

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**PROPRIEDADES RELACIONADAS ÀS VACÂNCIAS DE Cu EM  
FILMES ELETRODEPOSITADOS DE Cu<sub>2</sub>O  
E  
EMIÇÃO DE PARES PÓSITRON-ELÉTRON  
CORRELACIONADOS DE SUPERFÍCIES**

Tese submetida à  
Universidade Federal de Santa Catarina  
como parte dos requisitos para a  
obtenção do grau de Doutor em Física

**IURI STEFANI BRANDT**

Florianópolis, Setembro de 2013.

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Brandt, Iuri Stefani  
PROPRIEDADES RELACIONADAS ÀS VACÂNCIAS DE Cu EM FILMES  
ELETRÓDEPOSITADOS DE Cu<sub>2</sub>O E EMISSÃO DE PARES PÓSITRON-  
ELÉTRON CORRELACIONADOS DE SUPERFÍCIES / Iuri Stefani  
Brandt ; orientadora, André Avelino Pasa ; co-orientadora,  
Jürgen Kirschner. - Florianópolis, SC, 2013.  
128 p.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa  
Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas.  
Programa de Pós-Graduação em Física.

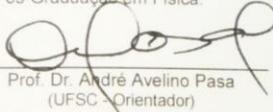
Inclui referências

1. Física. 2. Óxido de cobre. 3. Eletrodeposição. 4.  
Emissão de pares pósitron-elétron correlacionados. 5.  
Correlação eletrônica. I. Pasa, André Avelino. II.  
Kirschner, Jürgen. III. Universidade Federal de Santa  
Catarina. Programa de Pós-Graduação em Física. IV. Título.

PROPRIEDADES RELACIONADAS ÀS VACÂNCIAS DE Cu EM  
FILMES ELETRODEPOSITADOS DE Cu<sub>2</sub>O E EMISSÃO DE  
PARES PÓSITRON-ELÉTRON CORRELACIONADOS DE  
SUPERFÍCIES

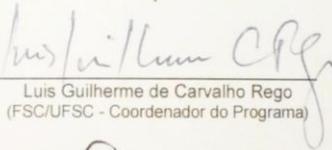
Iuri Stefani Brandt

Esta Tese foi julgada adequada para a obtenção do título de **DOUTOR EM FÍSICA**, na área de concentração **Física da Matéria Condensada** e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Física.



---

Prof. Dr. André Avelino Pasa  
(UFSC - Orientador)



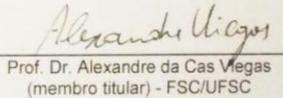
---

Luis Guilherme de Carvalho Rego  
(FSC/UFSC - Coordenador do Programa)



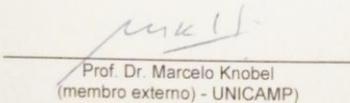
---

Prof. Dr. André Avelino Pasa  
(UFSS - Presidente)



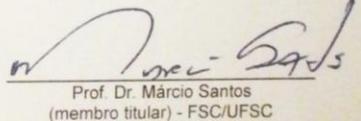
---

Prof. Dr. Alexandre da Cas Megas  
(membro titular) - FSC/UFSC



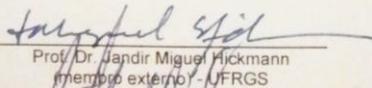
---

Prof. Dr. Marcelo Knobel  
(membro externo) - UNICAMP



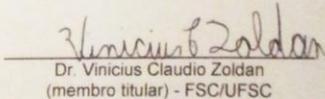
---

Prof. Dr. Márcio Santos  
(membro titular) - FSC/UFSC



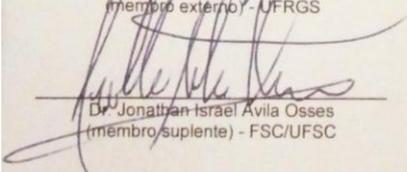
---

Prof. Dr. Jandir Miguel Hickmann  
(membro externo) - UFRGS



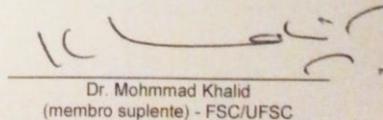
---

Dr. Vinicius Claudio Zoldan  
(membro titular) - FSC/UFSC



---

Dr. Jonathan Israel Avila Osses  
(membro suplente) - FSC/UFSC



---

Dr. Mohammad Khalid  
(membro suplente) - FSC/UFSC



Dedico este trabalho à minha  
esposa e aos meus pais e irmão  
pelo imenso apoio.

### **Resumo:**

Tese de Doutorado apresentada a UFSC como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Física.

## **PROPRIEDADES RELACIONADAS ÀS VACÂNCIAS DE Cu EM FILMES ELETRODEPOSITADOS DE Cu<sub>2</sub>O E EMISSÃO DE PARES PÓSITRON-ELÉTRON CORRELACIONADOS DE SUPERFÍCIES**

**Iuri Stefani Brandt**

Setembro/2013

Orientador: Prof. André Avelino Pasa.

Co-orientador: Prof. Jürgen Kirschner.

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Palavras Chaves: Semicondutor, óxido de cobre, eletrodeposição, emissão de pares pósitron-elétron correlacionados, correlação eletrônica.

Número de páginas: 128.

Esta tese de doutorado é dividida em dois capítulos. O primeiro tem por objetivo estudar a relação entre propriedades ópticas, elétricas e magnéticas de filmes de óxido de cobre do tipo I (Cu<sub>2</sub>O) em função da densidade de vacâncias de Cu deste material. O crescimento de camadas de Cu<sub>2</sub>O foi obtido por meio da técnica de eletrodeposição. Propriedades como parâmetro de rede, direção de crescimento, gap de energia, índice de refração, resistividade elétrica e magnetização de saturação foram estudadas em função do pH do eletrólito de eletrodeposição, da espessura dos filmes e dos substratos utilizados. Os resultados demonstram que o aumento de vacâncias de Cu eleva o índice de refração e diminui a resistividade do Cu<sub>2</sub>O. Também se observou que vacâncias de Cu podem levar filmes de Cu<sub>2</sub>O não dopados a apresentarem resposta ferromagnética a campos magnéticos externos aplicados e quando dopados com íons Co<sup>2+</sup> o sinal de magnetização é fortalecido devido a formação de vacâncias pela dopagem. Este resultado é de grande importância para compreensão das propriedades magnéticas em semicondutores de óxidos de transição. No capítulo II serão apresentados resultados inéditos para espectroscopia de coincidência de pares pósitron-elétron correlacionados, esta é a primeira vez em que este tipo de experimento é de maneira consistente realizado. Os resultados obtidos indicam que a divisão de energia entre pósitrons e elétrons

emitidos é assimétrica, concordando com resultado teórico existente na literatura. Experimentos para detecção de pares elétron-elétron correlacionados excitados por pósitrons apresentaram de forma inesperada emissão de pares com energia superior a do feixe de pósitrons incidente. O mecanismo que proporciona esta energia adicional permanece não esclarecido.

**Abstract:**

Ph.D. Thesis presented at UFSC as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Ph.D. in Physics.

**PROPERTIES RELATED TO Cu VACANCIES IN  
ELECTRODEPOSITED Cu<sub>2</sub>O FILMS  
AND EMISSION OF CORRELATED POSITRON-ELECTRON  
PAIRS FROM SURFACES**

**Iuri Stefani Brandt**

September/2013

Advisor: Prof. André Avelino Pasa.

Co-advisor: Prof. Jürgen Kirschner.

Area of concentration: Condensed Matter Physics.

Keywords: Semiconductor, cuprous oxide, electrodeposition, emission of correlated positron-electron pairs, electronic correlation.

Number of pages: 128.

This thesis is divided in two chapters. The first aims to study the relation between optical, electrical, and magnetic properties of cuprous oxide (Cu<sub>2</sub>O) films with the density of Cu vacancies in this material. Cu<sub>2</sub>O layers growth was carried out by electrodeposition technique. Properties as lattice parameter, growth direction, energy gap, refraction index, electrical resistivity, and saturation magnetization were studied as function of electrolyte pH, film thickness, and substrate. Results revealed that the enhancement of Cu vacancies increases the Cu<sub>2</sub>O refraction index and decreases its electrical resistivity. Was also observed that Cu vacancies can lead undoped Cu<sub>2</sub>O films to present ferromagnetic response to external applied magnetic fields and when doped with Co<sup>2+</sup> ions the magnetization signal is stronger due to the formation of additional vacancies. This last result is of great importance to understanding of magnetic properties in transition metal oxide semiconductors. In chapter II will be presented unprecedented results for positron-electron pair coincidence spectroscopy, this is the first time that this kind of experiment is performed in a consistent manner. The obtained results show that the energy shared between emitted positrons and electrons is not symmetric, in accordance with theoretical result in literature. Experiments for detection of electron-electron correlated pairs excited by positrons presented an unexpected emission of pairs with

energy higher than the incident positron beam, and the mechanism of this emission process remains unclear.

## Lista de Figuras

### Capítulo I

Figura I.2.1 Arranjo experimental para deposição de filmes finos de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Onde o potenciostato/galvanostato está conectado aos três eletrodos da célula eletroquímica. 4

Figura I.2.2 Ilustração do crescimento de um grão de  $\text{Cu}_2\text{O}$  na direção [100] em (a) baixo pH e (b) alto pH. 8

Figura I.2.3 Curvas do índice de refração em função do comprimento de onda para o  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtido por diferentes técnicas: (a) e (b) *reactive sputtering*, (c) oxidação térmica, (d) sinterização e (e) eletrodeposição [34]. 9

Figura I.2.4 (a) Densidade de estados total calculada por teoria dos funcionais de densidade para  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Densidade de estados parcial para elétrons (b) Cu *3d*, (c) Cu *4s* e (d) O *2p*. Esta figura foi modificada da referência [35]. 10

Figura I.2.5 Diagrama de energia para bandas centradas no ponto  $\Gamma$  da zona de Brillouin. 11

Figura I.2.6 Dependência de  $\Delta G$  com  $n$ . A concentração de defeitos  $n$  no estado de equilíbrio diminui ( $n_2 < n_1$ ) com o aumento de entalpia ( $h_2 > h_1$ ). Gráfico modificado da referência [42]. 14

Figura I.2.7 Representação de defeitos pontuais em uma rede bidimensional. Círculos em vermelho representam átomos da rede, verde vacâncias e laranja átomos dopantes substitucionais. Flechas indicam a direção do movimento de cada defeito da situação I para II. Na parte inferior da figura são ilustradas barreiras de energia que cada defeito deve transpor para que ocorra o deslocamento, as diferentes

alturas de barreira indicam que a energia de ativação pode variar de um defeito para outro. 15

Figura I.2.8 (a) Célula unitária cúbica do  $\text{Cu}_2\text{O}$ , círculos amarelos e brancos representam átomos de Cu e O, respectivamente. (b) Representação do cristal de  $\text{Cu}_2\text{O}$  formado por duas redes entrelaçadas, uma rede é indicada em preto e outra em amarelo, esta figura foi retirada da referência [8]. 16

Figura I.2.9 (a) Defeitos pontuais que podem ser encontrados num cristal de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , em (i) Cu intersticial em sítio octaédrico, (ii) Cu intersticial em sítio tetraédrico, (iii) Cu em sítio de O, (iv) O em sítio de Cu, (v) O intersticial em sítio octaédrico, (vi) O intersticial em sítio tetraédrico (vii) vacância de Cu, (viii) vacância de O e (ix) desdobramento de vacância de Cu. As células nesta ilustração tem 48 átomos e foi retirada da referência [45]. (b) Em (i) célula para  $\text{Cu}_2\text{O}$  sem defeitos, em (ii) com vacância de Cu e em (iii) com vacância de cobre desdobrada (*split vacancy*). Figura modificado da referência [40]. Em todas as figuras esferas grandes denotam átomos de Cu e esferas pequenas átomos de O. 17

Figura I.2.10 Energia de formação de defeitos pontuais em cristal de  $\text{Cu}_2\text{O}$  em (a) meio rico em Cu e (b) meio rico em O. Esta figura foi modificado da referência [45]. 19

Figura I.2.11 (a) Modelo proposto por M. Venkatesan *et al.* para ferromagnetismo mediado por defeitos em óxidos semicondutores/isolantes do tipo-n não dopados [10]. (b) Modelo proposto para óxidos semicondutores/isolantes do tipo-p. 22

Figura I.2.12 Resultados para a densidade de estados em função da energia de ligação para (a)  $\text{Cu}_2\text{O}$  sem defeitos, (b)  $\text{Cu}_2\text{O}$  com 25% de  $V_{\text{Cu}}$ , (c) e (d) elétrons Cu  $3d$  e O  $2p$ , respectivamente, para  $\text{Cu}_2\text{O}$  com 25% de  $V_{\text{Cu}}$  [16]. 24

Figura 2 13 Esta ilustração demonstra o deslocamento (I) da nuvem eletrônica de um átomo devido ao campo elétrico externo  $E$  gerado por uma onda eletromagnética que incide no átomo. 25

Figura I.3.1 Eletrodo de trabalho. A área tracejada representa a área do sílcio do tipo n que está sob a fita dupla face. 28

Figura I.3.2 Voltamogramas com velocidade de varredura de 10 mV/s para eletrólitos sem e com 15 mM  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ . A temperatura do eletrólito foi mantida constante em 25 °C e o pH em 9,00. As setas em azul indicam a redução de Cu metálico. O gráfico inserido é um aumento da região entre -0,3 e -0,6 V vs. SCE. 29

Figura I.3.3 Representação da difração de raios X por planos cristalinos de mesma família (paralelos). 30

Figura I.3.4 Princípio de funcionamento do microscópio de força atômica. 31

Figura I.3.5 Representação da câmara da amostra de um espectrofotômetro, com um arranjo experimental para medidas de reflectância. O detector encontra-se abaixo do plano definido pela amostra e os feixes incidentes. 33

Figura I.3.6 Espectros de reflectância para incidência normal sobre a superfície de amostras volumétricas de prata (linha contínua), ouro (linha tracejada) e cobre (linha pontilhada). Retirado da referência [62].

Figura I.3.7 Representação do fenômeno de reflectância de uma onda eletromagnética ao incidir sobre um filme fino depositado sobre um substrato espesso. 34

Figura I.3.8 Representação do fenômeno de reflectância de uma onda eletromagnética ao incidir sobre um filme fino de SiO<sub>2</sub> depositado sobre um substrato espesso. Retirado da referência [63]. 36

Figura I.4.1 DRX realizada em filmes de Cu<sub>2</sub>O com 1250 nm de espessura eletrodepositados sobre (a) Si(100), (b) Au/Si(100) e (c) Ni/Si(100) a partir de eletrólitos com pH 10,00 e 10,10. A radiação utilizada é CuK<sub>α</sub>. 39

Figura I.4.2 Difratoograma  $\theta$ - $2\theta$  para filme de Cu<sub>2</sub>O com 100 nm eletrodepositado sobre Au/Si(100). 41

Figura I.4.3 Difratoograma  $\theta$ - $2\theta$  de filmes de Cu<sub>2</sub>O eletrodepositados em (a) pH 9,95 e 10,00 e (b) pH 10,10 e 10,15. Em (a) a espessura de ambos os filmes é 750 nm e em (b) 600 nm. 42

Figura I.4.4 Imagens de AFM da superfície de filmes de Cu<sub>2</sub>O com 1250 nm eletrodepositados em pH 10,00 (coluna da esquerda) e 10,10 (coluna da direita) sobre (a) e (b) Si(100), (c) e (d) Au/Si(100) e (e) e (f) Ni/Si(100). 44

Figura I.4.5 Espectro de reflectância de filme de Cu<sub>2</sub>O eletrodepositado em pH 10,00 sobre Si(100) e com 750 nm de espessura. 45

Figura I.4.6 Índice de refração vs. comprimento de onda para filmes de Cu<sub>2</sub>O com diferentes espessuras depositados sobre Si(100) a pH 10,00. 47

Figura I.4.7 Índice de refração em função da espessura de filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  eletrodepositados sobre Si(100), Au/Si(100) e Ni/Si(100) em pH 10,00 e 10,10. 48

Figura I.4.8 (a) Gráfico de  $(n^2 - 1)$  vs.  $(hv)^2$ . (b)  $E_d$  e (c)  $E_m$  para filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  com diferentes espessuras eletrodepositados sobre Si(100), Au/Si(100) e Ni/Si(100), sob pH 10,00 e 10,10. Em (c) a linha horizontal em amarelo indica o valor médio de  $E_m$ . 49

Figura I.4.9 Espectros Raman para filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  eletrodepositados sobre Ni/Si(100), Au/Si(100) e Si(100), e pHs 10,00 e 10,10. Em (a) e (b) a espessura dos filmes é 250 e 1025 nm, respectivamente. Picos Raman com símbolo \* pertencem ao substrato Si(100). 52

Figura I.4.10 (a) Gráfico  $(ahv)^2$  vs.  $(hv)$  para filme de  $\text{Cu}_2\text{O}$  com 1250 nm eletrodepositado sobre Si(100) em pH 10,00, a extrapolação a zero da linha contínua designa o valor de  $E_g$ . (b) Parâmetro de rede e (c)  $E_g$  do  $\text{Cu}_2\text{O}$  em função da espessura. 55

Figura I.4.11 DRX para filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  dopado com Bi obtido com potencial de deposição igual a (a) -0,425, (b) -0,400 e (c) -0,375 V vs. SCE. (d) DRX para filme de  $\text{Cu}_2\text{O}$  não dopado eletrodepositado com potencial igual a -0,425 V vs. SCE. Todos os filmes foram depositados sobre Si(100) e com pH do eletrólito igual a 9,00, a espessura destes filmes é de 250 nm. 57

Figura I.4.12 Imagens obtidas por AFM da superfície de filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  dopado com Bi. Estes filmes tem espessura de 250 nm e foram eletrodepositados sob potencial de (a) -0,375, (b) -0,400 e (c) -0,425 V vs. SCE e com pH do eletrólito igual a 9,00. Em (d) a rugosidade média quadrática é apresentada em função da espessura dos filmes. 59

Figura I.4.13 (a)  $E_g$  vs. potencial de eletrodeposição e (b)  $n$  em função do comprimento de onda incidente para filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  dopado com Bi e não dopado eletrodepositado em pH 9,00. 60

Figura I.4.14 (a) Parâmetro  $E_d$  do modelo de Wemple e DiDomenico. (b) Resistividade elétrica em função da temperatura para filme não dopado de  $\text{Cu}_2\text{O}$  e filmes dopados com Bi. A referência [74] descreve o método e aparato experimental empregado para obtenção da resistividade elétrica do  $\text{Cu}_2\text{O}$ . 61

Figura I.4.15 Medida de *GD-OES* para amostra de  $\text{Cu}_2\text{O}$  dopada com Co com 700 nm de espessura. 62

Figura I.4.16 Curvas de magnetização ( $M$ ) em função de campo magnético externo aplicado ( $H$ ). (a) e (b) filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  dopado com 0,08 %at. Co, medidas realizadas com VSM (300 K) e SQUID (5 K), respectivamente. (c) e (d) medidas obtidas com VSM (300 K) para filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  não dopado com crescimento na direção [111] e [100], respectivamente. 63

Figura I.4.17 Magnetização de saturação ( $M_s$ ) em função da espessura de filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  dopado com 0,08 %at. Co e não dopado. 64

Figura I.4.18  $E_d$  em função da concentração de  $\text{CoSO}_4$  no eletrólito utilizado para eletrodeposição de filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  dopado com Co. 66

## Capítulo II

Figura II.2.1 Função correlação para gás de elétrons livres. Linha pontilhada representa o caso para elétrons com spin antiparalelos e linha

contínua para elétrons com spin paralelos. As oscilações de Friedel podem ser observadas no gráfico inserido. 72

Figura II.2.2 Função correlação entre elétrons interagentes em função da distância entre estes. Curva *A* é para elétrons com spin paralelos e *B* antiparalelos, *C* é a soma de *A* com *B* [86]. 73

Figura II.2.3 Função correlação (a) entre onda plana de elétron e elétrons da superfície Cu(111) e (b) entre um pósitron e elétrons da superfície Cu(111). No caso pósitron-elétron se observa *correlation hill* e para par elétron-elétron *correlation hole* [91]. 74

Figura II.2.4 Representação simplificada do experimento de espectroscopia de emissão de par de elétrons excitados por (a) elétrons e (b) fótons. Elétrons emitidos são detectados pelos detectores A e B e um circuito eletrônico de coincidência assegura a contagem de eventos coincidentes. 76

Figura II.2.5 Diagrama de potenciais para elétrons e pósitrons, onde *D* é o potencial de dipolo na superfície,  $\mu$  potencial químico e  $\phi$  função trabalho. 78

Figura II.2.6 Distribuição de energia de pósitrons reemitidos de moderadores sólidos (folhas de Mo, W e Ta). Modificado da referência [105]. 79

Figura II.2.7 Representação da interação de um feixe de pósitrons com a superfície de um sólido. A figura é dividida em 4 diagramas de acordo com a escala de tempo. Retirado da referência [106]. 80

Figura II.2.8 Distribuição de energia para pares pósitron-elétron emitidos por impacto de pósitrons com 85 eV sobre a superfície LiF(100) [89]. 83

Figura II.2.9 Resultados numéricos para Cu(111). (a) Densidade de estados para elétrons da primeira camada de valência. Distribuição de energia em experimento (b) (p,ep), (c) (e,2e) para pares elétron-elétron com spins antiparalelos e (d) (e,2e) não resolvido em spin. 85

Figura II.2.10 Ilustração da colisão de uma partícula (A) com energia cinética inicial  $E_0$  (círculo vermelho) com outra partícula (B) que está em repouso (círculo azul). Após a colisão a partícula A é espalhada por um ângulo  $\theta$  e possui energia cinética  $E_A$  e a partícula B energia cinética  $E_B$ . O ângulo formado entre as partículas A e B após a colisão é de  $90^\circ$ . 86

Figura II.2.11 (a) Parâmetro de impacto *vs.* ângulo de espalhamento ( $\theta$ ) para uma partícula carregada espalhada por um potencial Coulombiano, a figura inserida apresenta ampliação da região  $30^\circ < \theta < 60^\circ$ , este intervalo de  $\theta$  corresponde ao ângulo de aceitação dos detectores utilizados nos experimentos de espectroscopia (e,2e) e (p,ep) que serão apresentados nesta tese. (b) Intensidade de pares espalhados com  $\theta$  entre  $30$ - $60^\circ$  *vs.* ( $E_A - E_B$ ), valores obtidos para  $E_0$  igual a 42 eV. 88

Figura II.3.1 Arranjo experimental utilizado para espectroscopia de emissão de pares pósitron-elétron. A linha tracejada em verde indica a trajetória do feixe de pósitrons desde a fonte  $^{22}\text{Na}$  até a câmara de experimentos. 90

Figura II.3.2 Decaimento  $\beta^+$  do isótopo  $^{22}\text{Na}$  em  $^{22}\text{Ne}$ . 91

Figura II.3.3 Após os pósitrons serem emitidos por decaimento  $\beta^+$  da fonte de  $^{22}\text{Na}$  são moderados por uma rede de tungstênio e então direcionados por lentes eletrostáticas até a câmara de experimentos

(linha descontínua em vermelho). A linha descontínua em azul representa pósitron não moderados e a linha ondulada em roxo indica raios  $\gamma$  emitidos durante o decaimento  $\beta^+$ . 92

Figura II.3.4 Imagem da parte interna da câmara de experimentos. 94

Figura II.3.5 (a) e (b) Esboços do experimento de emissão, análise em energia e detecção de pares pósitron-elétron. O feixe primário de pósitrons é focalizado com incidência normal à superfície da amostra. O eixo óptico de cada conjunto de lentes eletrostáticas é posicionado simetricamente no plano formado com o feixe primário. As partículas emitidas da superfície da amostra são detectadas à  $\pm 45^\circ$  em relação à normal da amostra. O ângulo de aceitação das lentes eletromagnéticas é de  $\pm 15^\circ$ . 95

Figura II.3.6 Representação do espectrômetro hemisférico utilizado para análise da distribuição de energia de partículas emitidas da amostra após o impacto do feixe primário de pósitrons. As linhas descontínuas em vermelho representam partículas emitidas da amostra e focalizadas pelas lentes eletrostáticas. A linha descontínua em preto indica o centro do espectrômetro hemisférico. 97

Figura II.3.7 (a) Esboço do detector composto por um *grid*, dois MCP e um anodo resistivo. (b) Foto do detector utilizado nos experimentos. 98

Figura II.3.8 Fluxograma que descreve a lógica de coincidência empregada nos experimentos. 99

Figura II.3.9 Típico histograma de tempo de chegada (linha em vermelho) obtido em experimento de coincidência de pares. As áreas em

verde e azul refletem o número de coincidências verdadeiras e acidentais, respectivamente. Linhas descontínuas verticais delimitam área em que as contagens são utilizadas nos resultados, contagens fora desta área são descartadas. 101

Figura II.3.10 Padrão de difração *LEED* (a) do cristal de Ag(100) depois de limpeza e tratamento térmico e (b) do filme evaporado de NiO sobre Ag(100). A energia do feixe de elétrons é de 90 eV. Em (b) a imagem inserida no canto direito superior é o aumento de um dos pontos de difração. 102

Figura II.3.11 Espectro Auger para cristal Ag(100) e filme de NiO depositado sobre o cristal Ag(100). Para o filme de NiO são indicados os picos referentes ao oxigênio e ao níquel. 103

Figura II.4.1 Posição de impacto no detector de elétrons emitidos da superfície NiO(100) excitados por pósitrons com energia de 42 eV. O eixo vertical reflete a dispersão angular das partículas, enquanto o horizontal a energia. A flecha horizontal indica a direção de aumento de energia. O círculo em preto representa a borda do detector. E a escala de cores indica a intensidade de partículas incidentes. 104

Figura II.4.2 Espectro de energia do pico elástico do feixe primário de pósitrons. A largura a meia altura deste pico reflete a resolução em energia do aparato experimental utilizado. 106

Figura II.5.1 Histogramas de tempo de chegada para espectroscopia (a) (p,ep) e (b) (e,2e) para filme de NiO/Ag(100) e cristal Ag(100). A energia primária para pósitrons e elétrons é 42 eV, respectivamente. Para ambos os experimentos ((p,ep) e (e,2e)  $E_k$  é igual a 16 eV. No

experimento (p,ep) elétrons foram detectados no detector Left e pósitrons no detector Right. 108

Figura II.5.2 (a) Distribuição de energia para espectroscopia (e,2e) em filme de NiO/Ag(100),  $E_p^- = 42$  eV e  $E_k = 16$  eV. As linhas diagonais contínuas em cinza e preto indicam ***Esummax*** = 37,5 eV e  $E_{left} = E_{right}$ , respectivamente. Linhas diagonais descontínuas ( $E_{left} + E_{right} = 30 \pm 2$  eV) delimitam a área utilizada para obtenção da curva de compartilhamento de energia apresentada em (b). 110

Figura II.5.3 (a) Distribuição de energia para espectroscopia (p,ep) realizada em filme de NiO/Ag(100),  $E_p^+ = 42$  eV e  $E_k = 16$  eV. As linhas diagonais contínuas em cinza e preto indicam ***Esummax*** = 37,5 eV e  $E_{left} = E_{right}$ , respectivamente. A curva de compartilhamento de energia em (b) foi obtida para a área delimitada pelas linhas diagonais descontínuas ( $E_{left} + E_{right} = 30 \pm 2$  eV). 111

Figura II.5.4 Experimento (p,ep) para NiO/Ag(100) equivalente ao apresentado na figura 5.2, porém a detecção de partículas foi invertida. (a) Apresenta a distribuição de energia para  $E_p^+ = 42$  eV e  $E_k = 16$  eV. As linhas diagonais contínuas em cinza e preto indicam ***Esummax*** = 37,5 eV e  $E_{left} = E_{right}$ , respectivamente. A curva de compartilhamento de energia em (b) foi obtida para a área delimitada por  $E_{left} + E_{right} = 30 \pm 2$  eV (linhas descontínuas). 112

Figura II.5.5 (a) e (c) Distribuição de energia para espectroscopia (p,ep), para filme de NiO/Ag(100) com  $E_p^+ = 62$  eV e  $E_k = 26$  eV. Em (a) pósitrons são detectados no detector Right e elétrons no Left, em (c) a detecção foi invertida. As linhas diagonais contínuas em cinza e preto indicam ***Esummax*** = 58,5 eV e  $E_{left} = E_{right}$ , respectivamente. A curva

de compartilhamento de energia em (b) e (d) foi obtida para a área delimitada pelas linhas diagonais descontínuas ( $E_{left} + E_{right} = 30 \pm 2$  eV). 113

Figura II.5.6 (a) Distribuição de energia para espectroscopia (e,2e), para cristal de Ag(100) com  $E_p^- = 42$  eV e  $E_k = 16$  eV. (c) e (e) Experimento (p,ep) para Ag(100) com  $E_p^+ = 42$  eV e  $E_k = 16$  eV. As linhas diagonais contínuas em cinza em (a), (c) e (e) indicam ***Esummax*** igual a 38,5 eV. As linhas diagonais em preto representam  $E_{left} = E_{right}$ . Linhas diagonais descontínuas delimitam a área utilizada para obtenção das curvas de compartilhamento de energia apresentadas em (b), (d) e (f). 115

Figura II.5.7 (a) e (b) Diagrama de distribuição de energia para espectroscopia (p,2e) em NiO para  $E_p^+$  igual a 42 e 62 eV, respectivamente. (c) e (d) Curvas de compartilhamento de energia obtidas em  $E_{left} + E_{right}$  igual 30 e  $50 \pm 2$  eV dos diagramas de energia em (a) e (b), respectivamente. (e) e (f) Diagrama de tempo de chegada de pares de elétrons adquiridos durante experimento em NiO e  $E_p^+$  igual a 42 e 62 eV, respectivamente. 118

Figura II.5.8 (a) e (b) Razão entre coincidências verdadeiras e acidentais (T/A) para espectroscopia (p,2e) em NiO/Ag(100) e  $E_p^+$  igual a 42 e 62 eV, respectivamente. 119

Figura II.5.9 Espectro de elétrons excitados por pósitrons com 18 eV e emitidos da superfície Ag(100). Cada espectro foi obtido simultaneamente em cada detector, porém de forma independente, ou seja, o circuito de coincidência entre cada detector não foi utilizado. 120

Figura II.5.10 (a) e (b) Diagrama de distribuição de energia para espectroscopia (p,2e) em Ag(100) para  $E_p^+$  igual a 42 e 62 eV, respectivamente. (c) e (d) Curvas de compartilhamento de energia obtidas em  $E_{left} + E_{right}$  igual 30 e  $50 \pm 2$  eV respectivamente dos diagramas de energia em (a) e (b). (e) e (f) Diagrama de tempo de chegada de pares de elétrons adquiridos durante experimento em Ag(100) e  $E_p^+$  igual a 42 e 62 eV, respectivamente. 121

## **Lista de Tabelas**

### **Capítulo I**

Tabela I.2.1 Direção preferencial de crescimento de filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  eletrodepositados sobre  $\text{In}_2\text{O}_3$  com diferentes valores de pH do eletrólito [25]. 6

Tabela I.2.2 Direção preferencial de crescimento de filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  eletrodepositados sobre diferentes substratos e com diferentes valores de potencial aplicado e de pH do eletrólito. Os dados apresentados evidenciam a transição de crescimento termodinâmico para cinético [28,32]. 7

Tabela I.2.3 Energia de formação de  $V_{\text{Cu}}$ ,  $V_{\text{Cu(s)}}$ ,  $O_{\text{i(tet)}}$  e  $O_{\text{i(oct)}}$  obtida para meio rico em Cu para diferentes tamanhos de supercélulas. Esta tabela foi modificada da referência [45]. 20

Tabela I.4.1 Quantidade de  $\text{Cu}_2\text{O}$  com crescimento na direção [100] e [111] para filmes depositados em pH 10,00 e 10,10, respectivamente. 40

Tabela I.4.2 Porcentagem de  $\text{Cu}_2\text{O}$  com orientação de crescimento [100]. 58

### **Capítulo II**

Tabela II.2.1 Técnicas que utilizam feixes de pósitrons de baixa energia para estudo de superfícies. Esta tabela foi retirada da referência [108]. 81

Tabela II.4.1 Valores de  $A$  e  $B$  para NiO/Ag(100) e Ag(100) e ambos detectores (Left e Right). Valor de  $B$  é válido para  $E_p$  igual à 300 eV.

105

## Sumário

### Capítulo I: PROPRIEDADES RELACIONADAS ÀS VACÂNCIAS DE Cu EM FILMES ELETRODEPOSITADOS DE Cu<sub>2</sub>O 1

#### I.1 – Introdução 1

#### I.2 – Revisão Bibliográfica 2

##### I.2.1 – Eletrodeposição 2

##### I.2.2 – Eletrodeposição de Cu<sub>2</sub>O 4

##### I.2.2.1 – Efeitos dos Parâmetros de Eletrodeposição em Propriedades Físicas do Cu<sub>2</sub>O 5

##### I.2.3 - Estrutura eletrônica do Cu<sub>2</sub>O 9

##### I.2.4 – Defeitos Pontuais em Cristais 11

##### I.2.4.1 – Defeitos Pontuais em Filmes de Cu<sub>2</sub>O 15

##### I.2.4.2 - Ferromagnetismo Mediado por Defeitos em Óxidos 21

##### I.2.5 – Modelo de Wemple-DiDomenico 24

#### I.3 - Procedimentos Experimentais 26

##### I.3.1 – Eletrodeposição de Filmes de Cu<sub>2</sub>O 26

##### I.3.1.1 – Eletrodeposição de Filmes de Cu<sub>2</sub>O dopado com Co 28

##### I.3.1.2 – Eletrodeposição de Filmes de Cu<sub>2</sub>O dopado com Bi 28

##### I.3.2 – Difractometria de raios X (DRX) 29

##### I.3.3 – Microscopia de Força Atômica 31

##### I.3.4 – Espectroscopia Óptica 32

##### I.3.4.1 - Reflectância de Filmes Finos 34

##### I.3.5 – Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV) 37

#### I.4 - Resultados e Discussões 37

I.4.1 – Propriedades Estruturais e Ópticas de Filmes Eletrodepositados de Cu <sub>2</sub> O não dopado	38
I.4.2 - Propriedades Estruturais, Ópticas e Elétricas de Filmes Eletrodepositados de Cu <sub>2</sub> O dopado com Bi	56
I.4.3 - Propriedades Magnéticas de Filmes Eletrodepositados de Cu <sub>2</sub> O não dopado e dopado com Co	61
I.5 – Conclusões e Considerações Finais	66
Capítulo II: EMISSÃO DE PARES PÓSITRON-ELÉTRON CORRELACIONADOS DE SUPERFÍCIES	69
II.1 – Introdução	69
II.2 – Revisão Bibliográfica	71
II.2.1 – <i>Exchange-Correlation hole</i>	71
II.2.2 – Materiais com Forte Correlação Eletrônica	75
II.2.3 – Interação de Pósitrons com Superfícies	77
II.2.4 – Estudo de Correlação Eletrônica por Emissão de Pares Pósitron-Elétron	82
II.2.5 – Espalhamento de uma Partícula por um Potencial Coulombiano	86
II.3 – Aparato Experimental	89
II.3.1 – Geração e Transporte do Feixe de Pósitrons	91
II.3.2 - Câmara de Experimentos e Espectrômetros Hemisféricos	93
II.3.3 – Circuito Eletrônico de Coincidência	99
II.3.4 – Câmara de Preparação e Caracterização de Amostras	101
II.4 – Definição das Escalas de Energia dos Detectores	103
II.5 – Resultados e Discussões	106

II.5.1 – Histogramas de Tempo de Chegada de Pares Elétron-Elétron e Pósitron-Elétron	107
II.5.2 – Distribuição de Energia de Pares Elétron-Elétron e Pósitron-Elétron	109
II.5.3 – Resultados Gerais para Espectroscopia de Emissão de Pares de Elétrons Excitados por Pósitrons	116
II.6 - Conclusões e Considerações Finais	122
Referências	123



## Capítulo I

# PROPRIEDADES RELACIONADAS ÀS VACÂNCIAS DE Cu EM FILMES ELETRODEPOSITADOS DE Cu<sub>2</sub>O

### I.1 – Introdução

Este trabalho concerne a obtenção de filmes finos eletrodepositados de óxido de cobre do tipo I (Cu<sub>2</sub>O) para estudo da relação entre propriedades estruturais, ópticas, elétricas e magnéticas com a densidade de vacâncias de Cu. Além deste estudo, será relacionada pela primeira vez experimentalmente a variação do *gap* de energia do Cu<sub>2</sub>O com a variação da distância interatômica Cu-Cu.

Cu<sub>2</sub>O é um óxido metálico com rede cúbica, pertence ao grupo espacial Pn3m (224) e seu parâmetro de rede é igual a 4,27 Å [1]. O *gap* de energia é direto (2,17 eV) e está localizado no ponto  $\Gamma$  da zona de Brillouin. Este *gap* refere-se a transições entre os orbitais Cu3d – Cu4s. A condução elétrica do Cu<sub>2</sub>O é do tipo-p e é atribuída a presença de vacâncias de Cu [2,3]. Existem relatos de potenciais aplicações para o Cu<sub>2</sub>O, por exemplo, em transistores [4], dispositivos ópticos [5], catálise [6] e mais recentemente, quando dopado com metais de transição, em dispositivos spintrônicos [7]. Para todas estas aplicações, é fundamental para um bom desempenho, conhecer em detalhes, entre outras, as propriedades estruturais, ópticas, elétricas e magnéticas do Cu<sub>2</sub>O.

Cálculos de primeiros princípios mostram que o *gap* de energia do Cu<sub>2</sub>O é dependente de interações do tipo Cu-Cu [8]. A atenuação de interações Cu-Cu eleva a energia de *gap* do Cu<sub>2</sub>O. Este aumento do *gap* de energia não é usual em relação à maioria dos óxidos, e deste modo se faz necessário o desenvolvimento de novos estudos, principalmente experimentais, que comprovem os resultados já obtidos e somem conhecimento em relação às propriedades ópticas e estruturais do Cu<sub>2</sub>O.

A densidade de portadores de carga, vacâncias de Cu, no Cu<sub>2</sub>O pode ser controlada através da concentração de oxigênio no processo de eletrodeposição [9]. Portanto, o pH do eletrólito empregado na eletrodeposição de filmes de Cu<sub>2</sub>O serve como parâmetro para controle da resistividade elétrica destes filmes. Além disto, devido a diferença na densidade de átomos de oxigênio em cada face da célula unitária do Cu<sub>2</sub>O, o pH tem influência direta na direção de crescimento dos filmes.

Resultados recentes da literatura apontam para o surgimento de

um novo tipo de ferromagnetismo, mediado por defeitos [10,11]. Trabalhos em amostras de óxidos semicondutores como  $\text{In}_2\text{O}_3$  [12],  $\text{TiO}_2$  [12,13],  $\text{MoO}_2$  [14],  $\text{CaO}$  [15] e  $\text{Cu}_2\text{O}$  [16] indicam que estes materiais podem apresentar acoplamento ferromagnético acima da temperatura ambiente e que este comportamento está relacionado à presença de defeitos pontuais nos cristais. Em relação ao  $\text{Cu}_2\text{O}$  os defeitos que podem propiciar o ferromagnetismo são vacâncias de cobre [16].

A técnica de espectroscopia de aniquilação de pósitrons (*positron annihilation spectroscopy – PAS*) é a principal técnica aplicada para o estudo da densidade de defeitos em materiais. Porém, este tipo de experimento deve ser realizado em um reator de nêutrons que produz pósitrons por produção de pares [17] ou com fontes de isótopos que imitem pósitrons por decaimento  $\beta^+$ , estas fontes podem ser utilizadas em laboratórios [18]. Contudo, no primeiro caso é necessário obter horas de uso em algum reator de nêutrons e no segundo preparar um complicado aparato experimental. Na maioria dos casos torna-se necessário o desenvolvimento de métodos mais simples que facilitem o estudo de defeitos.

Nesta tese será proposta a utilização do modelo de Wemple-DiDomenico para descrição da variação de desordem/defeitos num cristal, porém é necessário ressaltar que este não é um método tão acurado quanto *PAS* e que para determinadas finalidades não o substitui. Os resultados obtidos possibilitarão relacionar a variação da condutividade elétrica e a magnetização de saturação de filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  com a densidade de vacâncias de Cu.

## **I.2 – Revisão Bibliográfica**

### **I.2.1 – Eletrodeposição**

A partir de estudos realizados pelo professor italiano Luigi V. Brugnatelli por volta de 1805, quando eletrodepositou um metal na superfície de um substrato metálico, foi observado um crescente aumento de pesquisas nesta área para eletrodeposição de variados materiais em diferentes superfícies [19]. Inicialmente materiais eletrodepositados eram empregados na produção de revestimentos metálicos, porém, com o advento de dispositivos eletrônicos formados por estruturas nanométricas, a técnica de eletrodeposição se tornou uma ótima alternativa para a fabricação destas estruturas, se destacando na

obtenção de multicamadas magnéticas [20,21] e na deposição sobre semicondutores amplamente empregada na indústria de eletrônica [4,22].

Eletrodeposição é um método de crescimento de camadas em baixas temperaturas, em geral entre 25 e 70 °C, onde os filmes são depositados a partir de uma solução precursora. Como pontos positivos desta técnica pode-se citar a baixa temperatura de deposição, em geral a não necessidade de posteriores tratamentos térmicos dos materiais obtidos, o alto controle da deposição, e a possibilidade de controle da forma e da estrutura cristalográfica através do pH da solução ou pelo emprego de aditivos [23]. Podemos ressaltar também o baixo custo de produção de filmes finos por esta técnica.

