

Estudo das interacções do hidrogénio com
defeitos estruturais em semicondutores do
tipo calcopirite utilizando técnicas de muões

Rui César do Espírito Santo Vilão

Coimbra (2002)

Índice

Agradecimentos	xi
Resumo	xiii
1 Introdução	1
1.1 Hidrogénio em semicondutores	1
1.2 O muão positivo como pseudo-isótopo leve do hidrogénio . . .	3
1.3 Calcopirites	3
2 As técnicas de ^1SR	7
2.1 Produção de feixes de muões polarizados	8
2.1.1 Decaimento do muão	8
2.1.2 Feixes polarizados	11
2.2 Implantação e termalização do muão	12
2.3 Disposição experimental básica	14
2.3.1 Geometria de campo transversal	17
2.3.2 Geometria de campo longitudinal	19
2.3.3 Espectrómetros utilizados	20
3 Interacção com momentos nucleares	27
3.1 Geometria de campo transversal	29
3.1.1 $\frac{3}{4}$ e a posição do muão	30
3.2 Geometria de campo longitudinal	32
3.2.1 ZF: função de Kubo e de Toyabe	32
3.3 Difusão do muão	36
3.3.1 "Motional narrowing"	38
3.3.2 Aproximação de colisões fortes	39
3.4 Captura do muão em defeitos	44
3.4.1 Aproximação de colisões fortes	44

4	Resultados e Análise	51
4.1	Plano experimental	51
4.1.1	Detalhes experimentais	52
4.2	Análise preliminar	53
4.2.1	CuInSe ₂ - tipo n	54
4.2.2	CuInSe ₂ - tipo p	60
4.2.3	CuInS ₂	60
4.2.4	CuInTe ₂	63
4.2.5	AgGaTe ₂	67
4.2.6	CuGaTe ₂	69
4.2.7	(Ag _{0.25} Cu _{0.75})InSe ₂	70
4.2.8	Directrizes para uma análise quantitativa	72
4.3	Difusão do muão	73
4.3.1	CuInSe ₂ - tipo n	74
4.3.2	CuInSe ₂ - tipo p	74
4.3.3	CuInS ₂	78
4.3.4	CuInTe ₂	79
4.3.5	AgGaTe ₂	79
4.3.6	CuGaTe ₂	81
4.3.7	(Ag _{0.25} Cu _{0.75})InSe ₂	81
4.4	Captura e libertação em defeitos	83
4.4.1	Implementação das funções de análise	83
4.4.2	CuInSe ₂ - tipo n	86
4.4.3	CuInSe ₂ - tipo p	87
4.4.4	CuInS ₂	88
4.4.5	CuInTe ₂	89
4.4.6	AgGaTe ₂	90
4.4.7	CuGaTe ₂	91
4.4.8	(Ag _{0.25} Cu _{0.75})InSe ₂	91
5	Discussão e Conclusões	93
5.1	Discussão dos resultados	93
5.1.1	Estrutura electrónica dos estados	93
5.1.2	Localização	95
5.1.3	Difusão e Captura	98
5.2	Conclusões	115
5.3	Perspectivas Futuras	116
5.3.1	Modelos alternativos de análise	116
5.3.2	Estudo sistemático com a composição	117
5.3.3	Estudo experimental das fracções paramagnéticas	118

ÍNDICE	v
Apêndice I - expressão analítica de termo ₂ (t)	119
Apêndice II - Justificação da expressão 3.9	121

Lista de Figuras

1.1	Exemplos do efeito do hidrogénio em semicondutores.	2
1.2	Célula unitária da calcopirite CuInSe_2	5
1.3	Esquema da célula solar baseada em CuInS_2 patenteada pelo Hahn-Meitner Institut Berlin em conjunto com a Siemens. . .	6
1.4	Per...l de concentração de hidrogénio numa célula solar comercial. . .	6
2.1	Espectro normalizado de energia dos positrões emitidos no decaimento do muão e dependência da assimetria com a energia dos positrões.	9
2.2	Distribuição angular dos positrões emitidos no decaimento do muão.	10
2.3	Decaimento do píon positivo.	11
2.4	Esquematização da termalização do muão.	13
2.5	Disposição experimental básica numa experiência de ^1SR . . .	15
2.6	Disposição experimental na geometria de campo transversal. . .	18
2.7	Contagens em dois detectores e respectiva assimetria para uma medida em prata.	19
2.8	Disposição experimental na geometria de campo longitudinal. . .	20
2.9	Esquema do espectrómetro EMU.	22
2.10	Fotogra...a do espectrómetro EMU.	22
2.11	Esquema do espectrómetro MuSR.	24
2.12	Fotogra...a do espectrómetro MuSR.	24
2.13	O espectrómetro GPS, no Paul Scherrer Institut.	25
3.1	Exemplo de despolarização gaussiana em campo transversal. . .	30
3.2	Precessão do spin do muão em torno do campo interno B_{int} . . .	33
3.3	Simulação da função de Kubo-Toyabe (estática).	34
3.4	Exemplo de dados recolhidos em campo zero na calcopirite CuInSe_2	35
3.5	Difusão por efeito de túnel coerente.	37
3.6	Difusão por efeito de tunel assistido por fonões.	37
3.7	Esquema de difusão clássica.	37

3.8	Diagrama esquemático da evolução da polarização do muão em difusão, na aproximação de colisões fortes.	39
3.9	Representação da função de Kubo-Toyabe dinâmica para vários valores da razão $\Phi = \circ$	42
3.10	Representação do envelope da função de Abragam para vários valores da razão $\Phi = \circ$	43
3.11	Simulação da função $G_{SC}(t)$	47
3.12	Simulação da função $G_{CL}(t)$	49
4.1	CuInSe ₂ (tipo n): dependência da assimetria com a temperatura, num campo transversal de 1600G.	55
4.2	CuInSe ₂ (tipo n): Frequência de precessão em função da temperatura na presença de um campo transversal de 1600G.	55
4.3	CuInSe ₂ (tipo n): relaxação dipolar da função gaussiana em função da temperatura.	57
4.4	CuInSe ₂ (tipo n): evolução dos espectros de tempo na gama 17 - 280K.	57
4.5	CuInSe ₂ (tipo n): evolução dos espectros de tempo na gama 294 - 399K.	58
4.6	CuInSe ₂ (tipo n): evolução dos espectros de tempo na gama 399 - 500K.	58
4.7	CuInSe ₂ (tipo n): relaxação Φ da Kubo-Toyabe estática, em função da temperatura.	59
4.8	CuInSe ₂ (tipo p): dependência da assimetria com a temperatura, num campo transversal de 1600G.	61
4.9	CuInSe ₂ (tipo p): Frequência de precessão em função da temperatura na presença de um campo transversal de 1600G.	61
4.10	CuInSe ₂ (tipo p): relaxação dipolar da função gaussiana em função da temperatura.	62
4.11	CuInSe ₂ (tipo p): relaxação Φ da Kubo-Toyabe estática, em função da temperatura.	62
4.12	CuInS ₂ : Variação da assimetria em campo zero com a temperatura.	64
4.13	CuInS ₂ : Variação da relaxação dipolar Φ com a temperatura.	64
4.14	CuInTe ₂ : espectro de tempo obtido a 13K, em campo zero.	65
4.15	CuInTe ₂ : evolução da assimetria com a temperatura, em campo zero.	66
4.16	CuInTe ₂ : Variação da relaxação dipolar Φ com a temperatura.	66
4.17	AgGaTe ₂ : variação da assimetria com a temperatura, em campo zero.	67

4.18	AgGaTe ₂ : variação da relaxação dipolar Φ com a temperatura, em campo zero.	68
4.19	AgGaTe ₂ : espectro de tempo em campo zero a 120K, denotando a existência de um fracção de relaxação rápida.	68
4.20	CuGaTe ₂ : variação da assimetria com a temperatura, em campo zero.	69
4.21	CuGaTe ₂ : dependência da relaxação dipolar Φ , em campo zero, com a temperatura.	70
4.22	(Ag _{0.25} Cu _{0.75})InSe ₂ : evolução da assimetria em campo zero com a temperatura.	71
4.23	(Ag _{0.25} Cu _{0.75})InSe ₂ : dependência da relaxação dipolar Φ , em campo zero, com a temperatura.	71
4.24	CuInSe ₂ (tipo n): gráfico de Arrhenius para a frequência de salto do muão.	75
4.25	CuInSe ₂ (tipo p): gráfico de Arrhenius da frequência de salto em campo transversal.	77
4.26	CuInSe ₂ (tipo p): gráfico de Arrhenius para a taxa de salto do muão em campo zero.	77
4.27	CuInS ₂ : gráfico de Arrhenius para a taxa de salto do muão.	78
4.28	CuInTe ₂ : gráfico de Arrhenius para a taxa de salto do muão no sistema, em função da temperatura.	80
4.29	AgGaTe ₂ : gráfico de Arrhenius para a frequência de salto do muão.	80
4.30	CuGaTe ₂ : gráfico de Arrhenius da frequência de salto do muão.	82
4.31	(Ag _{0.25} Cu _{0.75})InSe ₂ : gráfico de Arrhenius da frequência de salto do muão.	82
5.1	Célula unitária da calcopirite CuInSe ₂	97
5.2	Comparação dos resultados da relaxação dipolar estática para CuInSe ₂ em função da dopagem.	100
5.3	Comparação dos resultados da relaxação dipolar em campo zero nos sistemas XInSe ₂ (X=Cu, (Ag _{0.25} Cu _{0.75})).	101
5.4	Comparação dos resultados da relaxação dipolar estática em campo zero para CuInX ₂ (X=S, Se, Te).	102
5.5	Comparação dos resultados da relaxação dipolar em campo zero nos sistemas CuXTe ₂ (X=Ga, In).	102
5.6	Comparação dos resultados da relaxação dipolar em campo zero nos sistemas XGaTe ₂ (X=Ag, Cu).	104
5.7	CuGaTe ₂ : gráfico de Arrhenius da frequência de salto na gama 200 - 250K.	104

Agradecimentos

Os projectos malogram-se à falta de conselho, mas onde há muitos conselheiros realizam-se com êxito.

Provérbios 15, 22

O êxito deste projecto foi determinado pela contribuição de muitas pessoas, que de alguma forma proporcionaram a sua chegada a bom porto. Pelo seu papel determinante, é-me particularmente grato publicitar os meus agradecimentos aos membros do Grupo de Física Nuclear e Óptica Aplicadas. À grande honra e satisfação profissional que é trabalhar com pessoas da sua craveira científica e intelectual, acresce o privilégio imenso de contar com a sua amizade. Dos membros do grupo, devo ainda agradecer particularmente

Ao Prof. Dr. João Gil, meu orientador, pela sua supervisão científica sempre esclarecida e pela sua permanente disponibilidade. O acompanhamento constante e a discussão de cada detalhe de que pude beneficiar fazem-me reconhecer que, em vez de climbing in the shoulders of giants, eu fui antes climbed to the shoulders of giants...

Ao Prof. Dr. Nuno Ayres de Campos, de cuja escola sou devedor; agradeço-lhe ainda o constante encorajamento, os sábios conselhos e a leitura crítica e atenta que fez do manuscrito. Das suas valiosas sugestões muito beneficiou a redacção final.

À Prof^a Dr^a Helena Alberto, pelo seu constante apoio e encorajamento, e também pela preciosa ajuda na discussão e resolução de mil e um problemas de ordem científica e técnica.

Ao Dr. João Pedro Duarte, de cuja perícia, paciência e conselho tanto beneficiei.

É-me também muito grato publicitar os agradecimentos

Ao Prof. Dr. Alois Weidinger, pela sua hospitalidade e pelas inúmeras discussões científicas de que tanto beneficiou esta tese.

Ao Dr. Mickhail Yakushev, pelo empréstimo das amostras e pelas valiosas informações.

Aos membros do Grupo de Física do Estado Sólido da Universidade de Coimbra, pela sua paciente e prestável ajuda na orientação de amostras.

Ao Prof. Dr. Steve Cox, pela sua hospitalidade e apoio científico.

Aos membros das equipas de muões do PSI e do ISIS, pela seu apoio técnico.

À Prof^a Dr^a Liliana Ferreira, pela solícita ajuda bibliográfica.

À minha mãe, pela sua colaboração na sempre inglória tarefa de detecção de galhas.

Resumo

A motivação para o estudo específico apresentado nesta tese surgiu impulsionada por alguns dos resultados obtidos em trabalhos anteriores realizados pelo Grupo [GIL99a] [VIL98]. Nesses estudos tinha sido possível identificar a posição do muão quando implantado a baixas temperaturas em amostras de calcopirites (nomeadamente CuInSe_2) tendo ainda permitido extrair as primeiras conclusões sobre a difusão do muão em CuInSe_2 e CuInS_2 , fazendo supor a eventual interacção do muão com defeitos após o início da difusão. Este aspecto particular constitui de per se um tema de estudo do maior interesse e actualidade e neste trabalho procurou-se contribuir para delinear um quadro global da difusão do muão e sua interacção com defeitos nos semicondutores do tipo calcopirite.

No Capítulo 1 faz-se uma breve introdução ao significado dos estudos de hidrogénio em semicondutores, expondo o enorme interesse que representam para a Física Fundamental. Referem-se dificuldades experimentais que se apresentam neste estudo às técnicas convencionais e introduz-se a possibilidade de fazer o estudo por analogia recorrendo ao muão positivo, tomado como pseudo-isótopo leve do hidrogénio. Esclarece-se ainda a motivação particular para o estudo de semicondutores compostos do tipo calcopirite e contextualiza-se este estudo no âmbito geral da física do hidrogénio em semicondutores. Faz-se também alguma referência à sua relevância tecnológica.

No Capítulo 2 expõem-se sucintamente os fundamentos das técnicas de muões. Aborda-se o decaimento do muão, bem como a produção de feixes de muões polarizados. Discute-se a implantação e termalização dos muões nos materiais. Apresenta-se a disposição experimental básica em estudos de muões. Introduzem-se as geometrias de campo transversal e de campo longitudinal. Faz-se uma breve introdução aos espectrómetros utilizados nas instalações ISIS do Laboratório Rutherford-Appleton, no Reino Unido, e no Instituto Paul Scherrer, na Suíça.

O Capítulo 3 descreve a fundamentação teórica das técnicas de muões particulares a este estudo. Ilustra-se o uso das geometrias de campo transversal e de campo zero para muões em interacção com momentos magnéticos nucleares no sentido de proceder à obtenção de informação sobre a localização e difusão do muão no material. No âmbito da aproximação de colisões fortes, apresenta-se o modelo utilizado neste trabalho para descrever a captura e libertação do muão em defeitos.

No Capítulo 4 apresentam-se os resultados experimentais obtidos com as diversas amostras de calcopirites estudadas e faz-se a sua análise. Em primeiro lugar dá-se conta da análise inicial efectuada com as funções de programas gerais de análise disponíveis na comunidade científica internacional que se dedica a estudos com muões. Esta primeira análise permite extrair parâmetros relacionados com a difusão do muão e indicar a presença de fenómenos de captura e libertação do muão em defeitos. Em seguida apresentam-se resultados da análise realizada por meio de funções por nós expressamente introduzidas em programas de análise mais adequados, desenvolvidos para o efeito, baseados nos modelos descritos no capítulo 3.

No Capítulo 5 discutem-se os resultados experimentais à luz da análise desenvolvida e tendo também em conta resultados obtidos em estudos anteriores. Apresentam-se as principais conclusões e delineam-se, como consequência, acções a empreender em futuros estudos de semicondutores do tipo calcopirite, utilizando técnicas de muões.

Capítulo 1

Introdução

«'Begin at the beginning,' the King said gravely, 'and go on till you come to the end: then stop.' »

Lewis Carroll, Alice's Adventures in Wonderland

1.1 Hidrogénio em semicondutores

O estudo do comportamento do hidrogénio em semicondutores é um tema de grande interesse e actualidade em Física da Matéria Condensada. O hidrogénio sendo um elemento muito leve e de estrutura electrónica simples, é particularmente apropriado ao estudo de diversas propriedades fundamentais da física de impurezas nesses materiais. Por outro lado, enquanto elemento leve e de elevada mobilidade, o hidrogénio difunde facilmente através dos materiais, interagindo vivamente com os defeitos presentes. Assim, por exemplo, o hidrogénio é rapidamente atraído para ligações pendentes (dangling bonds) em semicondutores, eliminando os estados electrónicos introduzidos por estas na banda proibida (bandgap, na designação anglo-saxónica). Note-se de passagem que o estudo da física fundamental destes processos se torna também do maior interesse para a tecnologia dos materiais semicondutores, permitindo, por exemplo, desenvolver uma engenharia de defeitos bem esclarecida, não assente unicamente em "receitas" empíricas. Os processos envolvendo defeitos podem ser determinantes do ponto de vista do comportamento tecnológico dos semicondutores, podendo ter efeitos benignos mas também por vezes efeitos nefastos. A título ilustrativo considerem-se as interacções do hidrogénio com os defeitos. Podem ser decididamente vantajosas, como no caso da passivação das ligações pendentes em silício amorfo, o que aumenta bastante o caminho livre médio dos portadores de carga [PAN91] (este fenómeno torna o silício amorfo dopado com hidrogénio um material mais

Figura 1.1: Exemplos do efeito do hidrogénio em semicondutores [COX99]: passivação do boro em silício, substituindo o nível aceitador por um nível duplamente ocupado na banda de valência e saturação de ligações pendentes em silício amorfo, removendo níveis no meio da banda proibida de forma idêntica.

vantajoso do que o silício cristalino para o fabrico de células solares). Porém os seus efeitos podem por vezes ser perniciosos. Quando por exemplo, o hidrogénio forma complexos químicos com impurezas que foram propositadamente introduzidas nos semicondutores (dopagem), pode eliminar os níveis aceitadores necessários para o adequado controlo da condutividade eléctrica. O hidrogénio é, por exemplo, responsável pela passivação do boro em silício. Na Figura 1.1, esquematizam-se os dois tipos de processo.

Para o estudo fundamental do comportamento do hidrogénio em semicondutores, é muito importante perceber o comportamento do átomo de hidrogénio quando ainda "isolado" no material, porque necessariamente precede (e determina) a interacção com defeitos [PAN91]. No entanto, o estudo experimental do hidrogénio isolado revela-se, pelas técnicas habituais, extraordinariamente difícil, uma vez que a sua mobilidade e reactividade são em geral demasiado elevadas para que seja possível a sua detecção ainda na forma isolada. Assim, a informação obtida por meio de técnicas como a espectroscopia de absorção de infravermelhos, espectroscopia Raman ou a ressonância paramagnética electrónica, entre outras, limita-se quase exclusivamente ao estudo de complexos de hidrogénio com defeitos em semicondutores. Contudo as técnicas que utilizam o muão positivo conseguem contornar estas dificuldades e a maior parte da informação experimental actualmente existente respeitante ao comportamento do hidrogénio isolado tem sido obtida indirectamente, usando o muão positivo como modelo do hidrogénio. Os avanços nesta área específica têm resultado da interacção entre o desenvolvimento dos modelos teóricos e a informação experimental fornecida pela espectroscopia do muão positivo [PAT88] [WAL91] [SCH85] [COX99].

1.2 O muão positivo como pseudo-isótopo leve do hidrogénio

"Who ordered that?"

I. Rabi

A tabela 1.1 sumaria as propriedades do muão, ao mesmo tempo que estabelece a sua comparação com o protão. Note-se que a massa do muão positivo é apenas 1/9 da do protão (mas cerca de 206 vezes superior à do electrão), o que se traduz numa razão giromagnética correspondentemente mais elevada. A analogia entre as duas partículas é particularmente aparente quando consideramos os respectivos átomos. A comparação entre os sistemas atómicos $[p, e]$ e $[^1+, e]$ (também designado, no contexto da física da matéria condensada, por muónio) encontra-se na tabela 1.2. Conforme evidenciam as tabelas 1.1 e 1.2, o muão positivo pode ser encarado na Matéria Condensada como um pseudo-isótopo do hidrogénio com um nono da massa deste. Sendo a carga e spin idênticos ao do protão e o momento magnético semelhante, é de esperar que o comportamento do muão positivo termalizado num sólido (ou líquido) seja muito semelhante do ponto de vista das propriedades electrónicas. Apenas a transposição das propriedades que dependam sensivelmente da massa (como o coeficiente de difusão) não é imediata; para estas propriedades, no entanto, o muão positivo permite alargar os estudos com a variação isotópica. No capítulo 2 serão apresentados em maior detalhe alguns aspectos das técnicas de espectroscopia do muão, as quais permitem obter informação microscópica detalhada acerca do comportamento do muão nos materiais. Em particular, estas técnicas permitem obter informação sobre a estrutura electrónica do muão, sua localização, difusão e interacção com defeitos.

1.3 Calcopirites

Actualmente, existe um vasto conjunto de informação experimental acumulada nos semicondutores elementares Si e Ge [PAT88] [COX99] [LIC99]. Os estudos em semicondutores compostos do tipo III-V, como o paradigmático GaAs, embora relativamente mais recentes, permitem já formar uma ideia bastante clara do comportamento do muão e, por analogia, do átomo de hidrogénio isolado [SCH93] [CHO95] [CHO96] [CHO97]. As calcopirites, por sua vez, são semicondutores compostos ternários do tipo I-III-VI₂ cuja estrutura cristalina, apresentada na figura 1.2 representa uma generalização da

	muão	protão
carga(e)	+1	+1
spin (-)	1=2	1=2
massa (m_p)	1=9	1
Razão giromagnética (MHz/T)	135.54	42.58
Tempo de vida (1s)	2.19703	estável

Tabela 1.1: Tabela comparativa das propriedades do muão e do protão

	Mu	H
Massa reduzida (m_e)	0.995187	0.999456
Energia de ligação (eV)	13.54	13.60
Parâmetro hiper...no (MHz)	1402 (4463)	1420.4
Raio atómico no estado fundamental (Å)	0.531736	0.529465

Tabela 1.2: Tabela comparativa das propriedades do muónio (Mu) e do átomo de hidrogénio (H). O verdadeiro valor do parâmetro hiper...no do muónio é 4463 MHz, sendo 1402 MHz o valor que se obtém quando se usa para o muão o mesmo valor do momento magnético do protão. Pode-se assim comparar directamente a densidade electrónica na posição do núcleo.

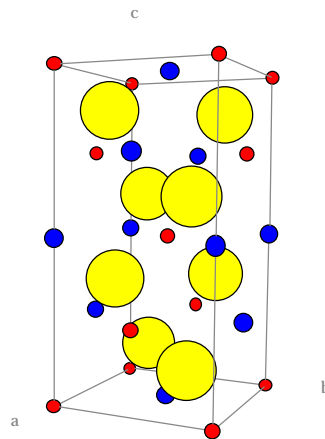


Figura 1.2: Célula unitária da calcopirite CuInSe_2 . A estrutura é uma generalização da estrutura do diamante. Os átomos metálicos Cu e In (esferas vermelhas e esferas azuis, respectivamente) formam um padrão do tipo cúbico de faces centradas, em coordenação tetraédrica com os átomos não metálicos de Se (esferas amarelas).

estrutura tipo diamante dos semicondutores elementares e do GaAs. As calcopirites CuInSe_2 e CuInS_2 e os compostos derivados por substituição parcial do In por Ga têm-se revelado compostos muito promissores para uso em células solares. De facto, foram já obtidas eficiências da ordem dos 17% [GRE96] em células laboratoriais baseadas em calcopirites. A empresa Siemens Solar, em cooperação com o Instituto Hahn-Meitner, em Berlim, encontra-se a produzir actualmente células solares baseadas nestes materiais. A célula desenvolvida pela parceria Siemens/Hahn-Meitner encontra-se esquematizada na figura 1.3. As células industriais, cuja área é bastante superior às células laboratoriais, apresentam eficiências bastante inferiores, em larga medida devido à presença de defeitos. Apenas recentemente tem merecido alguma atenção o efeito do hidrogénio no comportamento das calcopirites [KUS94] [YAK94] [TÖP97]. Na figura 1.4, apresenta-se o perfil de concentração de hidrogénio numa célula solar baseada em CuInS_2 após o fabrico. Assim, o estudo do comportamento do hidrogénio isolado nos semicondutores do tipo calcopirite surge não apenas como uma extensão natural dos estudos fundamentais feitos até à data nesta área, mas também como uma contribuição para o estudo de materiais que recentemente têm merecido a atenção pela sua aplicação tecnológica.

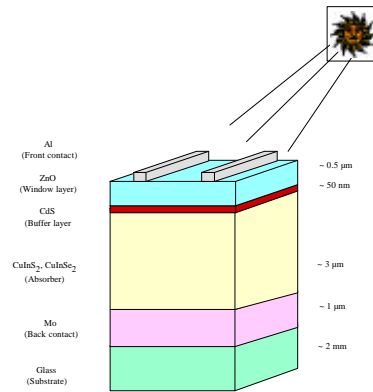


Figura 1.3: Esquema da célula solar baseada em CuInS_2 patenteada pelo Hahn-Meitner Institut Berlin em conjunto com a Siemens.

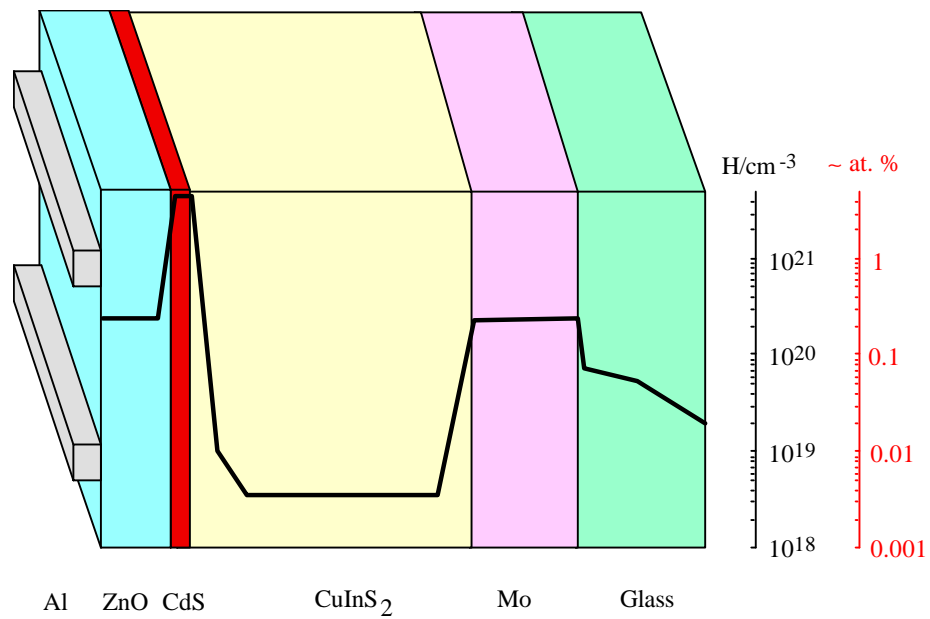


Figura 1.4: Perfil de concentração de hidrogénio após o processo de fabrico de uma célula solar comercial patenteada pelo Hahn-Meitner Institut Berlin em parceria com a Siemens.

Capítulo 2

As técnicas de ^1SR

O acrónimo ^1SR é usado habitualmente para designar um conjunto de técnicas de medida que fazem uso de muões (positivos ou negativos) como sondas da matéria. O acrónimo foi cunhado por Brewer e Nagamine e, usando as suas próprias palavras: " ^1SR stands for muon spin rotation, relaxation, resonance, research or what have you..."¹ [YAM74].

O muão (1) com o respectivo neutrino muónico 0 , integra a segunda família de leptões no modelo standard da física de partículas. Pode existir em dois estados de carga, $^+$ e $^-$, constituindo antipartículas um do outro.

Em Física da Materia Condensada as técnicas de muões mais comuns assentam na implantação de muões positivos na matéria. De facto, os muões negativos sendo atraídos pelos núcleos atómicos, formam átomos muónicos onde ocupam orbitais $1s$ de reduzido raio ($\gg 250\text{fm}$) [NAG99]. Já os muões positivos, repelidos pelos núcleos atómicos, vão em geral ocupar posições afastadas destes, sendo o seu comportamento governado antes de mais pelos detalhes da estrutura electrónica do material. Os muões positivos são assim muito mais adequados para o estudo da matéria condensada, onde importa sobretudo o conhecimento da estruturas electrónicas.

A sistematização do conjunto de todas as técnicas incluídas na designação geral ^1SR excede largamente o âmbito deste trabalho [CHO98]. No que se segue, faremos referência apenas aos aspectos fundamentais comuns às técnicas baseadas apenas no muão positivo (que doravante designaremos simplesmente por muão). De entre elas examinaremos com mais pormenor as sub-técnicas fundamentais utilizadas neste trabalho.

¹ ^1SR signi...ca rotação, relaxação, ressonância, pesquisa do spin do muão ou o que entender...

2.1 Produção de feixes de muões polarizados

As propriedades do muão positivo foram apresentadas na tabela 1.1. Muões positivos são produzidos naturalmente na alta atmosfera por acção de raios cósmicos, na sequência da colisão, por exemplo, de um protão de energia elevada (algumas centenas de MeV) com outro protão, em reacções tais como:



em que primeiro se formam piões os quais decaem seguidamente, com uma vida média de 26ns, em muões e neutrinos:



Em laboratório, os muões são produzidos segundo o mesmo princípio, isto é, acelerando um feixe de protões até energias suficientemente elevadas (tipicamente 500 a 800 MeV) e dirigindo-o depois para um alvo de um material leve (usualmente grafite ou berílio), onde as colisões protão-núcleo favorecem a produção de piões da forma esquematizada na equação 2.1. Os piões produzidos no alvo decaem rapidamente em muões de acordo com a equação 2.2. Os muões resultantes são recolhidos, discriminados de acordo com a carga eléctrica, e direccionados para a amostra para implantação.

2.1.1 Decaimento do muão

Os muões são partículas radioactivas, que decaem por acção da interacção fraca, com uma vida média de 2.2×10^{-6} s, de acordo com a equação:



O que torna o muão tão interessante como sonda da matéria condensada é o seu decaimento (eq. 2.3). No referencial do muão, o positrão emitido tem uma energia cinética máxima $E_{\text{max}} = 52.3$ MeV. Governado pela interacção fraca, o decaimento do muão não conserva a paridade, o que se traduz na existência de uma assimetria na direcção de emissão do positrão. De facto, a probabilidade dW de o positrão ser emitido com energia no intervalo $[E; E + dE]$ e numa direcção contida nos cones de ângulo de abertura $[\mu; \mu + d\mu]$ (definido em relação à direcção do spin do muão), é dada pela expressão [SCH85]:

$$dW = \frac{G^2 m_p^5}{192 \pi^3} (3 - 2\epsilon)^{-2} [1 - A(\epsilon) \cos \mu] d\epsilon d\cos \mu \quad (2.4)$$

Onde $G = \frac{P}{2} = 1.01 \times 10^{-5} m_p^2$ traduz a intensidade da interacção fraca (m_p é a massa do protão), $\epsilon = E/E_{\max}$ é a energia do positrão normalizada à energia máxima e $A(\epsilon)$ é o factor que governa a assimetria da distribuição angular dos positrões:

$$A(\epsilon) = \frac{1 - 2\epsilon}{3 - 2\epsilon} \quad (2.5)$$

Na figura 2.1 mostra-se o espectro de energia dos positrões emitidos (resultado do integral da expressão 2.4 sobre μ), bem como o factor de assimetria $A(\epsilon)$. Na figura 2.2 representa-se a distribuição angular dos positrões emitidos para alguns valores do factor de assimetria, bem como para a média da assimetria, $\langle A \rangle = \frac{1}{3}$. Destes resultados conclui-se que podemos monitorizar a evolução da direcção do spin do muão implantado num material, desde que disponhamos de detectores de positrões e que o feixe de muões dirigido para a amostra seja polarizado (i.e., que o valor médio da componente do spin dos muões do feixe, numa determinada direcção, seja diferente de zero).

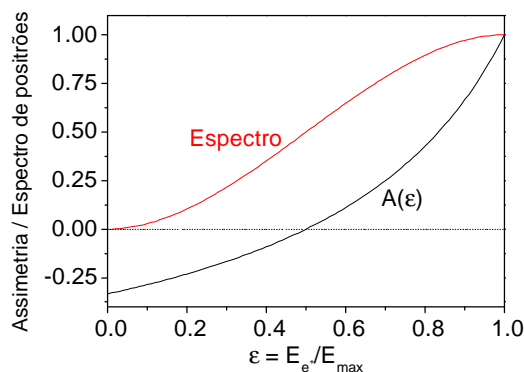


Figura 2.1: Espectro normalizado de energia dos positrões emitidos no decaimento do muão (a vermelho). Dependência da assimetria com a energia dos positrões (a preto).

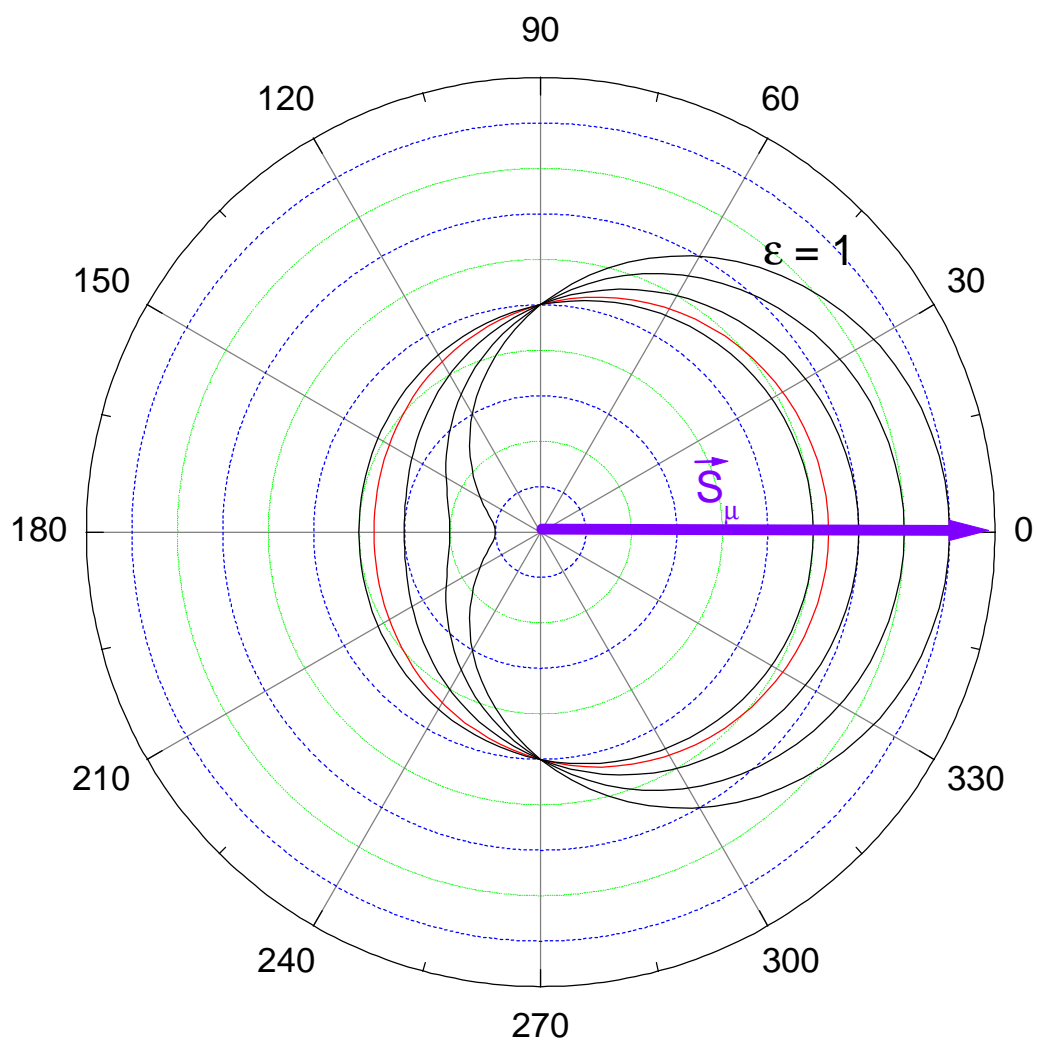


Figura 2.2: Distribuição angular dos positrões emitidos em relação à direcção do spin do muão (a 0 graus). Representa-se para os casos de energia máxima do positrão e o resultado da integração para todos os valores possíveis de energia (a vermelho).

2.1.2 Feixes polarizados

É a própria Natureza que fornece o meio para obter não apenas feixes de muões parcialmente polarizados, mas até completamente polarizados. De facto, o pião decai, como se viu (eq. 2.2) num muão e num neutrino muónico. Mas o neutrino, sendo uma partícula de massa nula, tem helicidade negativa (i.e., o seu momento linear é necessariamente antiparalelo ao spin)². Então, sendo o pião uma partícula de spin nulo, a conservação do momento linear e a conservação do momento angular (cf. ...g. 2.3) implicam que, no referencial do pião, a helicidade do muão emitido seja também negativa. O muão produzido neste processo tem assim, no referencial do pião, o spin necessariamente anti-paralelo à quantidade de movimento. A recolha dos muões emitidos num pequeno ângulo sólido (colimados) permite pois a produção de um feixe (quase) completamente polarizado, desde que se garanta que os muões foram emitidos por piões em repouso. Usualmente, recolhem-se para este efeito os muões emitidos pelos piões termalizados na superfície do alvo. Obviamente, a recolha de todos os muões emitidos num dado ângulo sólido pelos piões que decaem em voo, traduzir-se-á numa maior luminosidade do feixe, e numa menor polarização inicial.

