$ é diretamente proporcional à $\sqrt{H - H_c}$.⁷⁸

B3 Experimental

B3.1 Espectrômetro de RPE

B3.1.1 Elexsys Bruker: Bandas Q, X, e S

Realizaram-se as medidas desta tese em um espectrômetro Elexsys Bruker (1998) com um eletroímã de até 20 kOe. Nesta parte do trabalho foram utilizadas três pontes distintas de microondas, para que se estudasse, ineditamente, a variação de valor-g (Δg) em função da frequência, e conseqüentemente do campo magnético aplicado. Este estudo foi realizado de tal forma a compreender e solucionar o problema de Δg em grafites,^{73, 74} associando-se ainda ao fato da existência da transição metal-isolante (*MIT*) assistida por campo magnético nas amostras de grafite.^{68, 69} Das pontes de microondas utilizadas, além da banda X, emitindo com frequência de 9,48 GHz em cavidade retangular TE₁₀₂, foram utilizadas as bandas Q e S, emitindo com frequências de 33,9 GHz e 4,1 GHz, respectivamente, em cavidades *flexline* comerciais.²⁵ Todas as cavidades estavam conectadas a um sistema de resfriamento por fluxo de gás hélio que, por sua vez, se utiliza de uma pequena bomba de vácuo mecânica, e de uma bomba de vácuo turbo-molecular para que o criostato de quartzo (e portanto a amostra no seu interior) possa alcançar temperaturas próximas à da liquefação do He (4,2 K).

A orientação das amostras com relação ao campo magnético externo aplicado, H//c ou H \perp c, foi feita através de um goniômetro, cuja precisão é de 1°. O eixo-c hexagonal das amostras, cujas dimensões proporcionavam áreas de ~ 2 a 4 mm² e espessuras de décimos de mm, é exatamente perpendicular à sua maior face. Todas as amostras foram medidas em tubos de quartzo de alta pureza, com diâmetros específicos para cada

cavidade, e orientadas dentro do tubo com parafina fundida (também de alta pureza). Todas as medidas de *CESR* nos grafites foram subtraídas das medidas de sinal de fundo (cavidade + tubo + parafina).

B3.1.2 Forma de Linha de *CESR*

A forma de linha de RPE de absorção de microondas é a lorentziana,^{83 - 85} linha simétrica, em geral encontrada em materiais isolantes, como, por exemplo, semicondutores amorfos. Entretanto, em meios metálicos, quando o sinal de RPE é obtido não somente pela parte de absorção (componente imaginário da susceptibilidade magnética dinâmica), mas também pela parte de dispersão (componente real da susceptibilidade magnética dinâmica – em fase com o campo oscilante externo), obtém-se uma forma de linha assimétrica, conhecida com Dysonianana.⁸⁶⁻⁸⁸

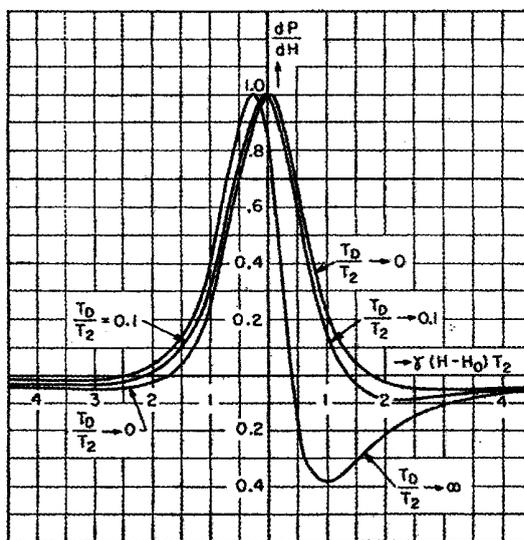


Figura B3.1.2a: Derivada da absorção teórica devido a *CESR* em placas metálicas finas para diferentes razões entre o tempo de difusão T_D e o tempo de relaxação T_2 .⁸⁸

Normalmente, essa forma de linha é encontrada em metais, onde a espessura da amostra é comparável ao comprimento de penetração de microonda (conhecido como *skin depth*), e o tempo de relaxação spin-rede (T_1) tem seu valor muito próximo ao valor do tempo de relaxação *spin-spin* (T_2).^{87, 89} Na figura B3.1.2a acima pode-se ter uma idéia da assimetria da derivada da curva de absorção Dysoniana, em função da razão entre os tempos de difusão do elétron através do *skin depth* T_D , e de relaxação T_2 (espectrômetros de RPE extraem a derivada da curva de absorção).

B4 Resultados e Análises

B4.1 Análise de *CESR*

B4.1.1 Intensidade

Espectros de RPE, devido a elétrons de condução (*CESR*), em *HOPG* (#1, #3, e *UC*) e grafite *kish*, foram obtidos desde temperatura ambiente (~ 294 K) até temperaturas muito baixas (~ 5 K), com as amostras orientadas tanto com o campo magnético externo aplicado paralelamente ($H//c$), como perpendicularmente ($H\perp c$) ao eixo-*c* hexagonal, em três diferentes pontes de microondas. A banda de microonda utilizada de maior frequência é a banda Q, que emitindo em 33,9 GHz, tem o campo de ressonância para $g = 2,003$ (valor-*g* próximo ao do elétron livre – 2,0023) no valor ~ 12080 Oe.

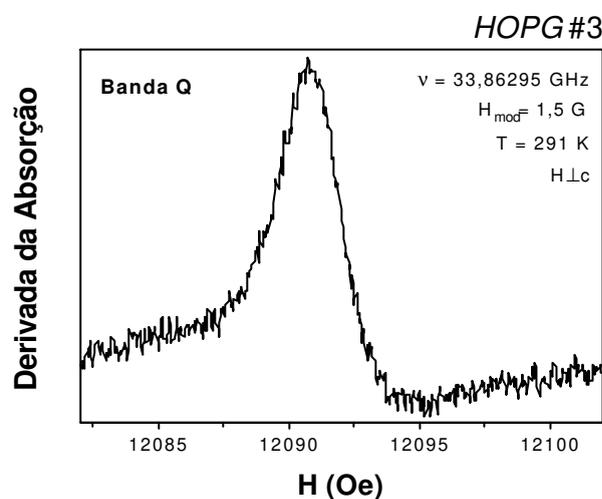


Figura B4.1.1a: Espectro de RPE de banda Q de amostra de *HOPG* em *T* ambiente.

Na figura B4.1.1a acima pode-se notar a assimetria da curva Dysoniana da *CESR* em uma amostra de *HOPG* extraída em banda Q, em *T* ambiente.

Esse espectro foi obtido com o eixo-c da amostra sendo orientado perpendicularmente ao campo magnético externo. Medidas de RPE de alta frequência resolvem melhor o espectro e aumentam a precisão dos parâmetros obtidos. Isto se deve ao fato de que o alargamento da ressonância é muito menor que o deslocamento para campos magnéticos mais intensos. Muitas vezes, diminuindo a frequência de microonda, se perde em resolução do espectro, mas muitas vezes se ganha em intensidade de sinal devido ao fator Q da cavidade e à quantidade de amostra que pode ser utilizada. No caso da ponte de microonda de banda X, que emite com frequência de 9,48 GHz, proporcionando um campo de ressonância de ~ 3383 Oe para $g = 2,003$, a resolução do espectro é pior, no entanto, a relação sinal-ruído é melhor. Este fato contribui para um estudo mais completo do espectro em função de T, ou seja, pode-se estudá-lo até em mais baixas T, já que a linha de ressonância se alarga com o decréscimo de T.

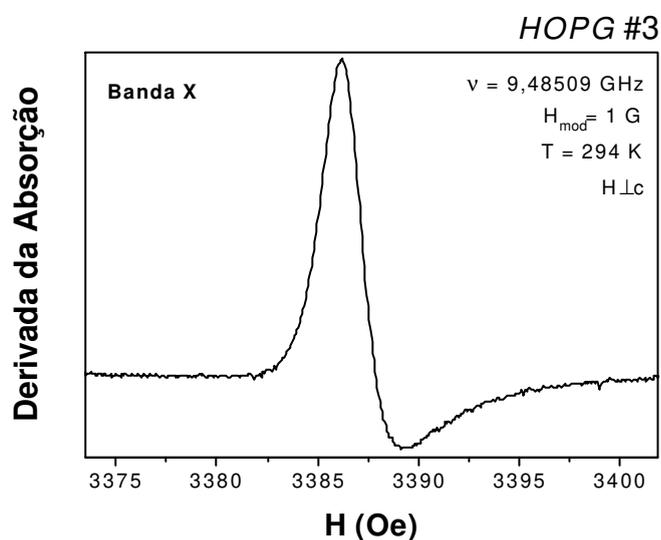


Figura B4.1.1b: Espectro de RPE de banda X de amostra de HOPG em T ambiente.

Na figura B4.1.1b acima pode-se notar que, para a mesma amostra *HOPG* com a mesma orientação ($H \perp c$) daquela exposta na figura B4.1.1a, a relação sinal-ruído ficou melhor. A questão da resolução do espectro é importante quando se tem mais de uma linha de ressonância, devido a centros paramagnéticos diferentes, que apresentam campos de ressonância (valores-g) com valores muito próximos. Daí, com uma melhor resolução da experiência, pode-se separar os espectros. Para efeito de comparação, a figura B4.1.1c abaixo mostra um espectro de *CESR*, também da mesma amostra *HOPG* na mesma orientação com respeito ao campo H , mas medido em banda *S*, a qual emite em 4,1 GHz, o que proporciona, para valor-g de 2,003, um campo de ressonância de ~ 1200 Oe. Pode-se notar a relação pior de sinal-ruído para esta banda.

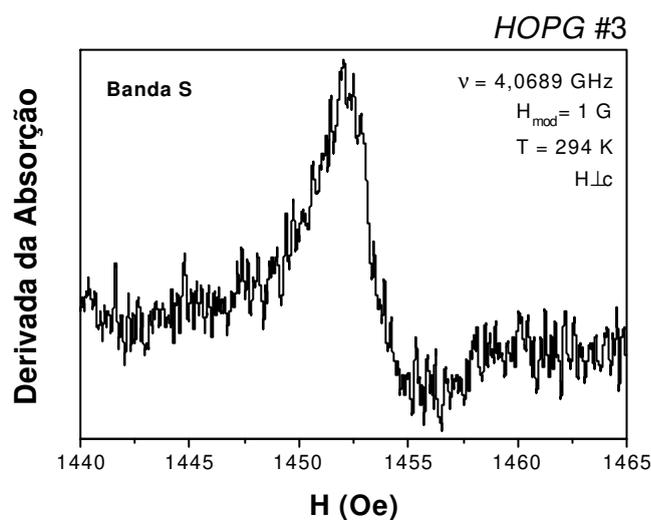


Figura B4.1.1c: Espectro de RPE de banda *S* de amostra de *HOPG* em T ambiente.