Os componentes básicos necessários para a eletrodeposição são um substrato sólido condutor ou semicondutor (eletrodo de trabalho – ET), um eletrólito que irá fornecer os íons para as reações eletroquímicas que ocorrerão no eletrodo de trabalho, e um contra eletrodo (CE) inerte para fechar o circuito elétrico. As reações eletroquímicas que ocorrem na interface entre o ET e o eletrólito envolvem estímulo elétrico externo, que pode então gerar correntes catódicas ou anódicas, levando, respectivamente, a redução e oxidação das espécies.

Para a produção de filmes finos por eletrodeposição o arranjo experimental, vide figura I.2.1, é composto por uma célula eletroquímica de três eletrodos e um aparelho para o controle da corrente e dos potenciais elétricos aplicados, chamado de potenciostato/galvanostato. Neste caso, o potencial elétrico imposto pelo potenciostato entre o ET e o CE é monitorada entre o ET e um terceiro eletrodo denominado de eletrodo de referência (ER).

Este modo de monitoramento descrito acima é necessário quando se deseja realizar o processo de eletrodeposição a potencial constante, chamado de potenciostático. Para eletrodeposição sob corrente constante, modo galvanostático, o potenciostato/galvanostato tem como função aplicar a corrente desejada entre o ET e o CE. Além destas duas técnicas, o potenciostato/galvanostato permite, por exemplo, a realização de eletrodeposição com pulsos de potencial ou corrente e medidas de capacitância (se tiver um analisador de resposta em frequência).

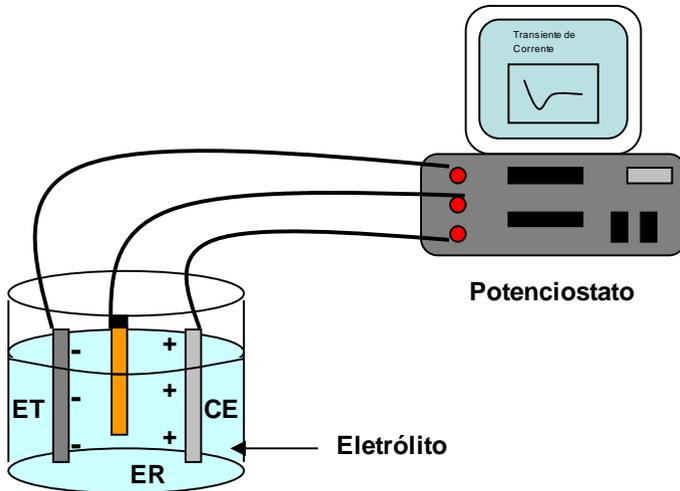


Figura I.2 1 Arranjo experimental para deposição de filmes finos de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Onde o potenciostato/galvanostato está conectado aos três eletrodos da célula eletroquímica.

O emprego do ER se deve a necessidade de controlar o potencial sobre o ET, independentemente do eletrólito utilizado. Para desempenhar este papel esse eletrodo apresenta uma alta resistência interna de tal forma que praticamente impossibilita a passagem de carga. Entre vários ER existentes, o eletrodo padrão de hidrogênio (*normal hydrogen electrode* – NHE) é definido como o que possui potencial padrão de eletrodo igual a zero para todas as temperaturas.

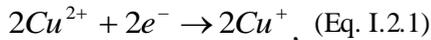
Considerando que a reação eletroquímica que ocorre no ET seja descrita por  $O + ne^- \rightarrow R$ , onde  $O$  é o íon de uma determinada espécie na forma oxidada e  $R$  na forma reduzida. Podemos afirmar que esta reação irá ocorrer somente se alguns passos básicos forem atendidos, como a presença de espécies a serem reduzidas na superfície do ET, e uma contínua transferência de elétrons desta superfície.

## I.2.2 – Eletrodeposição de $\text{Cu}_2\text{O}$

O eletrólito para deposição de  $\text{Cu}_2\text{O}$  deve ser composto por um sal de cobre, que irá fornecer os íons metálicos para as reações eletroquímicas. A concentração deste sal e de agentes complexantes, assim como a escolha destes, deve ser feita de forma a maximizar as

propriedades desejadas para o material depositado. É também importante que o eletrólito tenha uma alta condutividade, para que todo potencial aplicado seja despendido na deposição.

As reações eletroquímicas que devem ocorrer para formação de óxido de cobre estão descritas abaixo [24]:



### **I.2.2.1 – Efeitos dos Parâmetros de Eletrodeposição em Propriedades Físicas do Cu<sub>2</sub>O**

Camadas de Cu<sub>2</sub>O eletrodepositadas (sobre substratos com única direção cristalográfica de crescimento ou sem orientação preferencial) podem apresentar crescimento em uma única direção e em alguns casos epitaxial [25–32]. A orientação de crescimento das camadas de Cu<sub>2</sub>O depende fortemente dos parâmetros de eletrodeposição.

A influência do pH do eletrólito na orientação de crescimento do Cu<sub>2</sub>O pode ser notada na tabela I.2.1, estas camadas de Cu<sub>2</sub>O foram crescidas sobre In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> policristalino e a orientação preferencial de crescimento é respectivamente [100], [110] e [111] para os valores de pH 9,0, 9,9 e 12,0 [25]. Esta dependência está relacionada com a densidade de átomos de oxigênio nos planos (100), (110) e (111) que é, respectivamente, 2,78, 5,89 e 8,83 nm<sup>-2</sup> [25]. Sendo assim, por exemplo, para baixos valores de pH o crescimento das camadas de Cu<sub>2</sub>O se dará de forma mais rápida na direção [100], sendo esta a direção de crescimento das camadas. Este é um exemplo de um processo de crescimento cineticamente controlado.

Tabela I.2.1 Direção preferencial de crescimento de filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  eletrodepositados sobre  $\text{In}_2\text{O}_3$  com diferentes valores de pH do eletrólito [25].

Substrato	pH	Temp.	Potencial Aplicado	Orientação Preferencial
$\text{In}_2\text{O}_3$	9.0	60°C	-400 mV	(100)
$\text{In}_2\text{O}_3$	9.9	60°C	-400 mV	(110)
$\text{In}_2\text{O}_3$	12.0	60°C	-400 mV	(111)

Porém, o crescimento das camadas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  pode também ser controlado termodinamicamente, principalmente pela possibilidade de determinados planos cristalinos do  $\text{Cu}_2\text{O}$  terem um melhor casamento ou emparelhamento de átomos com o plano cristalino do substrato.

Na tabela I.2.2, são apresentados resultados obtidos para camadas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  eletrodepositadas sobre  $\text{Au}(100)$  [28]. Para potencial aplicado de -80 mV e pH 12,0 a orientação das camadas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  é [100] e independe da espessura. Portanto, mesmo filmes eletrodepositados sob pH 12,0, que privilegia o crescimento na direção [111], o crescimento acaba por se dar na direção [100] devido ao descasamento entre as distâncias inter-atômicas do plano  $\text{Au}(100)$  serem menores com o plano  $\text{Cu}_2\text{O}(100)$  do que com o plano  $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ .

Ainda na tabela I.2.2 para o crescimento em  $\text{Au}$ , para um maior potencial em módulo aplicado, a orientação é inicialmente [100] e depois passa a ser [110], ou seja, inicialmente o processo é termodinamicamente controlado e após certa espessura a influência do eletrólito sobre o crescimento do  $\text{Cu}_2\text{O}$  é maior do que a do substrato, fazendo com que o processo passe a ser cinético. Também consta na tabela I.2.2 comportamento semelhante para camadas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  crescidas em  $\text{Au}(111)$  e FTO (*fluorine-doped tin oxide*) [28,32].

Tabela I.2.2 Direção preferencial de crescimento de filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  eletrodepositados sobre diferentes substratos e com diferentes valores de potencial aplicado e de pH do eletrólito. Os dados apresentados evidenciam a transição de crescimento termodinâmico para cinético [28,32].

Substrato	pH	Temp.	Potencial Aplicado	Espessura/ Tempo de deposição	Orientação
Au(100)	12,0	25°C	-80 mV	Espessuras testadas no intervalo entre 0 e 100 nm	(100)
Au(100)	12,0	25°C	-230 mV	Entre 0 e 10 nm	(100)
Au(100)	12,0	25°C	-230 mV	10 nm ou maior	(110)
Au(111)	9,0	25°C	-385 mV	Entre 0 e 200 nm	(111)
Au(111)	9,0	25°C	-385 mV	200 nm ou maior	(100)
FTO	9,0	30°C	-400 mV	Entre 30 e 60 min	(111)
FTO	9,0	30°C	-400 mV	Entre 120 e 960 min	(100)

As propriedades morfológicas do  $\text{Cu}_2\text{O}$  apresentam forte dependência com o pH do eletrólito, pois a direção cristalográfica com menor velocidade de crescimento é a que sobrevive e é então observada [25,31,33]. De acordo com os valores de densidade de átomos de oxigênio em cada face do  $\text{Cu}_2\text{O}$ , para baixos valores de pH a face {111} apresentará menor taxa de crescimento e para altos valores de pH a face {100} será a mais lenta. Levando em conta este comportamento, a figura I.2.2 ilustra o crescimento de  $\text{Cu}_2\text{O}$  na direção [100] em baixo e alto pH, na primeira condição os grãos formados deverão formar pirâmides com a face {111} exposta e na segunda condição os grãos serão cúbicos com a face {100} exposta. Este fenômeno pode ser observado nos resultados da referência [31].

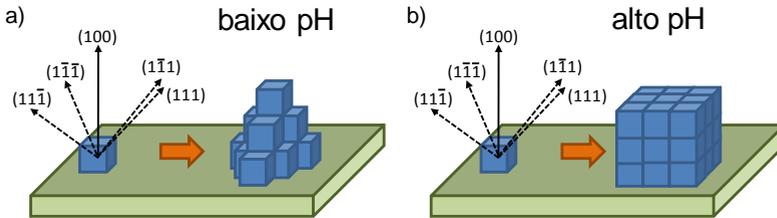


Figura I.2.2 Ilustração do crescimento de um grão de  $\text{Cu}_2\text{O}$  na direção  $[100]$  em (a) baixo pH e (b) alto pH.

A resistividade elétrica das camadas eletrodepositadas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  também é dependente do pH, M. Tao et al. demonstraram que a resistividade pode diminuir até três ordens de grandeza, de  $\sim 10^8$  para  $\sim 10^5$  Ohm.cm, com o aumento do pH de 9 para 13 [9].

Existem poucos estudos em relação a influência dos parâmetros de deposição nas propriedades ópticas do  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Porém, na figura I.2.3 são apresentadas diferentes curvas para o índice de refração ( $n$ ) em função do comprimento de onda para  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtido por diferentes técnicas [34]. Apesar das diferenças observadas, em todas as curvas  $n$  decresce para comprimentos de onda entre  $\sim 0,5$  e  $0,8$   $\mu\text{m}$ , e a partir de  $\sim 0,8$   $\mu\text{m}$  tende a ser constante. A abrupta variação de  $n$  entre  $0,5$  e  $0,6$   $\mu\text{m}$  está relacionada com a borda de absorção do  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

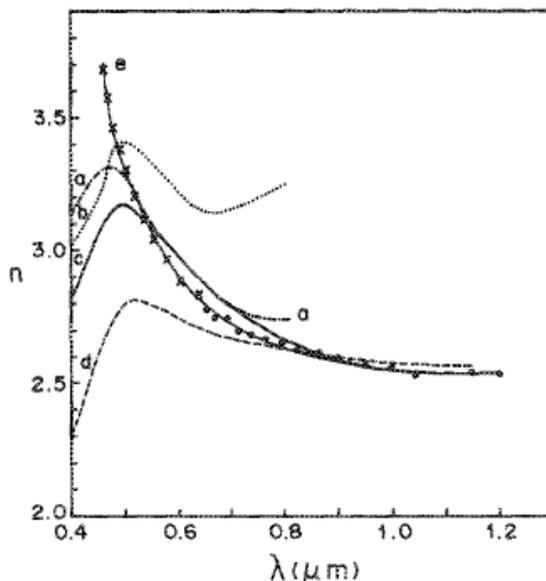


Figura I.2.3 Curvas do índice de refração em função do comprimento de onda para o  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtido por diferentes técnicas: (a) e (b) *reactive sputtering*, (c) oxidação térmica, (d) sinterização e (e) eletrodeposição [34].

### I.2.3 - Estrutura eletrônica do $\text{Cu}_2\text{O}$

A estrutura eletrônica do íon  $\text{Cu}^+$  é terminada em  $3d^{10}4s^0$ , com o orbital  $4s$  num nível energético um pouco maior que dos orbitais  $3d$ . Na descrição mais simples do modelo iônico para o  $\text{Cu}_2\text{O}$  os níveis  $\text{Cu } 3d$  formam a parte superior da banda de valência do  $\text{Cu}_2\text{O}$  e os níveis vazios  $\text{Cu } 4s$  formam a parte inferior da banda de condução. O fundo da banda de valência é formado por orbitais  $\text{O } 2p$  e a parte superior da banda de condução por orbitais  $\text{Cu } 4p$ . Porém, trabalhos teóricos e experimentais tem demonstrado um forte caráter de orbitais  $\text{Cu } 3d$  na banda de condução e  $\text{Cu } 4s$  na banda de valência devido a hibridização  $\text{Cu } 3d - \text{Cu } 4s$ , além disto se nota uma significativa contribuição de orbitais  $\text{O } 2p$  na banda de condução [35,36]. Estas características podem ser observadas na figura I.2.4 a partir de resultados para a densidade de estados obtidos pela teoria dos funcionais de densidade [35].

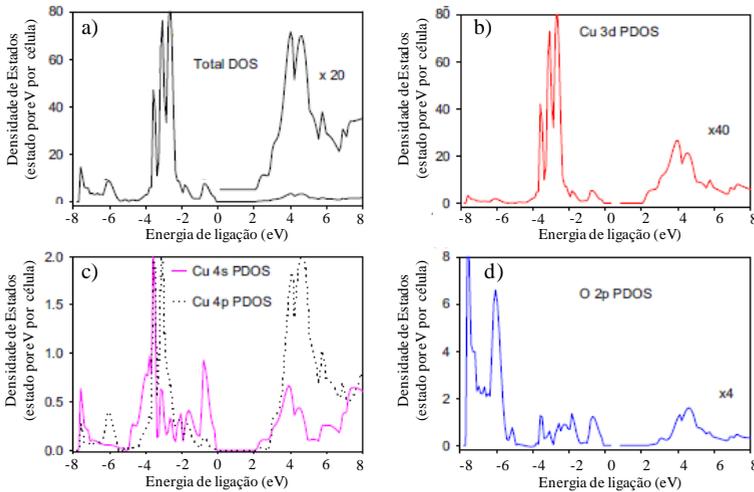


Figura I.2.4 (a) Densidade de estados total calculada por teoria dos funcionais de densidade para  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Densidade de estados parcial para elétrons (b) Cu  $3d$ , (c) Cu  $4s$  e (d) O  $2p$ . Esta figura foi modificada da referência [35].

A função de onda da parte superior da banda de valência do  $\text{Cu}_2\text{O}$  é triplamente degenerada com simetria  $\Gamma_{25}^+$  e é seis vezes degenerada se o spin do elétron é incluído. Acoplamento spin orbita separa a banda  $\Gamma_{25}^+$  em dois estados  $\Gamma_7^+$  e quatro estados  $\Gamma_8^+$  com diferença em energia igual a 0,13 eV independente da temperatura. A parte inferior da banda de condução (estados Cu  $4s$ ) é formada por funções de onda  $\Gamma_6^+$  e  $\Gamma_8^-$  [37]. Na figura I.2.5 pode ser verificado um diagrama para estas bandas de energia, a transição entre  $\Gamma_8^+$  e  $\Gamma_6^+$  é chamada de transição verde, entre  $\Gamma_7^+$  e  $\Gamma_6^+$  amarela, entre  $\Gamma_8^+$  e  $\Gamma_8^-$  índigo e entre  $\Gamma_7^+$  e  $\Gamma_8^-$  azul. O  $gap$  de energia ( $E_g$ ) do  $\text{Cu}_2\text{O}$  é formado pelas séries de éxcitons das quatro transições listadas acima [38].

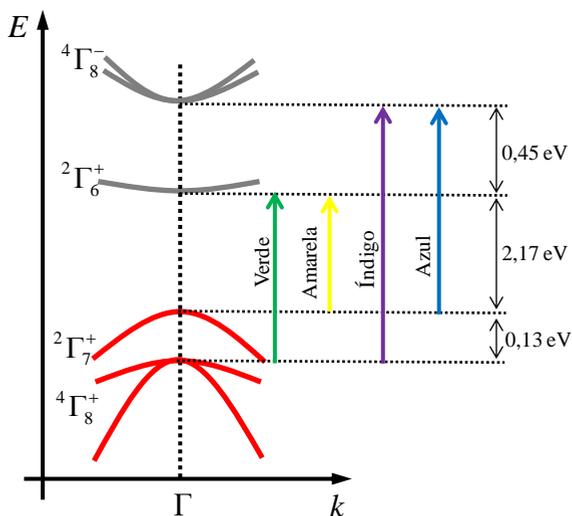


Figura I.2.5 Diagrama de energia para bandas centradas no ponto  $\Gamma$  da zona de Brillouin.

### I.2.4 – Defeitos Pontuais em Cristais

A maioria dos materiais sólidos existem na forma cristalina. Isto pôde primeiramente ser observado na forma macroscópica natural de cristais como quartzo e feldspato. Técnicas de difração, microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução e microscopia de tunelamento têm fornecido informações acerca da disposição geométrica dos átomos nos sólidos. Os cristais são distinguidos por sua periodicidade e estruturas altamente simétricas.

Devido a limitações práticas em processos de purificação, por exemplo, a obtenção de cristais idealmente perfeitos se torna inviável. Contudo, em alguns casos a quantidade de defeitos pode ser baixa o suficiente para não afetar as propriedades observáveis do cristal. Defeitos significam perturbações ou imperfeições presentes na rede cristalina do sólido. Cristais “quase perfeitos” podem ter aplicação óptica e dielétrica que dependem de suas propriedades volumétricas como índice de refração e permissividade dielétrica, respectivamente. Porém, normalmente cristais com poucos defeitos apresentam ineficiente transporte de massa e carga (com exceção de metais), de tal forma que condutividade iônica, eletrônica e difusão dependem da

presença de desvios locais da ordem cristalina perfeita. O conhecimento sobre a formação de defeitos, por exemplo, permite descrever a taxa em que óxidos crescem em metais expostos a oxigênio a altas temperaturas e serve como guia para formulação e processamento de óxidos de metais para aplicações eletrônicas [39,40].

Os defeitos em cristais podem ser divididos nos seguintes grupos:

- a. Defeitos pontuais: vacâncias, átomos intersticiais, átomos de impurezas e combinações destas;
- b. Defeitos lineares: discordâncias;
- c. Defeitos bidimensionais: falhas de empilhamento e contornos de grão;
- d. Defeitos tridimensionais: precipitados, inclusões e buracos.

Esta seção tem por objetivo abordar aspectos simples relacionados a defeitos pontuais. Defeitos como deslocamentos e contornos de grão tem origens distintas das relacionadas a defeitos pontuais [41], por este motivo não serão tratados.

Defeitos pontuais estão localizados num cristal de tal forma que uma ou mais células unitárias, contendo o defeito pontual, podem ser virtualmente substituídas por células elementares perfeitas, resultando num cristal sem imperfeições. O que significa, por exemplo, que uma célula cúbica não se transformará em outra estrutura devido à presença de defeitos pontuais. Estes defeitos incluem sítios normalmente ocupados que se encontram vazios, chamados de vacâncias, e átomos que ocupam uma posição não esperada na célula unitária, se este átomo ocupa um interstício da rede cristalina, então o átomo é chamado de intersticial, ou substitucional se ocupa um sítio normalmente ocupado por outra espécie de átomo. Átomos intersticiais e substitucionais podem ou não pertencer à fórmula química do material. Caso não pertençam e a presença seja proposital estes átomos são denominados de dopantes, se a introdução destes átomos é acidental então são chamados de impurezas. A partir destes defeitos pontuais elementares, vacâncias, átomos intersticiais e substitucionais e átomos dopantes/impurezas intersticiais e substitucionais, grupos de defeitos pontuais podem ser formados, por exemplo, vacâncias duplas e vacância combinada com átomo dopante.

O estado de equilíbrio de um cristal é definido como o estado no qual o sistema tem seu mínimo valor da energia livre de Gibbs ( $G$ ), que é dada por,

$$G = H - TS, \text{ (Eq. I.2.3)}$$

onde  $T$  é a temperatura,  $H$  é a entalpia determinada pelas ligações químicas no cristal e a entropia  $S$  é composta por um termo vibracional  $S_v$  e um configuracional  $S_c$ . O último termo é dado por,

$$S_c = k \ln P, \quad (\text{Eq. I.2.4})$$

$k$  é a constante de Boltzmann e  $P$  o número de permutações possíveis do sistema, ou seja, número de equivalentes maneiras que os constituintes do cristal podem se arranjar. Para um cristal ideal constituído de uma única espécie de átomo,  $P$  é igual a 1, e se este cristal possuir um único tipo de defeito, e.g. vacância da espécie de átomo,  $P$  é definido da seguinte forma,

$$P = \frac{(N_0 + n)!}{N_0!n!}, \quad (\text{Eq. I.2.5})$$

onde  $N_0$  é o número de sítios ocupados e  $n$  o número de defeitos de um mesmo tipo. A variação da energia livre resultante da criação de  $n$  defeitos é dada por,

$$\Delta G = nh - nTs_v - kT \ln P, \quad (\text{Eq. I.2.6})$$

sendo  $h$  o custo de entalpia para criação de cada defeito e  $s_v$  a entropia vibracional que resulta de cada defeito. Este último termo resulta do fato que a amplitude de vibração de átomos localizados na vizinhança de um sítio vacante é maior do que quando distantes destes defeitos. O número de defeitos no estado de equilíbrio será aquele que causa a maior diminuição de  $G$ . Portanto,

$$\frac{d\Delta G}{dn} = 0 \Rightarrow \frac{n}{N_0 + n} \approx e^{s_v/k} e^{-h/kT} = K_{(T)}, \quad (\text{Eq. I.2.7})$$

$K_{(T)}$  é a fração de sítios da rede cristalina que estão vacantes e é função apenas da temperatura, esta fração é a constante de equilíbrio na lei de ação das massas [42]. A minimização de  $G$  pela formação de vacâncias é representada graficamente na figura I.2.6.

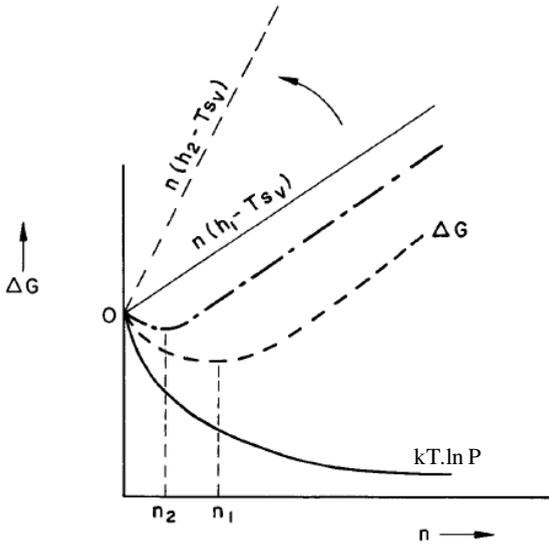


Figura I.2,6 Dependência de  $\Delta G$  com  $n$ . A concentração de defeitos  $n$  no estado de equilíbrio diminui ( $n_2 < n_1$ ) com o aumento de entalpia ( $h_2 > h_1$ ). Gráfico modificado da referência [42].

Como esperado, a equação I.2.7 demonstra que a densidade de defeitos é inversamente proporcional a exponencial da entalpia para criação destes. Esta energia de formação para vacâncias em metais alcalinos é menor que 1 eV e para metais de transição entre 1 e 2 eV [43]. A energia necessária para formação de átomos intersticiais é muito mais alta, 3 – 6 eV. A energia de formação de múltiplos defeitos pontuais é, em geral, menor que a soma da energia relacionada aos defeitos isolados.

Defeitos pontuais são normalmente móveis apresentando uma determinada barreira de energia para ir de uma posição estável para outra. A altura desta barreira representa a energia de ativação deste movimento e pode ser diferente para cada tipo de defeito. A figura I.2.7 representa o deslocamento de uma vacância e de um átomo dopante substitucional em uma rede bidimensional. Ambos se movem trocando posições com seus vizinhos. Este movimento ocorre em equilíbrio térmico e não está relacionado a difusão das espécies, pois não há gradiente de concentração.

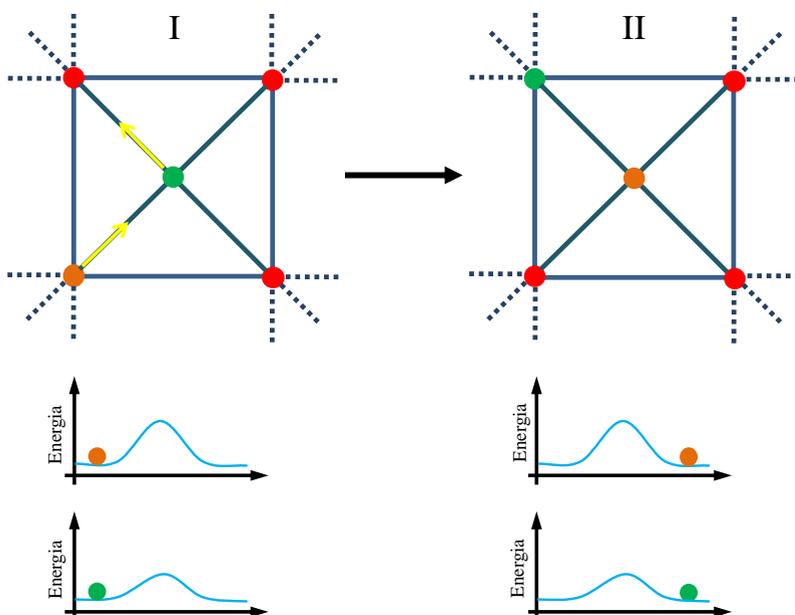


Figura I.2.7 Representação de defeitos pontuais em uma rede bidimensional. Círculos em vermelho representam átomos da rede, verde vacâncias e laranja átomos dopantes substitucionais. Flechas indicam a direção do movimento de cada defeito da situação I para II. Na parte inferior da figura são ilustradas barreiras de energia que cada defeito deve transpor para que ocorra o deslocamento, as diferentes alturas de barreira indicam que a energia de ativação pode variar de um defeito para outro.

#### I.2.4.1 – Defeitos Pontuais em Filmes de $\text{Cu}_2\text{O}$

A célula cúbica do  $\text{Cu}_2\text{O}$  é exibida na figura I.2.8.a). A estrutura do cristal de  $\text{Cu}_2\text{O}$  é formada por duas redes entrelaçadas de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , vide figura I.2.8.b), esta estrutura é estabilizada por ligações Cu-O dentro de cada rede e por interações entre átomos de Cu de redes distintas [44]. Cálculos de primeiros princípios mostram que o *gap* de energia do  $\text{Cu}_2\text{O}$  é inversamente proporcional a interação Cu-Cu entre duas redes, a atenuação de interações Cu-Cu eleva a energia de *gap* do  $\text{Cu}_2\text{O}$  [8].

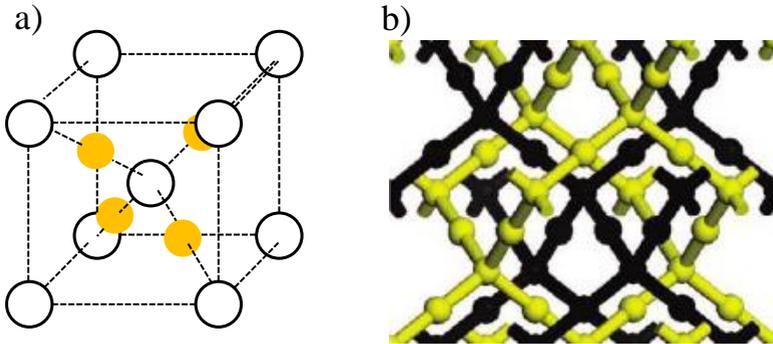


Figura I.2.8 (a) Célula unitária cúbica do  $\text{Cu}_2\text{O}$ , círculos amarelos e brancos representam átomos de Cu e O, respectivamente. (b) Representação do cristal de  $\text{Cu}_2\text{O}$  formado por duas redes entrelaçadas, uma rede é indicada em preto e outra em amarelo, esta figura foi retirada da referência [8].

Possíveis configurações de defeitos pontuais em  $\text{Cu}_2\text{O}$  são apresentadas na figura I.2.9.a) para uma célula de 48 átomos. Estes defeitos são Cu e O intersticiais em sítios octaédrico e tetraédrico ( $\text{Cu}_{i(\text{oct})}$  e  $\text{Cu}_{i(\text{tet})}$ ,  $\text{O}_{i(\text{oct})}$  e  $\text{O}_{i(\text{tet})}$ ), átomo de Cu no sítio de O ( $\text{Cu}_\text{O}$ ) e vice-versa ( $\text{O}_{\text{Cu}}$ ), vacância de O ( $\text{V}_\text{O}$ ), vacância de Cu ( $\text{V}_{\text{Cu}}$ ) e desdobramento de vacância de Cu (*split vacancy*) ( $\text{V}_{\text{Cu(s)}}$ ). O último caso ( $\text{V}_{\text{Cu(s)}}$ ) corresponde a um átomo de Cu intersticial entre duas vacâncias de Cu, como pode ser melhor observado na figura I.2.9.b).

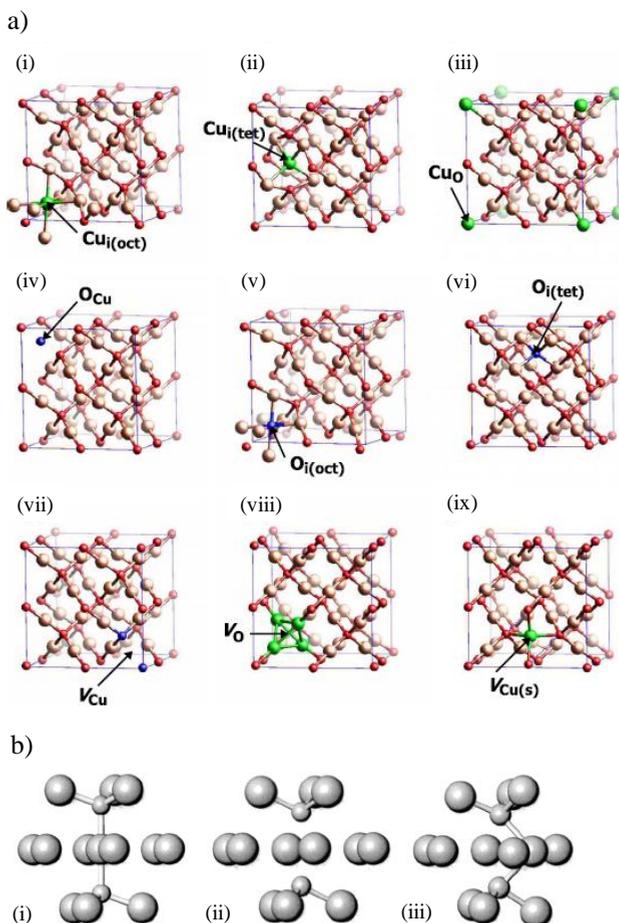


Figura I.2.9 (a) Defeitos pontuais que podem ser encontrados num cristal de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , em (i) Cu intersticial em sítio octaédrico, (ii) Cu intersticial em sítio tetraédrico, (iii) Cu em sítio de O, (iv) O em sítio de Cu, (v) O intersticial em sítio octaédrico, (vi) O intersticial em sítio tetraédrico (vii) vacância de Cu, (viii) vacância de O e (ix) desdobramento de vacância de Cu. As células nesta ilustração tem 48 átomos e foi retirada da referência [45]. (b) Em (i) célula para  $\text{Cu}_2\text{O}$  sem defeitos, em (ii) com vacância de Cu e em (iii) com vacância de cobre desdobrada (*split vacancy*). Figura modificado da referência [40]. Em todas as figuras esferas grandes denotam átomos de Cu e esferas pequenas átomos de O.

A figura I.2.10 exibe a energia de formação de defeitos pontuais em  $\text{Cu}_2\text{O}$  em função da energia de Fermi obtida por cálculos de primeiros princípios por A. Soon *et al.* [45]. A energia de formação  $\Delta E_{D,q}$  de um defeito  $D$  no estado de carga  $q$  é definida por,

$$\Delta E_{D,q}(E_F, \mu) = (E_{D,q} - E_H) + \sum_{\alpha} n_{\alpha} (\mu_{\alpha}^{elem} + \Delta\mu_{\alpha}) + q(E_V + \Delta E_F), \quad (\text{Eq. I.2.8})$$

onde  $E_H$  é a energia do cristal sem defeitos,  $E_{D,q}$  é a energia do cristal com um defeito  $D$  com carga  $q$ ,  $\mu_{\alpha} = \mu_{\alpha}^{elem} + \Delta\mu_{\alpha}$  é o potencial químico de um reservatório de átomos  $\alpha$ ,  $n_{\alpha}$  é +1 ou -1 se um átomo é adicionado ou removido do reservatório, respectivamente, e  $\mu_{elec} = E_V + \Delta E_F$  é o potencial químico do reservatório de elétrons. As energias de formação na figura I.2.10 foram calculadas considerando dois meios, um rico em Cu (figura I.2.10.a) e outro rico em O (figura I.2.10.b)). No primeiro caso são impostas as condições de que o potencial químico do Cu no  $\text{Cu}_2\text{O}$  é igual ao potencial químico do Cu volumétrico e que o potencial químico do O é menor que 1/2 do potencial químico da molécula de  $\text{O}_2$ . Para o meio rico em O, o potencial químico do O é igual a 1/2 da molécula de  $\text{O}_2$  e do Cu menor que do Cu volumétrico. O resultado central destes diagramas de energia é o fato de  $V_{\text{Cu}}$  apresentar a menor energia de formação para ambos os meios. Porém, como esperado, para o meio rico em O esta energia é menor. A formação de vacâncias do cátion para óxidos em que o cátion é oxidável é esperada. No caso do  $\text{Cu}_2\text{O}$ , o íon  $\text{Cu}^+$  pode oxidar-se para  $\text{Cu}^{2+}$ . Também se observa na figura I.2.10 que a energia de formação de  $V_{\text{Cu(s)}}$  é muito próxima da obtida para  $V_{\text{Cu}}$ . Portanto, estes dois tipos de defeitos são esperados num cristal de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

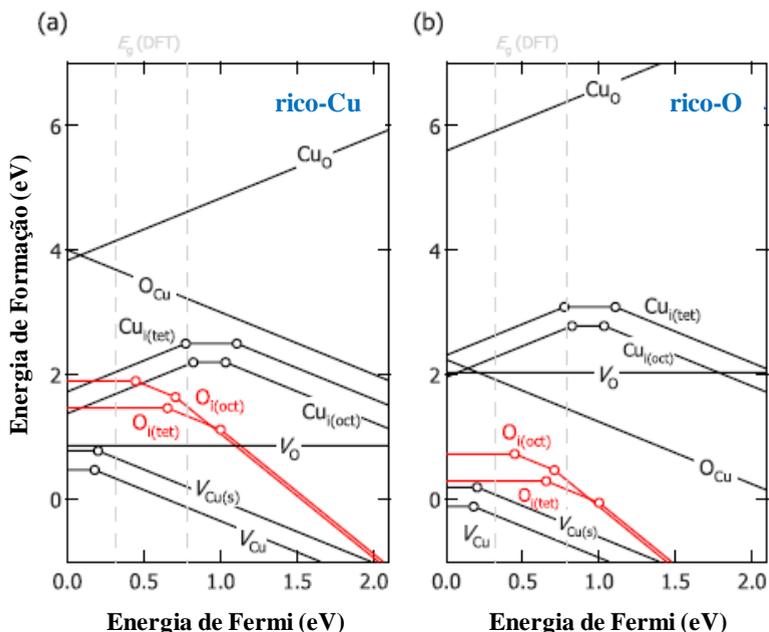


Figura I.2.10 Energia de formação de defeitos pontuais em cristal de Cu<sub>2</sub>O em (a) meio rico em Cu e (b) meio rico em O. Esta figura foi modificado da referência [45].

A tabela I.2.3 apresenta valores para a energia de formação de  $V_{Cu}$ ,  $V_{Cu(s)}$ ,  $O_{i(tet)}$  e  $O_{i(oct)}$  retiradas da figura I.2.10. Resultados para  $V_{Cu}$  obtidos por A. Soon *et al.* e outros autores para diferentes tamanhos de células de Cu<sub>2</sub>O também são apresentados. Como pode ser observado, a energia de formação de  $V_{Cu}$  diminui para células maiores, indicando que a interação  $V_{Cu}$ - $V_{Cu}$  é repulsiva, portanto  $V_{Cu}$  tendem a não formar aglomerados.

Tabela I.2.3 Energia de formação de  $V_{Cu}$ ,  $V_{Cu(s)}$ ,  $O_{i(tet)}$  e  $O_{i(oct)}$  obtida para meio rico em Cu para diferentes tamanhos de supercélulas. Esta tabela foi modificada da referência [45].

Referência	Átomos na supercélula	$V_{Cu}$	$V_{Cu(s)}$	$O_{i(tet)}$	$O_{i(oct)}$
[45]	48	0,47	0,78	1,47	1,90
[46]	48	0,41	0,47	-	-
[45]	96	0,42	-	-	-
[47]	96	0,7	1,0	1,3	1,8
[45]	144	0,34	-	-	-
[45]	162	0,28	-	-	-
[46]	162	0,34	-	-	-

Medidas de *DLTS* (*Deep Level Transient Spectroscopy*) realizadas por G. K. Paul *et al.* [48] em um amplo intervalo de temperatura 100 – 350 K apresentam a existência de dois níveis de aprisionamento, estes defeitos estão posicionados 0,25 e 0,45 eV acima da banda de valência. A referência [48] mostra resultados que indicam, mas não confirmam, que o defeito em 0,25 eV se deve a  $V_{Cu(s)}$  e o segundo em 0,45 eV é relacionado a  $V_{Cu}$ . Este resultado experimental sugere que o defeito com menor energia de formação é  $V_{Cu(s)}$  e não  $V_{Cu}$  como obtido nos trabalhos teóricos apresentados na tabela I.2.3. A. F. Wright e J. S. Nelson [40] através da teoria dos funcionais de densidade também verificaram uma maior energia de formação para  $V_{Cu}$ , diferença de 0,1 eV. Portanto, este é um aspecto em aberto em relação a energia de formação de defeitos pontuais em  $Cu_2O$ .

Segundo o trabalho publicado por H. Raebiger *et al.* [47], a concentração máxima de  $V_{Cu}$  é  $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$  e  $V_{Cu}$  induz estados aceitadores tornando o  $Cu_2O$  semiconductor do tipo-p, porém a concentração de buracos livres a temperatura ambiente chega a apenas  $\sim 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ , pois nem todas  $V_{Cu}$  são ionizadas [47]. Estes resultados foram obtidos por cálculos de primeiros princípios.

A condução no  $Cu_2O$  surge da presença de buracos na banda de valência. A maioria dos óxidos mostra pouca mobilidade destes buracos devido ao fato dos estados  $O 2p$  da parte superior da banda de valência serem localizados. Porém, para o  $Cu_2O$  os estados superiores da banda de valência derivam de estados  $Cu 3d^{10}$  e estes apresentam maior mobilidade quando convertidos em buracos.

### I.2.4.2 - Ferromagnetismo Mediado por Defeitos em Óxidos

Desde a predição de T. Dietl *et al.* [49] de que uma variedade de semicondutores dopados com elementos ferromagnéticos poderiam apresentar temperatura de Curie excedendo a temperatura ambiente, denominados então de semicondutores magnéticos diluídos, diversos trabalhos veem relatando o comportamento ferromagnético para estes materiais. Curiosamente ferromagnetismo a temperatura ambiente tem sido encontrado em óxidos não dopados, CaO [15], TiO<sub>2</sub> [12,13], In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [12], MoO<sub>2</sub> [14] and Cu<sub>2</sub>O [16].

Para semicondutores dopados com elementos ferromagnéticos, o comportamento magnético pode ser descrito por interações de troca indiretas entre elétrons *d* via elétrons itinerantes de condução (interação RKKY) [49]. Por exemplo, para o sistema Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As átomos de Mn introduzem estados aceitadores pouco acima da banda de valência, a interação de troca entre elétrons *d* do Mn se dá através de cargas (buracos) geradas pela própria dopagem, isto leva o material a apresentar comportamento ferromagnético. Porém, para semicondutores não dopados em que não há elementos ferromagnéticos ou com camada *d* incompleta, não é esperado comportamento ferromagnético e se este ocorrer não pode ser descrito por interações RKKY.

A grande sensibilidade do sinal ferromagnético observado em muitos semicondutores para com as condições de crescimento, demonstrada pela falta de reprodutibilidade dos resultados por diferentes laboratórios (como exemplo são dadas referências para filmes de HfO<sub>2</sub>, [10,50,51]), e a dificuldade de relacionar os resultados experimentais com modelos ferromagnéticos estabelecidos leva a hipótese que o comportamento ferromagnético é mediado por defeitos, por exemplo, vacâncias de Cu para o Cu<sub>2</sub>O.

