

Engenharia de Defeitos em Semicondutores de *Gap* Largo

LEONILSON KIYOSHI SATO DE HERVAL

UFSCar - São Carlos/SP

Fevereiro/2016

Universidade Federal de São Carlos
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Física

Engenharia de Defeitos em Semicondutores de *Gap* Largo

LEONILSON KIYOSHI SATO DE HERVAL

PROF. DR. MARCIO PERON FRANCO DE GODOY

Tese apresentada ao Departamento de Física
da Universidade Federal de São Carlos -
DF/UFSCar como parte dos requisitos para
obtenção do título de Doutor em Física.

UFSCar - São Carlos/SP

Fevereiro/2016

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar
Processamento Técnico
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

H577e Herval, Leonilson Kiyoshi Sato de
Engenharia de defeitos em semicondutores de gap
largo / Leonilson Kiyoshi Sato de Herval. -- São
Carlos : UFSCar, 2016.
109 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São
Carlos, 2015.

1. Engenharia de Defeitos. 2. Semicondutores. 3.
Aluminato de Estrôncio (SrAl₂O₄). 4. Amplificadores
ópticos. I. Título.



Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato Leonilson Kiyoshi Sato de Herval, realizada em 14/12/2015:

Prof. Dr. Marcio Perón Franco de Godoy
UFSCar

Prof. Dr. Ariano de Giovanni Rodrigues
UFSCar

Prof. Dr. Adenilson Jose Chiquito
UFSCar

Prof. Dr. Fernando Iikawa
UNICAMP

Prof. Dr. Adriano Reinaldo Viçoto Benvenho
UFABC

*Dedico este trabalho à minha esposa (NaNNa)
e aos meus pais e irmão.*

Agradecimentos

Primeiramente, gostaria de agradecer ao Professor e Amigo Marcio Peron Franco de Godoy pela orientação, pelos momentos de descontração, pela paciência, pelo incentivo e principalmente por ser o gigante que me fez enxergar além do que eu achei que era capaz.

Agradeço também ao Prof. Dr. Donat J. As, pela orientação e discussões durante o doutorado sanduíche e a todo o grupo *Optoelektronische Halbleiter - Gruppe III-Nitride*, em especial ao Tobias por me ensinar o passo a passo dos laboratórios da *Universität Paderborn*, ao Michel pelas ajudas nas medidas e a Ricarda e o Mathias por sempre estarem dispostos a responder minhas dúvidas.

À todo o Grupo de Optoeletrônica e Magneto-Óptica (GOMa), principalmente a Prof. Dr. Yara Galvão Gobato e o Prof. Dr. Helder Galetti.

Ao Prof. Dr. Ariano Rodrigues, pelas discussões e ajuda com as medidas de espectroscopia Raman.

Ao Prof. Dr. Ernesto Pereira e ao Dr. Adriano C. Rabelo, por me ensinar o método de Pechini e pelas ajudas em tudo o que precisei durante as sínteses no LIEC. À Dr. e amiga Driele e ao Prof. Dr. Adilson de Oliveira pelas medidas magnéticas e ajuda na compreensão das mesmas.

Ao Prof. Dr. Fernando Iikawa, por disponibilizar o uso dos equipamentos do Grupo de Propriedades Óptica (GPO - UNICAMP) e pela colaboração com as medidas de PLE.

Ao Prof. Dr. Marcio Daldin pelas ajudas sempre que precisei e pelos cafês que tomei no laboratório no último ano do doutorado.

À minha esposa NaNNa pela paciência, incentivo, ajuda, carinho, revisões no

texto e por ser tão especial pra mim.

Aos meus pais por toda torcida para que eu chegasse até aqui, ao meu irmão e cunhada por estarem de volta ao Brasil.

Aos meus afilhados Enzo e Cauã, por fazer eu esquecer de todo stress e desgaste durante essa etapa da minha vida.

Aos amigos de São Carlos: Jaldair, Vivaldo, Sarah, Hugo, Vanessa, Daniel e Zagaya pelos momentos de descontração que me ajudaram a superar todos os obstáculos durante o período que estive em São Carlos.

Ao amigo e compadre Zeh e a amiga Paty (Suemy), pelas cervejas, conversas de fim de tarde e discussões de trabalho.

Ao Thiaguinho, pela amizade e pela discussão que contribuiu para um melhor entendimento da química inorgânica presente neste trabalho.

Aos amigos de Paderborn, que me ajudaram a superar a saudade do Brasil: Nandu Sharma, Caglar Demir e todos do BIB.

Aos amigos e compadres: Hira e Bru, Thiago e Naty, Patika e Amaral e Dair pelas conversas, pela amizade e carinho, sem vocês nada disso seria possível.

À todos os envolvidos diretamente ou indiretamente com este trabalho, bem como os funcionários do DF-UFSCar em especial: à Renata (secretária da Pós-Graduação) e ao Claudinho (técnico do laboratório) pela disposição em ajudar em todos os momentos.

Por fim, agradeço à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e ao Programa de Doutorado Sanduíche no Exterior (PDSE) pelo suporte financeiro e aos membros da Banca Examinadora que aceitaram de imediato contribuir para este trabalho.

*"Se eu vi mais longe, foi por estar sobre ombros
de gigantes." (Isaac Newton)*

Resumo

Os defeitos em semicondutores acarretam mudanças nas propriedades físicas do material, tendo uma grande importância nos semicondutores que possuem alta energia de *gap* devido à possibilidade de aplicação em alta temperatura. No presente trabalho, estudamos as características atribuídas à presença de defeitos em diferentes semicondutores de *gap* largo, crescidos/sintetizados por reação de estado sólido, método de Pechini e epitaxia de feixes moleculares. Primeiramente, investigamos as propriedades ópticas e estruturais do aluminato de estrôncio ($SrAl_2O_4$) dopado com érbio e co-dopado com manganês. Neste caso, um aumento na emissão do Er^{3+} na região do infravermelho (1530 nm) foi observado na matriz com co-dopagem de manganês. Atribuímos este efeito ao mecanismo de transferência de energia do íon de Mn^{2+} para o Er^{3+} . Também estudamos os efeitos das condições de preparação e tratamento térmico nas propriedades de pentóxido de nióbio (Nb_2O_5). Nossa investigação, mostra que vacâncias de oxigênio causam transições irreversíveis da fase pseudo-hexagonal para a ortorrômbica. Além disso, esses defeitos são responsáveis por um acréscimo de momentos magnéticos efetivos, relacionados com o comportamento paramagnético. Por último, averiguamos os efeitos de imperfeições entre as interfaces de poços quânticos de ligas de nitreto de gálio cúbico ($c-GaN$). Esse estudo indicou uma diminuição de estados localizados, em baixa temperatura, com a mudança na quantidade de interfaces do QW. No caso do $c-GaN$ *bulk*, foi observado uma maior polarização de *spin* na emissão óptica da impureza doadora-aceitadora. Este trabalho evidencia a importância da engenharia de defeitos em semicondutores de *gap* largo para o aperfeiçoamento de tecnologias ligadas à área de optoeletrônica e spintrônica.

Palavras-chaves: $SrAl_2O_4$, amplificadores ópticos, semicondutores magnéticos diluídos, Nb_2O_5 , método de Pechini, $c-GaN$ e engenharia de defeitos.

Abstract

Defects play a fundamental issue on physical properties of wide bandgap semiconductors (WBS) due to the possibility of application in high temperature. This work shows the features of the defects in different kind of WBS grown/synthesized by solid state reaction, Pechini method and Molecular Beam Epitaxy. First we investigated the structural and optical properties of erbium- and manganese-doped strontium aluminates ($SrAl_2O_4$). The fundamental optical transitions due to Er^{3+} and Mn^{2+} are typical features of the well-diluted doping process. A significant enhancement of the Er^{3+} optical emission band at 1530 nm was observed when the matrix is co-doped with Mn. A model of energy transfer mechanism from Mn^{2+} to Er^{3+} is proposed to explain the experimental results. We present also the effect of preparation and annealing conditions on the properties of Nb_2O_5 . The increase of oxygen vacancies causes an irreversible phase transition from pseudohexagonal to orthorhombic phase, and they are responsible for the increase in the effective magnetic moments related to paramagnetic behavior. Finally, we explore the effects of the interfaces imperfections of quantum wells of cubic GaN alloys. An indication of localized states in low temperature is observed. A decrease of this effects happens when we increase the number of interfaces. Furthermore, magneto-PL measurements show a higher spin polarizations in the donor-acceptor impurities in the bulk of c-GaN corroborate for the importance of the defects. This work shows that the defects engineering in WBS are fundamental for developing new technologies in spintronics and optoelectronic field.

Keywords: $SrAl_2O_4$, optical amplifier, dilute magnetic semiconductors, Nb_2O_5 , Pechini method $c - GaN$ and defects engineering.

Sumário

INTRODUÇÃO	1
1 CONCEITOS GERAIS	5
1.1 Semicondutores de <i>gap</i> Largo	5
1.1.1 Estrutura Cristalina	8
1.1.2 Heteroestrutura Semicondutora	11
1.1.3 Defeitos	13
1.2 Propriedades Magnéticas	15
1.2.1 Magnetização	15
1.2.2 Emissão Óptica	17
2 PROCESSO DE PRODUÇÃO DE AMOSTRAS	19
2.1 Método de Pechini	20
2.2 Reação de Estado Sólido	21
2.3 Epitaxia por Feixe Molecular	22
3 MÉTODOS EXPERIMENTAIS	25
3.1 Espectroscopia de Fotoluminescência	25
3.2 Espectroscopia Raman	30
3.3 Difração de Raio-X - DRX	32

3.4	Magnetometria	35
3.5	Difração de Elétrons de Alta Energia por Reflexão - RHEED	36
4	ALUMINATO DE ESTRÔNCIO - $SrAl_2O_4$	38
4.1	Amostras e Procedimentos Experimentais	41
4.2	Resultados e Discussões	41
5	PENTÓXIDO DE NIÓBIO - Nb_2O_5	50
5.1	Amostras e Procedimentos Experimentais	52
5.2	Resultados e Discussões	53
6	NITRETO DE GÁLIO - GaN	67
6.1	Amostras e Procedimentos Experimentais	70
6.2	Resultados e Discussões	75
6.2.1	Defeitos de Interface	75
6.2.2	Efeitos de Campo Magnético Aplicado (MagnetopL)	83
7	CONCLUSÕES	88
	APÊNDICES	91
A	Propriedades Gerais dos Materiais Estudados	92
B	Notação de Russell-Saunders	93
C	Fórmula de Scherrer	95
D	Produção Intelectual	99
D.1	Artigos Publicados	99
D.2	Apresentações do Trabalho	99

D.3 Artigos Publicados em Trabalhos Paralelos	100
REFERÊNCIAS	102

Lista de Figuras

1.1	Esquema comparativo de um metal, um semicondutor e um isolante em relação ao modelo de bandas.	6
1.2	Representação de uma célula unitária com seus respectivos parâmetros de rede.	8
1.3	Representação das 14 redes de Bravais formadas a partir dos sistemas cristalinos.	9
1.4	Célula unitária da estrutura (a) blenda de zinco e (b) wutzita. Figura adaptada de (Mietze, 2013).	10
1.5	Principais sistemas cristalinos utilizados neste trabalho.	10
1.6	Plano de um cristal com índices de Miller [233].	11
1.7	Em (a) encontra-se um exemplo esquemático de um poço quântico simples, no qual o material A compõe as barreiras do poço quântico (material B) e em (b), o perfil de potencial com os mínimos de energia das sub-bandas. Já em (c) está representada a dispersão de energia de um poço quântico.	12
1.8	Diagrama esquemático dos desdobramentos de níveis de energia em íons terras raras. Dentro da matriz cristalina os íons sofrem ação do campo elétrico da vizinhança local causando três tipos de desdobramentos, uma devido a interação coulombiana, outra devido a interação <i>spin</i> -órbita e uma terceira provocada por efeito Stark no campo cristalino.	14
1.9	Esquema do desdobramento em E_g e T_{2g} com representação em 3 dimensões dos orbitais moleculares envolvidos nesse processo.	15