Ineditamente, foi realizada pesquisa em diferentes bandas de frequência de RPE em grafites. Assim, foram obtidos e analisados cerca de 400 espectros de RPE envolvendo as quatro amostras e as três pontes de microondas, para várias temperaturas diferentes. Nesta parte do trabalho

são analisados os parâmetros essenciais da curva de *CESR*: a largura de linha (ΔH), o campo de ressonância (H_R), assim como o valor-g. Outros parâmetros, como forma de linha e intensidade também foram estudados. A forma de linha se manteve sempre Dysoniana, variando pouco as frações de absorção e dispersão que a constituem. A intensidade do sinal de RPE não contribuiu para informações precisas. A intensidade normalizada mantém-se praticamente constante para todas as amostras, independentemente da banda de frequência utilizada, ou da orientação da amostra.

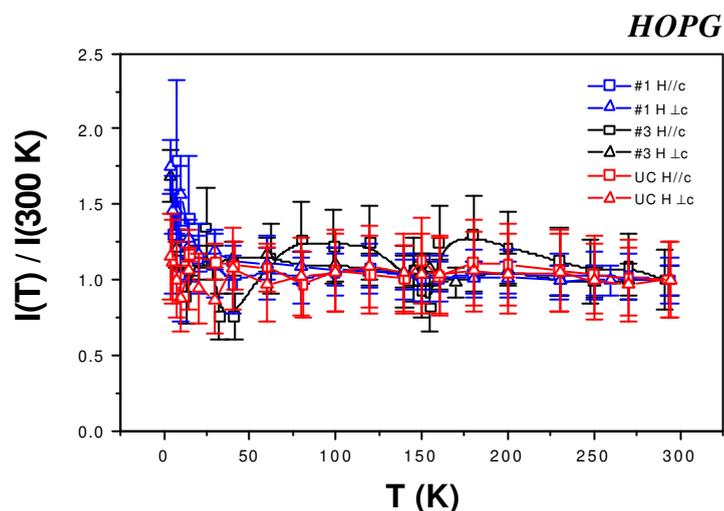


Figura B4.1.1d: Intensidades normalizadas com as intensidades em T ambiente para as diferentes amostras de HOPG, nas duas orientações estudadas.

A figura B4.1.1d acima evidencia que a intensidade da linha de RPE das diferentes amostras de *HOPG*, nas diferentes orientações, praticamente não altera seu comportamento em função de T . Isto indica que não são momentos localizados, e sim, portadores itinerantes (susceptibilidade de Pauli)

B4.1.2 Largura de Linha

A linha de *CESR* na orientação $H \perp c$ se mantém praticamente inalterada em função de T . O campo de ressonância não muda e mantém constante os valores- g em 2,0036(3), 2,0030(2), e 2,001(2), para as medidas em banda Q, X, e S, respectivamente (tópico B4.2). A largura de linha de RPE, nessa mesma direção, altera-se lentamente, crescendo de valor com o decréscimo de T (tópico B4.3). Por estes motivos, priorizou-se a análise das linhas de *CESR* com as amostras na orientação $H // c$.

Os gráficos mostrados a seguir representam o estudo dos parâmetros de *CESR*, em função de T , para as amostras na orientação $H // c$. Começando pela largura de linha extraída a meia altura da curva de absorção ($\Delta H_{1/2}$), é possível visualizar dois comportamentos distintos. O primeiro, envolvendo as amostras *HOPG* #1 e #3, revela que a $\Delta H_{1/2}$ é independente da frequência da ponte de microonda, enquanto que o segundo comportamento, que envolve as amostras *UC* e *kish*, mostra $\Delta H_{1/2}$ dependente da frequência.

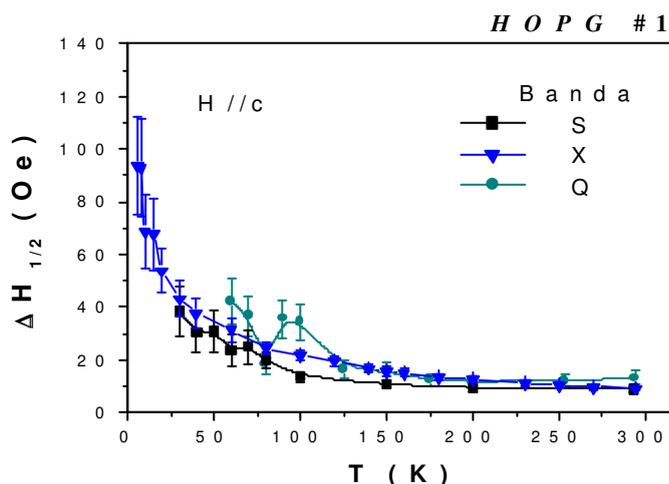


Figura B4.1.2a: Largura de linha de RPE da amostra *HOPG* #1, em função de T , para as três bandas de frequência utilizadas.

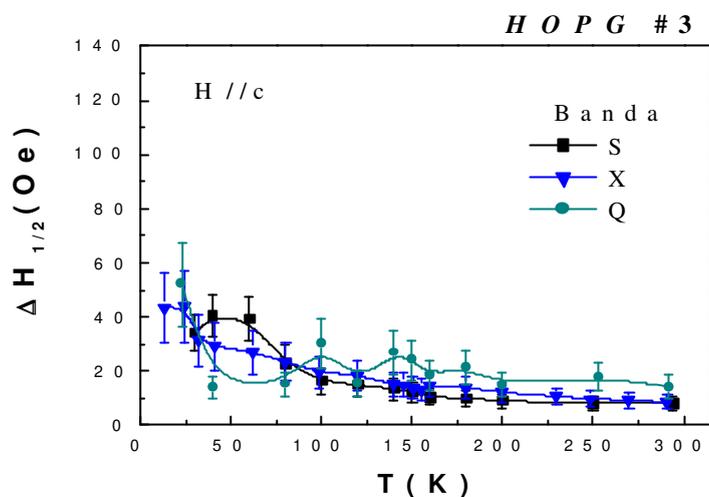


Figura B4.1.2b: Largura de linha de RPE da amostra HOPG #3, em função de T, para as três bandas de frequência utilizadas.

Nota-se nas figuras B4.1.2a e B4.1.2b que as amostras HOPG #1 e #3 apresentam o mesmo comportamento de $\Delta H_{1/2}$ independente da frequência, apenas diferindo em muito baixas T, quando a largura da CESR em banda X na amostra HOPG #1 é maior que a da #3.

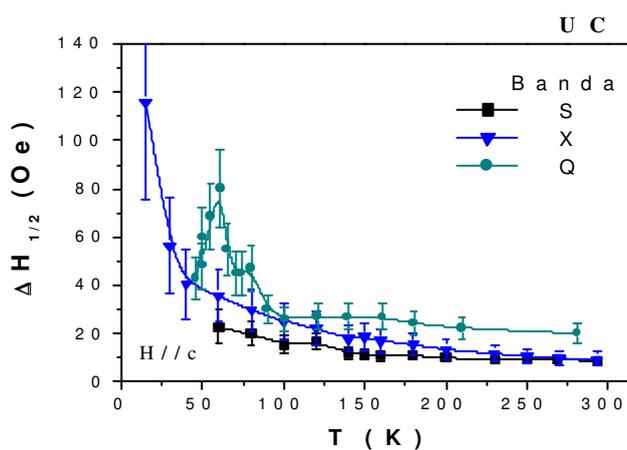


Figura B4.1.2c: Largura de linha de RPE da amostra HOPG UC, em função de T, para as três bandas de frequência utilizadas.

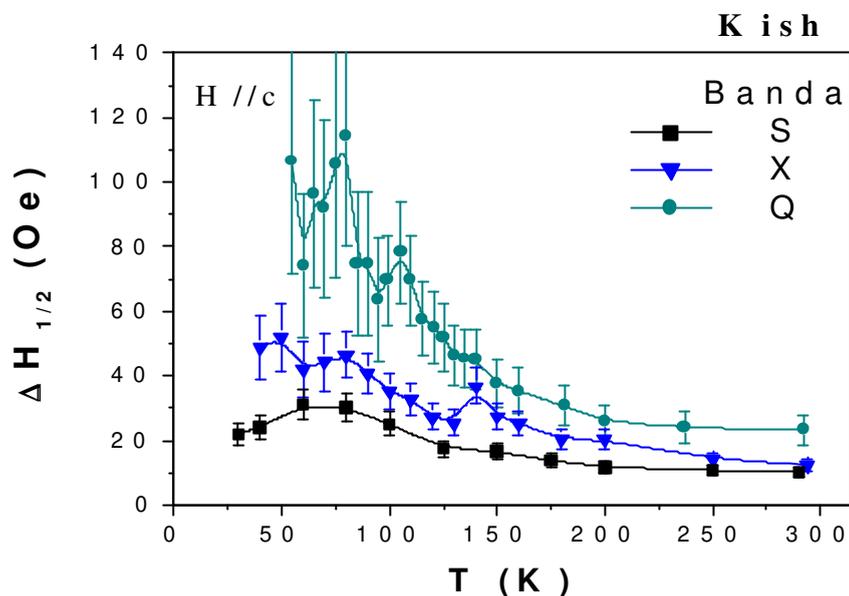


Figura B4.1.2d: Largura de linha de RPE da amostra kish, em função de T, para as três bandas de frequência utilizadas.

As figuras B4.1.2c e B4.1.2d mostram um comportamento da $\Delta H_{1/2}$ dependente da frequência de microonda utilizada. Em maior proporção na amostra *kish* do que na *UC*, a $\Delta H_{1/2}$ é maior quanto maior a frequência. A largura de linha pode ser modificada basicamente por dois fatores: inhomogeneidade devido a uma distribuição de diferentes valores-g ou diferentes tempos de relaxação *spin-rede* (T_1). Provavelmente o comportamento de acréscimo da $\Delta H_{1/2}$ com a diminuição de T seja devido à diminuição de T_1 , mas os diferentes valores de $\Delta H_{1/2}$ em T ambiente para cada banda de frequência devem-se à uma distribuição de valores de *g* devido à imperfeições das amostras no grafite *kish*, e um pouco também no *UC*.

B4.1.3 Posição da Linha

B4.1.3.1 Campo de Ressonância

A análise do campo de ressonância (H_R) para H//c, em função de T, é mostrada para cada amostra nas diferentes pontes de microonda utilizadas.