M. Venkatesan *et al.* [10] propuseram um mecanismo em que estados criados por vacâncias de O em óxidos semicondutores do tipo-n podem se misturar com estados *d* da banda de condução e transferir uma fração de elétrons para estados desocupados da banda de condução que por sua vez polarizam a banda de defeitos provendo o acoplamento ferromagnético. A figura I.2.11.a) ilustra este mecanismo. De modo análogo pode-se projetar um cenário para óxidos semicondutores do tipo-p, onde em tal cenário cargas podem ser transferidas da banda de valência formada por orbitais *d* totalmente preenchidos para estados aceitadores introduzidos pelas vacâncias que estão localizados a 0,1 – 0,4 eV da banda de valência, vide figura I.2.11.b). Portanto, nestes

modelos óxidos semicondutores do tipo-n e p podem apresentar magnetismo de Stoner.

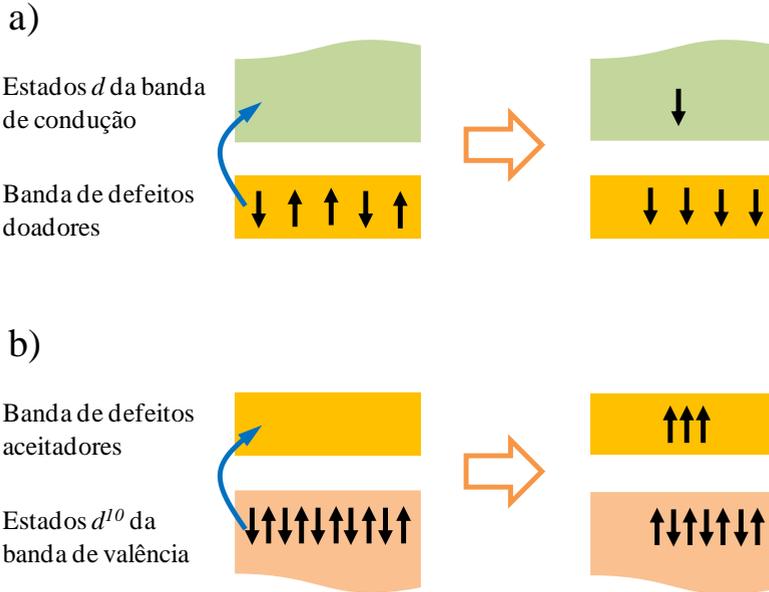


Figura I.2.11 (a) Modelo proposto por M. Venkatesan *et al.* para ferromagnetismo mediado por defeitos em óxidos semicondutores/isolantes do tipo-n não dopados [10]. (b) Modelo proposto para óxidos semicondutores/isolantes do tipo-p.

Para óxidos semicondutores com níveis muito baixos de dopagem ( $\sim 1\%$  at.), em que o acoplamento ferromagnético entre os elementos dopantes não é possível devido a grande distância média entre estes, dopantes servem como reservatórios de elétrons, podendo doar e recebê-los [52], assim como acontece para os defeitos pontuais no modelo apresentado no último parágrafo. A introdução de dopantes pode também alterar o nível de Fermi afim de que este cruze estados ocupados. Os átomos dopantes devem/podem coexistir em diferentes estados de carga, esta é uma característica apresentada por metais de transição e assim são os elementos indicados para processos de dopagem. Portanto, a dopagem com metais de transição pode fortalecer o ferromagnetismo causado por estados de defeitos ou ainda tornar ferromagnéticos semicondutores em que a densidade de defeitos é muito

baixa ou em que os níveis doadores ou aceitadores criados por defeitos se encontram muito longe da banda de condução ou valência, respectivamente.

Contudo, mesmo para casos em que a densidade de defeitos é baixa, não maior que 3%, o comportamento ferromagnético pode ser explicado através de acoplamento entre orbitais, como demonstrado por I. S. Elfimov *et al.* [11] para monóxidos divalentes com estrutura *rock salt* ou em compostos com coordenação octaédrica. Nesta referência os resultados foram obtidos através de cálculos de estrutura de banda utilizando *Local Density Approximation (LDA)*.

Trabalho publicado por C. Chen *et al.* [16] também relaciona o comportamento ferromagnético em óxidos semicondutores com defeitos. Neste caso, foi observada resposta ferromagnética para amostras de  $\text{Cu}_2\text{O}$  em forma de pó com grãos de diâmetro de  $\sim 1 \mu\text{m}$ . Cálculo por teoria dos funcionais de densidade revelou que a magnetização das amostras deve estar relacionada com vacâncias de Cu e que deve existir uma concentração mínima de 12,5% de vacâncias de Cu para que se observe o comportamento ferromagnético. A densidade de estados calculada para  $\text{Cu}_2\text{O}$  sem defeitos e com concentração de 25% de vacâncias de Cu é apresentada nas figuras I.2.12.a) e b), respectivamente. Na presença de vacâncias de Cu claramente estados para spin down cruzam a energia de Fermi, levando a um momento magnético efetivo de  $1,0 \mu_B/V_{\text{Cu}}$ . Nas figuras I.2.12.c) e d) podem ser observadas as densidades de estados para elétrons Cu  $3d$  e O  $2p$ , respectivamente. Estes elétrons formam a banda de valência do  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Com o uso da análise de população de Mulliken foi estimado que 67% do momento magnético induzido nos estados relacionados às vacâncias de cobre se deve a elétrons Cu  $3d$  e 33% a elétrons O  $2p$ .

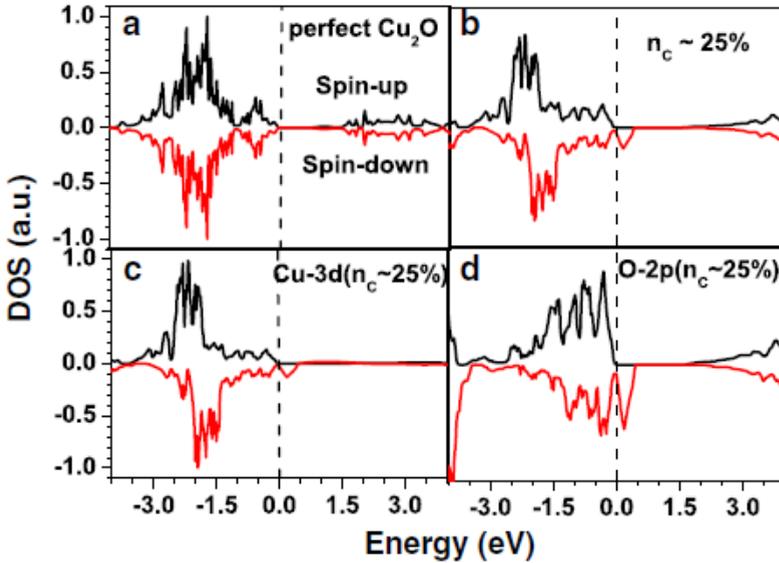


Figura I.2.12 Resultados para a densidade de estados em função da energia de ligação para (a)  $\text{Cu}_2\text{O}$  sem defeitos, (b)  $\text{Cu}_2\text{O}$  com 25% de  $V_{\text{Cu}}$ , (c) e (d) elétrons Cu  $3d$  e O  $2p$ , respectivamente, para  $\text{Cu}_2\text{O}$  com 25% de  $V_{\text{Cu}}$  [16].

### I.2.5 – Modelo de Wemple-DiDomenico

O modelo de Wemple-DiDomenico é baseado num modelo semi-clássico para a interação entre uma onda eletromagnética e um átomo que possui uma única frequência ressonante  $\omega_m$  que se deve à nuvem de elétrons que o rodeia. A presença do campo elétrico  $\mathbf{E}$ , como apresentado na figura I.2.13, desloca a nuvem de elétrons por uma distância  $\mathbf{l}$ , que equivale ao dipolo induzido  $\mathbf{p} = q\mathbf{l}$ . Se no sólido existem  $N$  átomos idênticos por unidade de volume, então o dipolo total induzido é  $\mathbf{P} = N\mathbf{p}$ , que para um meio linear também pode ser escrito da seguinte forma,  $\mathbf{P} = \epsilon_0\chi\mathbf{E}$  [53]. Onde,  $\epsilon_0$  é a constante dielétrica no vácuo e  $\chi$  é a susceptibilidade elétrica do sólido. O campo elétrico  $\mathbf{E}$  com frequência angular  $\omega$  é escrito da forma,  $E_{x(t)} = E_0\text{sen}(\omega t)$ , e induz oscilações forçadas do dipolo atômico através de força exercida sobre a nuvem eletrônica. O movimento dos núcleos atômicos pode ser ignorado já que a massa nuclear é muito maior que a massa eletrônica. Portanto, a

equação de movimento da nuvem eletrônica é descrita por um oscilador forçado e amortecido,

$$m_e \ddot{x} = -eE_x - m_e w_m^2 x - 2m_e \gamma \dot{x}. \quad (\text{Eq. I.2.9})$$

A inclusão do termo de amortecimento  $\gamma$  é uma consequência do fato que dipolos elétricos que oscilam podem perder energia por processos de colisão, em sólidos esta perda normalmente ocorre através da interação com fônons. Contudo, na sequência desta seção será assumido um oscilador forçado não amortecido ( $\gamma = 0$ ). Na equação I.2.9  $m_e$  é a massa efetiva do elétron.

Solução padrão para a equação I.2.9 é apresentada a seguir,

$$x_{(t)} = \frac{-eE_{x(t)}}{m_e (w_m^2 - w^2)}. \quad (\text{Eq. I.2.10})$$

Levando em conta as relações expostas acima para o dipolo elétrico total induzido se escreve,

$$n^2 - 1 = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_e (w_m^2 - w^2)} \because \chi \approx n^2 - 1, \quad (\text{Eq. I.2.11})$$

onde  $n$  é o índice de refração do sólido. A equação I.2.11, conhecida como Equação de Sellmeier, ainda pode ser reescrita em termos de energia da seguinte forma,

$$(n^2 - 1)^{-1} = \frac{\epsilon_0 m_e}{Ne^2 \hbar^2} E_m^2 - \frac{\epsilon_0 m_e}{Ne^2 \hbar^2} (hv)^2, \quad (\text{Eq. 2.12})$$

onde  $hv$  é a energia da radiação incidente.

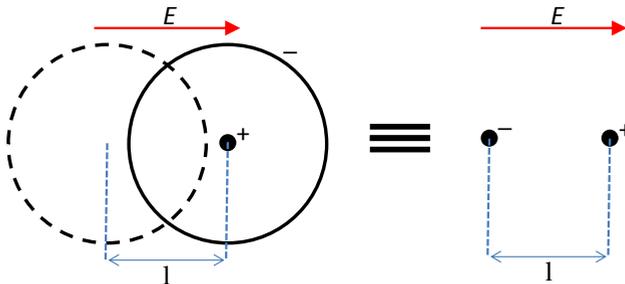


Figura 2 13 Esta ilustração demonstra o deslocamento (l) da nuvem eletrônica de um átomo devido ao campo elétrico externo  $E$  gerado por uma onda eletromagnética que incide no átomo.

No modelo de Wemple e DiDomenico este único oscilador não amortecido com energia  $E_m$  é utilizado para descrever a contribuição de transições interbandas para a dispersão de  $n$  [54],

$$(n^2 - 1)^{-1} = \frac{E_m}{E_d} - \frac{1}{E_d E_m} (h\nu)^2, \quad (\text{Eq. I.2.13})$$

onde  $E_d$  é a energia de dispersão que descreve a dispersão de  $n$  e é igual a,

$$E_d = \frac{Ne^2\hbar^2}{m_e} \cdot \frac{1}{E_m}. \quad (\text{Eq. I.2.14})$$

Portanto, a energia de dispersão  $E_d$  depende da densidade eletrônica, da massa efetiva do elétron e da energia de ressonância.

Wemple e DiDomenico propuseram relações empíricas para  $E_d$  e  $E_m$ . Onde  $E_m$  é definido como sendo proporcional a  $E_g$ ,  $E_m \sim 1,5x E_g$  [54]. O valor de  $E_d$  é relacionado com a distribuição de cargas de cada célula unitária, consequentemente com as ligações químicas. O fato de  $E_d$  ser dependente da distribuição de cargas na célula unitária faz com que também tenha ligação com a existência de defeitos no material, como vacâncias de átomos e átomos intersticiais. Quanto maior a densidade de defeitos maior o valor de  $E_d$  [55,56]. A equação I.2.15 apresenta relação empírica para  $E_d$  encontrada por Wemple e DiDomenico para um grande número de cristais com única espécie de ânion [54],

$$E_d = \beta N_e Z_a N_c, \quad (\text{Eq. I.2.15})$$

onde  $N_e$  é o número efetivo de elétrons de valência por ânion,  $Z_a$  é a valência do ânion,  $N_c$  é o número de coordenação do vizinho mais próximo para o cátion e o parâmetro  $\beta$  apresenta dois valores:  $\beta = 0,26 \pm 0,04$  eV para óxidos iônicos e  $\beta = 0,37 \pm 0,05$  eV para cristais covalentes.

### I.3 - Procedimentos Experimentais

#### I.3.1 – Eletrodeposição de Filmes de $\text{Cu}_2\text{O}$

A eletrodeposição de filmes finos de  $\text{Cu}_2\text{O}$  foi conduzida através do aparato experimental descrito na seção I.2.1. Sendo o eletrólito constituído de 0,4 M sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ) e 0,3 M de ácido láctico ( $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_3$ ). O pH do eletrólito foi ajustado pela adição de solução de 5,0 M de hidróxido de sódio ( $\text{NaOH}$ ). Durante a eletrodeposição a

temperatura do eletrólito foi monitorada e mantida constante em 25 °C, e o potencial aplicado no eletrodo de trabalho (ET) foi de -0,5 V vs. SCE.

Como ET (substrato) utilizou-se silício monocristalina (100) do tipo-n com resistividade entre 6 e 9  $\Omega$ .cm e filmes de Au e Ni evaporados sobre o Si(100). Os filmes metálicos foram obtidos por deposição física de vapor por feixe de elétrons, durante a deposição destes filmes a pressão da câmara foi mantida em  $10^{-6}$  Torr e a taxa de deposição em 1,0 Å/s, a espessura final dos filmes foi de 50 nm. A direção de crescimento preferencial dos filmes metálicos de Au e Ni é [111], como determinado por difração de raios X. O contra eletrodo (CE) escolhido foi uma folha de platina. O eletrodo de calomelano saturado (*saturated calomel electrode* – SCE), que apresenta um potencial de -0,24 V em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio foi empregado como eletrodo de referência (ER).

Antes que a pastilha de Si seja utilizada para eletrodeposição de  $\text{Cu}_2\text{O}$  ou evaporação de Au e Ni é necessário garantir que a superfície esteja livre de qualquer impureza, seja ela causada por partículas macroscópicas ou por óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ). A remoção das partículas macroscópicas é feita com água destilada e deionizada, e em seguida a pastilha de Si é mergulhada em solução diluída de HF (ácido fluorídrico), com concentração de 5% em volume, durante 20 segundos para que seja removido o  $\text{SiO}_2$ .

A lâmina de Si é fixada a uma haste rígida de aço inoxidável e através desta haste é então feita a conexão elétrica com o potenciostato. Para garantir o contato ôhmico entre a haste e a face rugosa da pastilha de Si é utilizada uma liga de gálio-índio (GaIn).

O conjunto haste metálica (suporte) / pastilha de Si é eletricamente isolado do eletrólito devido ao uso da fita dupla-face, deixando exposta apenas uma área de 0,5  $\text{cm}^2$  da superfície do Si, onde será depositado o filme de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Na Figura I.3.1 é apresentado este arranjo.

Este procedimento para eletrodeposição de camadas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  foi empregado com sucesso em diferentes trabalhos desenvolvidos no LFFS [57–60]. A eficiência deste processo de eletrodeposição é de 90% [60].

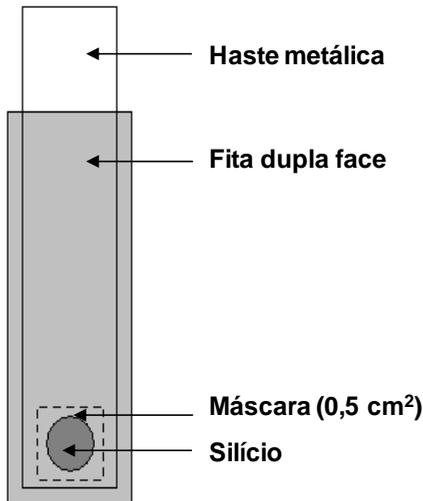


Figura I.3.1 Eletrodo de trabalho. A área tracejada representa a área do silício do tipo n que está sob a fita dupla face.

### I.3.1.1 – Eletrodeposição de Filmes de $\text{Cu}_2\text{O}$ dopado com Co

A eletrodeposição de filmes dopados com Co foi realizada através do procedimento descrito na seção I.3.1, contudo como fonte de íons  $\text{Co}^{2+}$  foi adicionado ao eletrólito  $\text{CoSO}_4$ . A concentração máxima deste reagente foi 16 mM, para concentrações superiores foi verificada a formação de substância insolúvel [58]. O pH do eletrólito foi mantido em 10,00. Através de curvas de voltametria e transientes de corrente foi verificado na referência [58] que íons  $\text{Co}^{2+}$  não são eletroquimicamente reduzidos à potencial de  $-0.5 \text{ V vs. SCE}$  e que portanto são incorporados ao filme por processo de adsorção.

### I.3.1.2 – Eletrodeposição de Filmes de $\text{Cu}_2\text{O}$ dopado com Bi

O mesmo procedimento para eletrodeposição de filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  não dopado e dopado com Co foi empregado para a produção de filmes dopados com Bi. Ao eletrólito da seção I.3.1 foi adicionado 15 mM  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  e o pH foi mantido em 9,00. Filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  dopado com Bi foram eletrodepositados com diferentes valores de potencial,  $-0.375$ ,  $-0.400$  e  $-0.425 \text{ V vs. SCE}$ . Curvas de voltametria sem e com 15 mM

$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  são exibidas na figura I.3.2, nas quais não é observada diferença entre as curvas para o intervalo de potencial elétrico utilizado na eletrodeposição dos filmes (vide figura inserida), indicando a não redução de íons  $\text{Bi}^{3+}$ . As setas em azul na figura I.3.2 indicam o potencial em que se inicia a redução de Cu metálico, a adição de  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  inibi esta redução, mesmo comportamento é verificado quando é adicionado  $\text{CoSO}_4$  [58]. Para potenciais mais negativos que  $-0,70$  e  $-0,77$  V vs. SCE ocorre a evolução de hidrogênio para eletrólito sem  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$  e com  $15$  mM  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ , respectivamente.

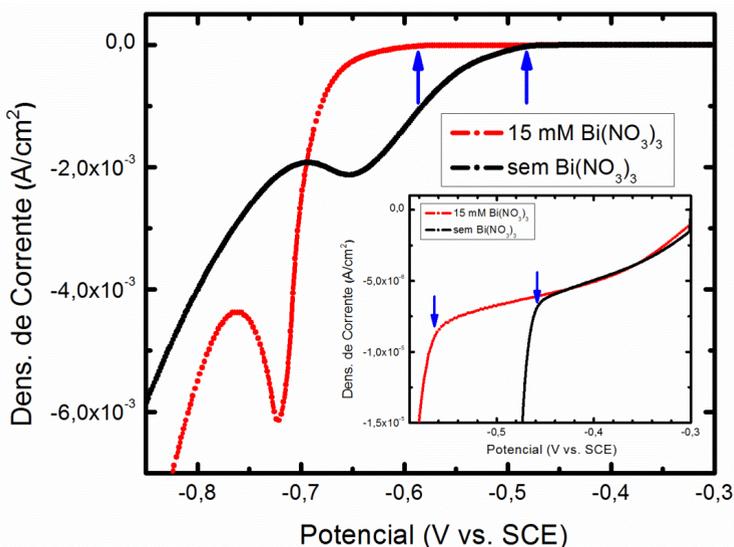


Figura I.3.2 Voltamogramas com velocidade de varredura de  $10$  mV/s para eletrólitos sem e com  $15$  mM  $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ . A temperatura do eletrólito foi mantida constante em  $25$  °C e o pH em  $9,00$ . As setas em azul indicam a redução de Cu metálico. O gráfico inserido é um aumento da região entre  $-0,3$  e  $-0,6$  V vs. SCE.

### I.3.2 – Difratometria de raios X (DRX)

Esta técnica consiste na interação de ondas eletromagnéticas (raios X) com a matéria e tem como objetivo o estudo das propriedades estruturais dos materiais, como a orientação cristalográfica, tipo de célula unitária e parâmetro de rede. Caracteriza-se pela alta eficiência,

simples aplicação e por não ser destrutiva.

Os raios X possuem comprimento de onda entre 0,01 e 100 Å, da ordem da distância interatômica encontrada em redes cristalinas. Portanto, a interação desta radiação eletromagnética com o arranjo atômico ordenado da matéria acaba por gerar padrões de interferência, através dos quais podemos obter informações acerca do material.

Em 1913 W. L. Bragg apresentou um modelo simples para a difração de raios X por um cristal [61], que supõe que planos atômicos reflitam especularmente as ondas incidentes de raios X. Para determinada condição, as reflexões geradas por planos paralelos produzem interferência construtiva, esta condição é conhecida como Lei de Bragg e é expressa pela seguinte equação,

$$2d\text{sen}\theta = m\lambda \quad (\text{Eq. I.3.1})$$

onde  $d$  é a distância entre planos paralelos,  $\theta$  o ângulo de incidência da radiação sobre estes planos,  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação incidente e  $m$  é um número inteiro. A figura I.3.3 exemplifica este processo.

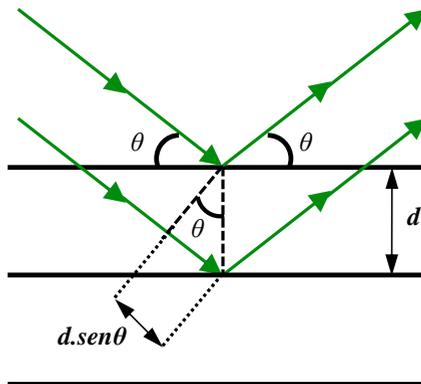


Figura I.3.3 Representação da difração de raios X por planos cristalinos de mesma família (paralelos).

Através do sinal difratado, advindo da interferência construtiva nos planos atômicos regulares do material, é possível gerar um difratograma que representa a intensidade da radiação espalhada em função do ângulo  $2\theta$ . Neste difratograma pode-se observar picos de intensidade referentes a ângulos de incidência em que a lei de Bragg é satisfeita. Utilizando-se a equação I.3.1 se obtém a distância entre

planos de uma mesma família, sendo que cada pico se relaciona com um plano cristalográfico em específico.

O parâmetro de rede para um material com estrutura cúbica pode ser calculado através da equação I.3.2, que relaciona as distâncias interplanares com os índices de Müller ( $h$ ,  $k$  e  $l$ ) que indexam o plano e com o parâmetro de rede ( $a$ ).

$$a = d \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (\text{Eq. I.3.2})$$

### I.3.3 – Microscopia de Força Atômica

A microscopia de força atômica permite a obtenção de imagens com alta resolução, da ordem de nanômetros, e é principalmente devido a esta característica que esta microscopia se destaca no estudo da topografia de superfícies.

O princípio de funcionamento do microscópio de força atômica consiste na varredura da superfície da amostra por uma ponta de prova com alguns micrometros de comprimento e com aproximadamente 30 nm de raio final. Esta ponta está fixada numa haste flexível, na qual incide um feixe de laser que é refletido e então detectado por um fotodiodo de quadrante que funciona como um detector da posição do feixe refletido, vide figura I.3.4.

A varredura da ponta sobre a superfície da amostra é realizada por cerâmicas piezoelétricas que promovem o deslocamento da ponta nos três eixos cartesianos.

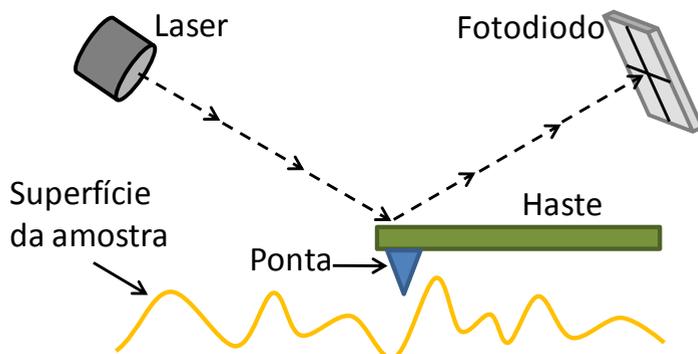


Figura I.3.4 Princípio de funcionamento do microscópio de força atômica.

### I.3.4 – Espectroscopia Óptica

A espectroscopia óptica consiste na obtenção dos sinais de reflectância ou transmitância de uma amostra em função do comprimento de onda da radiação incidente, neste trabalho o equipamento utilizado para este fim foi um espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo Lambda 750, com esfera integradora. Através da análise dos sinais de transmissão e reflectância é possível calcular grandezas como índice de refração, coeficiente de absorção e gap de energia do semiconductor.

O espectrofotômetro é composto por uma ou mais lâmpadas que emitem radiação em uma faixa do espectro desejada. A partir de um conjunto de lentes, espelhos e fendas o feixe de radiação é direcionado para incidência sobre monocromadores que definem um determinado comprimento de onda ao feixe. Após passar pelos monocromadores este feixe entra na câmara da amostra. A figura I.3.4 descreve o interior desta câmara para uma configuração utilizada em medidas de reflectância.

Na figura I.3.5 vemos dois feixes, com um determinado comprimento de onda, que sofrem reflexões por espelhos, sendo que um deles incide sobre a amostra de referência e o outro na amostra de interesse. É importante ressaltar que estes dois feixes entram alternadamente dentro da câmara. O material que compõe a amostra de referência é conhecido como spectralon e sua refletividade é tida como sendo de 100%. Estes feixes incidentes são refletidos pelas amostras para dentro de uma esfera denominada de esfera integradora, a qual tem a superfície revestida com spectralon. A esfera integradora tem como função capturar os feixes refletidos, fazendo com que ao incidir sobre sua superfície sejam novamente refletidos até que encontrem o detector posicionado em sua base. A intensidade do sinal refletido pela amostra é comparado ao da amostra de referência e então é obtido o valor de reflectância para determinado comprimento de onda.

O espectro de reflectância é obtido pelo equipamento, o qual faz uma varredura automática de comprimento de onda dentro da faixa especificada. A figura I.3.6 apresenta espectros padrão de reflectância para amostras voluméticas de prata, ouro e cobre, a diminuição no sinal de reflectância é causada pela absorção da radiação incidente pelo material [62].

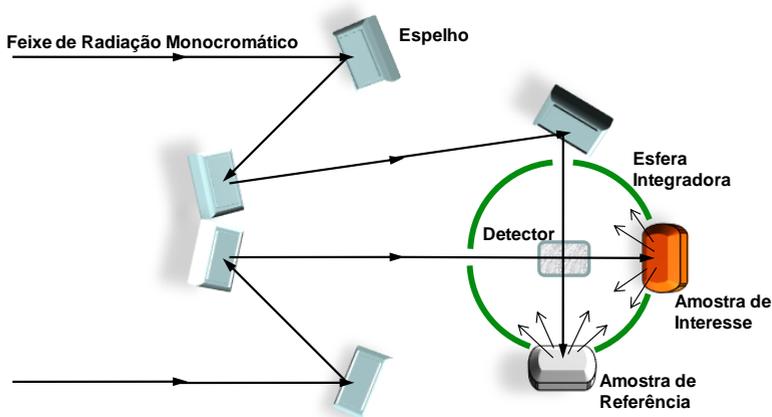


Figura I.3.5 Representação da câmara da amostra de um espectrofotômetro, com um arranjo experimental para medidas de reflectância. O detector encontra-se abaixo do plano definido pela amostra e os feixes incidentes.

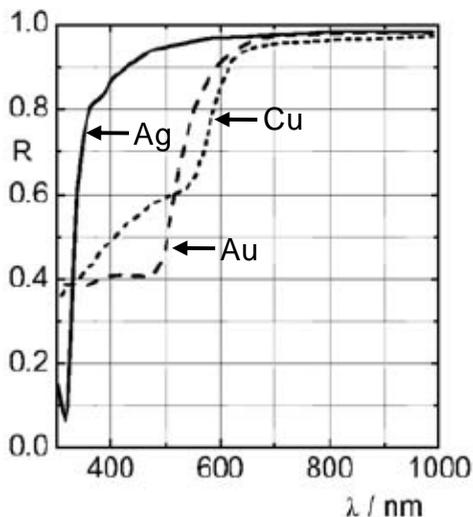


Figura I.3.6 Espectros de reflectância para incidência normal sobre a superfície de amostras volumétricas de prata (linha contínua), ouro (linha tracejada) e cobre (linha pontilhada). Retirado da referência [62].

### I.3.4.1 - Reflectância de Filmes Finos

Nesta seção serão apresentados os métodos utilizados para determinação das propriedades ópticas de filmes finos através de medidas de reflectância.

O sistema em estudo consiste de um filme fino depositado sobre um substrato espesso, como apresentado na figura I.3.7, onde uma onda eletromagnética incide sobre este filme formando um pequeno ângulo  $\theta$  ( $\sim 8^\circ$ ) com a normal à superfície. A figura I.3.7 apresenta também as reflexões e refrações que esta onda pode sofrer após a incidência, através das quais são formados vários feixes (A, B, C,...) que então constituirão o sinal de reflectância. Porém, quando o coeficiente de absorção do filme não for aproximadamente zero, serão basicamente os feixes A e B que contribuirão para a formação deste sinal.

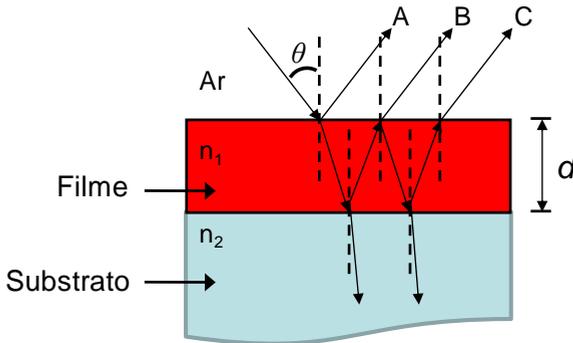


Figura I.3.7 Representação do fenômeno de reflectância de uma onda eletromagnética ao incidir sobre um filme fino depositado sobre um substrato espesso.

Considerando uma onda eletromagnética incidente sobre um filme com espessura  $d$  e  $r_1$  e  $r_2$  como os coeficientes de reflexão da interface ar-filme e filme-substrato, a equação para a reflexão  $R$  formada pelos feixes A e B é dada por [63],

$$R = \frac{A + 2 \cdot r_1 \cdot r_2 \cdot \cos \varphi}{B + 2 \cdot r_1 \cdot r_2 \cdot \cos \varphi} \quad (\text{Eq. I.3.3.a})$$

$$A = r_1^2 \cdot \exp(\alpha \cdot d) + r_2^2 \cdot \exp(-\alpha \cdot d) \quad (\text{Eq. I.3.3.b})$$

$$B = \exp(\alpha \cdot d) + r_1^2 \cdot r_2^2 \cdot \exp(-\alpha \cdot d) \quad (\text{Eq. I.3.3.c})$$

$$\varphi = \frac{4 \cdot \pi \cdot n_1 \cdot d}{\lambda} \quad (\text{Eq. I.3.3.d})$$

$$r_1 = \frac{1 - n_1}{1 + n_1}; r_2 = \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \quad (\text{Eq. I.3.3.e})$$

onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção do filme,  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação incidente,  $n_1$  e  $n_2$ , respectivamente, índice de refração do filme e do substrato. Caso a espessura do filme seja da ordem do comprimento de onda, o sinal de reflectância será formado por oscilação dependente de  $\cos\varphi$ , que surge devido à interferência entre os feixes A e B. Tendo máximos e mínimos que obedecem a relação,

$$\frac{4 \cdot \pi \cdot n_1 \cdot d}{\lambda_m} = m\pi \quad (\text{Eq. I.3.4})$$

onde  $m$  é a ordem da interferência, e pode ser determinada pelas seguintes equações [64],

$$m \cong \frac{\lambda_m}{\lambda_{m+1} - \lambda_m} \quad (\text{Eq. I.3.5.a})$$

$$m \cong \frac{\lambda_m}{\lambda_m - \lambda_{m-1}} \quad (\text{Eq. I.3.5.b})$$

$$m \cong \frac{\lambda_{m+1} + \lambda_{m-1}}{\lambda_{m+1} - \lambda_{m-1}} \quad (\text{Eq. I.3.5.c})$$

Como exemplo, na figura I.3.8 é apresentado espectro de reflectância para filme fino de  $\text{SiO}_2$  com 100 nm de espessura depositado sobre Si [63]. Devido à proximidade dos valores da espessura do filme e do comprimento de onda da radiação incidente nota-se a existência de oscilações no espectro.

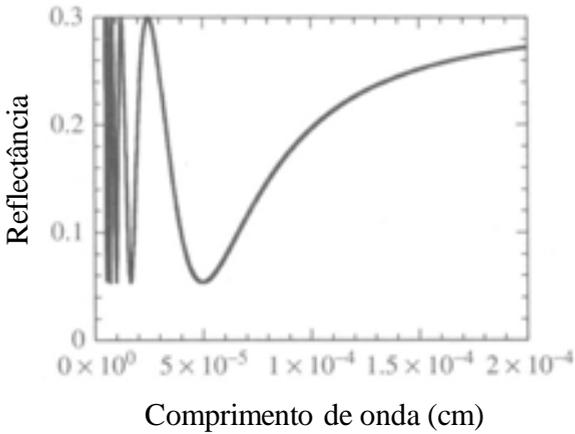


Figura I.3.8 Representação do fenômeno de reflectância de uma onda eletromagnética ao incidir sobre um filme fino de  $\text{SiO}_2$  depositado sobre um substrato espesso. Retirado da referência [63].

Portanto, através da equação I.3.4 é possível obter o índice de refração do filme para os comprimentos de onda referentes aos máximos e mínimos do espectro de reflectância e o coeficiente de extinção ( $k$ ) é calculado levando em conta a diferença entre o valor do índice de refração entre um mínimo e um máximo e o coeficiente de extinção do máximo ou mínimo anterior, como expresso na equação I.3.6,

$$n^2 - k^2 = \epsilon' \quad (\text{Eq. I.3.6.a})$$

$$k_m^2 = n_m^2 - n_{m-1}^2 - k_{m-1}^2 \quad (\text{Eq. I.3.6.b})$$

∴  $n_m^2 - n_{m-1}^2 - k_{m-1}^2 - \epsilon'_m + \epsilon'_{m-1} \sim n_m^2 - n_{m-1}^2 - k_{m-1}^2$   
 onde  $\epsilon'$  é a parte real da constante dielétrica.

O coeficiente de absorção é dado por  $4\pi k/\lambda$  e a relação entre o coeficiente de absorção e a energia da radiação incidente ( $h\nu$ ) para um semiconductor com gap direto é dada pela equação I.3.7,

$$ah\nu = A(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (\text{Eq. I.3.7})$$

onde  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  a frequência da onda eletromagnética incidente,  $A$  uma constante que reflete a qualidade cristalográfica do material e  $E_g$  é o gap de energia do semiconductor. O valor de  $E_g$  é encontrado utilizando o método de Tauc, que consiste em construir um gráfico de  $(ah\nu)^2$  vs.  $h\nu$  e extrapolar a região linear a zero [65].

### I.3.5 – Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV)

O magnetômetro de amostra vibrante (MAV) se destaca por seu bom desempenho, baixo custo e simplicidade de funcionamento. Possuindo uma sensibilidade da ordem de  $10^{-6}$  emu.

Neste magnetômetro a amostra é fixada na extremidade de uma haste rígida, que então oscila com uma frequência definida  $\omega$  e amplitude constante. Perpendicularmente à direção de movimento da amostra é aplicado um campo magnético uniforme  $\vec{H}$  que induz a esta um momento de dipolo magnético  $\vec{\mu}$ . A oscilação com frequência  $\omega$  da amostra magnetizada induz uma voltagem alternada nas bobinas de detecção, obedecendo à lei de Faraday-Lenz. A amplitude desta tensão é proporcional à magnetização da amostra  $\vec{M} = n\vec{\mu}$ , onde  $n$  é a densidade de momentos magnéticos. Através deste procedimento é possível a obtenção de  $\vec{M}$  em função de  $\vec{H}$ .

A haste em que a amostra está fixa tem liberdade para girar em torno de seu eixo, permitindo variar o ângulo em que o campo é aplicado. Esta versatilidade se torna útil no estudo de anisotropia magnética.

### I.4 - Resultados e Discussões

A seção de resultados e discussões está dividida em três tópicos:

- Propriedades Estruturais e Ópticas de Filmes Eletrodepositados de  $\text{Cu}_2\text{O}$  não dopado;
- Propriedades Estruturais, Ópticas e Elétricas de Filmes Eletrodepositados de  $\text{Cu}_2\text{O}$  dopado com Bi;
- Propriedades Magnéticas de Filmes Eletrodepositados de  $\text{Cu}_2\text{O}$  não dopado e dopado com Co.

O primeiro tópico trata da caracterização de filmes eletrodepositados sobre Si(100), Au/Si(100) e Ni/Si(100) sob pH 10,00 e 10,10. A direção de crescimento dos filmes nestas diferentes condições, assim como as propriedades ópticas serão estudadas. O modelo de Wemple e DiDomenico será aplicado ao dados experimentais de reflectância óptica, será verificado que o parâmetro  $E_d$  do modelo de Wemple e DiDomenico pode ser utilizado na descrição da densidade de vacâncias de Cu ( $V_{\text{Cu}}$  ou  $V_{\text{Cu(s)}}$ ) no  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

No segundo tópico são apresentados resultados que demonstram aumento da condutividade elétrica do  $\text{Cu}_2\text{O}$  devido à dopagem com Bi. Esta variação da condutividade elétrica é justificada pela formação de um maior número de vacâncias de Cu, concomitantemente é observado aumento de  $E_d$ , tal resultado dá maior validade a aplicação do modelo de Wemple e DiDomenico no estudo da densidade de vacâncias de Cu em filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Com a ajuda do modelo de Wemple e DiDomenico, na terceira parte serão apresentados resultados que indicam que o comportamento ferromagnético encontrado para filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  não dopado e dopado com Co está relacionado às vacâncias de Cu.

#### **I.4.1 – Propriedades Estruturais e Ópticas de Filmes Eletrodepositados de $\text{Cu}_2\text{O}$ não dopado**

A direção de crescimento de um material pode ser determinada pelo acoplamento com o substrato ou por condições específicas do meio em que o material é crescido. Como apresentado na seção I.2.2.1, o pH do eletrólito desempenha importante papel em relação o crescimento de camadas de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . O número de átomos de oxigênio por unidade de área para os planos  $\text{Cu}_2\text{O}$  (100), (110) e (111), é respectivamente, 2,78, 5,89 e 8,83  $\text{nm}^{-2}$ . Portanto, para baixo pH a direção [100] de crescimento é privilegiada por apresentar a menor densidade de átomos de oxigênio e para alto pH a direção [111] é a direção mais rápida de crescimento.

A direção preferencial de crescimento dos filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  foi determinada por difratogramas de raios X em modo Bragg-Brentano ou comumente denominado de  $\theta$ - $2\theta$ . A figura I.4.1.a) apresenta difratogramas de filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  com espessura de 1250 nm eletrodepositados sobre Si(100). Nesta figura pode ser notada uma clara dependência da orientação dos filmes com o pH do eletrólito. Filmes com forte orientação na direção [200] são obtidos quando o pH do eletrólito se encontra em 10,00 e a orientação [111] quando em pH 10,10. Mesmo comportamento é observado para filmes eletrodepositados em Au/Si(100), figura I.4.1.b), porém em pH 10,00 é possível observar também os picos  $\text{Cu}_2\text{O}$  (111), (220) e (311). Filmes eletrodepositados sobre Ni apresentam em ambos os pHs maior intensidade para o pico  $\text{Cu}_2\text{O}$ (111), vide figura I.4.1.c).

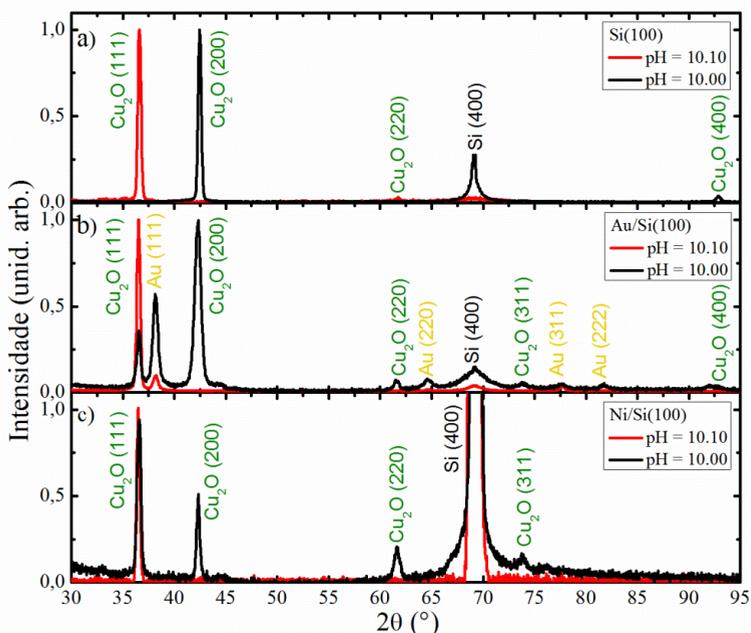


Figura I.4.1 DRX realizada em filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  com 1250 nm de espessura eletrodepositados sobre (a) Si(100), (b) Au/Si(100) e (c) Ni/Si(100) a partir de eletrólitos com pH 10,00 e 10,10. A radiação utilizada é  $\text{CuK}_\alpha$ .