1.10	Ilustração dos efeitos (a) diamagnético e (b) paramagnético.	17
2.1	Reação de complexação do metal com ácido e esterificação entre o citrato metálico e o etileno glicol.	21
2.2	Diagrama esquemático de uma câmara de crescimento de MBE - Figura adaptada de Righetti (2013).	23
3.1	Diagrama esquemático dos principais processos de transição em um semicondutor.	26
3.2	Esquema da montagem experimental da espectroscopia de fotoluminescência.	27
3.3	Esquema do processo de PLE. Em (a) está representado os níveis de energia e as variações da fonte de excitação, em que E_1 e E_3 são absorvidos e possuem emissões ópticas na região de monitoramento E_{PLE} . Já E_4 foi absorvida, porém a sua energia de emissão é diferente da energia de monitoramento, e E_2 não é a absorvida. Em (b), está representado o espectro obtido por essas energias de excitação.	28
3.4	Ilustração de uma luz circularmente polarizada sendo transformada em luz linearmente polarizada ao passar por um cristal retardador birrefringente $\lambda/4$	29
3.5	Montagem experimental utilizada nas medidas de MagnetoPL.	30
3.6	Esquema geral do espalhamento de luz - os traços contínuos são níveis de energia próprios da molécula e os tracejados são níveis transitórios (de tempo de vida muito curto), que chamamos de estado virtual.	31
3.7	Representação do aparato experimental da espectroscopia Raman.	32
3.8	Imagem representativa do espectro eletromagnético (Figura retirada de http://www.sbfisica.org.br/v1/novopion/index.php/publicacoes/imagens/130-espectro-eletromagnetico em 07/08/2015).	33
3.9	Representação da Lei de Bragg (Ashcroft & Mermin, 1976).	34

3.10	Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para materiais diamagnéticos, paramagnéticos e ferromagnéticos. Figura adaptada de de Melo Campos Júnior (2014).	36
3.11	Diagrama esquemático da geometria da difração de RHEED (Figura adaptada de Schörmann (2007)).	37
4.1	Região de operação do sistema de fibra óptica (Figura adaptada de Keiser (2000)).	38
4.2	Esquema ilustrativo do mecanismo de transferência de energia por casamento entre níveis de dois íons dentro de uma matriz. (a) A energia de excitação coincide com a energia do nível energético do íon B^+ , ou seja, somente este íon é capaz de absorver essa energia e promover um portador. (b) O portador promovido pode decair até que a energia de um nível de emissão óptica seja a mesma de um dos níveis do segundo íon, neste caso o A^+ absorve essa energia emitida. (c) e (d) A partir desse ponto o portador absorvido em A^+ pode decair e emitir com energia diferente das anteriores.	40
4.3	Padrão de raio-X das amostras dopadas com Er^{3+} e Mn^{2+} . As amostras possuem padrão de difração análogo ao da carta referência (JCPDS: 74-0794) com fase monoclinica.	42
4.4	Representação dos níveis de energia correspondentes do íon de Er^{3+} com a energia de excitação de 2,85 eV (442 nm).	43
4.5	Espectro de PL para excitação $\lambda_{exc} = 442$ nm nas regiões do (a) NIR e do (b) visível. Todas as amostras foram excitadas com a mesma intensidade do laser.	44
4.6	Representação dos níveis de energia correspondentes do íon de Er^{3+} e Mn^{2+} com a energia de excitação de 2,185 eV (325 nm).	45
4.7	Espectro de PL para excitação $\lambda_{exc} = 325$ nm nas regiões do (a) NIR e do (b) visível. Todas as amostras foram excitadas com a mesma intensidade do laser.	46

- 4.8 Espectro de PL, em 10 K, para a emissão interatômica do Mn^{2+} para (a) amostra $SrAl_2O_4 : Mn$ e (b) $SrAl_2O_4 : MnEr$. A linha azul indica a absorção de um dímero da água e as linhas vermelhas indicam as absorções do íon de Er . (c) Espectro de PLE em 1530 nm para as duas amostras (Mn e $MnEr$). 47
- 4.9 Diagrama de níveis de energia do Er^{3+} e Mn^{2+} com o esquema do mecanismo de transferência de energia entre os íons de Mn e Er . As linhas vermelhas claras e escuras indicam os processos de decaimento quando a amostra é excitada com $\lambda_{exc} = 442$ nm e $\lambda_{exc} = 325$ nm, respectivamente. . . 48
- 5.1 Evolução das principais fases cristalinas do Nb_2O_5 dependentes da temperatura de calcinação (apenas indicativos, estes valores não são absolutos). . . 51
- 5.2 Representação esquemática da síntese do Nb_2O_5 pelo método de Pechini. . . 52
- 5.3 Difratograma de raio-X da (a) amostra A, calcinada em 500 °C, (b) amostra B, calcinada em 600 °C, (c) padrão JCPDS 7-61 e (d) padrão JCPDS 30-873. A principal diferença entre os padrões das amostras está na região hachurada onde a separação dos picos mostra uma diferença entre as fases ortorrômbica e pseudo-hexagonal. 54
- 5.4 Difratograma de raio-X das amostras e padrões limitados na região de maior interesse. 55
- 5.5 Espectro Raman para o Nb_2O_5 . O pico 1 corresponde à ligação em ponte Nb-O-Nb e os picos 2 e 3 à deformação angular desta ligação. A figura inserida mostra com maior detalhe (Pico 1) a diferença energética entre as amostras. 56
- 5.6 Espectros Raman coletados *in situ* durante o tratamento térmico em ambiente com fluxo de N_2 58
- 5.7 Difração de raio-X feito em uma amostra de $TT - Nb_2O_5$ antes e depois do tratamento térmico. Verifica-se a mudança para a fase $T - Nb_2O_5$ 59

- 5.8 Esquema estrutural do (a) $TT - Nb_2O_5$ e (b) $T - Nb_2O_5$. A célula unitária da estrutura pseudo-hexagonal contém defeito estrutural de um átomo de oxigênio enquanto que na estrutura ortorrômbica existe uma ausência de átomos de oxigênio resultando na modificação da vizinhança do nióbio. . . . 60
- 5.9 Posições do pico 1, relacionadas com as ligações em ponte, durante o tratamento térmico. 62
- 5.10 Posições dos picos 2 e 3, relacionadas com as deformações angulares, durante o tratamento térmico. Na figura anexa está a representação do procedimento adotado para adquirir uma maior precisão desses dados. . . . 63
- 5.11 Susceptibilidade versus temperatura para as fases TT e T- Nb_2O_5 . O ajuste dos dados utilizando a lei de Curie está representado nas linhas sólidas. . . . 65
- 6.1 Célula unitária da estrutura (a) hexagonal e (b) cúbica. As esferas azuis representam os átomos de nitrogênio e as esferas verdes, os átomos de gálio. Figura adaptada de Mietze (2013). 68
- 6.2 Perfil de bandas e distribuição de cargas em um poço quântico de $AlGaN/GaN$ em estrutura (a) cúbica e (b) hexagonal. Figura retirada de Schörmann (2007). 69
- 6.3 (a) Padrão do RHEED após 5 min de crescimento de $c - GaN$. (b) Intensidade do RHEED em função do tempo. Se a intensidade seguir a linha vermelha, a temperatura do substrato deverá ser reduzida, caso contrário (linha azul), devemos aumentar. 71
- 6.4 (a) Representação esquemática da amostra SQW. (b) Esquema do perfil de potencial. 72
- 6.5 (a) Representação esquemática da amostra DQW. (b) Esquema do perfil de potencial. 73
- 6.6 (a) Representação esquemática da amostra SDQW. (b) Esquema do perfil de potencial. 74

- 6.7 Perfil de potencial com os respectivos níveis de energia e funções de onda (banda de condução) para as amostras (a) SQW, (b) DQW e (c) SDQW, calculados pelo software *NextNano*³ para otimizar o processo de crescimento. 75
- 6.8 Espectros de PL da amostras (a) SQW, (b) DQW e (c) SDQW, obtidas em 13K. E em (d) *c-GaN bulk* em 2K. Os espectros referentes ao poço quântico foram normalizados em função do pico de emissão do *GaN* para uma melhor observação das larguras de linha. 76
- 6.9 Intensidade do RHEED para o crescimento dos 3 tipos de QW, acompanhado para o 1°, 5°, 10° e 20° período do crescimento. 78
- 6.10 Posições dos picos de energia em função da temperatura representados por esferas (SQW, DQW e SDQW) e triângulos (*c – GaN*). As linhas pontilhadas correspondem ao ajuste através da equação de Varshni (Eq. 6.1). 79
- 6.11 Diagrama de flutuação de potencial para baixas temperaturas. Para uma temperatura T_a os portadores adquirem energia para se desprender do mínimo local podendo se tornar livre ou ser aprisionado por outro mínimo de energia menor, neste caso é preciso aumentar a energia térmica (T_b) até que os portadores possuam energia para blindar esses potenciais de menor energia. Figura adaptada de Teodoro (2008). 80
- 6.12 (a) Gráfico de PL integrada em função de $1/k_bT$ para o SQW. (b) Espectros próximos da temperatura onde o efeito de localização deixa de ocorrer. . . 81
- 6.13 (a) Gráfico de PL integrada em função de $1/k_bT$ para o DQW. (b) Espectros próximos da temperatura onde o efeito de localização deixa de ocorrer. . . 82
- 6.14 (a) Gráfico de PL integrada em função de $1/k_bT$ para o SDQW. (b) Espectros próximos da temperatura onde o efeito de localização deixa de ocorrer. 82
- 6.15 Espectros de PL em função do campo magnético das amostras (a) *c – GaN bulk* e super-redes com larguras do poço quântico da ordem de (b) 4 nm, (c) 7 nm e (d) 10 nm. 84

6.16	Grau de polarização em função do campo magnético para as amostras com diferentes larguras de poço quântico e para as emissões do $c - GaN$ (<i>bulk</i>).	85
6.17	Representação esquemática da estrutura de bandas dos materiais semicondutores III-V, que se cristalizam na forma blenda de zinco. Figura adaptada de Cesar (2012).	86
B.1	Representação dos orbitais magnéticos (s , p , d e f) com a quantidade de elétrons possíveis segundo o princípio de exclusão de Pauli. As setas vermelhas representam o momento magnético de $spin +1/2$ ($spin up$) e as azuis $-1/2$ ($spin down$).	94
B.2	Distribuição de elétrons no orbital f do íon Er^{3+} .	94
C.1	Efeitos do tamanho do cristal na difração de raio-X.	96
C.2	Representação de uma curva de intensidade difratada em função do ângulo de incidência. Em (a) caso hipotético de uma difração ocorrendo somente em um ângulo exato, e em (b) o caso considerando a influência de ângulos próximos ao ângulo de Bragg.	97

Lista de Tabelas

1.1	Exemplos de materiais semicondutores e isolantes ¹	7
5.1	Principais fases cristalinas do Nb_2O_5	51
5.2	Tamanho do cristalito (D), utilizando o pico referente a direção comum (001) e direções que diferenciam as fases, e parâmetro ΔI associados com a deformação angular da ligação Nb-O-Nb.	59
5.3	Resultado do ajuste utilizando a equação de Curie	66
6.1	Largura a meia altura (FWHM) das emissões dos poços quânticos.	77
6.2	Parâmetros de ajuste da equação de Varshini.	80
6.3	Estimativa das energias de estados localizados em baixa temperatura.	81
6.4	Estimativas das energias de estados localizados e energia de ionização do éxciton dentro do QW.	83
6.5	Tabela comparativa da separação de energia da banda <i>split-off</i> (Δ_{SO}).	87

INTRODUÇÃO

Entende-se por engenharia a aplicação do conhecimento com o intuito de inventar, desenhar, construir e melhorar estruturas, máquinas, processos e materiais. Neste sentido podemos aplicar nosso conhecimento na área de física de semicondutores estudando os defeitos existentes neste tipo de material com o objetivo de produzir ou melhorar dispositivos, assim como introduzir um tipo de defeito específico para uma determinada propriedade desejada. Este controle do comportamento dos defeitos para maximizar a aplicação, implementação e desenvolvimento de dispositivos baseados em semicondutores é chamado de engenharia de defeitos em semicondutores.