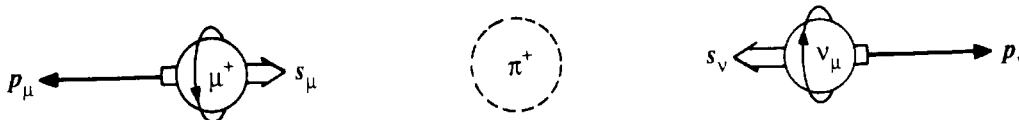


Figura 2.3: Decaimento do pião positivo. As leis de conservação implicam que neste processo o muão seja emitido com o spin anti-paralelo à quantidade de movimento [SCH96].

²A recente experiência superkamiokande [FUK98] parece indicar uma massa não nula para os neutrinos. Este resultado crucial não afecta, no entanto, a nossa conclusão de que a helicidade do neutrino é seguramente bem definida para que a do muão também seja.

2.2 Implantação e termalização do muão

O feixe de muões polarizados é dirigido para a amostra, onde os muões são implantados. No processo de termalização, como se sabe [LEO94], os muões transferem a sua energia cinética para o sólido essencialmente através de colisões "coulombianas" com os electrões do meio. Este é pois um processo onde está envolvida essencialmente a interacção electrostática e que não envolve o spin do muão, pelo que a polarização é preservada. Por outro lado, o processo de termalização dura tipicamente alguns nanossegundos [BRE99], tempo reduzido em comparação com o tempo médio de vida do muão. No ...m deste processo, que se esquematiza na ...gura 2.4, o muão pode ou não capturar um electrão, termalizando no estado ligado conhecido em Física do Estado Sólido por muónio (designado usualmente pelo símbolo Mu); o muão pode até capturar dois electrões, formando Mu^i , análogo do ião hidreto H^i . Neste contexto, a formação de estados ligados é essencialmente determinada pela posição dos níveis de energia correspondentes para os electrões em relação ao potencial químico, podendo até coexistir, a uma dada temperatura, várias espécies diferentes. O muão que não captura qualquer electrão será então descrito mais convenientemente pelo símbolo Mu^+ , simbolizando assim a presença de uma entidade resultante da interacção da partícula $^+ +$ com o meio electrónico circundante. Uma vez termalizado, o muão (ou muónio) assume a localização determinada pelo mínimo de energia potencial electrostática, desde que a temperatura da amostra seja suficientemente baixa para evitar qualquer processo de difusão.

No caso de ocorrer a captura de apenas um electrão, a nuvem electrónica do átomo Mu resultante terá um momento magnético não nulo. A fracção de muões neste estado designa-se assim comumente por fracção paramagnética, e distingue-se pela forte interacção entre o momento magnético do electrão e o momento magnético do muão, que afecta fortemente a polarização dos muões implantados. Esta interacção, conhecida na física atómica como interacção hiperfina, traduz-se frequentemente numa despolarização de tal modo rápida que ocorre em intervalos de tempo inferiores aos da resolução do sistema experimental, naquilo que se designa fracção (de polarização) em falta (comparada com a polarização máxima)³. Já no caso da formação de fracções de Mu^+ (que não tem nuvem electrónica própria) ou de Mu^i (rodeado por uma nuvem electrónica de momento magnético total nulo), estamos perante fracções diamagnéticas. No que se segue preocupar-nos-emos essencialmente com o comportamento das fracções diamagnéticas.

³Ou missing fraction, na designação em inglês.

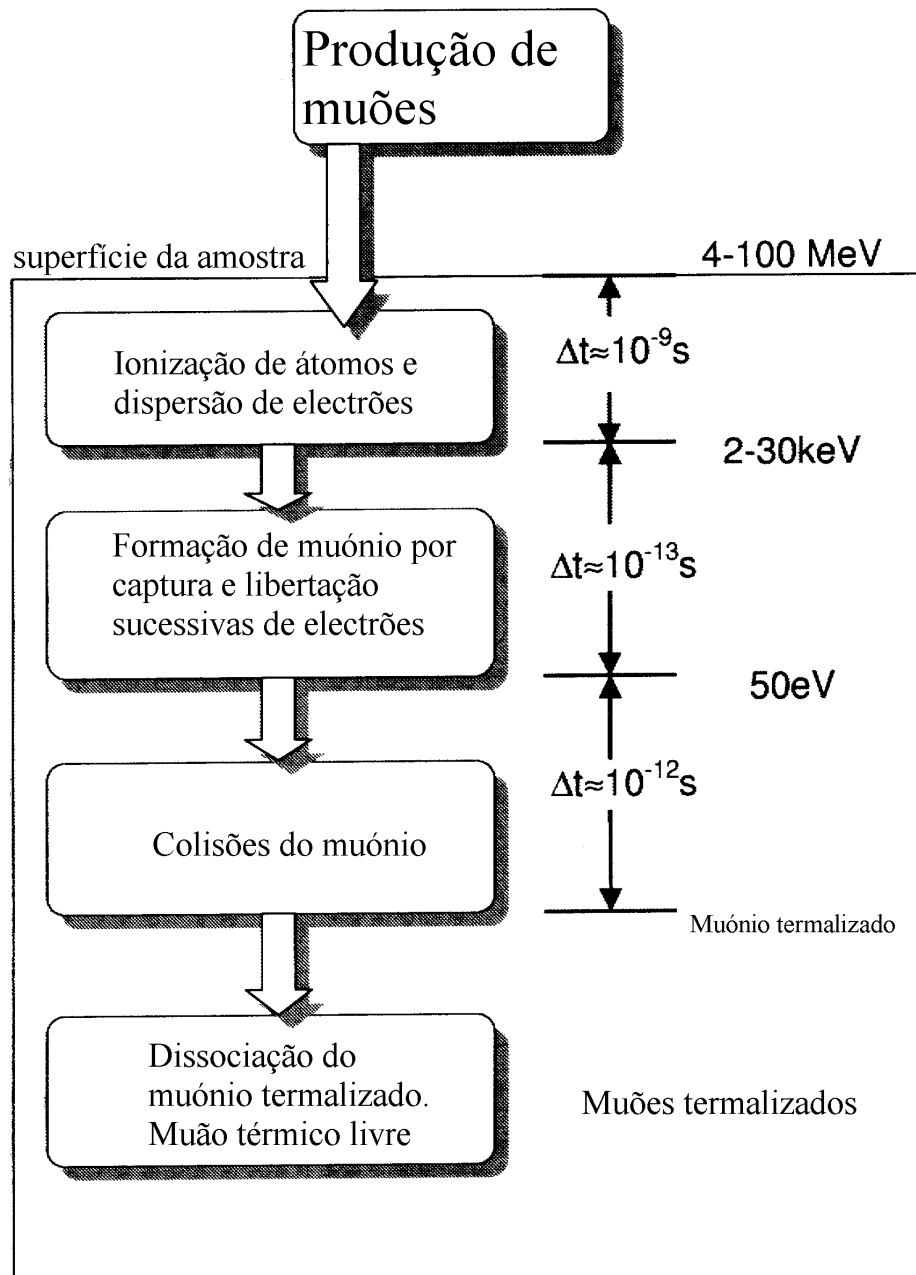


Figura 2.4: Esquemática da termalização do muão. Note-se que cada um dos estádios acontece tipicamente em picossegundos, não excedendo o tempo total de termalização alguns nanossegundos, sendo o tempo de vida do muão cerca de 2.1 s [BRE99] (adaptado).

2.3 Disposição experimental básica

A polarização dos muões implantados e termalizados numa amostra pode em princípio variar temporalmente, se houver interações do momento magnético do muão com campos magnéticos locais ou externos. Não é pois de estranhar que mais de 70% da investigação levada a cabo no âmbito da espectroscopia do muão seja dedicada a estudos de magnetismo. Por outro lado, é comum realizarem-se as experiências na presença de um campo magnético externo aplicado, conforme discutiremos nas secções seguintes.

Podemos pensar na espectroscopia do muão como uma técnica de ressonância magnética nuclear em que, pelas favoráveis circunstâncias atrás descritas, os núcleos sonda partem de uma situação inicial de magnetização completa sem necessidade de, para tal, aplicar qualquer campo magnético [REN99]. A espectroscopia do muão permite pois uma situação inédita nas técnicas de ressonância magnética: fazer estudos em campo zero, i.e., na ausência de campo magnético externo aplicado.

A disposição experimental básica para o estudo do comportamento do muão numa amostra encontra-se esquematizada na figura 2.5. Consiste essencialmente num feixe de muões que se faz incidir numa amostra em torno da qual se dispõem pelo menos dois detectores de positrões, geralmente nas posições F (em frente do feixe incidente) e B (por trás do feixe incidente)⁴. A região da amostra pode eventualmente ser sujeita a um campo magnético externo. A entrada de um muão na amostra é precedida pela passagem e detecção por um contador cintilador colocado proximamente, accionando um cronómetro adequado. A detecção do positrão correspondente por um dos detectores faz parar a contagem do tempo, sendo o respectivo valor transferido para um histograma correspondente ao detector em causa.

As contagens N_D no detector D podem ser descritas por [BRE99]:

$$N_D = B_D + N_0 N_D [1 - A_D P_z(t)] \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (2.6)$$

onde:

² B_D é um factor que descreve as contagens espúrias no detector (em princípio independentes do tempo e vulgarmente designadas pela expressão inglesa background)

² N_0 é uma normalização do número de contagens comum a todos os detectores

⁴As designações F e B provêm das palavras inglesas Forward e Backward, respectivamente.

Figura 2.5: Disposição experimental básica numa experiência de ^1SR . Os múons, com o spin antiparalelo à quantidade de movimento, atravessam um cintilador (M), accionando um relógio. O positrão detectado no detector $E_1 \wedge E_2$ faz parar o relógio [SCH96].

- ² ϵ_D é a eficiência de detecção; está associada não só à eficiência intrínseca do detector mas também à disposição geométrica (por exemplo, um detector mais afastado detecta menos positrões, o que se traduz num ϵ menor)
- ² A_D é a assimetria intrínseca do detector (para o detector B, a taxa de contagens é proporcional a $(1 + A_D)$ para múons completamente polarizados com polarização orientada no eixo de simetria do detector; nas mesmas circunstâncias, a taxa é proporcional a $(1 - A_D)$ para o detector F)
- ² $P_z(t)$ é a componente da polarização segundo o eixo z (definido pela direcção do feixe incidente)
- ² τ é o tempo médio de vida do múon

A assimetria experimental é obtida calculando a diferença entre o número de contagens em cada detector (corrigido do background) e normalizando ao número total de contagens:

$$A_{\text{exp}}(t) = \frac{[N_B(t) - B_B] - [N_F(t) - B_F]}{[N_B(t) - B_B] + [N_F(t) - B_F]} \quad (2.7)$$

Note-se que, para detectores perfeitos e perfeitamente alinhados, com a amostra posicionada exactamente no centro, o valor máximo possível da assimetria é $1/3$, correspondendo ao valor médio teórico da assimetria no decaimento para muões que conservam completamente a polarização. No caso de os muões perderem completamente a polarização ao serem implantados, então $A(t) = 0$.

A expressão 2.7 pode também escrever-se, atendendo a 2.6,

$$A_{\text{exp}}(t) = \frac{(1 - \epsilon) + (1 + \epsilon^-) A_B P_z(t)}{(1 + \epsilon) + (1 - \epsilon^-) A_B P_z(t)} \quad (2.8)$$

onde se definiram as quantidades

$$\begin{aligned} \epsilon &= \frac{A_F}{A_B} \\ \epsilon^- &= \frac{A_F}{A_B} \end{aligned} \quad (2.9)$$

Em geral, assume-se $\epsilon^- = 1$. Nas situações em que o background é desprezável, pode calcular-se apenas a quantidade:

$$A_{\text{exp}}(t) = \frac{N_B(t) - \epsilon N_F(t)}{N_B(t) + \epsilon N_F(t)} \quad (2.10)$$

A quantidade ϵ depende como vimos, não apenas da eficiência intrínseca dos detectores, mas também dos pormenores geométricos da respectiva disposição, pelo que deve ser determinada experimentalmente para cada caso. Veremos na secção seguinte como tal pode ser feito.

2.3.1 Geometria de campo transversal

A geometria que fornece resultados de interpretação mais simples é aquela em que é aplicado um campo magnético externo, de grandeza B , numa direcção perpendicular à direcção inicial da polarização. A figura 2.6 exemplifica a disposição geométrica. Nesta situação, e esquecendo momentaneamente por simplicidade os campos magnéticos locais, o spin do muão implantado precessa⁵ em torno do campo magnético aplicado com a frequência de Larmor ω_L

$$\omega_L = \frac{1}{2} \gamma B \quad (2.11)$$

Esta sub-técnica assente na precessão do spin do muão num campo magnético transversal é por vezes designada por rotação do spin do muão.

Neste caso, a componente da polarização na direcção inicial z evolui sinusoidalmente com o tempo:

$$P_z(t) = P_{\max} \cos(\omega_L t + \hat{A}) \quad (2.12)$$

onde a fase \hat{A} depende do instante de modo como $t = 0$, e surge associada geralmente a frequências de precessão suficientemente rápidas (em comparação com a resolução experimental do sistema) para que a polarização rode de um ângulo não desprezável entre a passagem dos muões no cintilador à entrada da amostra e o começo da aquisição dos dados. A existência de processos dinâmicos envolvendo o spin do muão, antes ou depois da termalização, pode conduzir também a variações de fase características, de que não nos ocuparemos aqui.

Nesta situação, se dispusermos em torno da amostra pelo menos dois detectores diametralmente opostos, paralelos entre si e paralelos ao campo magnético (de modo que a precessão do spin do muão se dê num plano perpendicular aos detectores), esperamos que a assimetria experimental medida evolua sinusoidalmente com o tempo. Sendo a razão giromagnética do muão bem conhecida, a medida da frequência é assim uma medida directa do campo magnético sentido pelo muão, que funciona então como um magnetómetro microscópico extremamente sensível.

Na figura 2.7 apresenta-se medidas obtidas numa amostra de prata. A prata é um material que não apresenta magnetismo electrónico e onde o magnetismo nuclear é desprezável. Os campos magnéticos locais podem assim

⁵Empregamos aqui, deliberadamente, uma descrição clássica deste fenómeno. A adequada descrição quântica pode ser encontrada, por exemplo, em [SAK85]; obtêm-se, no entanto, basicamente os mesmos resultados.

ser desprezados. A figura inclui os dados correspondentes aos detectores F e B, bem como a variação temporal da assimetria experimental extraída dos dados. A análise que permitiu a extracção desta assimetria permite simultaneamente a determinação do factor geométrico ϵ . De facto, as diferentes eficiências de detecção que originam $\epsilon \neq 1$ traduzem-se, nos espectros de campo transversal, em assimetrias experimentais que oscilam em torno de um valor médio diferente de zero. Podemos determinar ϵ impondo que seja o valor tal que a assimetria experimental obtida consequentemente oscile simetricamente em torno de zero.

Medidas em materiais como a prata, onde os campos magnéticos locais são desprezáveis, mantendo-se a polarização máxima relativamente constante com o tempo, são usadas rotineiramente para determinar a assimetria máxima que é possível obter com cada disposição experimental particular.

Figura 2.6: Disposição experimental na geometria de campo transversal. Pode ser usado mais do que um par de detectores. Os detectores costumam receber o nome da sua posição em relação aos muões incidentes na amostra: F (forward - frente), B (backward - trás), L (left - esquerda) e R (right - direita). Também se costuma dispôr os detectores U (up - cima) e D (down - baixo) (não representados na figura) [BRE99].

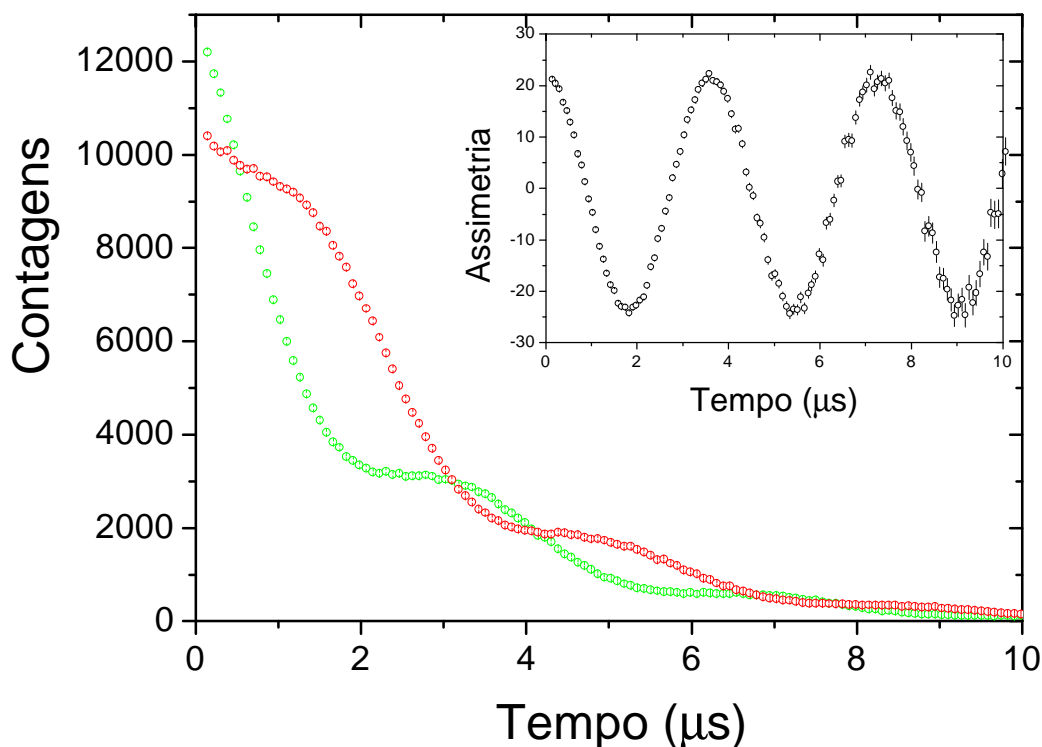


Figura 2.7: Contagens nos detectores F e B (a verde e a vermelho, respectivamente) para uma medida em prata. A respectiva assimetria, corrigida já do factor geométrico[®], é mostrada no gráfico interior.

2.3.2 Geometria de campo longitudinal

O campo magnético exterior também pode ser aplicado paralelamente à polarização inicial, conforme ilustra a figura 2.8. Neste caso a polarização só poderá alterar-se devido a trocas do spin do muão ($\text{spin} \pm \frac{1}{2}$) na presença do campo. Estas trocas de spin, motivadas por interações com a rede cristalina, são visíveis quer em campo longitudinal quer em campo zero, conduzindo a uma perda gradual da polarização, traduzida numa relaxação da assimetria. Do ponto de vista do spin do muão, a técnica de campo zero é apenas um caso particular, não trivial, da técnica de campo longitudinal.

Figura 2.8: Disposição experimental na geometria de campo longitudinal [BRE99].

2.3.3 Espectrómetros utilizados

O processo de produção de múons delineado nos parágrafos anteriores deixa claro que é imprescindível um acelerador capaz de chegar às centenas de MeV para produzir um feixe de múons. Justifica-se assim que existam apenas algumas grandes instalações que disponham destes feixes. Actualmente, existem instalações de múons em quatro laboratórios:

- ISIS Facility do Rutherford Appleton Laboratory, no Reino Unido;
- Muon facility do Paul Scherrer Institut, na Suíça;
- Tri-University Meson Facility (TRIUMF), no Canadá;
- Meson Science Laboratory do KEK, no Japão.

Para a concretização deste trabalho, foram realizadas experiências utilizando os espectrómetros EMU e MuSR do ISIS e o espectrómetro GPS do Paul-Scherrer Institut, que descreveremos seguidamente.

ISIS

A instalação ISIS do Rutherford-Appleton Laboratory, no Reino Unido, dispõe de um feixe pulsado de prótons de energia 800 MeV. Este feixe é constituído por um pulso simples com largura a meia altura de 80ns; esta largura é o factor limitador da frequência máxima observável, que é cerca de 10MHz. Os múons são produzidos pelas colisões dos prótons num alvo de grafite, com alguns milímetros de espessura, colocado num ângulo de 45° com o feixe de prótons. São recolhidos os múons à superfície, com um momento de 26.5MeV/c e uma energia de 3.2 MeV que lhes permite um alcance de aproximadamente 100 mg/cm². O feixe de múons obtido tem uma intensidade de cerca de 400000 múons por segundo, que são divididos igualmente pelas três áreas experimentais EMU, MuSR e DEVA, permitindo taxas de acumulação típicas de cerca de 10-20 milhões de acontecimentos por hora.

EMU O instrumento EMU é um espectrómetro para ¹SR otimizado para medidas em campo zero e em campo longitudinal. Os detectores de positrões consistem basicamente em 32 segmentos cintiladores dispostos em duas coroas circulares de 16 detectores. As coroas estão dispostas de modo que o feixe incidente coincida com o eixo de simetria cilíndrica. Para que não haja campos magnéticos espúrios na posição da amostra devidos à electrónica, o sinal dos detectores é transferido por guias de luz até aos fotomultiplicadores colocados a uma distância segura, conforme ilustra a figura 2.9.

Podem ser aplicados campos longitudinais até 4000G (0.4T) através de um conjunto de bobinas de Helmholtz. Por meio de um conjunto de bobinas suplementares, é possível fazer medidas em campo transversal até um máximo de 100G (0.01T). Um conjunto de bobinas ad hoc permite fazer a compensação do campo magnético terrestre (com uma precisão melhor que 30mG).

O intervalo de temperaturas acessíveis na amostra depende do tipo de equipamento utilizado. Com um vulgar criostato de ciclo fechado munido de um pequeno aquecedor, atingem-se temperaturas entre 12K e 360K⁶. É possível colocar também as amostras num forno, que permite aceder a temperaturas entre 300 e 1000K. Estão disponíveis dois outros criostatos que permitem atingir temperaturas até 350mK.

⁶O criostato de ciclo fechado recentemente instalado permite atingir temperaturas mais baixas, até c. 2K. Nas experiências realizadas neste trabalho este criostato ainda não estava disponível.

Figura 2.9: Esquema do espectrómetro EMU, na instalação ISIS do Rutherford Appleton Laboratory [ISI01]. Indica-se o criostato (cryostat), as bobinas responsáveis pelo campo longitudinal (main coils) e os guias de luz acoplados aos cintiladores (light guides & cintilators).

Figura 2.10: Fotogra...a do espectrómetro EMU [ISI01].

MuSR O espectrómetro MuSR consiste, tal como o EMU, de 32 cintiladores dispostos cilindricamente em duas coroas circulares de 16. A particularidade deste instrumento é a sua capacidade de rodar de 90° , permitindo a realização de experiências quer em campo longitudinal quer em campo transversal.

Podem ser aplicados campos até um máximo de 2000G (0.2T), dispondo também de um conjunto de bobinas para compensação do campo magnético terrestre até 30mG. Um conjunto de criostatos e forno permite a realização de estudos em temperaturas entre 40mK e 1000K.

PSI

O Instituto Paul-Scherrer, na Suíça, dispõe de um feixe contínuo de prótons de energia 590 MeV. Os múons, com momento de 28 MeV/c, são recolhidos num feixe com polarização superior a 95%. Durante o trajecto até à amostra, a polarização dos múons é rodada em relação à respectiva quantidade de movimento de um ângulo que pode ser variado entre 6° e 60° . Ao contrário do ISIS, o feixe de prótons do PSI é um feixe contínuo, pelo que, dada a corrente do feixe, se pode admitir que em cada instante se encontra quando muito um único múon na zona da amostra. A resolução em tempo do sistema experimental é então limitada apenas pela resolução dos detectores de pósitrons (da ordem dos ns), permitindo a medição de frequências muito mais elevadas (até c. 100MHz) que na instalação ISIS.

General Purpose Instrument (GPS) O espectrómetro GPS do PSI está optimizado para realização de experiências em campo transversal. Dispõe de 5 detectores de pósitrons, estando dois dispostos longitudinalmente (F e B) e os restantes três em configuração de campo transversal (U, D e R) (cf. figs. 2.6 e 2.8). Para além dos detectores de pósitrons, a montagem experimental contém um detector de múons à entrada da amostra, e dois detectores veto (detectores de rejeição) dispostos longitudinalmente (veto-B e veto-F). O detector veto-B consiste num cintilador piramidal com um pequeno furo de 7x7mm em frente do detector de múons; este detector efectua a colimação do feixe de múons, rejeitando simultaneamente os múons (e os respectivos pósitrons de decaimento) que falhem o furo. O detector veto-F rejeita os múons (e respectivos pósitrons) que não páram na amostra, sendo particularmente adequado para o estudo de amostras pequenas; quando há certeza de todos os múons pararem no conjunto amostra/suporte, o detector veto-F pode ser acoplado ao detector F, contribuindo para aumentar o ângulo sólido de detecção nesta direcção.

Figura 2.11: Esquema do espectrómetro MuSR, na instalação ISIS do Rutherford Appleton Laboratory. O cilindro ao centro representa o criostato. Vêem-se ainda as coroas circulares de fotomultiplicadores, ligadas por guias de luz até aos cintiladores dsipostos em torno da posição da amostra [ISI01].

Figura 2.12: Fotogra...a do espectrómetro MuSR [ISI01].

Figura 2.13: O espectrómetro GPS, no Paul Scherrer Institut [PSI01].

A montagem inclui também um criostato de fluxo contínuo de He, permitindo estudar a amostra no intervalo de temperaturas entre 2 e 300K e um conjunto de bobinas que criam um campo magnético até 6000G na direcção do feixe incidente e até 100G na direcção horizontal perpendicular ao feixe. A compensação do campo magnético terrestre é em geral melhor do que 0.1G em todas as direcções.

Capítulo 3

Interacção com momentos nucleares

Na ausência de magnetismo electrónico, o campo local sentido por um muão termalizado numa fracção diamagnética é essencialmente devido ao momento magnético dipolar dos núcleos próximos do muão. O efeito na despolarização da interacção do momento magnético do muão com estes momentos depende sensivelmente da grandeza dos momentos nucleares, mas também da posição relativa do muão. A relaxação dipolar pode ser usada, quer em campo transversal quer em campo longitudinal para localizar o muão numa rede cristalina.

O hamiltoniano de interacção entre o momento magnético do muão, \hat{H}_1 , e o momento magnético \hat{H}_j do núcleo j é, a partir da expressão conhecida do electromagnetismo clássico [BR199] e aplicando o princípio da correspondência:

$$H_j = \frac{\gamma_1^2 \gamma_j^2}{4\pi r_j^3} \hat{S}_1 \cdot \hat{S}_j - \frac{3}{r_j^5} (\hat{S}_1 \cdot \hat{r}_j)(\hat{S}_j \cdot \hat{r}_j) \quad (3.1)$$

onde:

$\hat{H}_1 = \gamma_1 \hat{S}_1$ e $\hat{H}_j = \gamma_j \hat{S}_j$ são os momentos magnéticos do muão e do núcleo, respectivamente;

γ_1 e γ_j são, respectivamente, as razões giromagnéticas do muão e do núcleo j ;

\hat{S}_1 e \hat{S}_j são os spins do muão e do núcleo, respectivamente (em unidades de \hbar);

² \mathbf{r}_j é a posição do núcleo j relativamente ao muão, sendo r_j a respectiva distância.

Na presença de um campo magnético externo e de N núcleos, podemos escrever o hamiltoniano total de spin como:

$$H = \sum_{j=1}^N H_j \sim \sum_{j=1}^N \mathbf{S}_j \cdot \mathbf{B} \quad (3.2)$$

onde desprezamos a interacção de Zeeman dos núcleos, bem como as interacções dipolares entre os spins nucleares. No entanto, a aproximação menos benigna consiste em ignorar o efeito devido à interacção do gradiente de campo eléctrico introduzido pelo muão na posição dos núcleos com o eventual momento quadrupolar eléctrico nuclear¹. Esta interacção envolve o próprio spin nuclear, traduzindo-se indirectamente, através deste, no comportamento do spin do muão[SCH85].

Basicamente, o hamiltoniano 3.2 informa-nos que o muão, ao interagir com os momentos magnéticos nucleares na presença de um campo magnético externo, sente um campo magnético efectivo, com uma pequena contribuição devida ao campo interno originado pelos momentos nucleares. Esta contribuição, como vemos a partir da expressão 3.1, depende da orientação relativa do spin do muão em relação aos spins nucleares. Mas, se a direcção daquele é sempre bem definida (o feixe é polarizado), o mesmo não se passa em relação às direcções destes, que são, em boa aproximação, aleatórias no espaço (desprezando a pequena magnetização devida ao paramagnetismo nuclear). Então, cada muão implantado na amostra sentirá um campo ligeiramente diferente.

No caso frequente de o campo interno \mathbf{B}_{int} ser devido a um número elevado de momentos nucleares estáticos orientados aleatoriamente, a distribuição de probabilidade para cada componente B_i do campo interno é aproximadamente gaussiana [UEM99]:

$$P(B_i) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{B_i^2}{2\sigma^2}\right]; \quad i = x; y; z \quad (3.3)$$

sendo a respectiva expressão para a densidade de probabilidade da grandeza $jB_{\text{int}j}$ do campo interno:

¹ Presente apenas em núcleos com spin superior a $\frac{1}{2}$.

$$P(jB_{intj}) = \frac{\mu_{o_1} \pi_3}{2^{3/4}} \exp \left[-i \frac{\omega_1^2 j B_{intj}^2}{2^{3/4}} \right] \quad (3.4)$$

onde $\omega_1 = \omega_1$ é a dispersão do campo interno na posição do muão:

$$\omega_1^2 = \omega_1^2 (\Phi B_z)^2 \quad (3.5)$$

3.1 Geometria de campo transversal

Consideremos um conjunto de muões com polarização inicial paralela ao eixo dos XX , $P_0 = P_0 \hat{x}$, e sujeitos a um campo transversal paralelo ao eixo dos ZZ , $B = B \hat{z}$. Uma vez que a ordem de grandeza dos campos internos criados pelos momentos dipolares nucleares não excede, em geral, alguns gauss, estando vulgarmente disponíveis em laboratório campos bastante superiores (até alguns tesla), podemos assumir que o campo total sentido pelos muões é, em boa aproximação, o campo externo aplicado. Os muões vão assim precessar em torno deste campo aplicado, tal como foi descrito no capítulo 2. No entanto, cada muão sentirá, como vimos, um valor de campo ligeiramente diferente $B + B_i$, em que B_i é a pequena contribuição devida à componente do campo interno na direcção do campo externo, avaliada na posição particular do muão. A componente x da polarização para este muão particular pode então ser escrita:

$$P_i(t) = \cos \omega_1 (B + B_i) t \quad \gg_{B \gg B_i} \cos \omega_1 B t \cos \omega_1 B_i t \quad (3.6)$$

Efectuando a média para o ensemble de muões obtemos:

$$P(t) = \int P_i(t) \frac{\mu_{o_1} \pi_3}{2^{3/4}} \exp \left[-i \frac{\omega_1^2 B_i^2}{2^{3/4}} t \right] dB_i = \cos \omega_1 B t \exp \left[-i \frac{1}{2} \omega_1^2 t^2 \right] \quad (3.7)$$

Verificamos que o efeito global em campo transversal é o aparecimento de uma relaxação gaussiana na polarização, proporcional ao quadrado da dispersão em frequência dos campos internos na posição cristalográfica assumida pelo muão. A figura 3.1 ilustra este efeito numa amostra de CuInSe_2 ,

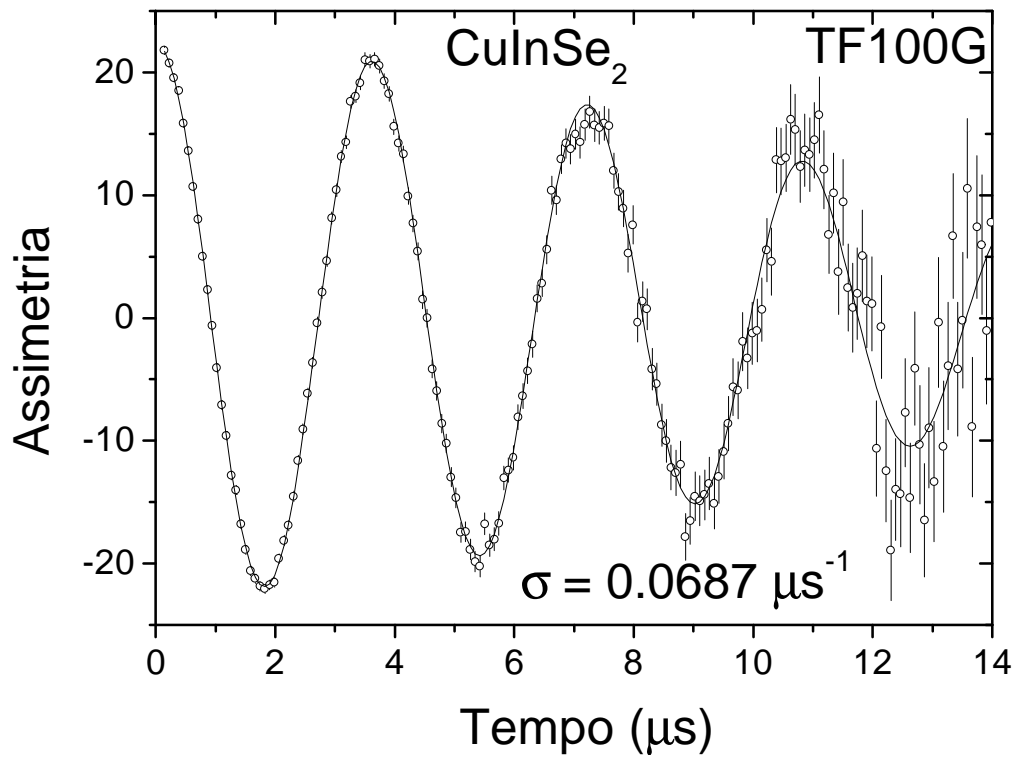


Figura 3.1: Exemplo de despolarização gaussiana num campo transversal de 100G numa amostra de CuInSe_2 . A linha é o resultado de um ajuste da função 3.7, com $\frac{3}{4} = 0.0687 \text{ s}^{-1}$.

onde existe forte magnetismo nuclear devido aos isótopos ^{63}Cu , ^{65}Cu , ^{113}In e ^{115}In . Esta relaxação é motivada pelo desfasamento gradual da precessão dos múons, dependendo não apenas da posição do múon na rede, como também, num monocristal, da orientação do campo externo relativamente ao cristal. De facto, diferentes orientações do campo externo permitem seleccionar diferentes componentes do campo interno, traduzidas em relaxações diferentes se o campo interno na posição do múon não for isotrópico.

3.1.1 $\frac{3}{4}$ e a posição do múon

Para relacionar a relaxação $\frac{3}{4}$ em campo transversal com a posição do múon há que proceder ao cálculo completo da evolução temporal da componente x da polarização do conjunto de múons sujeitos ao hamiltoniano 3.2, na geometria descrita na figura 2.6. A polarização corresponde, como se sabe, à média dos

valores expectáveis do spin de cada muão. Trata-se assim de uma quantidade estatística, para cujo cálculo se torna necessário recorrer ao ferramental da física estatística de sistemas quânticos, e em particular ao formalismo da matriz densidade [TOL79]. Neste contexto:

$$P_x(t) = \text{Tr}(\rho_x(t)) \quad (3.8)$$

onde ρ é a matriz densidade do sistema e $\rho_x(t)$ é a componente x do spin do muão no instante t, governada pela correspondente equação de Heisenberg. O cálculo completo ([SCH85], [VIL98]) permite obter uma expressão para o segundo momento, M_2 , da distribuição de frequências do muão:

$$M_2^{\text{TF}} = \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \frac{S_j(S_j+1)}{3} \frac{(1 - 3 \cos^2(\mu_j))^2}{r_j^6} \quad (3.9)$$

onde μ_j é o ângulo entre a posição relativa do núcleo em relação ao muão e o campo magnético aplicado. A expressão 3.9 foi obtida pela primeira vez por Van Vleck ([VLE48]), pelo que M_2 se designa por segundo momento de Van Vleck. Atente-se a que M_2 não depende da grandeza do campo magnético aplicado, mas apenas da sua orientação cristalográfica. Para amostras policristalinas, teremos:

$$M_2^{\text{TF; poli}} = \int_0^\pi M_2 \sin(\mu_j) d\mu_j = \frac{4}{5} \sum_{j=1}^N \frac{S_j(S_j+1)}{3r_j^6} \quad (3.10)$$

Uma característica importante das equações 3.9 e 3.10 é a sua extraordinária sensibilidade à posição do muão: embora a soma se estenda, em princípio, sobre a totalidade dos núcleos da amostra, o factor r_j^{-6} acaba por tornar desprezável a interacção com todos os núcleos que não os vizinhos mais próximos. A medida da relaxação dipolar em campos transversos apresenta-se assim como uma ferramenta útil para a localização do muão em redes cristalinas.

No Apêndice II apresentamos um método simplificado de obter a expressão 3.9 e que é facilmente generalizável no sentido de obter expressões para a relaxação $\frac{1}{2}$ da polarização do spin do muão em campo transversal na presença de momentos quadrupolares nucleares [HAR77].

3.2 Geometria de campo longitudinal

Os métodos usados na secção anterior são aplicáveis também na geometria de campo longitudinal. Aqui ocupar-nos-emos somente do caso particular de campo zero, uma vez que foi a única situação de geometria longitudinal utilizada neste trabalho. O modelo aqui descrito pode no entanto ser facilmente generalizado para uma situação de campo longitudinal não nulo.