Na tabela I.4.1, é exibida a quantidade de material que tem crescimento na direção [100] e [111] para filmes depositados em pH 10,00 e 10,10, respectivamente. Estes valores são calculados através da normalização das intensidades dos picos (111), (200) e (220) por 1,00, 0,40 e 0,36, respectivamente, tais valores representam as intensidades esperadas para uma amostra de  $\text{Cu}_2\text{O}$  com distribuição de grãos randômica [1]. As porcentagens foram calculadas através das seguintes relações,

$$P_{(200)} = \dot{I}_{(200)} / (\dot{I}_{(111)} + \dot{I}_{(200)} + \dot{I}_{(220)}) \quad (\text{Eq. I.4.1})$$

e

$$P_{(111)} = \dot{I}_{(111)} / (\dot{I}_{(111)} + \dot{I}_{(200)} + \dot{I}_{(220)}), \quad (\text{Eq. I.4.2})$$

onde  $\dot{I}$  é a intensidade normalizada.

Tabela I.4.1 Quantidade de  $\text{Cu}_2\text{O}$  com crescimento na direção [100] e [111] para filmes depositados em pH 10,00 e 10,10, respectivamente.

	$P_{(200)}$ (pH = 10,00)			$P_{(111)}$ (pH = 10,10)		
	Ni/Si(100)	Au/Si(100)	Si(100)	Ni/Si(100)	Au/Si(100)	Si(100)
250 nm	29 %	65 %	100 %	100 %	100 %	100 %
750 nm	30 %	88 %	100 %	100 %	100 %	93 %
900 nm	60 %	89 %	100 %	100 %	100 %	93 %
1250 nm	59 %	88 %	100 %	100 %	100 %	94 %

A partir dos valores de porcentagem da tabela I.4.1 é visível que a direção [100] é privilegiada em pH 10,00 e a direção [111] em pH 10,10. Filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  eletrodepositados sobre Au/Si(100) e Ni/Si(100) em pH 10,00 tem sua textura na direção [100] aumentada durante o crescimento, já que as primeiras camadas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  nestes substratos não estão orientadas preferencialmente na direção [100], mas na direção [111].

Também deve-se levar em conta a influência do substrato no crescimento de filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , como observado na tabela I.4.1 as primeiras camadas crescidas em Au/Si(100) e Ni/Si(100) e pH 10,00 têm direção de crescimento [111], o que provavelmente se deve a um melhor casamento das distâncias interatômicas das faces  $\text{Cu}_2\text{O}(111)$  com Au(111) e Ni(111). Isto é confirmado ao se comparar o desemparelhamento (*mismatch*) dos átomos nas interfaces  $\text{Cu}_2\text{O}(111)/\text{Au}(111)$  e  $\text{Cu}_2\text{O}(100)/\text{Au}(111)$ , que apresenta valores máximos de 4,6 % e 17,4 %, respectivamente. O crescimento inicial na direção [111] está bem claro no difratograma  $\theta$ - $2\theta$  do filme de  $\text{Cu}_2\text{O}$  com 100nm depositado sobre Au/Si(100) e apresentado na figura I.4.2. Para o substrato Ni/Si(100) é obtido para as interfaces  $(2 \times 1)\text{Cu}_2\text{O}(111)/(3 \times 4)\text{Ni}(111)$  e  $(1 \times 1)\text{Cu}_2\text{O}(100)/(2 \times 1\text{R}30^\circ)\text{Ni}(111)$  desemparelhamento de 4,2 % e 13,4 %, respectivamente.

Para o substrato Si(100) não é notada influência do substrato, pois as interfaces  $\text{Cu}_2\text{O}(100)/\text{Si}(100)$  e  $\text{Cu}_2\text{O}(111)/\text{Si}(100)$  apresentam o mesmo desemparelhamento de átomos e igual a 10,1%. Para a interface  $\text{Cu}_2\text{O}/\text{Si}(100)$  é importante chamar atenção para existência de uma camada de  $\text{SiO}_2$  entre o filme de  $\text{Cu}_2\text{O}$  e o substrato [58]. A existência desta camada não fechada de  $\text{SiO}_2$  foi previamente relatada em trabalho publicado por Switzer *et al.* [30], onde o crescimento epitaxial de  $\text{Cu}_2\text{O}$  foi justificado pela nucleação de sementes epitaxiais de  $\text{Cu}_2\text{O}$  em direto contato com o substrato (Si).

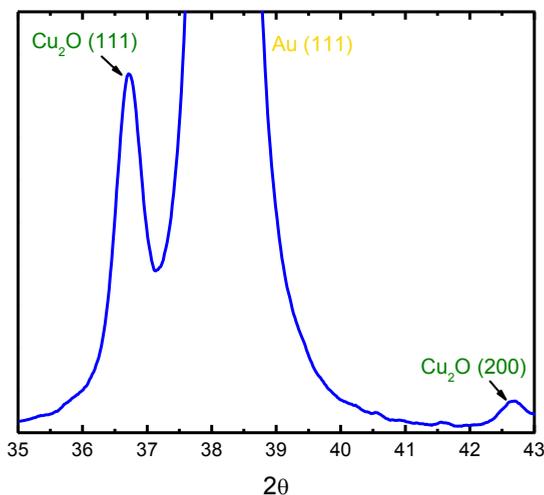


Figura I.4.2 Difratoograma  $\theta$ - $2\theta$  para filme de  $\text{Cu}_2\text{O}$  com 100 nm eletrodepositado sobre Au/Si(100).

Visto que Si(100) pode acomodar planos  $\text{Cu}_2\text{O}(100)$  tão bem quanto planos  $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ , este substrato foi escolhido para deposição de filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  em pH 9,95 e 10,15. A figura I.4.3 apresenta difratogramas  $\theta$ - $2\theta$  nas regiões de difração dos picos  $\text{Cu}_2\text{O}(111)$ , (200) e (220). Comparando a intensidade difratada entre filmes eletrodepositados em pH 9,95 e 10,00 (figura I.4.3.a)) não é notada alguma diferença relevante, ambos os filmes apresentam forte crescimento na direção [100]. Por outro lado, o aumento de 0,05 no pH de 10,10 para 10,15 leva a mudanças no crescimento do  $\text{Cu}_2\text{O}$ , como é mostrado na figura I.4.3.b). O pico (220) torna-se menos intenso e o pico (111) mais intenso com o aumento do pH. Através destes resultados pode se afirmar que a transição de crescimento da direção [100] para [111] segue a densidade de oxigênio em cada plano do  $\text{Cu}_2\text{O}$ , com o crescimento na direção [110] sendo um caso intermediário.

Dos resultados apresentados acima se pode concluir que a eletrodeposição de camadas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  é um processo de crescimento seletivo no qual a direção cristalográfica de crescimento para filmes espessos pode ser selecionada através de parâmetros de deposição, a qual é, [100] para pH 10,00 ou inferior e [111] para pH 10,10 ou superior. Para camadas finas, a influência da orientação do substrato deve ser levada em conta.

Através da caracterização por difração de raios X também é obtido o parâmetro de rede dos filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , porém estes dados serão apresentados posteriormente acompanhados dos dados referentes à caracterização óptica.

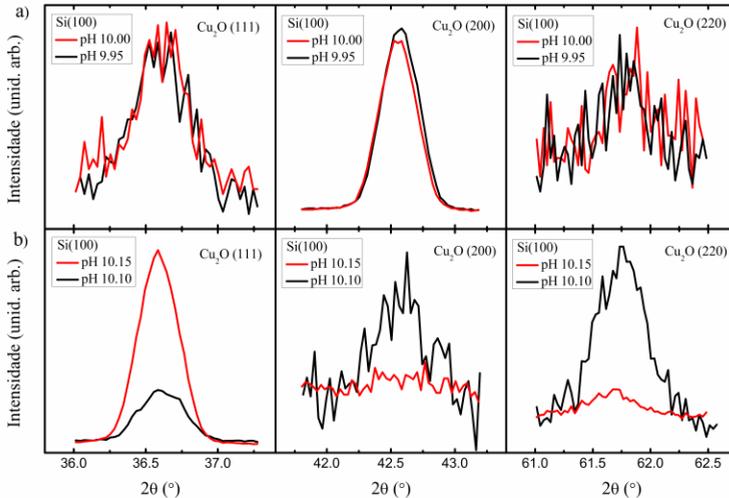


Figura I.4.3 Difratoograma  $\theta$ - $2\theta$  de filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  eletrodepositados em (a) pH 9,95 e 10,00 e (b) pH 10,10 e 10,15. Em (a) a espessura de ambos os filmes é 750 nm e em (b) 600 nm.

Além das mudanças estruturais induzidas nas camadas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  pela alteração do substrato e pH do eletrólito, também podem ser observadas alterações na morfologia dos filmes. A figura I.4.4 apresenta na coluna da direita imagens de AFM para filmes eletrodepositados em pH 10,00 e na coluna da esquerda em pH 10,10, sequencialmente sobre Si(100), Au/Si(100) e Ni/Si(100), a espessura de todos os filmes é igual a 1250 nm. Independentemente do substrato os filmes eletrodepositados em pH 10,00 apresentam morfologia granular, apenas o tamanho de grão se altera. A morfologia dos filmes depositados em pH 10,10 é formada por grãos tipo folha (*leaf-like structure*) para o substrato Si(100) e piramidal para Au/Si(100) e Ni/Si(100).

A rugosidade (desvio de alturas) dos filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  pode ser obtida através das imagens de AFM apresentadas na figura I.4.4, para tal foi utilizado o software PicoScan 5.3. Filmes eletrodepositados sobre Si(100) apresentam rugosidade igual a 16,4 e 17,9 nm para pH 10,00 e

10,10, respectivamente. Para o substrato Au/Si(100) os valores são, 16,7 e 16,5 nm (pH 10,00 e 10,10, respectivamente). Enquanto que para estes dois substratos os valores da rugosidade dos filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  são muito semelhantes para as duas condições de pH, para filmes sobre Ni/Si(100) a rugosidade encontrada para filmes eletrodepositados em pH 10,00 e 10,10 é igual a 18,7 e 33,8 nm, respectivamente.

As razões para tais alterações da morfologia e rugosidade em filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  não são imediatamente claras e carecem de um estudo mais aprofundado. Dados a respeito da rugosidade de filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  eletrodepositados sobre Si(100) e Ni/Si(100) em pH 10,00 são encontrados na referência [59].

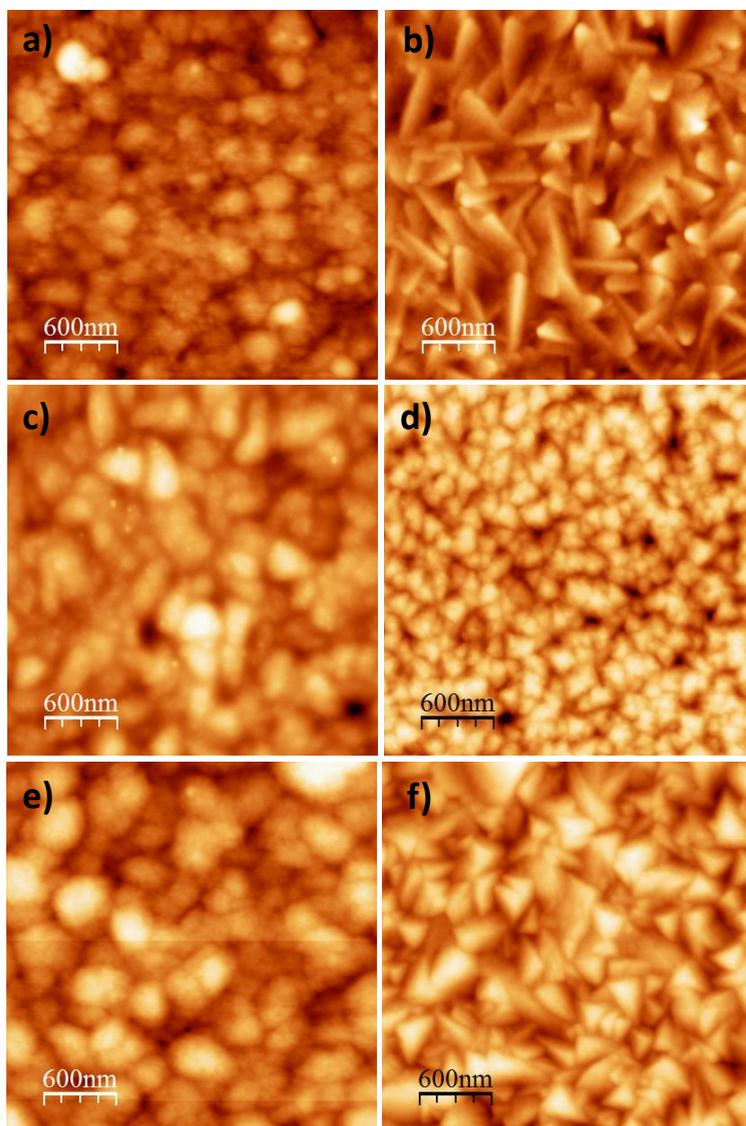


Figura I.4.4 Imagens de AFM da superfície de filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  com 1250 nm eletrodepositados em pH 10,00 (coluna da esquerda) e 10,10 (coluna da direita) sobre (a) e (b) Si(100), (c) e (d) Au/Si(100) e (e) e (f) Ni/Si(100).

Propriedades ópticas de materiais cristalinos podem ser fortemente influenciadas pelo arranjo atômico, o qual por sua vez é ligado as propriedades estruturais, como o parâmetro de rede e a densidade de defeitos. Com o intuito de estudar esta relação entre propriedades ópticas e estruturais em filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , espectros de reflectância foram obtidos para comprimentos de onda no intervalo de 250-2500 nm.

A figura I.4.5 apresenta o espectro de reflectância de um filme de  $\text{Cu}_2\text{O}$  com 750 nm eletrodepositado sobre Si(100) e com pH do eletrólito igual a 10,00. Este espectro é representativo para os demais filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  eletrodepositados com diferentes espessuras em diferentes substratos e sob pHs 10,00 e 10,10.

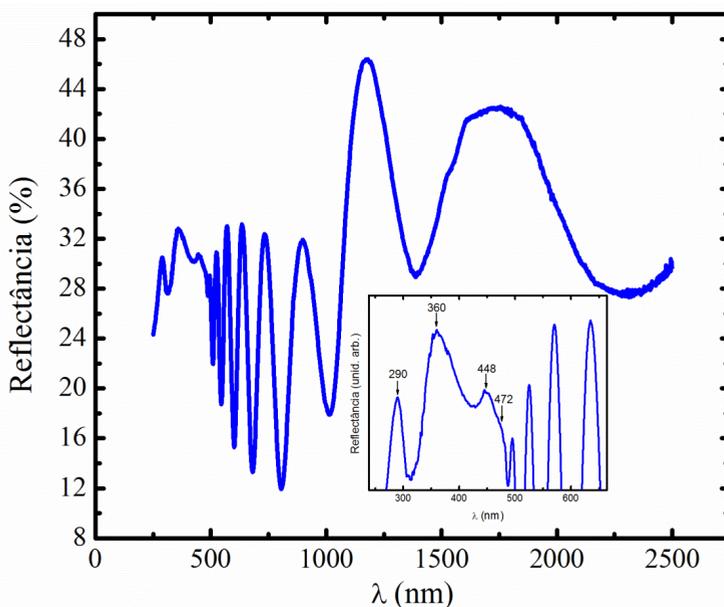


Figura I.4.5 Espectro de reflectância de filme de  $\text{Cu}_2\text{O}$  eletrodepositado em pH 10,00 sobre Si(100) e com 750 nm de espessura.

Na figura I.4.5 a diminuição do sinal de reflectância em torno de 1100 nm está relacionada com o *gap* de energia do Si. A subsequente diminuição da amplitude de oscilação é devido ao *gap* de energia do  $\text{Cu}_2\text{O}$ , se extinguindo em  $\sim 474$  nm. Em comprimentos de onda iguais a

290, 360, 448 e 472 nm são observados picos do sinal de reflectância relacionados a singularidades de Van Hove na densidade de estados do  $\text{Cu}_2\text{O}$  [66], vide figura inserida em I.4.5. Os picos em 290 (4,28 eV) e 360 nm (3,44 eV) se devem, respectivamente, as transições  $M_1 \rightarrow M_1$  e  $X_3 \rightarrow X_1$  na zona de Brillouin [67]. O pico em 450 nm (2,76 eV) corresponde a transição  $\Gamma_8^+ - \Gamma_8^-$  (transição índigo). A transição azul ( $\Gamma_7^+ - \Gamma_8^-$ ) ocorre em 481 nm (2,58 eV). A posição destes picos e a relação de intensidades estão de acordo com resultados encontrados na referência [66]. Todas as transições observadas podem estar associadas à formação de éxcitons [38,66]. As transições entre as bandas  $\Gamma_7^+$  e  $\Gamma_8^+$  com a mais baixa banda de condução  $\Gamma_6^+$ , transições amarela e verde, respectivamente, são muito fracas para serem observadas neste experimento.

O índice de refração ( $n$ ) vs. comprimento de onda ( $\lambda$ ) foi obtido através de espectros como o apresentado na figura I.4.5 e das equações I.3.4 e I.3.5. Os resultados encontrados para filmes eletrodepositados sobre Si(100) e pH do eletrólito igual a 10,00 podem ser observados na figura I.4.6. O comportamento do índice de refração em função do comprimento de onda e os seus valores estão de acordo com a literatura [34,68]

O abrupto aumento de  $n$  entre 500 e 600 nm está relacionado com a borda de absorção do  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Para comprimentos de onda maiores que  $\sim 800$  nm  $n$  é praticamente constante.

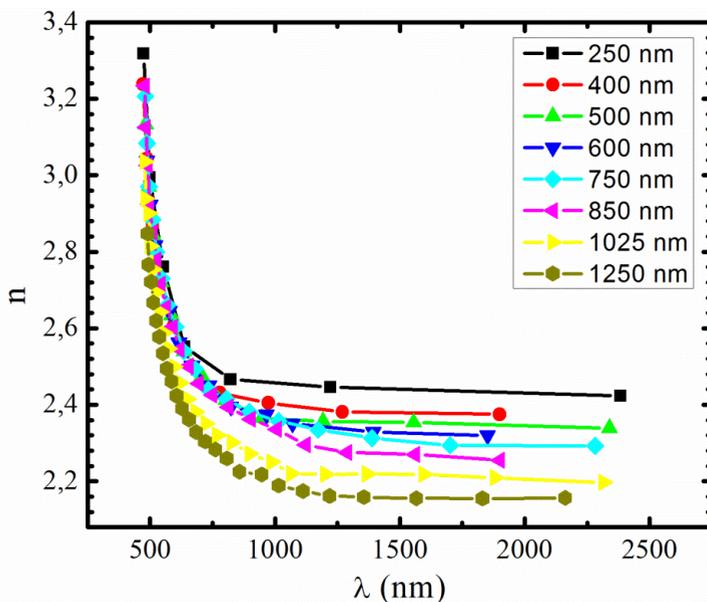


Figura I.4.6 Índice de refração vs. comprimento de onda para filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  com diferentes espessuras depositados sobre  $\text{Si}(100)$  a pH 10,00.

Como pode ser observado na figura I.4.6,  $n$  diminui com o aumento da espessura dos filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  eletrodepositados sobre  $\text{Si}(100)$  em pH 10,00. Com o intuito de checar se este comportamento é similar para os filmes eletrodepositados sobre  $\text{Au}/\text{Si}(100)$  e  $\text{Ni}/\text{Si}(100)$  e nos diferentes pHs (10,00 e 10,10), a figura I.4.7 apresenta valores de  $n$  obtidos para  $\lambda$  igual a 1500 nm. Para os três substratos e ambos pHs,  $n$  diminui com o aumento da espessura. Para  $\text{Cu}_2\text{O}$  eletrodepositado em  $\text{Si}(100)$  e  $\text{Au}/\text{Si}(100)$ ,  $n$  diminui linearmente e com coeficiente angular semelhante. Os filmes crescidos em pH 10,10 apresentam valores de  $n$  superiores do que os obtidos para filmes em pH igual a 10,00. A caracterização óptica de filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sobre  $\text{Si}(100)$  e pH 10,10 com espessura superior a 750 nm não é possível devido a baixa refletividade destes filmes, provavelmente isto se deve a morfologia em forma de folha observada por AFM. Para filmes depositados sobre  $\text{Ni}/\text{Si}(100)$ ,  $n$  inicialmente decresce de forma mais abrupta do que para os substratos  $\text{Si}(100)$  e  $\text{Au}/\text{Si}(100)$ , mas para espessuras superiores a 750 nm  $n$  é muito semelhante aos filmes sobre  $\text{Si}(100)$ . Outro ponto importante em

relação aos filmes eletrodepositados sobre Ni/Si(100) é a pequena ou nula diferença entre filmes obtidos em pH 10,00 e 10,10.

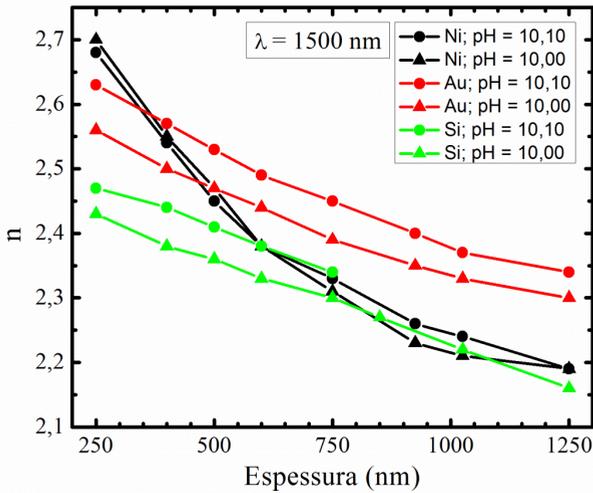


Figura I.4.7 Índice de refração em função da espessura de filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  eletrodepositados sobre Si(100), Au/Si(100) e Ni/Si(100) em pH 10,00 e 10,10.

Com o intuito de obter informações acerca da relação entre  $n$  e a microestrutura dos filmes, foi feito uso da relação de dispersão de Wemple e DiDomenico [54] (equação I.2.13). A figura I.4.8.a) apresenta o gráfico de  $(n^2 - 1)$  vs.  $(h\nu)^2$  para camadas de  $\text{Cu}_2\text{O}$  crescidas nos três substratos e com 250 e 1250 nm de espessura obtidas em pH 10,00 e 10,10. Através de resultados da literatura para diferentes materiais é de conhecimento que a dispersão óptica neste tipo de gráfico apresenta como característica comum a baixas energias desvio da linearidade com curvatura positiva e a altas energias curvatura negativa [54,69]. A curvatura negativa a altas energias é observada na figura I.4.8.a) e se deve a absorção óptica. Para o intervalo de baixas energias o obtido é curvatura negativa no lugar da esperada curvatura positiva, tal comportamento deve estar relacionado a baixa densidade de cargas livres no  $\text{Cu}_2\text{O}$  [70], não maior que  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  [71]. A região linear do gráfico  $(n^2 - 1)$  vs.  $(h\nu)^2$  é ajustada através da equação I.2.13, os parâmetros  $E_d$  e  $E_m$  então obtidos são apresentados nas figuras I.4.8.b) e I.4.8.c), respectivamente.

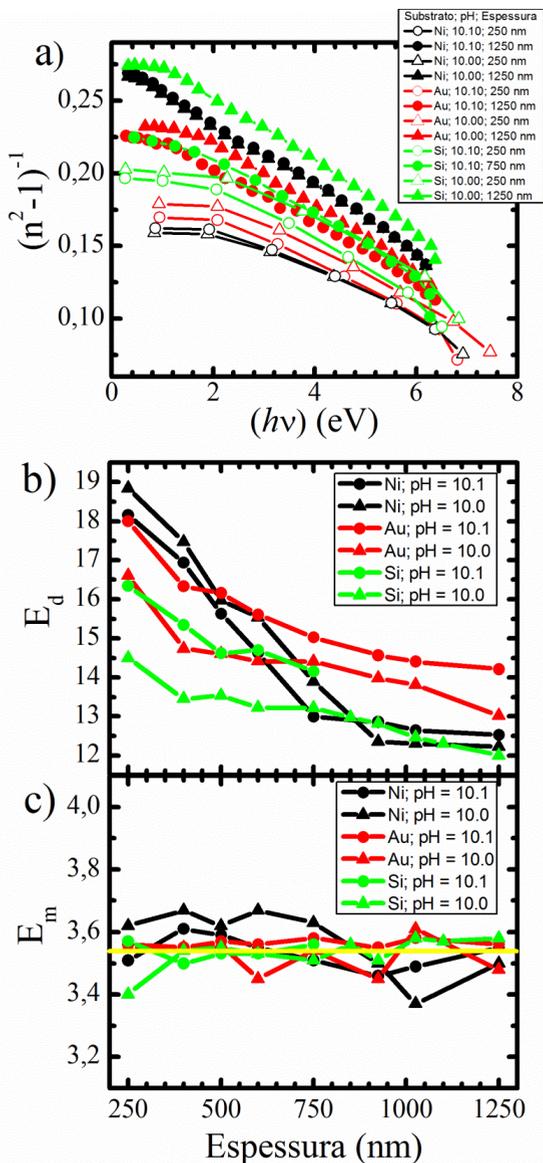


Figura I.4.8 (a) Gráfico de  $(n^2-1)$  vs.  $(hv)^2$ . (b)  $E_d$  e (c)  $E_m$  para filmes de Cu<sub>2</sub>O com diferentes espessuras eletrodepositados sobre Si(100), Au/Si(100) e Ni/Si(100), sob pH 10,00 e 10,10. Em (c) a linha horizontal em amarelo indica o valor médio de  $E_m$ .

Como exposto na seção I.2.5 o parâmetro  $E_d$  do modelo de Wemple e DiDomenico é relacionado através da equação I.2.15 com a distribuição de cargas de cada célula unitária. Sendo o  $\text{Cu}_2\text{O}$  um óxido semiconductor caracterizado por vacâncias de Cu,  $E_d$  deve apresentar dependência com a densidade destes defeitos. Sendo assim, os valores de  $E_d$  presentes na figura I.4.8 indicam que quanto maior a espessura dos filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  menor é a densidade de vacâncias de Cu e filmes eletrodepositados em pH 10,10 sobre Si(100) e Au/Si(100) apresentam maior densidade de vacâncias de Cu que filmes depositados em pH 10,00.

O valor de  $E_d$  esperado para o  $\text{Cu}_2\text{O}$  através da equação I.2.15 é igual a  $8,3 \pm 1,3$  eV ( $\beta = 0,26 \pm 0,04$ ,  $N_e = 8$ ,  $N_c = 2$  e  $Z_a = 2$ ). Conforme os filmes se aproximam da forma volumétrica, a medida que as camadas vão crescendo, o valor de  $E_d$  experimental tenderia ao valor calculado. Este seria um comportamento esperado e explicaria a diminuição de  $E_d$  com a espessura observado na figura I.4.8.b), pois no início do crescimento o acoplamento com o substrato pode induzir uma alta densidade de defeitos.

Cálculos de primeiros princípios mostram que o plano (111) do  $\text{Cu}_2\text{O}$  apresenta a menor energia de formação de vacâncias de Cu [72]. Este resultado indica que a densidade destes defeitos pontuais deve ser maior em camadas com crescimento [111] do que [100]. Portanto, a densidade de vacâncias de Cu em filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  é diretamente proporcional a porcentagem de material com crescimento na direção [111]. Este dado da literatura fortalece a interpretação apresentada em que  $E_d$  é proporcional a densidade de vacâncias de Cu.

Filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sobre Ni/Si(100) não apresentaram clara diferença para  $E_d$  entre filmes eletrodepositados em pH 10,00 e 10,10, este comportamento é explicado pela baixa preferência de crescimento na direção [100] em pH 10,00. Apenas ~59% do filme com 1250 nm cresce na direção [100].

Na figura I.4.8.c) é observado que  $E_m$  não depende dos parâmetros de deposição (espessura do filme, substrato e pH do eletrólito). A linha amarela contínua representa o valor médio de  $E_m$ , o qual é  $3,54 \pm 0,06$  eV, o erro indicado é o desvio padrão da média.

Indício de alteração na configuração de defeitos na rede cristalina do  $\text{Cu}_2\text{O}$  em função da espessura de filmes eletrodepositados de  $\text{Cu}_2\text{O}$  é também obtido por medidas de espalhamento Raman. As figuras I.4.9.a) e b) apresentam espectros Raman obtidos para filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  com 250 e 1250 nm de espessura, respectivamente. Estes resultados revelam

modos vibracionais proibidos para um cristal de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sem defeitos, o  $\text{Cu}_2\text{O}$  deveria exibir um único modo de vibração ativo no espalhamento Raman em  $540 \text{ cm}^{-1}$ . No entanto, é sabido que a existência de outros modos vibracionais no  $\text{Cu}_2\text{O}$  torna-se possível na presença de defeitos pontuais na rede cristalina do  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Na figura I.4.9 a intensidade relativa entre os picos em  $216$  e  $640 \text{ cm}^{-1}$  é invertida quando filmes com  $250$  e  $1025 \text{ nm}$  de espessura são comparados. Este comportamento pode ser entendido como efeito da alteração das propriedades, como densidade, dos defeitos pontuais no  $\text{Cu}_2\text{O}$  em função da espessura do filme.

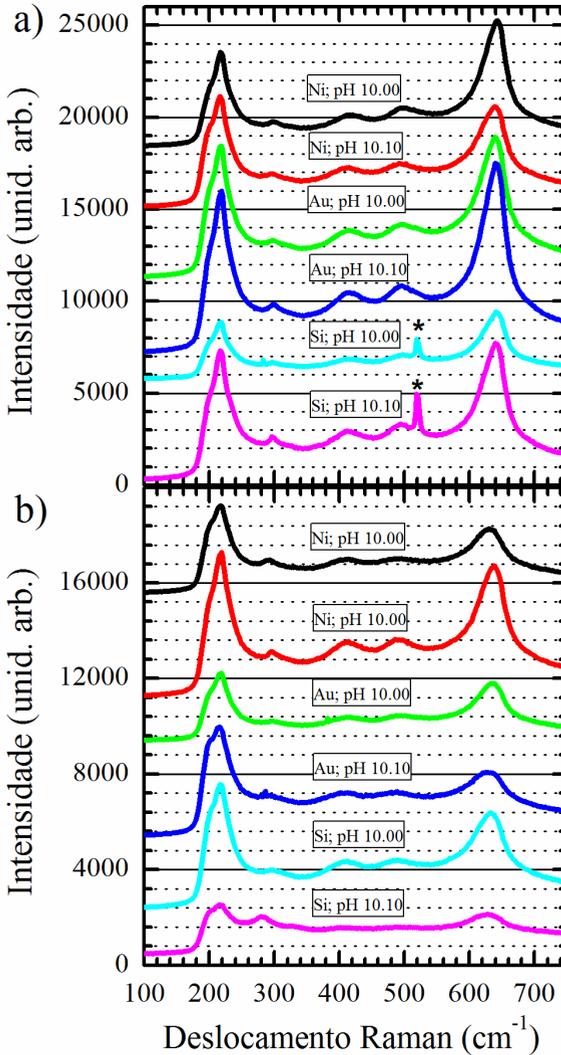


Figura I.4.9 Espectros Raman para filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  eletrodepositados sobre Ni/Si(100), Au/Si(100) e Si(100), e pHs 10,00 e 10,10. Em (a) e (b) a espessura dos filmes é 250 e 1025 nm, respectivamente. Picos Raman com símbolo \* pertencem ao substrato Si(100).

A fim de obter o *gap* de energia  $E_g$  para os filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , o coeficiente de absorção obtido pela equação I.3.6 foi ajustado pela relação de Tauc (equação I.3.7). Um exemplo deste ajuste é apresentado na figura I.4.10.a). Valores de  $E_g$  em função da espessura para filmes eletrodepositados em diferentes substratos e pHs são exibidos na figura I.4.10.b) e importante transição de valores altos para baixos de  $E_g$  é verificada e será comentada no próximo parágrafo. A energia  $E_m$  pode ser calculada através de  $E_g$  através da relação  $E_m = (1,53 \pm 0,05)E_g$  proposta por Wemple e DiDomenico [54], onde o valor de  $3,55 \pm 0,2$  eV é encontrado para  $E_g$  médio de  $2,32 \pm 0,08$  eV, o valor de  $E_m$  está em excelente concordância com o valor médio indicado na figura I.4.8.c).

Na figura I.4.10.c) é apresentado o parâmetro de rede do  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtido através das medidas de DRX. Os resultados indicam que a transição de  $E_g$  está associada com aumento do parâmetro de rede. A inversa proporcionalidade entre  $E_g$  e parâmetro de rede é também observada através da comparação de valores destas duas grandezas para filmes com mesma espessura, mas depositados sob diferentes condições (substrato e pH do eletrólito). Porém, note que para espessuras intermediárias esta comparação não é válida devido a transição mencionada acima.

O aumento do parâmetro de rede significa expansão do espaço interatômico da célula unitária e conseqüentemente fortalecimento das interações Cu-Cu entre as duas redes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  entrelaçadas. A partir de resultados teóricos é esperado que uma interação Cu-Cu mais intensa reduza  $E_g$ . [8], e este comportamento é confirmado pelos resultados apresentados nas figuras I.4.10.b) e c). Este comportamento havia sido apenas observado experimentalmente para a liga de  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{SrCu}_2\text{O}_2$  [73].

Para camadas finas de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , antes da transição do parâmetro de rede, o valor do parâmetro de rede é inferior ao valor esperado para amostras livres de tensões ( $4,27 \text{ \AA}$ ), a causa para tal estresse compressivo inicial pode ser devido a dois fatores:

- 1 – Desemparelhamento atômico entre as redes cristalográficas do filme de  $\text{Cu}_2\text{O}$  e do substrato;
- 2 – Alta densidade de vacâncias de Cu que tende a diminuir o parâmetro de rede [46].

No entanto, conforme o filme de  $\text{Cu}_2\text{O}$  cresce a influência da interface se torna mais fraca e, pela interpretação dada para a figura I.4.8.b), a densidade de vacâncias de Cu diminui com o aumento da espessura. Desta maneira, de forma a relaxar a estrutura do  $\text{Cu}_2\text{O}$ , o

parâmetro de rede a uma espessura crítica repentinamente aumenta. Este ponto crítico se encontra por volta de 500 nm para filmes depositados em Si(100) (pH 10,10) e Au/Si(100) (ambos pHs) e 900 nm para o caso do substrato Si(100) (pH 10,00) e Ni/Si(100) (ambos pHs).

Para camadas mais espessas de Cu<sub>2</sub>O, depois da transição do parâmetro de rede, o valor do parâmetro de rede é ainda inferior ao valor esperado para amostras volumétricas (4,27 Å), indicando que a densidade de defeitos (vacâncias) nas amostras ainda estaria elevado e explicaria os valores de  $E_d$  iguais ou superiores a 12 eV, bem acima do esperado de 8,3 eV pela teoria de Wemple e DiDomenico.

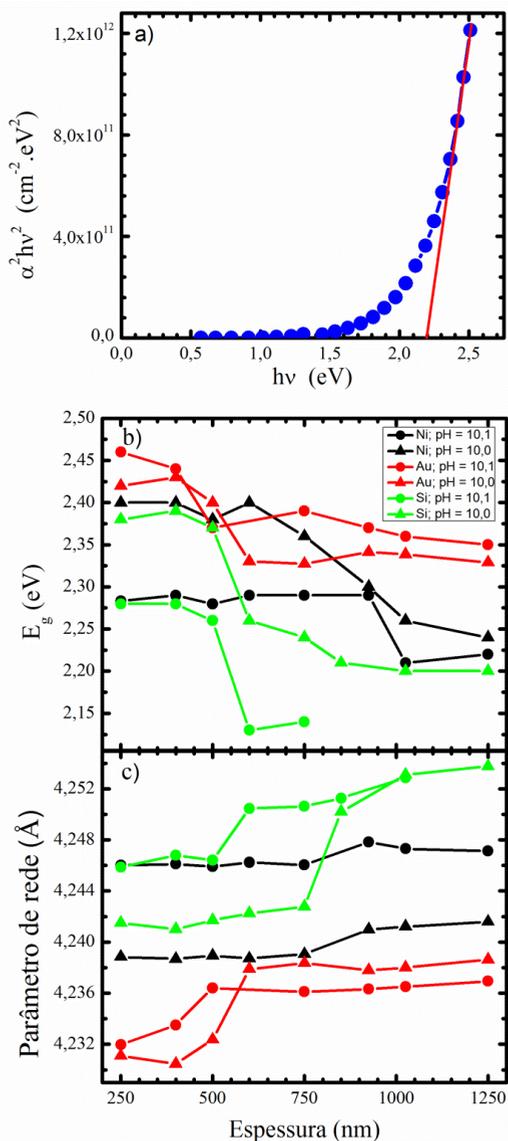


Figura I,4.10 (a) Gráfico  $(ahv)^2$  vs.  $(h\nu)$  para filme de Cu<sub>2</sub>O com 1250 nm eletrodepositado sobre Si(100) em pH 10,00, a extrapolação a zero da linha contínua designa o valor de  $E_g$ . (b) Parâmetro de rede e (c)  $E_g$  do Cu<sub>2</sub>O em função da espessura.

#### I.4.2 - Propriedades Estruturais, Ópticas e Elétricas de Filmes Eletrodepositados de $\text{Cu}_2\text{O}$ dopado com Bi

Nesta seção serão apresentados resultados referentes a amostras de  $\text{Cu}_2\text{O}$  dopadas com Bi eletrodepositadas em pH 9,00 sobre Si(100). Nestas amostras foram realizadas medidas de DRX com o intuito de verificar a cristalinidade e a existência ou não de fases cristalográficas relacionadas ao elemento Bi. As figuras I.4.11.a), b) e c) apresentam difratogramas para amostras dopadas com Bi depositadas em diferentes potenciais, por motivo de comparação a figura I.4.11.d) se refere à amostra não dopada. Para os diferentes potenciais de deposição testados não se observa segregação de fases contendo Bi, apenas picos para a fase  $\text{Cu}_2\text{O}$ . A posição dos picos  $\text{Cu}_2\text{O}$  (111), (200) e (220) para amostras dopadas, independe do potencial de deposição, não se altera, ou seja, estes filmes apresentam mesmo parâmetro de rede e igual a 4,22 Å. Como pode ser observado através das linhas verticais descontínuas que indicam a posição dos três picos de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , a amostra não dopada apresenta seus picos de difração deslocados para a esquerda dos picos das amostras dopadas. Isto significa um maior parâmetro de rede para amostra não dopada de 4,27 Å, característico para amostra de  $\text{Cu}_2\text{O}$  sem tensões (volumétricas). A redução do parâmetro de rede para filmes dopados deve estar relacionada à dopagem substitucional de íons  $\text{Bi}^{3+}$  na rede cristalina do  $\text{Cu}_2\text{O}$ , a qual induz a criação de vacâncias de Cu e consequentemente redução do parâmetro de rede [46].

A concentração de Bi nos filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  foi mensurada por emissão de raios X induzida por prótons (*proton induced X-ray emission – PIXE*) e espectroscopia por dispersão de energia (*energy dispersion spectroscopy – EDS*), através de ambas as técnicas o valor encontrado foi de 8%at., para todos os filmes apresentados na figura I.4.11, independente do potencial de deposição.

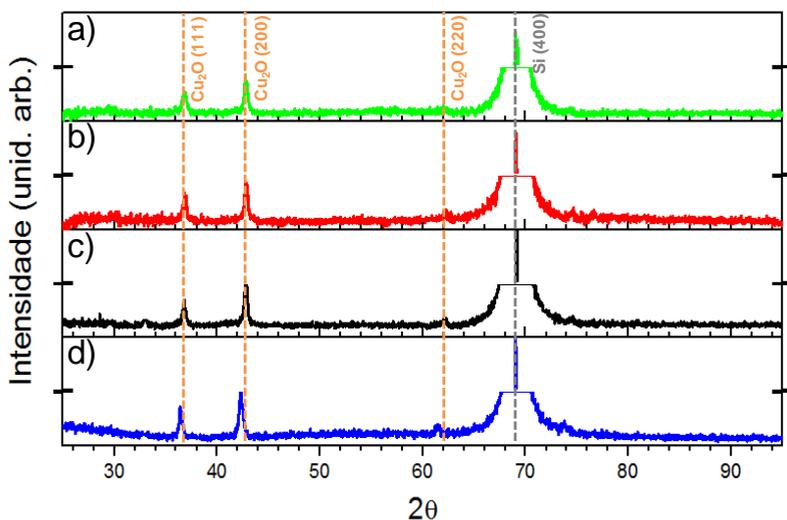


Figura I.4.11 DRX para filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  dopado com Bi obtido com potencial de deposição igual a (a)  $-0,425$ , (b)  $-0,400$  e (c)  $-0,375$  V vs. SCE. (d) DRX para filme de  $\text{Cu}_2\text{O}$  não dopado eletrodepositado com potencial igual a  $-0,425$  V vs. SCE. Todos os filmes foram depositados sobre Si(100) e com pH do eletrólito igual a 9,00, a espessura destes filmes é de 250 nm.

Através da intensidade dos picos  $\text{Cu}_2\text{O}$  observados nos difratogramas da figura I.4.11 foi calculada a porcentagem de material com crescimento na direção [100], para intensidades dos picos normalizadas em função do fator de espalhamento de cada plano, e apresentada na tabela I.4.2. Estes resultados mostram que a direção de crescimento [100] é privilegiada a medida que o potencial de eletrodeposição é mais positivo, fato que está de acordo com os resultados da referência [16]. A amostra não dopada eletrodepositada em  $-0,425$  V vs. SCE apresenta maior orientação [100] que a amostra equivalente dopada com Bi.