O estudo da engenharia de defeitos não é feito somente para implementação do defeito para causar modificações no cristal. Existem trabalhos em que a ciência é feita para evitar a formação de defeitos no cristal, principalmente no crescimento de silício (Si) pelo método de Czochralski. A literatura mostra o uso de vários métodos que podem ser utilizados durante o crescimento do cristal de Si para melhorar a qualidade do material (Vaálek & Sik, 2012; Richter *et al.*, 1983).

Entretanto, muitas propriedades de materiais cristalinos são guiadas pela presença de defeitos, podendo ser benéfico quando a impureza transforma o semicondutor em um dispositivo funcional. Contrariamente, caso o semicondutor não tenha aplicabilidade, a habilidade de desenvolver técnicas de incorporação de defeitos que torne este material útil se torna essencial para o desenvolvimento de novos dispositivos. E, para isso, o estudo das propriedades relacionadas aos defeitos com diferentes técnicas de síntese/crescimento é primordial.

Os defeitos são fundamentais quando estudamos semicondutores de *gap* largo ($E_{gap} > 2,5$ eV). Este tipo de material atrai a atenção de pesquisadores pela possibilidade

de aplicações tecnológicas em eletrônica e em optoeletrônica, em temperatura ambiente. Em relação aos semicondutores de *gap* estreito, como o *GaAs* (arseneto de gálio - $E_{gap} = 1,43$ eV), *InP* (fosfeto de índio - $E_{gap} = 1,27$ eV) e *InAs* (arseneto de índio - $E_{gap} = 0,36$ eV), os semicondutores de *gap* largo possibilitam o desenvolvimento de dispositivos que operam em maiores voltagens, frequências e temperaturas permitindo a construção de mecanismos elétricos melhores, mais eficientes em termos energéticos e com melhor custo-benefício.

Esse interesse possibilitou também a manipulação da luz visível e ultravioleta e, conseqüentemente, as aplicações de LEDs (*Light Emitting Diodes*), lasers e detectores de baixo comprimento de onda. O recente progresso nesta área proporcionou que físicos japoneses ganhassem o prêmio Nobel de Física de 2014. Os compostos mais usados nesse tipo de pesquisa, atualmente, são: o *ZnSe*, o *ZnO* e os materiais do grupo-III-N (*GaN* e ligas de *GaN*) (de Walle & Neugebauer, 1996).

A introdução de átomos diferentes na rede cristalina assume uma importância primordial em alguns segmentos. Por exemplo, para a spintrônica, na adição de uma impureza ferromagnética de forma substitucional (efeito de dopagem) em um semicondutor de *gap* largo não magnético. Os materiais desta classe são chamados de semicondutores magnéticos diluídos (DMS - *Diluted Magnetic Semiconductors*). O avanço de pesquisas em DMS contribui para o desenvolvimento de dispositivos com alta eficiência de injeção de elétrons com *spins* polarizados (Ramachandran & University, 2007).

Por outro lado, os processos de co-dopagem são usualmente empregados para aumentar a eficiência de uma determinada emissão ou absorção de energia. Para isso, como método para possibilitar o casamento entre níveis energéticos utiliza-se o mecanismo de transferência de energia entre íons, no qual a emissão de um determinado elemento possui energia muito próxima da absorção do segundo elemento. A literatura reporta exemplos do uso dessa engenharia para aumentar a emissão óptica do manganês (Mn^{2+}) usando Nd^{3+} (Ayvacikli *et al.*, 2013). Os lantanídeos também são usados para melhorar a eficiência de células solares usando o mesmo processo (van der Ende *et al.*, 2009). E, recentemente, a eficiência da transferência de energia entre o Eu^{2+} e o Er^{3+} foi reportada (Yu *et al.*, 2009), demonstrando as várias possibilidades de projetar um material com eficiência na emissão óptica desejada.

Além destes, os defeitos não intencionais, relacionados com a síntese/crescimento de um material, podem revelar propriedades importantes. Assim, o estudo das características do material com tais defeitos favorece o conhecimento a respeito das possíveis aplicações que a impureza pode fornecer para os materiais. Conseqüentemente, a compreensão do processo de produção e as condições de crescimento são essenciais para o controle da influência dos defeitos e sua dependência nas propriedades físicas.

No capítulo 1 desta tese, estão apresentados alguns conceitos fundamentais utilizados no decorrer do trabalho. Para os processos de produção das amostras dedicamos o capítulo 2, visando explicar os diferentes métodos aplicados para se obter cada amostra e, no capítulo 3, introduzimos os métodos experimentais empregados para que o estudo e análise dos dados fossem otimizados.

Estudamos no capítulo 4 a aplicação direta da engenharia de defeitos usando o íon de Mn^{+2} para aumentar a emissão óptica do Er^{3+} na região do infra vermelho (1530 nm) implementado em uma matriz de aluminato de estrôncio ($SrAl_2O_4$). O $SrAl_2O_4$ é um material com muitas aplicações tecnológicas na região do visível, como o uso em luzes de emergência, sinais de trânsito, painéis de ambientes escuros e outras baseadas em longos tempos de fosforescência (Matsuzawa *et al.*, 1996). A transparência deste aluminato para a emissão óptica do íon de Er e a sua boa estabilidade química tornam esta matriz promissora para a engenharia de novos materiais.

No capítulo 5 exploramos os efeitos da formação de defeitos formados durante a preparação do pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), em diferentes temperaturas de calcinação os correlacionamos com defeitos extrínsecos induzidos por tratamento térmico. A influência de vacâncias de oxigênio mostra-se responsável pela mudança de fase cristalina observada e por importantes propriedades magnéticas, sendo assim muito útil para aplicações científicas e tecnológicas.

O estudo de defeitos nas interfaces de heteroestruturas semicondutoras foi realizado em Paderborn (Alemanha), durante o Projeto de Doutorado Sanduíche do Exterior (PDSE) e está descrito no capítulo 6. Nesta parte do trabalho o estado da arte das técnicas de crescimento epitaxial, a epitaxia de feixes moleculares, foi introduzida ao aluno de forma prática, permitindo que diferentes poços quânticos de $GaN/Al(Ga)N$ cúbico fossem crescidos para um estudo sistemático de defeitos de interface. Por fim, as

conclusões e as considerações finais do trabalho estão descritas no capítulo 7.

Capítulo 1

CONCEITOS GERAIS

Neste capítulo, apresentaremos alguns conceitos teóricos para melhor compreensão do trabalho.

1.1 Semicondutores de *gap* Largo

Define-se um semicondutor como um sólido que possui condutividade intermediárias entre aquelas inerentes aos isolantes e aos condutores. Ao associar o aumento da temperatura, podemos considerar dois efeitos: o aumento da energia cinética dos elétrons, que eleva a densidade de elétrons livres disponíveis para a condução elétrica, e o aumento da agitação térmica dos átomos, que, pelo contrário, reduz a mobilidade das cargas elétricas. A predominância de um desses efeitos é o que conduz à diferença de comportamentos entre os materiais isolantes, semicondutores e condutores.

A resistividade dos materiais condutores aumenta com a temperatura devido a queda na mobilidade das cargas elétricas, uma vez que o mesmo já possui um alto número de cargas livres em baixa temperatura. Já nos materiais isolantes e semicondutores a resistividade diminui devido ao aumento do número de cargas livres que contribuem para a condução elétrica. Para entender essa afirmação, devemos conhecer o modelo de bandas de energia.

Assim como acontece quando aproximamos dois átomos de hidrogênio, ao aproximar N átomos de qualquer elemento, um acoplamento entre os estados quânticos ocorre,

resultando em um desdobramento. Para vários átomos, os níveis discretos são tão próximos que podemos considerá-los como bandas de energia de estados permitidos.

Uma banda pode estar separada da próxima por uma faixa de energia proibida (*gap*). Chamamos as bandas de energia mais profundas, com maior densidade de portadores, porém inertes do ponto de vista elétrico e térmico, de banda de valência (BV). A banda parcialmente preenchida é a banda de condução (BC), que recebe esse nome por contribuir para a corrente elétrica.

Considerando a temperatura em zero absoluto, os metais possuem energia máxima de estados ocupados, ou seja, energia de Fermi (E_F), dentro da região permitida, enquanto que nos isolantes e semicondutores essa energia está entre a BV e a BC. Neste último caso, para ter condução elétrica, é preciso fornecer energia para o portador para que ele seja promovido para a banda de condução, já nos metais os portadores podem atingir esse nível naturalmente. Porém, é importante lembrar que a condutividade não é causada somente pelos elétrons na banda de condução, os buracos causados pela ausência destes elétrons também contribuem para a corrente elétrica (Kittel, 1953). E a grande diferença entre um semicondutor e um isolante está na diferença de energia entre as bandas. Na figura 1.1 está esquematizada a diferença desses materiais relacionadas com o modelo de bandas.

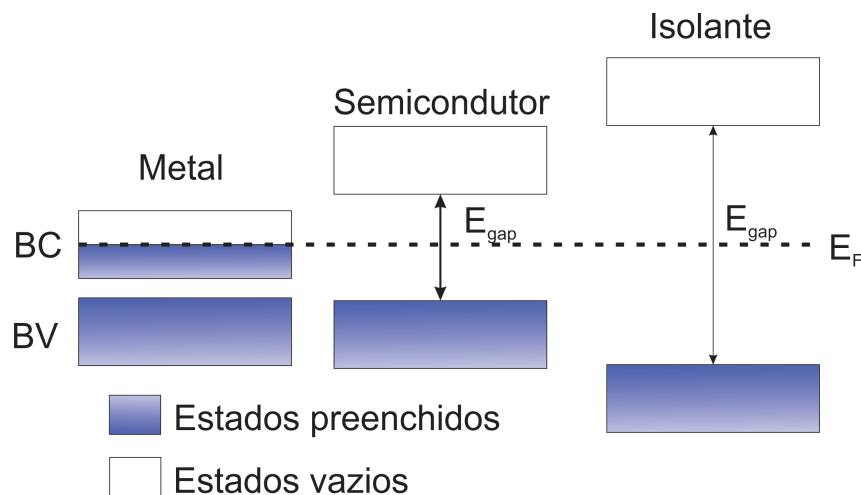


FIGURA 1.1: Esquema comparativo de um metal, um semicondutor e um isolante em relação ao modelo de bandas.