3.2.1 ZF: função de Kubo e de Toyabe

Na ausência de campo magnético aplicado, ou seja em campo zero, cada muão termalizado numa dada posição cristalográfica sentirá apenas o campo interno devido aos momentos nucleares. Não lhe sendo imposto exteriormente um eixo de precessão, cada muão precessará em torno do campo interno B_{int} . Suponhamos, conforme esquematiza a figura 3.2, que B_{int} faz um ângulo μ com a direcção inicial da polarização z do feixe de muões. Então, a componente do spin do muão paralela a B_{int} é $\cos \mu$, sendo $\sin \mu$ a componente perpendicular a B_{int} . Apenas a componente perpendicular precessará em torno de B_{int} , com uma frequência $\omega_1 = \gamma B_{int}$. A componente z do spin do muão tem assim uma evolução temporal determinada pela projecção no eixo z da componente estática e pela projecção no mesmo eixo da componente precessante:

$$\frac{1}{2} g_z(t) = \cos^2 \mu + \sin^2 \mu \cos \omega_1 t \quad (3.11)$$

A polarização no eixo z é o valor médio de $\frac{1}{2} g_z(t)$ para todos os muões pesado por 3.4. Note-se que, em contraste com o que se passa em campo transverso, intervém agora a dispersão do campo interno nas componentes perpendiculares à polarização inicial, e não apenas na componente paralela ao eixo de quantização. Este facto traduz-se num valor maior para a dispersão em campo zero comparada com a dispersão calculada em campo transverso. Costuma pois adoptar-se, neste contexto, a notação Φ para esta quantidade. A expressão para a polarização ...ca:

$$g_z(t) = \int_0^{\infty} \cos^2 \mu + \sin^2 \mu \cos \omega_1 t \quad P(\omega_1) d\omega_1 \quad (3.12)$$

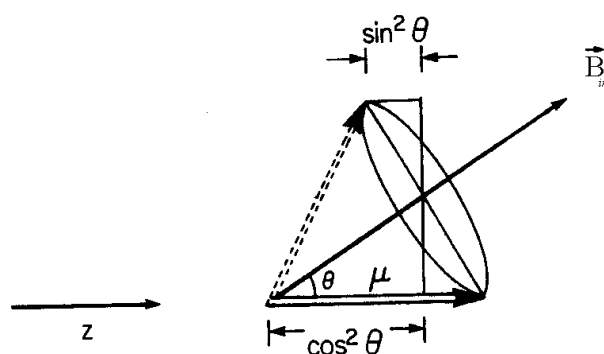


Figura 3.2: Precessão do spin do muão em torno do campo interno B_{int} . μ é o ângulo entre a polarização inicial e o campo interno. A componente z da polarização tem uma componente estática proporcional a $\cos^2 \mu$ e uma componente oscilatória, com frequência $\omega_1 B_{int}$, proporcional a $\sin^2 \mu$ [UEM99].

O resultado do integral 3.12 é:

$$g_z(t) = \frac{1}{3} + \frac{2}{3} i_1 i_2 \Phi^2 t^2 \exp \left(i \frac{1}{2} \Phi^2 t^2 \right) \quad (3.13)$$

onde a correspondente expressão para o segundo momento de Van Vleck, obtida pelos métodos delineados na secção anterior, é:

$$M_2^{ZF} = \frac{1}{4} \sum_{j=1}^3 \frac{S_j(S_j+1)}{3} \frac{\omega_j^2}{r_j^6} (2 + 3 \sin^2(-j)) \quad (3.14)$$

em que $-j$ designa o ângulo entre a polarização inicial e a posição do núcleo j relativamente ao muão. A média para todas as orientações, adequada quando se medem amostras policristalinas, ...ca:

$$M_2^{ZF; poli} = \frac{1}{4} \sum_{j=1}^3 \frac{S_j(S_j+1)}{3} \frac{\omega_j^2}{r_j^6} \quad (3.15)$$

A função 3.13 foi apresentada pela primeira vez por Kubo e por Toyabe, sendo vulgarmente designada por função Kubo-Toyabe². A característica

²A função foi deduzida pela primeira vez no contexto da ressonância magnética nuclear, onde é impossível realizar experiências em campo zero. Foi no contexto da espectroscopia do muão positivo que pela primeira vez se pôde observar o efeito previsto por Kubo e por Toyabe. A história encontra-se resumida por Yamasaki [YAM97].

mais interessante desta função, visível na ...gura 3.3, é a sua recuperação para $P = \frac{1}{3}$ depois de atingir um valor mínimo $P_{\min} = \frac{1 - 4 \exp(-\frac{3}{2})}{3}$ em $t = \frac{1}{\Phi}$. Este efeito pode ser compreendido atendendo a que, em média, $\frac{1}{3}$ dos muões vai encontrar um campo interno paralelo ao spin, pelo que a respectiva polarização não sofre qualquer efeito. Note-se que, conforme esperado, os valores do segundo momento são maiores em campo zero do que em campo transversal. Este efeito é particularmente claro nas expressões para amostras policristalinas 3.15 e 3.10, sendo $M_2^{ZF; \text{poli}} = 5M_2^{TF; \text{poli}}$. Uma vez que $M_2^{ZF; \text{poli}}$ contém contribuições da dispersão das componentes x e y do campo local, teremos:

$$\Phi^2 = \frac{1}{2}M_2^{ZF; \text{poli}} = \frac{5}{2}M_2^{TF; \text{poli}} = \frac{5}{2}\frac{1}{4} \quad (3.16)$$

Na ...gura 3.4 apresentamos um exemplo de dados recolhidos em campo zero na calcopirite CuInSe_2 .

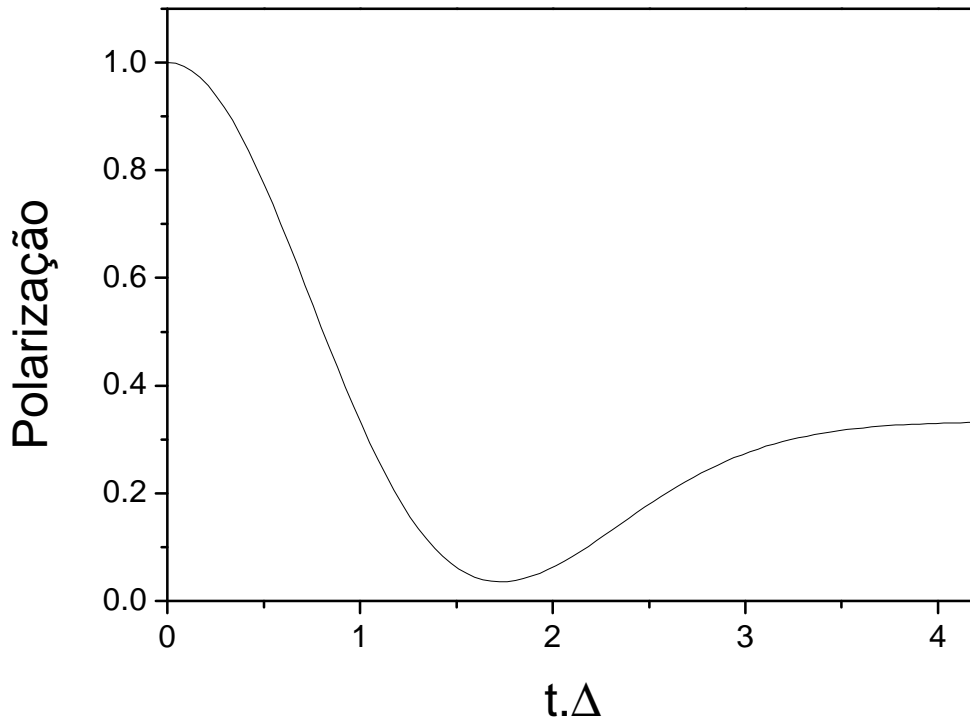


Figura 3.3: Simulação da função de Kubo-Toyabe (estática) para a relaxação de muões em campo zero. Atente-se na característica recuperação da polarização para $1=3$.

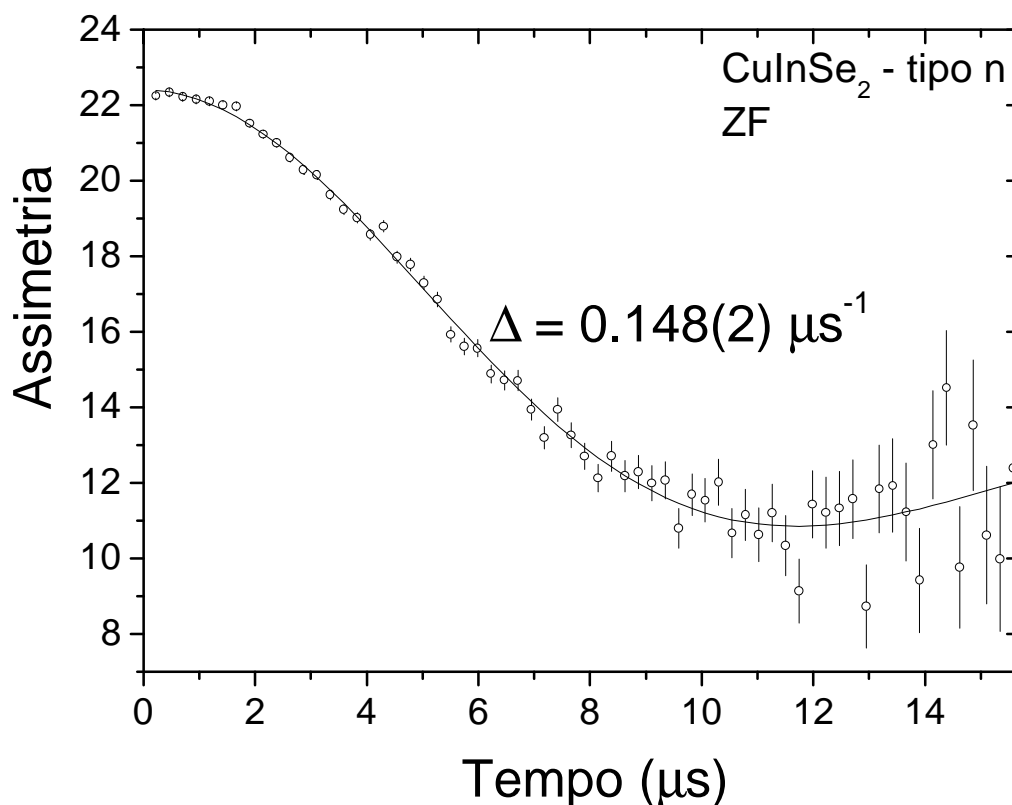


Figura 3.4: Exemplo de dados recolhidos em campo zero na calcopirite CuInSe_2 . Notem-se os seguintes aspectos: i) a assimetria máxima verificada (em $t=0$) é cerca de 22.5 (portanto inferior ao máximo teórico de 33%); ii) os dados consistem de uma constante somada à Kubo-Toyabe, devido à presença dos muões termalizados no suporte (escolhido de forma a que a despolarização seja desprezável); iii) a "cauda 1/3" da Kubo-Toyabe é pouco visível, devido à dificuldade prática em acumular um grande número de acontecimentos em tempos muito superiores ao tempo de vida do muão (estatística de Poisson...).

3.3 Difusão do muão

Para além da questão da localização, tem interesse considerar os modos de movimentação do muão na rede cristalina. Em princípio, o muão pode difundir através da amostra, movendo-se entre posições de energia mínima por ultrapassagem clássica de barreiras de potencial [WAL91]. Neste caso, a frequência de salto ν segue simplesmente uma lei de Arrhenius:

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (3.17)$$

onde E_a é a energia de activação dada pela altura da barreira de potencial que o muão deve transpôr, e o factor pré-exponencial ν_0 é a frequência vibracional da partícula na posição intersticial [SCH85] [FER93] [FUK85]. Relembra-se que, se o tempo de salto for desprezável, o tempo médio de residência da partícula na posição intersticial (também designado por vezes tempo de correlação) é simplesmente o inverso da frequência de salto.

Dada a pequena massa do muão, os processos de difusão podem complicar-se pela existência de fenómenos de difusão quântica por efeito de túnel [STO98] [FER93]. Nas figuras 3.5, 3.6 e 3.7 esquematizam-se os modos de difusão possíveis. Excepto a temperaturas extremamente reduzidas ($< 1\text{K}$), em que pode ocorrer difusão por efeito de túnel directo, os processos de difusão quântica são em geral processos de efeito de túnel assistido por fonões. Nesta situação, a frequência de salto segue ainda uma lei de Arrhenius como 3.17, em que E_a representa agora a energia elástica necessária para criar no cristal uma configuração local favorável à difusão [FER93]. De acordo com [FER93]: "Dum modo geral tem-se verificado que factores pré-exponenciais superiores a 10^{13}s^{-1} e energias de activação acima de 0.1eV sugerem difusão clássica de partículas intersticiais, enquanto factores pré-exponenciais inferiores a 10^{12}s^{-1} e energias de activação menores que 0.1eV indicam processos de difusão por efeito de túnel assistido por fonões."

Nesta secção, analisaremos como se reflecte a difusão do muão nas funções de relaxação.

Figura 3.5: Difusão por efeito de túnel coerente [FER93].

Figura 3.6: Difusão por efeito de tunel assistido por fonões [SCH85]. Em (a) representa-se o muão auto-capturado numa posição intersticial. As vibrações da rede originam situações, com em (b), em que a passagem por efeito de túnel é favorecida. O muão pode transitar então para uma nova posição, onde é recapturado.

Figura 3.7: Esquema de difusão clássica [FER93] por ultrapassagem da barreira de potencial no máximo local S (também designado saddle-point - ponto de sela).

3.3.1 "Motional narrowing"

Ao saltar entre sítios intersticiais, os muões fazem uma amostragem do campo local tanto mais significativa quanto maior for o número de sítios visitados (i.e. tanto maior quanto maior for a taxa de salto ν). Isto significa que, à medida que a taxa de salto aumenta, os muões do ensemble estatístico sentem campos locais efectivos que vão sendo cada vez mais parecidos em média. No limite de taxas de salto elevadas, estes campos locais efectivos tendem para o campo local médio $B_{int} = 0$. Nesta situação, a dispersão destes campos locais efectivos diminui à medida que a taxa de salto aumenta, tendendo para zero no limite $\nu \rightarrow \infty$. Uma vez que a taxa de relaxação do spin do muão é, de acordo com 3.5, proporcional à dispersão do campo local sentida pelo muão, esperamos assim que a difusão do muão se traduza numa taxa de relaxação efectiva mais pequena, tendendo para zero no caso de difusão rápida. Uma vez que a frequência de salto aumenta com a temperatura de acordo com 3.17, a taxa de relaxação deve diminuir com a temperatura. Este fenómeno é bem conhecido em ressonância magnética nuclear, onde a taxa de relaxação traduz a largura das linhas presentes no espectro. A difusão do núcleo sonda aparece pois em ressonância magnética nuclear como um estreitamento das linhas, designado na expressão inglesa como motional narrowing.

No sentido de estimarmos a dependência da taxa de relaxação efectiva com a taxa de salto ν , assumamos um modelo ultra-simplificado [UEM99] em que o campo local B_{int} sentido pelo muão apenas alterna aleatoriamente o seu sentido, com frequência ν , entre $B_{int} = B_{int}^0$ e $B_{int} = -B_{int}^0$. A polarização inicial é suposta paralela ao eixo dos ZZ, precessando em cada instante em torno do campo local com uma frequência $\nu_1 B_{int}^0$. A alternância da direcção do campo traduz-se num movimento browniano da fase da precessão do spin do muão em torno do campo, com passo $\nu_1 B_{int}^0$. Sendo $N = \nu t$ o número de passos ocorridos no instante t , o desvio médio da fase inicial é $\mu(t) = \sqrt{N} \nu_1 B_{int}^0 = \sqrt{t} \nu_1 B_{int}^0$. Podemos estimar a taxa de relaxação efectiva típica $\frac{1}{T_1}$ calculando o tempo T_1 necessário para que o desvio médio da fase seja cerca de 1 radiano:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{\nu_1^2 B_{int}^0{}^2}{\nu} \quad (3.18)$$

A expressão 3.18 contém a assinatura básica da difusão do muão na dependência inversa da taxa de relaxação efectiva com ν . Relembra-se que a expressão 3.18 funciona apenas no limite $\nu_1 B_{int}^0 \gg 1$. Para uma descrição um pouco mais rigorosa, podemos recorrer ao modelo de colisões fortes [UEM99].

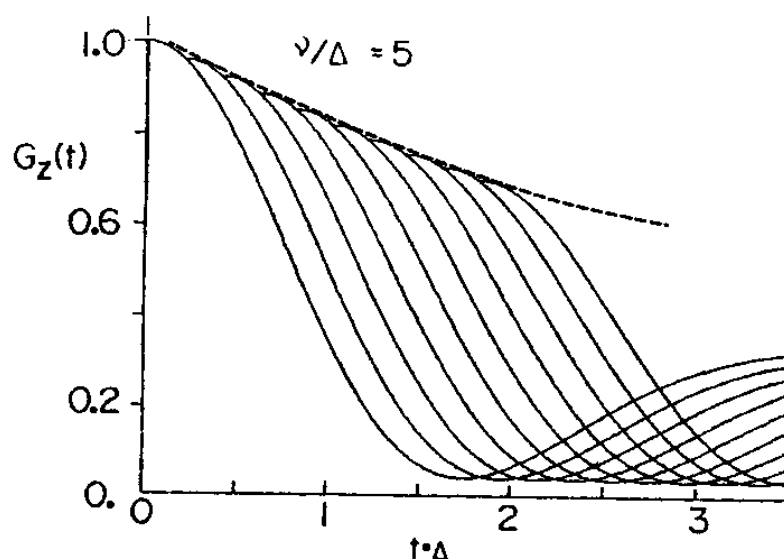


Figura 3.8: Diagrama esquemático da evolução da polarização do muão em difusão, na aproximação de colisões fortes. A função de despolarização dinâmica corresponde ao envelope das funções estáticas [UEM99].

3.3.2 Aproximação de colisões fortes

Na aproximação de colisões fortes assume-se que o muão difunde entre posições intersticiais equivalentes, sem que haja qualquer correlação entre os respectivos campos locais, naquilo que é conhecido como um processo de Markov. Assim, neste quadro, o muão salta num instante t (que segue uma distribuição de probabilidade de Poisson $\frac{1}{2}(t) = \lambda \exp(-\lambda t)$) e o campo local após o salto (ou "colisão") é aleatório, seguindo a sua direcção e grandeza as distribuições de probabilidade 3.4 e 3.3. Começaremos por considerar as consequências da aproximação de colisões fortes em campo zero e depois em campo transversal.

ZF: função Kubo-Toyabe dinâmica

No modelo de colisões fortes, a evolução temporal da polarização do muão é descrita do seguinte modo: a polarização segue a expressão de Kubo-Toyabe 3.13 até à ocorrência de um salto; nesse instante, a evolução da polarização volta ao início, embora agora a amplitude inicial da polarização seja mais reduzida. A sucessão de saltos implica assim um recomeço sucessivo da despolarização, conforme esquematiza a Figura 3.8.

A função de relaxação $G_z(t)$, no instante t , é então a sobreposição da contribuição $g_z^{(0)}(t)$ dos muões que não efectuaram qualquer salto até esse instante, mais a contribuição $g_z^{(1)}(t)$ dos muões que efectuaram apenas um salto, etc:

$$G_z(t) = \sum_{n=1}^{\infty} g_z^{(n)}(t) \quad (3.19)$$

onde n é o número de saltos. Se a frequência média de salto for ν , a fracção de muões que não efectuou qualquer salto até ao instante t , é dada por $\exp(-\nu t)$, pelo que a polarização respectiva virá diminuída deste factor:

$$g_z^{(0)}(t) = \exp(-\nu t) g_z(t) \quad (3.20)$$

onde $g_z(t)$ é a expressão de Kubo-Toyabe 3.13.

A contribuição para a polarização total no instante t dos muões que efectuaram um salto no instante $t^0 < t$ é (atendendo a que a probabilidade de salto no intervalo $[t^0; t^0 + dt^0]$ é νdt^0):

$$g_z^{(1)}(t) = \int_{t^0=0}^t \nu \exp[-\nu(t-t^0)] g_z(t-t^0) \exp(-\nu t^0) g_z(t^0) dt^0 \quad (3.21)$$

Analogamente, podemos escrever a contribuição dos muões que efectuaram n saltos até ao instante t :

$$g_z^{(n)}(t) = \int_{t^{(n)}}^t \nu \int_{t^{(n-1)}}^{t^0} \nu \exp[-\nu(t-t^{(n)})] g_z(t-t^{(n)}) \exp(-\nu t^{(n)}) \dots \exp(-\nu t^0) g_z(t^0) dt^0 \dots dt^{(n)} \quad (3.22)$$

O somatório 3.19 pode ser calculado recorrendo à técnica das transformadas de Laplace [SCH85] [HAY79]. Introduzimos assim:

$$f_z^{(n)}(s) = \int_0^{\infty} g_z^{(n)}(t) \exp(-st) dt = [f_z(s)]^{n+1} \quad (3.23)$$

Sendo $f_z(s)$ a transformada de Laplace de $g_z^{(0)}(t)$, que se pode escrever como:

$$f_z(s) = \frac{1}{3s} + \frac{2s}{3\Phi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{s} \exp\left[-i \frac{1}{2} \Phi^2 t^2\right] \int_0^t dt \quad (3.24)$$

A transformada do somatório 3.19 é, assim:

$$F_z(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{z^n}{n!} [f_z(s)]^{n+1} = \frac{f_z(s)}{1 - z f_z(s)} \quad (3.25)$$

A função de despolarização é simplesmente a transformada de Laplace inversa de 3.25. Esta função não tem expressão analítica, pelo que tem de ser calculada numericamente; designa-se usualmente como função de Kubo-Toyabe dinâmica. No limite $\omega = \Phi \gg 1$, a função pode escrever-se analiticamente [FER93]:

$$G_z(t) = \exp\left[-i \frac{\mu}{\omega^2} \Phi^2\right] e^{-\omega t} \left[1 + \frac{\omega t}{\omega}\right] \quad (3.26)$$

que tende para uma exponencial à medida que cresce a razão $\omega = \Phi$:

$$G_z(t) = \exp\left[-i \frac{\mu}{\omega^2} \Phi^2\right] e^{-\omega t} \quad (3.27)$$

Analogamente, para $\omega = \Phi \ll 1$, o limite assintótico da função Kubo-Toyabe dinâmica tem a expressão analítica:

$$G_z(t) = \frac{1}{3} \exp\left[-i \frac{2\omega t}{3}\right] + \frac{2}{3} \int_0^t \Phi^2 t^2 \exp\left[-i \frac{1}{2} \Phi^2 t^2\right] \quad (3.28)$$

que se reduz correctamente à expressão da função de Kubo-Toyabe estática no limite $\omega \rightarrow 0$. A expressão 3.28 contém um dos aspectos mais interessantes da Kubo-Toyabe dinâmica na supressão gradual da recuperação para $1=3$ à medida que aumenta a frequência de salto. Este aspecto, que não está presente em campo transversal, torna a técnica de campo zero vantajosa em relação à técnica de campo transversal em estudos de difusão, pois permite medir com precisão bastante maior taxas de salto muito pequenas, na

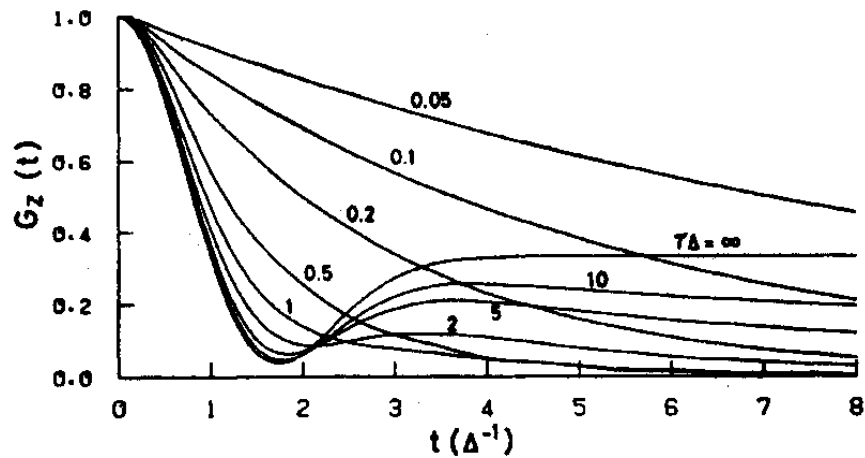


Figura 3.9: Representação da função de Kubo-Toyabe dinâmica para vários valores da razão $\Phi = \omega$ [HAY79].

condição de se acumular estatística suficiente para se observar claramente a evolução da "cauda" da Kubo-Toyabe. A Figura 3.9. ilustra o comportamento desta função para vários valores de $\omega = \Phi$. Esta característica da função de Kubo-Toyabe dinâmica justifica também que, em estudos experimentais, haja grande interesse em dispor da função em toda a gama de valores de $\omega = \Phi$ e não apenas nos limites assintóticos 3.26 e 3.28. Tal só é possível efectuando o trabalhoso (e lento) cálculo numérico da transformada de Laplace inversa de 3.25.

TF: função de Abragam

Para obter o comportamento para a polarização em campo transversal na aproximação de colisões fortes, há que seguir o procedimento esquematizado nas expressões 3.19 a 3.22, usando agora como função $g_z(t)$ a função 3.7. Acontece que, ao contrário do que sucede em campo zero, o comportamento da polarização em campo transversal não é particularmente interessante nem particularmente útil no limite $\omega = \Phi \ll 1$. Na prática é comum usar-se apenas uma aproximação para o limite $\omega = \Phi \gg 1$ que, tendo sido obtida pela primeira vez por Abragam no contexto da ressonância magnética nuclear, se designa usualmente por função de Abragam:

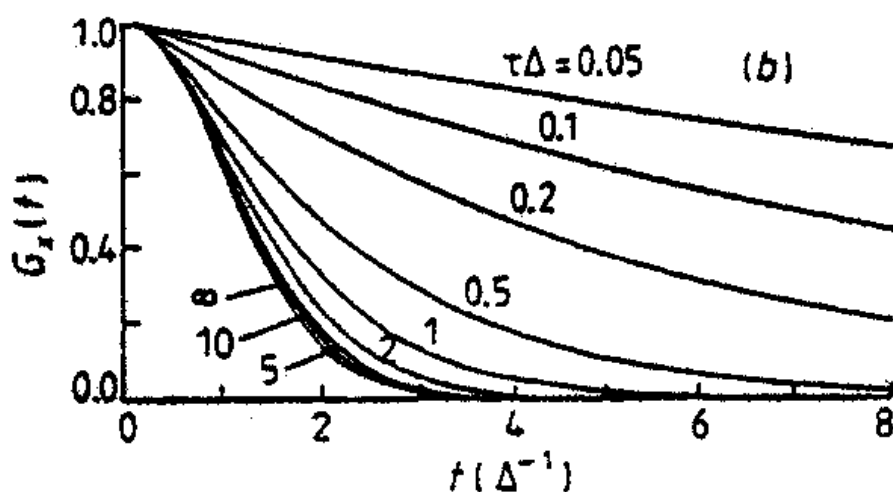


Figura 3.10: Representação do envelope da função de Abragam para vários valores da razão $\Phi = \omega$ (ou Φ_{λ} , onde $\lambda = \omega^{-1}$) [HAY79].

$$P(t) = \cos(\omega t) \exp\left[-\frac{\mu}{\omega^2} \left(1 + \frac{3}{2} \omega^2 t\right)\right] \quad (3.29)$$

A função 3.29 reduz-se correctamente à expressão 3.7 no limite $\omega \rightarrow 0$,³ apesar de esta região estar claramente fora do seu limite de aplicabilidade. Esta característica, juntamente com o facto de se tratar de uma expressão analítica de simples uso computacional, justifica o uso na prática da função de Abragam para a análise de dados de difusão do muão na geometria de campo transversal.

Tal como a Kubo-Toyabe dinâmica, a função de Abragam apresenta uma relaxação exponencial no limite de frequência de salto elevada:

$$P(t) = \cos(\omega t) \exp\left[-\frac{\mu}{\omega} t\right] \quad (3.30)$$

A Figura 3.10 ilustra o comportamento do envelope da função de Abragam para vários valores da razão $\omega = \Phi$.

³Atendendo a $\exp(j\omega t) \approx 1 + j\omega t + \frac{1}{2}(\omega t)^2 + \dots$

3.4 Captura do muão em defeitos

Uma vez que a presença de defeitos é inevitável no cristal (é a própria termodinâmica quem o dita), o muão colidirá, durante o seu percurso na difusão, com os diversos defeitos presentes, sendo a probabilidade de colisão tanto maior quanto maior for a concentração dos defeitos. Estes defeitos podem ser estruturais (lacunas estruturais, átomos em posições trocadas⁴, átomos em posições intersticiais) ou impurezas. A distorção da rede cristalina introduzida pelos defeitos traduz-se numa alteração local da energia potencial do muão, podendo até acontecer que a localização do muão junto ao defeito seja energeticamente mais favorável do que na posição assumida na rede perfeita. É claro que, se os defeitos estão presentes em pequenas concentrações, apenas uma fracção equivalentemente reduzida dos muões implantados conseguirá alcançar estas posições junto aos defeitos. No entanto, o volume da amostra percorrido pelos muões aumenta à medida que aumenta a constante de difusão, aumentando correspondentemente a probabilidade de ocorrência de uma colisão com um defeito. Se o nível introduzido pelo defeito for suficientemente profundo relativamente ao nível energético da posição na rede perfeita, pode então acontecer que o muão seja capturado pelo defeito, imobilizando-se na nova posição.

3.4.1 Aproximação de colisões fortes

O modelo de colisões fortes pode ser facilmente aplicado à situação de captura do muão em defeitos. As expressões 3.19 a 3.22 são rapidamente generalizáveis. As vantagens já enunciadas da técnica de campo zero conduziram à preferência por esta técnica no trabalho experimental realizado. No que se segue, consideraremos apenas modelos para descrever a captura e libertação do muão em campo zero (embora, como já vimos, a transposição para campo transversal seja imediata, pelo menos em princípio).

A captura e libertação do muão em defeitos pode ser descrita na aproximação de colisões fortes como a alternância entre uma Kubo-Toyabe dinâmica, que descreve o comportamento do muão em difusão livre, e uma Kubo-Toyabe estática, que traduz a polarização do muão capturado num defeito. A frequência de captura ω_f é em princípio diferente da frequência de libertação ω_t ⁵. Admitindo que a transição de um estado para

⁴ Designados vulgarmente pela expressão inglesa antisite.

⁵ Usaremos, daqui em diante, o subscrito f (do inglês free) para sublinhar grandezas relacionadas com muões em difusão (quase) livre; correspondentemente, empregaremos o subscrito t (do inglês trapped) para grandezas relacionadas com muões capturados em defeitos.

o outro é instantânea, então o tempo médio que o muão passa no estado "livre" antes de ser capturado será $\lambda_f = \frac{1}{\sigma_f}$ e o tempo médio de captura no defeito será $\lambda_t = \frac{1}{\sigma_t}$.

Captura simples do muão

Se admitirmos que $\lambda_t \gg \lambda_f$, onde λ_f é o tempo de vida do muão, podemos assumir que os muões capturados têm uma probabilidade desprezável de voltarem a ser libertados. Para a relaxação total, os muões que não são capturados contribuem com

$$\text{termo}_1(t) = p_f(t) g_f(t) \quad (3.31)$$

e os muões que são capturados contribuem com:

$$\text{termo}_2(t) = \int_0^t p_t(t; t^0) g_t(t; t^0) \frac{1}{\lambda_f} p_f(t^0) g_f(t^0) dt^0 \quad (3.32)$$

onde:

- ¹ $p_f(t) = \exp\left(-\frac{t}{\lambda_f}\right)$ representa a fracção de muões que não foram capturados até ao instante t
- ² $p_t(t) = \exp\left(-\frac{t}{\lambda_t}\right)$ representa a fracção de muões capturados que não foram libertados até ao instante t ; na aproximação $\lambda_t \gg \lambda_f$, $p_t(t) \gg 1$;
- ² $\frac{dt^0}{\lambda_f}$ é a probabilidade de captura no intervalo $[t^0, t^0 + dt^0]$;
- ² $g_t(t)$ é a função de relaxação para os muões capturados; em campo zero, $g_t(t) = KT_{\text{stat}}(t)$, onde $KT_{\text{stat}}(t)$ é a função Kubo-Toyabe (estática) 3.13;
- ² $g_f(t)$ é a função de relaxação para os muões no estado livre; em campo zero, $g_f(t) = KT_{\text{din}}(t)$, onde $KT_{\text{din}}(t)$ é a função Kubo-Toyabe dinâmica 3.19. Uma vez que a captura em defeitos só se torna aparente quando o muão está em difusão suficientemente rápida para que uma fracção substancial de muões colida com os defeitos, é legítimo usar, neste modelo, o limite assintótico de difusão rápida 3.27 para a função $KT_{\text{din}}(t)$, fazendo $KT_{\text{din}}(t) \gg \exp\left(-\frac{t}{\lambda_s}\right)$, com $\lambda_s = \frac{2D^2}{\sigma^2}$.

Atendendo às aproximações enunciadas, podemos reescrever os termos 3.31 e 3.32:

$$\text{termo}_1(t) = \exp\left[-\frac{\mu}{\lambda_f} t\right] \exp(i \omega t) \quad (3.33)$$

$$\text{termo}_2(t) = \int_0^t K T_{\text{stat}}(t - t^0) \frac{1}{\lambda_f} \exp\left[-\frac{\mu}{\lambda_f} (t - t^0)\right] \exp(i \omega t^0) dt^0 \quad (3.34)$$

No apêndice I, apresenta-se a expressão analítica de termo₂(t).

A função de relaxação total $G_{SC}(t)$ para a aproximação de captura simples do muão escreve-se, finalmente:

$$G_{SC}(t) = \text{termo}_1(t) + \text{termo}_2(t) \quad (3.35)$$

A função 3.35 encontra-se representada na figura 3.11 para vários valores de λ_f . Para valores elevados de λ_f , a função reduz-se ao comportamento exponencial esperado para a Kubo-Toyabe dinâmica. À medida que λ_f diminui, a relaxação aumenta e a sua forma aproxima-se da de uma Kubo-Toyabe estática, embora aparentando ainda uma relaxação menor do que a observada para valores reduzidos de λ_f , onde a função se reduz na prática à Kubo-Toyabe estática, com a relaxação típica da posição junto ao defeito (neste caso escolhida arbitrariamente $\Phi = 0.14 \text{ s}^{-1}$).

Captura e libertação do muão

O passo seguinte consiste em considerar o efeito, na relaxação, da captura e libertação do muão. Se os tempos médios λ_f e λ_t forem tais que $\lambda_f + \lambda_t \gg \lambda_1$, então tal significa que durante a vida do muão ocorre no máximo uma captura e uma libertação, desde que não se verifique $\lambda_f \ll \lambda_t$ ⁶. Neste caso, basta juntar à função 3.35 o termo correspondente aos muões que sofrem os dois processos:

⁶ Este caso corresponde à situação extrema em que a captura é extraordinariamente rápida e a libertação bastante lenta. Então os muões capturados que são libertados têm uma grande probabilidade de serem novamente capturados, pelo que o modelo que estamos a considerar se revela insuportável para descrever todo o processo.

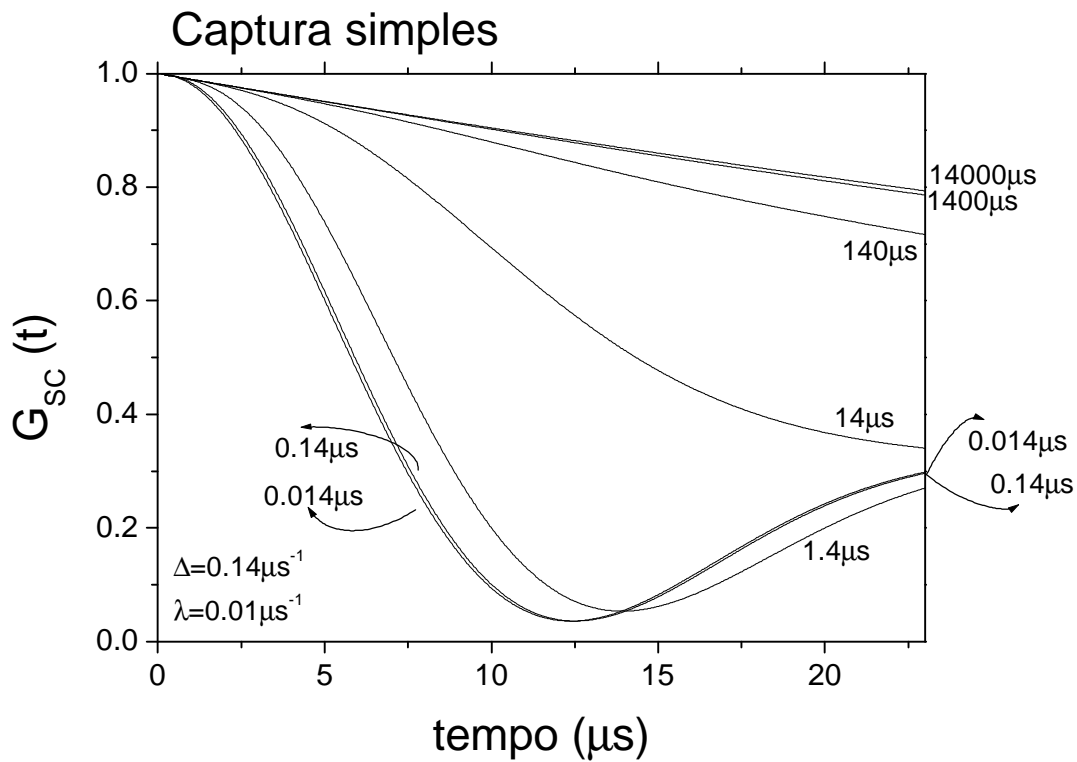


Figura 3.11: Simulação da função de relaxação em campo zero, $G_{SC}(t)$, para múons que são sofrem captura simples em defeitos. A função é representada para vários valores de ζ_f entre $0.014 s$ e $14 ms$, tendo sido escolhidos os valores típicos $\Phi = 0.14 s^{-1}$ e $\lambda = 0.01 s^{-1}$ para as relaxações das Kubo-Toyabes estática e dinâmica, respectivamente.

$$\text{termo}_3(t) = \int_0^t p_{f2}(t; t^0) g_f(t; t^0) \frac{1}{\lambda_t} \int_0^{t^0} p_t(t^0; t^{00}) g_t(t^0; t^{00}) \frac{1}{\lambda_f} p_f(t^{00}) g_f(t^{00}) dt^{00} dt^0 \quad (3.36)$$

onde $p_{f2}(t)$ representa a fracção de muões capturados e posteriormente libertados que, até ao instante t , ainda não foram novamente capturados. Na aproximação $\lambda_f + \lambda_t \gg \lambda_1$, $p_{f2}(t) \gg 1$. Note-se que agora a aproximação $p_t(t) \gg 1$ não é necessariamente válida, pelo que o segundo termo 3.34 se reescreve:

$$\text{termo}_2^0(t) = \int_0^t \exp\left[-\mu \frac{t - t^0}{\lambda_t}\right] K_{T_{\text{stat}}}(t; t^0) \frac{1}{\lambda_f} \exp\left[-\mu \frac{t^0}{\lambda_f}\right] \exp(-j_s t^0) dt^0 \quad (3.37)$$

e, atendendo às considerações feitas e a 3.37, se pode escrever o terceiro termo como:

$$\text{termo}_3(t) = \int_0^t \exp[-j_s(t; t^0)] \frac{1}{\lambda_t} \text{termo}_2^0(t^0) dt^0 \quad (3.38a)$$

A função de relaxação que descreve a situação de captura e libertação do muão em defeitos na aproximação $\lambda_f + \lambda_t \gg \lambda_1$, escreve-se assim:

$$G_{CL}(t) = \text{termo}_1(t) + \text{termo}_2^0(t) + \text{termo}_3(t) \quad (3.39)$$

Esta função encontra-se representada na ...gura 3.12.