Tabela I.4.2 Porcentagem de  $\text{Cu}_2\text{O}$  com orientação de crescimento [100].

<b>Amostra:</b>	-0,425 V dopada Bi	-0,400 V dopada Bi	-0,375 V dopada Bi	-0,425 V não dopada
<b>Direção [100]:</b>	60%	65%	69%	69%

Na figura I.4.12 são apresentadas imagens obtidas por AFM da superfície de filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  dopado com Bi eletrodepositados sobre Si(100), a espessura dos filmes é de 250 nm. Para os três potenciais de eletrodeposição a morfologia dos filmes é granular, porém o filme depositado sob potencial de -0,375 V vs. SCE apresenta maior tamanho de grão que os demais. A rugosidade média quadrática obtida através do software PicoScan 5.3 em função da espessura dos filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  pode ser verificada na figura I.4.12.d). Para as três condições de deposição, a rugosidade média quadrática cresce com o aumento da espessura dos filmes. A amostra depositada em potencial menor em módulo, -0,375 V vs. SCE, apresenta maior rugosidade em toda faixa de espessuras analisadas, sendo igual a 29 nm para 250 nm de espessura. As amostras eletrodepositadas nos outros dois potenciais apresentam rugosidades em função da espessura muito semelhantes.

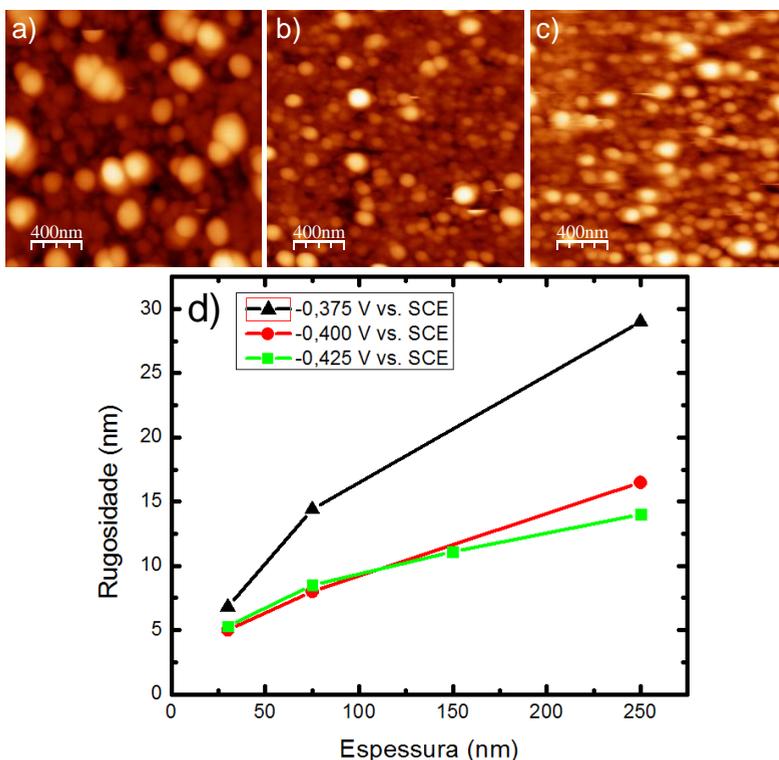


Figura I.4.12 Imagens obtidas por AFM da superfície de filmes de Cu<sub>2</sub>O dopado com Bi. Estes filmes tem espessura de 250 nm e foram eletrodepositados sob potencial de (a) -0,375, (b) -0,400 e (c) -0,425 V vs. SCE e com pH do eletrólito igual a 9,00. Em (d) a rugosidade média quadrática é apresentada em função da espessura dos filmes.

Assim como na seção I.4.1, dados de reflectância óptica foram utilizados para obtenção de  $E_g$  e  $n$ , os valores obtidos são apresentados nas figuras I.4.13.a) e b), respectivamente.  $E_g$  aumenta com a incorporação de íons Bi<sup>3+</sup>, este comportamento está relacionado com a diminuição do parâmetro de rede que leva ao enfraquecimento da interação Cu-Cu entre duas redes entrelaçadas de Cu<sub>2</sub>O. O aumento de  $E_g$  com o potencial de deposição provavelmente se deve a mudanças estruturais como a exposta na tabela I.4.2. Na figura I.4.13.b) são apresentados valores de  $n$  em função do comprimento de onda, claramente filmes de Cu<sub>2</sub>O dopado com Bi apresentam elevados valores

de  $n$  em comparação à filmes não dopados. Além deste comportamento,  $n$  diminui com o potencial de deposição.

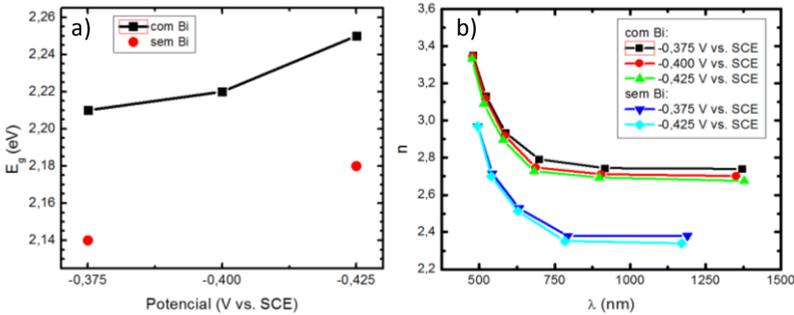


Figura I.4.13 (a)  $E_g$  vs. potencial de eletrodeposição e (b)  $n$  em função do comprimento de onda incidente para filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  dopado com Bi e não dopado eletrodepositado em pH 9,00.

Aos dados da figura I.4.13.b) foi aplicado o modelo de Wemple e DiDomenico e extraído o parâmetro  $E_d$  que é exibido na figura I.4.14.a). O valor de  $E_d$  para filmes dopados com Bi é 5 eV maior que para filmes não dopados, este aumento se deve a formação de vacâncias de Cu induzida pela incorporação de íons  $\text{Bi}^{3+}$  [8]. Os resultados da figura I.4.14.a) também indicam que filmes eletrodepositados com potenciais mais elevados em módulo devem apresentar menor concentração de vacâncias de Cu. São consideradas duas hipóteses para esta redução de vacâncias de Cu, (i) o aumento da taxa de redução  $\text{Cu}^{2+} + e^- \rightarrow \text{Cu}^+$  com o potencial de eletrodeposição inibi a formação de vacâncias de Cu e (ii) o maior potencial em módulo aumenta a densidade local de íons  $\text{Cu}^{2+}$  na interface filme/eletrolito aumentando a energia de formação de vacâncias de Cu, como apresentado na figura I.2.10.

Forte indício ou prova que a densidade de vacância de Cu é proporcional ao parâmetro  $E_d$  do modelo de Wemple e DiDomenico é obtido através de medidas de resistividade dos mesmos filmes dopados com Bi utilizados para caracterização óptica. O método e aparato experimental utilizado para determinação da resistividade elétrica do  $\text{Cu}_2\text{O}$  é descrito na referência [74]. De acordo com a figura I.4.14.b) a resistividade decresce mais de uma ordem de grandeza para filmes dopados com Bi, isto ocorre devido ao aumento da densidade de portadores de carga (buracos gerados por vacâncias de Cu ionizadas [47]), portanto este resultado está de acordo com as conclusões obtidas

para  $E_d$ . Além disto, é observado o aumento da resistividade com o potencial de eletrodeposição, indicando a diminuição de vacâncias de Cu, mesma informação foi obtida pela análise de  $E_d$ .

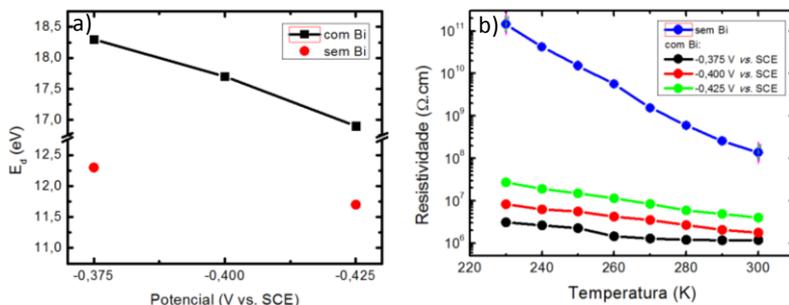


Figura I.4.14 (a) Parâmetro  $E_d$  do modelo de Wemple e DiDomenico. (b) Resistividade elétrica em função da temperatura para filme não dopado de  $\text{Cu}_2\text{O}$  e filmes dopados com Bi. A referência [74] descreve o método e aparato experimental empregado para obtenção da resistividade elétrica do  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

### I.4.3 - Propriedades Magnéticas de Filmes Eletrodepositados de $\text{Cu}_2\text{O}$ não dopado e dopado com Co

Os resultados que serão apresentados a seguir estão relacionados ao trabalho de mestrado realizado pelo autor desta tese [58]. Para um completo entendimento desta seção se aconselha a leitura deste trabalho prévio, que pode ser encontrado no endereço eletrônico [75]. Neste trabalho foi demonstrado que filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  dopado com Co apresentam comportamento ferromagnético, com temperatura de Curie de aproximadamente 555 K e análises realizadas por microscopia eletrônica de transmissão e DRX indicaram a não existência de partículas de segunda fase, que poderiam ser as responsáveis pelo sinal magnético.

A figura I.4.15 apresenta medida de *GD-OES* (*Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy*) para filme de  $\text{Cu}_2\text{O}$  com 700 nm eletrodepositado a partir de eletrólito contendo 16mM  $\text{CoSO}_4$ . Como pode ser verificado este filme é estequiométrico e a concentração média de átomos de Co é constante ao longo da espessura do filme e igual a  $\sim 0,08$  %at. Átomos de Fe, possível contaminante magnético, possuem concentração nula no interior do filme.

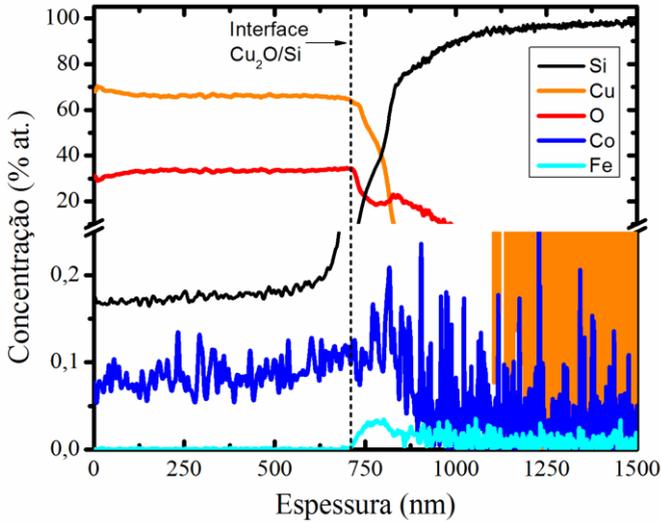


Figura I.4.15 Medida de *GD-OES* para amostra de  $\text{Cu}_2\text{O}$  dopada com Co com 700 nm de espessura.

Curvas de magnetização ( $M$ ) em função de campo magnético externo aplicado ( $H$ ) para filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  dopados com 0,08 %at. são apresentadas nas figuras I.4.16.a) e b), estas medidas foram obtidas com VSM (300 K) e SQUID (5 K), respectivamente. Como pode ser observado as amostras com diferentes espessuras apresentam comportamento ferromagnético. Diminuição do sinal de magnetização das curvas obtidas por VSM (300 K) para as obtidas por SQUID (5 K) se deve a diferenças de calibração entre as duas técnicas. Filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  não dopado com diferentes espessuras eletrodepositados em pH 10.00 e pH 10.10 foram analisados por VSM (300 K) e também apresentaram comportamento ferromagnético, vide figuras I.4.16.c) e d). O campo coercivo para  $\text{Cu}_2\text{O}$  dopado e não dopado independe da espessura do filme e é da ordem de 100 Oe. A magnetização de saturação ( $M_S$ ) dos filmes com diferentes espessuras exibidos na figura I.4.16 pode ser verificada na figura I.4.17. De forma inesperada  $M_S$  de filmes dopados com 0,08 %at. Co decresce a partir de 750 nm, o que significa em uma diminuição da porção de material com comportamento ferromagnético.  $M_S$  para filmes não dopados eletrodepositados em pH

10,10 e 10,00, respectivamente com direção de crescimento [111] e [100], também diminui em função da espessura, porém a espessura crítica para início do decréscimo de  $M_S$  é inferior a 750 nm e difere entre os dois tipos de filme não dopado. O valor de  $M_S$  é aproximadamente uma ordem de grandeza inferior para filmes não dopados do que para filmes dopados com 0,08 % at. de Co.

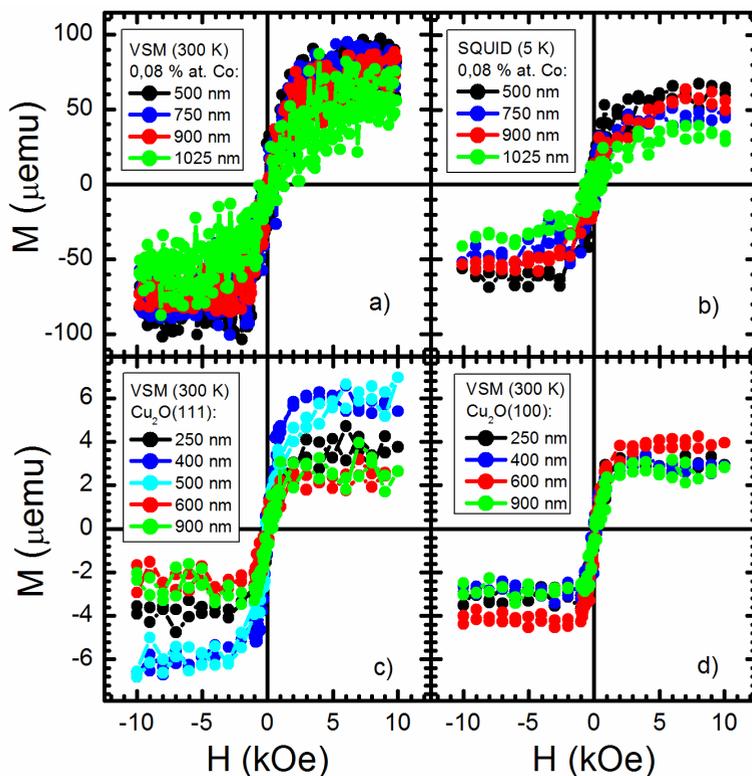


Figura I.4.16 Curvas de magnetização ( $M$ ) em função de campo magnético externo aplicado ( $H$ ). (a) e (b) filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  dopado com 0,08 % at. Co, medidas realizadas com VSM (300 K) e SQUID (5 K), respectivamente. (c) e (d) medidas obtidas com VSM (300 K) para filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  não dopado com crescimento na direção [111] e [100], respectivamente.

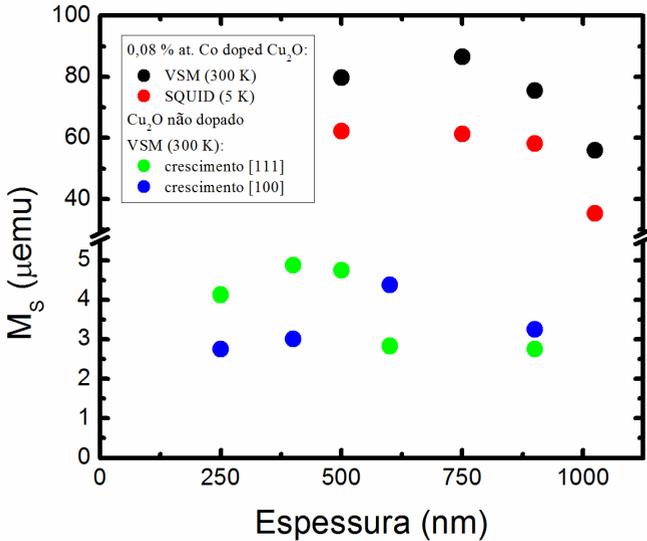


Figura I.4.17 Magnetização de saturação ( $M_s$ ) em função da espessura de filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  dopado com 0,08 % at. Co e não dopado.

Levando-se em conta a concentração de 0,08 % at. de Co e os valores de magnetização de saturação da figura I.4.16.a), é obtido o momento magnético por átomo dopante de aproximadamente 15  $\mu\text{B}/\text{dopante}$ , sendo o valor esperado para o Co de 1,6  $\mu\text{B}/\text{átomo}$  [76]. Portanto, o comportamento ferromagnético em filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  dopado com Co não deve estar relacionado com interação de troca entre átomos de Co. Além deste resultado, o comportamento ferromagnético observado para amostras não dopadas e a diminuição do volume magnetizado são resultados que sugerem que o ferromagnetismo observado para filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  não dopado e dopado com Co deve-se a defeitos na rede cristalina do  $\text{Cu}_2\text{O}$ , mais precisamente as vacâncias de Cu.

Da figura I.4.8.b) foi obtido que a densidade de vacâncias de Cu diminui com a espessura de filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$ , portanto conforme ocorre o crescimento do filme as novas camadas formadas apresentam menor densidade de vacâncias que as anteriores. Neste cenário, considerando que os defeitos (vacâncias de Cu) devem difundir pela amostra afim de torná-la homogênea e que a magnetização é proporcional a concentração

local de vacâncias em cada camada,  $M_S$  deve diminuir em função da espessura e tal comportamento é observado na figura I.4.17. Além disto, ainda em concordância com os resultados da figura I.4.8.b), devido a maior densidade de vacâncias de Cu filmes com orientação [111] e espessura de até 500nm apresentam maior  $M_S$  que filmes com crescimento [100]. As curvas da figura I.4.8.b) para filmes não dopados apresentam diferente comportamento possivelmente a distinto coeficiente de difusão de vacâncias de Cu para  $\text{Cu}_2\text{O}(111)$  e  $\text{Cu}_2\text{O}(100)$ .

A intensificação do sinal ferromagnético para filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  quando dopados com Co se deve a três fatores: (i) a dopagem substitucional em sítios de  $\text{Cu}^+$  por íons  $\text{Co}^{2+}$  aumenta o número de vacâncias de Cu; (ii) os íons  $\text{Co}^{2+}$  incorporados podem inibir a difusão de vacâncias de Cu, como já teoricamente demonstrado para dopagem com Al e In [40]; e (iii) a introdução de cátions dopantes  $\text{Co}^{2+}$  pode alterar o nível de Fermi afim de que este cruze estados ocupados. O primeiro fator é justificado por valores de  $E_d$  obtidos para diferentes concentrações de  $\text{CoSO}_4$  no eletrólito, vide figura I.4.16. A densidade de vacâncias de Cu (proporcional a  $E_d$ ) aumenta com a quantidade de íons  $\text{Co}^{2+}$  incorporados ao filme (proporcional à concentração de  $\text{CoSO}_4$ ). Portanto, os resultados apresentados neste trabalho e em [58] apontam para o fato que óxidos semicondutores podem apresentar comportamento ferromagnético com alta temperatura de Curie através da dopagem com íons que aumentem a densidade local de defeitos pontuais e desloquem o nível de Fermi para posição mais relevante.

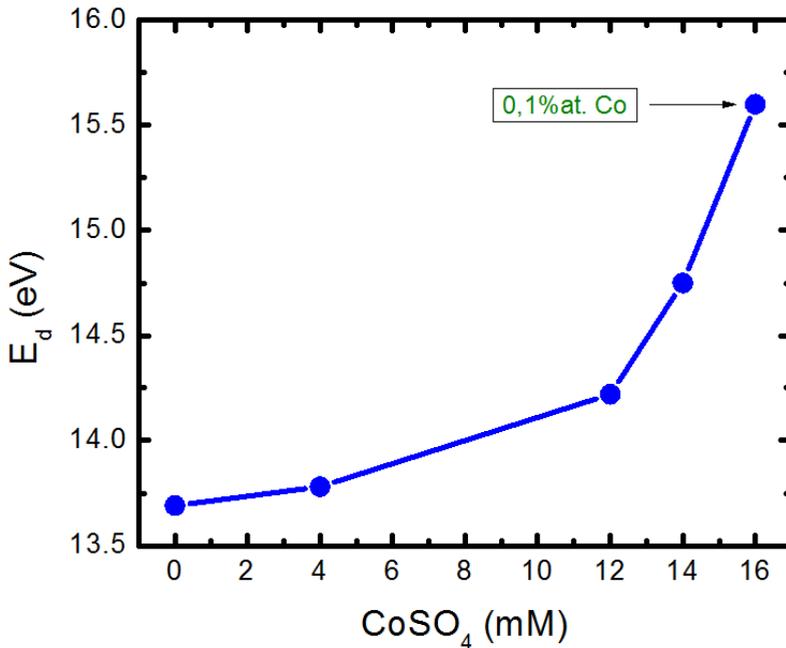


Figura I.4.18  $E_d$  em função da concentração de  $\text{CoSO}_4$  no eletrólito utilizado para eletrodeposição de filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  dopado com Co.

### I.5 – Conclusões e Considerações Finais

Neste primeiro capítulo da tese foram apresentados resultados para filmes eletrodepositados de  $\text{Cu}_2\text{O}$  obtidos sob diferentes condições de substrato, pH do eletrólito e dopagem. A alteração destes parâmetros permitiu o estudo de propriedades estruturais, ópticas, elétricas e magnéticas do  $\text{Cu}_2\text{O}$ . São listadas abaixo importantes contribuições dadas por este trabalho:

- (i) Seletividade da orientação de crescimento de filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  a partir da alteração em 1% do pH do eletrólito;
- (ii) Resultado experimental que indica maior densidade de  $V_{\text{Cu}}$  na face  $\text{Cu}_2\text{O}$  (111) que na face (200);
- (iii) Primeira demonstração experimental da relação entre distância/interação Cu-Cu e gap de energia do  $\text{Cu}_2\text{O}$ ;

- (iv) Aumento da condutividade elétrica do  $\text{Cu}_2\text{O}$  devido a criação de vacâncias de Cu através da dopagem com íons de  $\text{Bi}^{3+}$ ;
- (v) Observação de ferromagnetismo mediado por defeitos em filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$ ;
- (vi) Verificação da validade do modelo de Wemple-DiDomenico na descrição da densidade de defeitos em filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

A primeira contribuição mostra a versatilidade do método utilizado para obtenção das camadas de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . O aumento em 1% do pH do eletrólito é realizado com a adição de um pequeno volume de NaOH, insuficiente para alterar a concentração dos demais reagentes do eletrólito. Portanto, filmes com diferentes orientações de crescimento ([100] ou [111]) são obtidos de forma simples e precisa, inclusive de forma intercalada, sem a necessidade da troca de eletrólito.

Como discutido ao longo deste capítulo, a densidade de defeitos pontuais no cristal  $\text{Cu}_2\text{O}$ , principalmente vacâncias de Cu, está relacionada às propriedades deste material. Os resultados aqui apresentados mostram que filmes com direção de crescimento [111] devem apresentar maior densidade de vacâncias de Cu que filmes com crescimento [100], confirmando resultado teórico. Este conhecimento tem forte implicação no desenvolvimento de dispositivos de catálise, ópticos, eletrônicos e magnéticos baseados em  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Importante resultado teórico obtido para o gap de energia do  $\text{Cu}_2\text{O}$  demonstra que este é inversamente proporcional a interação Cu-Cu entre duas redes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  que formam o cristal. Esta tese de forma inédita demonstra experimentalmente a validade da expectativa teórica, filmes eletrodepositados nos três substratos e em pH 10,00 e 10,10 apresentaram diminuição do gap de energia com a espessura devido a intensificação da interação Cu-Cu por meio do aumento do parâmetro de rede.

Filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  dopado com  $\text{Bi}^{3+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  foram eletrodepositados com o intuito de verificar a influência da dopagem principalmente nas propriedades elétricas e magnéticas do  $\text{Cu}_2\text{O}$ , respectivamente. Para o primeiro dopante foi obtida diminuição da resistividade elétrica de pelo menos uma ordem de grandeza, esta variação da condutividade é atribuída ao aumento de vacâncias de Cu pela dopagem. Resultados para filmes dopados com  $\text{Co}^{2+}$  contribuíram para entendimento do mecanismo responsável pelo comportamento ferromagnético encontrado em filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  não dopado. Através dos resultados obtidos se

conclui que  $\text{Cu}_2\text{O}$  pode apresentar ferromagnetismo mediado por defeitos, e que intensificação do sinal ferromagnético pode ser obtida pela dopagem com íons que aumentem a densidade de vacâncias de Cu, diminuam a difusão destes defeitos e alterem a energia de Fermi afim que cruze estados ocupados.

A partir de medidas de reflectância de filmes de  $\text{Cu}_2\text{O}$  não dopado e dopado com  $\text{Bi}^{3+}$  e  $\text{Co}^{2+}$  foi verificado que o parâmetro  $E_d$  do modelo de Wemple-DiDomenico descreve a densidade de vacâncias de Cu no cristal de  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Este resultado implica que em futuros trabalhos este método pode ser utilizado como uma forma rápida e consistente de descrever a densidade de defeitos pontuais em cristais de  $\text{Cu}_2\text{O}$  em função de diferentes parâmetros.

## Capítulo II

### EMIÇÃO DE PARES PÓSTRON-ELÉTRON CORRELACIONADOS DE SUPERFÍCIES

**Nota:** Os experimentos que serão apresentados neste capítulo foram realizados no Instituto Max Planck de Microestruturas Físicas em Halle, Alemanha, com a supervisão do Dr. Frank O. Schumann e Prof. Jürgen Kirschner.

#### II.1 – Introdução

Atualmente, em física da matéria condensada, um dos pontos de maior interesse é o estudo da origem microscópica de diversos efeitos causados pela forte correlação eletrônica existente em alguns materiais. Fenômenos como supercondutividade, resistência magnética colossal, anisotropia magnética perpendicular, dicroísmo magnético, somados ao aumento da correlação em nanoestruturas, têm atraído a atenção tanto do ponto de vista de física fundamental como para aplicações práticas. Para o entendimento da natureza destes fenômenos é necessário obter informações acerca das propriedades eletrônicas localizadas de cada sistema. Técnicas como espectroscopia de fotoemissão, dicroísmo magnético, absorção de raios X (XAS), espalhamento de raios X ressonante inelástico (RIXS), espectroscopia de coincidência de fotoelétron Auger (APECS) e espectroscopia de emissão de pares de elétrons vêm sendo empregadas na investigação de sistemas fortemente correlacionados [77–82].

Embora que as técnicas em que somente um elétron é excitado ou detectado permitam a observação de efeitos relacionados a interações de muitos corpos [83], somente espectroscopia de emissão de pares de elétrons, onde é detectado em coincidência um par de elétrons excitado por um fóton ou elétron, pode fornecer informações acerca da interação elétron-elétron. Pois neste caso é intrinsecamente necessária a existência desta interação para que ocorra a emissão de pares, como já demonstrado para emissão de um par de elétrons excitado por fóton (*Double Photoemission – DPE*) uma finita (nula) interação elétron-elétron leva a uma finita (nula) intensidade de *DPE* [84].

A interação entre elétrons em um sólido se deve a interação de Coulomb e de troca. A origem e consequência destas interações são amplamente discutidas nas referências [85,86] e serão também

abordadas na seção II.2.1 desta tese. A manifestação das interações de Coulomb e de troca entre elétrons, então denominada de *exchange-correlation hole*, foi observada com êxito por espectroscopia de emissão de pares de elétrons [81,87,88]. Outra forma de inspeção da interação elétron-elétron é substituir fótons ou elétrons como fonte de excitação por pósitrons, antipartícula do elétron. Como pósitrons e elétrons são partículas distinguíveis o princípio de Pauli não se aplica, sendo a interação pósitron-elétron puramente coulombiana. Experimentalmente é possível realizar este experimento e medir em coincidência pares pósitron-elétron, como demonstrado por van Riessen *et al.* [89]. A vantagem deste método está exatamente no fato de possibilitar o estudo de interações de Coulomb sem a direta influência de interações de troca. Trabalhos teóricos realizados por J. Berakdar [90] e F. Giebels *et al.* [91] demonstraram que a distinguibilidade entre pósitrons e elétrons leva a diferenças entre a distribuição de momentos de pares pósitron-elétron excitados por pósitrons e de pares elétron-elétron excitados por elétrons. F. Giebels *et al.* [91] também encontraram que a correlação coulombiana pósitron-elétron é mais intensa que a elétron-elétron.

Neste trabalho, será estuda a emissão de pares pósitron-elétron correlacionados de filmes de NiO/Ag(100) e de cristais Ag(100). O primeiro objetivo é ratificar que a detecção de pares pósitron-elétron excitados por pósitrons é factível em laboratório de pequena escala, já que o experimento realizado por van Riessen *et al.* [89] foi executado na linha de pósitrons NEPOMUC (*Neutron induced positron source Munich*). O segundo é obter resultados inéditos que demonstrem a capacidade desta técnica em fornecer informações acerca da correlação eletrônica em diferentes materiais, para tanto será verificada a relação entre a intensidade de pares pósitron-elétron com a energia  $U$  do modelo de Hubbard, que é proporcional a força de correlação em cada sistema eletrônico. A isso se deve a escolha de filmes de NiO e cristais de Ag. Enquanto o primeiro é um material com forte correlação eletrônica (alto valor de  $U$ ) o segundo apresenta  $U \sim 0$ . Para comparação com resultados teóricos obtidos por F. Giebels *et al.* [91] será obtida a distribuição em energia de pares pósitron-elétron, pois neste trabalho teórico foi observada uma distribuição assimétrica da energia compartilhada entre pósitrons e elétrons reemitidos/emitidos. Por fim, serão apresentados resultados referentes à detecção de pares elétron-elétron correlacionados excitados por pósitrons, sendo este um experimento original relatado pela primeira vez nesta tese de doutorado.

## II.2 – Revisão Bibliográfica

### II.2.1 – *Exchange-Correlation hole*

Em sistemas eletrônicos que contêm mais de um elétron, como átomos, moléculas e sólidos, a interação entre elétrons desempenha um importante papel nas propriedades observadas. A origem da mútua influência se deve ao princípio de Pauli e interação coulombiana. Para sistemas com grande número de elétrons, a interação entre estes leva a efeitos de muitos corpos que, por exemplo, podem dar origem ao ferromagnetismo e a supercondutividade. Em materiais ferromagnéticos os spins de diferentes elétrons se alinham paralelamente um em relação ao outro, este fenômeno se deve a interação de troca entre elétrons. No caso de sistemas supercondutores, elétrons formam pares de Cooper através de acoplamento elétron-fônon.

Um elétron pode manter outros elétrons distantes espacialmente por duas maneiras: princípio de exclusão de Pauli e repulsão eletrostática. A primeira apenas se aplica a elétron de mesmo spin e aproximadamente mesmo momento, já a segunda a qualquer par de elétrons.

Para a abordagem inicial do problema, será considerado o caso de um gás de elétrons livres, onde não há repulsão coulombiana entre elétrons. Nesta situação, para elétrons com spins antiparalelos, a probabilidade de encontrar um elétron em  $x_1$  enquanto outro está localizado em  $x_2$  é igual a 1 (máxima) e independente da distância entre as partículas, no caso de elétrons com spins paralelos a probabilidade é dada pela função de correlação  $g$  [85],

$$g_{\uparrow\uparrow}(x) = 1 - 9 \frac{(\text{sen}(k_F x) - x \cos(k_F x))^2}{(k_F x)^6}, \quad (\text{Eq. II.2.1})$$

onde  $x$  é a distância entre dois elétrons e  $k_F$  o momento de Fermi. A figura II.2.1 apresenta a função  $g$  para elétrons com spin antiparalelo (linha descontínua,  $g=1$ ) e paralelo (linha contínua). Para o último caso, como esperado,  $g$  é nulo e rapidamente se aproxima de 1 através de oscilações de Friedel, ver gráfico inserido na figura II.2.1, a medida que  $k_F$  cresce. Considerando  $k_F$  da ordem de  $2 \text{ \AA}^{-1}$  (valor aproximado para metais)  $g$  alcança 1 numa escala de poucos vizinhos mais próximos. A área compreendida entre a linha descontínua e contínua equivale a uma carga elétrica, que reflete a carga “perdida” devido ao princípio de

exclusão de Pauli, esta falta de carga é denominada como *exchange hole*.

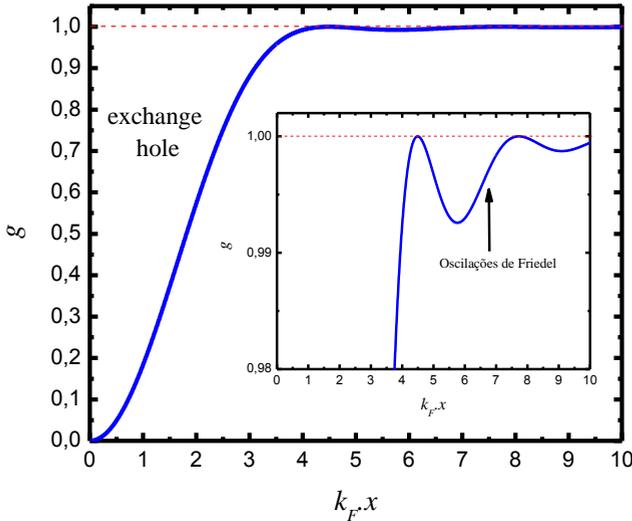


Figura II.2.1 Função correlação para gás de elétrons livres. Linha pontilhada representa o caso para elétrons com spin antiparalelos e linha contínua para elétrons com spin paralelos. As oscilações de Friedel podem ser observadas no gráfico inserido.

Se levado em conta o efeito eletrostático de uma carga sobre a outra, mesmo elétrons com spin antiparalelo irão se repelir. A função de correlação  $g$  dada para elétrons que interagem com outros elétrons através de interação de troca e coulombiana pode ser encontrada na referência [86] e trabalhos citados nesta referência. A figura II.2.2 apresenta o gráfico de  $g$  retirado da referência [86], sendo que a curva  $B$  corresponde a função  $g$  para elétrons com spin antiparalelo, note que agora a densidade é menor que 1 a medida que a distância  $x$  se aproxima de zero e de modo a compensar esta “falta” de carga, para grandes valores de  $x$ ,  $g$  é superior a 1. A densidade para elétrons com spin paralelo (curva  $A$ ) apresenta as mesmas características observadas na figura II.2.1, porém, como pode se verificar intuitivamente, neste caso é necessário um maior valor de  $x$  para que  $g$  alcance valor igual a 1. Através das curvas  $A$  e  $B$  pode se obter a diferença de probabilidade de encontrar um elétron a uma distância  $R$  de outro com mesmo spin ou

spin contrário, sendo que para distâncias suficientemente grande estas probabilidades se tornam idênticas. A curva  $C$  é a soma das curvas  $A$  e  $B$  e representa a probabilidade de encontrar um elétron de qualquer spin a uma determinada distância de outro elétron, portanto esta curva mostra que cada elétron independente do spin está rodeado por uma reduzida densidade de cargas, a deficiência eletrônica é exatamente igual uma carga eletrônica e agora é denominada de *exchange-correlation hole*.

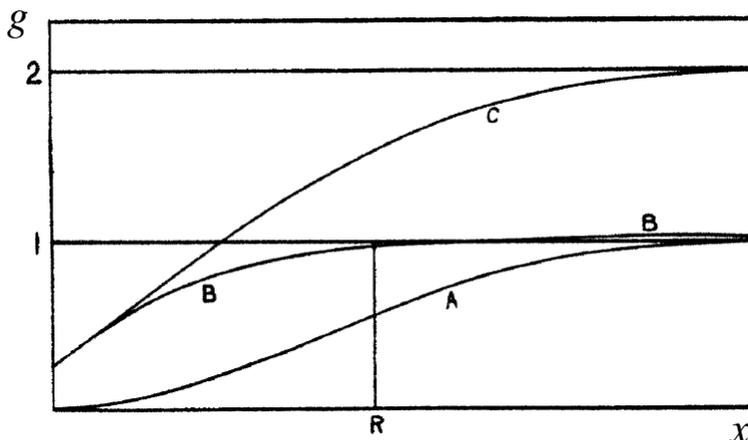


Figura II.2.2 Função correlação entre elétrons interagentes em função da distância entre estes. Curva  $A$  é para elétrons com spin paralelos e  $B$  antiparalelos,  $C$  é a soma de  $A$  com  $B$  [86].

Neste mesmo contexto, pode se considerar a situação em que um elétron interage com elétrons de uma determinada superfície. A figura II.2.3 apresenta resultado retirado da referência [91], onde em (a) se observa a função de correlação vs. a distância ( $z$ ) entre um elétron (em  $x = 0$ ) e a superfície Cu(111) e em (b) a mesma situação para um pósitron (antipartícula do elétron) que se aproxima desta superfície. Em (a) como esperado se observa próximo à superfície a depleção da densidade de cargas devido à repulsão coulombiana entre o elétron incidente e os da superfície (foram apenas considerados elétrons com spins antiparalelos). Para a interação pósitron-elétron não existe interação de troca e neste caso a interação coulombiana é atrativa, portanto não há “falta” de carga, mas sim um excesso de carga eletrônica que é então denominado de *correlation hill*. Por meio da figura II.2.3 é verificado que *correlation*

*hill* é mais intenso que *correlation hole*, tal observação se deve ao fato de não existir um limite máximo para *correlation hill* enquanto que *correlation hole* deve respeitar o valor mínimo de zero, pois não pode existir probabilidade negativa.

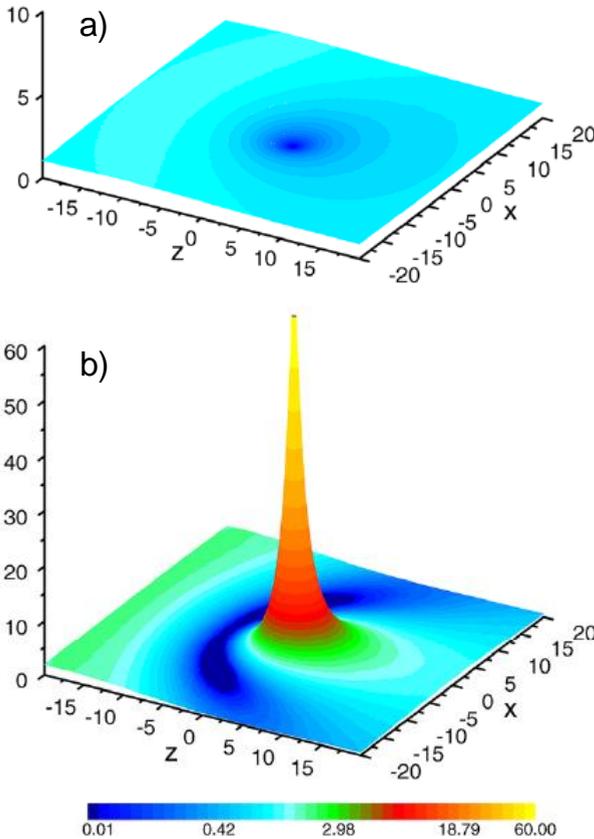


Figura II.2.3 Função correlação (a) entre onda plana de elétron e elétrons da superfície Cu(111) e (b) entre um pósitron e elétrons da superfície Cu(111). No caso pósitron-elétron se observa *correlation hill* e para par elétron-elétron *correlation hole* [91].

## II.2.2 – Materiais com Forte Correlação Eletrônica

Materiais com forte correlação eletrônica são materiais nos quais os estados eletrônicos para elétrons não podem ser descritos meramente incluindo a interação ou efeito de outros elétrons sobre um elétron como sendo um campo médio, deve-se levar em conta a direta interação elétron-elétron que se manifesta na chamada exchange-correlation hole, como apresentado na seção II.2.1. A interação entre elétrons fortemente correlacionados pode levar a existência de surpreendentes fenômenos eletrônicos, como supercondutividade a altas temperaturas, magnetorresistência colossal e resposta não linear a campos eletromagnéticos externos aplicados. Exemplos de materiais com forte correlação são: NiO, CoO, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cupretos dopados, rutenatos dopados e manganitos dopados. O material padrão para estudo de correlação eletrônica, devido a sua maior simplicidade, é o NiO, no qual o cátion Ni possui banda *3d* parcialmente preenchida e, por esta razão, deveria apresentar propriedades metálicas. Contudo, a repulsão de Coulomb entre os elétrons induz correlações não triviais entre os mesmos, o que faz com que NiO seja um isolante de Mott.

O estudo de materiais com elétrons fortemente correlacionados constitui um importante campo de estudo em física da matéria condensada, pois nestes sistemas, por exemplo, do ponto de vista teórico as aproximações de uma partícula deixam de ser válidas sendo necessário o emprego da teoria de muitos corpos. O modelo de Hubbard é o modelo mais simples para partículas interagentes em uma rede, este modelo inclui uma energia  $U$  que corresponde a correlação de duas-partículas em um sítio [92]. Esta energia pode ser utilizada como parâmetro em cálculos *ab initio*, como *Local Density Approximation (LDA)* que então é denominado de *LDA+U*. Enquanto que *LDA* apresenta resultados em que NiO e CoO são metálicos, *LDA+U* é capaz de reproduzir resultados experimentais em que NiO e CoO apresentam caráter isolante [93,94]. Através deste exemplo, fica claro que para determinados materiais a descrição por abordagens de uma partícula não é suficiente.