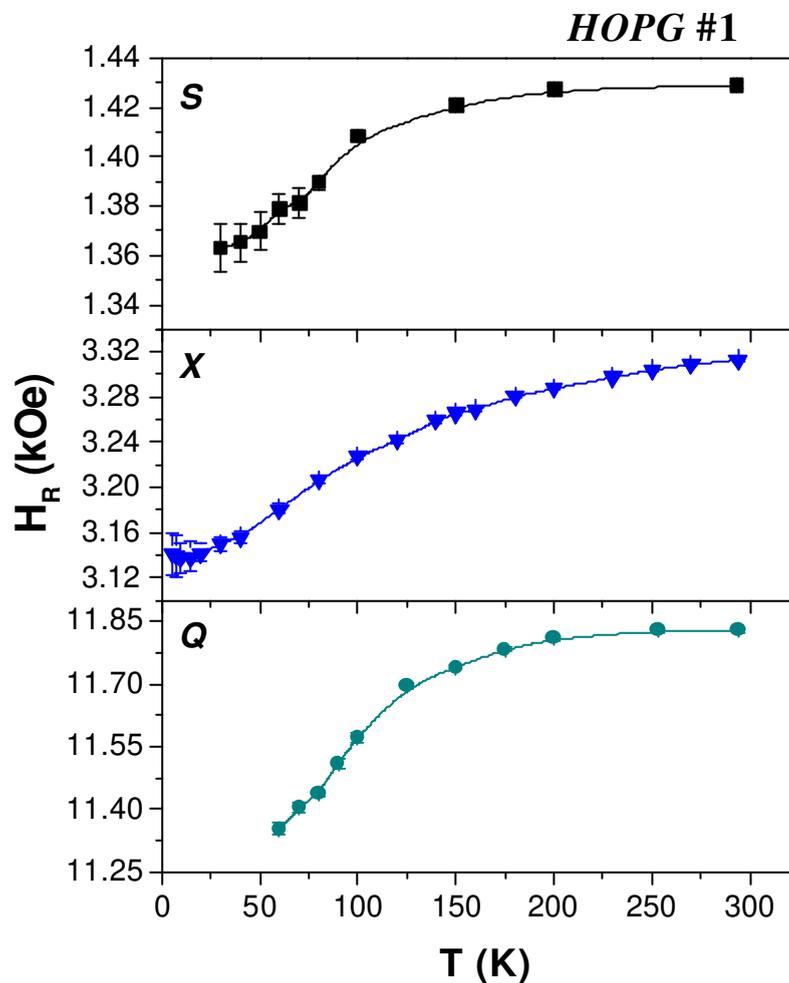


Figura B4.1.3.1a: Campo de ressonância da curva de RPE em amostra HOPG #1, em função de T, para diferentes freqüências de microondas.

A figura B4.1.3.1a acima mostra H_R em função de T , medido para *HOPG* #1 (H//c) nas bandas S, X, e Q. A diminuição de H_R com o decréscimo de T pode ser verificada nas diferentes frequências analisadas.

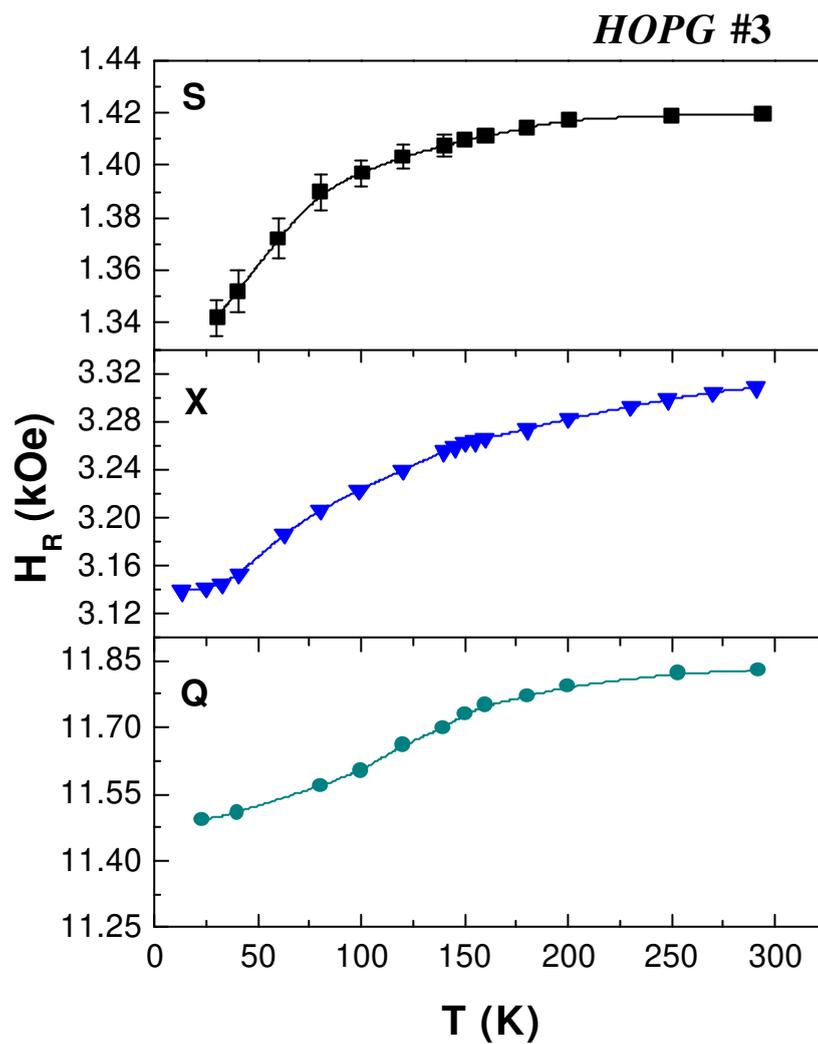


Figura B4.1.3.1b: Campo de ressonância da curva de RPE em amostra *HOPG* #3, em função de T , para diferentes frequências de microondas.

Apesar dos valores de H_R não serem exatamente iguais para as diferentes amostras, o comportamento é o mesmo. As figuras B4.1.3.1b e B4.1.3.1c mostram H_R também para as diferentes freqüências, para as amostras *HOPG#3* e *UC*, respectivamente.

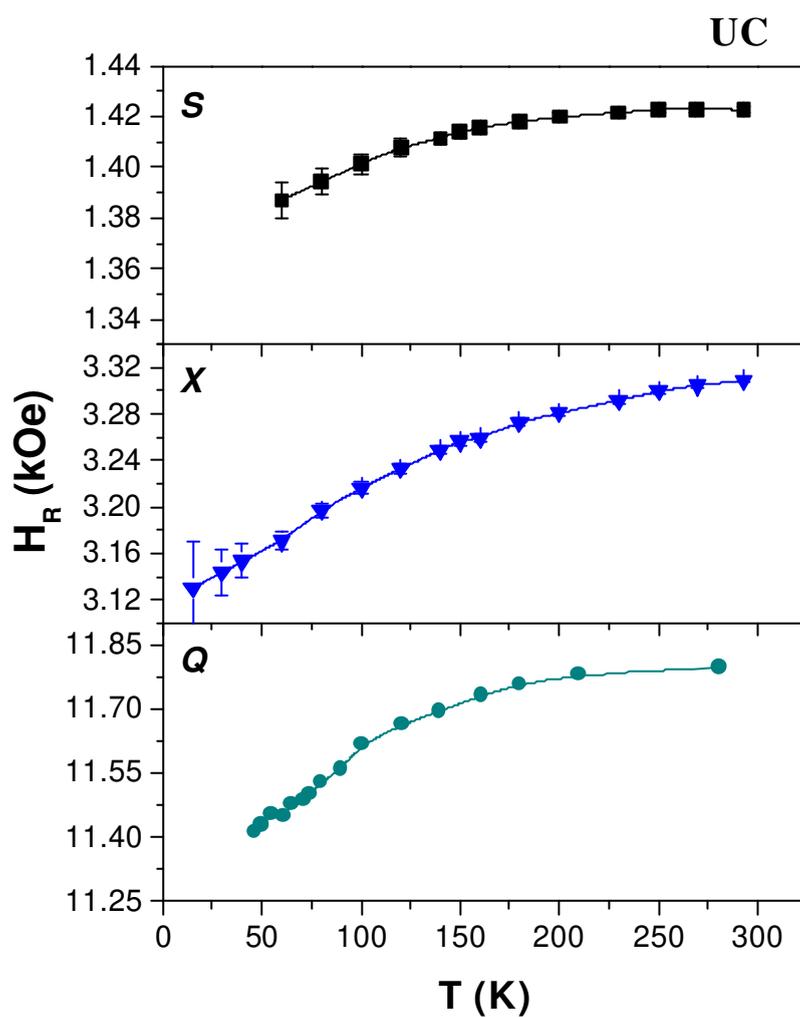


Figura B4.1.3.1c: Campo de ressonância da curva de RPE em amostra UC, em função de T , para diferentes freqüências de microondas.

A amostra *UC* foi analisada em banda S até T próxima de 50 K devido a problemas de detecção de sinal pelo alargamento. Este foi um problema comum também em banda Q. A amostra que apresentou os melhores resultados em baixa T foi a *HOPG #3*. A amostra *kish* também mostrou o mesmo comportamento de H_R que o de *HOPG*, como se nota na figura B4.1.3.1d abaixo.

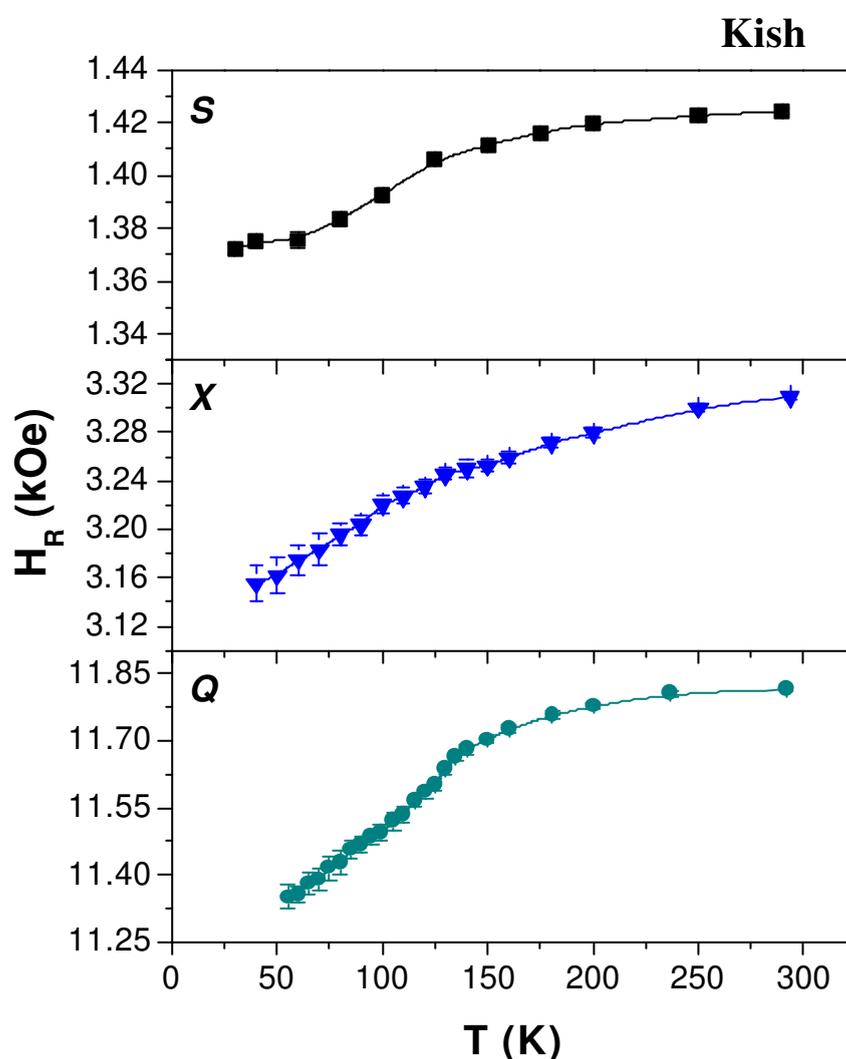


Figura B4.1.3.1d: Campo de ressonância da curva de RPE em amostra *kish*, em função de T, para diferentes frequências de microondas.