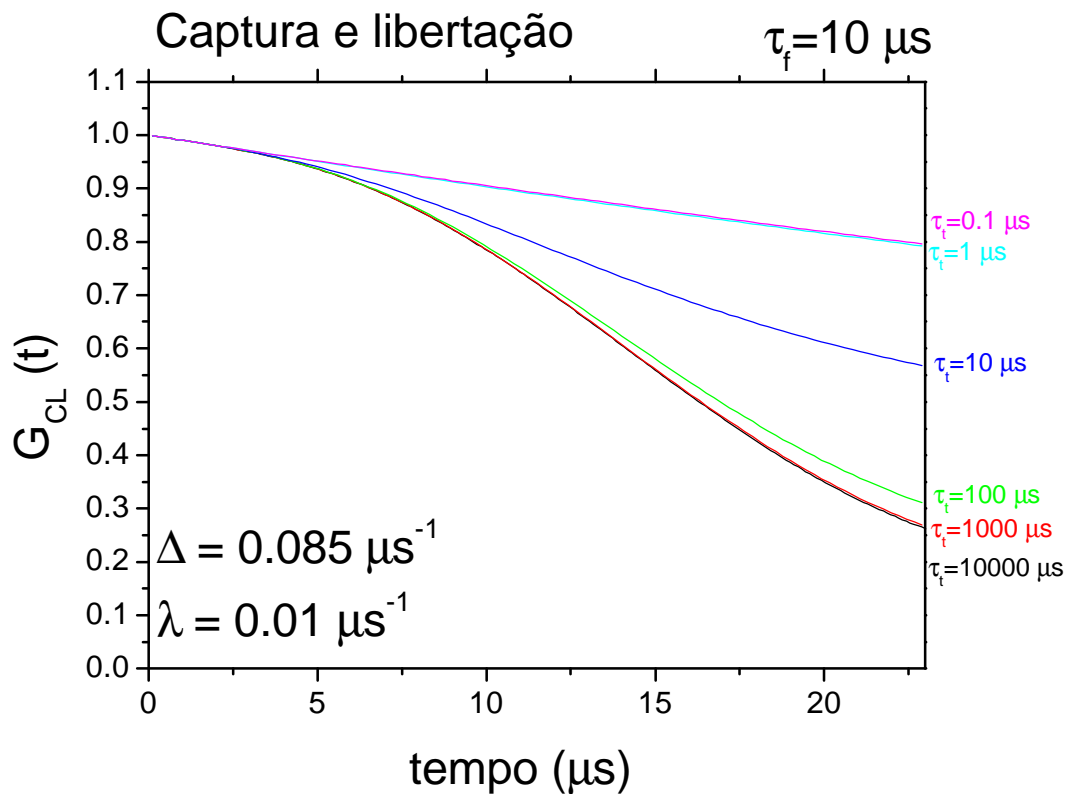


Figura 3.12: Simulação da função de relaxação em campo zero, $G_{CL}(t)$, para muões que não sofrem mais de uma captura e libertação durante o seu tempo de vida. A função é representada para vários valores de τ_t entre 0.1^1s e 10ms . Para as relaxações das Kubo-Toyabes estática e dinâmica foram escolhidos, respectivamente, os valores típicos $\Phi = 0.085^1\text{si}^{-1}$ e $\lambda = 0.01^1\text{si}^{-1}$. Adoptou-se para o tempo médio no estado livre o valor $\tau_f = 10^1\text{s}$. Note-se que, para $\tau_t < 10^1\text{s}$, estamos claramente fora do limite de aplicabilidade do modelo, pelo que não é de esperar que a função devolva bons resultados.

Capítulo 4

Resultados e Análise

Na primeira secção deste capítulo começamos por apresentar o plano a que obedeceram as experiências realizadas, associado à selecção das amostras utilizadas e visando a caracterização da difusão do muão e a sua captura e libertação em diferentes tipos de defeitos. Nas secções seguintes, sistematizamos as características principais dos dados recolhidos e apresentamos primeiramente uma análise preliminar desenvolvida usando o programa WiMDA [PRA00] (um dos programas gerais de análise de dados utilizados pela comunidade de muões); e em seguida, dada a necessidade que se nos foi impondo de ultrapassar as limitações daquele, passámos a utilizar um programa desenvolvido pelo nosso grupo, apelidado de AMUSE e que faz uso extenso dos modelos teóricos descritos no capítulo 3. Re...ra-se neste capítulo apresentamos uma análise individual de cada amostra estudada, o que se justi...ca pelas diferenças que, conforme veremos, se impuseram na respectiva análise. Deixamos para o capítulo 5 uma sistematização, por meio da habitual apresentação por tabelas, de todos os resultados individuais.

4.1 Plano experimental

Como já referimos, as primeiras amostras estudadas foram amostras de CuInSe_2 e de CuInS_2 , duas das calcopirites mais interessantes do ponto de vista tecnológico e, logo, das mais difundidas. No sentido de investigar o efeito da dopagem nestes materiais, utilizámos duas amostras de CuInSe_2 , caracterizadas como apresentando condutividades do tipo p e do tipo n, respectivamente. Estas amostras foram inicialmente levadas ao PSI [CAM97] para efectuar os estudos espectroscópicos iniciais necessários à identi...cação do tipo de fracções formadas pelo muão. Estes estudos iniciais permitiram veri...car a predominância da fracção diamagnética, identi...car a posição do

muão a temperaturas baixas e apontar o estudo da difusão do muão como objectivo seguinte. Dada a conveniência de os estudos de difusão serem feitos em campo zero, entendeu-se apropriado propôr a realização das experiências seguintes na instalação ISIS, o que foi feito em duas missões sucessivas [CAM98a] [CAM98b]. Estas experiências permitiram caracterizar a difusão nestas amostras e identi...car a existência de interacção do muão com defeitos. Este último fenómeno implicou a necessidade de desenvolvermos ferramentas de análise próprias tendo em conta o exposto no capítulo 3, como atrás se referiu.

Identi...cadas as características básicas do comportamento do muão nestes dois materiais (que se veri...cou serem muito semelhantes), enveredou-se então por um estudo da sistemática destas características com a composição, investigando em particular a variação concomitante dos detalhes da difusão e da interacção com defeitos em outras amostras. Assim, optou-se por investigar uma amostra de CuInTe_2 , de forma a completar o estudo sistemático do efeito do ião não metálico no comportamento do muão. Nesta mesma experiência [CAM99], aprovada pela instalação ISIS, investigou-se também em campo zero uma amostra de AgGaTe_2 , escolhida pelo reduzido valor relativo dos momentos magnéticos nucleares presentes, no sentido de tentar elucidar posteriormente o comportamento das fracções paramagnéticas, conforme será discutido no capítulo 5. No sentido de completar o estudo da variação sistemática com a composição das características da difusão e da interacção com defeitos, realizaram-se ainda estudos no ISIS em campo zero numa amostra de CuGaTe_2 , que permitiram examinar simultaneamente a variação com o ião metálico I (comparando com os resultados em AgGaTe_2) e com o ião metálico III (comparando com CuInTe_2). Nessa mesma missão no ISIS, investigou-se também o composto quaternário $(\text{Ag}_{0.25}\text{Cu}_{0.75})\text{InSe}_2$, no sentido de veri...car a variação com o ião metálico I [CAM00].

4.1.1 Detalhes experimentais

Nas experiências realizadas, todas as amostras utilizadas se encontravam na forma monocristalina, com excepção da amostra de CuInS_2 , constituída por cristalites. As amostras apresentam tipicamente um volume de poucas centenas de mm^3 , apresentando uma área efectiva ao feixe incidente de algumas dezenas de mm^2 .

No instrumento GPS do PSI, as amostras foram montadas num porta-amostras adequado constituído por duas hastes de suporte que mantêm a amostra suspensa sem interceptarem o feixe. Assim os muões que não páram na amostra contribuem com um sinal para o detector veto-F, pelo que não são contabilizados.

Nas experiências realizadas na instalação ISIS, as amostras foram montadas num suporte de um material com magnetismo nuclear suficientemente fraco para se poder considerar desprezável: prata no caso das amostras medidas no criostato e titânio para as amostras medidas no forno. Assim, dos muões incidentes, uma fracção acaba por termalizar na prata ou no titânio. Esta fracção depende apenas da geometria do conjunto constituído pela amostra, pela mancha luminosa incidente e pelo suporte, mantendo-se fracção constante para uma disposição experimental dada. A determinação desta fracção é facilitada, em princípio, pelo facto de os muões termalizados no suporte não apresentarem qualquer relaxação, em contraste com o sinal da amostra. Obviamente, a determinação desta fracção é tanto mais fácil quanto maior for a relaxação, pelo que é de toda a conveniência usar para tal os dados adquiridos em temperaturas anteriores ao início de motional narrowing. Os dados adquiridos no forno apresentam assim uma dificuldade extra que é o de, regra geral, corresponderem a temperaturas onde o motional narrowing já está muito avançado, sendo muito mais difícil distinguir a amostra do suporte (além de que, devido ao menor espaço da câmara da amostra no forno, haver uma taxa mais elevada de contagens espúrias). Um modo de contornar a questão consiste em fazer algumas medidas iniciais no forno à mesma temperatura em que tinham sido realizadas anteriormente no criostato e na mesma amostra (o que é possível numa pequena janela de temperaturas). Deste modo, podemos utilizar o conhecimento dos parâmetros característicos da amostra (em particular as relaxações), medidos no criostato, para reduzir o número de parâmetros na análise dos dados do forno, estimando assim com maior rigor a fracção de muões termalizados no suporte de titânio.

Regra-se ainda que cada série de medidas em campo zero numa dada amostra e num dado instrumento foi precedida de uma curta medida em campo transversal, de forma a permitir a determinação do factor geométrico Ω (cf. eqs. 2.10 e 2.9).

4.2 Análise preliminar

Aos dados recolhidos começou por ser feita uma análise preliminar usando os modelos mais simples que descrevem o comportamento básico em cada geometria: a função cosseno com relaxação gaussiana (eq. 3.7) para os dados obtidos em campo transversal e a função de Kubo-Toyabe (estática) (eq. 3.13) para os dados recolhidos em campo zero. Estes modelos encontram-se em qualquer programa de análise utilizado pela comunidade de muões, e em particular no programa WIMDA, de que usamos abun-

dante. Esta análise preliminar permite assim caracterizar de forma expedita os dados recolhidos, identificando as principais características da evolução da polarização dos muões implantados. Em particular, os ajustes feitos usando estes modelos simples fornecem indicações quanto à variação da assimetria e das relaxações, de grande utilidade para a definição da prossecução do estudo, não apenas do ponto de vista experimental, mas também do ponto de vista da análise de resultados. Do ponto de vista experimental, este tipo de análise preliminar é realizada habitualmente no decorrer da própria aquisição de dados, o que permite ir adaptando permanentemente o plano experimental. Esta é uma atitude que por vezes se revela crucial numa actividade experimental deste tipo, tendo em conta que são concedidos, sob proposta, apenas alguns dias por ano para a realização de experiências. Do ponto de vista da análise de resultados, esta primeira abordagem permite ainda formar uma ideia geral da física envolvida, pelo que necessariamente precede uma análise mais cuidada, delineada a partir das conclusões que já se possam extrair.

4.2.1 CuInSe_2 - tipo n

Medidas em campo transversal no PSI

As experiências realizadas na amostra de CuInSe_2 (tipo n) foram realizadas na geometria de campo transversal, submetendo a amostra a um campo de 1600G. Foram adquiridos dados no intervalo de temperaturas entre 10 e 312K. Estes dados foram analisados no programa WiMDA usando apenas uma função cosseno com despolarização gaussiana (eq. 3.7). Os resultados indicam a existência de uma fracção de polarização em falta de 6.2%, recuperada gradualmente com o aumento de temperatura (..gura 4.1); paralelamente transparece um desvio de 463(18)ppm da frequência de precessão do spin dos muões implantados em relação à frequência de Larmor, visível apenas a temperaturas inferiores a 100K (..gura 4.2). Estes dois fenómenos indiciam a formação de uma fracção paramagnética, que é no entanto uma fracção minoritária.

A evolução da relaxação dipolar da gaussiana com a temperatura encontra-se representada na ..gura 4.3. Os dados evidenciam a existência de motional narrowing a partir de cerca de 200K, onde a taxa de relaxação decresce bruscamente. É também claramente visível um ligeiro aumento da relaxação dipolar a partir de 275K. Estes dados motivaram a realização de experiências em campo zero na instalação ISIS, de forma a esclarecer esta questão e obter dados mais precisos de difusão com esta técnica mais sensível.

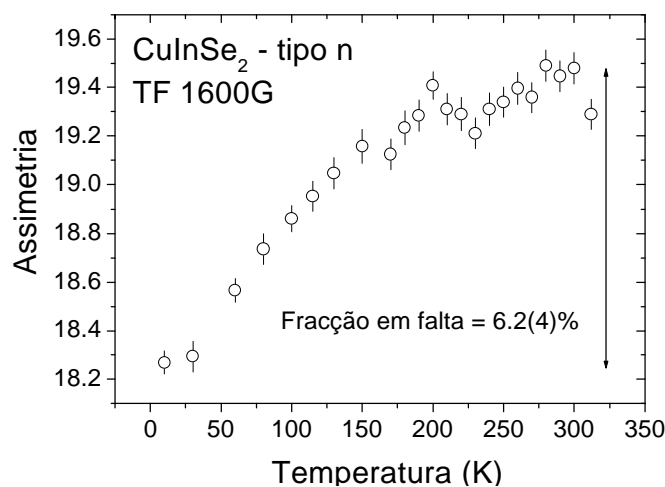


Figura 4.1: CuInSe_2 (tipo n): dependência da assimetria com a temperatura, num campo transversal de 1600G. A assimetria cresce gradualmente com a temperatura, apresentando uma recuperação de 6.2%.

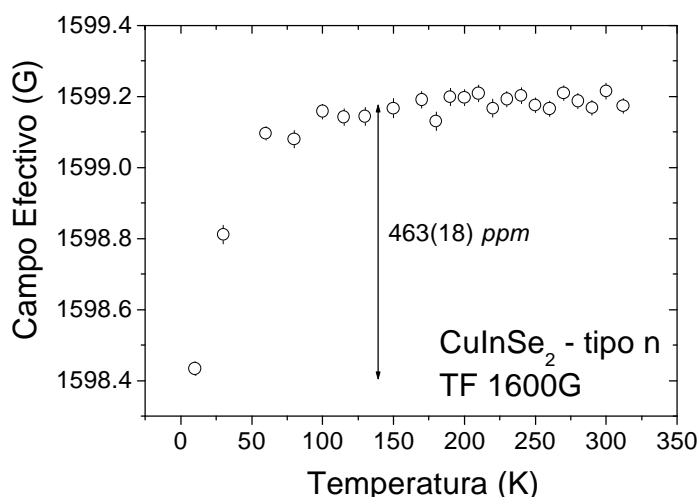


Figura 4.2: CuInSe_2 (tipo n): Frequência de precessão em função da temperatura na presença de um campo transversal de 1600G. CuInSe_2 (tipo p): Frequência de precessão em função da temperatura na presença de um campo transversal de 1600G. No sentido de facilitar a comparação com a frequência de Larmor, optou-se por dividir os valores de frequência encontrados pela razão giromagnética do muão (135.5 MHz/T), apresentando assim um valor "efectivo" para o campo magnético sentido pelo muão.

Medidas em campo zero no ISIS

A mesma amostra de CuInSe_2 , do tipo n, foi medida em campo zero, no ISIS, no intervalo de temperaturas 15.5 - 500K. Na região 15.5-360K utilizou-se um criostato de ciclo fechado, tendo-se colocado a amostra num forno adequado para as medidas em alta temperatura. Os dados foram analisados com o programa WiMDA.

A fracção da prata foi determinada fazendo o ajuste aos dados da(s) temperatura(s) mais baixa(s) com duas fracções: uma função de Kubo-Toyabe estática (correspondente à fracção de muões que param na calcopirite) e uma fracção sem relaxação. A fracção de prata assim determinada foi seguidamente ...xada para os restantes valores de temperatura.

Para facilitar a determinação da fracção de muões termalizada no suporte de titânio, foram realizados três pares de medidas à mesma temperatura nos dois instrumentos (respectivamente a 293, 335 e 360K). Nesta análise preliminar, os dados do forno foram analisados também com as mesmas duas fracções: uma Kubo-Toyabe estática para os muões da amostra e uma fracção constante para os muões no titânio. A fracção de titânio foi estimada impondo, na análise das medidas a 293, 335 e 360K, a relaxação Φ da Kubo-Toyabe igual à obtida na medida homóloga do criostato.

Nas ...guras 4.4, 4.5 e 4.6 apresentamos uma síntese do comportamento dos espectros de assimetria em função do tempo, à medida que a temperatura aumenta. Os espectros apresentam todos um aspecto semelhante ao obtido em 17K, caracterizado por uma Kubo-Toyabe, até cerca de 200K. A partir dessa temperatura, observa-se o comportamento expresso na ...gura 4.4, em que a relaxação é claramente atenuada. No entanto, o processo inverte-se a partir de 294K e até cerca de 399K (...gura 4.5), onde a assimetria volta a apresentar uma relaxação crescente com a temperatura. A partir de 399K, voltamos a apreciar uma atenuação, ainda que mais ligeira, da assimetria em função do tempo (...gura 4.6).

As relaxações Φ obtidas nesta análise preliminar com uma Kubo-Toyabe estática encontram-se representadas na ...gura 4.7. Para além da difusão já encontrada em campo transversal a partir de 200K, torna-se agora claro o aumento da relaxação a partir de 275K, atingindo um estreito patamar cerca de 375K e diminuindo novamente a partir de 400K, formando um pico.

Um outro parâmetro ajustado na análise é a assimetria associada à Kubo-Toyabe, que traduz a fracção de muões termalizados no respectivo estado diamagnético. A análise feita traduz, como nos dados de campo transversal, uma recuperação de 6.8(2)% da polarização até à temperatura ambiente, mantendo-se depois praticamente constante. A variação com a temperatura é assim semelhante à já representada na ...gura 4.1.

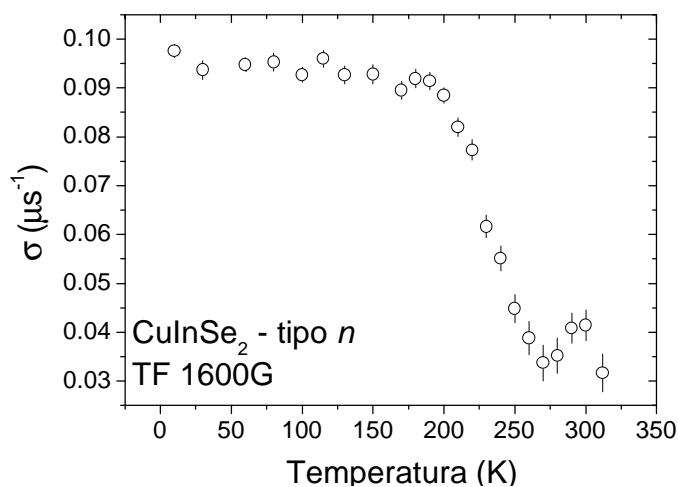


Figura 4.3: CuInSe₂ (tipo *n*): relaxação dipolar da função gaussiana em função da temperatura. A partir de c. 200K, existe um efeito de motional narrowing; porém, a relaxação cresce claramente a partir de 275K, indicando a captura em defeitos.

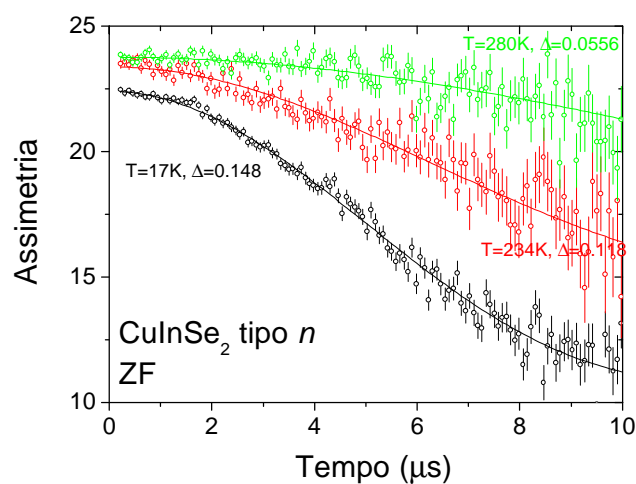


Figura 4.4: CuInSe₂ (tipo *n*): evolução dos espectros de tempo na gama 17 - 280K. É claramente visível uma atenuação da relaxação, associada a um aumento da assimetria inicial dos espectros. Este último aspecto traduz a recuperação de assimetria com a temperatura, sinal da existência de fracções de muões que não são vistas directamente nos espectros de tempo (fracções em falta).

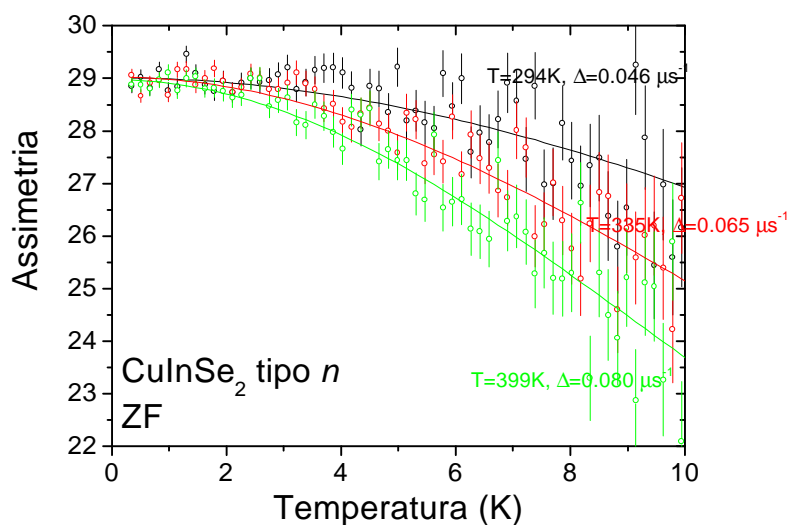


Figura 4.5: CuInSe₂ (tipo n): evolução dos espectros de tempo na gama 294 - 399K. Observa-se um aumento da relaxação da assimetria com a temperatura. Note-se que a assimetria inicial dos espectros é a mesma.

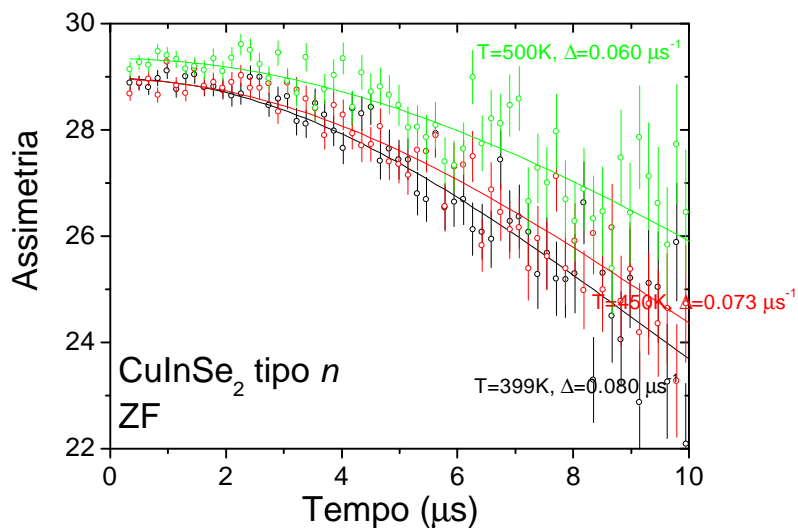


Figura 4.6: CuInSe₂ (tipo n): evolução dos espectros de tempo na gama 399 - 500K. Observa-se uma tênue diminuição da relaxação. Atente-se na escala vertical bastante ampliada, pelo que a pequena recuperação da assimetria a 500K não tem signi...cado.

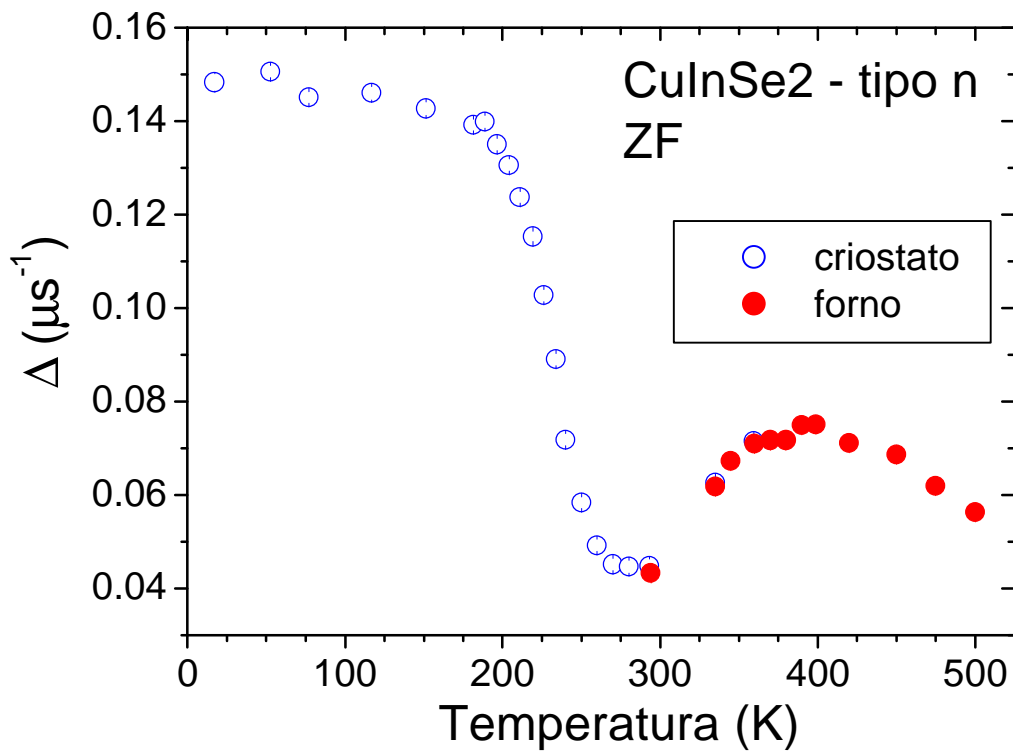


Figura 4.7: CuInSe₂ (tipo n): relaxação Φ da Kubo-Toyabe estática, em função da temperatura. Os dados do criostato encontram-se a azul e os dados do forno a vermelho. É visível motional narrowing a partir de 200K, bem como a formação de um pico de captura, entre 300 e 500K.

4.2.2 CuInSe_2 - tipo p

Medidas em campo transversal no PSI

Para a amostra de CuInSe_2 (tipo p), realizaram-se experiências na presença de um campo transversal de 1600G e no intervalo de temperaturas 10 - 312K. Tal como na amostra de tipo n, verificou-se a existência de uma fracção em falta de 5%, recuperada gradualmente até a temperatura ambiente (Figura 4.8). Paralelamente, é visível (Figura 4.9) um desvio de 411(18) ppm da frequência de precessão do spin dos muões implantados em relação à frequência de Larmor, que desaparece a 100K. A Figura 4.10 evidencia um efeito de motional narrowing a partir de cerca de 200K, sinal de ocorrência de difusão. O ponto experimental recolhido a $T=312\text{K}$ parece indicar, no entanto, que a taxa de relaxação não decresce continuamente para zero, antes aparentando aumentar ligeiramente nesta temperatura.

Medidas em campo zero no ISIS

As medidas em campo zero efectuadas no instrumento EMU da instalação ISIS, foram realizadas no intervalo de 10 - 493K. Para facilitar a determinação da fracção de muões termalizada no suporte de titânio, repetiu-se no forno uma medida numa temperatura anteriormente medida no criostato (a 290K). Os resultados da relaxação dipolar resultante da análise preliminar com uma função de Kubo-Toyabe estática estão resumidos na Figura 4.11. Tal como nas medidas de campo transversal, resulta da análise uma fracção em falta de 5%, cuja representação não se inclui.

4.2.3 CuInS_2

Para a amostra de cristalites de CuInS_2 foram realizadas apenas medidas em campo zero no instrumento EMU do ISIS. As medidas foram feitas no criostato (entre 15 e 375K) e no forno (entre 294.3 e 500K). Foram feitos dois pares de medidas à mesma temperatura nos dois ambientes (a 350 e a 375K, respectivamente), no sentido de estimar a fracção de titânio. Ainda com este objectivo, foi imposta uma relaxação $\Phi = 0.092 \text{ s}^{-1}$ na análise da medida feita no forno a 294K (e para a qual não foi efectuada uma medida correspondente no criostato). Este valor de Φ foi obtido efectuando a média dos valores da relaxação obtidos, no criostato, para $T=280\text{K}$ e $T=310\text{K}$. Este expediente, apesar de pouco ortodoxo, foi ainda assim utilizado para esta análise inicial, de natureza essencialmente qualitativa.

A análise preliminar dos dados do criostato permite verificar a recuperação de 7% da assimetria total até 375K (e que corresponde a 11%

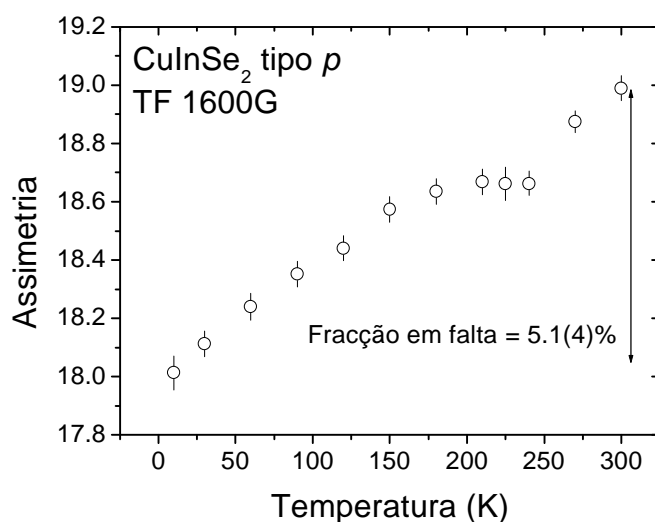


Figura 4.8: CuInSe_2 (tipo p): dependência da assimetria com a temperatura, num campo transversal de 1600G. A assimetria cresce gradualmente com a temperatura, apresentando uma recuperação de 5%.

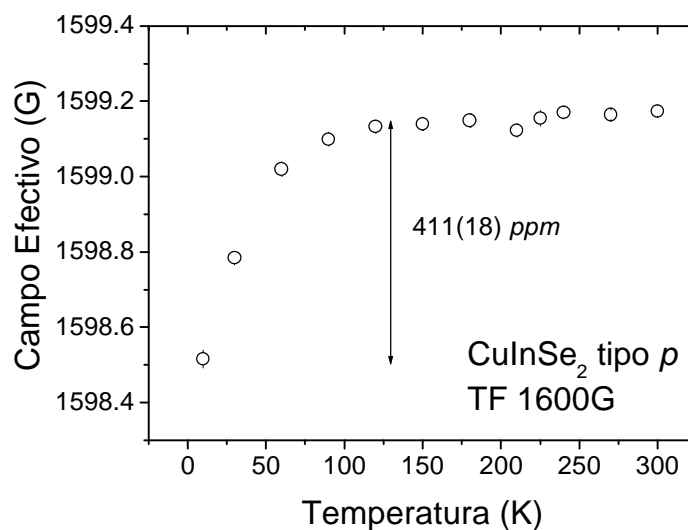


Figura 4.9: CuInSe_2 (tipo p): Frequência de precessão em função da temperatura na presença de um campo transversal de 1600G. Tal como anteriormente, optou-se por apresentá-la na forma de um campo magnético efectivo.

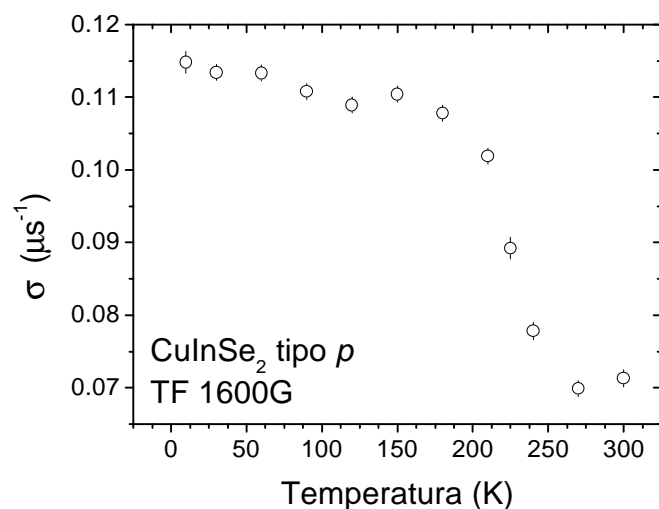


Figura 4.10: CuInSe_2 (tipo p): relaxação dipolar da função gaussiana em função da temperatura. A partir de c. 200K, existe um efeito de motional narrowing; no entanto, $\frac{3}{4}$ parece contradizer a tendência decrescente em $T=312\text{K}$.

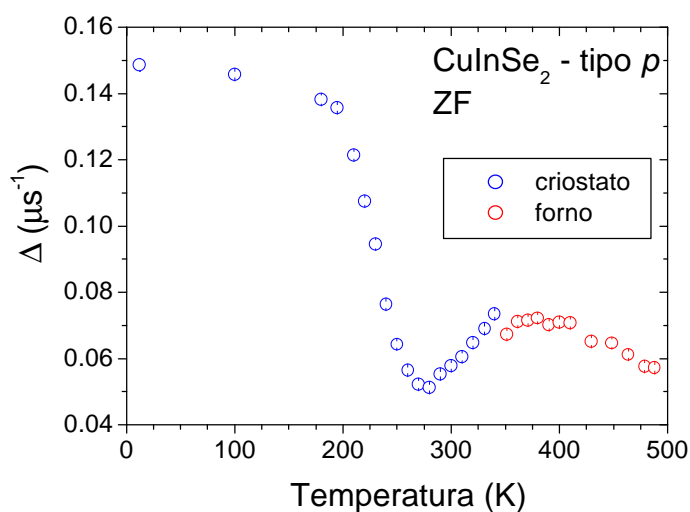


Figura 4.11: CuInSe_2 (tipo p): relaxação Φ da Kubo-Toyabe estática, em função da temperatura. Os dados do criostato encontram-se a azul e os dados do forno a vermelho. É visível, como anteriormente, motional narrowing a partir de 200K. Torna-se agora clara a formação de um pico de captura, entre 300 e 450K, indicativo de interação do muão com defeitos presentes no material.

dos muões termalizados na amostra), conforme ilustra a ...gura 4.12. No forno a assimetria parece manter-se constante a partir dessa temperatura. A relaxação dipolar da função Kubo-Toyabe estática ajustada aos dados encontra-se representada na ...gura 4.13 e evidencia a ocorrência de difusão (através do efeito de motional narrowing) a partir de cerca de 225K. Nos dados do forno, representados na mesma ...gura, o aumento da relaxação a partir de 375K traduz a ocorrência de interações com defeitos.

4.2.4 CuInTe_2

A amostra de CuInTe_2 foi medida em campo zero no instrumento EMU da instalação ISIS. Foram realizadas medidas no intervalo de temperaturas 13 - 349K, no criostato. A análise preliminar com uma função Kubo-Toyabe estática revela aspectos interessantes não observados nas outras amostras. Em particular, é visível (...gura 4.15) uma perda de assimetria de 8.7% (correspondente a 9.7% dos muões termalizados na amostra) entre 13K e cerca de 100K, onde o efeito se inverte, ocorrendo uma recuperação gradual de 5% da assimetria total (6.2% do muões na amostra) até à temperatura máxima observada. A perda de polarização surge associada a uma ligeira diminuição da taxa de relaxação em campo zero, conforme ilustra a ...gura 4.16, enriquecida com outros dados obtidos na mesma experiência¹. Estas variações de assimetria traduzem a existência de processos dinâmicos relacionados provavelmente com a captura e libertação de electrões pelo muão. Mais uma vez, assinalamos a sua existência, deixando o seu estudo pormenorizado para trabalhos posteriores.