Experimentalmente a técnica de espectroscopia de emissão de par de elétrons (*electron pair emission spectroscopy*) pode fornecer informações acerca da interação entre elétrons nos sólidos. Nesta técnica um par de elétrons é detectado em coincidência após o impacto de um elétron ou fóton sobre uma superfície, uma representação simplificada deste experimento é apresentada na figura II.2.4. Corroborando com

expectativa teórica apresentada na referência [95], resultados recentes demonstram que a emissão de pares excitados por fótons ou elétrons é proporcional à energia  $U$  relacionada ao material em estudo [81,82], tornando inequívoca a possibilidade de se encontrar informações sobre a estrutura eletrônica de materiais altamente correlacionados através da técnica de espectroscopia de emissão de pares de elétrons. A relação entre a probabilidade de emissão de pares de elétron excitados por fótons e  $U$  se deve a natureza de única-partícula do acoplamento elétron-fóton, o fóton incidente interage com apenas um elétron. A emissão coerente de um segundo elétron depende da intensidade da interação elétron-elétron a qual é mais forte quando os dois elétrons apresentam semelhante momento paralelo à superfície [95]. Quando um sistema em particular se aproxima do regime metálico, que significa baixo valor de  $U$ , a ocupação de pares de elétrons decresce de modo que é também esperada a diminuição da emissão coerente de pares de elétrons. No caso da emissão de pares de elétrons excitados por elétrons a relação com  $U$  pode ser devido a emissão de segunda ordem, na qual nenhum dos dois elétrons detectados em coincidência correspondem ao elétron incidente (primário), nesta situação o mecanismo se assemelha ao apresentado para pares de elétrons excitados por fótons. Porém ainda é necessário o desenvolvimento de um modelo teórico que descreva de forma acurada os resultados encontrados para emissão de pares de elétrons excitados por elétrons por F. O. Schumann *et al.* [82].

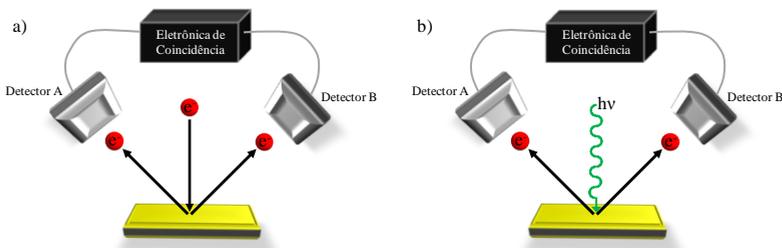


Figura II.2.4 Representação simplificada do experimento de espectroscopia de emissão de par de elétrons excitados por (a) elétrons e (b) fótons. Elétrons emitidos são detectados pelos detectores A e B e um circuito eletrônico de coincidência assegura a contagem de eventos coincidentes.

### II.2.3 – Interação de Pósitrons com Superfícies

O pósitron foi postulado em 1930 por Dirac [96] e descoberto experimentalmente por Anderson em 1932 [97,98]. Esta partícula, a qual é a antipartícula do elétron, tem a mesma massa e spin do elétron e se difere por apresentar carga e momento magnético opostos. O uso de pósitrons em física do estado sólido e de superfícies surge nos anos 40 com a descoberta de DeBenedetti que dois raios  $\gamma$  provenientes da aniquilação de um pósitron termalizado com um elétron em um sólido não são exatamente colineares [99]. Este comportamento é atribuído a efeitos do momento do elétron e deu origem a técnica conhecida como *Angular Correlation of the Annihilation Radiation (ACAR)*. Porém, a existência apenas de feixes de pósitrons com uma distribuição contínua de energia limitava a utilização destas partículas. O emprego de feixes monoenergéticos de pósitrons teve início com estudos realizados no final da década de 50 por Cherry [100]. Na tentativa de obter pósitrons monoenergéticos, previamente ao trabalho de Cherry, Madansky e Rasetti realizaram estudos onde observaram que pósitrons podem ser aprisionados em sólidos ou superfícies e que positrônios (sistema quase estável formado por um elétron e um pósitron) podem ser formados [101]. No final da década de 70 se chegou a um suficiente entendimento sobre a termalização, difusão e reemissão de pósitrons em sólidos que então permitiu a obtenção de feixes muito mais intensos e o aumento do uso de pósitrons no estudo de superfícies [102,103].

Em metais os pósitrons são rapidamente termalizados tendo uma vida média de aproximadamente 100 ps, após este tempo são aniquilados com um elétron predominantemente via emissão de dois raios  $\gamma$  que possuem energia de  $\sim 511$  keV. Em certas circunstâncias pósitrons podem se ligar a elétrons formando positrônios (Ps) com energia de ligação no vácuo de  $\sim 6.8$  eV. No estado singlete, o positrônio é denominado de para-positrônio (p-Ps) e tem vida média no vácuo de 125 ps, decaindo para dois raios  $\gamma$  com energia de  $\sim 511$  keV. No estado tripleto (orto-positrônio, o-Ps) a vida média no vácuo é de 142 ps e pode decair para três ou mais raios  $\gamma$ . A quantidade relativa entre p-Ps e o-Ps formados sem a existência de perturbações externas é de 1/3.

A função trabalho do pósitron  $\phi_+$  é definida da mesma forma que para o elétron, onde a função trabalho do elétron  $\phi$  é igual a diferença entre a barreira de dipolo de superfície  $D$  e o potencial químico  $\mu$ . [104]. Desta forma são escritas as seguintes equações, respectivamente, para  $\phi$  e  $\phi_+$ ,

$$\varphi_- = D - \mu_-; \quad \varphi_+ = D - \mu_+, \quad (\text{Eq. II.2.2})$$

onde  $\mu_+$  é o potencial químico do pósitron e é definido como a diferença entre o fundo da última banda do pósitron com o nível zero do cristal ( $V_0$ ),  $\mu_-$  é definido como a diferença entre o nível de Fermi e  $V_0$ . Tanto para pósitrons como para elétrons  $V_0$  é definido como o zero do potencial  $V_{efe}$  sentido por estas cargas devido aos núcleos e a densidade eletrônica de um sólido infinito. No caso do pósitron  $V_{efe}$  é igual a soma do potencial Coulombiano do núcleo com o de correlação com os elétrons ( $V_{Corr}$ ), para elétrons  $V_{efe}$  é a soma do potencial atrativo dos núcleos com o potencial de *exchange-correlation* ( $V_{XC}$ ) exercido por outros elétrons. O diagrama de potenciais da figura II.2.5 exemplifica a formação de  $\varphi_-$  e  $\varphi_+$ . O efeito de dipolo elétrico  $D$  é negativo para pósitrons, devido a isto  $\varphi_+$  para muitos materiais é próximo de zero ou até negativo.

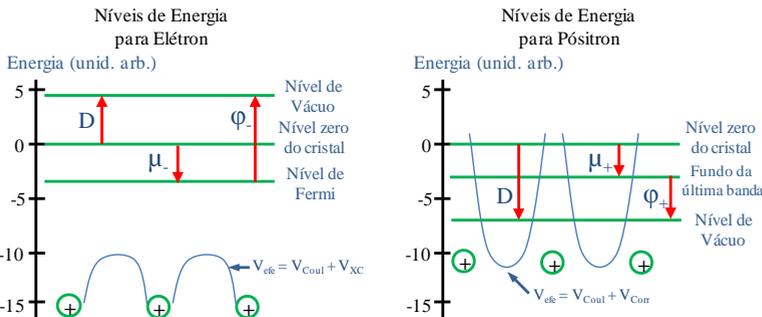


Figura II.2.5 Diagrama de potenciais para elétrons e pósitrons, onde  $D$  é o potencial de dipolo na superfície,  $\mu$  potencial químico e  $\varphi$  função trabalho.

Materiais com função trabalho negativa para pósitrons são utilizados como moderadores na produção de feixes de pósitron, após serem produzidos, por exemplo, por fontes radioativas em decaimentos  $\beta^+$ . Pósitrons são acelerados sobre estes materiais e então reemitidos com direção normal à superfície e com energia bem definida ( $\Delta E \sim 2,5$  eV). A figura II.2.6 apresenta distribuição de energia de pósitrons reemitidos por diferentes materiais (folha de Mo, W e Ta), pode se observar que a intensidade de pósitrons reemitidos e a dispersão em energia podem ser dependentes do material [105].

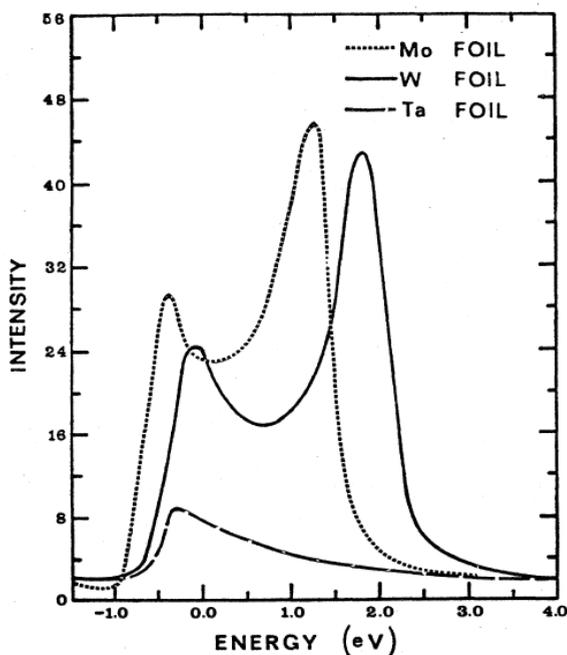
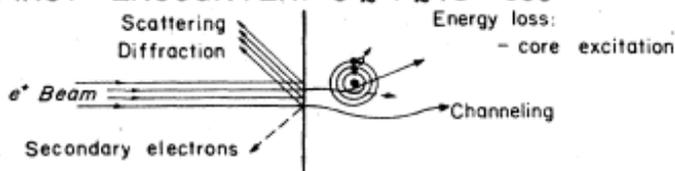


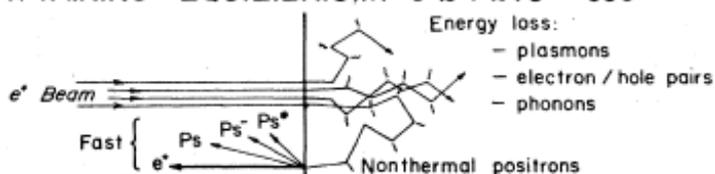
Figura II.2.6 Distribuição de energia de pósitrons reemitidos de moderadores sólidos (folhas de Mo, W e Ta). Modificado da referência [105].

Na referência [106] é apresentado um diagrama interessante que exemplifica a interação de um feixe de pósitrons com uma superfície em função do tempo após o impacto do feixe sobre a superfície, este diagrama se encontra na figura II.2.7. Na figura (b) se observa a emissão de Ps e de íons de Ps ( $\text{Ps}^-$  - constituido por um pósitron e dois elétrons). Em (c) e (d) pode se observar a aniquilação de pósitrons com elétrons, sendo que no primeiro caso a aniquilação ocorre preferencialmente sem a pré-formação de Ps. Já, no segundo caso, pósitrons são aprisionados em defeitos onde existe condição adequada para formação de Ps. A emissão de pósitrons de baixa energia e estáveis, que são utilizados por diversas técnicas em física de superfície, ocorre  $10^{-7}$  s após o impacto do feixe de pósitrons sobre a superfície (figura (d)).

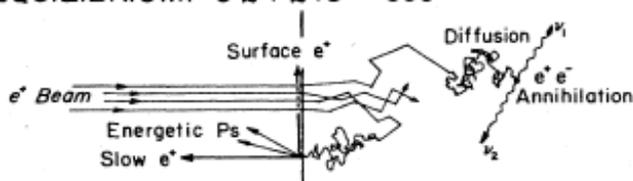
(a) FIRST ENCOUNTER:  $0 \lesssim T \lesssim 10^{-15}$  sec



(b) ATTAINING EQUILIBRIUM:  $0 \lesssim T \lesssim 10^{-12}$  sec



(c) EQUILIBRIUM:  $0 \lesssim T \lesssim 10^{-10}$  sec



(d) LONGER TIMES:  $0 \lesssim T \lesssim 10^{-7}$  sec

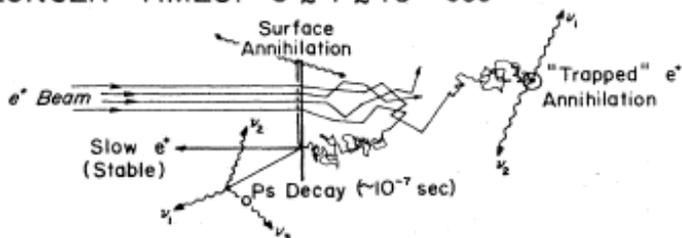


Figura II.2.7 Representação da interação de um feixe de pósitrons com a superfície de um sólido. A figura é dividida em 4 diagramas de acordo com a escala de tempo. Retirado da referência [106].

Como mencionado anteriormente, desde a década de 70 com o emprego de feixes monoenergéticos de pósitron estas partículas tem sido utilizadas no estudo de física de superfície. Uma das mais bem sucedidas aplicações é a Difração de Pósitrons de Baixa Energia (*LEPD* – *Low Energy Positron Diffraction*), a qual se difere da Difração de Elétrons de Baixa Energia (*LEED*) por diferentes motivos [107], mas principalmente por ser mais sensível à superfície, isto ocorre devido a repulsão causada pelo campo do cristal. A tabela II.2.1 apresenta as principais técnicas que utilizam pósitrons de baixa energia para estudo de superfícies.

Tabela II.2.1 Técnicas que utilizam feixes de pósitrons de baixa energia para estudo de superfícies. Esta tabela foi retirada da referência [108].

<b>Partícula Detectada</b>	<b>Técnica</b>
Pósitron	<i>LEPD</i>
	<i>RHEPD (Reflection High-Energy Positron Diffraction)</i>
	Medidas da função trabalho do pósitron
	Microscopia e espectroscopia de reemissão de pósitrons
	<i>REPELS (Re-emitted Positron Energy Loss)</i>
	Espectroscopia de tunelamento de pósitrons
	Retroespalhamento de pósitrons
Os	Espectroscopias de emissão/formação Ps
	Espectroscopia de formação inversa de Ps
	Difração de Ps
Radiação Gama	<i>ACAR (Angular Correlation of the Annihilation Radiation)</i>
	Microscopia de aniquilação de pósitrons
Elétron	<i>PAES (Positron Annihilation Auger Electron Spectroscopy)</i>
	Emissão de elétrons secundários induzida por pósitrons

## II.2.4 – Estudo de Correlação Eletrônica por Emissão de Pares Pósitron-Elétron

Como discutido na seção II.2.2 a técnica de espectroscopia de emissão de pares de elétrons pode ser uma ferramenta poderosa para o estudo de correlação eletrônica. Nos trabalhos então citados na seção II.2.2, a saber [81,82], as propriedades de correlação observadas envolvem efeitos de interação de troca e de Coulomb. No entanto, do ponto de vista teórico, a descrição de resultados experimentais se torna muito mais fácil em sistemas onde há apenas interações de Coulomb. Portanto, surge a necessidade de resultados experimentais em que não se tenha a influência de interações de troca entre elétrons. Em princípio, este objetivo pode ser alcançado por espectroscopia ( $e,2e$ ) (par de elétron excitado por elétron) ou ( $\gamma,2e$ ) (par de elétron excitado por fóton), bastando apenas detectar em coincidência elétrons com spins antiparalelos, pois neste caso se tratam de partículas distinguíveis. Porém, para espectroscopia ( $\gamma,2e$ ) este tipo de experimento nunca foi realizado e para espectroscopia ( $e,2e$ ) é necessário o uso de feixe de elétrons polarizados em spin e de amostra ferromagnética, o que torna a técnica complexa e restrita. Contudo, para o último caso pode se encontrar importantes resultados na literatura [109–112]. Exemplo interessante é a referência [112] na qual resultados experimentais foram utilizados com sucesso na descrição teórica da interação coulombiana entre elétrons de superfície do Fe(001). Além disto pôde-se verificar que no espaço de momentos o *exchange-correlation hole* é maior que *correlation hole*.

Em trabalho pioneiro publicado por van Riessen *et al.* [89] foi demonstrado ser possível a detecção de pares pósitron-elétron emitidos de superfícies após excitação com pósitrons, sendo este método denominado então de espectroscopia ( $p,ep$ ). O experimento ocorre de forma semelhante à espectroscopia ( $e,2e$ ) e ( $\gamma,2e$ ), porém disponibiliza uma nova forma de obter informações acerca da correlação eletrônica sem a existência de interações de troca entre as partículas emitidas.

A figura II.2.8 apresenta o resultado da referência [89] que exhibe a distribuição de energia de pares pósitron-elétron emitidos por impacto de pósitrons com 85 eV da superfície LiF(100). Nessa figura a linha diagonal  $E_1$  indica uma região de alta intensidade situada em  $E_c^- + E_c^+ = 72$  eV, esta energia corresponde a energia do feixe de pósitrons incidentes ( $E_p^+$ ) menos o *gap* do LiF(100), o qual é  $\sim 13.0$  eV. A função trabalho do LiF não é levada em conta devido a banda de condução estar

muito próxima do nível de vácuo. O aumento de intensidade abaixo de  $E_e^- + E_{e^+} = 59$  eV (linha  $E_2$ ) é atribuído a processos inelásticos que estão predominante relacionados a produção de excitações eletrônicas coletivas e formação de éxcitons e pares elétron-buraco, estes processos foram ilustrados na figura II.2.7.a) e são discutidos nas referências [113–115]. Portanto, este trabalho evidencia que é factível a detecção de pares pósitron-elétron correlacionados emitidos de uma superfície.

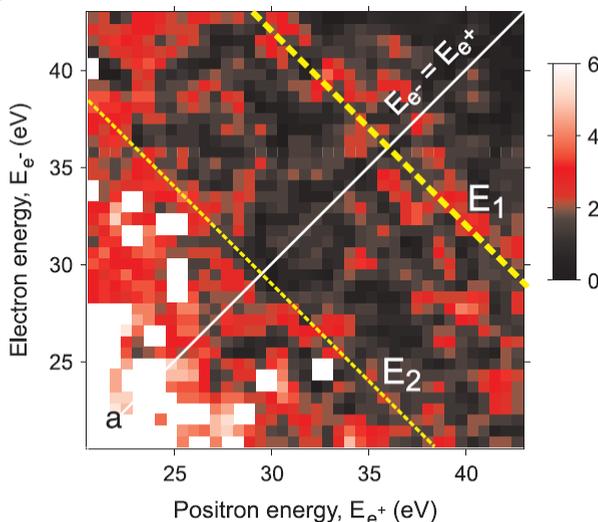


Figura II.2.8 Distribuição de energia para pares pósitron-elétron emitidos por impacto de pósitrons com 85 eV sobre a superfície LiF(100) [89].

A emissão de pares pósitron-elétron de superfícies depende das interações elétron-cristal, pósitron-cristal e pósitron-elétron. Portanto, o sistema constituído pelo cristal e o feixe de pósitrons pode ser descrito pelo Hamiltoniano  $H = H_{e^-c} + H_{e^+c} + U_{e^-e^+}$ , onde  $H_{e^-c}$  e  $H_{e^+c}$  são, respectivamente, Hamiltonianos da interação elétron-cristal e pósitron-cristal e  $U_{e^-e^+}$  é a interação pósitron-elétron. Aspectos teóricos da emissão de pares pósitron-elétron de superfícies podem ser verificados em artigos publicados por J. Berakdar e F. Giebels *et al.* [90,91].

Resultados numéricos para espectroscopia (p,ep) da superfície Cu(111) na referência [91] chamam a atenção para importante aspecto da divisão de energia entre pósitrons e elétrons emitidos em

coincidência. Na figura II.2.9.a) está representada a densidade de estados  $N_1(E_3, E_4)$  para primeira camada de elétrons de valência, a escala de energia considera uma partícula incidente com 30 eV e função trabalho do Cu(111) igual a 5 eV e  $E_3$  e  $E_4$  indicam a energia das partículas emitidas. Distribuição de energia para espectroscopia (p,ep) é apresentada na figura II.2.9.b),  $E_3$  e  $E_4$  correspondem a energia de pósitrons e elétrons emitidos, respectivamente. Pode-se verificar que a intensidade de pares emitidos é proporcional a densidade de estados do Cu(111). O resultado central é a assimetria do diagrama de energia em relação a diagonal  $E_3=E_4$ , por exemplo, estados Shockley de superfície apresentam maior intensidade abaixo desta diagonal, indicando maior emissão de pares onde o pósitron tem mais energia que o elétron. Em outras regiões do diagrama é observado comportamento contrário, maior intensidade para pares em que elétrons são mais energéticos que pósitrons. Semelhante comportamento assimétrico para distribuição de energia é encontrado para espectroscopia (e,2e) para spins antiparalelos (figura II.2.9.c)), enquanto que para (e,2e) não resolvido em spin o diagrama é perfeitamente simétrico (figura II.2.9.d)). Nas figuras II.2.9.c) e d)  $E_3$  e  $E_4$  representam a energia dos elétrons emitidos. A assimetria observada para espectroscopia (p,ep) e (e,2e) é possível devido a distinguibilidade entre as partículas detectadas, contudo a razão para tal assimetria não é trivial, necessitando ser investigada teoricamente e experimentalmente.

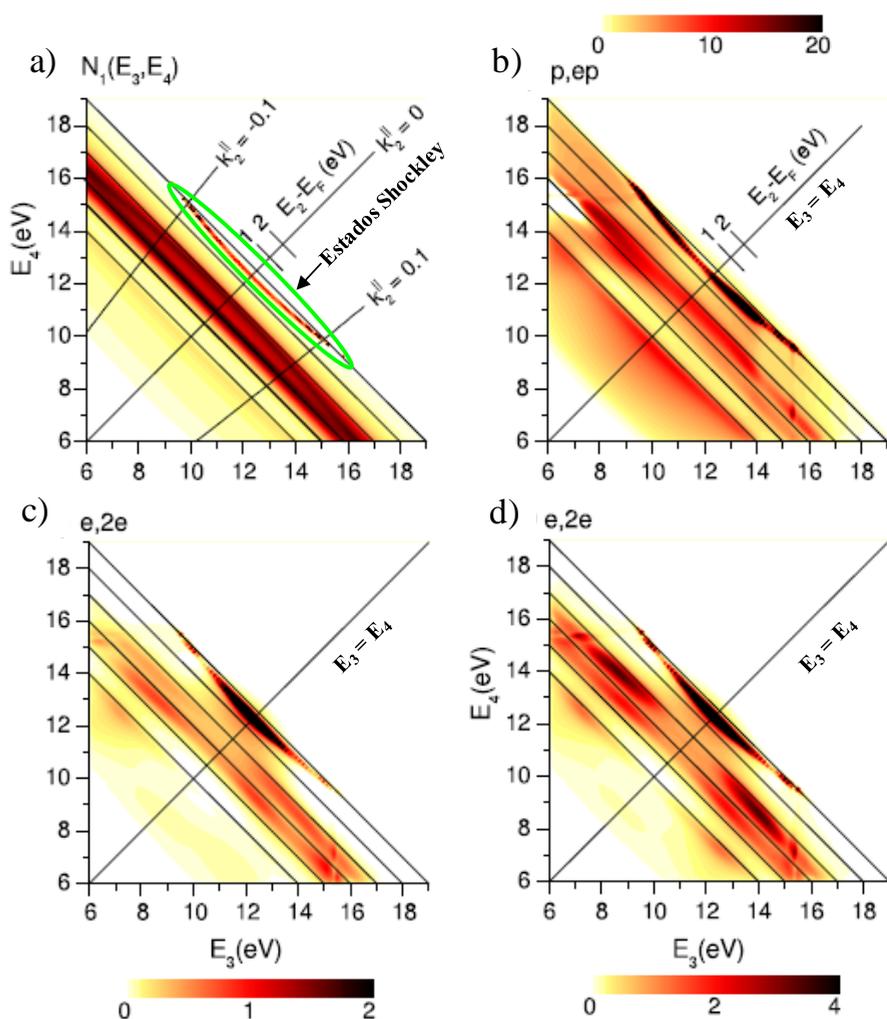


Figura II.2.9 Resultados numéricos para Cu(111). (a) Densidade de estados para elétrons da primeira camada de valência. Distribuição de energia em experimento (b) (p,ep), (c) (e,2e) para pares elétron-elétron com spins antiparalelos e (d) (e,2e) não resolvido em spin.

## II.2.5 – Espalhamento de uma Partícula por um Potencial Coulombiano

Nesta seção, através da aproximação de Bohr de primeira ordem, serão encontrados resultados simples, mas importantes, para espalhamento de uma partícula por um potencial Coulombiano.

A figura II.2.10 ilustra o sistema que se deseja estudar, que é nada mais que uma simplificação da situação encontrada em espectroscopia (e,2e) ou (p,ep). Nesta ilustração a partícula A (vermelha) com energia cinética inicial  $E_0$  colide elasticamente com a partícula B (azul) que se encontra em repouso, as partículas tem massas iguais. O ângulo de espalhamento da partícula A é  $\theta$ . Como esta é uma colisão elástica entre duas partículas com massas iguais onde uma está inicialmente em repouso, o ângulo entre as partículas após a colisão é  $90^\circ$ . A energia das partículas A e B após o impacto é  $E_A$  e  $E_B$ , respectivamente. Levando em conta a conservação de energia e momento é fácil verificar que a diferença de energia entre as partículas após a colisão é dada por,

$$E_A - E_B = E_0 \cdot \cos(2\theta). \quad (\text{Eq. II.2.3})$$

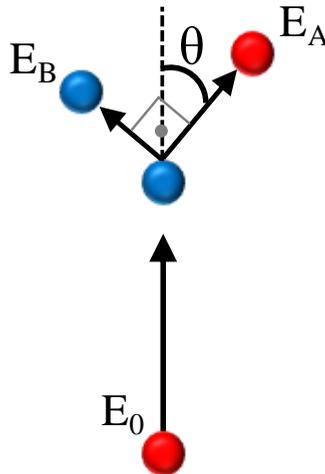


Figura II.2.10 Ilustração da colisão de uma partícula (A) com energia cinética inicial  $E_0$  (círculo vermelho) com outra partícula (B) que está em repouso (círculo azul). Após a colisão a partícula A é espalhada por um ângulo  $\theta$  e possui energia cinética  $E_A$  e a partícula B energia cinética  $E_B$ . O ângulo formado entre as partículas A e B após a colisão é de  $90^\circ$ .

Considerando que as partículas da figura II.2.10 são um pósitron e um elétron ou dois elétrons, a colisão então ilustrada pode ser revista como o espalhamento de uma carga por um potencial Coulombiano amortecido da forma,

$$V_{(r)} = \frac{\pm Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r} e^{-\mu r}, \quad (\text{Eq. II.2.4})$$

onde o parâmetro  $\mu$  tem dimensão de comprimento e caracteriza a distância de amortecimento. A expressão para a seção de choque utilizando aproximação de Bohr de primeira ordem é dada por [116],

$$\sigma(\theta) = \left( \frac{mZe^2}{2\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{1}{[4p^2 \text{sen}^2(\theta/2) + \hbar^2 \mu^2]^2}, \quad (\text{Eq. II.2.5})$$

onde  $m$  e  $p$  são a massa e momento linear da partícula incidente, respectivamente. Vale lembrar que a aproximação de Bohr é válida para casos em que o campo  $V_{(r)}$  é fraco em relação à energia cinética ( $E_0$ ) da partícula incidente. Portanto, esta aproximação não condiz totalmente com as condições encontradas em espectroscopia (e,2e) e (p,ep), pois são utilizados elétrons e pósitrons de baixa energia (20 – 100 eV). Contudo, a equação II.2.5 revela um aspecto básico e interessante acerca do espalhamento de uma partícula por um potencial Coulombiano, como mostra a figura II.2.11.a), que grande parte das partículas espalhadas seguem trajetória com pequenos desvios, baixos valores de  $\theta$ .

Através das equações 2.3 e 2.5 é obtido o gráfico de intensidade em função do compartilhamento de energia entre as partículas  $A$  e  $B$  ( $E_A - E_B$ ), vide figura II.2.11.b). Os valores obtidos são para  $E_0 = 42$  eV e  $\theta$  entre 30 e 60°. A restrição em  $\theta$  é baseada no ângulo de aceitação dos detectores utilizados nos experimentos de espectroscopia (e,2e) e (p,ep) que serão apresentados nesta tese. A figura II.2.11.b) exhibe claramente que após a colisão a probabilidade da partícula incidente ( $A$ ) apresentar maior energia que a partícula alvo ( $B$ ) é maior.

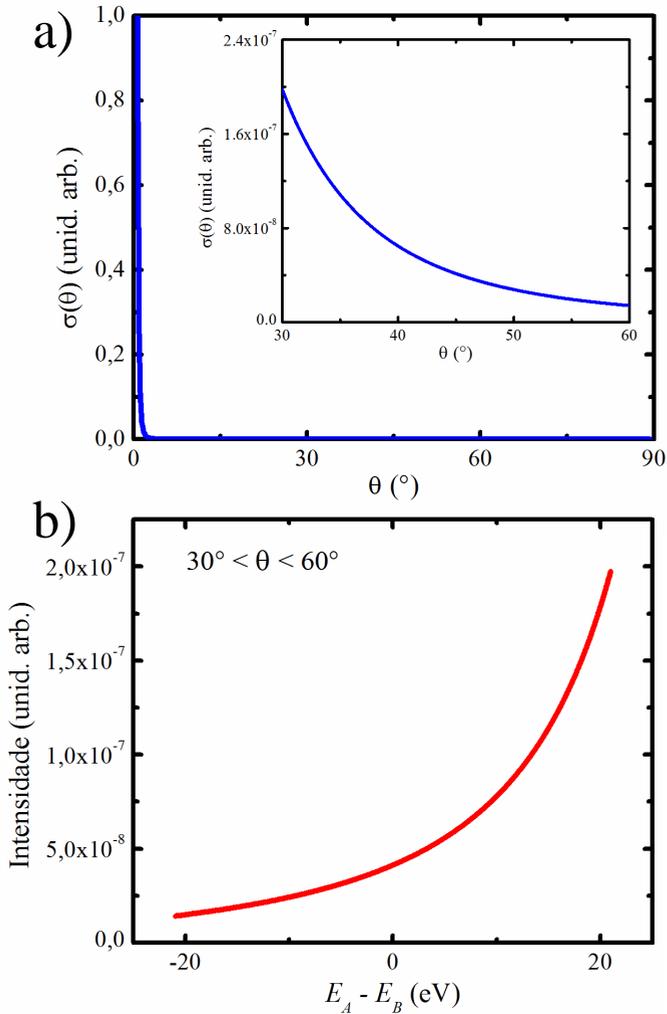


Figura II.2.11 (a) Parâmetro de impacto vs. ângulo de espalhamento ( $\theta$ ) para uma partícula carregada espalhada por um potencial Coulombiano, a figura inserida apresenta ampliação da região  $30^\circ < \theta < 60^\circ$ , este intervalo de  $\theta$  corresponde ao ângulo de aceitação dos detectores utilizados nos experimentos de espectroscopia (e,2e) e (p,ep) que serão apresentados nesta tese. (b) Intensidade de pares espalhados com  $\theta$  entre  $30^\circ$ - $60^\circ$  vs.  $(E_A - E_B)$ , valores obtidos para  $E_0$  igual a 42 eV.

### **II.3 – Aparato Experimental**

O aparato experimental utilizado para espectroscopia de emissão de pares pósitron-eletron correlacionados pode ser visualizado na figura II.3.1. Este aparato, com o propósito de anular a influência de campos magnéticos externos sobre o experimento, está disposto em sala envolta por bobinas de Helmholtz. O aparato experimental é dividido em quatro partes: (i) geração e transporte do feixe de pósitrons, (ii) câmara de experimentos e espectrômetros hemisféricos, (iii) circuito eletrônico de coincidência e (iv) câmara de preparação e caracterização de amostras. Nas próximas seções serão abordados aspectos relevantes referentes a cada uma destas partes.

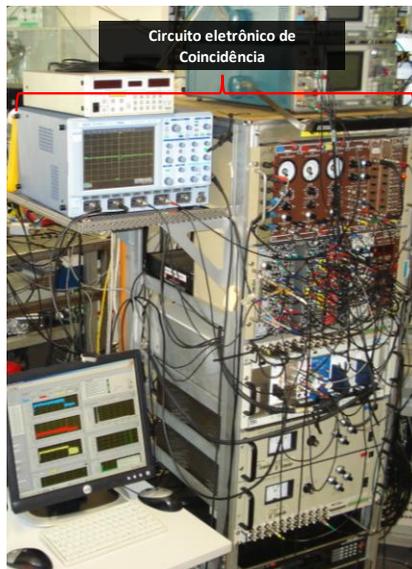
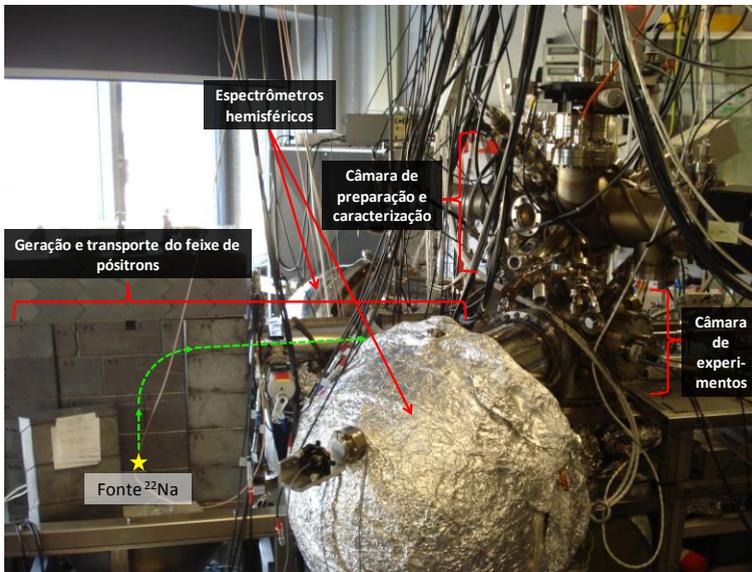


Figura II.3.1 Arranjo experimental utilizado para espectroscopia de emissão de pares pósitron-elétron. A linha tracejada em verde indica a trajetória do feixe de pósitrons desde a fonte  $^{22}\text{Na}$  até a câmara de experimentos.

### II.3.1 – Geração e Transporte do Feixe de Pósitrons

Pósitrons podem ser obtidos através de decaimento  $\beta^+$  de um isótopo radioativo. Neste trabalho o isótopo  $^{22}\text{Na}$  foi utilizado como fonte de pósitrons. O decaimento  $\beta^+$  ocorre de acordo com a seguinte reação,  $^{22}\text{Na} \rightarrow ^{22}\text{Ne} + e^+ + \nu_{e^-} + \gamma$ , onde  $e^+$  representa o pósitron e  $\nu_{e^-}$  o neutrino do elétron.  $^{22}\text{Na}$  é usualmente empregado por apresentar alta conversão em pósitrons (90.4%). Este isótopo é obtido a partir de alvos de Mg bombardeados por feixes de prótons. A meia vida do isótopo  $^{22}\text{Na}$  é de 2,6 anos e apresenta baixo custo quando comparado com outras fontes, como  $^{58}\text{Co}$ ,  $^{64}\text{Cu}$  e  $^{68}\text{Ge}$ . Esquema do decaimento  $^{22}\text{Na}$  em  $^{22}\text{Ne}$  é apresentado na figura II.3.2. O isótopo  $^{22}\text{Na}$  decai através da emissão de  $e^+$  e  $\nu_{e^-}$  para um estado excitado de  $^{22}\text{Ne}$  e após 3,7 ps o estado fundamental é alcançado pela emissão de raio  $\gamma$  com 1,274 MeV. Outros processos que podem ocorrer durante este decaimento são captura eletrônica (CE) e transição direta para o estado fundamental do  $^{22}\text{Ne}$  com probabilidades de 9.5% e 0.1%, respectivamente.

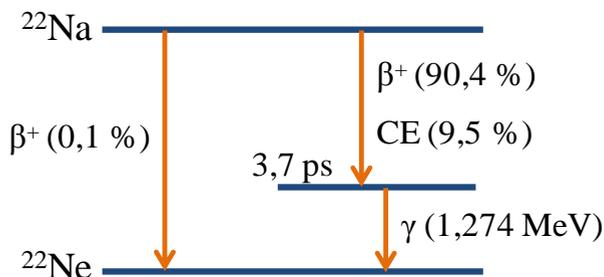


Figura II.3.2 Decaimento  $\beta^+$  do isótopo  $^{22}\text{Na}$  em  $^{22}\text{Ne}$ .

A figura II.3.3 ilustra o trajeto realizado pelo feixe de pósitrons desde a fonte de  $^{22}\text{Na}$  até a câmara de medida. Após serem emitidos pela fonte os pósitrons são moderados por uma rede de tungstênio. Tungstênio apresenta função trabalho para pósitrons de -3 eV, eficiência de conversão de  $10^{-4}$  e longa estabilidade, características que o tornam o material mais utilizado como moderador de pósitrons. Após serem reemitidos pelo moderador, lentes magnéticas guiam o feixe de pósitrons para um capacitor hemisférico, que evita que pósitrons não moderados alcancem a câmara de medidas desviando o feixe em  $90^\circ$  de sua trajetória. Além deste propósito, a curvatura de  $90^\circ$  tem como

finalidade evitar que raios  $\gamma$  provenientes do decaimento  $^{22}\text{Na} \rightarrow ^{22}\text{Ne}$  alcancem à câmara de experimentos. Ao fim do capacitor hemisférico lentes eletrostáticas focalizam e guiam o feixe em direção à câmara de medidas onde então incidirá na amostra. Esta seção de lentes é envolta por uma placa de alumínio para evitar a influência de campos magnéticos externos que poderiam desviar a trajetória das partículas. O diâmetro do feixe de pósitrons ao incidir na amostra é aproximadamente 7 mm e sua energia é definida pelo potencial positivo aplicado ao moderador em relação à amostra.

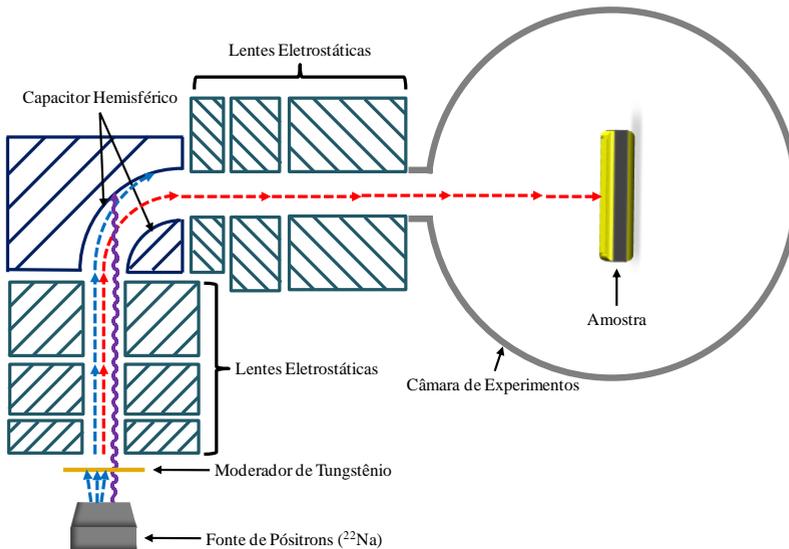


Figura II.3.3 Após os pósitrons serem emitidos por decaimento  $\beta^+$  da fonte de  $^{22}\text{Na}$  são moderados por uma rede de tungstênio e então direcionados por lentes eletrostáticas até a câmara de experimentos (linha descontinua em vermelho). A linha descontinua em azul representa pósitron não moderados e linha ondulada em roxo indica raios  $\gamma$  emitidos durante o decaimento  $\beta^+$ .

A fim de evitar que raios  $\gamma$  provenientes da fonte de  $^{22}\text{Na}$  e da aniquilação de pósitrons com elétrons atinjam o ambiente externo, a estrutura apresentada na figura II.3.3 desde a fonte de pósitrons até o capacitor hemisférico é envolta por blocos de chumbo, vide figura II.3.1. A taxa de radiação próxima à estrutura é verificada diariamente e apresenta valor médio de 70 nSv/h, o qual é considerado baixo e seguro.

A pressão nesta seção do aparato experimental foi mantida durante os experimento em  $2 \times 10^{-10}$  mbar. Para tal foram utilizadas uma bomba iônica e duas de sublimação de titânio.

### **II.3.2 - Câmara de Experimentos e Espectrômetros Hemisféricos**

Os experimentos foram realizados em câmara de ultra alto vácuo. Na câmara o porta amostra é fixado em um manipulador que permite a rotação e ajuste da posição vertical e horizontal da amostra, ver figura II.3.4. O ângulo de incidência do feixe de partículas primárias sobre a superfície da amostra é ajustado através da rotação do porta amostra, em todos os experimentos o ângulo de incidência foi normal a superfície. Esta câmara ainda é equipada com um canhão de elétrons com catodo de BaO para medidas de espectroscopia (e,2e).