Na tabela 1.1 estão algumas energias de *gap* de materiais isolantes e semicondu-

tores para melhor compreensão das diferenças entre eles.

TABELA 1.1: Exemplos de materiais semicondutores e isolantes¹

Material	E_{gap} (eV) em 300 K	Condutividade intrínseca ($\Omega^{-1}m^{-1}$)	Classificação
<i>Si</i>	1,12	$5 \cdot 10^{-4}$	Semicondutor
<i>Ge</i>	0,66	2	Semicondutor
<i>GaAs</i>	1,42	10^{-5}	Semicondutor
Diamante	5,47	$< 10^{-15}$	Isolante
<i>SiO₂</i>	9,00	$< 10^{-16}$	Isolante
<i>Si₃N₄</i>	5,00	$< 10^{-15}$	Isolante

Podemos considerar um semicondutor de *gap* largo aqueles que possuem $E_{gap} > 2,5$ eV. Esse tipo de material tem a grande vantagem de operar em temperatura ambiente, possibilitando em 1962 a criação do primeiro LED (*Light Emitting Diodes*), expandindo a partir disso as pesquisas relacionadas à caracterização e aplicação desses semicondutores (Zheludev, 2007).

Dentre essas pesquisas, alguns semicondutores atraem a atenção, em especial, o *GaN*, o *SiC* e *AlN*, devido às suas possibilidades de aplicação em células solares, na eletrônica de alta potência, em sensores e na spintrônica. Além desses, os óxidos semicondutores possuem em grande maioria uma energia de *gap* maior do que 3 eV. Os exemplos mais comuns são os *ZnO*, *TiO₂*, *SnO₂* e *In₂O₃*, que são geralmente usados como hospedeiros para o preparo de semicondutores magnéticos diluídos (DMS - "*Dilute Magnetic Semiconductors*") (Ghosh, 2013) e óxidos condutores transparentes (TCO - "*Transparent Conducting Oxide*") (Stadler, 2012).

Os semicondutores de *gap* largo possuem emissão óptica de alta energia que vai desde o final do espectro visível (verde/azul) até regiões do ultravioleta, tendo uma grande importância em pesquisa em optoeletrônica, contribuindo para fabricação de dispositivos emissores de luz ultravioleta e azul de uso comercial.

O estudo da física aplicada nesta área contribui diretamente para a engenharia de novos materiais, permitindo o desenvolvimento cada vez mais rápido de dispositivos úteis, tanto comercialmente quanto no meio científico.

¹As propriedades dos materiais estudados nesta tese encontram-se no apêndice A.

1.1.1 Estrutura Cristalina

Os materiais sólidos podem ser classificados quanto a sua cristalinidade. O conceito de estrutura cristalina está relacionado com a organização dos átomos de forma geométrica. Chamamos de amorfo os sólidos que não possuem um padrão de cristalização, ou seja, não têm uma estrutura atômica definida ou ordenação de longo alcance. Os sólidos cristalinos são aqueles nos quais os átomos ou moléculas fundamentais que os compõem encontram-se ordenados sob longas distâncias atômicas formando uma estrutura tridimensional que se chama rede cristalina (Kittel, 1953; Ashcroft & Mermin, 1976).

Usamos o conceito de célula unitária para representar a simetria de uma determinada estrutura cristalina, cuja geometria é descrita em termos dos parâmetros de rede, formada pelos comprimentos das arestas de um paralelepípedo e os ângulos formados entre elas, como representado na figura 1.2. Um conjunto de células sistematicamente agrupadas, menores do que 100 nm, dá origem ao que chamamos de cristalito.

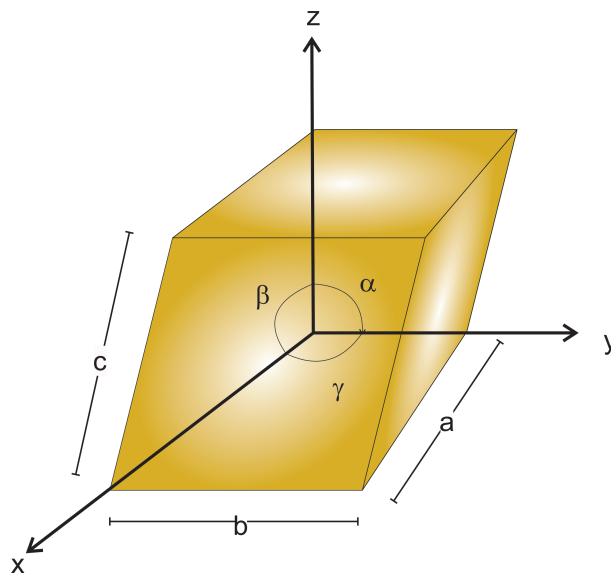


FIGURA 1.2: Representação de uma célula unitária com seus respectivos parâmetros de rede.

Existem somente sete combinações dos parâmetros de rede que constituem um sistema cristalino, sendo esses: o cúbico, o hexagonal, o tetragonal, o romboedro, o ortorrômbico, o monoclinico e o triclinico. Dos 7 sistemas cristalinos, podemos identificar 14 tipos diferentes de células unitárias, conhecidas como redes de Bravais. Cada uma destas células unitárias tem certas características que ajudam a diferenciá-las umas das

outras, além de possuírem características que auxiliam na definição e propriedade de um material. Na figura 1.3 está a representação das redes de Bravais.

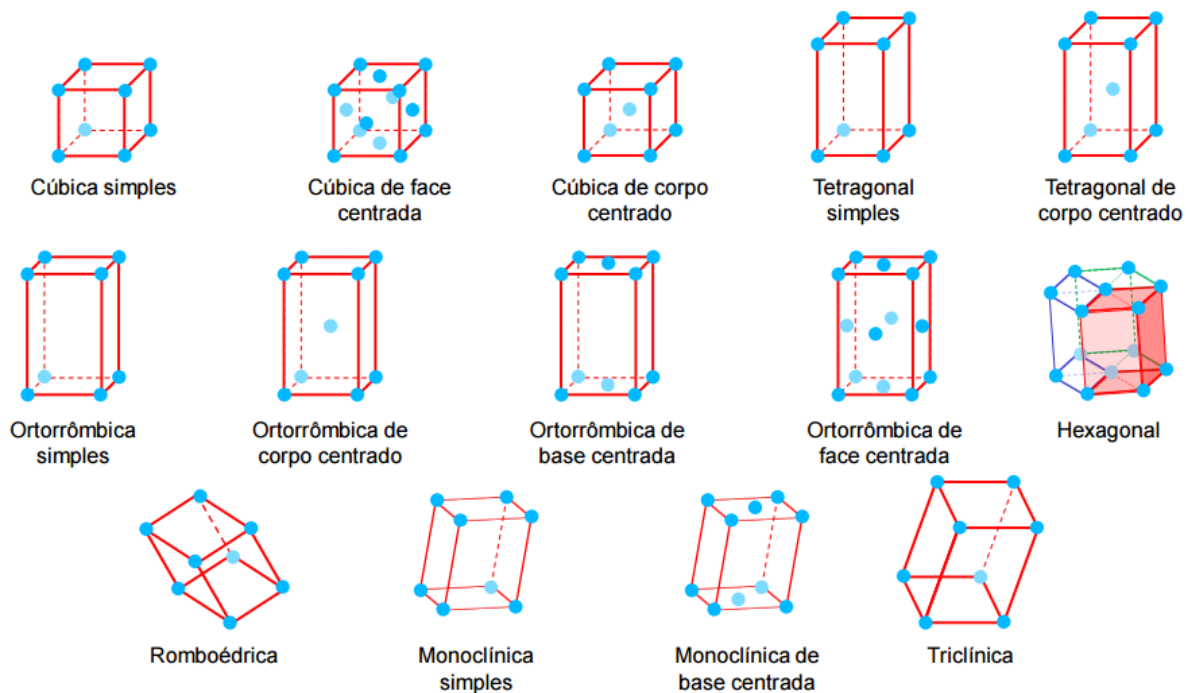


FIGURA 1.3: Representação das 14 redes de Bravais formadas a partir dos sistemas cristalinos.

A estrutura mais conhecida na área de semicondutores é a blenda de zinco (Figura 1.4(a)), formada por duas redes cúbicas de face centrada, sendo a disposição da primeira em $(0,0,0)$ e da segunda em $(1/4, 1/4, 1/4)$. Um número de sólidos que se cristalizam na forma blenda de zinco possuem uma forma alotrópica proveniente da estrutura hexagonal, conhecida como wurtzita (Figura 1.4(b)).

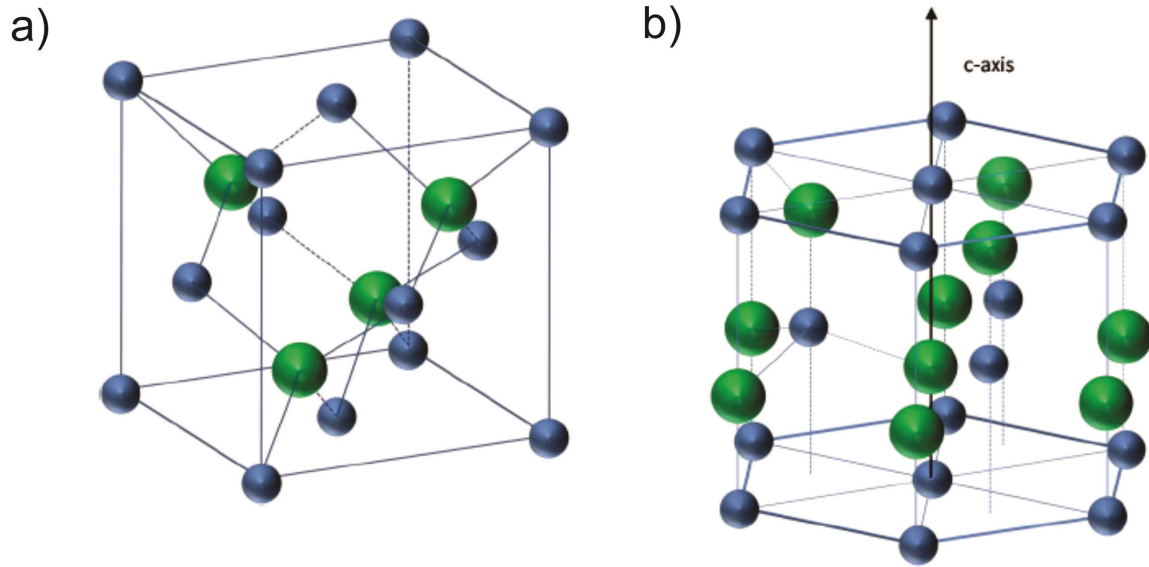


FIGURA 1.4: Célula unitária da estrutura (a) blenda de zinco e (b) wurtzita. Figura adaptada de (Mietze, 2013).

Dentre os sete sistemas cristalinos, iremos destacar aqueles presentes neste trabalho na figura 1.5.