Neste composto é pois particularmente delicada a determinação do valor da relaxação de origem dipolar nuclear (necessária para a posterior análise da difusão), uma vez que esta surge mascarada às temperaturas mais baixas, com a relaxação originada na dinâmica de muónio. Numa tentativa de separar os dois processos, tentou-se ajustar três fracções aos dados adquiridos à temperatura mais baixa (13K): uma função Kubo-Toyabe estática, um função de relaxação gaussiana (como modelo dos muões afectados pela dinâmica de muónio) e uma fracção constante para os muões termalizados no suporte de prata. Na ...gura 4.14 apresenta-se o espectro de assimetria em função do tempo para esta temperatura, juntamente com a função de ajuste diminuí-

¹Estes dados apresentam o mesmo andamento da assimetria com a temperatura que os anteriores, embora os valores absolutos da assimetria sejam ligeiramente diferentes; tal deve-se muito provavelmente a ligeiras modi...cações, não controláveis, do parâmetro geométrico Φ . Estas modi...cações traduzem-se apenas num ligeiro desvio da assimetria inicial, mas não na relaxação Φ . Optamos assim por excluir estes pontos da ...gura 4.15, mas não da ...gura 4.16.

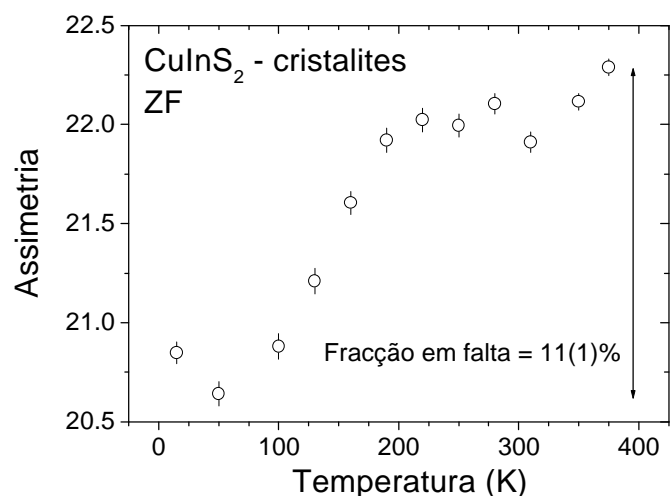


Figura 4.12: CuInS_2 : Variação da assimetria em campo zero com a temperatura. Verifica-se a recuperação de uma fracção de 7% da assimetria total até 375K (correspondente a 11% dos muões termalizados na amostra).

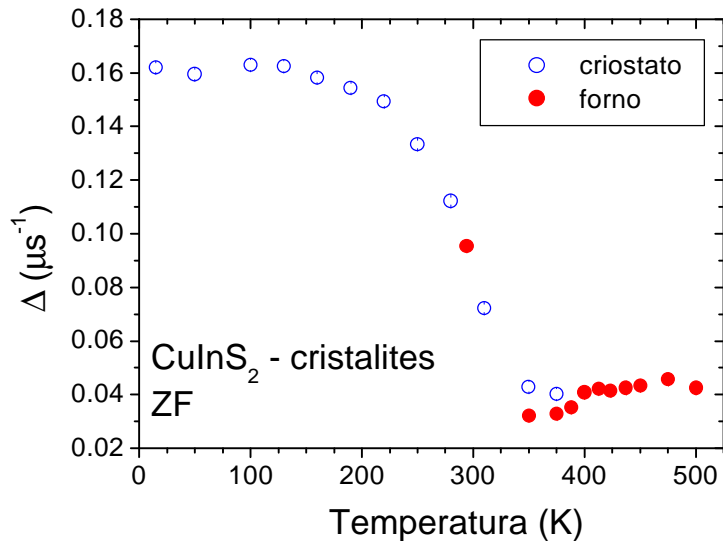


Figura 4.13: CuInS_2 : Variação da relaxação dipolar Φ com a temperatura (a azul os dados do criostato; a vermelho os dados do forno). A difusão tem início a cerca de 250 K (conforme indica o motional narrowing). Nos dados do forno há evidência de interação com defeitos a partir de 375K.

da da fracção com relaxação gaussiana, de forma a permitir a visualização da presença das duas fracções (Kubo-Toyabe e gaussiana). Os resultados desta análise são consistentes quando estendidos às temperaturas seguintes, indicando o desaparecimento gradual da fracção com relaxação gaussiana e justificando deste modo a perda de assimetria verificada a baixas temperaturas. Desta análise extrai-se ainda o valor $\Phi = 0.170(6) \text{ s}^{-1}$ para a relaxação dipolar nuclear.

A partir de 100K, a diminuição da taxa de relaxação acentua-se, prosseguindo até 150K; este segundo processo corresponde, como veremos na secção 4.3.4, ao motional narrowing associado à difusão. Verificamos mais uma vez a interrupção do narrowing a partir de 150K, permanecendo Φ razoavelmente constante a partir daí.

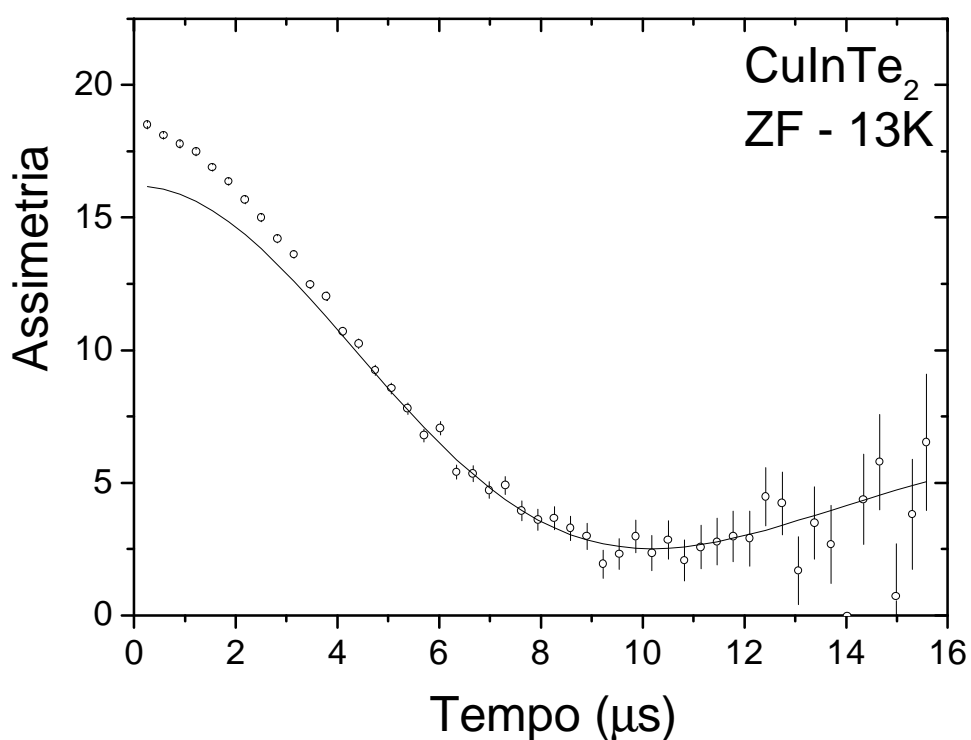


Figura 4.14: CuInTe_2 : espectro de tempo obtido a 13K, em campo zero. A linha é o resultado do ajuste com três fracções subtraído da fracção com relaxação gaussiana. Torna-se assim evidente a presença de uma fracção com uma relaxação rápida.

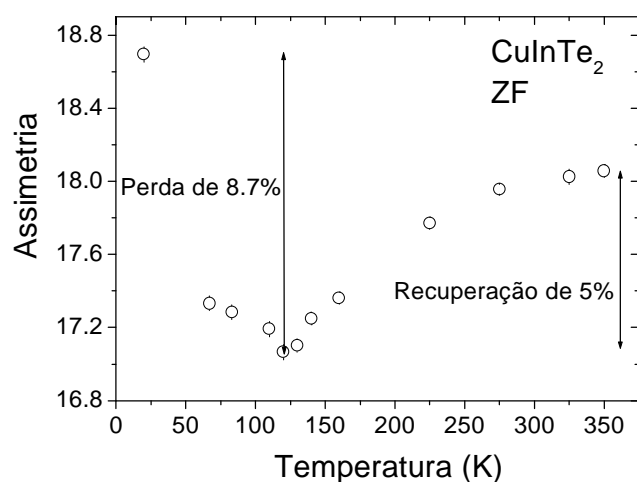


Figura 4.15: CuInTe_2 : evolução da assimetria com a temperatura, em campo zero. É visível uma descida da assimetria total de 8.7% (correspondendo a 9.7% dos muões termalizados na amostra) até cerca de 100K, seguida de uma recuperação de 5% (6.2% dos muões na amostra).

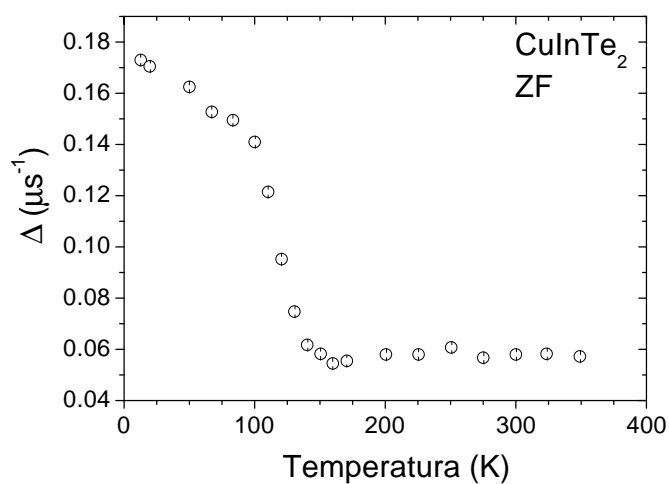


Figura 4.16: CuInTe_2 : Variação da relaxação dipolar Φ com a temperatura. São visíveis dois tipos de processo de narrowing: o primeiro até cerca de 100K e um segundo daí até 150K. O primeiro surge associado à variação de assimetria, correspondendo provavelmente a existência de dinâmica de muônio. O segundo processo corresponde à difusão.

4.2.5 AgGaTe_2

Uma amostra de AgGaTe_2 foi estudada em campo zero no espectrómetro EMU da instalação ISIS. Ao contrário das restantes amostras, esta foi montada num suporte de prata especialmente desenhado para um tipo de montagem designado por \ddagger y-past. Nesta situação, o suporte é particularmente estreito, sendo totalmente coberto pela amostra. A fracção de muões termalizados no suporte é assim desprezável. Os muões que não páram na amostra são dirigidos ao longo de um tubo su...cientemente comprido para que os positrões do respectivo decaimento não sejam detectados, de forma a não ocorrer um aumento de contagens espúrias de background.

Foram feitos estudos no criostato (na gama 25 - 378K) e no forno (na gama 319 - 500K). Esta amostra apresenta uma recuperação da assimetria de 7.8% desde baixas temperaturas até 200K (...g. 4.17). A relaxação dipolar, modelizada por uma função Kubo-Toyabe estática, aparenta diminuir a partir de 200K, formando o que parece ser um largo pico de captura desde 250 até 400K, conforme ilustra a ...gura 4.18. Atente-se nos reduzidos valores da relaxação dipolar, associados necessariamente a grandes imprecisões na sua determinação. Nesta amostra é também visível uma fracção de relaxação rápida (...gura 4.19). No entanto, ao contrário do que sucede em CuInTe_2 , esta fracção não é visível a temperaturas baixas, mas apenas na gama 120-160K. Trata-se muito provavelmente da assinatura de processos dinâmicos envolvendo o spin do muão, seja pela captura e libertação de electrões, seja pela existência de trocas do spin do muão por interacções com os electrões de condução.

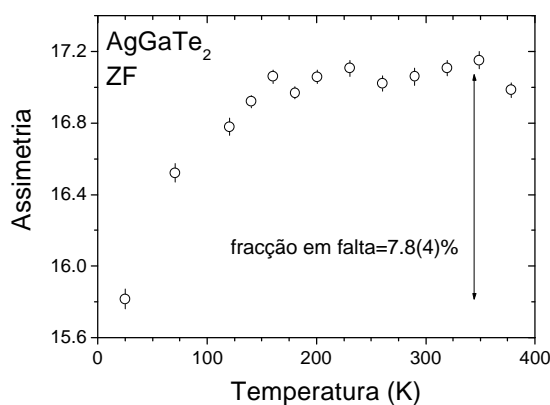


Figura 4.17: AgGaTe_2 : variação da assimetria com a temperatura, em campo zero. É visível uma recuperação de 7.8%.

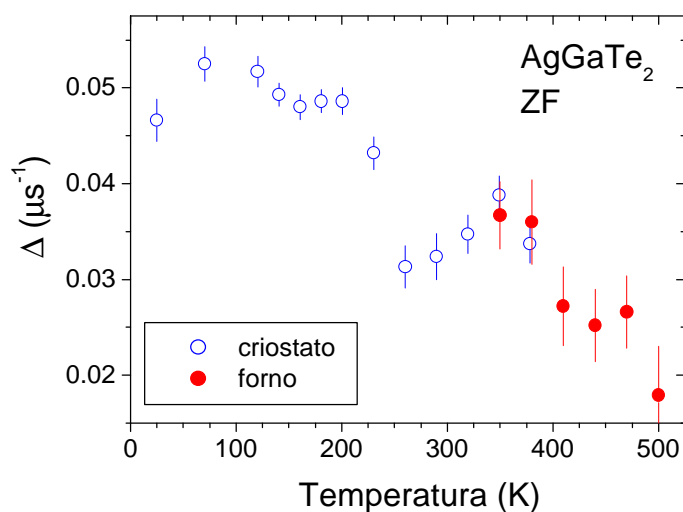


Figura 4.18: AgGaTe₂: variação da relaxação dipolar Φ com a temperatura, em campo zero. É visível a ocorrência de difusão a partir de 200K. Um largo pico de captura é formado desde 250 até 400K.

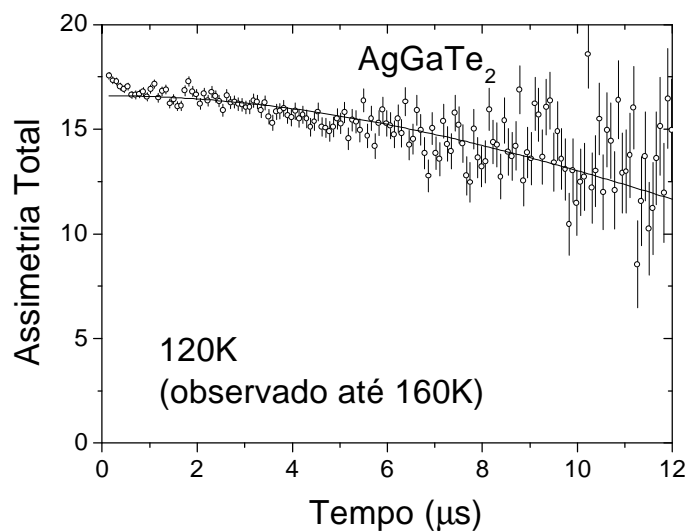


Figura 4.19: AgGaTe₂: espectro de tempo em campo zero a 120K, denotando a existência de um fracção de relaxação rápida. Esta relaxação, provavelmente devida à captura de electrões pelo muão, é visível apenas na gama 120 - 160K.

4.2.6 CuGaTe_2

O composto CuGaTe_2 foi estudado em campo zero no instrumento MuSR da instalação ISIS, no intervalo de temperaturas 10 - 337K. A análise preliminar com uma função Kubo-Toyabe estática revela alguns detalhes curiosos não observados nas outras amostras. Assim, na ...gura 4.20, é visível uma diminuição com a temperatura de 1.8% da assimetria total (correspondendo a 6.6% dos muões termalizados na amostra), o que indica a existência de diferenças qualitativas na natureza dos processos subjacentes (envolvendo provavelmente dinâmica de carga em muônio). Por outro lado, a evolução da relaxação dipolar também apresenta diferenças qualitativas: após uma difusão/motional narrowing particularmente precoce (iniciada a cerca de 75K), é aparente (conforme ilustra a ...gura 4.21) a formação de um pico de captura em torno de 200K, seguido de uma surpreendente retoma da grandeza de Φ , que prossegue o ritmo ascendente desde 250K até 337K. Nesta primeira abordagem, podemos pensar em interações sucessivas com dois tipos de defeitos; no entanto, o esclarecimento deste fenómeno necessita da realização de estudos mais aprofundados.

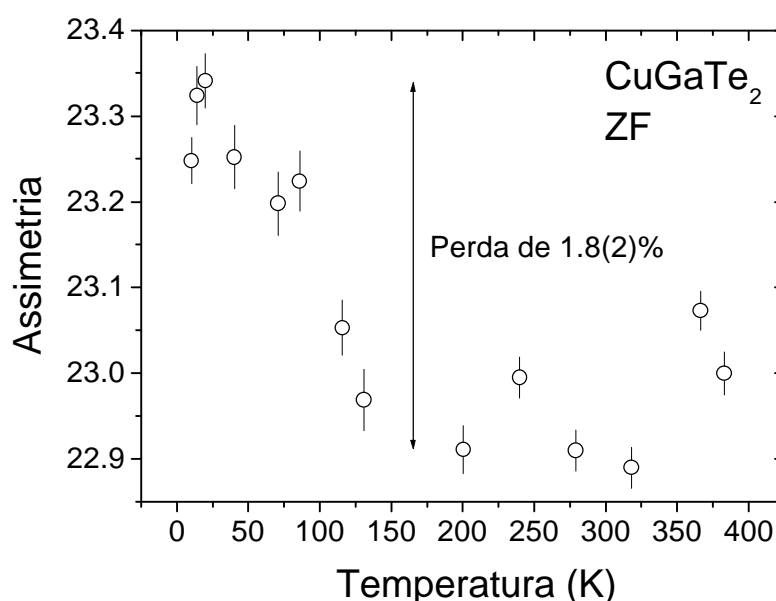


Figura 4.20: CuGaTe_2 : variação da assimetria com a temperatura, em campo zero. Ao contrário das restantes amostras, a assimetria total desce de 1.8%, correspondendo a 6.6% dos muões termalizados na amostra.

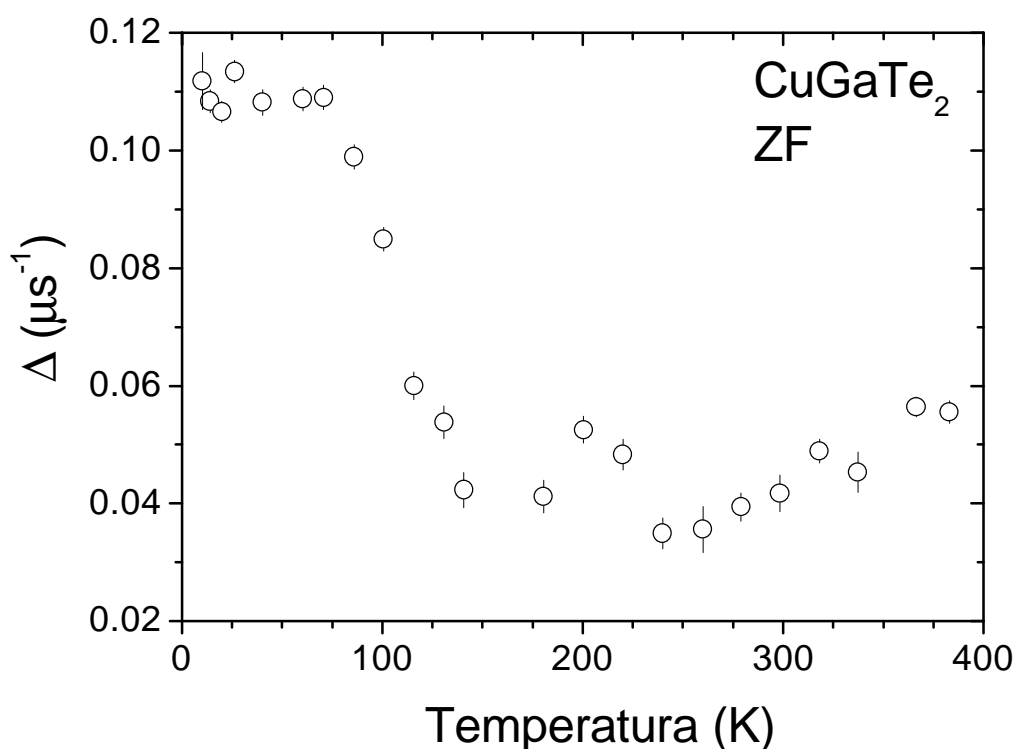


Figura 4.21: CuGaTe_2 : dependência da relaxação dipolar Φ , em campo zero, com a temperatura. A difusão tem início a cerca de 75K. Mais uma vez, este sistema apresenta características originais, aparentando a formação de dois picos de captura.

4.2.7 $(\text{Ag}_{0.25}\text{Cu}_{0.75})\text{InSe}_2$

As experiências na amostra de $(\text{Ag}_{0.25}\text{Cu}_{0.75})\text{InSe}_2$ foram realizadas no instrumento MuSR da instalação ISIS, na geometria de campo zero. A amostra foi medida no criostato no intervalo de temperaturas 14 - 390K. Os dados, analisados com uma função Kubo-Toyabe estática permitem identificar a recuperação de uma fração de 2.2% na assimetria total, correspondendo a 5% dos muões termalizados na amostra, conforme ilustra a Figura 4.22. A evolução da relaxação dipolar Φ (Figura 4.23) indica a ocorrência de difusão entre 200 e 300K; o aumento da relaxação a partir de 300K denota a interação com defeitos.

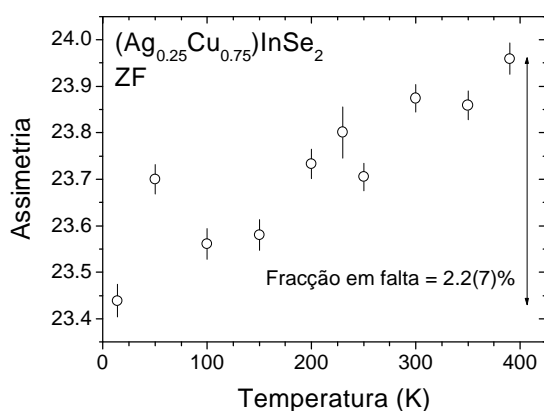


Figura 4.22: $(\text{Ag}_{0.25}\text{Cu}_{0.75})\text{InSe}_2$: evolução da assimetria em campo zero com a temperatura. É patente a tendência ascendente da assimetria total, correspondendo a uma recuperação de 2.2(7)%. Tendo em conta a fracção da prata esta recuperação a uma fracção de 5% dos muões termalizados na amostra. A curva não aparenta, no entanto, um aspecto completamente monótono (mesmo tendo em conta as naturais flutuações estatísticas), o que atribuímos a alterações do factor geométrico \otimes .

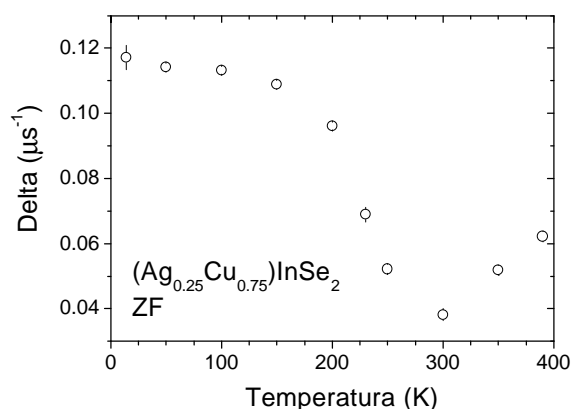


Figura 4.23: $(\text{Ag}_{0.25}\text{Cu}_{0.75})\text{InSe}_2$: dependência da relaxação dipolar Φ , em campo zero, com a temperatura. O efeito de motional narrowing entre 200 e 300K manifesta a existência de difusão neste intervalo. O aumento subsequente de Φ corresponde a interacção do muão com defeitos. Notar o valor mais reduzido da relaxação dipolar quando comparado com o observado em CuInSe_2 , devido ao menor valor dos momentos magnéticos nucleares presentes.

4.2.8 Directrizes para uma análise quantitativa

A análise preliminar feita nesta secção permite desde já formar uma ideia qualitativa das características principais do comportamento do muão nestes semicondutores, nomeadamente:

- ² a maior parte dos muões termaliza essencialmente numa fracção diamagnética; as fracções paramagnéticas, apesar de constituírem por si um aspecto interessante, manifestam-se indirectamente e de forma débil (um pouco mais pronunciada em CuInTe_2), pelo que neste estudo nos limitamos a constatar a sua presença;
- ² a fracção diamagnética apresenta um comportamento semelhante em todas as amostras, traduzido no aparecimento de motional narrowing na taxa de relaxação, sinónimo de difusão, a partir de uma determinada temperatura (variável de amostra para amostra). Ao contrário do que seria de esperar se o muão apenas difundisse, a taxa de relaxação não prossegue a sua tendência descendente, formando até nalguns casos um pico, vulgarmente designado por pico de captura². De facto, este tipo de variação da taxa de relaxação é característico da interacção do muão com defeitos [KEH78] [BOR78] [CHO01], conforme já discutimos também na secção 3.4. Nesta interpretação, a posição junto ao defeito é preferida do ponto de vista energético mas, como o número de defeitos é necessariamente bastante inferior ao número de posições intersticiais, a termalização junto aos defeitos torna-se improvável. O acesso aos defeitos torna-se possível apenas após o início da difusão, quando os muões começam a percorrer a amostra. Assim, a formação do pico de captura é condicionada por uma série de parâmetros físicos que importa conhecer:
 - a constante de difusão, que determina o acesso aos defeitos;
 - a concentração de defeitos, que limita o acesso aos defeitos;
 - a profundidade energética do defeito em relação à posição intersticial, que determina o tempo médio de permanência no defeito;

Neste contexto, a constante de difusão pode ser substituída com vantagem pela frequência de salto entre posições intersticiais (discutida na secção 3.3). Esta frequência é ela própria determinada pela temperatura, de acordo com uma lei de Arrhenius (eq. 3.17), sendo necessário utilizar os modelos da secção 3.3 para a determinação deste parâmetro.

²Trapping peak, na designação anglo-saxónica.

Re...ra-se desde já que a formação de um pico de captura como o da ...gu- ra indica não só um defeito razoavelmente mais profundo do ponto de vista energético em relação à posição intersticial, mas também permite supor que esse(s) defeito(s) está abundantemente presente (portanto numa concentração elevada, neste contexto).

Nestas circunstâncias, importa começar por caracterizar a difusão para cada um dos sistemas, evoluindo de seguida para a caracterização da in- teracção com defeitos.

4.3 Difusão do muão

Veri...cada a ocorrência de difusão em todos os compostos estudados, importa quanti...car este fenómeno determinando, em particular, a taxa de salto ν . Tal pode ser feito analisando os dados experimentais com o auxílio dos modelos descritos na secção 3.3: a função de Abragam (eq. 3.29) para os dados recolhidos em campo transversal e a função de Kubo-Toyabe dinâmica (ver secção 3.3.2) para as medidas em campo zero. Estes modelos encontram-se disponíveis no WiMDA, que foi por isso o programa de análise utilizado para a caracterização destes dados.

Por outro lado, às temperaturas relativamente elevadas em que se observa motional narrowing nas calcopirites, é de esperar que a frequência de salto siga uma lei de Arrhenius eq. 3.17: $\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$, pelo menos na região de temperaturas em que a difusão for o processo predominante. Importa pois veri...car se e em que região de temperaturas é que tal acontece. Para tal, optámos por representar as taxas de salto obtidos a partir dos ajustes em grá...cos de Arrhenius $\log_{10} \nu \left(\frac{1000}{T}\right)$, onde o comportamento de Arrhenius se traduz como uma função linear do tipo $A + Bx$. Assim, a partir deste tipo de representação é possível veri...car por simples inspecção visual se a grandeza em estudo segue este tipo de comportamento. Em caso afirmativo, é também possível extrair os parâmetros ν_0 e E_a fazendo simplesmente um plot linear, sendo a correspondência com os parâmetros da recta ajustada dada por:

$$\nu_0 = 10^A \quad (4.1)$$

$$E_a = 1000 \ln(10)k_B B \quad (4.2)$$

4.3.1 CuInSe_2 - tipo n

Medidas em campo zero no ISIS

O facto de dispormos de um conjunto de medidas bastante completo em campo zero nesta amostra (o que não acontece nas medidas de campo transversal), juntamente com a ineficiência já apontada da função de Abragam (ver secção 3.3.2) na detecção de taxas de salto pequenas, levou-nos a optar por analisar a difusão apenas nestas medidas em campo zero. As medidas feitas em campo zero no ISIS foram reanalisadas com o auxílio do programa WiMDA, utilizando agora uma função Kubo-Toyabe dinâmica para modelizar o comportamento dos muões termalizados na amostra. À função de Kubo-Toyabe dinâmica ajustada foi imposto $\Phi = 0.148(2) \text{ s}^{-1}$, conforme medido na temperatura mais baixa. A difusão do muão predomina na região entre 196.4 e 260K onde se observa um comportamento de Arrhenius, conforme ilustra a figura 4.24. O ajuste de uma recta aos pontos correspondentes permite obter valores para a energia de activação e para o factor pré-exponencial associados a este processo:

$$E_a = 253(11) \text{ meV} \quad (4.3)$$

$$\tau_0 = 156.9(85) \text{ } \times 10^3 \text{ s}^{-1} \quad (4.4)$$

4.3.2 CuInSe_2 - tipo p

Medidas em campo transversal no PSI

Conforme já referimos, a técnica de campo transversal é particularmente ineficiente para a realização de medidas precisas de difusão. No entanto, as medidas feitas nesta amostra específica permitem extrair, ainda que com grande imprecisão, os parâmetros da difusão, pelo que apresentamos aqui os respectivos resultados.

As medidas realizadas em campo transversal no PSI foram novamente analisadas, na região de temperaturas onde se observa a difusão (225 - 300K), utilizando uma função de Abragam (eq. 3.29). A temperaturas inferiores a 225K, a frequência de salto é demasiado reduzida para se conseguir fazer uma análise conveniente com este modelo. Nesta análise, o valor da relaxação τ_4 foi fixado no valor medido na temperatura mais baixa $\tau_4 = 0.1146(15) \text{ s}^{-1}$. Assim, os únicos parâmetros livres são a assimetria associada à função de

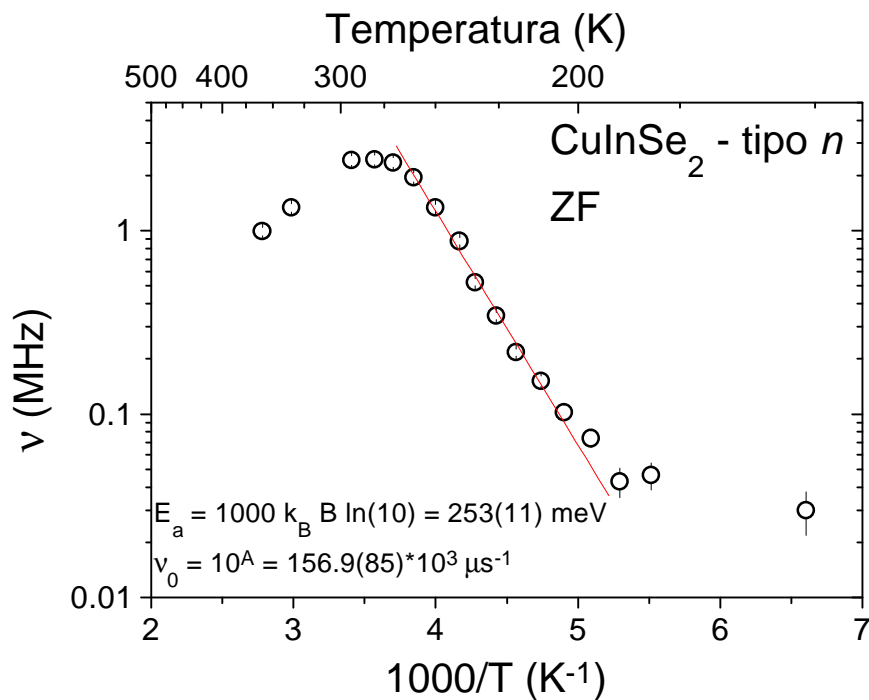


Figura 4.24: CuInSe₂ (tipo n): gráfico de Arrhenius para a frequência de salto do muão. A vermelho o ret linear feito aos pontos na região 196 - 260K. Indicam-se ainda os resultados deste ret.

Abraham e a frequência de salto ν . A assimetria continua a apresentar, como esperado, uma recuperação semelhante à já apresentada na figura 4.8. A frequência de salto obtida da análise representa-se na figura 4.25 num gráfico de Arrhenius $\log_{10} \nu \propto \frac{1000}{T}$.

No caso da figura 4.25, é visível que o ponto obtido a 300K está claramente fora da tendência geral dos anteriores, traduzindo já a captura dos muões em defeitos. Optou-se então por restringir o ret linear aos 3 pontos entre 225 e 275K. Os valores obtidos para o factor pré-exponencial e para a energia de activação são:

$$E_a = 226(91) \text{ meV} \quad (4.5)$$

$$\nu_0 = 30(128) \times 10^3 \text{ s}^{-1} \quad (4.6)$$

Medidas em campo zero no ISIS

As medidas feitas em campo zero no ISIS foram reanalisadas com o auxílio do programa WiMDA, utilizando agora uma função Kubo-Toyabe dinâmica para modelizar o comportamento dos muões termalizados na amostra. A relaxação Φ da função Kubo-Toyabe foi ...xada no valor medido à temperatura mais baixa $\Phi = 0:149(2) \text{ s}^{-1}$. Foram incluídos nesta análise os pontos entre 180K e 300K, onde o fenómeno dominante é a difusão. No entanto, como evidencia a ...gura 4.26, a frequência de salto obtida apresenta claramente um comportamento de Arrhenius apenas na região entre 197K e 260K. Os parâmetros obtidos no ...t linear realizado aos pontos nesta região são:

$$E_a = 214(26) \text{ meV} \quad (4.7)$$

$$\nu_0 = 23:5(16) \text{ } \times 10^3 \text{ s}^{-1} \quad (4.8)$$

A comparação das ...guras 4.26 e 4.25, relativas a dados com número de contagens semelhante, ilustra de forma bastante clara a vantagem do uso da técnica de campo zero em relação à de campo transversal na medição de taxas de salto reduzidas. Esta vantagem traduz-se numa maior sensibilidade que permite não apenas determinar a taxa de salto, mas também determiná-la com precisão razoável.

Os melhores valores para a energia de activação e para o factor pré-exponencial da difusão em CuInSe_2 , obtidos pela média dos respectivos valores medidos em campo transversal e em campo nulo, ponderados pelo inverso do quadrado das respectivas variâncias, são assim:

$$E_a = 215(25) \text{ meV} \quad (4.9)$$

$$\nu_0 = 23:5(16) \text{ } \times 10^3 \text{ s}^{-1} \quad (4.10)$$

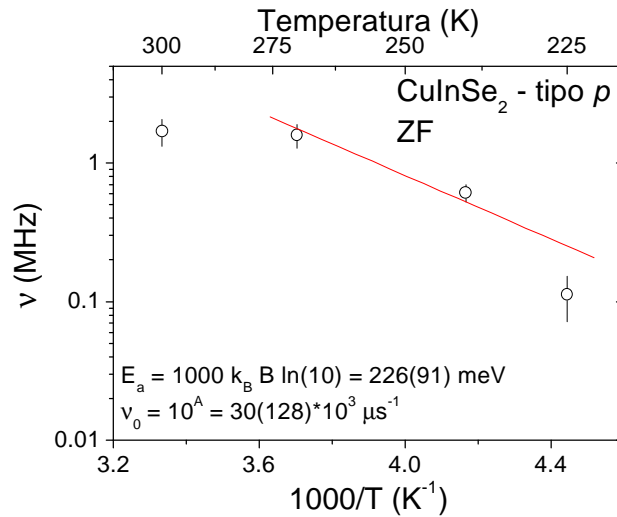


Figura 4.25: CuInSe₂ (tipo p): gráfico de Arrhenius da frequência de salto em campo transversal. A vermelho, o ajuste linear feito aos 3 pontos entre 225 e 275K. Indicam-se os resultados do ajuste.

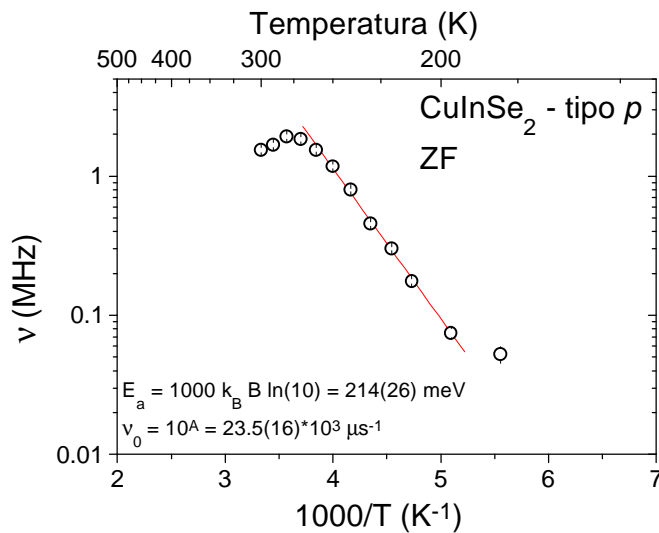


Figura 4.26: CuInSe₂ (tipo p): gráfico de Arrhenius para a taxa de salto do muão em campo zero. A vermelho o ajuste linear feito aos pontos na região 196 - 260K. Indicam-se ainda os resultados deste ajuste.