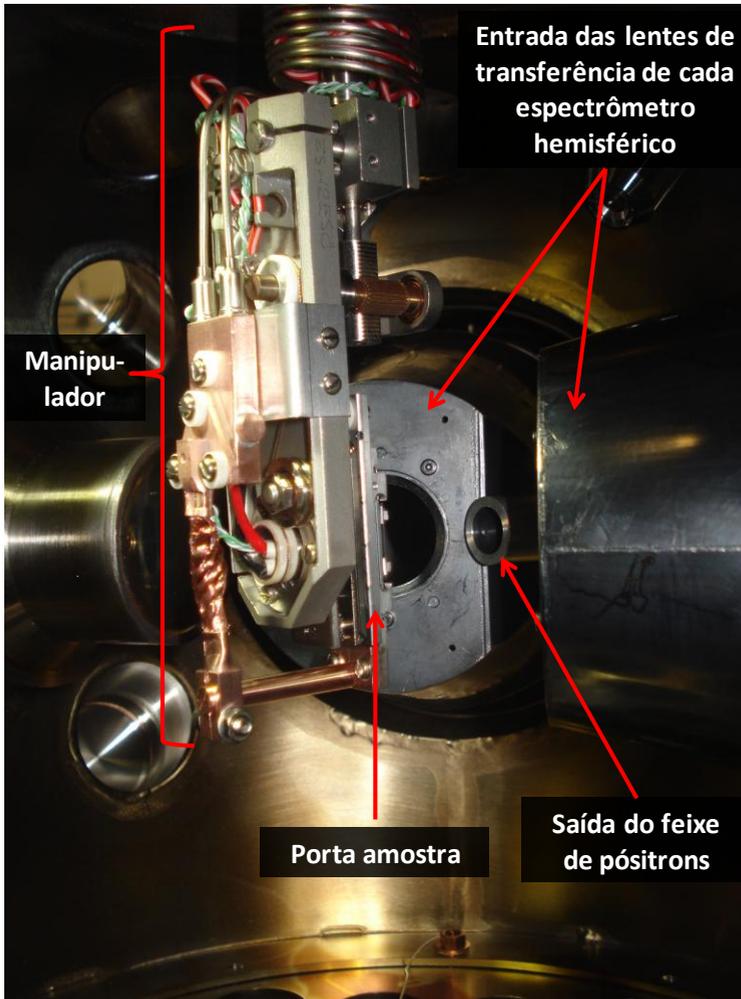


Figura II.3.4 Imagem da parte interna da câmara de experimentos.

Partículas (pósitrons ou elétrons) emitidas ou reemitidas da amostra são detectadas em dois espectrômetros hemisféricos de energia com raio médio de 200 mm e equipados com lentes eletrostáticas de transferência de largo ângulo, dois *microchannel plates* (MCP) circulares com 12,57 cm<sup>2</sup> e um anodo resistivo. Potenciais eletromagnéticos aplicados as lentes e aos detectores são mantidos constantes durante o experimento. A figura II.3.5.a) é uma representação gráfica do

experimento com a trajetória das partículas desde a superfície da amostra até os detectores (*MCP* e anodo resistivo), nesta figura os espectrômetros são denominados de Left e Right. A figura II.3.5.b) representa a incidência normal sobre a amostra e a emissão de partículas em direção dos espectrômetros posicionados a  $45^\circ$  em relação a normal da amostra, o ângulo de aceitação das lentes eletrostáticas é de  $\pm 15^\circ$ .

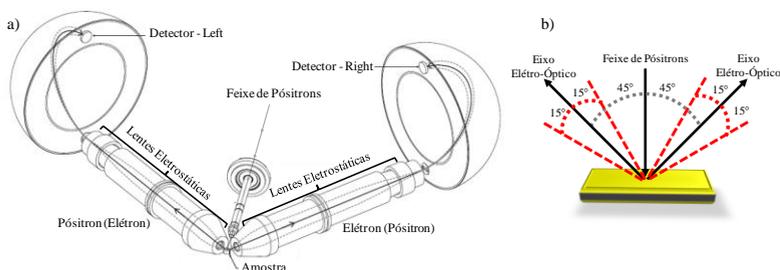


Figura II.3.5 (a) e (b) Esboços do experimento de emissão, análise em energia e detecção de pares pósitron-elétron. O feixe primário de pósitrons é focalizado com incidência normal à superfície da amostra. O eixo óptico de cada conjunto de lentes eletrostáticas é posicionado simetricamente no plano formado com o feixe primário. As partículas emitidas da superfície da amostra são detectadas à  $\pm 45^\circ$  em relação à normal da amostra. O ângulo de aceitação das lentes eletromagnéticas é de  $\pm 15^\circ$ .

Os espectrômetros hemisféricos utilizados neste trabalho são da marca Scienta, modelo R4000. A figura II.3.6 apresenta uma representação do espectrômetro. Como já mencionado este espectrômetro é equipado com lentes eletrostáticas que coletam e transferem partículas carregadas da amostra para a entrada do analisador hemisférico. Estas lentes têm como função focalizar e alterar a energia cinética das partículas para a energia de passagem do espectrômetro. A energia de passagem (*pass energy* -  $E_p$ ) é definida como a energia das partículas que passam pelo centro do analisador (indicado pela linha preta descontínua na figura II.3.6) e é definida da seguinte forma [117],

$$E_p = \left( \frac{r_1 r_2}{r_1^2 - r_2^2} \right) q \Delta V, \quad (\text{Eq. II.3.2})$$

onde  $r_1$  e  $r_2$  são, respectivamente, o raio da esfera interna e externa,  $q$  é a carga do elétron e  $\Delta V$  a diferença de potencial elétrico aplicado entre as

duas semiesferas. A polarização deste potencial elétrico pode ser invertida a fim de analisar pósitrons ao invés de elétrons, da mesma forma a polarização das lentes que guiam o feixe para a entrada do analisador deve ser invertida.

As partículas carregadas se movem dentro do espectrômetro sob o efeito do campo elétrico ( $\propto 1/r^2$ ) e seguem orbitas que respeitam as leis de Kleper até alcançarem ao fim o detector. Partículas com energia diferente de  $E_p$  irão incidir no detector a uma distância  $D$  do centro do espectrômetro. Os detectores utilizados, como será apresentado na sequência desta seção, são sensíveis a posição de impacto, desta forma é possível determinar a energia das partículas. O intervalo de energia medido é  $\sim 10\%$  de  $E_p$  e o centro desta janela de energia é ajustado através da energia fornecida pelas lentes eletrostáticas. Por exemplo, se estas lentes aumentam a energia das partículas em 285 eV e  $E_p$  é igual à 300 eV, as cargas que passam pelo centro do espectrômetro são partículas com energia inicial de 15 eV e neste caso o intervalo de energia medido é de 0 à 30 eV. Esta energia inicial das partículas que passam pelo centro do espectrômetro é denominada de energia cinética média ( $E_k$ ). Sendo assim, a “imagem” de partículas incidentes no detector representa a distribuição de energia de partículas emitidas da amostra, porém esta informação está contida em apenas um eixo do detector, o outro eixo, que não é visível na figura II.3.6, fornece informações acerca da distribuição angular das partículas (ver descrição do detector abaixo). A resolução de energia é determinada basicamente por  $E_p$  e o tamanho das fendas posicionadas no início do espectrômetro, o modelo R4000 possui um carrossel com nove fendas, a escolha de fendas adequadas deve respeitar o compromisso entre intensidade e resolução.

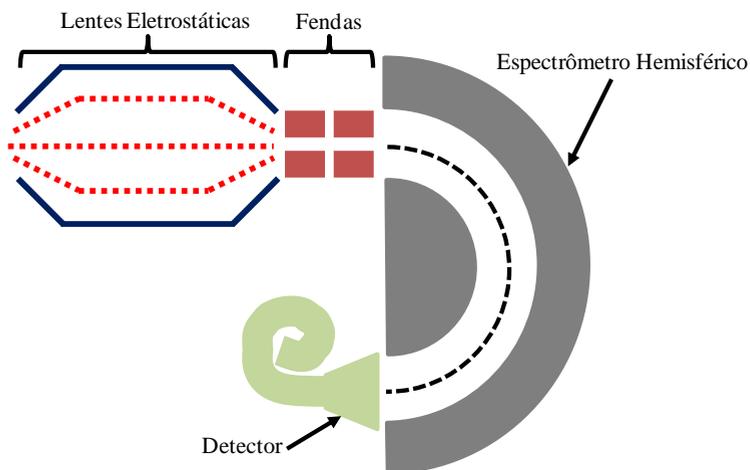


Figura II.3.6 Representação do espectrômetro hemisférico utilizado para análise da distribuição de energia de partículas emitidas da amostra após o impacto do feixe primário de pósitrons. As linhas descontínuas em vermelho representam partículas emitidas da amostra e focalizadas pelas lentes eletrostáticas. A linha descontínua em preto indica o centro do espectrômetro hemisférico.

Na figura II.3.7.a) é apresentado um diagrama que representa o detector, este é composto por um *grid*, dois *MCP* e um anodo resistivo. A figura II.3.7.b) mostra foto do detector utilizado nos experimentos desta tese, o *grid* foi retirado do topo da estrutura para permitir a visualização.

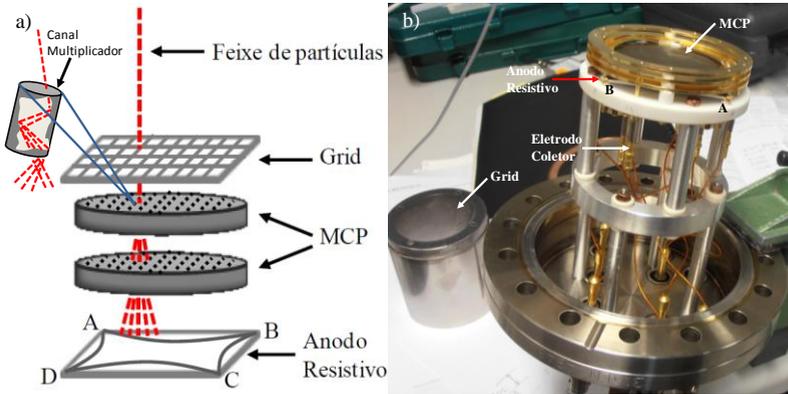


Figura II.3.7 (a) Esboço do detector composto por um *grid*, dois MCP e um anodo resistivo. (b) Foto do detector utilizado nos experimentos.

O *grid* tem como função tornar o final do campo elétrico do espectrômetro o mais homogêneo possível e também através da aplicação de potencial elétrico pode repelir cargas com baixa energia cinética, diminuindo o *background*. O MCP é uma matriz periódica constituída por diversos canais multiplicadores de cargas com diâmetro entre 4 – 25  $\mu\text{m}$ . As paredes destes canais são de material semiconductor, partículas (elétrons ou pósitrons) incidentes se chocam com as paredes do canal desencadeando a emissão de elétrons secundários. O eixo destes canais pode ser paralelo a normal da superfície do MCP ou com o intuito de facilitar a emissão de elétrons secundários formar um ângulo entre  $5^\circ - 15^\circ$ . Para contato elétrico material metálico é evaporado em ambas as faces do MCP. Usualmente uma diferença de potencial elétrico da ordem de 1 kV é aplicado entre as faces, com potencial positivo nas costas do MCP. O propósito do anodo resistivo é coletar elétrons do MCP e prover informação acerca da posição. O anodo resistivo pode ser construído utilizando um vidro resistivo, o intuito é obter uma superfície com resistência uniforme. Quatro eletrodos coletores de elétrons são fixados em cada um dos cantos do anodo resistivo, que na figura II.3.7 são representados pelas letras A, B, C e D. Através da carga ( $Q$ ) coletada por estes eletrodos são determinadas as coordenadas X e Y da nuvem de elétrons incidente [118],

$$X = \frac{(Q_A + Q_D) - (Q_B + Q_C)}{Q_A + Q_B + Q_C + Q_D} \quad Y = \frac{(Q_A + Q_B) - (Q_C + Q_D)}{Q_A + Q_B + Q_C + Q_D}. \quad (\text{Eq. II.3.2})$$

Na seção II.4 serão apresentados detalhes do procedimento utilizado para conversão de posição de impacto para energia.

### II.3.3 – Circuito Eletrônico de Coincidência

Circuito de coincidência de 4-modos foi empregado para assegurar a detecção de pares pósitron-elétron e elétron-elétron. Para que seja registrado um evento válido sinais originados do *MCP* e anodo resistivo de um mesmo detector devem estar em um intervalo de tempo de  $1 \mu\text{s}$  e a diferença temporal entre os sinais coincidentes (*MCP*/Anodo Resistivo) de cada detector ser menor que  $200 \text{ ns}$ , vide fluxograma na figura II.3.8. O sinal eletrônico do detector Left é selecionado como *start* e do detector Right é atrasado em  $102 \text{ ns}$  de modo a ser o sinal de *stop*.

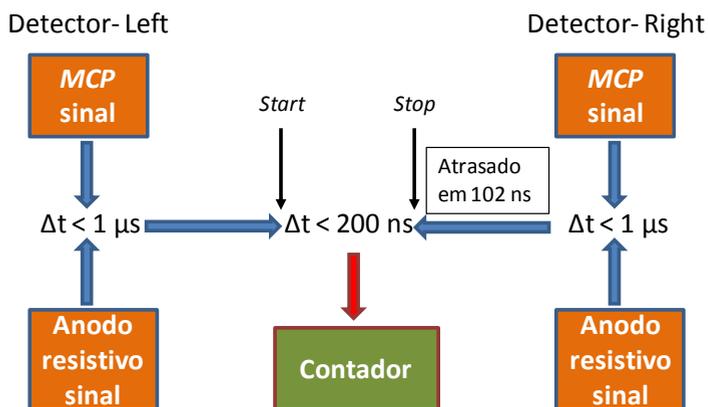


Figura II.3.8 Fluxograma que descreve a lógica de coincidência empregada nos experimentos.

Esta eletrônica de coincidência apresenta resolução temporal de  $10 \text{ ns}$ . Diretamente é obtido um diagrama da diferença do tempo de chegada de partículas nos espectrômetros Left e Right ( $\Delta t = t_{\text{left}} - t_{\text{right}}$ ), típico diagrama de distribuição de tempos de chegada é apresentado na figura II.3.9. Esta distribuição obedece a estatística de Poisson e consiste de um pico de intensidade centrado em  $t = 0$  e de um background constante. A existência deste pico de intensidade está relacionado com a detecção de coincidências verdadeiras, enquanto que contagens uniformemente distribuídas com coincidências acidentais.

Coincidências verdadeiras envolvem duas partículas emitidas de um único evento e coincidências acidentais se devem a partículas emitidas por diferentes partículas incidentes. O número de coincidências verdadeiras é dado pela área entre o pico e a linha de background constante e o número de coincidências acidentais pela área formada pelo nível de background. As taxas de coincidência verdadeira e acidental apresentam, respectivamente, dependência linear e quadrática com o fluxo de partículas incidente. A largura do pico de coincidências verdadeiras depende da resolução temporal do circuito de coincidência, neste caso 10 ns e da diferença de energia entre partículas de um par pósitron-elétron ou elétron-elétron. Enquanto que partículas com maior energia tomam um menor tempo de voo da amostra até espectrômetro hemisférico, estas mesmas percorrem orbitas de maior raio e consequentemente maior tempo dentro do espectrômetro, pois devem respeitar a terceira Lei de Kepler. Desta forma, a diferença do tempo de chegada entre partículas com distintas energias depende da diferença destes dois fatores e estes por sua vez dependem do tamanho da janela de energia analisada definida por  $E_p$ , da energia média das partículas ( $E_k$ ) e da resolução de energia determinada basicamente por  $E_p$  e pelo tamanho das fendas no início do analisador hemisférico.

Em virtude de diminuir a contribuição de coincidências acidentais nos resultados, é selecionada a menor área possível que inclua o pico em sua totalidade, como indicado pelas duas linhas descontínuas verticais na figura II.3.9. Portanto, somente contagens dentro desta área reduzida são utilizadas.

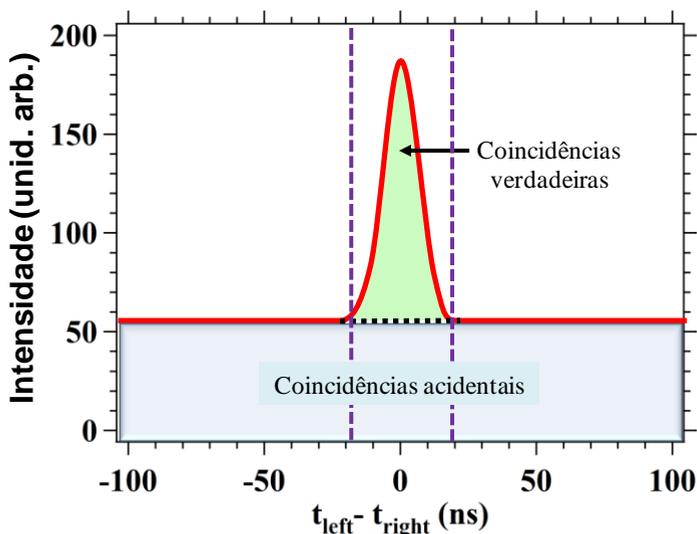


Figura II.3.9 Típico histograma de tempo de chegada (linha em vermelho) obtido em experimento de coincidência de pares. As áreas em verde e azul refletem o número de coincidências verdadeiras e acidentais, respectivamente. Linhas descontinuas verticais delimitam área em que as contagens são utilizadas nos resultados, contagens fora desta área são descartadas.

### II.3.4 – Câmara de Preparação e Caracterização de Amostras

Como apresentado na figura II.3.1 o aparato experimental é composto por uma câmara para preparação e caracterização de amostras de filmes finos ou de cristais. Para o crescimento de filmes finos de metais ou óxidos estão a disposição 4 evaporadoras de feixe de elétrons. O crescimento destes filmes é assistido por *RHEED* (*Reflection high-energy electron diffraction*). A remoção dos filmes da superfície dos substratos e limpeza de cristais é realizada por *sputtering* de  $\text{Ar}^+$ . As amostras podem ser caracterizadas também por *LEED* (*Low Energy Electron Diffraction*) e espectroscopia Auger.

Neste trabalho foram realizados experimentos em cristal de  $\text{Ag}(100)$  e em filmes finos de  $\text{NiO}$  crescidos sobre cristal de  $\text{Ag}(100)$ . Para limpeza, a superfície  $\text{Ag}(100)$  foi bombardeada com 3-keV  $\text{Ar}^+$  por 24 h, a pressão na câmara foi mantida em  $2,0 \times 10^{-7}$  mbar. Em seguida foram realizados ciclos de 15 min de *sputtering* e de tratamento térmico

de até 750 K, durante este procedimento a pressão da câmara não ultrapassou  $5,0 \times 10^{-8}$  mbar. A figura II.3.10.a) mostra um padrão de difração de elétrons (*LEED*) com pontos de intensidade bem definidos para o cristal de Ag(100) obtido após o procedimento descrito acima indicando a existência de uma superfície bem ordenada. Filmes de NiO foram preparados por evaporação de Ni em atmosfera de O<sub>2</sub> ( $1,0 \times 10^{-6}$  mbar). Durante o crescimento o substrato, Ag(100), foi mantido a 470 K. A taxa de crescimento foi de 0,5 monocamadas por minuto e a espessura total de 15 monocamadas. Os parâmetros e procedimentos para crescimento de filmes finos de NiO sobre Ag(100) estão documentados na literatura [119]. Na figura II.3.10.b) pode ser verificado o padrão de difração obtido por *LEED* para o filme de NiO. Como se observa os pontos de intensidade continuam bem definidos, porém mais amplos. Isto se deve a existência de pontos satélites de difração, a imagem inserida no canto direito superior é o aumento de um dos pontos de difração da figura II.3.10.b), para uma melhor visualização dos pontos satélites o contraste foi aumentado. A existência de pontos satélites deve estar relacionada a formação de mosaicos durante o crescimento de NiO sobre Ag(100) [119].

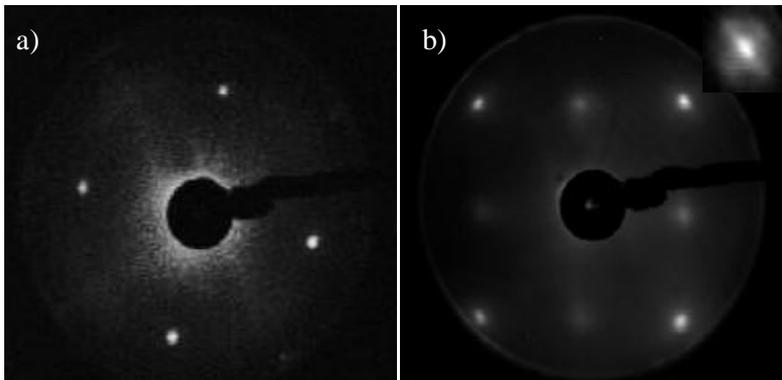


Figura II.3.10 Padrão de difração *LEED* (a) do cristal de Ag(100) depois de limpeza e tratamento térmico e (b) do filme evaporado de NiO sobre Ag(100). A energia do feixe de elétrons é de 90 eV. Em (b) a imagem inserida no canto direito superior é o aumento de um dos pontos de difração.

Espectros Auger para cristal Ag(100) e filme de NiO/Ag(100) são apresentados na figura II.3.11. Com o objetivo de assegurar que todo o

crystal de Ag(100) havia sido recoberto pelo filme de NiO espectros Auger foram obtidos em diferentes posições do cristal. O mesmo procedimento foi adotado quando o filme de NiO foi retirado por *sputtering* da superfície Ag(100).

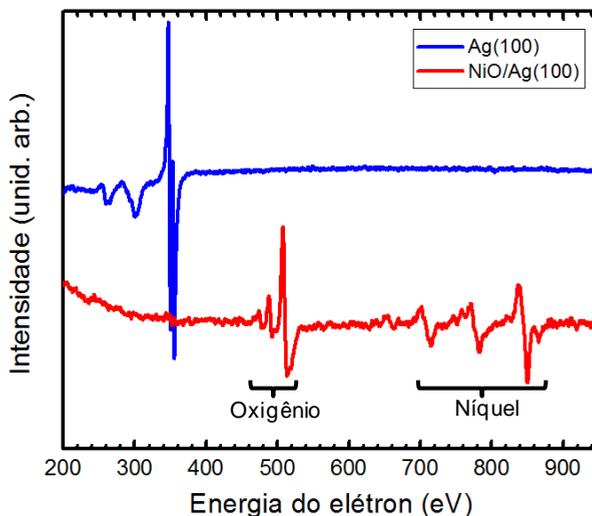


Figura II.3.11 Espectro Auger para cristal Ag(100) e filme de NiO depositado sobre o cristal Ag(100). Para o filme de NiO são indicados os picos referentes ao oxigênio e ao níquel.

#### II.4 – Definição das Escalas de Energia dos Detectores

Na seção II.3.2 foi descrita a detecção de partículas por um espectrômetro hemisférico e como demonstrado a posição de impacto de cada partícula no detector é relacionada à sua energia cinética. A figura II.4.1 apresenta, como um exemplo, a imagem da posição de impacto de elétrons em um dos detectores obtida para espectroscopia de emissão de pares pósitron-elétron. Nesta imagem de intensidade os eixos horizontal e vertical representam, respectivamente, a distribuição de energia e angular das partículas detectadas. Porém o que obtemos é uma escala em *pixels* e não diretamente em energia, sendo necessária a conversão.

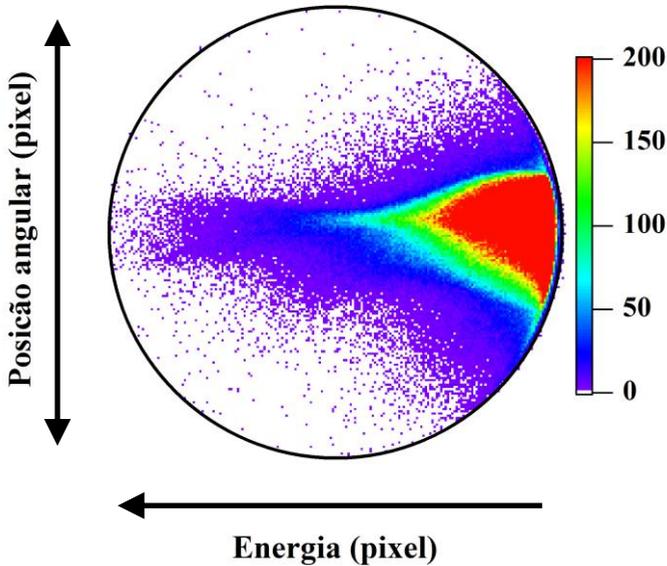


Figura II.4.1 Posição de impacto no detector de elétrons emitidos da superfície NiO(100) excitados por pósitrons com energia de 42 eV. O eixo vertical reflete a dispersão angular das partículas, enquanto o horizontal a energia. A flecha horizontal indica a direção de aumento de energia. O círculo em preto representa a borda do detector. E a escala de cores indica a intensidade de partículas incidentes.

A relação entre *pixels* e energia deve ser linear, na forma  $E = A + B.P$ , onde  $E$  é a energia representada por determinado *pixel*  $P$  e  $A$  e  $B$  são os coeficientes linear e angular da equação, respectivamente. O coeficiente angular é facilmente obtido através de medidas da posição do pico elástico de pósitrons ou elétrons primários. São realizadas medidas para diferentes potenciais de aceleração ( $V_a$ ) do feixe primário e assim é encontrado o fator de proporcionalidade entre energia e *pixel*. O coeficiente linear é determinado através do corte de baixa energia, posição em *pixel* em que partículas emitidas apresentam energia igual a zero. Para esta posição pode-se escrever  $A = -B.P$ . Com intuito de obter-se o valor de  $A$  mais acurado, as partículas emitidas são aceleradas através de potencial elétrico  $V$  aplicado entre amostra e terra, neste caso  $A = -B.P + |V|$ . Potenciais negativos para elétrons e positivos para pósitrons. Através de medidas para diferentes valores de  $V$  um valor médio para  $A$  é encontrado. O valor de  $A$  representa a energia que a

partícula deve “gastar” ou “ganhar” para ir da superfície da amostra até o detector, esta energia é proporcional à diferença entre a função trabalho da amostra e do detector, valores negativos e positivos de  $A$  significam ganho e perda de energia, respectivamente. A tabela abaixo apresenta valores de  $A$  e  $B$  obtidos para cada espectrômetro e para filmes de NiO/Ag(100) e cristal de Ag(100). Como esperado  $A$  depende e  $B$  independe da amostra.

Tabela II.4.1 Valores de  $A$  e  $B$  para NiO/Ag(100) e Ag(100) e ambos detectores (Left e Right). Valor de  $B$  é válido para  $E_p$  igual à 300 eV.

Amostra	$A$ (detector-Left)	$B$ (detector-Left)	$A$ (detector-right)	$B$ (detector-right)
NiO (pósitrons)	-0.9 eV	-0.1349	-0.6 eV	-0.1339
NiO (elétrons)	+0.3 eV	-0.1349	+0.6 eV	-0.1339
Ag (pósitrons)	+0.6 eV	-0.1349	-0.0 eV	-0.1339
Ag (elétrons)	+0.1 eV	-0.1349	+1.2 eV	-0.1339

De posse dos valores de  $A$  e  $B$  é determinada a exata energia do pico elástico de pósitrons e elétrons primários que então reflete a correta energia em que pósitrons e elétrons excitam a superfície da amostra. Foram encontradas as seguintes relações para a energia primária de pósitrons ( $E_p^+$ ) e elétrons ( $E_p^-$ ),  $E_p^+ (eV) = V_a + 2eV$  e  $E_p^- (eV) = V_a - 2eV$ . A correção de  $\pm 2eV$  está relacionada para pósitrons à diferença de função trabalho entre o moderador de tungstênio e a amostra, já para elétrons o fator se deve a diferença de função trabalho entre o cátodo de BaO e a amostra. Não foi notada diferença no fator de correção entre amostras de NiO e Ag.

A figura II.4.2 apresenta medida do pico elástico do feixe de pósitrons, neste caso a largura a meia altura reflete a resolução em energia do sistema, que é de aproximadamente 4 eV. Esta medida foi realizada para  $E_p$  igual a 300 eV e fenda de 9 mm na entrada do espectrômetro hemisférico, mesmas condições empregadas durante os experimentos. São estas condições de medida que levam a baixa resolução em energia (4 eV), porém são necessárias devido ao baixo fluxo de pósitrons ( $3 \times 10^4 e^+/s$ ) provenientes da fonte de  $^{22}\text{Na}$  quando

comparado com o fluxo de elétrons primários para espectroscopia (e,2e) que é em torno de  $1 \times 10^8$  e<sup>-</sup>/s. Portanto para alcançar um número de contagens relevante de pares pósitron-elétron é necessário o emprego de fendas com grande abertura e utilizar uma larga “janela” de energia.

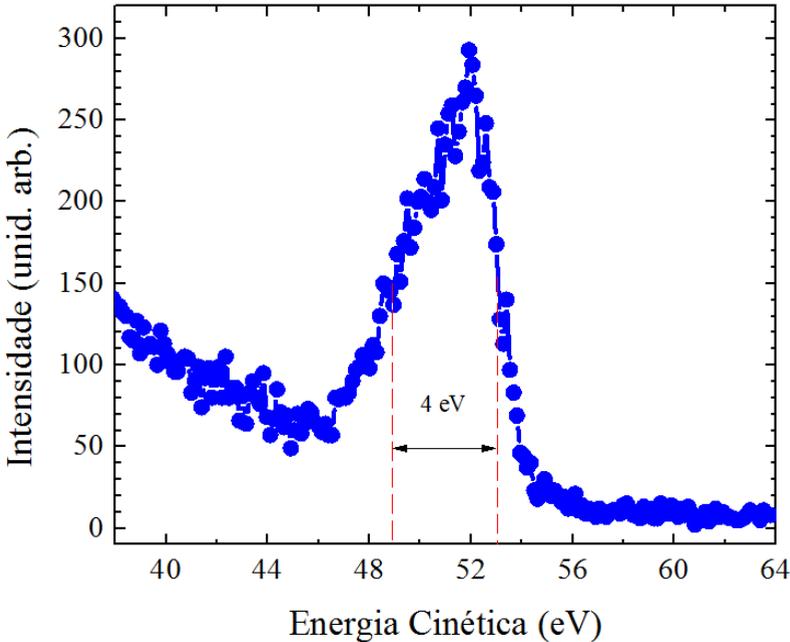


Figura II.4.2 Espectro de energia do pico elástico do feixe primário de pósitrons. A largura a meia altura deste pico reflete a resolução em energia do aparato experimental utilizado.

## II.5 – Resultados e Discussões

Nesta seção serão apresentados resultados obtidos para espectroscopia (p,ep), todos os resultados são comparados com espectroscopia (e,2e) realizada em condições experimentais idênticas. Todas as medidas foram realizadas com  $E_p$  igual a 300 eV e fenda de 9 mm na entrada do espectrômetro hemisférico. Nas subseções 5.1 e 5.2 são abordados, respectivamente, os histogramas de tempo de chegada e distribuição de energia de pares pósitron-elétron. A subseção II.5.3 é dedicada aos resultados para espectroscopia de emissão de pares de

elétrons excitados por pósitrons (p,2e), estes experimentos foram realizados em paralelo aos de emissão de pares pósitron-elétron.

### **II.5.1 – Histogramas de Tempo de Chegada de Pares Elétron-Elétron e Pósitron-Elétron**

Na seção II.3.3 foi discutido que a existência de um pico centrado em  $\Delta t=0$  no histograma de tempo de chegada indica a detecção de coincidências verdadeiras, ou seja, de pares pósitron-elétron gerados por um único evento. A figura II.5.1.a) apresenta histograma de tempo de chegada para espectroscopia (p,ep) para filmes de NiO/Ag(100) e cristal Ag(100), onde é então verificada a existência do pico relacionado a coincidências verdadeiras. Para ambos os materiais a razão entre coincidências verdadeiras e acidentais é igual a 23.

Na figura II.5.1.a) o eixo vertical corresponde ao número de pares detectados por segundo e como indicado na figura a razão de intensidade entre cada pico é igual a 2, ou seja, o filme de NiO apresenta taxa de emissão de pares pósitron-elétron 2 vezes maior que o cristal Ag(100). Este é um importante resultado já que está diretamente relacionado à correlação eletrônica existente em cada material ou como mencionado na seção II.2.2 à energia  $U$  no modelo de Hubbard.

Histogramas de tempo de chegada para espectroscopia (e,2e) podem ser observados na figura II.5.1.b), sendo a razão entre as intensidades dos picos para cada amostra de aproximadamente 7, confirmando resultado prévio da referência [82].

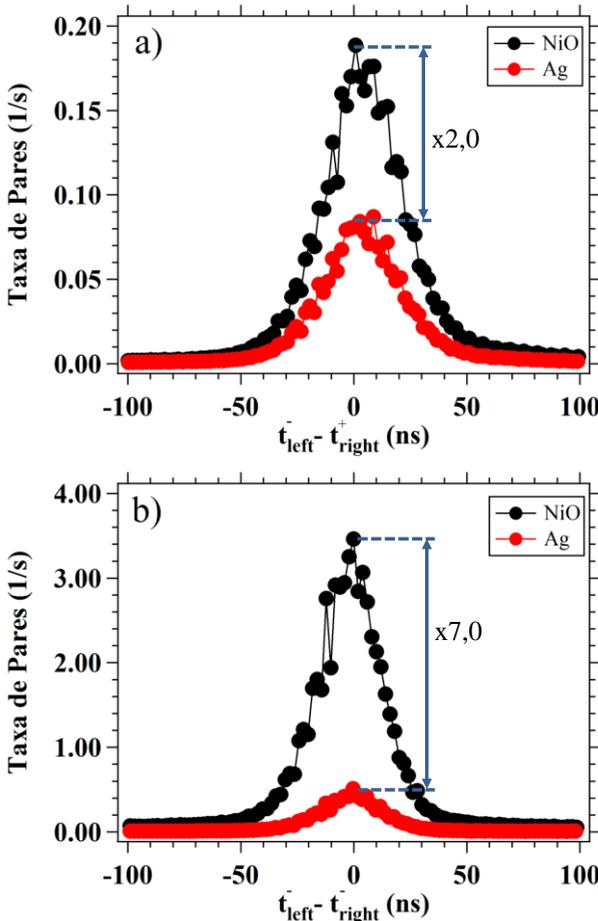


Figura II.5.1 Histogramas de tempo de chegada para espectroscopia (a) (p,ep) e (b) (e,2e) para filme de NiO/Ag(100) e cristal Ag(100). A energia primária para pósitrons e elétrons é 42 eV, respectivamente. Para ambos os experimentos ((p,ep) e (e,2e)  $E_k$  é igual a 16 eV. No experimento (p,ep) elétrons foram detectados no detector Left e pósitrons no detector Right.

## II.5.2 – Distribuição de Energia de Pares Elétron-Elétron e Pósitron-Elétron

A primeira figura desta seção apresenta a distribuição de energia de pares de elétrons para espectroscopia (e,2e) em NiO/Ag(100). Nesta figura e nas próximas que serão apresentadas referentes a distribuição de energia de pares emitidos a linha diagonal contínua em cinza indica a máxima soma de energia ( $E_{sum}^{max}$ ) e a linha diagonal contínua em preto representa posições para  $E_{left} = E_{right}$ . A energia  $E_{sum}^{max}$  é definida como a diferença entre a energia do feixe primário (neste caso elétrons com 42 eV) menos a menor energia necessária para retirar um elétron do nível de Fermi até o nível de vácuo ( $E_{min}$ ), que pode ser vista como a função trabalho do material. Ambas as amostra NiO/Ag(100) e Ag(100) apresentam função trabalho em torno de 4,5 eV e este foi o valor considerado para  $E_{min}$ . Porém, podem existir diferenças entre  $E_{min}$  para NiO/Ag(100) e Ag(100) devido ao *gap* de energia entre a banda de valência e condução do NiO, contudo como os resultados foram obtidos em baixa resolução de energia este fator não foi levado em conta.

Na seção II.2.4 foi discutida a simetria da distribuição de energia em experimentos (p,ep) e (e,2e) para resultados teóricos [91], vide figura II.2.9. Como esperado a figura II.5.2.a) apresenta distribuição simétrica de energia em relação a linha  $E_{left} = E_{right}$ , pois não existe distinção entre as partículas detectadas. Uma forma mais acurada de visualizar a simetria entre  $E_{left}$  e  $E_{right}$  é através do cálculo de curvas de compartilhamento de energia. A figura II.5.2.b) apresenta uma curva de compartilhamento de energia obtida para a área selecionada indicada pelas linhas diagonais descontínuas da figura II.5.2.a), a área delimitada corresponde a  $E_{left} + E_{right} = 30 \pm 2$  eV. Para cada ponto experimental desta área é calculado  $E_{left} - E_{right}$  e então para iguais valores desta diferença é integrada a intensidade e se obtém um gráfico de intensidade vs.  $E_{left} - E_{right}$ . Valores negativos e positivos da diferença  $E_{left} - E_{right}$  representam a área abaixo e acima da diagonal  $E_{left} = E_{right}$ , respectivamente.

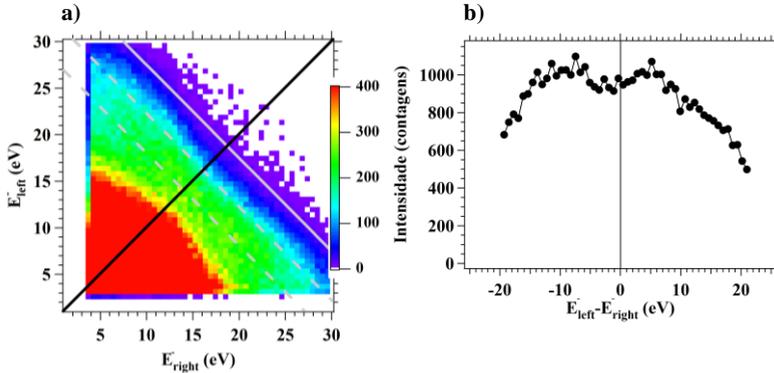


Figura II.5.2 (a) Distribuição de energia para espectroscopia (e,2e) em filme de NiO/Ag(100),  $E_p^- = 42$  eV e  $E_k = 16$  eV. As linhas diagonais contínuas em cinza e preto indicam  $E_{sum}^{max} = 37,5$  eV e  $E_{left} = E_{right}$ , respectivamente. Linhas diagonais descontínuas ( $E_{left} + E_{right} = 30 \pm 2$  eV) delimitam a área utilizada para obtenção da curva de compartilhamento de energia apresentada em (b).

A figura II.5.3.a) apresenta a distribuição de energia de pares pósitron-elétron obtida para espectroscopia (p,ep). Neste experimento  $E_p^+$  é igual a 42 eV o que resulta em  $E_{sum}^{max} = 37,5$  eV. Como pode ser facilmente observado a distribuição de energia não é simétrica em relação a  $E_{left} = E_{right}$ , esta é uma manifestação clara da distinguibilidade entre pósitrons e elétrons ou seja da assimetria entre as funções de onda de cada partícula. Também é importante relembrar que o espectro observado corresponde a interações puramente coulombianas ocorridas no sólido antes da emissão dos pares pósitron-elétron, efeitos ou características relacionadas a interações de troca entre as partículas emitidas não podem ser observadas neste experimento.

Pode-se observar na figura II.5.3.b) que a curva de compartilhamento de energia entre pósitrons e elétrons para  $E_{left} + E_{right} = 30 \pm 2$  eV é assimétrica. O lado esquerdo desta curva ( $E_{left} - E_{right} < 0$ ) apresenta em média intensidade 2 vezes superior ao do lado direito. Este lado esquerdo da curva corresponde ao lado onde pósitrons tem maior energia que elétrons ( $E^+ > E^-$ ). Portanto, a probabilidade de detectar pares pósitron-elétron em que o pósitron é mais energético que o elétron é maior que o contrário.

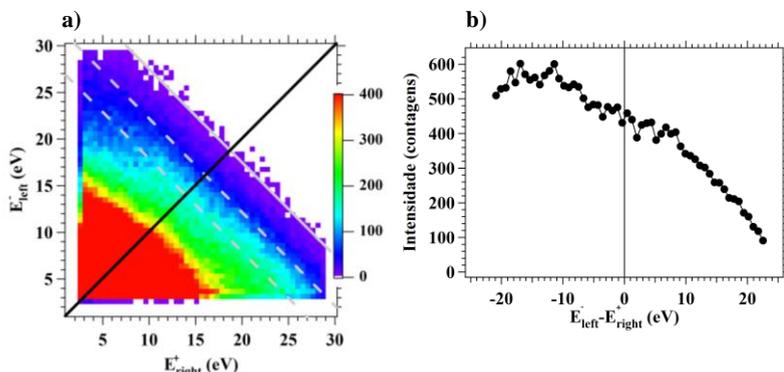


Figura II.5.3 (a) Distribuição de energia para espectroscopia (p,ep) realizada em filme de NiO/Ag(100),  $E_p^+ = 42$  eV e  $E_k = 16$  eV. As linhas diagonais contínuas em cinza e preto indicam  $E_{sum}^{max} = 37,5$  eV e  $E_{left} = E_{right}$ , respectivamente. A curva de compartilhamento de energia em (b) foi obtida para a área delimitada pelas linhas diagonais descontínuas ( $E_{left} + E_{right} = 30 \pm 2$  eV).

Contudo a assimetria observada na figura II.5.3 pode estar relacionada a alguma falta de simetria no aparato experimental, por exemplo, campos magnéticos externos não compensados. A distribuição simétrica em energia para espectroscopia (e,2e) na figura II.5.2 já serve como indício para a inexistência de tal assimetria no aparato experimental, pois os parâmetros utilizados para ambos experimentos (figura II.5.2 e II.5.3) foram equivalentes. A forma encontrada para descartar de forma contundente que a assimetria observada na figura II.5.3 não é um artefato de medida, foi inverter a detecção das partículas, ou seja, detectar elétrons no detector Right e pósitrons no detector Left. O resultado é apresentado na figura II.5.4 e como esperado agora a região de alta intensidade se encontra acima da linha  $E_{left} = E_{right}$  na distribuição de energia e do lado direito da curva de compartilhamento de energia, onde agora este é o lado em que pósitrons têm maior energia cinética que elétrons e a razão de intensidade entre os dois lados é comparável com a encontrada na figura II.5.3.b).