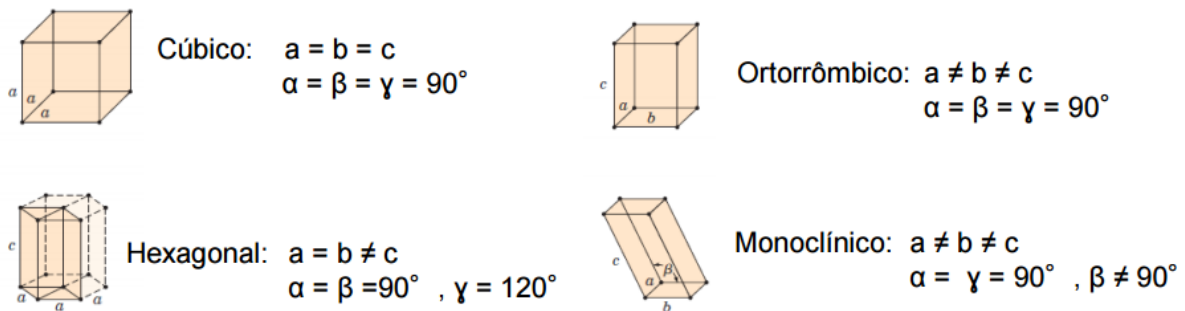


FIGURA 1.5: Principais sistemas cristalinos utilizados neste trabalho.

Dentro de cada sistema cristalino, os átomos ocupam posições pré-estabelecidas que dependem da orientação cristalográfica, ou seja, das direções e planos cristalinos. A notação usada para identificar essas orientações é conhecida como índices de Miller, $[hkl]$. Esses índices representam um conjunto de direções que possuem um mesmo espaçamento atômico.

Os índices de Miller são os numeradores inteiros obtidos a partir do mínimo

múltiplo comum entre os inversos dos números de interseção do plano do cristal com os três eixos espaciais. Para exemplificar, considere o plano da figura 1.6, que intercepta os eixos nos pontos (3, 2, 2). Então seus inversos são $1/3$, $1/2$ e $1/2$. Aplicando-se o mínimo múltiplo comum encontra-se os índices de Miller [233]. Caso a interseção for no infinito, o índice de Miller será zero.

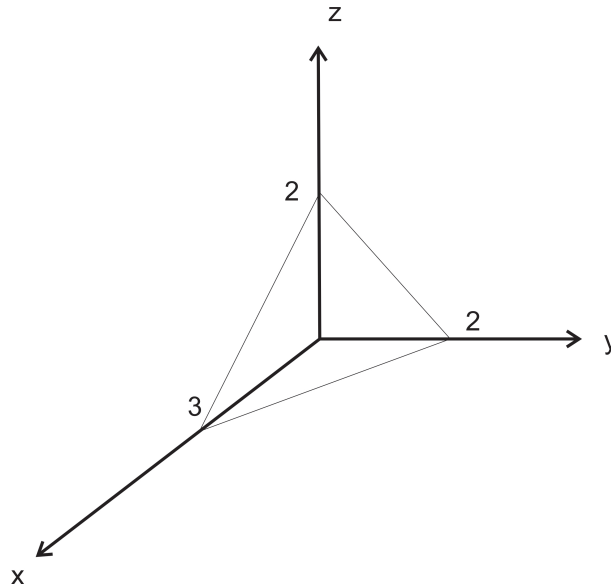


FIGURA 1.6: Plano de um cristal com índices de Miller [233].

Quanto à cristalinidade, um átomo pode ser definido como monocristalino, quando é formado de um único cristal e policristalino quando possui vários cristais, com cada um deles em diferentes orientações espaciais.

1.1.2 Heteroestrutura Semicondutora

Uma estrutura composta por finas camadas, de espessura de ordem nanométrica, de diferentes materiais semicondutores crescidos sobre uma base cristalina é o que conhecemos por heteroestrutura semicondutora. Chamamos de poço quântico (QW - "*Quantum Well*") a estrutura formada por um semicondutor intercalado entre outros dois semicondutores, na maior parte dos casos, de mesma estrutura cristalina e *gap* de energia maior em relação ao outro. Na figura 1.7 está representado um perfil de potencial (desconsiderando efeitos de interação coulombianas) de um QW, cuja energia de *gap* do material A é maior do que do material B.

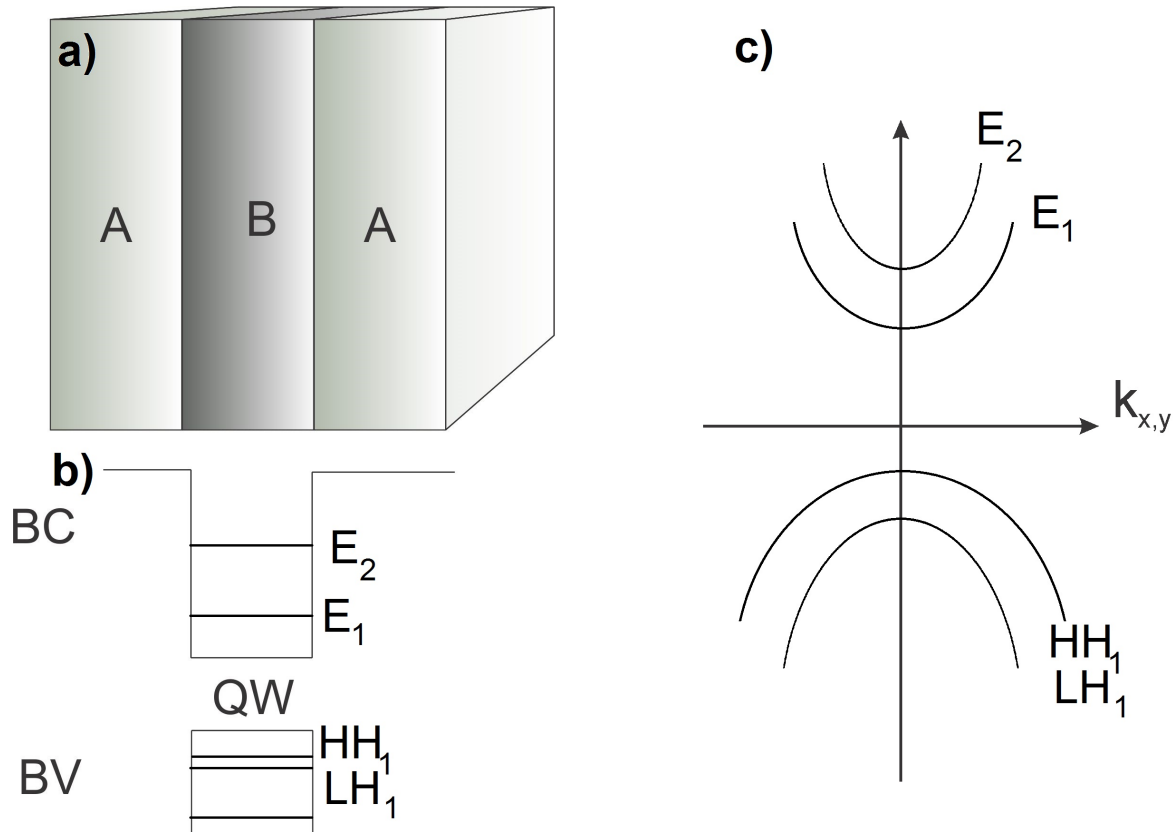


FIGURA 1.7: Em (a) encontra-se um exemplo esquemático de um poço quântico simples, no qual o material A compõe as barreiras do poço quântico (material B) e em (b), o perfil de potencial com os mínimos de energia das sub-bandas. Já em (c) está representada a dispersão de energia de um poço quântico.

Para que efeitos quânticos ocorram, dando origem à sub-bandas energia devido a efeitos de confinamento, é preciso que o largura do QW seja da ordem do comprimento da onda de de Broglie do elétron (< 10 nm). Nesta configuração, o QW é uma região de confinamento de portadores de carga com níveis de energia característicos e distintos dos materiais volumétricos individuais.

Ao crescer periodicamente várias heteroestruturas do tipo poço quântico, damos origem a múltiplos poços quânticos (MQW - "*Multi Quantum Well*") ou super-redes (SL - "*Super Lattices*"), sendo a principal diferença entre esses dois a largura da barreira de separação entre os períodos. Em MQW a distância que separa os poços é grande suficiente para que não haja superposição entre as funções de onda dos portadores, ou seja, cada QW comporta-se de maneira independente e são usados geralmente para aumentar intensidade

de emissão. As SL possuem uma menor distância de separação entre os poços, causando uma superposição das funções de onda, que resulta em um alargamento dos estados discretos em bandas de energia (minibandas), aumentando-se assim a probabilidade de recombinação.

1.1.3 Defeitos

Os materiais cristalinos, independentemente da técnica de crescimento ou síntese, apresentam defeitos, mesmo que em pequenas concentrações. Esta característica afeta as propriedades físicas do material como a condutividade elétrica, a energia e intensidade de emissão óptica, a fase cristalina, além de outras, alterando assim a engenharia do mesmo. Os defeitos podem ser intencionais ou não, uma vez que nem sempre a influência causada por um defeito é negativa.

Quando um átomo se encontra fora de sua posição habitual, ele deixa uma lacuna (vacância) no local onde deveria estar. Este defeito origina da formação do cristal ou através de vibrações atômicas dependentes da temperatura e está relacionado com a quebra de ligações inter-atômicas e, conseqüentemente, com a formação de novas ligações, levando a um deslocamento dos átomos próximos.

A presença de um átomo não pertencente à rede é conhecida como impureza. Esta pode ser do tipo substitucional, quando ocupam posições regulares do cristal, ou intersticial, quando o átomo não pertence a rede cristalina, quebrando assim a simetria da mesma. As impurezas são geralmente adicionadas por mecanismos de dopagem.

Essas impurezas podem ser do tipo doadora ou aceitadora. No caso de impurezas doadoras, a dopagem é denominada do tipo-n, uma vez que essas impurezas disponibilizam elétrons livres com carga negativa (n), na banda de condução. As impurezas aceitadoras, dopagem do tipo-p geram lacunas (buracos) na banda de valência com cargas positivas (p) (Kittel, 1953).

Os íons terras-raras são exemplos de impurezas substitucionais e, quando incorporados, perdem um elétron da camada $4f^n$ e dois da camada $6s^2$ tornando-se trivalentes (3^+) (Liu & Jacquier, 2005). Dentro da matriz cristalina, esses íons sofrem a ação do campo elétrico da vizinhança local. Essa interação impõe pequenas perturbações nas

transições internas da camada $4f^n$, causando três tipos de desdobramentos dos níveis eletrônicos: duas separações típicas, um devido as interações coulombianas e outra devido a *spin*-órbita, e a terceira provocada por efeito Stark no campo cristalino (Riseberg & Weber, 1977). O esquema dos efeitos descritos estão na figura 1.8.

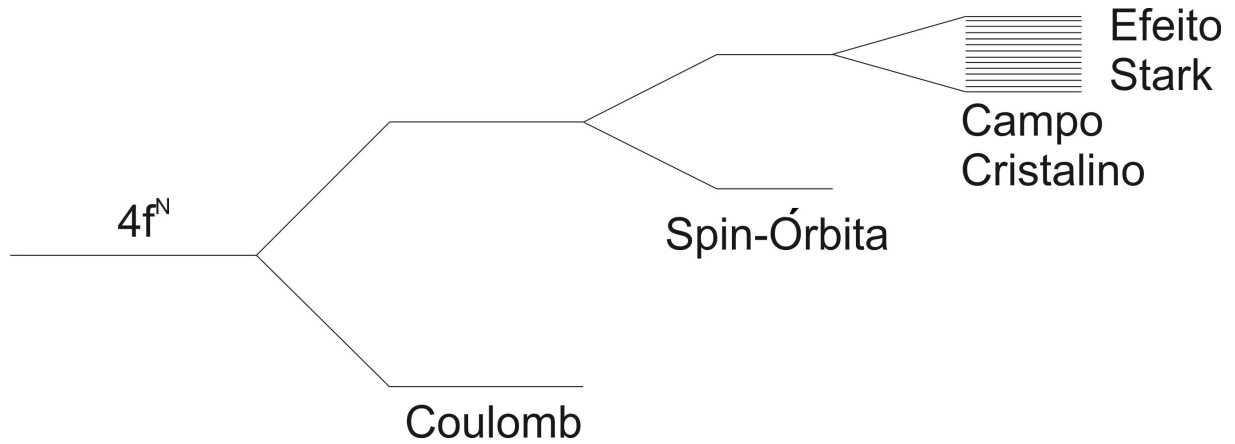


FIGURA 1.8: Diagrama esquemático dos desdobramentos de níveis de energia em íons terras raras. Dentro da matriz cristalina os íons sofrem ação do campo elétrico da vizinhança local causando três tipos de desdobramentos, uma devido a interação coulombiana, outra devido a interação *spin*-órbita e uma terceira provocada por efeito Stark no campo cristalino.