B4.1.3.2 Valor-g

A análise do campo de ressonância pode ser traduzida, independentemente da frequência utilizada, através da análise do valor-g.

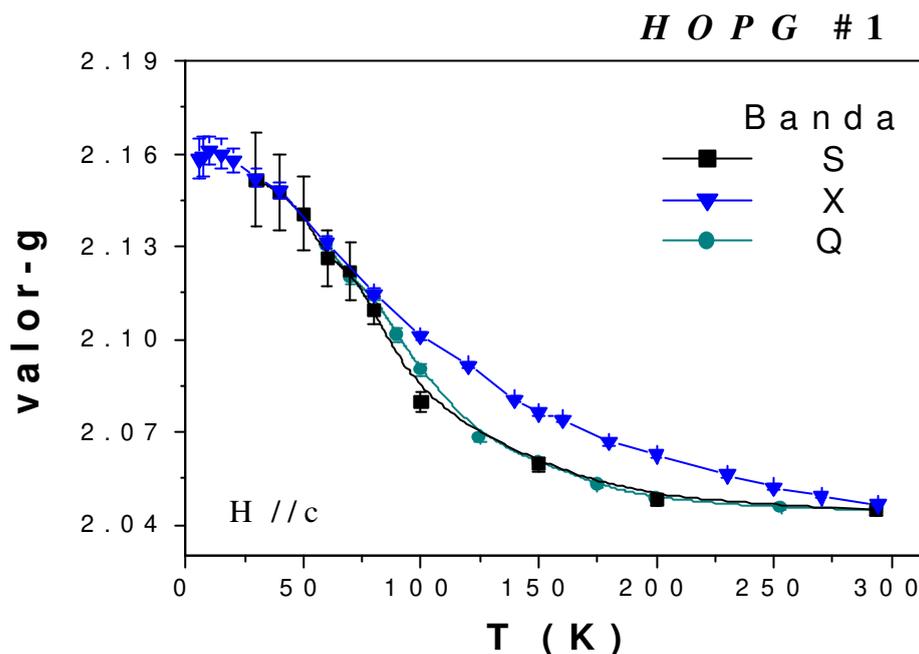


Figura B4.1.3.2a: Valor-g da amostra HOPG #1 com H//c, em função de T, para as diferentes bandas de frequências utilizadas.

Na figura B4.1.3.2a acima pode-se ver um resultado inédito do ponto de vista de pesquisa em grafites. Nunca haviam sido realizadas experiências de *CESR*, em grafites, para diferentes frequências de microondas. Nesta figura, assim como nas próximas três apresentadas nesta parte do trabalho, pode-se notar que o valor-g, em função de T, apresenta comportamento e valor diferentes para cada banda de frequência estudada. Este resultado consolida, ainda mais, o fato de estar errado o modelo “aceito” para se explicar os resultados de variação de valor-g

(Δg) ,^{71, 73} baseada em interação *spin*-órbita.^{74, 76, 78 - 81} Como a interação *spin*-órbita é independente do campo aplicado,⁷⁷ ela não pode fundamentar a teoria de Δg , que é dependente do campo externo (frequência).⁷⁸

Note-se que a figura B4.1.3.2a acima mostra que os valores-g da amostra *HOPG* #1, para as diferentes bandas, têm o mesmo valor em T ambiente ($\sim 2,05$ independentemente da amostra ser *HOPG* ou *kish*), mas divergem com o decréscimo de T. Para as bandas Q e S, a curva do valor-g em função de T, para a amostra *HOPG* #1, segue abaixo daquela da banda X desde T ambiente até ~ 75 K; quando abaixo desta temperatura, ambas as curvas sobem para o patamar da curva de valor-g da banda X.

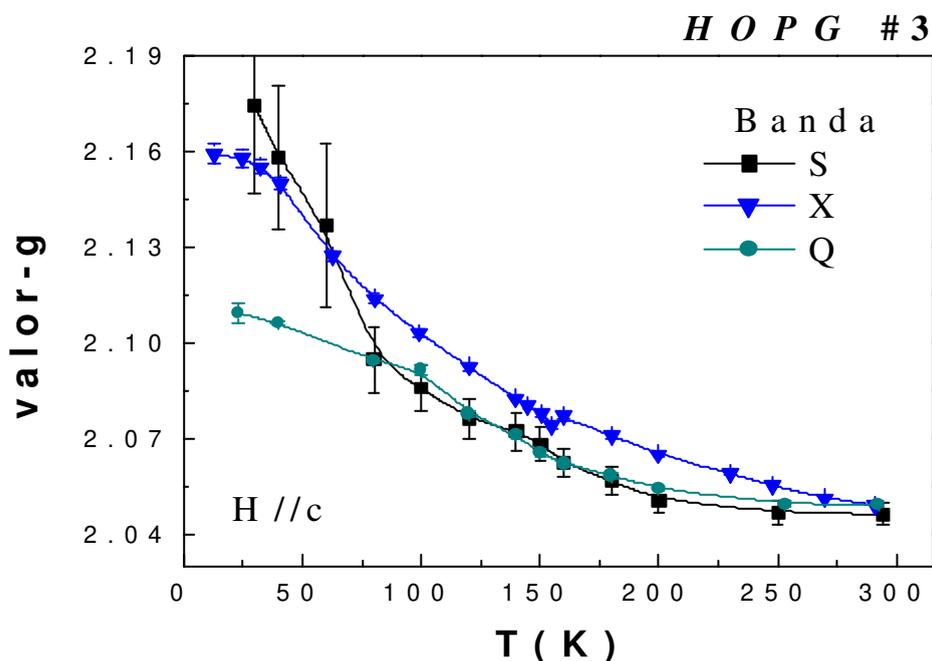


Figura B4.1.3.2b: Valor-g da amostra *HOPG* #3 com H//c, em função de T, para as diferentes bandas de frequências utilizadas.⁷⁸

A figura B4.1.3.2b acima mostra o valor-g para a amostra *HOPG #3*, em função de *T*, para as diferentes bandas. Esta figura revela que a curva de valor-g para a banda X é exatamente igual àquela da amostra *HOPG #1*, e que o mesmo comportamento do valor-g para as outras bandas se verificou desde *T* ambiente até ~ 100 K. Abaixo desta temperatura houve uma diferenciação; a curva de valor-g para banda Q manteve-se no patamar de baixo, enquanto que somente a curva de valor-g para banda S subiu para o patamar da curva para banda X, mas agora em *T* mais baixa, ~ 50 K.

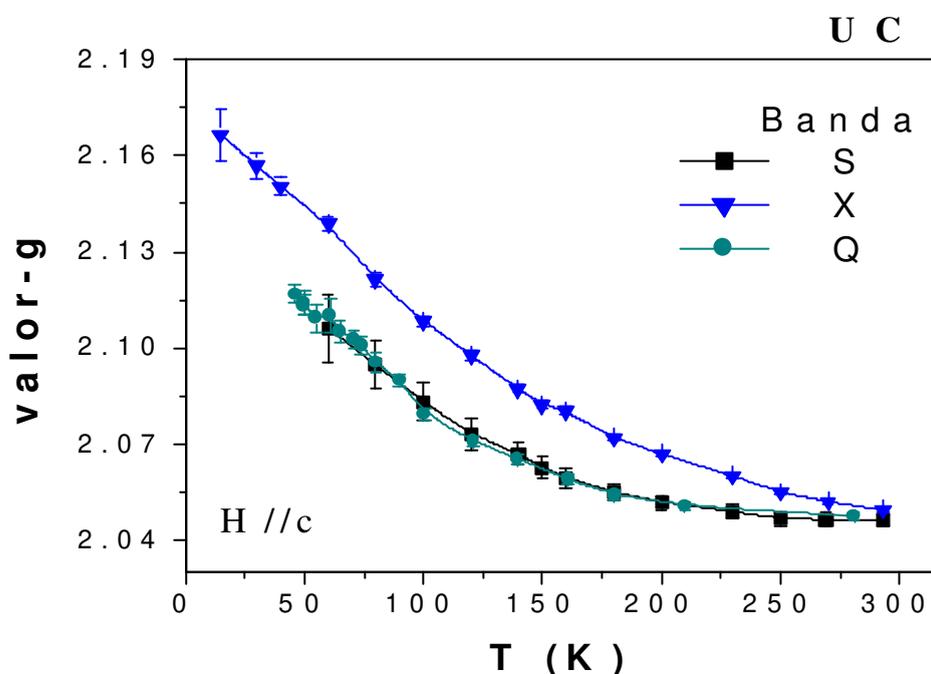


Figura B4.1.3.2c: Valor-g da amostra UC com H//c, em função de T, para as diferentes bandas de frequências utilizadas.

O comportamento das curvas de valor-g para as diferentes frequências na amostra UC revela-se igual, desde *T* ambiente, ao das outras amostras *HOPG*. No entanto, em baixas *T*, não houve mudança de patamar, fazendo com que as curvas de valor-g para as bandas Q e S se mantivessem

juntas, e longe da curva de valor-g para a banda X, como se pode verificar na figura B4.1.3.2c acima. Note-se que a barra de erro não deixa dúvidas quanto à posição de cada curva. Algumas das experiências mostradas acima foram realizadas diversas vezes na mesma amostra e em diferentes amostras de *HOPG* #1, #3, *UC* e *kish*, para se ter certeza dos resultados obtidos. Ou seja, para realmente se ter certeza da veracidade da dependência do valor-g do grafite com as frequências de microondas utilizadas.