4.3.3 CuInS_2

A reanálise dos dados de campo zero obtidos na amostra de CuInS_2 com a função Kubo-Toyabe dinâmica foi feita impondo o valor da temperatura mais baixa $\Phi = 0.162(2) \text{ s}^{-1}$. A análise no sentido de extrair os parâmetros da difusão foi feito aos 4 pontos no intervalo 220 a 310K. Conforme apresenta a figura 4.27, é nesta região que a frequência de salto apresenta o comportamento de Arrhenius típico, devidamente caracterizado pelos valores:

$$E_a = 200(29) \text{ meV} \quad (4.11)$$

$$\nu_0 = 17(21) \times 10^3 \text{ s}^{-1} \quad (4.12)$$

Relembra-se que o reduzido número de pontos experimentais disponíveis para incluir na análise se traduz na elevada imprecisão do factor pré-exponencial, não permitindo mais do que apontar a respectiva ordem de grandeza.

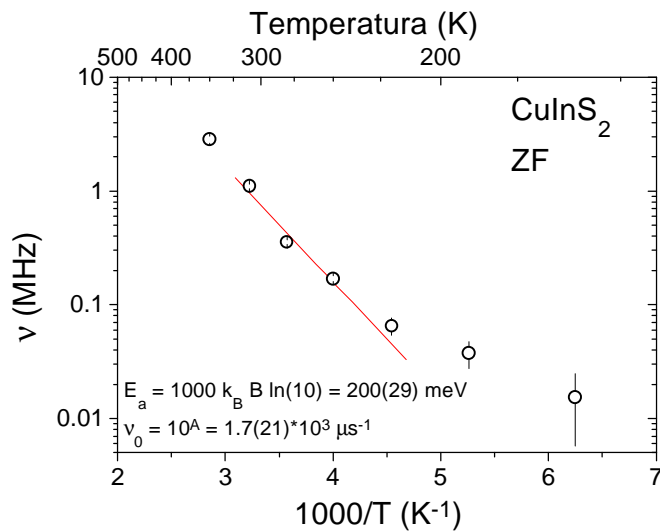


Figura 4.27: CuInS_2 : gráfico de Arrhenius para a taxa de salto do muão em campo zero. A vermelho o ajuste linear feito aos pontos na região 220 - 310K. Indicam-se ainda os resultados deste ajuste.

4.3.4 CuInTe_2

Como já vimos, nesta amostra a presença de fracções paramagnéticas é mais forte (mas ainda assim indirecta), sendo a análise da difusão mais delicada. A análise realizada com apenas duas fracções (Kubo-Toyabe dinâmica e fracção constante), elimina a hipótese de difusão para temperaturas inferiores a 100K. De facto, mesmo libertando o valor da relaxação Φ , os valores ajustados para a frequência de salto nesta região são sempre aproximadamente nulos. Optou-se assim por analisar estes dados ...xando a relaxação dipolar nuclear obtida no ajuste discutido na secção 4.2.4 ($\Phi = 0:170(6) \text{ s}^{-1}$). Os resultados encontram-se representados na ...gura 4.28 e corroboram a ideia de que a difusão se faz sentir apenas a partir de 100K, permanecendo como processo predominante até 140K. A diminuição da relaxação da Kubo-Toyabe estática observada na ...gura 4.16 surge assim associada a um processo envolvendo a fracção paramagnética e a fracção diamagnética. A interacção com defeitos faz-se sentir nesta amostra a partir de 140K. O comportamento de Arrhenius na região 100 - 140K é parametrizado por:

$$E_a = 78:8(36) \text{ meV} \quad (4.13)$$

$$\nu_0 = 1:12(37) \text{ } \times 10^3 \text{ s}^{-1} \quad (4.14)$$

4.3.5 AgGaTe_2

Dada o valor mais reduzido (em comparação com as outras amostras) dos momentos magnéticos nucleares nesta amostra, a análise torna-se particularmente delicada, uma vez que as variações dos parâmetros físicos relevantes se traduzem necessariamente em alterações diminutas nas já por si reduzidas relaxações. Por outro lado, o reduzido número de pontos experimentais na zona onde é aparente a existência de difusão, torna a análise menos con...ante. Ainda assim, a análise com uma Kubo-Toyabe dinâmica indicia um comportamento de Arrhenius da frequência de salto na região 200-260K (...gura 4.29); nesta descrição, a lei de Arrhenius é convenientemente parametrizada pelos seguintes valores:

$$E_a = 216(31) \text{ meV} \quad (4.15)$$

$$\nu_0 = 5:5(77) \text{ } \times 10^3 \text{ s}^{-1} \quad (4.16)$$

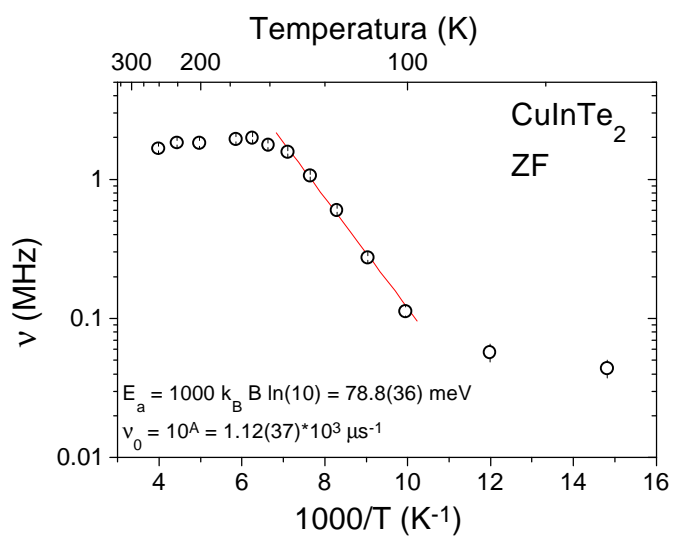


Figura 4.28: CuInTe₂: gráfico de Arrhenius para a taxa de salto do muão no sistema, em função da temperatura. Note-se que, para temperaturas baixas a frequência de salto se mantém em valores próximos de zero, o que exclui a hipótese de o primeiro processo de narrowing identificado na figura 4.16 corresponder a uma processo de difusão.

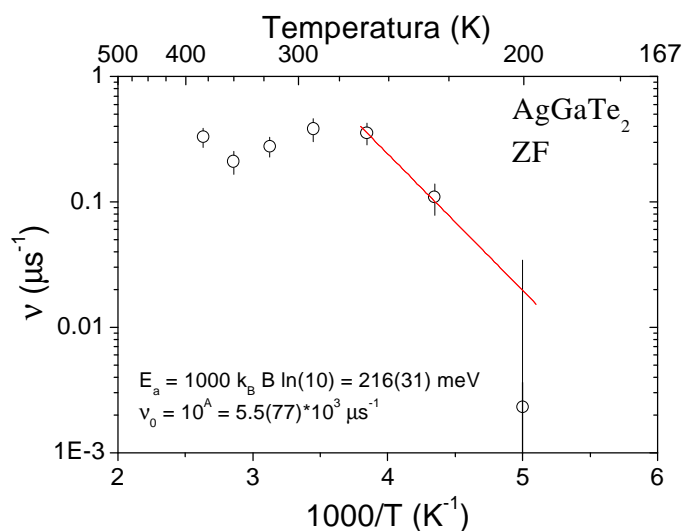


Figura 4.29: AgGaTe₂: gráfico de Arrhenius para a frequência de salto do muão. A vermelho o ret linear feito apenas a 3 pontos na região 200 - 260K. Indicam-se ainda os resultados deste ret.

4.3.6 CuGaTe₂

A reanálise dos dados com a função Kubo-Toyabe dinâmica foi feita no região 85 - 140K, onde a taxa de salto apresenta o característico comportamento de Arrhenius. Para tal, ...xou-se a relaxação dipolar no valor obtido com a Kubo-Toyabe estática em temperaturas baixas: $\Phi = 0:1091(8) \text{ s}^{-1}$. O ajuste da lei de Arrhenius forneceu os parâmetros:

$$E_a = 56(5) \text{ meV} \quad (4.17)$$

$$\nu_0 = 0:145(76) \text{ E } 10^3 \text{ s}^{-1} \quad (4.18)$$

4.3.7 (Ag_{0.25}Cu_{0.75})InSe₂

A reanálise dos dados de (Ag_{0.25}Cu_{0.75})InSe₂ com uma função Kubo-Toyabe dinâmica, em que a relaxação dipolar Φ foi ...xada no valor $\Phi = 0:1138(8)$ encontrado a temperaturas baixas, encontra-se representada na ...gura 4.31. O comportamento de Arrhenius da taxa de salto ocorre na região 200 - 300K, onde a análise correspondente indica os seguintes resultados para a energia de activação E_a e o factor pré-exponencial ν_0 :

$$E_a = 156(19) \text{ meV} \quad (4.19)$$

$$\nu_0 = 1:17(112) \text{ E } 10^3 \text{ s}^{-1} \quad (4.20a)$$

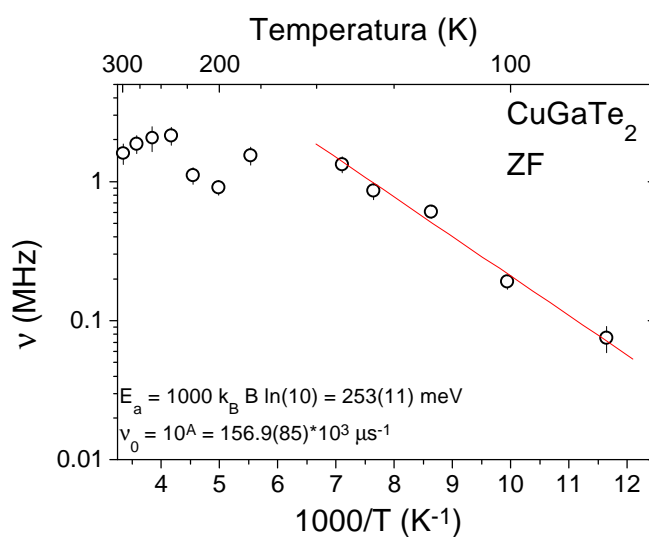


Figura 4.30: CuGaTe₂: gráfico de Arrhenius da frequência de salto do muão. A vermelho o ...t linear feito aos pontos na região 85- 140K. Indicam-se ainda os resultados deste ...t.

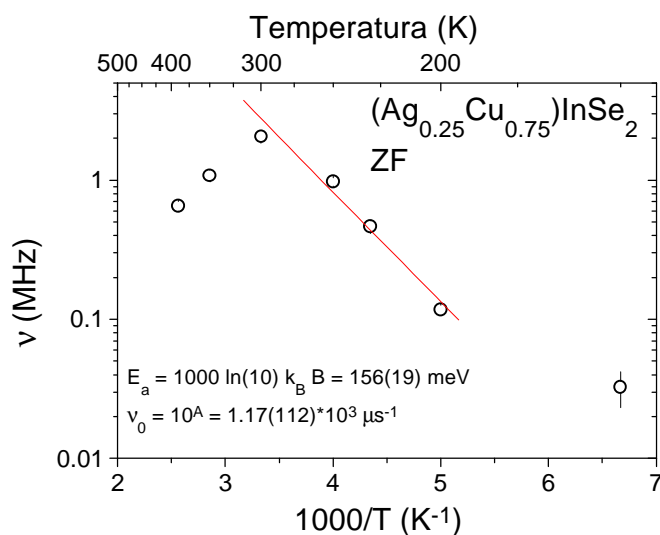


Figura 4.31: (Ag_{0.25}Cu_{0.75})InSe₂: gráfico de Arrhenius da frequência de salto do muão. A vermelho o ...t linear feito aos pontos na região 200 - 300K. Indicam-se ainda os resultados deste ...t.

4.4 Captura e libertação em defeitos

Na secção anterior verificámos que a taxa de salto segue uma lei de Arrhenius em todas as amostras, até uma dada temperatura. Esta constatação indica que, no intervalo de temperaturas respectivo, a difusão é o processo dominante, podendo ser desprezada a contribuição da captura em defeitos. Por outro lado, nas temperaturas em que surgem desvios à lei de Arrhenius motivados pelo peso crescente dos processos de captura, a difusão está num estágio de tal modo avançado, traduzido no valor elevado da taxa de salto, que se justifica plenamente o uso da aproximação da equação 3.27 para a função Kubo-Toyabe dinâmica nos modelos de captura e libertação do muão (equações 3.35 e 3.39). Esta separação clara das regiões de temperatura onde cada processo predomina poupa-nos a uma análise espinhosa (e eventualmente impraticável do ponto de vista computacional) utilizando o cálculo exacto da função Kubo-Toyabe dinâmica.

Obviamente, a situação ideal de análise dispensaria o uso da função de captura simples 3.35, usando simplesmente a função 3.39, que se reduz à anterior no limite em que tempo médio λ_t que o muão passa capturado é muito grande ($\lambda_t \gg 1$). Mas as imensas desvantagens do ponto de vista computacional da função G_{CL} (em particular no que diz respeito ao tempo de cálculo), impõem a utilização da função G_{SC} até ao limite de aplicabilidade, a identificar caso a caso. Recorde-se também que a própria função 3.39 não é uma panaceia, estando limitada às situações em que não ocorre em média mais do que uma captura do muão na janela de tempo experimental.

Então, o prosseguimento da análise no sentido de caracterizar a captura e libertação dos muões em defeitos exige pois a utilização dos modelos referidos. No entanto, estas funções não se encontram disponíveis nos programas de análise gerais, uma vez que dizem respeito a fenómenos que não são vulgarmente observados em experiências de muões. Assim, uma parte do trabalho que conduziu a esta dissertação consistiu também no desenvolvimento, teste e implementação do código Fortran para o ajuste dos resultados com as funções de captura simples (eq. 3.35) e de captura e libertação (eq. 3.39), que discutiremos brevemente na sub-secção seguinte.

4.4.1 Implementação das funções de análise

As funções 3.35 e 3.39 foram implementadas no programa de análise AMUSE, que tem sido desenvolvido nos últimos anos pelo grupo de Física Nuclear e Óptica Aplicadas para análise dos seus dados de muões. O código foi desenvolvido na linguagem Fortran.

Conforme já referimos na secção 4.1, o acesso dos muões aos defeitos é

condicionado pelo começo da difusão. Seguindo o processo de difusão uma lei de Arrhenius caracterizada pela energia de activação E_a^f , também o tempo médio τ_f que o muão passa no estado livre, antes de ser capturado, seguirá uma lei semelhante e caracterizada pela mesma energia E_a^f . Isto é, o processo de difusão e o processo de captura têm necessariamente a mesma energia de activação, sendo τ_f a uma dada temperatura T inversamente proporcional à frequência de salto à mesma temperatura:

$$\tau_f = \tau_f^0 \exp \left(\frac{E_a^f}{k_B T} \right) \quad (4.21)$$

onde

$$\tau_f^0 = \frac{N}{\sigma_0} \quad (4.22)$$

sendo σ_0 o factor pré-exponencial associado à difusão e N uma constante de proporcionalidade adimensional. Esta constante tem que traduzir necessariamente o outro parâmetro físico condicionante da captura: a concentração de defeitos. Assim, se a concentração de defeitos for muito reduzida temos obviamente o limite assintótico $N \rightarrow 1$ e para concentrações elevadas será $N \rightarrow 0$. Numa primeira abordagem, podemos pensar em N como o número médio de saltos efectuados pelo muão antes de ser capturado por um defeito.

Em relação ao processo de libertação do muão, este dever-se-á desenrolar analogamente ao processo de difusão, seguindo uma lei de Arrhenius com uma energia de activação E_a^t reflectindo a profundidade do poço de potencial no defeito:

$$\tau_t = \tau_t^0 \exp \left(\frac{E_a^t}{k_B T} \right) \quad (4.23)$$

onde τ_t é o tempo médio que o muão passa capturado. O factor pré-exponencial τ_t^0 reflecte a frequência vibracional do muão no poço de potencial do defeito.

Tal como na difusão, os parâmetros que interessa extrair das medidas feitas nas diferentes temperaturas são as energias de activação e os correspondentes factores pré-exponenciais, o que implicou na secção anterior a realização de análises sucessivas, analisando inicialmente cada medida individual com a função adequada disponível a priori e ajustando depois uma lei de Arrhenius às frequências de salto obtidas. Havendo neste caso a necessidade de construir as funções de raiz, optou-se por unir estes dois passos,

realizando uma análise simultânea de todas as medidas individuais pertinentes.

Assim, foram implementadas numa versão do AMUSE adaptada para ...ts simultâneos duas novas funções, correspondentes a 3.35 e a 3.39:

- ² a função G1LOR_MULTI, que ajusta a um conjunto de n medidas individuais, realizadas a temperaturas T_j (fornecidas ao programa de análise), as n funções $A_j G_{SC}^j(t; \Phi; \zeta_f^j; \zeta_j^j; j = 1; \dots; n$, onde $\zeta_f^j = \zeta_f^0 \exp \frac{E_a^f}{k_B T_j}$. Os parâmetros desta função são assim a relaxação dipolar Φ no defeito, a energia de activação E_a^f , o factor pré-exponencial ζ_f^0 e as assimetrias A_j de cada medida, bem como as relaxações individuais ζ_j^j associadas à função Kubo-Toyabe dinâmica no limite de difusão rápida. Atendendo a 3.27 e a 3.17, podíamos ter substituído também as relaxações individuais ζ_j^j pelos respectivos factor pré-exponencial e energia de activação. No entanto, tendo estes parâmetros já sido obtidos, com vantagem, por análise directa da difusão e destinando-se esta função a analisar sobretudo a captura simples do muão, optou-se por manter os parâmetros individuais ζ_j^j como parâmetros de ajuste, usando-os como auxiliares na verificação da adequação dos resultados da análise obtida.

Relembra-se ainda que, embora a função G_{SC} possa ser expressa analiticamente em função de funções de erro, esta expressão nem sempre se revela adequada no cálculo computacional, conforme explicamos no Apêndice I. Assim, a rotina desenvolvida para o cálculo de G_{SC} inclui quer o cálculo "analítico" quer o cálculo numérico, usando o método de Simpson [PRE99], do integral 3.34.

- ² a função G2LOR_MULTI, que realiza um trabalho semelhante, mas ajustando agora as funções $A_j G_{CL}^j(t; \Phi; \zeta_f^j; \zeta_t^j; \zeta_j^j; j = 1; \dots; n$, onde não só $\zeta_f^j = \zeta_f^0 \exp \frac{E_a^f}{k_B T_j}$, mas também $\zeta_t^j = \zeta_t^0 \exp \frac{E_a^t}{k_B T_j}$. Os parâmetros desta função são agora não apenas as assimetrias e relaxações individuais (A_j e ζ_j^j , respectivamente), mas também as duas energias de activação E_a^f e E_a^t , os dois factores pré-exponenciais ζ_f^0 e ζ_t^0 e a relaxação dipolar na posição do defeito Φ . Optámos por calcular esta função recorrendo exclusivamente ao cálculo numérico, pelo método de Simpson, dos integrais envolvidos.

4.4.2 CuInSe₂ - tipo n

Captura simples

Começámos por analisar as medidas feitas nesta amostra com uma função G1LOR_MULTI e uma função constante (que modeliza o comportamento dos muões na prata). Optou-se por efectuar a análise simultânea apenas às medidas efectuadas no criostato que contribuem para a definição do pico de captura. A análise com este modelo foi feita aos pontos do criostato correspondentes a temperaturas superiores a 260K e estendeu-se inicialmente até ao ponto a T=359.5K, num total de 6 pontos experimentais. A energia de activação foi dada no valor anteriormente publicado em [GIL99a] $E_a^f = 220\text{meV}$ e o valor da assimetria correspondente aos muões termalizados no suporte de prata foi dado no valor encontrado a temperaturas baixas. Durante a análise, entendeu-se ser conveniente não incluir o ponto de temperatura mais elevada (T=359.5K), por a ajuste piorar consideravelmente. O ajuste simultâneo aos 5 pontos restantes permitiu obter os seguintes valores para o factor pré-exponencial λ_0^f do processo de captura do muão e para a relaxação dipolar Φ junto ao defeito:

$$\lambda_0^f = 10:3(27) \text{ E } 10^i \text{ }^4 \text{ }^1 \text{ s} \quad (4.24)$$

$$\Phi = 0:082(5) \text{ }^1 \text{ s} \text{ }^i \text{ }^1 \quad (4.25)$$

Captura e libertação

Seguidamente, procedemos à análise dos dados obtidos no forno com a função G2LOR_MULTI. Para tal houve que proceder em primeiro a uma determinação mais rigorosa da fracção de muões parados no titânio. Para tal, fez-se uso novamente dos pontos medidos a 293 e a 335K³, analisado no programa AMUSE com uma função de captura simples (a versão da função G1LOR_MULTI para uma única medida) e uma função contante. Foram impostos os parâmetros obtidos para a captura simples, bem como o valor de λ_j obtido para a temperatura correspondente no criostato, obtendo-se assim um valor para a fracção de titânio $f_{Ti} = 18:2(4)$.

O passo seguinte consistiu na escolha dos pontos a incluir na análise. Este é um procedimento necessariamente iterativo, de forma que os pontos

³Excluimos o par medido a 359.5K, pelo facto de a esta temperatura a libertação do muão poder já não ser desprezável, conforme referimos na discussão da captura simples.

incluídos na análise sejam caracterizados por parâmetros consistentes com os pressupostos do modelo aplicado. Em particular, não faz sentido aplicar o modelo G2LOR_MULTI a dados experimentais onde a soma $\tau_f + \tau_i$ seja inferior à janela de tempo de análise (neste caso limitada a 13^1 s, de forma a minimizar os efeitos das contagens espúrias de background). Por outro lado os parâmetros $\tau_0^f = 10:3 \text{ E } 10^{i 4} \text{ s}$ e $E_a^f = 220 \text{ meV}$ implicam que o tempo médio em difusão livre decresce do valor $\tau_f = 6^1$ s em $T=294\text{K}$ para o valor $\tau_f = 0:17^1$ s em $T=500\text{K}$, revelando-se a captura do muão extraordinariamente rápida nestas temperaturas elevadas. Este tipo de restrição acabou por impôr a análise aos pontos no intervalo 360K - 450K. Os resultados concomitantemente obtidos (...xando os valores de Φ , τ_0^f e da fracção de titânio) são:

$$E_a^t = 664(74) \text{ meV} \quad (4.26)$$

$$\tau_0^t = 2(4) \text{ E } 10^{i 6} \text{ s} \quad (4.27)$$

que implicam uma variação do tempo de permanência no defeito entre $\tau_t \gg 4000^1$ s para $T=360\text{K}$ e $\tau_t = 55^1$ s para $T=450\text{K}$.

4.4.3 CuInSe₂ - tipo p

Captura simples

A análise com a função G1LOR_MULTI mais uma função constante foi, tal como para a amostra do tipo p, feita aos pontos do criostato que de...nem a formação do pico de captura (correspondentes a temperaturas entre 260K e $T=340\text{K}$), num total de 9 pontos experimentais. A energia de activação E_a^f foi mantida ...xa no valor publicado em [GIL99a] para a energia de activação da difusão: $E_a^f = 220 \text{ meV}$, por este valor ser idêntico (dentro da imprecisão experimental) ao valor médio por nós obtido 4.9. Também se manteve ...xa a fracção da prata no valor obtido anteriormente. Durante a análise veri...cou-se ainda a necessidade de ...xar $\tau_j = 0$ para as temperaturas mais elevadas ($1 \text{ } 320\text{K}$), o que signi...ca que para estas temperaturas a difusão é de tal forma rápida que a Kubo-Toyabe dinâmica se reduz ao limite $KT_{\text{din}} \ll 1$ (ver eqs. 3.27 e 3.32). Obtiveram-se ...nalmente os seguintes valores para o factor pré-exponencial τ_0^f e para a relaxação dipolar Φ na posição junto ao defeito:

$$\tau_0^f = 7:2(4) \text{ E } 10^i \text{ } ^4 \text{ } ^1 \text{ s} \quad (4.28)$$

$$\Phi = 0:084(1) \text{ } ^1 \text{ s} \text{ } ^i \text{ } ^1 \quad (4.29)$$

Captura e libertação

Seguidamente, procedemos à análise dos dados obtidos no forno com a função G2LOR_MULTI. No sentido de determinar a fracção de titânio com maior precisão, ...zemos uso novamente do ponto medido a 290K no forno, que analisámos no programa AMUSE com uma função de captura simples (a versão da função G1LOR_MULTI para uma única medida) e uma função contante. Foram impostos os parâmetros obtidos para a captura simples, bem como o valor de τ_j obtido para a temperatura correspondente no criostato, obtendo-se assim um valor para a fracção de titânio $f_{Ti} = 13:1(7)$. Durante a análise, reconheceu-se a conveniência de restringir o ajuste aos pontos na gama 361.4K - 390.3K, de forma a que a soma $\tau_f + \tau_i$ se mantivesse em valores inferiores à janela de tempo. Os resultados ...nais são, assim:

$$E_a^t = 267(40) \text{ meV} \quad (4.30)$$

$$\tau_0^t = 0:009(11) \text{ } ^1 \text{ s} \quad (4.31)$$

e implicam um decréscimo do tempo médio capturado no defeito desde $\tau_t = 48 \text{ } ^1 \text{ s}$ a $T=361.4\text{K}$ até $\tau_t = 25 \text{ } ^1 \text{ s}$ a $T=390.3\text{K}$. Note-se que apenas é possível estimar a ordem de grandeza de τ_0^t .

4.4.4 CuInS₂

Captura simples

O facto de a difusão se dar neste material a uma temperatura mais elevada inviabiliza o tratamento que ...zemos para as amostras de CuInSe₂, em que usámos os dados do criostato para analisar a captura simples e os dados do forno para caracterizar a captura e libertação, usando os parâmetros da captura simples para determinar a fracção de titânio. No caso da amostra de CuInS₂, houve necessidade de adoptar um método iterativo auto-consistente

na análise da captura simples, partindo de uma estimativa da fracção de titânio para obter uma estimativa dos parâmetros característicos do processo, e utilizando estes valores para por sua vez se re...nar o valor da fracção de titânio, até se obter um conjunto de valores auto-consistente. Utilizaram-se para tal os 4 pontos medidas no forno a temperaturas entre 350.3K e 400K, sendo o melhor valor da fracção de titânio obtida $f_{Ti} = 17:3(6)$. Uma análise ...nal incluindo também os pontos medidos no criostato às temperaturas de 350K e 375K, permitiu obter os seguintes valores para o factor pré-exponencial e para a relaxação dipolar junto ao defeito:

$$\zeta_0^f = 13(5) \text{ E } 10^{i 4} \text{ s} \quad (4.32)$$

$$\Phi = 0:049(3) \text{ s}^{-1} \quad (4.33)$$

Captura e libertação

Na ...gura 4.13, o pico de captura não é tão claramente visível como nas amostras de CuInSe_2 . Ainda assim, a taxa de relaxação parece diminuir ligeiramente a $T=500\text{K}$, pelo que se justi...ca a tentativa de aplicação do modelo de captura e libertação. Os pontos disponíveis não permitem, no entanto, fazer mais do que estimar grosseiramente os parâmetros, implicando uma energia de activação para a libertação da ordem de 1000meV e um factor pré-exponencial na ordem dos $10^{i 2} \text{ s}$ (os quais se traduzem em tempos de permanência junto ao defeito que, a 500K, são da ordem dos segundos).

4.4.5 CuInTe_2

Captura simples

Após o processo já descrito para os compostos anteriores, concluiu-se que o intervalo de temperaturas mais adequado para obtenção dos melhores valores dos parâmetros correspondentes à captura do muão é 160 - 300K. De facto, para temperaturas inferiores a 160K, as relaxações ρ_j associadas ao muão em difusão apresentam ainda valores signi...cativos, signi...cando que o processo de difusão não está ainda su...cientemente avançado para que a aproximação da função Kubo-Toyabe dinâmica pelo seu limite exponencial seja válida. Por outro lado os valores iterativamente obtidos para o factor pré-exponencial ζ_0^f , conjugados com o melhor valor para a energia de activação da difusão ($E_a^f = 78:8\text{meV}$, de acordo com o resultado 4.13), excluem os pontos de

temperatura mais elevada (323 e 350K), por lhes corresponderem valores do tempo médio em difusão demasiado pequenos quando comparados com a janela de tempo experimental. Os melhores valores para τ_0^f e para a relaxação dipolar nuclear Φ junto ao defeito são assim:

$$\tau_0^f = 0.869(54) \text{ }^1\text{s} \quad (4.34)$$

$$\Phi = 0.212(16) \text{ }^1\text{s}^{-1} \quad (4.35)$$

Estes valores implicam que o tempo médio em difusão varia entre o valor $\tau_f = 264 \text{ }^1\text{s}$ para $T=160\text{K}$ e o valor $\tau_f = 18 \text{ }^1\text{s}$ para $T=300\text{K}$.

Dispondo apenas de dois pontos para temperaturas mais elevadas, onde aliás não se observam efeitos de captura e libertação do muão (pelo menos na figura 4.16), a análise deste fenómeno torna-se inviável.

4.4.6 AgGaTe₂

Captura simples

A análise com o modelo de captura simples é neste sistema particularmente difícil, uma vez que as taxas de relaxação observadas são muito reduzidas, tornando muito complicada a observação de qualquer variação, a não ser com a acumulação de um volume estatístico de dados fora do razoável. Ainda assim, foi feita uma tentativa de ajuste aos pontos medidos no criostato entre 260 e 319K, que indicou os valores

$$\tau_0^f = 7(4) \text{ } \times 10^4 \text{ }^1\text{s} \quad (4.36)$$

$$\Phi = 0.029(3) \text{ }^1\text{s}^{-1} \quad (4.37)$$

Estes valores correspondem a um ajuste em que as relaxações individuais τ_j foram deixadas variar livremente, obtendo-se no final do ajuste valores de τ_j que variam entre 0.010(2) para $T=260\text{K}$ e 0.034(15) para $T=319\text{K}$. Esta variação contradiz o pressuposto de que a estas relaxações correspondem ao limite da função Kubo-Toyabe dinâmica para temperaturas elevadas, uma vez que se observa uma subida (ainda que ligeira) de τ_j com a temperatura. No entanto, goraram-se as tentativas de ajuste feitas tentando impor um

comportamento "correcto" para τ_j . Uma possível interpretação, neste contexto de uma análise feita em condições extremas, é que o efeito da captura e libertação se esteja já a fazer sentir, uma vez que se verifica na figura 4.18 que o pico de captura não é particularmente largo. Outra explicação possível, talvez mais plausível, é que os efeitos de background nesta situação particular de uma amostra com fraco magnetismo nuclear montada em μ y-past são particularmente importantes, mascarando-se no modelo G1LOR_MULTI como relaxações do tipo τ_j . Nestas condições, a análise com o modelo de libertação e captura revelou-se impraticável.

4.4.7 CuGaTe₂

Captura simples

Aplicou-se o modelo de captura simples aos três pontos medidos na região 140 - 200K, usando-se o valor 4.17 para a energia de activação da difusão. A análise mostrou que as relaxações individuais τ_j são claramente não nulas e seguem o esperado comportamento monótono decrescente com a temperatura. No entanto, dispondo de medidas a apenas três temperaturas diferentes, houve necessidade de reduzir o número de parâmetros livres de forma a obter convergência no ajuste. Entendeu-se assim ser conveniente usar as relaxações individuais τ_j para as temperaturas T=180K e T=200K, adoptando-se os valores obtidos em fases preliminares do ajuste. O ajuste final dá os valores:

$$\tau_0^f = 0:096(22) \text{ s} \quad (4.38)$$

$$\phi = 0:066(4) \text{ s}^{-1} \quad (4.39)$$

Pelos motivos já adiantados na secção 4.2.6, não foi abordada a análise considerando captura e libertação do muão.

4.4.8 (Ag_{0.25}Cu_{0.75})InSe₂

Captura simples

O modelo G1LOR_MULTI foi aplicado aos três pontos entre 300 e 390K, usando o valor 4.19 para a energia de activação. O processo de análise mostrou ser conveniente usar o valor das relaxações individuais τ_j em zero (correspondendo ao esperado limite da função Kubo-Toyabe dinâmica - ver

eqs. 3.27 e 3.32). Obtiveram-se os seguintes resultados para o factor pré-exponencial e para a relaxação dipolar junto ao defeito:

$$\tau_0^f = 3:87(86) \text{ E } 10^i \text{ } ^2 \text{ } ^1 \text{ s} \quad (4.40a)$$

$$\Phi = 0:098(9) \text{ } ^1 \text{ s} \text{ } ^1 \quad (4.41)$$

Uma vez que os poucos dados disponíveis correspondem claramente a uma situação onde a captura e libertação não é um processo importante (ver ...gura 4.23), a captura e libertação do muão não pôde ser abordada.

Capítulo 5

Discussão e Conclusões

The pure and simple truth is rarely pure and never simple.
Oscar Wilde

5.1 Discussão dos resultados

Na discussão que se segue trataremos sucessivamente das conclusões a tirar sobre a estrutura electrónica em torno do muão termalizado, sobre a posição assumida pela maioritária fracção diamagnética a baixas temperaturas e por ...m o respeitante aos resultados da difusão. Terminaremos por uma sistematização e discussão dos resultados relativos à captura e libertação do muão em defeitos.

5.1.1 Estrutura electrónica dos estados

Conforme constatámos no capítulo anterior, os muões termalizam essencialmente numa fracção diamagnética. Esta fracção deverá corresponder em princípio ao estado Mu^+ . A distinção entre o estado diamagnético Mu^+ e o estado diamagnético Mu^i não é, no entanto, simples. Em geral, a identificação do estado Mu^i é feita em semicondutores de dopagem muito grande do tipo n (su...cientemente elevada para que o semicondutor passe a apresentar características metálicas [CHO97]); a comparação das fracções diamagnéticas nos semicondutores com este tipo de dopagem com as fracções diamagnéticas aparentes quando a dopagem é ligeira (ainda que também do tipo n) permite concluir que o estado Mu^i é de formação muito menos provável, aparecendo apenas nas condições extremas de dopagem n. Assim, admitiremos que as fracções diamagnéticas por nós observadas correspondem a Mu^+ .

Fracções paramagnéticas

Pudémos verificar também a existência de fracções da polarização em falta não excedendo 10% em todos os compostos excepto CuGaTe_2 , conforme ilustra a tabela 5.1. Em todos os casos se observa uma recuperação gradual da fracção em falta. Estas fracções em falta correspondem a muões cujos spins estão sujeitos a interacções magnéticas suficientemente fortes para conduzirem a despolarização. Não apresentando estes materiais magnetismo electrónico, estas interacções só podem ser devidas à captura permanente ou temporária de um electrão, formando uma fracção paramagnética.

A existência de fracções paramagnéticas formadas a baixa temperatura é ainda particularmente evidente em CuInTe_2 , onde se observa uma fracção de relaxação rápida a 13K (Fig. 4.14) e onde a relaxação a temperaturas baixas da fracção diamagnética apresenta um efeito de narrowing não atribuível a difusão, conforme discutimos em 4.2.4 e 4.3.4. Este narrowing, originado como sabemos por flutuações do campo local sentido pelo muão, pode ser atribuído a processos envolvendo a formação de muónio, sendo originado pelas correspondentes variações da interacção hiperfina entre o muão e o electrão. Um processo semelhante é observado em AgGaTe_2 , entre 120 e 160K.

	Fracção em falta (%)	Recuperação
CuInSe_2 (tipo p)	5.1(4)	12 - 300K
CuInSe_2 (tipo n)	6.2(4)	10 - 300K
$(\text{Ag}_{0.25}\text{Cu}_{0.75})\text{InSe}_2$	5(1)	14 - 390K
CuInS_2	11(1)	50 - 375K
CuInTe_2	6.2(4)	120 - 350K
CuGaTe_2	-6.6(6)	75 - 150K
AgGaTe_2	7.8(4)	25 - 200K
AgGaSe_2 [PAT88]	18(12)	-

Tabela 5.1: Quadro resumo das fracções de polarização em falta e da gama de temperaturas onde se observa a recuperação para todas as amostras estudadas. Inclui-se também a informação disponível sobre AgGaSe_2 , publicada em [PAT88].

Por outro lado, nos resultados em CuInSe_2 (quer na amostra tipo p, quer na amostra tipo n), onde foram efectuados estudos em campo transversal, transparece um desvio da frequência de precessão do spin dos muões implantados em relação à frequência de Larmor, visível apenas a temperaturas inferiores a 100K (Figuras 4.9 e 4.2). Os desvios observados são da ordem de 500ppm e portanto são cerca de uma ordem de grandeza superiores aos desvios observados tipicamente nos metais, onde este tipo de fenómeno se deve a interacção do muão com os electrões de condução (sendo designados por desvios de Knight) [SCH85]. Então, a diferença na ordem de grandeza traduz muito provavelmente uma diferença na origem física do desvio. A hipótese mais forte (aliás já adiantada na interpretação de desvios semelhantes no semimetal Sb [HAR79] [JOH97] [BLU01]) é a da formação de um estado de muónio de interacção hiperfina particularmente reduzida e, logo, de energia de ionização particularmente baixa (portanto um estado pouco profundo¹ na banda proibida). Este tipo de estados foi por nós observado em estudos recentes nos semicondutores do tipo II-VI [GIL99b] [GIL01], assim como na sua estrutura e nas suas propriedades das calcopirites, o que reforça a hipótese.

Às evidências já aduzidas acresce os resultados de experiências preliminares de repolarização em CuInS_2 , onde por aplicação de um campo longitudinal de intensidade crescente a 10K se observa o aumento progressivo da assimetria da fracção diamagnética [CAM98b]. Este efeito bem conhecido é interpretado como sinónimo da existência de uma fracção de muónio (Mu^0) cuja interacção hiperfina se torna progressivamente desprezável à medida que a interacção de Zeeman com o campo aumenta, passando os muões respectivos a apresentar um comportamento diamagnético.