Além disso, a blindagem eletrônica da camada $4f^n$ (semi preenchida) pelas camadas $5d$ e $6s$ (totalmente) preenchidas faz com que as posições das linhas nos espectros de luminescência fiquem fixas para qualquer matriz (Wilson *et al.*, 1979).

Este efeito do campo cristalino também afeta o orbital d de íons de metais de transição, ocasionando a perda da degenerescência dos níveis energéticos. Os orbitais de valência desses metais se desdobram em dois grupos, um contendo dois orbitais (E_g) e outro contendo três orbitais (T_{2g}) (de Freitas, 2015), permitindo assim transições intermediárias entre os níveis, como esquematizado na figura 1.9.

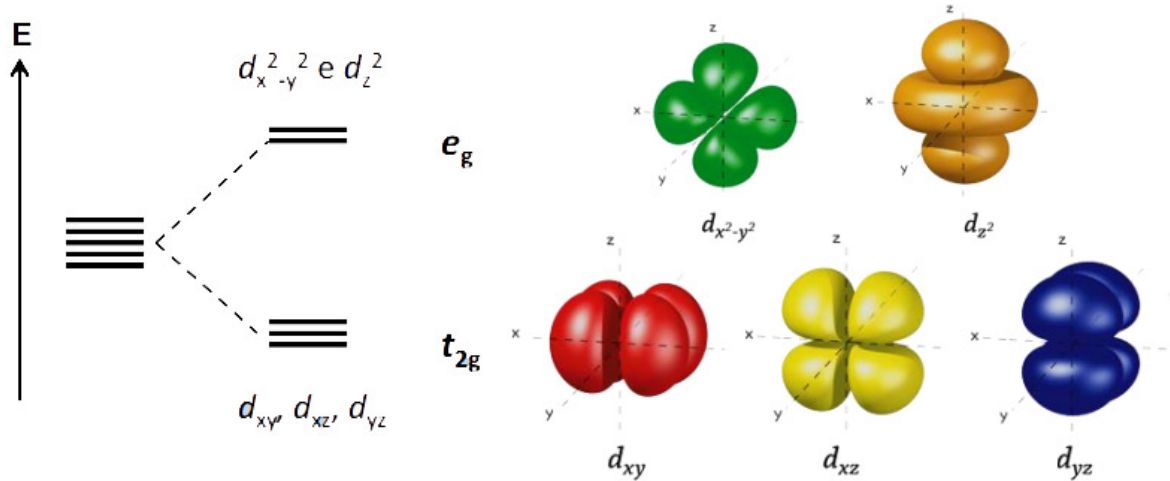


FIGURA 1.9: Esquema do desdobramento em E_g e T_{2g} com representação em 3 dimensões dos orbitais moleculares envolvidos nesse processo.

Além destes, os defeitos entre as interfaces de uma heteroestrutura também alteram as propriedades físicas dos materiais, geralmente, associados a flutuações de potencial nas recombinações excitônicas de poços quânticos. Este efeito será melhor discutido no capítulo 6.

1.2 Propriedades Magnéticas

1.2.1 Magnetização

Sabemos que cada elétron de um átomo possui dois tipos de momentos magnéticos: um devido ao seu movimento orbital ao redor do núcleo (momento magnético orbital - L) e outro de natureza intrínseca (momento magnético de *spin* - S). O momento magnético relacionado com o movimento circular (orbital) do elétron pode ser descrito em função de uma unidade fundamental chamada de magneton de Bohr (μ_B):

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi mc} = 0,927 \cdot 10^{-20} \text{ erg/Oe (cgs)}$$

ou

$$\mu_B = \frac{eh}{4\pi m} = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ Am}^2 \text{ (SI).}$$
(1.1)

Os momentos magnéticos de *spin* podem se orientar em duas posições, para cima (*spin up*) ou para baixo (*spin down*). Esta é uma propriedade universal dos elétrons em todos os estados da matéria. O momento magnético total de um átomo é a soma dos momentos magnéticos do orbital e de *spin*.

A resposta magnética de um meio sob ação de um campo magnético externo (H) é dada por uma grandeza adimensional chamada de susceptibilidade magnética (χ):

$$\chi = \frac{M}{H}, \quad (1.2)$$

sendo M o número líquido total de magnetons de Bohr por unidade de volume, denominado magnetização. De acordo com a resposta magnética a um campo magnético externo aplicado, podemos classificar o material em diamagnéticos, paramagnéticos e ferromagnéticos.

Em um material diamagnético, ao aplicar um campo magnético externo, H , um momento de dipolo magnético induzido orienta-se no sentido contrário de H , desta forma, $\chi_{dia} < 0$. Este efeito persiste somente na presença do campo magnético externo sendo encontrado em todos os materiais, porém, por ser muito fraco, só pode ser observado em materiais que os outros tipos de magnetismo estão totalmente ausentes.

Os materiais paramagnéticos possuem um momento de dipolo magnético líquido diferente de zero e, na ausência do campo magnético externo, esses momentos de dipolo estão orientados aleatoriamente, de tal modo, que não possuam nenhuma magnetização líquida. Quando aplica-se um campo magnético, os momentos se alinham paralelamente ao campo externo e no mesmo sentido. Neste caso, a susceptibilidade é positiva, depende da temperatura e, geralmente, obedece a Lei de Curie:

$$\chi = \frac{C_0}{T}, \quad (1.3)$$

em que C_0 é a constante de Curie. Na figura 1.10 está a demonstração esquemática dos dois efeitos mencionados anteriormente.

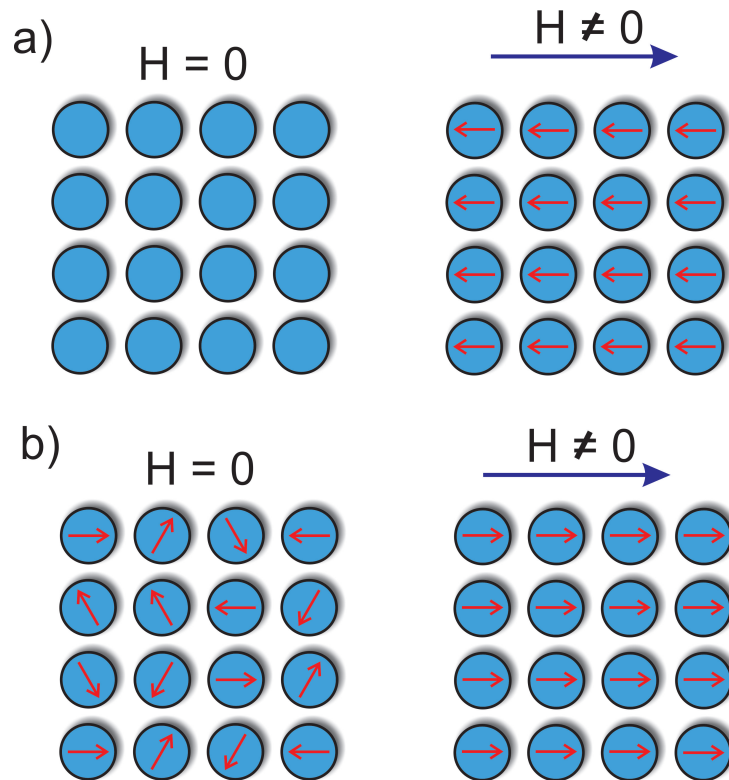


FIGURA 1.10: Ilustração dos efeitos (a) diamagnético e (b) paramagnético.

Em ferromagnetos, os átomos possuem momento de dipolo magnético líquido diferente de zero, mas, diferentemente dos paramagnéticos, estes dipolos interagem uns com os outros de tal forma que todos se orientam na mesma direção. Então, um material ferromagnético possui magnetização mesmo sem campo magnético externo aplicado. Por fim, nos materiais antiferromagnetos, os dipolos magnéticos se orientam antiparalelamente, resultando assim em uma magnetização líquida nula.

1.2.2 Emissão Óptica

Quando aplicamos um campo magnético externo, a energia de recombinação do éxciton (par elétron-buraco ligados através da interação coulombiana) é dada em primeira aproximação por:

$$E_{\pm} = E_0 \pm g_x \mu_B B + \alpha_{dia} B^2, \quad (1.4)$$

o parâmetro E_0 corresponde a energia do éxciton com $B = 0$, g_x é o fator-g de Landé do éxciton (soma de fator-g do elétron e buraco) e α está relacionado com o efeito do campo magnético sobre as funções de onda e é conhecido como coeficiente diamagnético. O termo

linear em B relaciona-se com o efeito Zeeman, que consiste na quebra de degenerescência de *spin* de cada portador de carga. Já o termo quadrático é o deslocamento diamagnético.

Definimos o coeficiente diamagnético como $\alpha_{dia} = \frac{e^2 \langle \rho^2 \rangle}{8\mu}$, em que e é a carga do elétron, μ é a massa reduzida efetiva do éxciton e $\langle \rho^2 \rangle$ representa o raio excitônico.

Neste trabalho, analisamos a dependência da separação dos níveis de *spin* nas diferentes energias de recombinação radiativa, a fim de obter informações a respeito do grau de polarização de *spin*.

Capítulo 2

PROCESSO DE PRODUÇÃO DE AMOSTRAS

Vimos no capítulo 1 que semicondutores são materiais que possuem condutividade entre os metais e os isolantes. Esse tipo de material pode ser caracterizado segundo a quantidade de elementos que o formam, sendo chamado de elementar, quando é formado somente de um único elemento, como é o caso do silício (Si), ou ainda binário, ternário, ou quaternário, no caso de ser formado por dois, três ou quatro elementos, respectivamente. Pode-se ainda classificá-los de acordo com o arranjo ou a periodicidade dos átomos; neste caso, chamados amorfos, monocristalinos ou policristalinos. Todas essas características dependem de quais os elementos e métodos escolhidos para se produzir o material semicondutor.

Um dos processos mais conhecidos para produção ou crescimento de um monocristal é o método de Czochralski (Nakajima & Usami, 2009; Iino & Kimura, 1999), sendo utilizado para obtenção de substratos de silício (Si) de alta qualidade. Neste processo, uma certa quantidade de silício, inicialmente policristalino, é fundido dentro de um cadinho, que ao encostar com uma "semente" de silício, de diâmetro pequeno e de orientação cristalográfica específica, a superfície do material fundido resfria e solidifica seguindo a orientação da semente. O deslocamento vertical da semente, em rotação, dá origem a um cilindro (tarugo) de Si monocristalino. O substrato é obtido ao cortar esse tarugo em camadas bem finas.