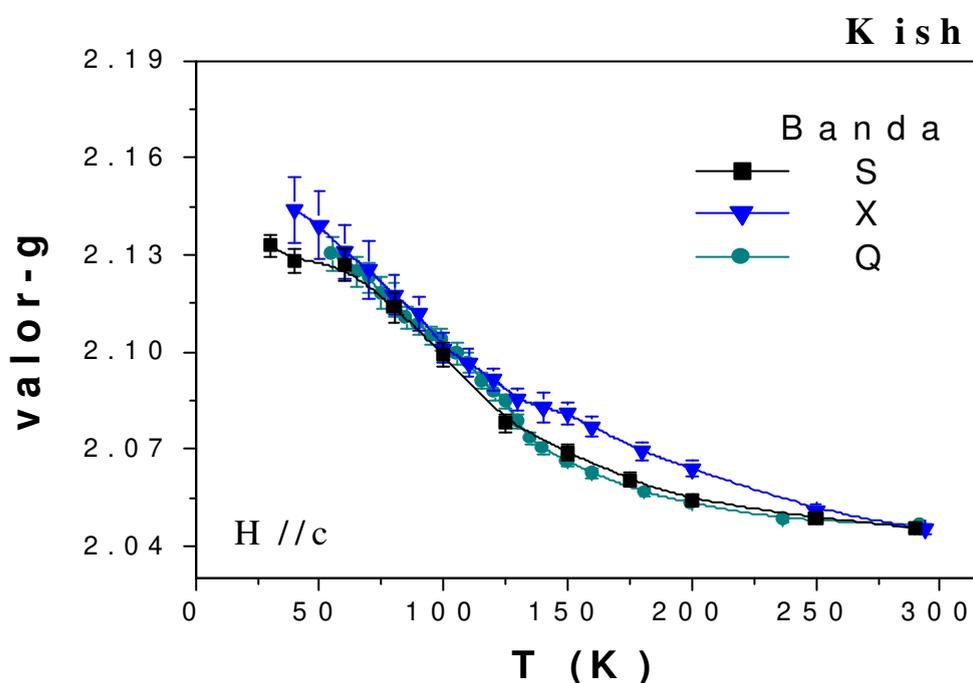


Figura B4.1.3.2d: Valor-g da amostra kish com $H//c$, em função de T , para as diferentes bandas de frequências utilizadas.

A figura B4.1.3.2d acima mostra praticamente o mesmo comportamento de valor-g no grafite *kish*, que aqueles encontrados para os *HOPG* #1 e #3. A diferença maior está na temperatura de mudança de patamar das curvas de valor-g para as bandas S e Q. No grafite *kish* a mudança para o

patamar de valor-g para a banda X ocorreu em $T \sim 125$ K, para ambas as frequências S e Q.

Comparativamente, tem-se que a temperatura de mudança de patamar das curvas de valor-g das bandas S e Q, para o patamar da curva de valor-g da banda X, está relacionada com o ordenamento na direção “c”, verificado em medidas de FWHM. Quanto melhor o grau de ordenamento, a temperatura de mudança ocorre em mais baixas T. Os melhores ordenamentos são das amostras *HOPG #3* e *UC* com $0,5^\circ$. A *UC* não apresentou mudança entre os patamares, mas a *HOPG #3* apresentou T de mudança em ~ 50 K. A amostra *HOPG #1*, com $\text{FWHM} = 1,4^\circ$, obteve T de mudança em ~ 75 K, enquanto que o grafite *kish*, com $\text{FWHM} = 1,6^\circ$, apresentou T de mudança em ~ 125 K. Aparentemente a mudança de valor-g está relacionada à desordem no material gráfico.

É importante ressaltar que, em uma mesma amostra, os valores-g são diferentes em diferentes bandas. E, em amostras diferentes, os comportamentos dos valores-g são muito diferentes. Estes fatores são indicativos de que realmente não se pode analisar a *CESR* em grafites através do valor-g, mas sim através do campo de ressonância, que será melhor abordado no próximo tópico.

B4.2 Campo Magnético Interno Efetivo

Apesar das quatro amostras estudadas apresentarem resultados similares, a amostra *HOPG* #3 foi escolhida para demonstração da análise final, devido à sua melhor relação sinal-ruído, o que permitiu o estudo de RPE em T mais baixas que para as demais amostras.

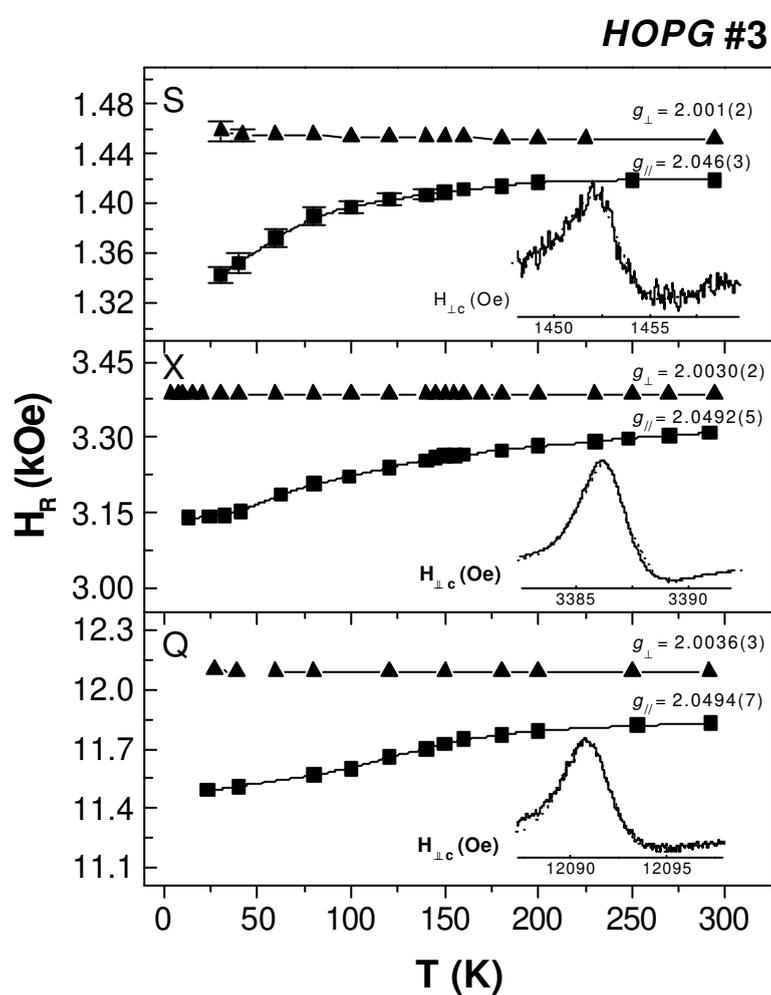


Figura B4.2a: Campo de ressonância em função de T , para as bandas de frequências S, X, e Q, na amostra *HOPG* #3 orientada tanto perpendicularmente como paralelamente ao eixo-c hexagonal.⁷⁸

Acima, a figura B4.2a mostra a análise de H_R das curvas de RPE da amostra *HOPG #3*, para as três bandas de frequências S, X, e Q estudadas, nas duas orientações $H \perp c$ e $H // c$. Neste gráfico pode-se notar claramente a grande anisotropia do grafite ao se observar os comportamentos dos H_R das linhas de RPE nas direções perpendicular e paralela ao eixo-c. Com a amostra orientada perpendicularmente ao eixo-c, o H_R tem comportamento independente de T, mantendo seu valor de campo, assim como seu valor-g, praticamente inalterados. Por outro lado, o H_R para a orientação paralela ao eixo-c diminui com o decréscimo de T, alcançando variações máximas de ~ 120 Oe na banda S, ~ 250 Oe na banda X, e ~ 600 Oe na banda Q, tomando-se a expressão $\delta H_R = H_{RL} - H_{R//}$, e que não escalam com os campos aplicados (frequências).

A explicação para esse resultado é a criação de um campo interno, no grafite, do tipo ferromagnético, ao qual se dará o nome de campo interno efetivo (H_{ef}). Ou seja, surge um H_{ef} que tem a mesma direção e sentido do campo magnético externo aplicado.

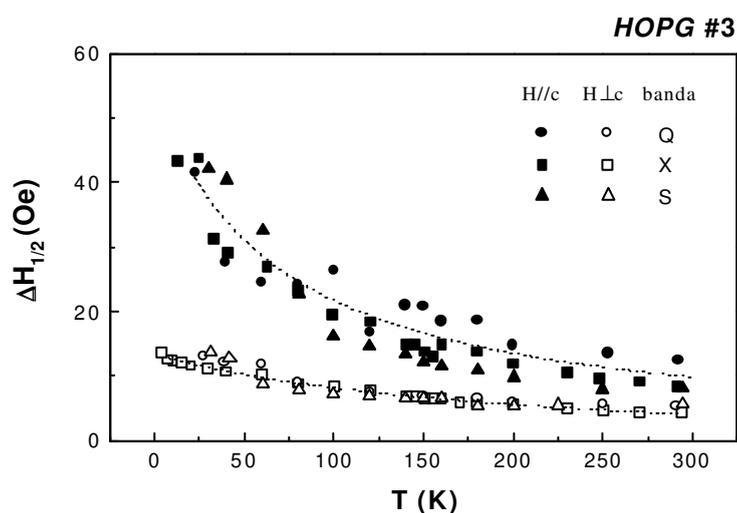


Figura B4.2b: Largura de linha de RPE a meia altura, em função de T, medida na amostra *HOPG #3* nas orientações $H // c$ e $H \perp c$, nas bandas de frequências S, X, e Q. As linhas pontilhadas são guias para os olhos.⁷⁸

Analisando-se os gráficos obtidos no tópico B4.1, pode-se verificar que a largura de linha de RPE da amostra *HOPG #3* é independente do campo magnético aplicado, ou seja, independente da frequência de microonda utilizada na experiência. Na figura B4.2b acima nota-se que, dentro do erro experimental, as $\Delta H_{1/2}$ têm o mesmo valor e seguem o mesmo comportamento, independentemente da banda de frequência ser S, X, ou Q. Este é um resultado também inédito, e sugere que o H_{ef} deva ser altamente uniforme, e que o aumento da $\Delta H_{1/2}$ a baixas T se deva, exclusivamente, a processos de relaxação. É importante salientar que até o momento não há modelos que consigam prever este resultado (aumento da relaxação com a diminuição da temperatura).