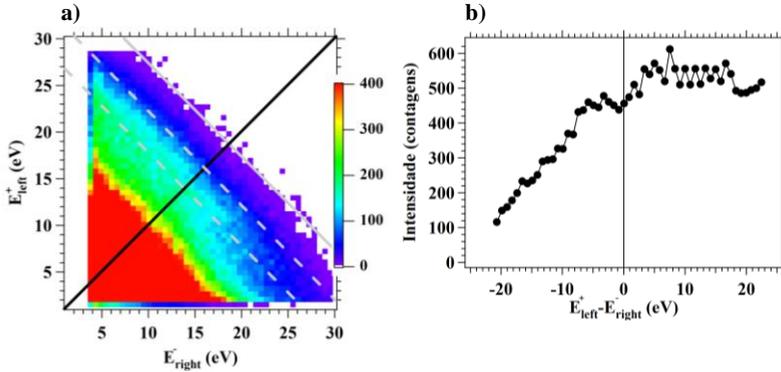


Figura II.5.4 Experimento (p,ep) para NiO/Ag(100) equivalente ao apresentado na figura 5.2, porém a detecção de partículas foi invertida. (a) Apresenta a distribuição de energia para  $E_p^+ = 42$  eV e  $E_k = 16$  eV. As linhas diagonais contínuas em cinza e preto indicam  $E_{sum}^{max} = 37,5$  eV e  $E_{left} = E_{right}$ , respectivamente. A curva de compartilhamento de energia em (b) foi obtida para a área delimitada por  $E_{left} + E_{right} = 30 \pm 2$  eV (linhas descontínuas).

Espectroscopia (p,ep) para  $E_p^+$  igual a 62 eV é apresentada na figura II.5.5, novamente é observada assimetria da distribuição de energia, com maior intensidade para  $E^+ > E^-$ . Portanto, isto demonstra que a assimetria de energia em pares pósitron-elétron correlacionados não é inerente a uma determinada energia de excitação.

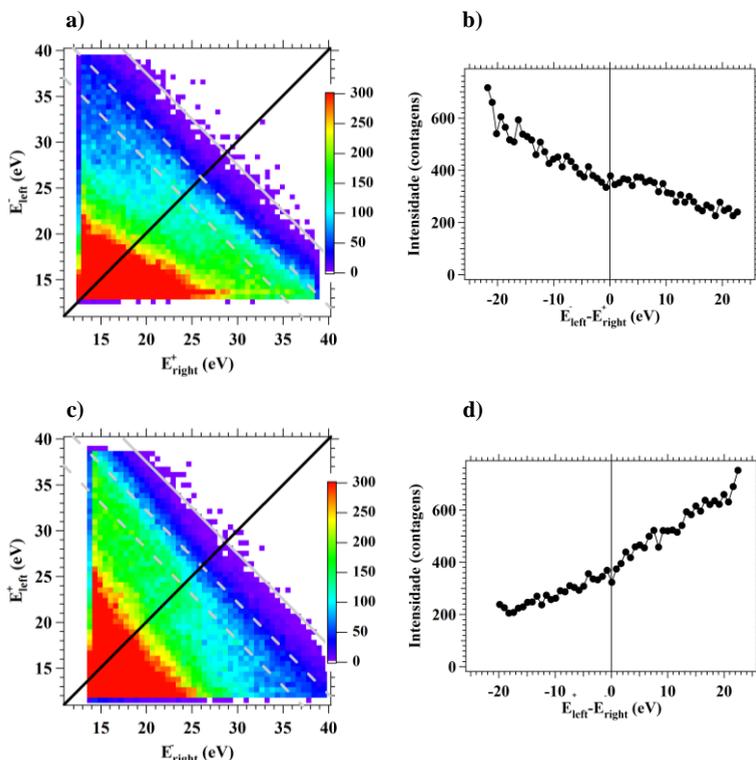


Figura II.5.5 (a) e (c) Distribuição de energia para espectroscopia (p,ep), para filme de NiO/Ag(100) com  $E_p^+ = 62$  eV e  $E_k = 26$  eV. Em (a) pósitrons são detectados no detector Right e elétrons no Left, em (c) a detecção foi invertida. As linhas diagonais contínuas em cinza e preto indicam  $E_{sum}^{max} = 58,5$  eV e  $E_{left} = E_{right}$ , respectivamente. A curva de compartilhamento de energia em (b) e (d) foi obtida para a área delimitada pelas linhas diagonais descontínuas ( $E_{left} + E_{right} = 30 \pm 2$  eV).

Medidas idênticas as realizadas para o filme de NiO/Ag(100) foram realizadas para o cristal de Ag(100), os resultados podem ser observados na figura II.5.6. Como anteriormente a distribuição de energia para espectroscopia (e,2e) é aproximadamente simétrica. O resultado para (p,ep) é muito semelhante ao encontrado para NiO/Ag(100) sugerindo que a assimetria observada, com regiões de maior intensidade para  $E^+ > E^-$  não depende da natureza do material,

pois vale lembrar que a comparação está sendo realizada entre materiais muito diferentes, NiO é isolante com alta correlação eletrônica e Ag é metálico e com elétrons não fortemente correlacionados.

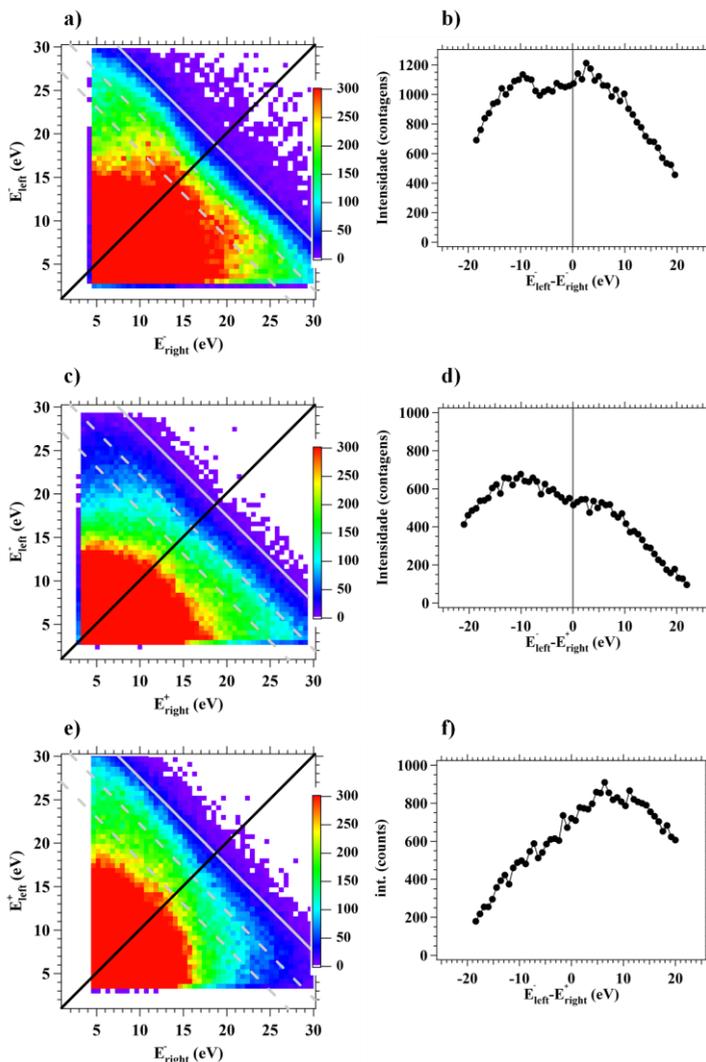


Figura II.5.6 (a) Distribuição de energia para espectroscopia (e,2e), para cristal de Ag(100) com  $E_p^- = 42$  eV e  $E_k = 16$  eV. (c) e (e) Experimento (p,ep) para Ag(100) com  $E_p^+ = 42$  eV e  $E_k = 16$  eV. As linhas diagonais contínuas em cinza em (a), (c) e (e) indicam  $E_{sum}^{max}$  igual a 38,5 eV. As linhas diagonais em preto representam  $E_{left} = E_{right}$ . Linhas diagonais descontínuas delimitam a área utilizada para obtenção das curvas de compartilhamento de energia apresentadas em (b), (d) e (f).

Os resultados para espectroscopia (p,ep) contidos nesta seção mostram claramente que a distribuição de energia de pares pósitron-elétron emitidos de superfícies é assimétrica. Foi observado para as superfícies NiO/Ag(100) e Ag(100) que preferencialmente são emitidos pares em que o pósitron tem maior energia que o elétron. As curvas de compartilhamento de energia para NiO/Ag(100) e Ag(100) apresentam forma semelhante levando a crer que o mecanismo responsável pela assimetria de energia depende fracamente do material. Estas observações podem indicar que as características do espalhamento de uma carga por um campo Coulombiano discutido na seção II.2.5 são as responsáveis pela assimetria de energia observada para espectroscopia (p,ep).

Contudo, deve-se discutir o fato de o resultado teórico para espectroscopia (p,ep) apresentado na referência [91] mostrar que também podem existir regiões da distribuição de energia em que se observa maior intensidade onde elétrons são mais energéticos que pósitrons. Primeiramente, este resultado se deve provavelmente a efeitos de elemento de matriz (*matrix-element effects*) que envolvem as interações elétron-sólido e pósitron-sólido. Tal efeito ou característica não é observado nos resultados experimentais devido a baixa resolução em energia (4 eV) da espectroscopia (p,ep) aqui realizada. Uma segunda consideração seria que o resultado teórico se refere a emissão de pares com ângulo fixo de 30°, enquanto que no experimento são detectadas partículas emitidas com ângulos entre 30 e 60°. Isto significa que é detectado um intervalo maior de valores para o momento paralelo à superfície dos elétrons emitidos, ou seja, uma região maior da zona de Brillouin é integrada. Portanto, a intensidade de pares detectados pela espectroscopia (p,ep) experimental é uma “média” de vários estados. Esta é uma conclusão importante, pois a priori poderia se esperar que a assimetria fosse cancelada ao se integrar um maior número de estados e utilizar uma baixa resolução em energia. Porém, como já discutido, neste cenário as características relacionadas ao espalhamento de uma partícula por um campo Coulombiano são observadas.

### II.5.3 – Resultados Gerais para Espectroscopia de Emissão de Pares de Elétrons Excitados por Pósitrons

De forma análoga a espectroscopia ( $\gamma,2e$ ) foram realizados experimentos denominados de (p,2e), onde um pósitron incide na mostra e dois elétrons são detectados em coincidência. Em ( $\gamma,2e$ ) um fóton

excita apenas um elétron e este por sua vez através da correlação eletrônica existente no sólido acaba excitando um segundo elétron. Mesmo processo pode ocorrer para espectroscopia (p,2e), porém além deste mecanismo o próprio pósitron pode em dois passos excitar dois elétrons.

As figuras II.5.10.a) e b) apresentam distribuições de energia para espectroscopia (p,2e) em NiO e  $E_p^+$  igual a 42 e 62 eV, respectivamente. Como anteriormente a curva diagonal contínua em cinza indica  $E_{sum}^{max}$  que neste caso é igual a  $E_p^+$  menos duas vezes a função trabalho do NiO (4,5 eV). O significado das outras linhas permanece o mesmo que para os diagramas de distribuição de energia apresentados na seção II.5.2. Contudo, foi adicionada uma linha descontínua em vermelho na qual  $E_{left} + E_{right} = E_p^+$ .

Como esperado a distribuição de energia para (p,2e) é simétrica, pois as partículas detectadas são indistinguíveis, curvas de compartilhamento de energia para  $E_{left} + E_{right}$  igual a  $30 \pm 2$  eV e  $E_p^+$  igual a 42 e 62 eV, respectivamente, são apresentadas em 5.10.c) e d).

O resultado central desta espectroscopia é a alta intensidade de pares acima da linha  $E_{sum}^{max}$ , ou mesmo da linha vermelha que representa  $E_p^+$ . A existência de coincidências verdadeiras acima de  $E_p^+$  pode ser observada através dos diagramas de tempo de chegada de pares exibidos nas figuras II.5.10.e) e f), note que a intensidade de pares com energia superior a  $E_p^+$  está multiplicada por 100. A seleção de contagens acima de  $E_p^+$  e não de  $E_{sum}^{max}$  tem como objetivo descartar qualquer erro relacionado à escolha da função trabalho do material. A taxa de pares detectados acima de  $E_p^+$  é cerca de duas ordens de grandeza menor que abaixo de  $E_p^+$ , porém o pico que indica a detecção de coincidências verdadeira é muito bem definido e indica a princípio uma clara violação da conservação de energia. Portanto, a menos que a primeira lei da termodinâmica esteja incorreta, deve existir algum mecanismo que proporcione aos pares de elétrons esta energia extra. Outro resultado importante retirado de 5.10.e) é que a taxa de emissão de pares para (p,2e) em  $E < E_p^+$  é aproximadamente a mesma que a observada para (p,ep), figura II.5.1.a).

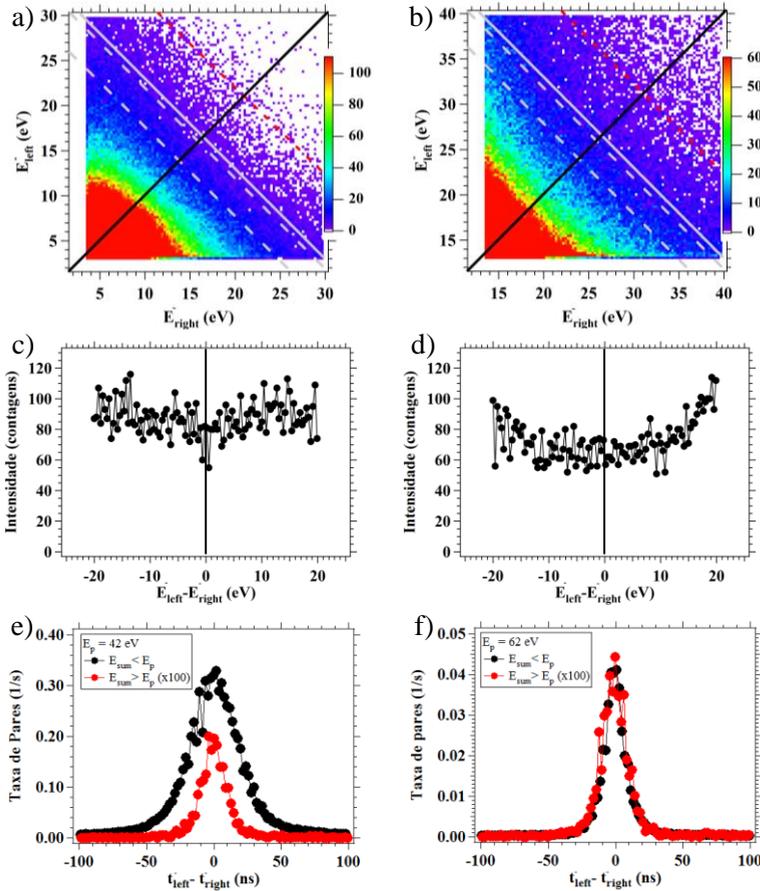


Figura II.5.7 (a) e (b) Diagrama de distribuição de energia para espectroscopia (p,2e) em NiO para  $E_p^+$  igual a 42 e 62 eV, respectivamente. (c) e (d) Curvas de compartilhamento de energia obtidas em  $E_{left} + E_{right}$  igual  $30$  e  $50 \pm 2$  eV dos diagramas de energia em (a) e (b), respectivamente. (e) e (f) Diagrama de tempo de chegada de pares de elétrons adquiridos durante experimento em NiO e  $E_p^+$  igual a 42 e 62 eV, respectivamente.

A figura II.5.8 apresenta a razão entre coincidências verdadeiras e acidentais ( $T/A$ ) obtidas para diferentes valores de  $E_{left} + E_{right}$ . Como pode ser observado, para as espectroscopias (p,ep) e (e,2e) esta razão cai bruscamente para zero em  $E_{left} + E_{right} = E_p^+$ , porém para (p,2e) não

ocorre este decréscimo. O resultado encontrado para (p,ep) e (e,2e) é o esperado, e claramente difere do comportamento de (p,2e). Ponto importante para ser notado é que coincidências verdadeiras são detectadas mesmo a 10 eV de  $E_p^+$ , portanto não pode ser associada a baixa resolução em energia do experimento.

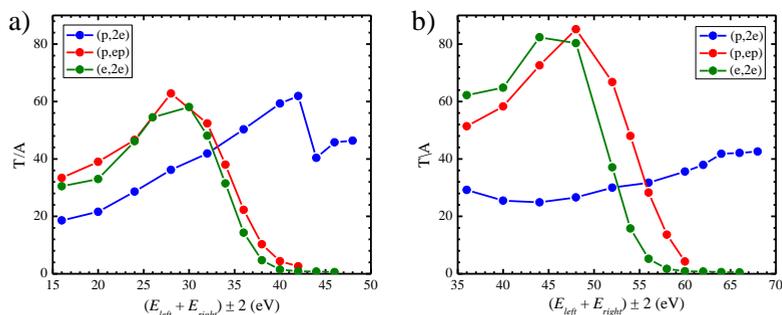


Figura II.5.8 (a) e (b) Razão entre coincidências verdadeiras e acidentais ( $T/A$ ) para espectroscopia (p,2e) em NiO/Ag(100) e  $E_p^+$  igual a 42 e 62 eV, respectivamente.

Uma hipótese para a energia adicional destes pares de elétrons é que raios gama com 511 keV gerados pela aniquilação pósitron-elétron são os responsáveis pela excitação dos pares detectados acima de  $E_p^+$ . Porém, o grupo de trabalho em espectroscopia de coincidência do Instituto Max Planck de Halle tem observado que a taxa de pares de elétrons coincidentes excitados com fótons de alta energia (maior que 1 keV) é desprezível, muito se deve a diminuição da seção de choque com a energia do fóton incidente [120]. A amostra ou mesmo o porta amostra deve ser invisível para estes raios gama gerados pela aniquilação pósitron-elétron. Outro mecanismo que pode ser considerado é a excitação de elétrons Auger, porém experimentos para o cristal de Ag(100) seguindo a referência [121] não indicaram a emissão de elétrons Auger. A figura II.5.12 apresenta estes resultados, elétrons foram excitados com pósitrons de 18 eV e detectados de forma independente em cada detector, caso houvesse a emissão de elétrons Auger se observaria um pico de intensidade centrado em  $\sim 40$  eV.

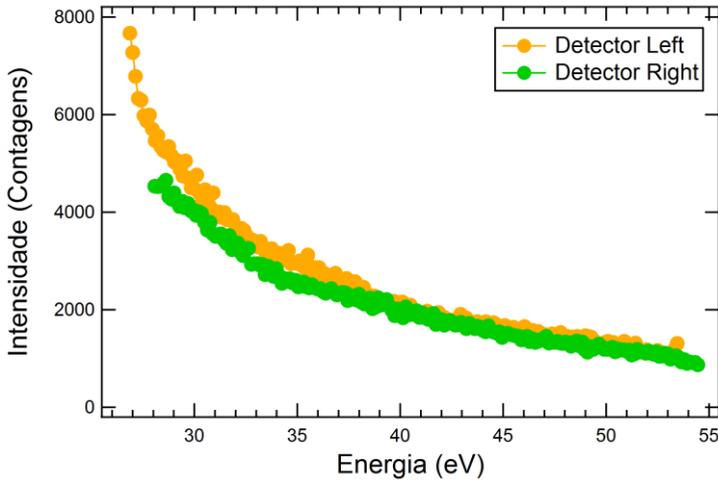


Figura II.5.9 Espectro de elétrons excitados por pósitrons com 18 eV e emitidos da superfície Ag(100). Cada espectro foi obtido simultaneamente em cada detector, porém de forma independente, ou seja, o circuito de coincidência entre cada detector não foi utilizado.

A figura II.5.10 exibe resultados para espectroscopia (p,2e) em Ag(100) e  $E_p^+$  igual a 42 e 62 eV. Novamente a distribuição de energia é simétrica e são observadas contagens acima de  $E_{sum} = E_p^+$ . Para  $E_p^+$  igual a 42 eV a taxa de pares detectados abaixo de  $E_{sum} = E_p^+$  é cerca de 1,5 vezes menor que em NiO, semelhante relação foi encontrada para espectroscopia (p,ep). Este é um resultado interessante, pois de certa forma indica uma mesma natureza ou origem dos pares detectados em (p,ep) e (p,2e) abaixo de  $E_p^+$ . Sendo o mecanismo “exótico” ou “desconhecido” responsável apenas pelos pares detectados acima de  $E_p^+$ .

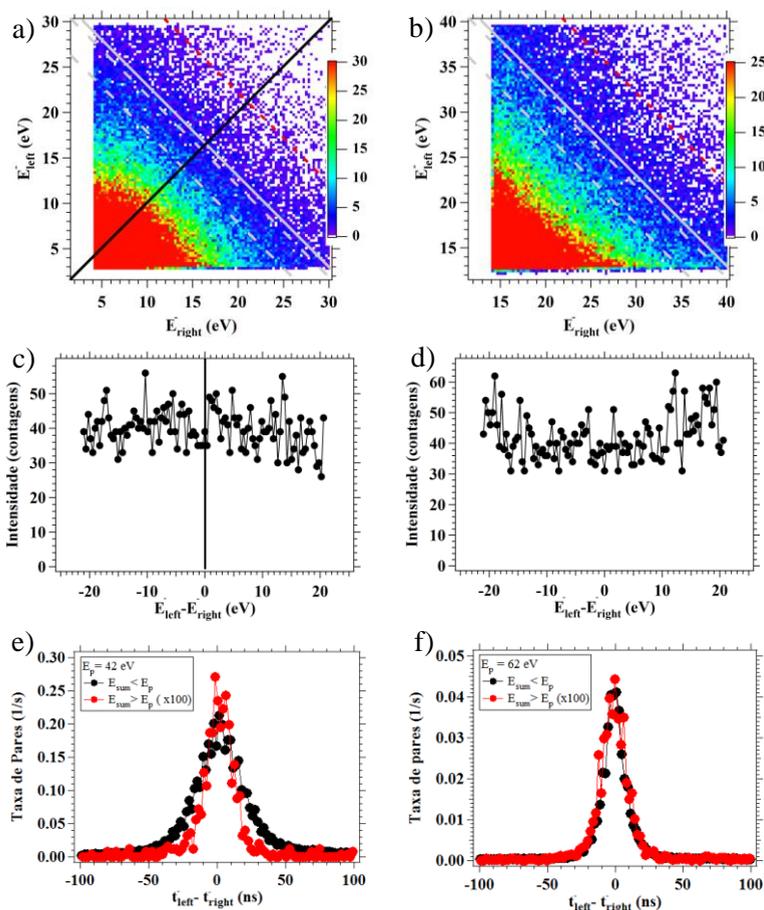


Figura II.5.10 (a) e (b) Diagrama de distribuição de energia para espectroscopia (p,2e) em Ag(100) para  $E_p^+$  igual a 42 e 62 eV, respectivamente. (c) e (d) Curvas de compartilhamento de energia obtidas em  $E_{left} + E_{right}$  igual 30 e  $50 \pm 2$  eV respectivamente dos diagramas de energia em (a) e (b). (e) e (f) Diagrama de tempo de chegada de pares de elétrons adquiridos durante experimento em Ag(100) e  $E_p^+$  igual a 42 e 62 eV, respectivamente.

## II.6 - Conclusões e Considerações Finais

Os resultados desta tese confirmam que espectroscopia (p,ep) é factível em laboratório através do uso de fonte de pósitrons  $^{22}\text{Na}$ . Além disto, a dependência da taxa de emissão de pares pósitron-elétron com a correlação eletrônica de cada material indica que esta técnica pode ser de grande utilidade na investigação de materiais altamente correlacionados. Futuros resultados para espectroscopia (p,ep), com maior resolução em energia, devem fornecer informações que colaborem no entendimento da interação coulombiana que ocorre entre elétrons de um sólido, já que na espectroscopia (p,ep) a interação de troca eletrônica não é observada.

A observação de distribuição de energia assimétrica para pares pósitron-elétron é interpretada como a manifestação das características encontradas no espalhamento de uma partícula por um potencial Coulombiano. O estudo deste tipo de assimetria é relevante, pois pode levar a novos *insights* a respeito da interação pósitron-elétron em sólidos ou também do espalhamento de partículas carregadas por sólidos.

Este trabalho mostra pela primeira vez a detecção em coincidência de pares de elétrons excitados por pósitron, através da espectroscopia então denominada de (p,2e). De forma inesperada e instigante foram detectadas coincidências verdadeiras para pares de elétrons com energia superior ao do pósitron primário. O mecanismo envolvido na excitação destes elétrons com alta energia é desconhecido, de tal forma que o estudo deste sistema pode trazer novos conhecidos relacionados a interação de pósitrons em superfícies.

## Referências

- [1] Inorganic Crystal Structure Database (ICSD), Fachinformationszentrum Karlsruhe, Germany and the U.S. Department of Commerce on Behalf of the United States (2007).
- [2] B. P. Rai, *Solar Cells* **25**, 265 (1988).
- [3] A. E. Rakhshani, *Solid-State Electronics* **29**, 7 (1986).
- [4] R. G. De la Torre, M. L. Munford, R. Zandonay, V. C. Zoldan, A. A. Pasa, W. Schwarzacher, M. S. Meruvia, and I. A. Hümmelgen, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 233504 (2006).
- [5] A. Mittiga, E. Salza, F. Sarto, M. Tucci, and R. Vasanthi, *Appl. Phys. Lett.* **88**, 163502 (2006).
- [6] K. Nagase, Y. Zheng, Y. Kodama, and J. Kakuta, *Journal of Catalysis* **187**, 123 (1999).
- [7] I. S. Brandt, E. Lima, M. A. Tumelero, J. J. S. Acuña, A. D. C. Viegas, R. D. Zysler, and A. A. Pasa, *IEEE T. Magn.* **47**, 2640 (2011).
- [8] M. Nolan and S. D. Elliott, *Chem. Mater.* **20**, 5522 (2008).
- [9] K. Han and M. Tao, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **93**, 153 (2009).
- [10] M. Venkatesan, C. B. Fitzgerald, and J. M. D. Coey, *Nature* **430**, 630 (2004).
- [11] I. Elfimov, S. Yunoki, and G. Sawatzky, *Physical Review Letters* **89**, 216403 (2002).
- [12] N. Hong, J. Sakai, N. Poirot, and V. Brizé, *Physical Review B* **73**, 132404 (2006).
- [13] S. D. Yoon, Y. Chen, A. Yang, T. L. Goodrich, X. Zuo, D. A. Arena, K. Ziener, C. Vittoria, and V. G. Harris, *Journal of Physics: Condensed Matter* **18**, L355 (2006).
- [14] P. Thakur, J. C. Cezar, N. B. Brookes, R. J. Choudhary, R. Prakash, D. M. Phase, K. H. Chae, and R. Kumar, *Applied Physics Letters* **94**, 062501 (2009).
- [15] D. Gao, J. Li, Z. Li, Z. Zhang, J. Zhang, H. Shi, and D. Xue, *Journal of Physical Chemistry C* **114**, 11703 (2010).
- [16] C. Chen, L. He, L. Lai, H. Zhang, J. Lu, L. Guo, and Y. Li, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 145601 (2009).
- [17] C. Hugenschmidt, G. Kögel, R. Repper, K. Schreckenbach, P. Sperr, B. Straßer, and W. Triftshäuser, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **221**, 160 (2004).
- [18] R. Krause-Rehberg, L. Büttner, F. Börner, and N. van der Walt, [http://positron.physik.uni-halle.de/poster/Poster\\_SLOPOS9.pdf](http://positron.physik.uni-halle.de/poster/Poster_SLOPOS9.pdf) (2001).
- [19] A. A. Pasa and L. M. Munford, in *Encyclopedia of Chemical Processing* (Dekker Encyclopedia, New Yorks, 2006).
- [20] I. Bakonyi and L. Péter, *Progress in Materials Science* **55**, 107 (2010).

- [21] S. M. S. I. Dulal and E. a. Charles, *Journal of Alloys and Compounds* **455**, 274 (2008).
- [22] Z. L. Bao and K. L. Kavanagh, *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures* **24**, 2138 (2006).
- [23] F. Oba, F. Ernst, Y. Yu, R. Liu, H. M. Kothari, and J. a. Switzer, *Journal of the American Ceramic Society* **88**, 253 (2005).
- [24] L. Wang and M. Tao, *Electrochemical and Solid-State Letters* **10**, H248 (2007).
- [25] L. C. Wang, N. R. de Tacconi, C. R. Chenthamarakshan, K. Rajeshwar, and M. Tao, *Thin Solid Films* **515**, 3090 (2007).
- [26] S. Bijani, L. Martínez, M. Gabás, E. A. Dalchiele, and J. R. Ramos-Barrado, *J. Phys. Chem. C* **113**, 19482 (2009).
- [27] Y. C. Zhou and J. a. Switzer, *Mat. Res. Innovat.* **2**, 22 (1998).
- [28] J. a. Switzer, H. M. Kothari, and E. W. Bohannon, *The Journal of Physical Chemistry B* **106**, 4027 (2002).
- [29] J. K. Barton, A. a. Vertegel, E. W. Bohannon, and J. a. Switzer, *Chemistry of Materials* **13**, 952 (2001).
- [30] J. A. Switzer, R. Liu, E. W. Bohannon, and F. Ernst, *J. Phys. Chem. B* **106**, 12369 (2002).
- [31] R. Liu, E. W. Bohannon, J. a. Switzer, F. Oba, and F. Ernst, *Applied Physics Letters* **83**, 1944 (2003).
- [32] J.-N. Nian, C.-C. Tsai, P.-C. Lin, and H. Teng, *Journal of The Electrochemical Society* **156**, H567 (2009).
- [33] S. Xu, X. Song, C. Fan, G. Chen, W. Zhao, T. You, and S. Sun, *Journal of Crystal Growth* **305**, 3 (2007).
- [34] A. E. Rakhshani, *J. Appl. Phys.* **62**, 1528 (1987).
- [35] J. Hu, D. Payne, R. Egdell, P. -a. Glans, T. Learmonth, K. Smith, J. Guo, and N. Harrison, *Physical Review B* **77**, 155115 (2008).
- [36] A. Önsten, M. Månsson, T. Claesson, T. Muro, T. Matsushita, T. Nakamura, T. Kinoshita, U. Karlsson, and O. Tjernberg, *Physical Review B* **76**, 115127 (2007).
- [37] C. Uihlein, D. Frohlich, and R. Kenklies, *Phys. Rev. B* **23**, 2731 (1981).
- [38] S. Nikitine, *Optical Properties of Solids* (Plenum Press, New York, 1969), p. 197.
- [39] J. Robertson, *The European Physical Journal Applied Physics* **28**, 265 (2004).
- [40] a. F. Wright and J. S. Nelson, *Journal of Applied Physics* **92**, 5849 (2002).
- [41] W. Bollmann, *Crystal Defects and Crystalline Interfaces* (Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1970), p. 254.
- [42] D. M. Smyth, in *The Defect Chemistry of Metal Oxides* (Oxford University Press, New York Oxford, 2000), pp. 21–33.

- [43] A. D. Franklin, in *Point Defects in Solids* (Plenum Press, New York, 1972), pp. 1–101.
- [44] A. Filippetti and V. Fiorentini, *Phys. Rev. B* **72**, 035128 (2005).
- [45] A. Soon, X.-Y. Cui, B. Delley, S.-H. Wei, and C. Stampfl, *Phys. Rev. B* **79**, 035205 (2009).
- [46] M. Nolan and S. D. Elliott, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 5350 (2006).
- [47] H. Raebiger, S. Lany, and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **76**, 045209 (2007).
- [48] G. K. Paul, Y. Nawa, H. Sato, T. Sakurai, and K. Akimoto, *Applied Physics Letters* **88**, 141901 (2006).
- [49] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand, *Science* **287**, 1019 (2000).
- [50] D. W. Abraham, M. M. Frank, and S. Guha, *Applied Physics Letters* **87**, 252502 (2005).
- [51] M. S. Ramachandra Rao, D. C. Kundaliya, S. B. Ogale, L. F. Fu, S. J. Welz, N. D. Browning, V. Zaitsev, B. Varughese, C. a. Cardoso, a. Curtin, S. Dhar, S. R. Shinde, T. Venkatesan, S. E. Lofland, and S. a. Schwarz, *Applied Physics Letters* **88**, 142505 (2006).
- [52] J. M. D. Coey, K. Wongsaprom, J. Alaria, and M. Venkatesan, *Journal of Physics D: Applied Physics* **41**, 134012 (2008).
- [53] D. J. Griffiths, *Introduction to Electrodynamics*, 3rd ed. (Prentice-Hall, Inc., New Jersey, 1999), p. 179.
- [54] S. H. Wemple and M. DiDomenico Jr., *Phys. Rev. B* **3**, 1338 (1971).
- [55] A. L. J. Pereira and J. H. D. da Silva, *Journal of Non-Crystalline Solids* **354**, 5372 (2008).
- [56] M. M. El-Nahass, a. M. Farag, K. F. Abd El-Rahman, and a. a. a. Darwish, *Optics & Laser Technology* **37**, 513 (2005).
- [57] S. Pelegrini, *Produção de Semicondutores de Óxido de Cobre Tipo-n Eletrodepositados*, Universidade Federal de Santa Catarina, 2010.
- [58] I. S. Brandt, *Eletrodeposição de Filmes Finos de Cu<sub>2</sub>O Dopados Com Co*, Universidade Federal de Santa Catarina, 2010.
- [59] V. Stenger, *Rugosidade Superficial de Camadas Eletrodepositadas de Óxido de Cobre*, Universidade Federal de Santa Catarina, 2008.
- [60] R. G. Delatorre, *Transistor de Base Metálica Tipo “p” Eletrodepositado*, Universidade Federal de Santa Catarina, 2007.
- [61] C. Kittel, *Introdução à Física Do Estado Sólido* (John Wiley & Sons, Inc., Rio de Janeiro, 1978).
- [62] O. Stenzel, *The Physics of Thin Films Optical Spectra* (Springer, Berlin, 2005).
- [63] K. D. Schroder, *Semiconductor Material and Device Characterization* (John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2005).
- [64] J. Torres, J. I. Cisneros, G. Gordillo, and F. Alvarez, *Thin Solid Films* **289**, 238 (1996).
- [65] J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, *Phys. Stat. Sol.* **15**, 627 (1966).

- [66] T. Ito, T. Kawashima, H. Yamaguchi, T. Masumi, and S. Adachi, *J. Phys. Soc. JPN* **67**, 2125 (1998).
- [67] L. Kleinamm and K. Mednick, *Phys. Rev. B* **21**, 1549 (1980).
- [68] H. Amekura, N. Umeda, Y. Takeda, and N. Kishimoto, *Appl. Phys. Lett.* **89**, 223120 (2006).
- [69] M. El-Hagary, M. Emam-Ismail, E. R. Shaaban, a. Al-Rashidi, and S. Althoyaib, *Materials Chemistry and Physics* **132**, 581 (2012).
- [70] A. E. Rakhshani, Y. Makdisi, and H. A. Ramazaniyan, *J. Appl. Phys.* **83**, 1049 (1998).
- [71] K. Mizuno, M. Izaki, K. Murase, T. Shinagawa, M. Chigane, M. Inaba, A. Tasaka, and Y. Awakura, *J. Electrochem. Soc.* **152**, C179 (2005).
- [72] A. Soon, M. Todorova, B. Delley, and C. Stampfl, *Phys. Rev. B* **75**, 125420 (2007).
- [73] A. Kudo, H. Yanagi, H. Hosono, and H. Kawazoe, *Applied Physics Letters* **73**, 220 (1998).
- [74] M. A. Tumelero, *Desenvolvimento de Um Sistema de Medidas de Transporte de Carga Em Função Da Temperatura Em Semicondutores*, Universidade Federal de Santa Catarina, 2010.
- [75] [Http://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/93893/284769.pdf?sequence=1](http://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/93893/284769.pdf?sequence=1), n.d.
- [76] V. S. R. Murthy, *Structure And Properties Of Engineering Materials* (Tata McGraw-Hill Publishing Company Limited, New Delhi, 2003), p. 381.
- [77] S. Huotari, T. Pykkänen, G. Vankó, R. Verbeni, and P. Glatzel, *Phys. Rev B* **78**, 041102 (2008).
- [78] L. Braicovich, a. Tagliaferri, G. van der Laan, G. Ghiringhelli, and N. Brookes, *Physical Review Letters* **90**, 117401 (2003).
- [79] L. Braicovich, G. Van Der Laan, G. Ghiringhelli, A. Tagliaferri, M. A. Van Veenendaal, N. B. Brookes, M. M. Chervinskii, C. Dallera, B. De Michelis, H. A. Dürr, and I. Nazionale, **89**, 1566 (1999).
- [80] G. van der Laan and B. T. Thole, *J. Phys.: Condens. Matter* **7**, 9947 (1995).
- [81] F. O. Schumann, J. Kirschner, and J. Berakdar, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 117601 (2005).
- [82] F. O. Schumann, L. Behnke, C. H. Li, J. Kirschner, Y. Pavlyukh, and J. Berakdar, *Phys. Rev B* **86**, 035131 (2012).
- [83] K. Byczuk, M. Kollar, K. Held, Y.-F. Yang, I. A. Nekrasov, T. Pruschke, and D. Vollhardt, *Nat Phys* **3**, 168 (2007).
- [84] J. Berakdar, *Phys. Rev. B* **58**, 9808 (1998).
- [85] E. Wigner and F. Seitz, *Physical Review* **43**, (1933).
- [86] J. C. Slater, *Rev. Mod. Phys.* **6**, 209 (1934).
- [87] F. O. Schumann, C. Winkler, and J. Kirschner, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 257604 (2007).

- [88] F. O. Schumann, C. Winkler, and J. Kirschner, *New Journal of Physics* **9**, (2007).
- [89] G. a van Riessen, F. O. Schumann, M. Birke, C. Winkler, and J. Kirschner, *Journal of Physics: Condensed Matter* **20**, 442001 (2008).
- [90] J. Berakdar, **171**, 204 (2000).
- [91] F. Giebels, H. Gollisch, and R. Feder, *J. Phys.: Condens. Matter* **21**, 355002 (2009).
- [92] J. Hubbard, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **276**, 238 (1963).
- [93] F. J. Morin, *Phys. Rev.* **93**, 1199 (1954).
- [94] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, *Physical Review B* **44**, 943 (1991).
- [95] B. D. Naitu and J. Berakdar, *Phys. Rev. B* **81**, 195108 (2010).
- [96] P. A. M. Dirac, *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **26**, 361 (1930).
- [97] C. D. Anderson, *Phys. Rev.* **41**, 405 (1932).
- [98] C. D. Anderson, *Science* **76**, 238 (1932).
- [99] S. DeBenedetti, C. E. Cowan, and W. R. Konneker, *Phys. Rev.* **76**, 440 (1949).
- [100] W. Cherry, Ph.D Dissertation, Princeton University, 1958.
- [101] L. Madansky and F. Rasetti, *Phys. Rev.* **79**, 397 (1950).
- [102] A. P. Mills Jr, P. M. Platzman, and B. L. Brown, *Phys. Rev. Lett.* **41**, 1076 (1978).
- [103] C. A. Murray, A. P. Mills Jr, and J. E. Rowe, *Surf. Sci.* **100**, 647 (1980).
- [104] O. V Boev, M. J. Puska, and R. M. Nieminen, *Phys. Rev B* **36**, 7786 (1987).
- [105] J. W. McGowan, in *7th International Conference on the Physics of Electronic and Atomic Collisions* (Amsterdã, 1972).
- [106] P. J. Schultz and K. G. Lynn, *Reviews of Modern Physics* **60**, 701 (1988).
- [107] T. N. Horsky, G. R. Brandes, K. F. Canter, C. B. Duke, S. F. Horng, A. Kahn, D. L. Lessor, A. P. Mills Jr, A. Paton, K. Stevens, and K. Stiles, *Phys. Rev. Lett.* **62**, 1876 (1989).
- [108] P. G. Coleman, *Applied Surface Science* **194**, 264 (2002).
- [109] A. Morozov, J. Berakdar, S. N. Samarin, F. U. Hillebrecht, and J. Kirschner, *Phys. Rev. B* **65**, 104425 (2002).
- [110] S. Samarin, J. Berakdar, O. M. Artamonov, and J. Kirschner, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 1746 (2000).
- [111] S. Samarin, O. M. Artamonov, A. D. Sergeant, J. Kirschner, A. Morozov, and J. F. Williams, *Phys. Rev. B* **70**, 73403 (2004).
- [112] F. Giebels, H. Gollisch, R. Feder, F. Schumann, C. Winkler, and J. Kirschner, *Physical Review B* **84**, 165421 (2011).
- [113] A. P. Mills and W. S. Crane, *Phys. Rev. Lett.* **53**, 2165 (1984).

- [114] D. Cassidy, T. Hisakado, H. Tom, and a. Mills, *Physical Review B* **84**, 195312 (2011).
- [115] M. Tuomisaari, R. H. Howell, and T. McMullen, *Phys. Lett. B* **40**, 2060 (1989).
- [116] F. Mandl, *Quantum Mechanics* (John Wiley & Sons, Wes Sussex, 1992), p. 225/241.
- [117] D. A. Fischer, K. G. Lynn, and D. W. Gidley, *Phys. Rev B* **33**, 4479 (1986).
- [118] P. Downie, D. Litchfield, R. Parsons, D. J. Reynolds, and I. Powis, *Measurement Science and Technology* **4**, 1293 (1993).
- [119] J. Wollschläger, D. Erdős, H. Goldbach, R. Höpken, and K. M. Schröder, *Thin Solid Films* **400**, 1 (2001).
- [120] J. J. Yeh and I. Lindau, *Atomic Data and Nuclear Data Tables* **32**, 1 (1985).
- [121] E. Jung, H. Q. Zhou, J. H. Kim, S. Starnes, R. Venkataraman, and A. H. Weiss, *Applied Surface Science* **116**, 318 (1997).