Além deste, existem outros processos para obtenção de semicondutores, como a epitaxia de fase líquida (LPE - "*Liquid Phase Epitaxy*") (Capper & Mauk, 2007), a epitaxia em fase vapor (VPE - "*Vapour Phase Epitaxy*") (Lemiti, 2009), deposição química em fase vapor (MOCVD - "*Metalorganic Chemical Vapour Phase Epitaxy*") (Stringfellow, 1999) e epitaxia por feixe molecular (MBE - "*Molecular Beam Epitaxy*") (Arthur, 2002). Nas técnicas de crescimento epitaxial o material se arranja sobre um substrato, enquanto que, os métodos de reação química e física como o de Pechini e reação de estado sólido, utilizados para obtenção de óxidos semicondutores não dependem de um substrato para que a síntese ocorra.

Neste trabalho utilizamos três técnicas de produção de amostra para a obtenção de diferentes semicondutores de *gap* largo, possibilitando o estudo de diferentes tipos de defeitos (intencionais e não intencionais) que cada técnica gerou. Sendo assim, o pentóxido de nióbio foi produzido pelo método de Pechini, o aluminato de estrôncio por reação de estado sólido e o nitreto de gálio na fase cúbica por MBE.

2.1 Método de Pechini

O método de Pechini ou método dos precursores poliméricos foi proposto por Maggio Pechini em 1967 (Pechini, 1967). Inicialmente, demonstrou-se a preparação de titanatos e niobatos a partir de uma resina polimérica proveniente de um ácido policarboxílico e de um poliálcool. Atualmente, ele é bastante utilizado em pesquisas de materiais por possuir algumas vantagens como simplicidade da síntese, não necessitando de aparelhagens sofisticadas para sua realização, baixa contaminação e a possibilidade de obter pós em escalas nanométricas.

Este método se destaca dos outros métodos de reação química por garantir uma composição química reprodutível, com granulometria controlada e estrutura cristalina estável (Zoccal, 2010). Porém, pode apresentar algumas desvantagens, como o alto custo de alguns reagentes e formação de pós aglomerados.

A base da metodologia está na capacidade de alguns ácidos hidrocarboxílicos formarem quelatos com a maioria dos cátions metálicos. Sob aquecimento e agitação, quando se adiciona um álcool polihídrico aos quelatos, ocorre a formação de um éster

devido à condensação entre o álcool e o quelato ácido (Kakihana, 1996), formando assim um polímero.

O processo consiste na dissolução de um metal em um recipiente contendo água deionizada, com temperatura de aproximadamente 60 °C e agitação constante. Adiciona-se então um ácido, para a formação do citrato metálico e, em seguida, o poliálcool (Etileno Glicol). Aumentando a temperatura para 110 °C, teremos a reação de esterificação. A solução resultante é calcinada para remoção total da água e de moléculas orgânicas. O produto dessas reações é uma espuma formada devido ao aprisionamento de gases como o CO_2 e CO . Esta, por sua vez, é macerada para obtenção do pó. Os processos descritos estão esquematizados na figura 2.1.

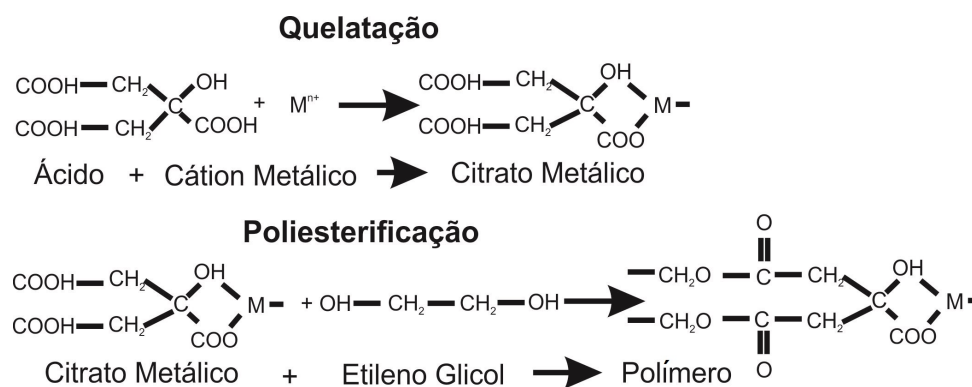


FIGURA 2.1: Reação de complexação do metal com ácido e esterificação entre o citrato metálico e o etileno glicol.

Utilizamos este método para a síntese do pentóxido de nióbio, mas por se tratar de uma técnica de obtenção de óxidos, também poderíamos ter usado na produção do aluminato de estrôncio (Marchal *et al.*, 2003).

2.2 Reação de Estado Sólido

Esta técnica consiste no aquecimento de dois sólidos não voláteis que reagem para formar um produto final. A reação de estado sólido é utilizada para preparar vários tipos de materiais como óxidos, sulfuretos, nitretos, aluminossilicatos, entre outros (Smart & Moore, 2005).

Em outras palavras, este método é baseado na difusão de estado sólido, e consiste na mistura mecânica de óxidos ou carbonatos de metais de interesse com auxílio de moinhos, tendo como vantagens, a fácil implantação e execução, o bom controle estequiométrico, a produção em grandes quantidades e, geralmente, utiliza-se reagentes baratos e pouco reativos.

O processo de reação de estado sólido envolve basicamente três etapas: nucleação, difusão e crescimento do grão. Em um primeiro momento, é preciso que haja a formação de núcleos de cristais, com o processo de moagem dos reagentes, etapa que pode durar vários dias. Com os núcleos formados, os íons das partículas se difundem, devido a efeitos de temperatura. Por fim, o crescimento do grão acontece durante o tratamento térmico.

Fatores termodinâmicos e cinéticos são importantes para o método de reação de estado sólido. Sabe-se que a maioria dos sólidos não reagem uns com os outros em temperatura ambiente, por isso é necessário aquecê-los até altas temperaturas, às vezes maiores que 1500 °C, para uma reação apropriada.

Esse tipo de síntese necessita que as partículas estejam em contato e que os reagentes iniciais escolhidos tenham uma distribuição estequiométrica para que o produto final seja quimicamente homogêneo.

Apesar das vantagens da reação de estado sólido, a alta contaminação das esferas de moagem, as altas temperaturas exigidas e os problemas relacionados à difusão, limitam o uso deste método. Além do aluminato de estrôncio, seria possível obter o pentóxido de nióbio e o *GaN* (na fase hexagonal) com este processo, mas isso impossibilitaria o estudo magnético dessas amostras devido a contaminação no processo de moagem (Mao *et al.*, 2015; Czekał *et al.*, 2015).

2.3 Epitaxia por Feixe Molecular

A Epitaxia por Feixe Molecular (MBE - "*Molecular Beam Epitaxy*") é uma técnica de deposição de átomos em um substrato, sob ultra-alto vácuo ($> 10^{-9}$ mbar). Nesta atmosfera, os átomos são capazes de atingir o substrato sem colidir uns com os outros ou com alguma molécula. O aquecimento da superfície do substrato permite a organização

dos átomos por toda a superfície, formando-se assim um cristal quase perfeito. Além disso, o uso de janelas (*shutters*) permite o controle da difusão de partículas, ou seja, quase qualquer composição do material e dopagem pode ser alcançada.

Na figura 2.2 está a representação de um equipamento de MBE típico. É possível observar que o porta-amostra fica de frente para as células de efusão em um ponto de cruzamento dos diferentes feixes moleculares e atômicos. Para melhorar a uniformidade da deposição, é possível rotacionar o porta-amostra para manipular o substrato. Durante o crescimento epitaxial, utiliza-se nitrogênio líquido em um painel criogênico para resfriar toda a região de crescimento, com o objetivo de minimizar a presença de resíduos, como vapor de água e gases contendo carbono.

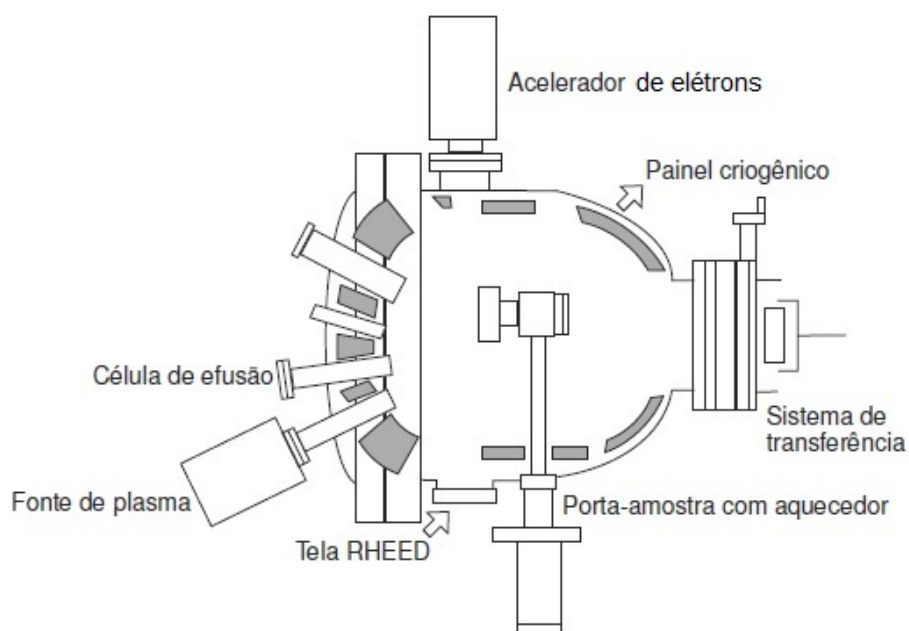


FIGURA 2.2: Diagrama esquemático de uma câmara de crescimento de MBE - Figura adaptada de Righetti (2013).

O equipamento de MBE utilizado neste trabalho foi um RIBER MBE 32, com HD-25 de radiofrequência para ativar uma fonte de plasma (*Oxford Applied Research*). A câmara do MBE é equipada com três fontes de elementos padrões (RIBER ABN35), que são usadas para a evaporação de Gálio (*Ga*), Alumínio (*Al*) e Índio (*In*), para o crescimento do grupo-III-N. Uma célula adicional com silício (*Si*), também é utilizada para possíveis dopagens. O fluxo de átomos de nitrogênio é gerado pela fonte de plasma

operando com energia de radiofrequência de 300 W.

O processo inicia-se com a introdução do substrato na câmara do MBE, que é realizado através de uma câmara de transferência, a fim de evitar a "quebra" do vácuo dentro da câmara de alto vácuo. Em seguida, o substrato e as células de efusão são aquecidas com as janelas bloqueando os feixes, impedindo que os átomos alcancem o substrato. Ao atingir as temperaturas desejadas, as janelas das células de efusão são abertas convenientemente para cada ponto do crescimento epitaxial, para que os feixes atômicos atinjam o substrato, com fluxo de moléculas da ordem de $4,4 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$. O crescimento neste processo acontece em nível atômico camada por camada.

A difração de elétrons de alta energia por reflexão (RHEED - "*Reflection High-Energy Electron Diffraction*") é utilizada para monitorar a cristalinidade da superfície da amostra durante o crescimento (controle *in situ*). Os elétrons são difratados pela superfície do cristal e são espalhados em direção a uma janela fluorescente que reproduz o padrão de difração. Este padrão é uma superposição dos elétrons que foram espalhados, tanto pelas regiões planas, quanto pelas regiões ásperas da superfície do substrato, fornecendo portanto a informação sobre a simetria e periodicidade das camadas ordenadas.