B4.3 Campo Efetivo e Transição Metal-Isolante

O campo interno efetivo tipo ferromagnético, extraído da diferença entre os campos de ressonância para $H_{\perp c}$ e $H_{\parallel c}$, $\delta H_R = H_{R\perp} - H_{R\parallel}$, depende da temperatura, assim como do campo externo aplicado. A figura B4.3a abaixo mostra esta diferença de campos de ressonância (símbolos cheios coloridos), em função de T , para as diversas bandas de frequências estudadas. A figura mostra a correlação dessa diferença com a resistência do plano basal da amostra (símbolos vazados).

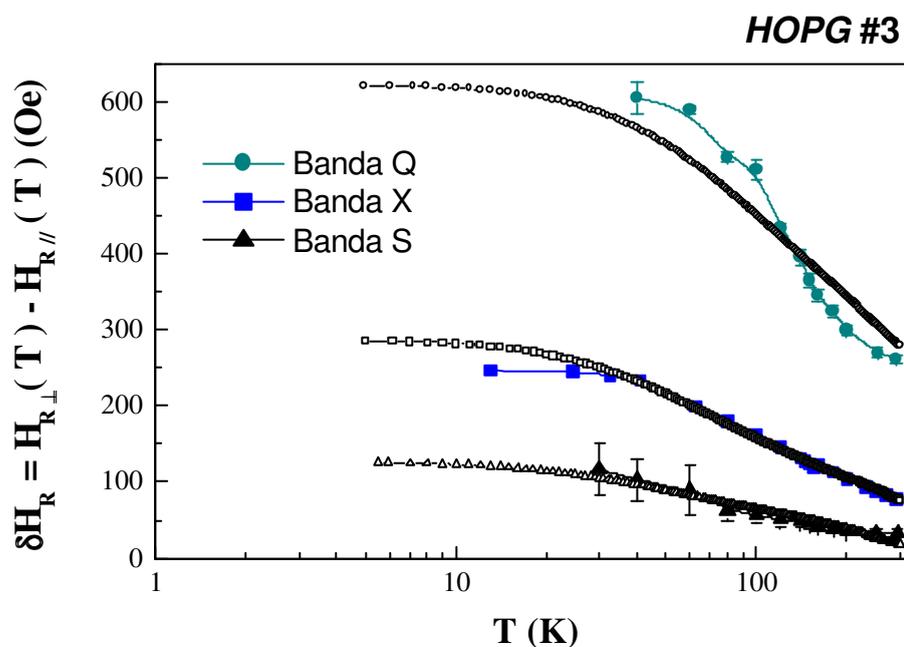


Figura B4.3a: Símbolos cheios coloridos mostram a diferença entre o campo de ressonância com $H_{\perp c}$, e o campo de ressonância com $H_{\parallel c}$, em função de T , para a amostra HOPG #3 medida nas bandas S, X e Q. Os símbolos vazados mostram as curvas de $R(T, H = 1340 \text{ Oe}; 3140 \text{ Oe}; 11500 \text{ Oe})$ do plano basal da mesma amostra com parâmetros de ajuste, $\delta H_R(T, H) = H_0 \ln[R(T, H)/R_0(H)]$, $H_0 = 150 \text{ Oe}$, $R_0 = 0,014 \Omega$ $H_0 = 150 \text{ Oe}$, $R_0 = 0,01 \Omega$ $H_0 = 150 \text{ Oe}$, $R_0 = 0,004 \Omega$ respectivamente. As linhas contínuas são guias para os olhos.⁷⁸

As curvas de resistência $R(T,H)$ foram extraídas de dados similares aos da figura B2.1a, sendo selecionadas as curvas para os campos equivalentes aos das bandas de frequências S, X, e Q ($H = 1340$ Oe, 3140 Oe, 11500 Oe, respectivamente). A correlação entre o δH_R e $R(T,H)$ não é perfeita, mas existe, e sugere que essas grandezas, supostamente distintas, estejam de certa maneira relacionadas. A equação fenomenológica utilizada para esta correlação é $\delta H_R(T,H) = H_0 \ln[R(T,H)/R_0(H)]$,⁷⁸ onde H_0 e $R_0(H)$ são parâmetros de ajuste. Esse campo ferromagnético não possui relação com impurezas magnéticas,⁹⁰ e supostamente estaria associado a uma forte correlação Coulombiana dos elétrons de condução.^{79–81, 90}

Espera-se que medidas de RPE em frequências mais baixas, como por exemplo, obtidas pela ponte de microondas de banda L (~ 1 GHz), revelem uma variação de valor-g contrária à obtida para as bandas estudadas. Isto deve ocorrer para que haja concordância da variação do H_R com a resistência basal no estado metálico, verificada para campos magnéticos externos, aplicados em grafites, abaixo de ~ 500 Oe. Essa seria a comprovação irrefutável da existência de um acoplamento entre o H_{ef} e a *MIT*.

B4.4 Novos Modelos Teóricos

Como já foi exposto no tópico B1, existe a necessidade do desenvolvimento de um novo modelo teórico para explicar o deslocamento da *CESR*, e conseqüentemente o aparecimento de um campo interno efetivo ferromagnético (H_{ef}). Com base no trabalho exposto nesta parte B da tese, novos modelos têm sido propostos para se explicar os resultados experimentais.

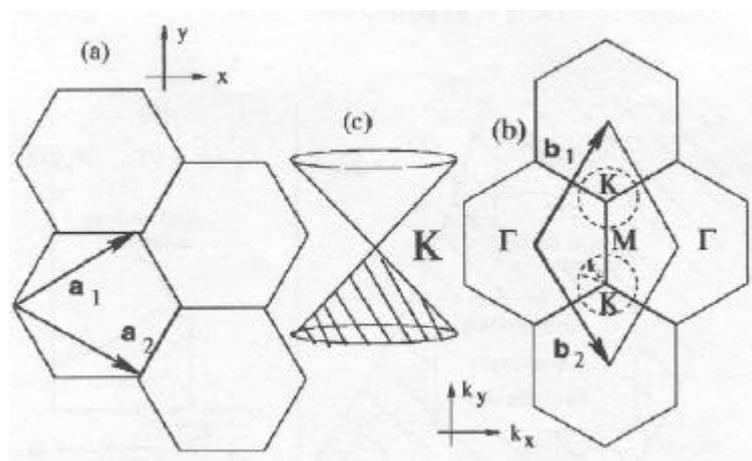


Figura B4.4a: Rede cristalina do grafite tipo "favo de mel" (a), a respectiva zona de Brillouin (b), e o espectro de dispersão de Dirac no ponto K (c).⁸¹

A figura B4.4a (c) acima mostra o cone de dispersão de Dirac no ponto K da zona de Brillouin da rede cristalina do grafite. Este espectro de dispersão no ponto K é linear, já que $E(\vec{k}) = \hbar v_F |\vec{k}|$ ($v_F \sim 10^6$ m/s é a velocidade de Fermi), fazendo com que, na ausência de campo magnético, o material seja condutor, pois no nível de Fermi a banda de valência toca a banda de condução (*gap* nulo).^{79, 91} Novos modelos têm sugerido que o campo ferromagnético efetivo seja proveniente de um momento magnético criado através da abertura do *gap*, no ponto K do espectro de dispersão de Dirac.^{79 – 81, 92} Este *gap* pode ser aberto através da aplicação de um campo

magnético paralelo ao eixo-c do grafite, cuja abertura está associada ao pareamento elétron-buraco (*gap* excitônico), ou a uma forte interação Coulombiana, caracterizada por um parâmetro adimensional relacionado com a massa efetiva dos férmions.⁷⁹

D. V. Khveshchenko propõe que a degenerescência de *spin* entre os *gaps* excitônicos tripleto e singleto seja quebrada com a inclusão de uma interação de troca Coulombiana de curto alcance, a qual envolve transições entre as bandas de condução e valência.^{79, 80} Essa interação, associada ao acoplamento de Zeeman, favorece o estado excitônico tripleto, em acordo com a regra de Hund. O momento magnético sugerido para explicar o campo ferromagnético efetivo no grafite, que é proporcional à raiz quadrada do campo magnético externo aplicado ($\vec{M} \propto \sqrt{\vec{B}}$),^{79, 80, 92} surge da ocupação assimétrica, em baixas T, dos estados tripletos de *spin* paralelo e antiparalelo.⁷⁹

G. Baskaran e S. A. Jafari propõem que a explicação do campo ferromagnético efetivo esteja associada a um modo coletivo excitônico tripleto de *spin*-1.⁸¹ A existência desse modo coletivo de *spin*-1 influenciaria tanto a parte de *spin* da susceptibilidade magnética, como a parte orbital, que no grafite é diamagnética e anisotrópica.⁸¹ Esse modo coletivo introduziria uma instabilidade magnética na presença de um campo magnético, o que poderia ser a explicação para os resultados obtidos nesta tese. Os autores citados acima também sugerem que a atração entre partículas de *spin* paralelo e buracos de *spin* antiparalelo possa ser utilizada para calcular e explicar o fenômeno.⁸¹

B5 Conclusões

Devido ao interesse científico atual em grafites, foi feito um estudo em amostras de *HOPG* e de grafite *kish*, através da técnica de RPE. De forma inédita, este estudo apresenta uma análise do deslocamento da *CESR* em função da frequência de microonda, pois foram realizadas experiências em três bandas distintas: banda Q emitindo em 33,9 GHz, banda X emitindo em 9,48 GHz, e banda S emitindo em 4,1 GHz. Ao contrário do que se esperava pelo modelo teórico aceito (SWMcC),^{70, 76} a $\Delta g(T)$ apresenta dependência com a frequência de microonda. Como o modelo SWMcC tem seu hamiltoniano escrito com a inclusão da interação *spin*-órbita para explicar o fenômeno de Δg , ele não pode mais ser utilizado pois este fenômeno depende da frequência, enquanto que a interação *spin*-órbita não.⁷⁷ Este estudo inédito apresenta uma explicação para o deslocamento da *CESR* baseada no surgimento de um campo interno efetivo ferromagnético (H_{ef}) no grafite, devido à aplicação de um campo magnético externo. Também é mostrado que a transição metal-isolante (*MIT*) em *HOPG*^{67, 68} está diretamente correlacionada com este H_{ef} , que pode ser explicado pela abertura de um *gap* excitônico no espectro de dispersão de Dirac.^{79 – 81, 92} As novas teorias que têm surgido após a publicação deste trabalho,⁷⁸ propõem a abertura do *gap* através do surgimento de um momento magnético pela ocupação assimétrica, em baixas temperaturas, dos estados excitônicos tripleto.^{79, 80}

A largura de linha da *CESR* em *HOPG* é independente da frequência de microonda utilizada para estudo, enquanto que o H_R e por sua vez, o valor- g , são dependentes da frequência. O comportamento do valor- g , é complexo. Diferentes amostras apresentam diferentes comportamentos do ponto de vista da análise do valor- g , o que fornece suporte ao fato de que o modelo baseado na interação *spin*-órbita não é adequado para explicar os resultados de *CESR* em grafites.