5.1.2 Localização

No primeiro estudo de calcopirites por muões ([GIL99a]), foi proposta a posição anti-bonding do ião não metálico para a posição do muão em baixas temperaturas (ver Figura 5.1). Esta posição foi proposta após se ter verificado não haver qualquer variação da relaxação dipolar com a orientação cristalográfica em campo transversal; simultaneamente, a realização de cálculos teóricos da relaxação dipolar em diversas posições cristalográficas possíveis permitiu concluir que na posição anti-bonding não é de facto esperada qualquer dependência com a orientação cristalográfica.

¹Shallow state, na designação anglo-saxónica.

Permaneceu no entanto uma dúvida: os dados recolhidos em campo transversal também não indicam qualquer dependência da taxa de relaxação, em qualquer das orientações cristalográficas estudadas, com a intensidade do campo transversal aplicado. Como referimos anteriormente (e conforme expressa a equação 3.9), não é de facto esperada qualquer dependência com o campo se a relaxação for puramente dipolar. No entanto, sabe-se também [HAR77] [SCH85] que a relaxação observada depende efectivamente do campo no caso de os núcleos presentes apresentarem momento quadrupolar eléctrico. Nesse caso, para campos baixos a interacção do momento quadrupolar eléctrico nuclear com o gradiente de campo eléctrico que o muão intersticial cria na posição do núcleo não é desprezável, traduzindo-se numa orientação preferencial do spin nuclear que altera, por sua vez, a distribuição do campo magnético local na posição do muão. A relaxação do spin do muão vem então consequentemente alterada. No entanto, sendo esta interacção mais fraca que a interacção dipolar, em geral é possível desacoplá-la com o aumento da intensidade do campo aplicado, obtendo-se então o valor esperado para uma relaxação de origem puramente dipolar magnética, designado nestas circunstâncias por limite de Van Vleck (eq. 3.9).

A dúvida subsistente reside então na não observação em CuInSe_2 de qualquer dependência da relaxação em campo transversal com a intensidade do campo aplicado, apesar da presença de núcleos com momento quadrupolar eléctrico não desprezável (^{63}Cu , ^{65}Cu e ^{115}In), o que levanta a questão de saber se na posição antibonding também é de esperar que esta dependência seja atenuada ou se o limite de Van Vleck não é simplesmente atingido no campo máximo utilizado de 0.6T. A realização de simulações poderá eventualmente responder a esta pergunta, desde que se disponha de um modelo adequado para a interacção do momento quadrupolar nuclear com o gradiente de campo eléctrico local. Um modelo particularmente simples, devido a Hartmann, pressupõe que o gradiente de campo eléctrico na posição do núcleo é radialmente dirigido a partir do muão. Este modelo aplica-se com sucesso nos metais, onde o muão assume posições intersticiais de elevada simetria, mas é duvidoso que seja de alguma utilidade nos semicondutores, onde as posições assumidas pelo muão apresentam um menor grau de simetria, que surge associado a uma estrutura electrónica local mais complexa.

Finalmente, os dados recolhidos da difusão do muão nos diferentes compostos reforçam, conforme discutiremos a seguir, a hipótese de o muão estar efectivamente ligado ao ião não metálico.

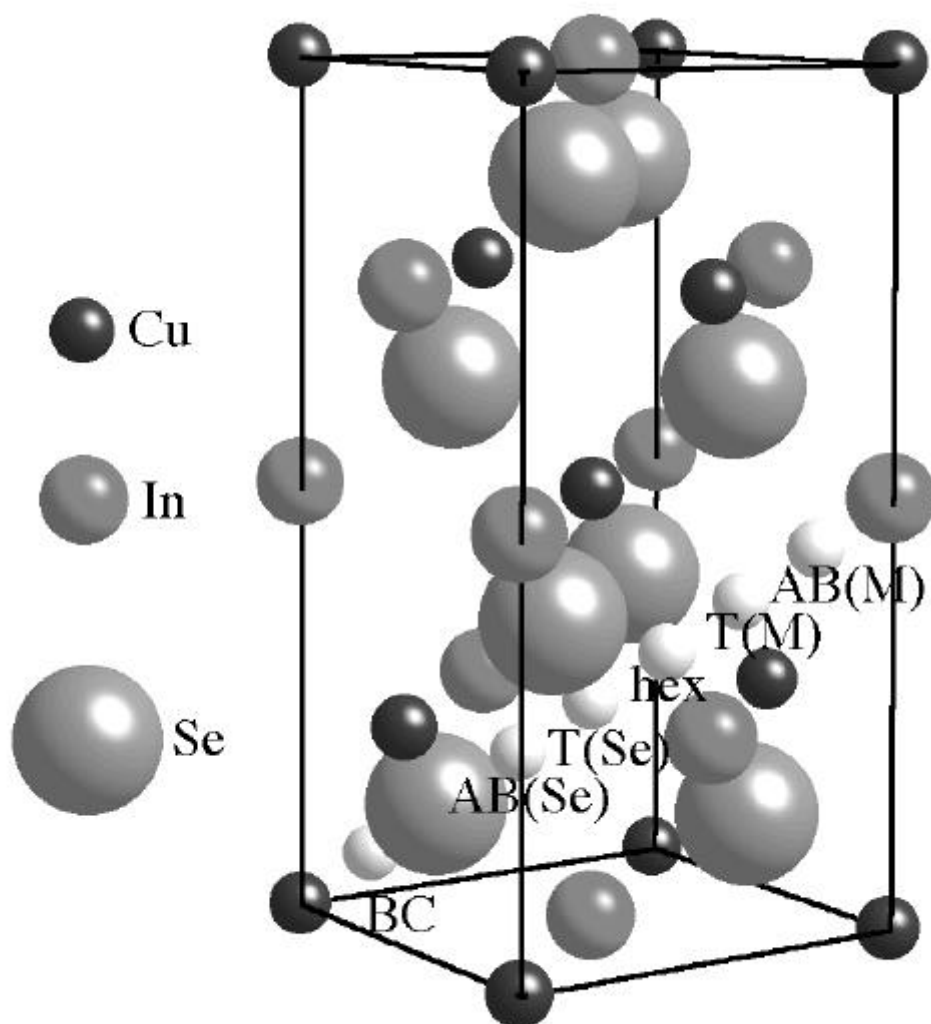


Figura 5.1: Célula unitária da calcopirite CuInSe_2 . As esferas brancas representam as posições consideradas para o muão: BC (bond-centre), AB_{Se} (anti-bonding de Selênio), T_{Se} (posição tetraédrica de Selênio), hex (posição hexagonal), T_{M} (posição tetraédrica dos íons metálicos), AB_{M} (posição anti-bonding do metal).

5.1.3 Difusão e Captura

Difusão

As figuras 5.2 a 5.6, compostas a partir dos dados da análise preliminar (secção 4.2) e a tabela 5.2 sistematizam todos os dados recolhidos respeitantes à difusão nos diferentes compostos. Os valores de energia de activação e dos factores pré-exponenciais parecem indicar (tabela 5.2), de acordo com a observação feita na secção 3.3, que a difusão do muão se faz por efeito de túnel assistido por fonões.

	Ocorrência de difusão	$E_a = \text{meV}$	$\rho_0 = 10^{21} \text{ s}^{-1}$
CuInSe ₂ (tipo p)	197 - 260K	214(26)	23.5(16)
CuInSe ₂ (tipo n)	196.4 - 260K	253(11)	156.9(85)
(Ag _{0.25} Cu _{0.75})InSe ₂	200 - 300K	156(19)	1.17(112)
CuInS ₂	220 - 310K	200(29)	17(21)
CuInTe ₂	100 - 140K	78.8(36)	1.12(37)
CuGaTe ₂	85 - 140K	56(5)	0.145(76)
AgGaTe ₂	200 - 260K	261(31)	6(8)

Tabela 5.2: Quadro resumo da gama de temperaturas onde a difusão é o processo predominante, para todos os compostos estudados. Indica-se também a energia de activação e o factor pré-exponencial determinados através da análise descrita na secção 4.3.

Variação com a dopagem Sabemos que as calcopirites são semicondutores altamente compensados [ZHA98], significando que se verifica a ocorrência simultânea de níveis doadores e níveis aceitadores na banda proibida, sendo a dopagem o balanço das duas contribuições. Assim, dizer que uma calcopirite é do tipo p não significa dizer que apenas existem níveis aceitadores, mas sim que a concentração de aceitadores é superior à de doadores; a contribuição para a condutividade eléctrica das lacunas na banda de valência é então superior à contribuição dos electrões na banda de condução. Para materiais do tipo n verifica-se, obviamente, a situação inversa (maior peso dos níveis doadores). Por outro lado, a dopagem nas calcopirites é essencialmente devida à presença de defeitos estruturais (lacunas atómicas, átomos em posições trocadas - antisites, átomos em posições intersticiais), e pode ser controlada através de um adequado ajustamento da estequiometria; verifica-se aliás que estes materiais são particularmente robustos a alterações estequiométricas, mantendo a mesma estrutura cristalina para desvios alargados da concentração de átomos presentes em relação às concentrações para um cristal "perfeito". Uma vez que a difusão do muão é uma sonda por excelência da estrutura do material (à medida que a difusão evolui, o muão vai percorrendo um volume crescente da amostra), espera-se que as diferentes situações estruturais que estão na origem das diferentes condutividades se traduzam nos parâmetros que caracterizam a difusão.

Um aspecto interessante contido na figura 5.2 e na tabela 5.2 é a coincidência da temperatura de ocorrência de difusão em amostras de CuInSe_2 de tipo p e tipo n, associada à verificação de energias de activação praticamente idênticas, embora com factores pré-exponenciais substancialmente diferentes. Assim, a profundidade do poço de potencial do muão a baixas temperaturas (suposto estacionário na posição anti-bonding do ião não metálico Se), expressa pela energia de activação, é idêntica nas duas amostras, embora a largura (traduzida pelo factor pré-exponencial) seja razoavelmente maior para a amostra do tipo n. Este facto pode ser justificado pela diferente estequiometria das duas amostras, traduzida na diferente condutividade; esta diferente estequiometria conduz a diferentes probabilidades de formação dos diferentes defeitos estruturais, que se reflectem muito provavelmente em distorções de carácter um pouco diferente na posição do muão. Assim, a diferente largura do poço de potencial onde o muão se encontra parece ser um reflexo da importância da estrutura local e da sensibilidade desta à estequiometria.

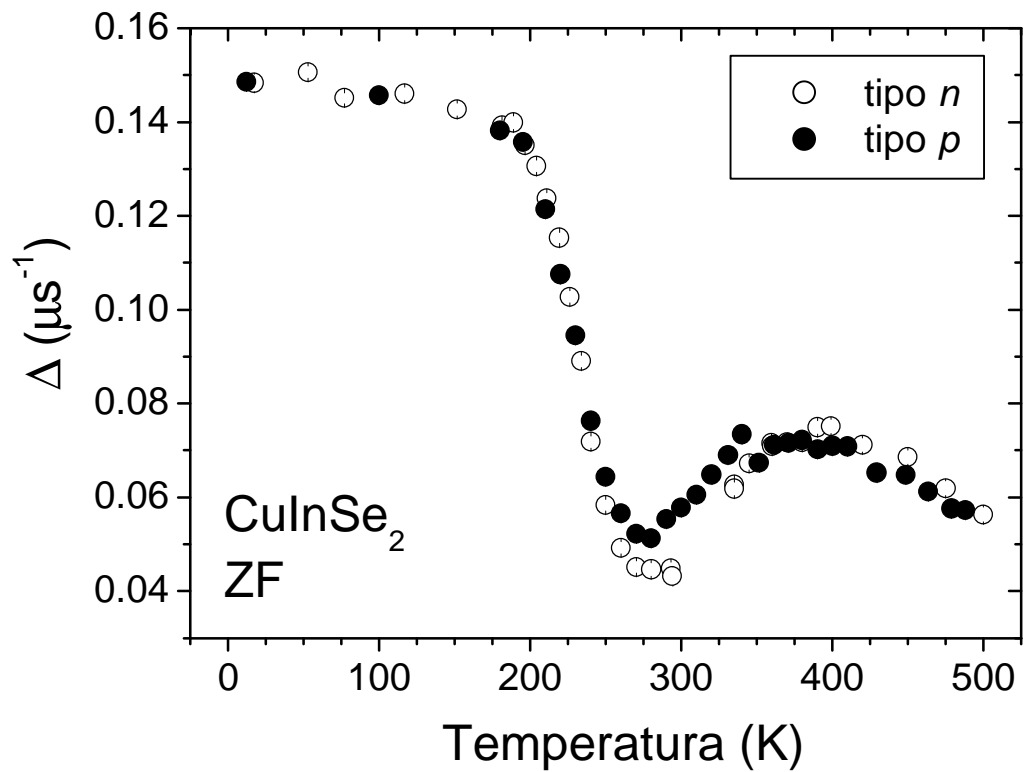


Figura 5.2: Comparação dos resultados da relaxação dipolar estática para CuInSe_2 em função da dopagem. A gama de temperaturas onde ocorre a difusão é a mesma, mas na amostra de tipo n o pico de captura aparenta ser ligeiramente mais largo, indicando que a libertação do muão ocorre a temperaturas mais elevadas.

Variacão com a composico As ...guras 5.4, 5.5 e 5.3 encerram uma mensagem importante na variao com a composico: a variao da gama de temperaturas onde ocorre motional narrowing (e, logo, difusão)  apenas claramente aparente na ...gura 5.4, onde se resume a variao com o ião não metálico do grupo VI (S, Se, Te). Veri...ca-se um claro desvio da gama de temperaturas de difusão para temperaturas mais baixas  medida que aumenta o peso atmico do ião VI. Embora de forma bastante menos clara, o andamento das energias de activaco (expressas na tabela 5.2) apresenta uma tendência semelhante, diminuindo visivelmente para CuInTe_2 em relao a CuInSe_2 e CuInS_2 . Quer na ...gura 5.3, que expressa a variao com o ião metálico do grupo I (Cu, Ag), quer na ...gura 5.5 (onde se apresenta a variao com o ião metálico do grupo III - Ga, In) não  perceptível qualquer diferença, para além da motivada pelo diferente valor dos momentos magnéticos nucleares.

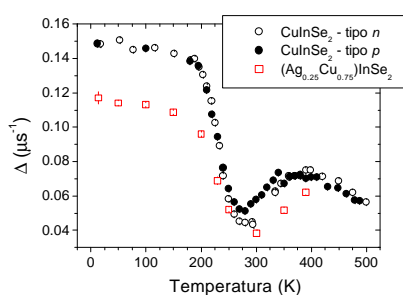


Figura 5.3: Comparaco dos resultados da relaxaco dipolar em campo zero nos sistemas CuInSe_2 e $(\text{Ag}_{0.25}\text{Cu}_{0.75})\text{InSe}_2$. A relaxaco  claramente inferior na amostra contendo núcleos de prata, devido ao momento magnético desprezvel destes. Não se veri...ca, no entanto, uma variao apreciável da gama de temperaturas onde ocorre difusão.

Este efeito constitui um reforço substancial da hipótese de o muão se localizar, a temperaturas baixas, na posicão anti-bonding do ião não metálico VI. De facto, uma vez que a difusão corresponde  libertaco do muão da posicão ocupada a baixas temperaturas, a explicaco mais plausível para a dependência da temperatura a que ocorre a difusão com o peso do ião do grupo VI  a existência de uma ligaco química do muão a este ião. Se o muão não estiver ligado ao ião VI, torna-se difícil compreender como pode ser tão sensível ao peso deste ião. Nesta interpretao,  medida que o peso do ião cresce a ligaco muão-ião ...ca cada vez mais tnue, correspondendo a um poço de potencial menos profundo e, logo, a uma ligaco mais fácil de quebrar por aumento de temperatura.

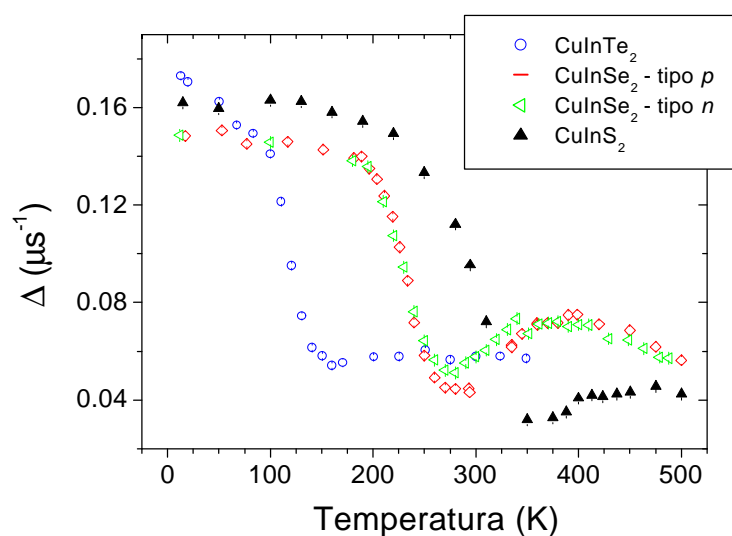


Figura 5.4: Comparação dos resultados da relaxação dipolar estática em campo zero para CuInS_2 , CuInSe_2 e CuInTe_2 . É particularmente aparente o desvio da gama de temperaturas de difusão para temperaturas baixas à medida que aumenta o peso atômico do ião não metálico.

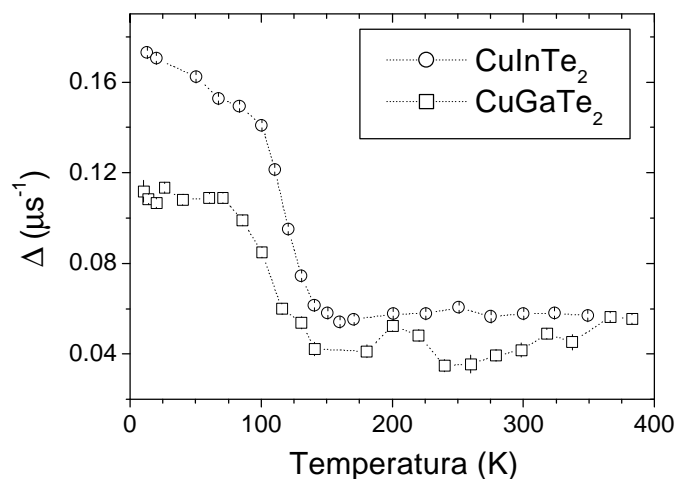


Figura 5.5: Comparação dos resultados da relaxação dipolar em campo zero nos sistemas CuGaTe_2 e CuInTe_2 . A relaxação dipolar em CuGaTe_2 é claramente inferior à de CuInTe_2 , devido ao menor momento magnético nuclear dos núcleos de Ga. Atente-se na gama de temperaturas onde ocorre difusão ser sensivelmente a mesma.

Caso de CuGaTe_2 e AgGaTe_2 No quadro exposto acima, os dados de CuGaTe_2 e AgGaTe_2 , expressos na figura 5.6 apresentam dificuldades de interpretação acrescidas. A difusão em CuGaTe_2 ocorre numa gama de temperaturas relativamente baixa (85 - 140K). Esta gama é praticamente coincidente com a gama de temperaturas onde ocorre a difusão em CuInTe_2 , conforme esperado a partir da hipótese de localização do muão na posição anti-bonding do ião não metálico do grupo VI. No entanto, nesta mesma gama de temperaturas observa-se em AgGaTe_2 o aparecimento de uma fracção de relaxação rápida (figura 4.19), que surge associada a um ligeiro narrowing. Dado o reduzido valor das taxas de relaxação em AgGaTe_2 , não é possível efectuar a análise com uma Kubo-Toyabe dinâmica nesta região e verificar se a frequência de salto segue uma lei de Arrhenius, pois o ajuste não é convergente; verificamos porém a aparência de um comportamento de Arrhenius, neste composto, na gama 200 - 260K. Comparando com a figura 5.6, torna-se evidente que esta região de 200K a 260K corresponde, em CuGaTe_2 , à parte descendente do pico que foi atribuído à captura do muão; nesta zona a função de Kubo-Toyabe dinâmica já não é um bom modelo, mas ainda assim indica, quando aplicada a estes dados de CuGaTe_2 , valores da frequência de salto que indiciam um comportamento de Arrhenius (tal como em AgGaTe_2 , na mesma gama de temperatura).

A figura 5.7 ilustra os valores obtidos para a frequência de salto dos dados de CuGaTe_2 nesta gama. O número de pontos experimentais adquirido é insuficiente para a clarificação do assunto, mas do raciocínio que seguimos acima surge a questão de saber até que ponto a presença de fracções paramagnéticas em AgGaTe_2 na gama 120 - 160 K não pode, no contexto das reduzidas taxas de relaxação observadas, estar a mascarar os efeitos da difusão neste composto. Seguindo esta linha de pensamento, somos levados a pensar que não é de excluir a hipótese de a difusão ocorrer na gama 80 - 120K nos dois compostos, sendo o motional narrowing pouco evidente em AgGaTe_2 devido ao pequeno valor dos momentos nucleares e à interacção com a fracção paramagnética. Seguir-se-ia a captura na gama 175 - 225K e libertação sucessiva. Obviamente, a exploração deste assunto é uma possível e desejável linha de acção futura.

Captura em defeitos

Os resultados da aplicação do modelo de captura simples aos dados experimentais, obtidos na secção 4.4, encontram-se resumidos na tabela 5.3: relaxação dipolar sentida pelo muão na posição do defeito, Φ_{trap} , e factor pré-exponencial χ_0^f da lei de Arrhenius associada à captura (ver equação 4.21 e a discussão correspondente).

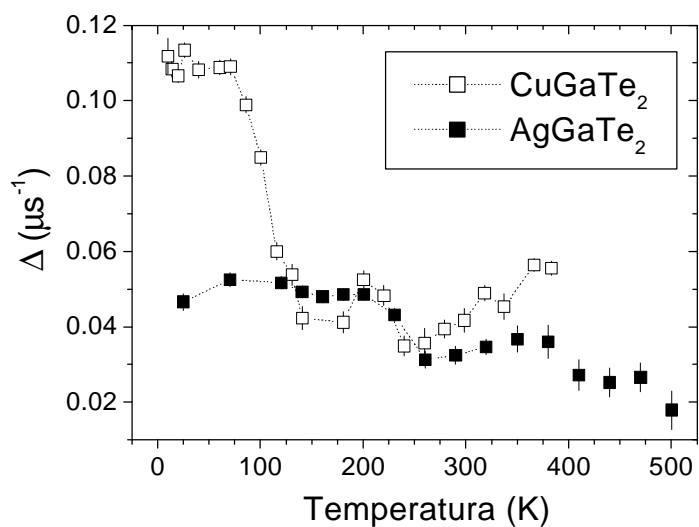


Figura 5.6: Comparação dos resultados da relaxação dipolar em campo zero nos sistemas CuGaTe_2 e AgGaTe_2 .

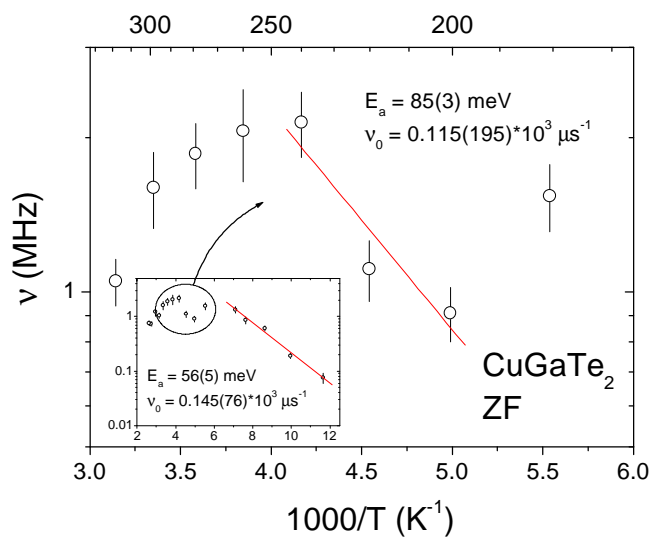


Figura 5.7: CuGaTe_2 : gráfico de Arrhenius da frequência de salto na gama 200 - 250K. Este comportamento corresponde provavelmente a um novo predomínio da difusão em gamas de temperatura onde a captura no defeito deixa de ser favorável do ponto de vista energético.

	Ocorrência de captura	$\lambda_0^f = 10^i \text{ s}^{-1}$	$\Phi_{\text{trap}} = 1 \text{ s}^{-1}$
CuInSe ₂ (tipo p)	260 - 340K	7.2(4)	0.084(1)
CuInSe ₂ (tipo n)	260 - 335K	10.3(27)	0.082(5)
(Ag _{0.25} Cu _{0.75})InSe ₂	300 - 390K	3.9(9)	0.098(9)
CuInS ₂	350 - 400K	13(5)	0.049(3)
CuInTe ₂	160 - 300K	8690(540)	0.212(16)
CuGaTe ₂	140 - 200K	960(220)	0.066(4)
AgGaTe ₂	260 - 319K	7(4)	0.029(3)

Tabela 5.3: Quadro resumo da gama de temperaturas onde a captura simples é o processo predominante, para todos os compostos estudados. Indica-se também o factor pré-exponencial e a relaxação dipolar junto ao defeito obtidos na análise da secção 4.4.

Obviamente, a interpretação destes resultados pressupõe um conhecimento prévio do tipo de defeitos esperados nas calcopirites. Conforme já referimos, estas são semicondutores altamente compensados onde a dopagem é essencialmente devida a defeitos estruturais provocados por desvios da composição em relação à estequiometria. Se estes desvios não forem excessivamente grandes, os defeitos estruturais induzidos serão essencialmente defeitos pontuais [NEU90]. Os defeitos pontuais principais podem ser devidos a lacunas (isto é, posições cristalógraficas no cristal perfeito que não são ocupadas), a átomos deslocados (ocupando posições que no cristal perfeito são intersticiais) ou a átomos em posições trocadas (ou seja, ocupando posições cristalógraficas de átomos de outras espécies presentes no cristal; usa-se em geral a designação anglo-saxónica antisite). Nestes semicondutores ternários do tipo I-III-VI₂, os defeitos pontuais podem ser de 12 tipos:

- 2 três tipos de lacunas: V_I, V_{III}, V_{VI}
- 2 três tipos de posições intersticiais: I_i, III_i, VI_i
- 2 seis tipos de antisites: $I_{III}, I_{VI}, III_I, III_{VI}, VI_I, VI_{III}$

onde V_{\otimes} designa uma lacuna da espécie atómica \otimes , A_i designa um átomo da espécie A numa posição intersticial e A^- indica um átomo A ocupando a posição de um átomo $^-$.

Cálculos teóricos efectuados para o sistema CuInSe_2 ([ZHA98]) indicam que as energias de formação dos diferentes tipos de defeito variam sensivelmente com a posição do nível de Fermi, bem como com a posição do potencial químico das diferentes espécies atómicas. A ordem das energias de formação obtidas é a seguinte:

- ² $V_{\text{Cu}} < \text{Cu}_{\text{In}} < V_{\text{In}} < \text{Cu}_i < \text{In}_{\text{Cu}}$, para sistemas tipo n superabundantes em Cu e em In
- ² $V_{\text{Cu}} < \text{Cu}_{\text{In}} < \text{In}_{\text{Cu}} < \text{Cu}_i < V_{\text{In}}$, para sistemas tipo p superabundantes em Cu e em In
- ² $V_{\text{Cu}} < V_{\text{In}} < \text{In}_{\text{Cu}} < \text{Cu}_{\text{In}} < \text{Cu}_i$, para sistemas tipo n superabundantes em In e pobres em Cu
- ² $V_{\text{Cu}} < \text{In}_{\text{Cu}} < V_{\text{In}} < \text{Cu}_{\text{In}} < \text{Cu}_i$, para sistemas tipo p superabundantes em In e em Cu
- ² $\text{Cu}_{\text{In}} < V_{\text{In}} < V_{\text{Cu}} < \text{Cu}_i < \text{In}_{\text{Cu}}$, para sistemas tipo n superabundantes em Cu e pobres em In
- ² $\text{Cu}_{\text{In}} < V_{\text{Cu}} < V_{\text{In}} < \text{Cu}_i < \text{In}_{\text{Cu}}$, para sistemas tipo p superabundantes em Cu e pobres em In

Estes mesmos cálculos teóricos justificam simultaneamente a existência de compostos ordenados não-estequiométricos (como CuIn_5Se_8 , CuIn_3Se_5 , $\text{Cu}_3\text{In}_5\text{Se}_9$ e outros) e o carácter benigno (do ponto de vista da condutividade eléctrica) dos defeitos estruturais pela formação do complexo $2V_{\text{Cu}}^i + \text{In}_{\text{Cu}}^{2+}$; a energia de formação deste complexo é particularmente baixa, dado o carácter pouco profundo (shallow) na banda proibida do nível aceitador da lacuna de cobre.

As amostras de CuInSe_2 por nós utilizadas correspondem a uma estequiometria superabundante em Cu e em In (no caso da amostra do tipo p) e a uma estequiometria superabundante em Cu mas pobre em In (no caso da amostra do tipo n)². Esta informação permitir-nos-á seguidamente utilizar a informação teórica disponível e conjugá-la com o valor experimental da relaxação dipolar junto ao defeito (Φ_{trap} na tabela 5.3) para estimarmos a posição do muão após a captura. No entanto, podemos desde já concluir que a lacuna de cobre, V_{Cu} , é o defeito mais abundante na amostra de tipo p, sendo relativamente menos abundante na amostra de tipo n, onde esperamos que prevaleçam os antisites do tipo Cu_{In} e as lacunas de índio.

²M. V. Yakushev, comunicação privada.

Relaxação dipolar junto ao defeito No que diz respeito às amostras de CuInSe_2 , verificamos que a relaxação Φ_{trap} é praticamente a mesma nos dois tipos, sendo bastante inferior à relaxação observada em temperaturas baixas (e que corresponde, conforme já referimos, a muões estáticos na posição anti-bonding do ião não metálico de Se). Uma redução tão pronunciada da taxa de relaxação indica que o muão, quando capturado pelo defeito, fica estacionado a uma distância maior dos momentos magnéticos nucleares presentes do que a temperaturas baixas. Então, atendendo a que os resultados teóricos indicam as lacunas de cobre e de índio como defeitos bastante prováveis (sendo até a lacuna de cobre o defeito mais provável no caso da nossa amostra do tipo p), é razoável considerarmos estes defeitos pontuais como candidatos por excelência. Observando-se em todas as amostras (excepto CuInTe_2) uma relaxação dipolar reduzida de forma semelhante, é razoável tomar as lacunas como bons candidatos em todas as amostras.

Empreendemos assim um cálculo sistemático, para todos os compostos estudados, da taxa de relaxação em campo zero prevista a partir da equação 3.15 (aproximação puramente dipolar de Van Vleck). Resulta-se que experiências por nós realizadas na amostra de CuInSe_2 (tipo p) na geometria de campo transversal no PSI, às temperaturas em que se observa a formação do pico de captura, indicam que a relaxação não depende da intensidade do campo magnético aplicado, tal como sucede a baixa temperatura [GIL99a], o que reforça a hipótese de que as relaxações observadas são de origem puramente dipolar magnética, justificando a comparação com o limite de Van Vleck.

No cálculo do limite de Van Vleck para a relaxação dipolar em campo zero, usamos o programa Sommes, desenvolvido pelo Dr. Dalmas de Réotier, e que utiliza dados fornecidos pelo utilizador acerca da estrutura cristalográfica do cristal em estudo, procedendo ao cálculo, entre outras, da relaxação de Van Vleck nas posições desejadas. Note-se que as somas do tipo 3.15 se estendem, em princípio, para todos os núcleos da amostra; no entanto, a forte dependência com a distância muão-núcleo leva a que apenas os vizinhos mais próximos do muão contribuam efectivamente para a relaxação. Nos cálculos efectuados, optámos por calcular a contribuição para a relaxação de todos os núcleos a uma distância inferior a 45 Å. Para além disso, o programa permite apenas a consideração de um isótopo para cada espécie atómica. Resulta-se ainda que os cálculos são efectuados para um cristal perfeito, existindo apenas a possibilidade de calcular a relaxação do muão na lacuna de um dado átomo. Neste quadro, calculámos para todos os compostos (excepto $(\text{Ag}_{0.25}\text{Cu}_{0.75})\text{InSe}_2$) a relaxação esperada em campo zero para muões localizados em lacunas dos iões metálicos (V_I e V_{III}), no caso de amostras policristalinas.

Os resultados destes cálculos teóricos estão sumariados na tabela 5.4. Atente-se nos diferentes valores obtidos para compostos onde os isótopos magnéticos são os mesmos, e que se devem ao efeito das diferentes distâncias dos núcleos à posição do muão, devido aos diversos parâmetros da rede cristalina. Estas diferenças permitem sublinhar a importância da distância dos núcleos mais próximos do muão na relaxação.

	Isótopos	$\Phi (V_I) = {}^1s_i^{-1}$	$\Phi (V_{III}) = {}^1s_i^{-1}$
CuInSe ₂	⁶³ Cu e ¹¹⁵ In	0.0997	0.085
CuInS ₂	⁶³ Cu e ¹¹⁵ In	0.1140	0.097
CuInTe ₂	⁶³ Cu e ¹¹⁵ In	0.0812	0.0693
CuGaTe ₂	⁶³ Cu e ⁶⁹ Ga	0.0473	0.0484
AgGaTe ₂	¹⁰⁹ Ag e ⁶⁹ Ga	0.0321	0.0256

Tabela 5.4: Valores calculados, em cada composto, para a relaxação dipolar na lacuna do ião metálico do grupo I (V_I) e na lacuna do ião metálico do grupo III (V_{III}). Admitiu-se uma abundância natural de 100 dos grupos I e III indicados na tabela. Desprezou-se a contribuição dos isótopos dos núcleos de átomos não metálicos do grupo VI (por apresentarem pequenas abundâncias naturais de isótopos com spin).

A comparação dos valores teóricos da tabela 5.4 com os valores experimentais de Φ_{trap} da tabela 5.3 requer algum cuidado, motivado pelas aproximações utilizadas no cálculo. A aproximação mais drástica relaciona-se com o facto de se ignorar a distorção local da rede cristalina introduzida pela presença de uma impureza electricamente carregada como o $^{1+}$; esta distorção pode conduzir quer a um afastamento quer a uma aproximação dos iões vizinhos, alterando substancialmente a relaxação dipolar [SCH85]. Uma primeira comparação dos valores previstos com os valores experimentais permite pensar o seguinte:

- ² o valor da relaxação experimental em CuInSe₂ é coincidente com o valor esperado para o muão numa lacuna de In num cristal perfeito; no entanto, o valor previsto para muões em lacunas de Cu é apenas cerca de 10% superior, pelo que esta hipótese não só não pode ser excluída,

como permanece como hipótese bastante forte, uma vez que é de esperar a existência de distorções locais da rede cristalina favorecendo o afastamento dos iões mais próximos (e logo diminuindo a relaxação). Verificamos ainda que o valor encontrado para a amostra de tipo p é idêntico ao valor da relaxação junto ao defeito na amostra de tipo n, o que indica que a localização do muão capturado é nas duas amostras provavelmente a mesma. Tratar-se-á assim do mesmo defeito.

- ² a situação é semelhante em CuInS_2 , com o detalhe de que o valor experimental é cerca de 50% do valor calculado para uma lacuna de In na hipótese de ausência de distorções e apenas 40% do valor esperado para uma lacuna de Cu nas mesmas circunstâncias. A hipótese de o muão ocupar uma lacuna de Cu é pois menos convincente, por exigir uma distorção consideravelmente maior que no caso de CuInSe_2 .
- ² O valor experimental da relaxação junto ao defeito em CuInTe_2 exclui liminarmente a hipótese de o muão ser capturado numa lacuna. Em verdade, o valor experimental $\Phi_{\text{trap}} = 0.212(16) \text{ s}^{-1}$ é até superior ao valor $\Phi = 0.170(6) \text{ s}^{-1}$ obtido em temperaturas baixas, o que sugere que o muão é capturado em posições mais próximas de núcleos magnéticos.
- ² A situação do composto CuGaTe_2 é excepcional: o valor da relaxação junto ao defeito é também superior ao valor calculado, mas a situação não é tão clara como em CuInTe_2 , embora permita pensar de modo semelhante na exclusão da hipótese de localização numa lacuna metálica (Cu ou In). Supondo, por simplicidade, que os defeitos responsáveis pela captura nos dois compostos são análogos, o efeito menos pronunciado observado em CuGaTe_2 poderá dever-se ao momento magnético consideravelmente menor do ^{69}Ga em relação ao ^{115}In ($2.01 \mu_N$ vs. $5.54 \mu_N$). Obviamente, a suposição que se trata do mesmo defeito nos dois compostos é meramente especulativa, tendo utilidade apenas para orientar eventuais pesquisas futuras.
- ² O problema em AgGaTe_2 é outro e relaciona-se com a hipótese anteriormente avançada de o nosso modelo poder não estar a descrever correctamente a física do sistema. Se tomarmos o valor experimental obtido a partir da análise descrita como um bom valor, então a comparação com os valores teóricos sugere a localização numa lacuna de Ag, associado a uma distorção local dos iões metálicos favorecendo o respectivo afastamento do muão.

Em resumo, os resultados para a relaxação dipolar do muão junto ao defeito permitem pensar que os muões são capturados em geral pelas lacunas dos iões metálicos dos grupos I ou III. Em CuInTe_2 e CuGaTe_2 , no entanto, esta hipótese é excluída em favor da captura em posições próximas de núcleos magnéticos (Cu ou In/Ga).