B6 Perspectivas

Devido à complexidade do assunto, são grandes as lacunas, assim como o descrédito, na teoria do acoplamento *spin*-órbita para explicar o deslocamento da *CESR*.

Nas teorias emergentes que tentam explicar o surgimento do campo ferromagnético interno efetivo em grafites, ainda muitas experiências podem ser feitas para mapear o problema, e auxiliar sua solução.

Evidentemente, a proposta imediata como perspectiva futura, que já está em andamento no GPOMS – IFGW, são as medidas de RPE, em amostras de *HOPG*, feitas em banda de mais baixa frequência que a banda S. A ponte de microondas de ~ 1 GHz (banda L) foi instalada, e está em processo de testes. O objetivo de efetuar medidas com uma frequência menor é atingir o regime metálico da *MIT* verificada nos grafites.^{67, 68} Esta banda irá proporcionar medidas de $g = 2,003$ em campos de ressonância de ~ 350 Oe, faixa de campo na qual $dR/dT > 0$ (figura B2.1). De acordo com os resultados desta tese, o H_R é proporcional à $R(T,H)$, o que representaria uma inversão no comportamento do valor- g estudado até agora, em que a amostra sempre encontrava-se no regime isolante.

Conclusão Geral

Esta tese foi baseada, essencialmente, na utilização da técnica espectroscópica de RPE para efetuar a investigação inédita de dois sistemas de estudos distintos: semicondutores amorfos e grafites.

A investigação inédita em semicondutores amorfos de filmes finos de Si e Si-N, dopados com terras-raras, está baseada na correlação das ligações pendentes neutras do Si, com o *spin* das terras-raras. O fator de correlação sugerido pode ser o fator de *spin* $S(S + 1)$, ou o fator de *de Gennes* $(g_J - 1)^2 J(J + 1)$. Sugere-se que a aniquilação das ligações pendentes neutras ativas em RPE dependa diretamente do *spin* da terra-rara dopante. Estudos em amostras hidrogenadas e cristalizadas, de Si dopado com terras-raras, também foram realizados.

Enquanto isso, a investigação inédita em grafites pirolíticos altamente orientados (*HOPG*) e em cristais de grafite sintético (*kish*) está baseada no estudo do deslocamento da ressonância de *spin* devido a elétrons de condução (*CESR*), em função da frequência de microonda utilizada (bandas S, X, e Q). Este estudo do deslocamento da *CESR* não sustenta o modelo teórico aceito, o qual supõe que a interação *spin*-órbita, não dependente da frequência, seja responsável por um fenômeno dependente da frequência. Para tentar explicar o fenômeno, sugere-se a criação de um campo ferromagnético interno efetivo dentro do grafite, devido à anisotropia das curvas de *CESR*, nas orientações $H \perp c$ e $H // c$. Este campo interno efetivo foi correlacionado à resistência basal no grafite, que assistida por campo magnético, apresenta uma transição metal-isolante (*MIT*), anteriormente verificada em grafites. Os resultados obtidos nesta tese sustentam o desenvolvimento de novos modelos que tentam explicar o surgimento do campo interno efetivo em grafites.

Referências

- ¹ A. Polman, *Nature Materials* **1**, 10 (2002)
- ² R.A. Street, em *Hydrogenated Amorphous Silicon* (Cambridge University Press, Cambridge, 1991)
- ³ J. Jang, J.Y. Oh, S. Ki Kim, Y.J. Choi, S.Y. Yoon, C. Ok Kim, *Nature* **395**, 481 – 483 (1998)
- ⁴ S. Sriraman, S. Agarwal, E.S. Aydil, D. Maroudas, *Nature* **418**, 62 – 65 (2002)
- ⁵ M. Fujii, M. Yoshida, Y. Kanzawa, S. Hayashi, K. Yamamoto, *Appl. Phys. Lett.* **71**, 1198 – 1200 (1997)
- ⁶ B.E. Kane, *Nature* **393**, 133 – 137 (1998)
- ⁷ G.A. Prinz, *Science* **282**, 1660 – 1663 (1998)
- ⁸ Y. Ohno, D.K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno, D.D. Awschalom, *Nature* **402**, 790 – 792 (1999)
- ⁹ Veja, por exemplo, *Rare Earth Doped Semiconductors*, MRS Symp. Proc. Vol. 301, Eds. G.S. Pomrenke, P.B. Lein, D.W. Langer (1993)
- ¹⁰ M.S. Sercheli, em *Estudo de Semicondutores Amorfo Dopados com Terras Raras (Gd e Er) e de Polímeros Condutores Através das Técnicas de RPE e Susceptibilidade Magnética*, dissertação de mestrado, IFGW – Unicamp (1999)
- ¹¹ F.A. Cotton, G. Wilkinson, P.L. Gaus, em *Basic Inorganic Chemistry*, John Wiley & Sons, NY (1987)
- ¹² F. Finger, J. Müller, C. Malten, R. Carius, H. Wagner, *J. Non-Cryst. Sol.* **511**, 266 – 269 (2000)
- ¹³ W.L. Warren, J. Kanicki, J. Robertson, E.H. Poindexter, P.J. McWhorter, *J. Appl. Phys.* **74**, 4034 (1993)
- ¹⁴ J. Robertson, W.L. Warren, J. Kanicki, *J. Non-Cryst. Sol.* **187**, 297 (1995)
- ¹⁵ M. Bell, L. Nunes, A.R. Zanatta, *J. Appl. Phys.* **86**, 701 (1999)

- ¹⁶ M.S. Sercheli, C. Rettori, A.R. Zanatta, *Magnetic Properties of a-Si Films Doped with Rare-Earth Elements*, submetido para PRB (set. 2002), cond-mat/0209240
- ¹⁷ Z. Iqbal, S. Veprek, J. Phys. C: Solid State Phys. **15**, 377 (1982)
- ¹⁸ T. Okada, T. Iwaki, H. Kasahara, K. Yamamoto, Jpn. J. Appl. Phys. **24**, 161 (1985)
- ¹⁹ J.D. Carey, J.F. Donegan, R.C. Barklie, F. Priolo, G. Franzo, S. Coffa, Appl. Phys. Lett. **69**, 3854 (1996)
- ²⁰ F. Priolo, G. Franzo, S. Coffa, A. Polman, S. Libertino, R. Barklie, D. Carey, J. Appl. Phys. **78**, 3874 (1995)
- ²¹ E.A. Konstantinova, B.V. Kamenev, P.K. Kashkarov, V.Y. Timoshenko, E.I. Terukov, J. Non-Cryst. Sol. **282**, 321 (2001)
- ²² A.R. Zanatta, C.T.M. Ribeiro, U. Jahn, Appl. Phys. Lett. **79**, 488 (2001)
- ²³ A.R. Zanatta, M.J.V. Bell, L.A.O. Nunes, Phys. Rev. B **59**, 10091 (1999)
- ²⁴ C.P. Poole, Jr., *Electron Spin Resonance* (Interscience Publishers, Nova Iorque, 1968)
- ²⁵ *Elexsys User's Manual*, Bruker Instruments, Billerica, 1998
- ²⁶ *MPMS – 2 User's Manual*, Quantum Design, 1996
- ²⁷ N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Holt-Saunders, Nova Iorque, 1976
- ²⁸ M. Stutzmann, D.K. Biegelsen, Phys. Rev. B **40**, 9834 (1989)
- ²⁹ M.H. Brodsky, R.S. Title, Phys. Rev. Lett. **23**, 581 (1969)
- ³⁰ M. Stutzmann, M.S. Brandt, M.W. Bayerl, J. Non-Cryst. Sol. 266 – 269, 1 (2000)
- ³¹ M. Vanecek, A. Poruba, Z. Remes, J. Rosa, S. Kamba, V. Vorlicek, J. Meier, A. Shah, J. Non-Cryst. Sol. 266 – 269, 519 (2000)
- ³² T. Ehara, T. Ikoma, S.T.-Kubota, J. Non-Cryst. Sol. 266 – 269, 540 (2000)
- ³³ M. Kondo, S. Yamasaki, A. Matsuda, J. Non-Cryst. Sol. 266 – 269, 544 (2000)

- ³⁴ W. Bronner, R. Brüggemann, M. Mehring, *J. Non-Cryst. Sol.* **266** – 269, 534 (2000)
- ³⁵ R.A. Street, D.K. Bieligensen, em *The Physics of Hydrogenated Amorphous Silicon II – Topics in Applied Physics*, editado por J.D. Joannopoulos e G. Lucovsky (Springer-Verlag, Berlin, 1984), Vol. 0, p. 195.
- ³⁶ I.N. Yassievich, L.C. Kimerling, *Semicond. Sci. Technol.* **8**, 718 (1993)
- ³⁷ L.S. Santos Jr., G.P. Petrucelli, C. Airoidi, *Polyhedron* **18**, 969 (1999)
- ³⁸ R.L. Maltez, Z.L-Weber, J. Washburn, M. Behar, P.B. Klein, P. Specht, E.R. Weber, *J. Appl. Phys.* **85**, 1105 (1999)
- ³⁹ A.R. Zanatta, C.T.M. Ribeiro, F.L. Freire, *J. Appl. Phys.* **90**, 2321 (2001)
- ⁴⁰ J.D. Carey, R.C. Barklie, J.F. Donegan, F. Priolo, G. Franzò, S. Coffa, *Phys. Rev. B* **59**, 2773 (1999)
- ⁴¹ C. Piamonteze, A.C. Iñiguez, L.R. Tessler, H. Alves, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4652 (1998)
- ⁴² J.H. Castilho, I. Chambouleyron, F.C. Marques, C. Rettori, F. Alvarez, *Phys. Rev. B* **43**, 8946 (1991)
- ⁴³ F. Finger, J. Müller, C. Malten, H. Wagner, *Phil. Mag. B* **77** (3), 805 (1998)
- ⁴⁴ V.A. Gritsenko, Yu.N. Novikov, A.V. Shaposhnikov, Yu.N. Morokov, *Semiconductors* **35**, 997 (2001)
- ⁴⁵ M.S. Sercheli, C. Rettori, A.R. Zanatta, *Neutral-Dangling Bond Depletion in Amorphous SiN films Caused by Magnetic Rare-Earth Elements*, submetido para *Solid State Communications* (dez. 2002), cond-mat/0209241
- ⁴⁶ A.I. Shames V.A. Gritsenko, R.I. Samoilova, Y.D. Tzvetkov, L.S. Braginsky, M. Roger, *Sol. State Comm.* **118**, 129 (2001)
- ⁴⁷ J. Bandet, B. Despax, M. Caumont, *J. Appl. Phys.* **85**, 7899 (1999)
- ⁴⁸ M.P. Maple, *Superconductivity and Magnetism of Lanthanum - Rare Earth Dialuminides*, tese de doutorado (UC San Diego, 1969)