Concentração dos defeitos Outro aspecto relevante dos dados experimentais prende-se com o factor pré-exponencial ζ_0^f que traduz o número médio de saltos N efectuados pelo muão antes de ser capturado, conforme discutimos na secção 4.4.1. De acordo com a equação 4.22:

$$N = \zeta_0^f \circ_0 \quad (5.1)$$

sendo \circ_0 o factor pré-exponencial caracterizando a difusão (cujos valores experimentais se encontram na tabela 5.2). Sendo \gg a distância típica percorrida pelo muão num salto (correspondendo à distância média entre posições adjacentes do muão a baixa temperatura) e admitindo por simplicidade que o muão que a difusão corresponde a um passeio aleatório a três dimensões [CHA43] [REI65], a dispersão $\overline{r^2}$ na distância à origem r após N saltos é:

$$\overline{r^2} = N \gg^2 \quad (5.2)$$

pele que o muão, nesses N saltos, percorre tipicamente distâncias d da ordem de $\sqrt{\overline{r^2}}$ (a distância média à origem após N saltos é, como sabemos, nula). Então, o volume médio V percorrido pelo muão até ser capturado será:

$$V = \frac{1}{d^3} = \frac{1}{N^{3/2} \gg^3} \quad (5.3)$$

No seu percurso, o muão é capturado pelo defeito apenas quando passa a ocupar uma distância deste inferior a uma certa distância crítica, dita raio de captura. Se admitirmos que o raio de captura é inferior à distância l entre os sítios intersticiais pelos quais o muão difunde, então a concentração de defeitos C corresponderá simplesmente ao inverso de V :

$$C = \frac{1}{V} \quad (5.4)$$

É claro que se por algum motivo o raio de captura for superior a l (por exemplo, devido a distorções alargadas da rede ou por os defeitos serem negativamente carregados, atraindo muões quando estes ainda se encontram a distâncias superiores a l), o valor da concentração extraído a partir da equação 5.5 corresponderá a um valor efectivo C_{ef} , traduzindo a convolução das diferentes contribuições. Este valor efectivo será no entanto sempre superior ao verdadeiro valor da concentração de defeitos.

A tabela 5.5 sintetiza os valores do número médio de saltos N e da concentração (efectiva) de defeitos obtidos dos valores experimentais a partir das equações 5.1 e 5.5, respectivamente. Admitimos para l um valor de 1.5\AA , que traduz o valor mínimo possível entre duas posições intersticiais adjacentes. Os valores de concentração efectiva indicados devem assim entender-se como maximizantes. As imprecisões indicadas para as concentrações efectivas foram determinadas por aplicação directa da expressão de propagação dos erros à equação 5.5, sem considerar a imprecisão no comprimento do salto (obtendo-se $\frac{3}{4}C_{ef} = \frac{3}{2} \frac{C_{ef}}{N} \frac{3}{4}N$), pelo que são necessariamente subestimados.

	N	$C_{ef}=10^{21}\text{cm}^{-3}$
CuInSe_2 (tipo p)	17(1)	4.2(4)
CuInSe_2 (tipo n)	162(42)	0.14(6)
$(\text{Ag}_{0.25}\text{Cu}_{0.75})\text{InSe}_2$	0.46(45)	950(1400)
CuInS_2	22(29)	3(6)
CuInTe_2	973(327)	0.010(5)
CuGaTe_2	14(3)	5.7(18)
AgGaTe_2	4(6)	37(83)

Tabela 5.5: Quadro resumo dos valores do número médio de saltos efectuados pelo muão antes de ser capturado, bem como de uma estimativa da concentração de defeitos determinada paralelamente. Note-se que os valores das imprecisões para a concentração efectiva estão claramente subestimados, conforme se discute no texto.

Os valores indicados para as duas amostras de CuInSe_2 são particularmente interessantes. De facto, verificamos que a concentração dos defeitos responsáveis pela captura é uma ordem de grandeza inferior na amostra de tipo n. Quando analisámos a relaxação dipolar no defeito concluímos que quer a lacuna de Cu quer a lacuna de In constituíam bons candidatos, indicando os valores semelhantes da relaxação dipolar encontrados que o defeito responsável pela captura é provavelmente o mesmo. No entanto, os dados teóricos já atrás referidos permitem lançar alguma luz sobre a questão: esperamos que a concentração de lacunas de Cu seja razoavelmente abundante na amostra de tipo p (e que as lacunas de In sejam bastante mais improváveis), devido à reduzida energia de formação. Efectivamente, a concentração encontrada de $4.2 \times 10^{21} \text{cm}^{-3}$ é absurdamente elevada, correspondendo grosso modo a 1.6 lacunas por célula unitária. Este valor irrealisticamente levado traduz necessariamente a existência de um raio de captura do defeito que se estende por muitas células unitárias. Este efeito pode ser justificado atendendo a que se espera que as lacunas de Cu sejam negativamente carregadas, constituindo pólos de atracção para o 1^+ em difusão rápida. Com estes dados, é no entanto impossível distinguir a contribuição da concentração de defeitos proper da contribuição da atracção electrostática muão/lacuna. Podemos ainda assim admitir que a natureza desta contribuição electrostática deve ser muito semelhante em CuInSe_2 - tipo p e em CuInSe_2 - tipo n, pelo que a diferença nos valores da concentração efectiva reflectirá a diferença nos valores de concentração real. Os nossos resultados correspondem assim às expectativas teóricas de que a concentração de lacunas de Cu seja bastante inferior na amostra de tipo n.

Parece então bastante razoável propôr a lacuna de Cu como principal defeito responsável pela captura do muão em CuInSe_2 .

Desconhecemos a existência de previsões teóricas semelhantes levadas a cabo nos outros sistemas que estudámos experimentalmente, embora as semelhanças entre os diferentes compostos não façam prever diferenças fundamentais. Limitamo-nos assim a breves observações sobre os valores das concentrações de defeitos estimados para as outras amostras estudadas:

- ² Em CuInTe_2 o valor substancialmente mais pequeno da concentração de defeitos surge associado ao valor elevado da relaxação dipolar junto ao defeito, justificando o facto de, apesar desta, não se observar a formação de qualquer pico de captura na figura 4.16. O patamar aí observado após a ocorrência de motional narrowing parece assim corresponder ao delicado equilíbrio entre o reduzido número de muões que

consegue atingir o defeito e a relaxação elevada sentida pelos muões capturados. Como vimos, o defeito responsável pela captura não pode ser uma lacuna, embora seja de esperar que se trate ainda de um defeito estrutural. O desconhecimento da estequiometria da amostra (e, ainda que esta fosse conhecida, o desconhecimento das expectativas teóricas quanto aos defeitos mais prováveis) não nos permite ir mais além na identi...cação do defeito.

- ² A imprecisão do valor da concentração de defeitos efectiva em CuInS_2 não permite mais do que estimar a ordem de grandeza respectiva. O valor encontrado é semelhante ao valor em CuInSe_2 , o que indica (admitindo que o muão é capturado numa lacuna), que a probabilidade de formação de lacunas neste composto é semelhante.
- ² O valor bastante considerável da concentração de defeitos em CuGaTe_2 permite duvidar da hipótese, adiantada na discussão do valor da relaxação dipolar junto ao defeito, de que o defeito responsável pela captura é o mesmo que em CuInTe_2 . No entanto, a diferença de concentração pode dever-se apenas a diferenças no carácter estequiométrico das duas amostras. Um conhecimento mais profundo das características das amostras revela-se assim importante para o prosseguimento deste estudo.
- ² A enorme imprecisão associada ao valor de concentração obtida para os sistemas $(\text{Ag}_{0.25}\text{Cu}_{0.75})\text{InSe}_2$ e AgGaTe_2 exclui a possibilidade de discussão destes resultados.

Libertação do muão Os resultados obtidos pela aplicação do modelo de captura e libertação do muão aos dados nas amostras de CuInSe_2 e de CuInS_2 encontram-se resumidos na tabela 5.6. Observamos diferenças substanciais entre as duas amostras de CuInSe_2 : a energia de activação para a libertação do muão do defeito (que traduz a profundidade do poço de potencial associado) é particularmente mais elevada no caso da amostra de tipo n. Admitindo que o muão se encontra capturado em lacunas de Cu, a diferença nesta energia de activação traduz muito provavelmente a diferente configuração local; conforme apontámos já, estas amostras são particularmente abundantes em defeitos estruturais, cujas concentrações estão associadas à dopagem e à estequiometria. Assim, nesta interpretação, a diferença na profundidade do poço de potencial traduzirá as diferenças estruturais locais/distorções associadas a concentrações diferentes dos diversos defeitos estruturais. Reitera-se ainda que os resultados elevados da concentração efectiva traduzem uma acção de longo alcance dos defeitos no comportamento do muão em elevadas temperaturas, o que reforça a hipótese de associação da profundidade do poço de potencial no defeito com os defeitos estruturais. Os resultados em CuInS_2 indicam um defeito ainda mais profundo.

Os valores obtidos para o factor pré-exponencial são mais uma vez demasiado imprecisos, mas a ordem de grandeza obtida parece indicar que o processo de libertação continua a ser um processo de difusão por efeito de túnel assistido por fonões.

	Captura e libertação	$E_a = \text{meV}$	$\tau_0^t = 10^i \text{ } ^3\text{s}$
CuInSe_2 (tipo p)	361.4 - 390.3K	267(40)	9(11)
CuInSe_2 (tipo n)	360 - 450K	664(79)	0.002(4)
CuInS_2	>500K	& 1000	» 10

Tabela 5.6: Quadro resumo da gama de temperaturas onde se aplica o modelo de captura e libertação, para os compostos onde tal pode ser feito. Indica-se ainda a energia de activação para a libertação, bem como uma estimativa do factor pré-exponencial.

5.2 Conclusões

Em resumo, as principais conclusões que extraímos dos nossos resultados são as seguintes:

- ² nas calcopirites o muão termaliza essencialmente numa fracção diamagnética, identi...cada como sendo μ^+ .
- ² uma pequena fracção dos muões termaliza em fracções paramagnéticas, aparentemente de interacção hiper...na elevada; não é no entanto de excluir a possibilidade de formação de muónio de diminuta interacção hiper...na;
- ² há evidência de interacção entre as fracções diamagnéticas e as fracções paramagnéticas.
- ² o muão difunde a uma temperatura que é essencialmente controlada pelo ião não metálico VI, o que suporta a hipótese anteriormente formulada de o muão se localizar na posição anti-bonding deste ião a baixas temperaturas;
- ² após a difusão, o muão é geralmente capturado em defeitos. Os defeitos estruturais parecem desempenhar aqui um papel predominante.
- ² Em CuInSe_2 , a hipótese mais provável é a captura de Cu. Das restantes calcopirites, apenas em CuInTe_2 e CuGaTe_2 a hipótese de captura em lacunas do ião metálico do grupo I (neste caso, Cu) é claramente posta de lado, em favor da captura junto a núcleos com momento magnético. A diferença não parece ser, no entanto, de carácter fundamental, mas meramente circunstancial e é atribuída à diferente composição/estequeometria.
- ² A profundidade do poço de potencial em que o muão é capturado em CuInSe_2 é bastante maior na amostra de tipo n do que na amostra de tipo p, o que é atribuído às diferentes con...gurações locais/distorções nestas duas amostras.

5.3 Perspectivas Futuras

Um dos grandes trunfos da investigação científica consiste antes na abertura de possibilidade para novas perguntas do que nas novas respostas formuladas. Nesta secção tentamos sistematizar algumas perguntas que ficaram sem resposta e algumas questões levantadas no decurso deste trabalho. Dividimos estas questões em três grupos: refinamento da análise dos dados já obtidos através do estabelecimento de modelos alternativos de análise; aprofundamento do estudo do comportamento da fracção diamagnética através do prosseguimento do estudo sistemático com a composição, associado a uma adequada caracterização das amostras; estudo do comportamento das fracções paramagnéticas observadas. Destes grupos de questões, os dois primeiros correspondem a um estudo sistemático obviamente interessante, constituindo uma contribuição adicional de grande importância. O último grupo permanece no entanto quase completamente como terra incognita, sendo do nosso ponto de vista o mais interessante para a prossecução de estudos visando como primeiro objectivo o estabelecimento de física fundamental.

5.3.1 Modelos alternativos de análise

Os modelos de análise por nós utilizados não são, obviamente, os únicos possíveis, correspondendo a aproximações que foram sendo enumeradas durante a exposição.

Interacção quadrupolar eléctrica

Uma das aproximações utilizadas consistiu em desprezar o efeito da presença de momentos quadrupolares eléctricos nucleares na relaxação do spin do muão. Esta questão, que vinha já dos trabalhos anteriores, é de particular interesse na discussão da localização do muão a temperaturas baixas. As nossas conclusões sobre o efeito do ião não metálico na difusão amenizaram no entanto a relevância do estudo deste efeito. Conforme já referimos, apresentamos no apêndice II uma descrição detalhada de um possível procedimento a seguir para a consideração desta interacção.

Descrição alternativa da captura e libertação

Obviamente, as funções utilizadas para descrição da evolução temporal da polarização do muão no caso de ocorrência de captura e libertação estão fortemente condicionadas pelo pressuposto de que este fenómeno é lento em

comparação com o tempo de vida do muão e com a janela de observação experimental. Apesar disso, os nossos resultados não parecem contradizer esta hipótese. No entanto, foram já utilizados outros modelos mais gerais na descrição de dados semelhantes: o modelo utilizado por Hempelmann et al. [HEM98] utiliza uma técnica baseada no cálculo de transformadas de Laplace (semelhante à descrita na secção 3.3.2. para obtenção da função de Kubo-Toyabe dinâmica) para obter as funções de relaxação. Trata-se, no entanto, de um modelo extremamente pesado, de diversos pontos de vista (os seus utilizadores não dispensaram, por exemplo, a colaboração de um matemático para a sua implementação). Outro modelo, utilizado por Borghini et al. [BOR78], opta por fazer uma descrição diferencial (ao invés da formulação integral por nós adoptada), adoptando e resolvendo equações diferenciais para os processos de captura e libertação.

5.3.2 Estudo sistemático com a composição

É de todo o interesse prosseguir o estudo do comportamento do muão com a variação sistemática da composição, o qual pode avançar em duas frentes:

1. Alargamento do estudo a outras calcopirites: por exemplo, dadas as particularidades observadas em CuGaTe_2 , seria interessante dispor de amostras de CuGaS_2 e CuGaSe_2 , no sentido de efectuar um estudo semelhante ao apresentado, nesta dissertação para os compostos CuInX_2 ($X=\text{S, Se, Te}$). Este estudo permitiria testar a hipótese de semelhança de comportamento em todas as calcopirites e, em particular, a hipótese de ligação do muão ao ião não-metálico VI.
2. Alargamento a compostos mistos quaternários: este tipo de estudo foi apenas iniciado neste trabalho com as primeiras experiências em $(\text{Ag}_{0.25}\text{Cu}_{0.75})\text{InSe}_2$, e permitirá formar um quadro mais preciso da variação sistemática com a composição.

Obviamente, a condição sine qua non para a realização deste tipo de estudos é a existência de amostras adequadas.

Paralelamente surge claramente a necessidade de caracterização das amostras. De facto, conforme vimos no caso de CuInSe_2 , um adequado controlo da estequiometria corresponde a diferentes probabilidades de formação dos diversos defeitos estruturais, responsáveis por alterações na natureza dos portadores de carga. O avanço no estudo destes compostos exige pois o conhecimento da estequiometria das amostras. Este conhecimento, associado ao avanço paralelo nas previsões teóricas permitirá estabelecer um quadro sistemático da física dos defeitos em calcopirites.

5.3.3 Estudo experimental das fracções paramagnéticas

Há evidências suficientes para que possamos pensar que um fracção pequena (c. 10%) dos muões termaliza em fracções paramagnéticas. Terminado o estudo detalhado da fracção maioritária, é de todo o interesse caracterizar detalhadamente estas fracções. De facto (e apesar de minoritárias), estas desempenham sem dúvida um papel importante na física do comportamento do muão (e do hidrogénio) em semicondutores. O caminho a seguir passa, a nosso ver, pelo estudo detalhado das amostras onde é mais evidente a presença de fracções paramagnéticas: AgGaTe_2 e CuInTe_2 . Este tipo de estudos permitirá clarificar também o papel destas fracções no comportamento do muão na amostra de CuGaTe_2 . Entre as técnicas a utilizar, a já citada repolarização em campo longitudinal é certamente uma boa escolha, pelas possibilidades de caracterização da interacção hiperfina. Um estudo sistemático do comportamento da repolarização com a temperatura permitirá seguramente estabelecer um modelo para o comportamento das fracções paramagnéticas com a temperatura (permitindo, em particular, esclarecer aspectos como o da ocorrência de difusão em AgGaTe_2). A variação de campo longitudinal surge ainda associada à possibilidade de ocorrência de ressonância de níveis cruzados [CHO98] (level-crossing resonance, na designação anglo-saxónica), que constitui um auxiliar valioso na localização das diferentes fracções. Este tipo de estudo em campo longitudinal permitirá ainda iniciar a abordagem ao problema da interacção e inter-conversão das diferentes fracções.

Apêndice I - expressão analítica de termo₂ (t)

O termo 3.34 pode ser expresso analiticamente em função de funções erro. A expressão, obtida com o auxílio do programa Mathematica, encontra-se sintetizada a seguir. Temos

$$\text{termo}_2(t) = \text{termo}_{21} + \text{termo}_{22} + \text{termo}_{23} \quad (5)$$

onde

$$\text{termo}_{21}(t) = \frac{\Phi^2 \dot{\omega}_f^2 + 2(1 + \omega_f)(1 + \omega_f + \Phi^2 t \dot{\omega}_f)}{3\Phi^2 \dot{\omega}_f^2 (1 + \omega_f)} \exp\left(i \frac{\Phi^2 t^2}{2}\right) \quad (6)$$

$$\text{termo}_{22}(t) = i \frac{2 + 4\omega_f + \Phi^2 \dot{\omega}_f^2 + 2\omega_f^2 \dot{\omega}_f^2 \exp\left(i \frac{t + \omega_f t \dot{\omega}_f}{\dot{\omega}_f}\right)}{3\Phi^2 \dot{\omega}_f^2 (1 + \omega_f)} \quad (7)$$

$$\text{termo}_{23}(t) = \frac{\exp\left(\frac{(1 + \omega_f)(1 + \omega_f i + 2\Phi^2 t \dot{\omega}_f)}{2\Phi^2 \dot{\omega}_f^2}\right) \sqrt[4]{2} (1 + \omega_f)^2 \left[\text{erf}\left(\frac{1 + \omega_f}{2\Phi \dot{\omega}_f}\right) + \text{erf}\left(\frac{1 + \omega_f i + \Phi^2 t \dot{\omega}_f}{2\Phi \dot{\omega}_f}\right) \right]}{3\Phi^3 \dot{\omega}_f^3} \quad (8)$$

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$$

Re...ra-se que o termo₂₃ (t) é de difícil uso computacional para valores dos parâmetros Φ , ω_f e $\dot{\omega}_f$ que dão ao expoente da exponencial um valor elevado

(> 100). Neste caso, como a expressão é necessariamente convergente, a diferença de funções de erro entre parêntesis tende para valores próximos de zero, num exemplo particularmente intrincado de uma indeterminação do tipo $0 \text{ E } 1$. Para esta situação, e sabendo a priori que o valor de $\text{termo}_2(t)$ está necessariamente entre 0 e 1, optou-se por efectuar numericamente o cálculo do integral 3.34.

Apêndice II - Justificação da expressão 3.9

A evolução da componente x da polarização do spin do muão positivo na geometria de campo transversal $\mathbf{B} = B_0 \hat{k}$ é, como vimos, descrita convenientemente pela expressão

$$P_x(t) = e^{-\frac{1}{2}\gamma^2 t^2} \cos(\omega t + \phi) \quad (9)$$

onde $\omega = \gamma B_0$ é a frequência de Larmor da precessão do spin no campo e γ é a taxa de despolarização.

Van Vleck [VLE48] justificou teoricamente esta expressão, relacionando γ com o segundo momento da distribuição da componente z dos campos de indução local devido aos momentos dipolares nucleares:

$$\gamma^2 = \gamma_0^2 \overline{(\Delta B_z)^2} \quad (10)$$

onde $\overline{(\Delta B_z)^2} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (B_z)_j^2 - \bar{B}_z^2$, sendo N o número de núcleos da

amostra, e \bar{B}_z o campo médio. Resulta-se que a equação (10) se extrai como conclusão do tratamento quântico adequado feito por Van Vleck. A partir da expressão (10), é possível obtermos a expressão 3.9 que relaciona a relaxação com as grandezas físicas locais (momentos magnéticos nucleares, geometria local).

O campo de indução magnética \mathbf{B} criado pelo momento magnético \mathbf{m} (em \mathbf{R}_m) na posição \mathbf{R} é, do electromagnetismo clássico:

$$\mathbf{B} = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} [3(\mathbf{b} \cdot \mathbf{m}) \mathbf{b} - \mathbf{m}] \quad (11)$$

em que $\mathbf{r} = \mathbf{R} - \mathbf{R}_m$.

Assim, o campo de indução \mathbf{B}_j criado por um núcleo j , em \mathbf{r}_j , de momento magnético $\mathbf{h}_j = \gamma_j \mathbf{I}_j$, na posição \mathbf{r}_i de um muão positivo intersticial, é:

$$\mathbf{B}_j = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \mathbf{h}_j \times \mathbf{b}_{ij} - \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \mathbf{h}_j \mathbf{b}_{ij} \cdot \mathbf{b}_{ij} \quad (12)$$

onde $\mathbf{r}_j = \mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j$:

A respectiva componente B_z é:

$$(B_z)_j = \frac{\mu_0}{4\pi r^3} \gamma_j \left[\frac{x(I_x)_j + y(I_y)_j + z(I_z)_j}{r^2} - z \cos^2 \mu_j \right] \quad (13)$$

Tal como na secção 3.1, podemos argumentar que o muão só é afectado significativamente pela componente estática $(I_z)_j$, sendo desprezável a influência das componentes $(I_x)_j$ e $(I_y)_j$, que precessam no plano xy . Então a componente do campo efectiva é (atendendo a que $z_j = r_j \cos \mu_j$)

$$(B_z)_j = \frac{\mu_0}{4\pi r_j^3} \gamma_j (I_z)_j \cos^2 \mu_j \quad (13)$$

Para calcularmos a componente z do campo na posição do muão devida ao núcleo j , devemos, no entanto, fazer a média da distribuição das componentes estáticas devidas a cada estado $|m_j\rangle$, $m_j = -I_j, \dots, I_j$; facilmente concluímos³ que a componente média assim calculada é nula: $\overline{(B_z)_j} = 0$ ⁴. No entanto, o segundo momento da distribuição não é nulo:

³O valor médio das componentes k do spin do núcleo j é:

$$\overline{h I_k}_j = \frac{\sum_i P_{f_i} D_{I_k}^{(i)} E_i}{\sum_i P_{f_i}}$$

em que f_i é a probabilidade de o núcleo se encontrar no estado próprio com energia E_i . No nosso caso, admitimos que os núcleos não são polarizados, ocupando os estados próprios de energia disponíveis com igual probabilidade, pelo que os f_i 's são todos iguais. (Na verdade, a população de cada estado verifica aproximadamente uma distribuição de Boltzmann. O factor de Boltzmann f_i tem a seguinte ordem de grandeza: $f_i \sim \exp \left(-\frac{1}{2} \frac{N \mu_B}{kT} \right)$, em que $1/2 N \mu_B$ é o magnetão nuclear. Para valores "típicos" $B = 1T$, $T = 1K$, temos $\frac{1}{2} \frac{N \mu_B}{kT} \approx 10^3 \Rightarrow f_i \approx 1$).

⁴A barra sobre B indica a média sobre os estados possíveis do núcleo j .

$$\begin{aligned} \overline{\Phi B^2} &= \overline{(B_z)_j} \overline{i} \overline{B_z}_j^{-2} = \frac{\mu_0}{4\pi r_j^3} \overline{(I_z)_j} [3 \cos^2 \mu_j - 1] = \\ &= \frac{\mu_0}{4\pi r_j^3} \overline{(I_z)_j} [3 \cos^2 \mu_j - 1] \overline{(I_z)_j}^{-2} \end{aligned}$$

Atendendo a que $\overline{(I_z)_j}^{-2} = \frac{1}{3} \overline{(I_j)^2} = \frac{1}{3} I(I+1)$, obtemos:

$$\overline{\Phi B^2} = \frac{I(I+1)}{3} \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{3 \cos^2 \mu_j - 1}{r_j^3} \quad (14)$$

E, da expressão (10), reavemos a conhecida expressão de Van Vleck:

$$\overline{\Phi B^2} = \frac{1}{3} I(I+1) \frac{\mu_0^2}{4\pi^2} \frac{(3 \cos^2 \mu_j - 1)^2}{r_j^6} \quad (15)$$

Bibliografia

- [ABR61] A Abragam, Principles of Nuclear Magnetism, Oxford University Press (1961)
- [BLU01] S J Blundell, S F J Cox, Longitudinal muon spin relaxation in metals and semimetals and the Korringa law, *J. Phys.:Cond. Matter* 13 (2001) 2163
- [BOR78] M Borghini, T O Niinikoski, J C Soulié, O Hartmann, E Karlsson, L O Norlin, K Pernestål, K W Kehr, D Richter, E Walker, Muon Diffusion in Niobium in the Presence of Traps, *Phys. Rev. Letters* 40 (1978) 1723
- [BRE99] J Brewer e R Cywinski, ^1SR : an introduction in Muon Science - Muons in Physics, Chemistry and Materials, Proceedings of the Fifty First Scottish Universities Summer School in Physics (Eds. S L Lee, S H Kilcoyne e R Cywinski), IoP Publishing, Bristol (1999)
- [BRI99] L Brito, M Fiolhais e C Providência, *Campo Electromagnético*, McGraw-Hill, Lisboa (1999)
- [CAM97] N. Ayres de Campos, J.M. Gil, H.V. Alberto, R C Vilão, P J Mendes, L P Ferreira, A Weidinger, Ch. Niedermayer, S F J Cox, ^1SR in Chalcopyrite and II-VI Solar Cell Materials, RA-97-23, PSI Progress Report (1997)
- [CAM98a] N Ayres de Campos, J M Gil, P J Mendes, L P Ferreira, H V Alberto, S F J Cox, A Weidinger, ^1SR in Chalcopyrite Solar Cell Materials, RB9335, ISIS Experimental Report (1998)
- [CAM98b] N Ayres de Campos, J M Gil, P J Mendes, L P Ferreira, H V Alberto, R C Vilão, S F J Cox, ^1SR in Chalcopyrite Solar Cell Materials, RB9673, ISIS Experimental Report (1998)

- [CAM99] N Ayres de Campos, J M Gil, H V Alberto, R C Vilão, J Piroto Duarte, P J Mendes, S F J Cox, ¹SR in Chalcopyrite Solar Cell Materials, RB10850, ISIS Experimental Report (1999)
- [CAM99b] N Ayres de Campos, J M Gil, H V Alberto, R C Vilão, J Piroto Duarte, A Weidinger, Ch Niedermayer, S F J Cox, ¹SR in Chalcopyrite and II-VI Solar Cell Materials, RA-97-23, PSI Progress Report (1999)
- [CAM00] N Ayres de Campos, H V Alberto, R C Vilão, J Piroto Duarte, J M Gil, A Weidinger, M V Yakushev, S F J Cox, ¹SR in Chalcopyrite Solar Cell Materials, RB11712, ISIS Experimental Report (2000)
- [CHA43] S Chandrasekhar, Stochastic Problems in Physics and Astronomy, Rev. Mod. Phys. 15 (1943) 1
- [CHO95] K H Chow, R F Kieř, W A MacFarlane, J W Schneider, D W Cooke, M Leon, M Paciotti, T L Estle, B Hitti, R L Lichti, S F J Cox, C Schwab, E A Davis, A MorrobelSosa, e L Zavieh, Structure of negatively charged muonium in n-type GaAs, Phys. Rev. B 51 (1995) 14762
- [CHO96] K H Chow, B Hitti, R F Kieř, S R Dunsiger, R L Lichti, e T L Estle, Diffusion and Charge Dynamics of Negatively Charged Muonium in n-Type GaAs, Phys. Rev. Lett. 76 (1996) 3790
- [CHO97] K H Chow, S F J Cox, E A Davis, S R Dunsiger, T L Estle, B Hitti, R F Kieř, R L Lichti, Diffusion, trapping and relaxation of Mu^+ and Mu^- in heavily-doped GaAs, Hyperfine Interactions 105 (1997) 309
- [CHO98] K H Chow, B Hitti, e R F Kieř, ¹SR on Muonium in Semiconductors and Its Relation to Hydrogen, in Semiconductors and Semimetals 51A: Identification of Defects in Semiconductors (Ed. Vol. 51 M Stavola; Eds. R K Willardson e E R Weber), Academic Press, Boston (1998)
- [CHO01] K H Chow, B Hitti, R F Kieř, R L Lichti, e T L Estle, Muonium analogue of Hydrogen Passivation: Observation of the $\text{Mu}^+ - \text{Zn}^-$ Reaction in GaAs, Phys. Rev. Letters 87 (2001) 216403
- [COX99] S F J Cox, Muonium states and dynamics in Muon Science - Muons in Physics, Chemistry and Materials, Proceedings of the Fifty First

- Scottish Universities Summer School in Physics (Eds. S L Lee, S H Kilcoyne e R Cywinski), IoP Publishing, Bristol (1999)
- [FER93] L P Ferreira, Estudo do comportamento e influência do hidrogénio e seus isótopos em algumas ligas intermetálicas, por técnicas de PAC e ^1SR , Departamento de Física, FCTUC, Coimbra (1993)
- [FUK85] Y Fukai e H Sugimoto, *Advances in Physics* 34 (1985) 263
- [FUK98] Y Fukuda et. al., Evidence for Oscillation of Atmospheric Neutrinos, *Physical Review Letters* 81 (1998) 1562
- [GIL99a] J M Gil, P J Mendes, LP Ferreira, HV Alberto, RC Vilão, N Ayres de Campos, A Weidinger, Y Tomm, Ch Niedermayer, M V Yakushev, R D Tomlinson, S P Cottrell, S F J Cox, Modeling hydrogen in CuInSe₂ and CuInS₂ solar cell materials using implanted muons, *Physical Review B* 59 (1999) 1912
- [GIL99b] J M Gil, H V Alberto, R C Vilão, J Piroto Duarte, N Ayres de Campos, A Weidinger, J Krauser, E A Davis, S P Cottrell, S F J Cox, Novel Muonium State in CdS, *Phys. Rev. Letters* 83 (1999) 5294
- [GIL01] J M Gil, H V Alberto, R C Vilão, J Piroto Duarte, P J Mendes, L P Ferreira, N Ayres de Campos, A Weidinger, J Krauser, Ch Niedermayer, S F J Cox, Shallow donor muonium states in II-VI semiconductor compounds, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 075205
- [GRE96] M. A. Green, K. Emery, K. Bücher, L. King, *Progress in Photo-voltaics: Research and Applications* 4 (1996) 59
- [HAR77] O. Hartmann, Quadrupole Influence on the dipolar-field width for a single interstitial in a metal crystal, *Physical Review Letters* 39 (1977) 832]
- [HAR79] O Hartmann, E Karlsson, L O Norlin, K Pernestål, M Borghini, T O Niinikoski, Temperature and magnetic field dependence of the muonic Knight shift in antimony, *Hyperfine Interactions* 6 (1979) 47
- [HAY79] R S Hayano, Y J Uemura, J Imazato, N Nishida, T Yamazaki, e R Kubo, Zero- and low-field relaxation studied by positive muons, *Phys. Rev. B* 20 (1979) 850

- [HEM98] R Hempelmann, M Soetratmo, O Hartmann, R Wäppling, Muon diffusion and trapping in proton conducting oxides, *Solid State Ionics* 107 (1998) 269
- [ISI01] Página da instalação ISIS na Internet (Dezembro/2001): www.isis.rl.ac.uk
- [JOH97] T M S Johnston, K H Chow, S Dunsiger, T Duty, R F Kieř, E Koster, W A MacFarlane, G D Morris, J Sonier, D L Williams, The giant muon Knight shift in antimony: evidence for a Kondo impurity, *Hyp. Interactions* 106 (1997) 71
- [KAR95] E Karlsson, *Solid State Phenomena as seen by muons, protons and excited nuclei*, Oxford University Press, Oxford (1995)
- [KEH78] K W Kehr, G Honig, D Richter, Stochastic theory of spin depolarization of muons diffusing in the presence of traps, *Z. Physik* 32 (1978) 49
- [KUB67] R Kubo e T Toyabe, *Magnetic resonance and relaxation* (Ed. R Blinc), North-Holland, Amsterdão (1967)
- [KUS94] K. Kushiya, H. Hakuma, H. Sano, A. Yamada, M. Konagai, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 35 (1994) 223
- [LEO94] W R Leo, *Techniques for Nuclear and Particle Physics Experiments*, 2nd revised edition, Springer Verlag (1994)
- [LIC99] R L Lichti, S F J Cox, K H Chow, E A Davis, T L Estle, B Hitti, E Mytilineou, e C Schwab, Charge-state transitions of muonium in germanium, *Phys. Rev. B* 60 (1999) 1734
- [MÖS83] A Möslang, H Graf, G Balzer, E Recknagel, A Weidinger, Th. Wichert, R I Grynszpan, Muon trapping at vacancies in iron, *Phys. Rev. B* 27 (1983) 2674
- [NAG99] K Nagamine, Exotic applications of muons: from fusion to the life sciences in *Muon Science - Muons in Physics, Chemistry and Materials*, Proceedings of the Fifty First Scottish Universities Summer School in Physics (Eds. S L Lee, S H Kilcoyne e R Cywinski), IoP Publishing, Bristol (1999)
- [NEU90] H Neumann, *Solar Cells* 28 (1990) 301

- [PAN91] J I Pankove e N M Johnson (Eds. Vol. 34), Semiconductors and Semimetals 34: Hydrogen in Semiconductors (Eds. R K Willardson e A C Beer), Academic Press, Boston (1991)
- [PAT88] B D Patterson, Muonium States in Semiconductors, Reviews of Modern Physics 60 (1988) 69
- [PRA00] F L Pratt, WiMDA: a muon data analysis program for the Windows PC, Physica B 289-290 (2000) 710
- [PRE99] W H Press, S A Teukolsky, W T Vetterling, B P Flannery, Numerical Recipes in Fortran 77, The Art of Scientific Computing, 2nd edition (Fortran Numerical Recipes, Vol. 1), Cambridge University Press (1999)
- [PSI01] Página do Paul-Scherrer Institut na Internet (Dezembro/2001): www.psi.ch
- [REI65] F Reif, Fundamentals of Statistical and Thermal Physics, McGraw-Hill Inc. (1965)
- [REN99] R de Renzi, ¹SR and NMR: fundamental concepts and selected examples in Muon Science - Muons in Physics, Chemistry and Materials, Proceedings of the Fifty First Scottish Universities Summer School in Physics (Eds. S L Lee, S H Kilcoyne e R Cywinski), IoP Publishing, Bristol (1999)
- [SAK85] J J Sakurai, Modern Quantum Mechanics, Benjamin/Cummings, California (1985)
- [SCH93] J W Schneider, K Chow, R F Kieffer, S R Kreitzman, A MacFarlane, R C DuVarney, T L Estle, R L Lichti, e C Schwab, Electronic structure of anomalous muonium in GaP and GaAs, Phys. Rev. B 47 (1993) 10193
- [SCH96] G Schatz e A Weidinger, Nuclear Condensed Matter Physics, John Wiley & Sons Ltd, Chichester (1996)
- [SCH85] A Schenck, Muon Spin Rotation Spectroscopy: Principles and Applications in Solid State Physics, Adam Hilger Ltd, Bristol (1985)
- [STO98] V G Storchak e N V Prokof'ev, Quantum diffusion ??????????, Reviews of Modern Physics 70 (1998) 929

- [TOL79] R C Tolman, The principles of statistical mechanics, Dover Publications, Inc., Nova Iorque (1979)
- [TÖP97] K Töpfer, J Bruns, R Scheer, M Weber, A Weidinger, D Bräunig, Appl. Phys. Lett. 71 (1997) 482
- [UEM99] Y J Uemura, ¹SR relaxation functions in magnetic materials in Muon Science - Muons in Physics, Chemistry and Materials, Proceedings of the Fifty First Scottish Universities Summer School in Physics (Eds. S L Lee, S H Kilcoyne e R Cywinski), IoP Publishing, Bristol (1999)
- [VLE48] J H van Vleck, The dipolar broadening of magnetic resonance lines in crystals, Physical Review 74 (1948) 1168
- [VIL98] R C Vilão, Hidrogénio e muões em calcopirites usadas em células solares, Relatório da disciplina de Seminário, Departamento de Física da Universidade, Coimbra (1998)
- [WAL91] C G Van de Walle, Theory of Isolated Interstitial Hydrogen and Muonium in Crystalline Semiconductors in Semiconductors and Semimetals 34: Hydrogen in Semiconductors (Eds. Vol. 34 J I Pankove e N M Johnson; Eds. R K Willardson e A C Beer), Academic Press, Boston (1991)
- [YAK94] M. V. Yakushev, H. Neumann, R. D. Tomlinson, P. Rimmer, G. Lippold, Cryst. Res. Technol. 29 (1994) 417
- [YAM74] T Yamazaki, K Nagamine, K Crowe, J Brewer, ¹SR Newsletter 1 (1974)
- [YAM97] T Yamazaki, Ryogo Kubo and ¹SR, Hyp. Interactions 104 (1997) 3
- [ZHA98] S B Zhang, S - H Wei, A Zunger e H Katayama-Yoshida, Defect physics of the CuInSe₂ chalcopyrite semiconductor, Physical Review B 57 (1998) 9642