- ⁴⁹ F. Hellman, M.Q. Tran, A.E. Gebala, E.M. Wilcox, R.C. Dynes, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4652 (1996)
- ⁵⁰ K. Gschneider, em *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare-Earths* (Oxford Press, Amsterdam, 1978)
- ⁵¹ A.A. Abrikosov, L.P. Gorkov, *Zh. Eksp. I Teor. Fiz* **39**, 1781 (1960); *Soviet Phys. JETP* **12**, 1243 (1961)
- ⁵² A. Abragam, B. Bleaney, *EPR of Transition Ions* (Clarendon Press, Oxford, 1970)
- ⁵³ A. Polman, *J. Appl. Phys.* **82**, 1 (1997)
- ⁵⁴ R. Gan, J. Wang, *Thin Solid Films* **293**, 63 (1997)
- ⁵⁵ D.L. Griscom, *Phys. Rev. B* **20**, 1823 (1979)
- ⁵⁶ D.L. Griscom, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B1*, 481 (1984)
- ⁵⁷ F. Hellman, D.R. Queen, R.M. Potok, B.L. Zink, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 5411 (2000)
- ⁵⁸ P.C. Taylor, em *Semiconductors and Semimetals*, editado por J.I. Pankove (Academic Press, NY, 1984), Vol. 21C, p. 99
- ⁵⁹ G. Savage, *Carbon-Carbon Composites* (Chapman & Hall, London, 1993), pp 1-36
- ⁶⁰ M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, *Science of Fullerenes and Carbon Nanotubes* (Academic Press, San Diego, 1996), pp 15-59, pp 903-904.
- ⁶¹ T.L. Makarova, B. Sundqvist, R. Höhne, P. Esquinazi, Y. Kopelevich, P. Scharff, V.A. Davydov, L.S. Kashevarova, A.V. Rakhmanina, *Nature* **413**, 716 (2001)
- ⁶² M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Advances in Physics* **30**, 139 (1981)
- ⁶³ C.H. Poa, R.G. Lacerda, D.C. Cox, S.R.P. Silva, F.C. Marques, *Applied Physics Letters* **81**, 853 (2002)
- ⁶⁴ Y. Kopelevich, P. Esquinazi, J.H.S. Torres, S. Moehlecke, *Journal of Low Temperature Physics* **119**, 691 (2000).

- ⁶⁵ A. Bachtold, P. Hadley, T. Nakanishi, C. Dekker, *Science* **294**, 1317 (2001)
- ⁶⁶ D.J. Hornbaker, S.-J. Kahng, S. Misra, B.W. Smith, A.T. Johnson, E.J. Mele, D.E. Luzzi, A. Yazdani, *Science* **295**, 828 (2002)
- ⁶⁷ Y. Kopelevich, V.V. Lemanov, S. Moehlecke, J.H.S. Torres, *Physics of the Solid State* **41**, 1959 (1999)
- ⁶⁸ H. Kempa, Y. Kopelevich, F. Mrowka, A. Setzer, J.H.S. Torres, R. Höhne, P. Esquinazi, *Solid State Communications* **115**, 539 (2000)
- ⁶⁹ H. Kempa, P. Esquinazi, Y. Kopelevich, *Physical Review B Rapid Communications* **65**, 241101(R) (2002)
- ⁷⁰ M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, K. Sugihara, I.L. Spain, H.A. Goldberg, em *Graphite Fibers and Filaments, Springer Series in Materials Science 5*, editado pelo Dr. Manoel Cardona (Springer-Verlag, Berlin, 1988), pp 179-188
- ⁷¹ G. Wagoner, *Physical Review* **118**, 647 (1960)
- ⁷² J.C. Slonczewski, P.R. Weiss, *Physical Review* **109**, 272 (1958)
- ⁷³ J.W. McClure, Y. Yafet, em *Proceedings of the 5th Conference on Carbon* (Pergamon, Oxford, 1962), Vol. 1, 22
- ⁷⁴ M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Advances in Physics* **30**, 139 (1981)
- ⁷⁵ A.S. Kotosonov, *Carbon* **26**, 189 (1987)
- ⁷⁶ K. Matsubara, T. Tsuzuku, K. Sugihara, *Physical Review B* **44**, 11845 (1991)
- ⁷⁷ D.J. Craik, em *Magnetism – Principles and Applications* (Willey, Chinchester, 1995), pp 168-170
- ⁷⁸ M.S. Sercheli, Y. Kopelevich, R. Ricardo da Silva, J.H.S. Torres, C. Rettori, *Evidence for Internal Field in Graphite: a Conduction Electron Spin-Resonance Study*, *Solid State Communications* **121**, 579 (2002)
- ⁷⁹ D.V. Khveshchenko, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 206401 (2001)
- ⁸⁰ D.V. Khveshchenko, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 246802 (2001)
- ⁸¹ G. Baskaran, S.A. Jafari, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 16402 (2002)

- ⁸² N.B. Brandt, A.S. Kotosonov, S.V. Kuvshinnikov, M.V. Semenov, Sov. Phys. JETP **52**, 476 (1980)
- ⁸³ G.E. Pake, E.M. Purcell, Physical Review **74**, 1184 (1948)
- ⁸⁴ C.P. Slichter, em *Principles of Magnetic Resonance* (Springer Series in Solid-State Sciences, 3th ed., 1990)
- ⁸⁵ G.E. Pake, em *Paramagnetic Resonance* (W.A. Benjamin, NY, 1962)
- ⁸⁶ C.P. Poole Jr., em *Electron Spin Resonance* (Interscience Publishers, NY, 1967)
- ⁸⁷ F.J. Dyson, Physical Review **98**, 349 (1955)
- ⁸⁸ G. Feher, A.F. Kip, Physical Review **98**, 337 (1955)
- ⁸⁹ L. Walmsley, G. Ceotto, J.H. Castilho, C. Rettori, Synth. Met. **30**, 97 (1989)
- ⁹⁰ P. Esquinazi, A. Setzer, R. Höhne, C. Semmelhack, Y. Kopelevich, D. Spemann, T. Butz, B. Kohlstrunk, M. Lösche, Phys. Rev. B **66**, 024429 (2002)
- ⁹¹ J. Gonzales, F. Guinea, M.A.H. Vozmediano, Phys. Rev. Lett. **77**, (1996)
- ⁹² E.V. Gorbar, V.P. Gusynin, V.A. Miransky, I.A. Shovkovy, Phys. Rev. B **66**, 045108 (2002)

Publicações no Tema

1. **M.S. Sercheli**, C. Rettori, A.R. Zanatta, Magnetic properties of *a*-Si films doped with rare-earth elements, resubmetido para PRB (set. 2002), cond-mat/0209240
2. **M.S. Sercheli**, C. Rettori, A.R. Zanatta, *Neutral-dangling bond depletion in a-SiN films caused by magnetic rare-earth elements*, submetido para Solid State Communications (dez. 2002), cond-mat/0209241
3. **M.S. Sercheli**, Y. Kopelevich, R. Ricardo da Silva, J.H.S. Torres, C. Rettori, *Evidence for internal field in graphite: a conduction electron spin-resonance study*, Solid State Communication **121**, 579 (2002)
4. **M.S. Sercheli**, Y. Kopelevich, R. Ricardo da Silva, J.H.S. Torres, C. Rettori, *Conduction electron spin resonance evidence for internal field in graphite*, Physica B – proceedings of V LAW3M – Bariloche/Ar (2001)
5. **M.S. Sercheli**, C. Rettori, A.R. Zanatta, *Magnetic properties of gadolinium-doped amorphous silicon films*, Brazilian Journal of Physics – proceedings X BWSP – Guarujá/Br (2001)

Publicações no Doutorado

10. **M.S. Sercheli**, C. Rettori, A.R. Zanatta, Magnetic properties of *a*-Si films doped with rare-earth elements, resubmetido para PRB (set. 2002), cond-mat/0209240
11. **M.S. Sercheli**, C. Rettori, A.R. Zanatta, *Neutral-dangling bond depletion in a-SiN films caused by magnetic rare-earth elements*, submetido para Solid State Communications (dez. 2002), cond-mat/0209241
6. E. Granado, H. Martinho, **M.S. Sercheli**, P.G. Pagliuso, D. Jackson, M. Torelli, J.W. Lynn, C. Rettori, Z. Fisk, S.B. Oseroff, *Evidence for Double-exchange in LaCrSb₃*, Physical Review Letters (aceito jul/2002).
7. R.S. Cruz, J.M.S. Silva, U. Arnold, **M.S. Sercheli**, U. Schuchardt, *Copper Containing Silicates as Catalysts for Liquid Phase Cyclohexane Oxidation*, J. Braz. Chem. Soc., Vol. 13, No. 2, 170 (2002)
8. **M.S. Sercheli**, Y. Kopelevich, R. Ricardo da Silva, J.H.S. Torres, C. Rettori, *Evidence for internal field in graphite: a conduction electron spin-resonance study*, Solid State Communication **121**, 579 (2002)
9. **M.S. Sercheli**, Y. Kopelevich, R. Ricardo da Silva, J.H.S. Torres, C. Rettori, *Conduction electron spin resonance evidence for internal field in graphite*, Physica B – proceedings of V LAW3M – Bariloche/Ar (2001)
10. **M.S. Sercheli**, C. Rettori, A.R. Zanatta, *Magnetic properties of gadolinium-doped amorphous silicon films*, Brazilian Journal of Physics – proceedings X BWSP – Guarujá/Br (2001)
11. P.G. Pagliuso, J.D. Thompson, J.L. Sarrao, **M.S. Sercheli**, C. Rettori, Z. Fisk e S.B. Oseroff, *Crystal field study in rare-earth doped LuInNi₄*, PHYS REV B **63**, 144.430 (2001)
12. P.G. Pagliuso, J.L. Sarrao, J.D. Thompson, M.F. Hundley, **M.S. Sercheli**, R.R. Urbano, C. Rettori, Z. Fisk, S.B. Oseroff,

Antiferromagnetic ordering of divalent Eu in EuCu₂Si₂ single crystals,
PHYS REV B **63**, 92.406 (2001)

13. **M.S. Sercheli**, L. Walmsley, C. Rettori, A.A. Correa, L.O.S. Bulhões, e E.C. Pereira, *Polarons, bipolarons, and crystallization in conducting polymers: an ESR study*, Physica Status Solidi (b) **220**, 631 (2000)