Por se tratar de uma técnica bastante precisa, que possibilita o crescimento em nível atômico, o MBE é muito mais caro comparado aos outros dois métodos. Em compensação, pudemos crescer amostras de nitreto de gálio na fase cúbica, evitando problemas relacionados aos efeitos piezoelétricos e polarização espontânea. Também é possível encontrar amostras de pentóxido de nióbio (Petrucci *et al.*, 1988) crescidas por MBE.

Capítulo 3

MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo, apresentamos uma breve descrição sobre os aparatos experimentais utilizados, assim como os principais conceitos envolvidos em cada uma das técnicas. Inicialmente, discutiremos técnicas de caracterização ópticas, espectroscopia de Fotoluminescência e Raman. Em seguida, descreveremos a difração de Raio-X, Magnetometria e RHEED (utilizada em conjunto com a técnica de crescimento MBE descrita no capítulo 2).

3.1 Espectroscopia de Fotoluminescência

A Fotoluminescência (PL - "*Photoluminescence*") é a emissão espontânea de luz de um material sob a excitação óptica. Esta técnica consiste na análise dos canais de recombinação radioativos do par elétron-buraco fotoexcitado.

A PL é uma técnica não-destrutiva que permite o estudo de propriedades ópticas em função da temperatura, intensidade de excitação e campos magnéticos externos. As características dos espectros de emissão da amostra permitem identificar impurezas, desordem na composição de ligas, *gaps* de energia e rugosidade de interfaces, e também investigar níveis discretos de energia.

Um semicondutor emite luz quando o par elétron-buraco gerado se recombina e emite um fóton, isto é, o elétron que adquiriu energia proveniente da excitação de uma fonte de luz foi promovido para a banda de condução tendo sua energia liberada em forma

de luz no retorno ao nível de menor energia, ou seja, a banda de valência.

Em PL, a amostra é iluminada por um laser que gera os pares elétron-buraco. Um elétron excitado pode recombinar de várias maneiras, que podem ser observadas através de um espectro de fotoluminescência. As principais transições são: banda-a-banda (BB), do éxciton livre (X), do éxciton ligado a alguma impureza doadora ou aceitadora (D^0X ou A^0X) e a transição entre um nível doador e aceitador (D^0A^0) (Yu & Cardona, 2010). A esquematização dessas transições está representada na figura 3.1.

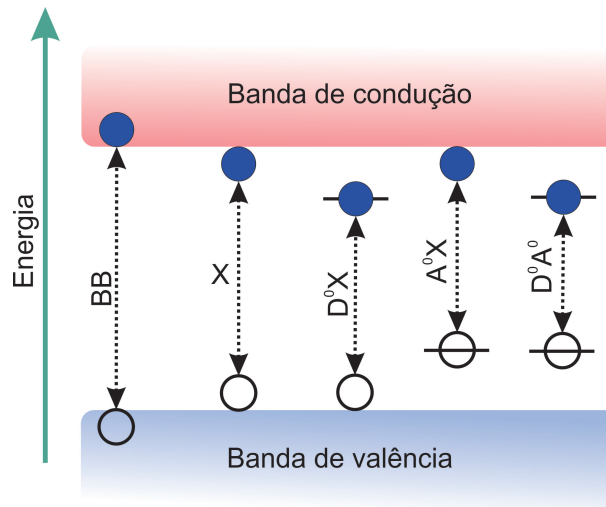


FIGURA 3.1: Diagrama esquemático dos principais processos de transição em um semicondutor.

De forma geral, o fenômeno de fotoluminescência pode ser dividido em três partes: a excitação, cujos fótons incididos são absorvidos, a relaxação, processo em que os elétrons decaem para o mínimo da banda de condução emitindo fônons, e a recombinação, em que o par elétron-buraco interagem entre si emitindo fótons.

Neste trabalho, dois tipos de montagem experimental foram utilizadas para a realização de medidas de PL, uma no Brasil e outra na Alemanha durante o Programa de Doutorado Sanduíche no Exterior (PDSE). No Brasil, utilizou-se como fonte de excitação um laser de $HeCd$, que possui uma linha no visível, $\lambda_{exc} = 442$ nm, e outra no ultravioleta (UV), $\lambda_{exc} = 325$ nm; a emissão foi coletada usando um monocromador SPEX de 0,5 m, uma fotomultiplicadora S20 foi utilizada para as coleções no UV-visível e uma Jobin Yvon Triax 290 com detector de Ge para coletar os dados na região do infra-vermelho próximo. Já na Alemanha, utilizou-se como fonte de excitação um laser de estado sólido

CryLaS FQCW 266, $\lambda_{exc} = 266$ nm, e na coleção um monocromador SPEX 270M acoplado a uma fotomultiplicadora Hamamatsu Typ 943-02. A montagem experimental para a fotoluminescência está esquematizada na figura 3.2.

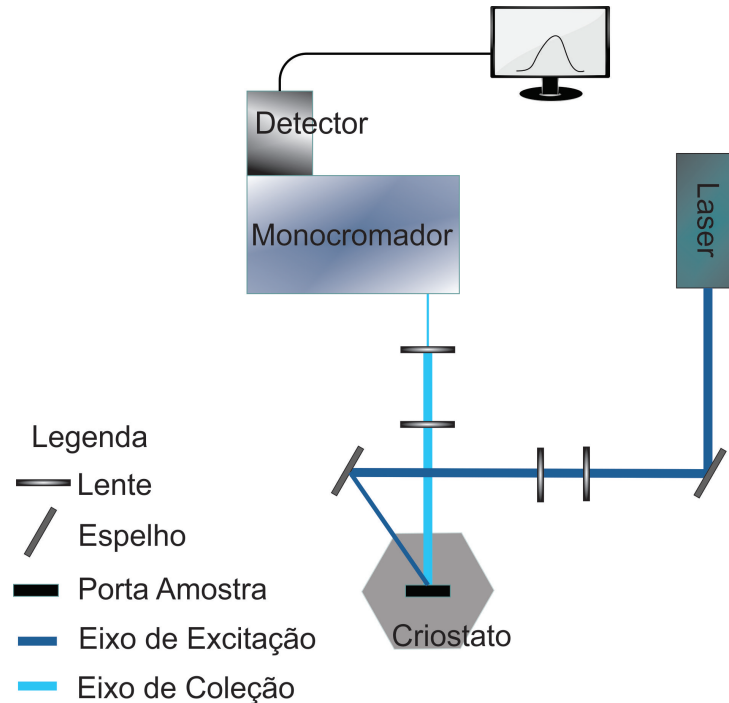


FIGURA 3.2: Esquema da montagem experimental da espectroscopia de fotoluminescência.

Outras duas espectroscopias de PL foram utilizadas neste trabalho, a fotoluminescência de excitação (PLE) e a fotoluminescência com campo magnético aplicado (MagnetoPL):

- **PLE:** neste caso, a emissão espontânea da amostra é detectada em uma energia fixa, isto é, a detecção é fixada em um determinado comprimento de onda do sinal de PL, enquanto o comprimento de onda de excitação é variado. A intensidade do sinal é gravada em função do número de portadores foto-criados resultante da absorção do elétron que está em ressonância com o comprimento de excitação.

Em outras palavras, a fonte de excitação estará variando a energia enquanto o detector estará fixado para coletar uma única energia, E_{PLE} . Na figura 3.3, observamos que ao variar a energia de excitação (E_1 , E_2 , E_3 e E_4), esta pode ou não ser absorvida pela rede. Quando o fenômeno de absorção ocorre, os elétrons excitados

decaem para níveis menos energéticos até que a energia do decaimento coincida com a energia de monitoramento E_{PLE} . Neste ponto ocorre um pico no espectro de fotoluminescência de excitação. Note que E_4 foi absorvida, porém a sua energia de emissão é diferente da energia de monitoramento, e E_2 não é absorvida, pois a energia não coincide com um nível energético, nestes casos, não há picos no espectro de PLE.

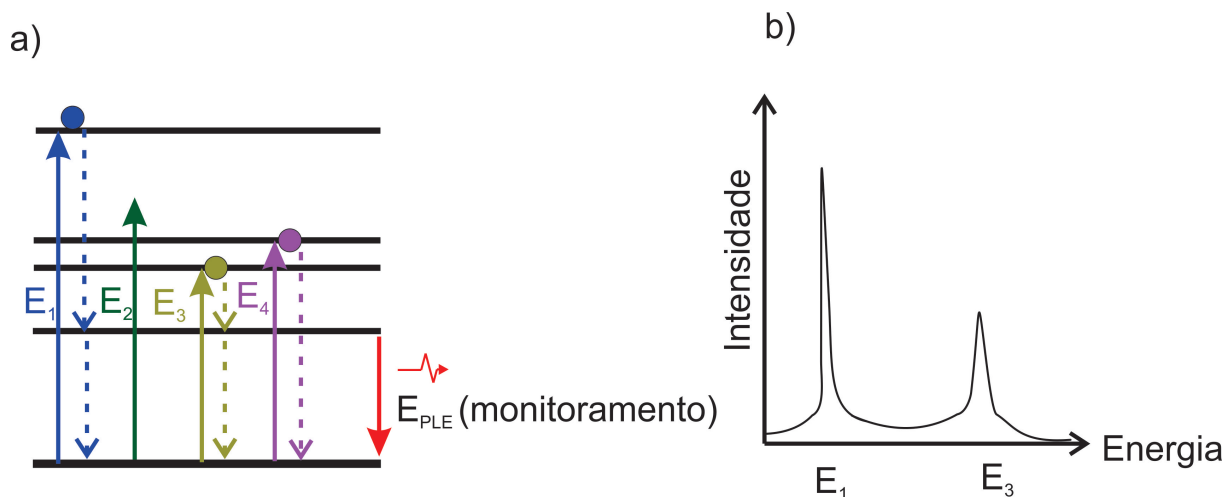


FIGURA 3.3: Esquema do processo de PLE. Em (a) está representado os níveis de energia e as variações da fonte de excitação, em que E_1 e E_3 são absorvidos e possuem emissões ópticas na região de monitoramento E_{PLE} . Já E_4 foi absorvida, porém a sua energia de emissão é diferente da energia de monitoramento, e E_2 não é absorvida. Em (b), está representado o espectro obtido por essas energias de excitação.

Desta maneira, a PLE revela as posições de absorção que contribuem para a emissão de uma certa posição espectral que é monitorada variando o comprimento de onda de excitação.

As medidas de PLE foram obtidas no laboratório do Grupo de Propriedades Ópticas (GPO) da Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Nesse experimento, utilizamos uma lâmpada de Xenônio (*Xe*) como fonte de excitação, disperso em um monocromador de 0,5 m SPEX1870 e a emissão fixa foi coletada por um monocromador de 0,5 m com um detector de *Ge*.

- **MagnetoPL:** nesta técnica, tem-se o princípio da fotoluminescência com campo magnético aplicado paralelo à direção de crescimento da amostra. Com esta con-

figuração, é possível estudar efeitos diamagnéticos, Zeeman e polarização de *spin*, devido à quebra de degenerescência do *spin* do éxciton.

A emissão óptica proveniente da quebra de degenerescência de *spin* é circularmente polarizada com componentes σ^+ e σ^- . A separação dessas emissões é feita por um cristal retardador birrefringente $\lambda/4$ e um polarizador linear. Quando a luz circularmente polarizada passa pelo cristal, ela se torna linearmente polarizada, ortogonal uma a outra ($+45^\circ$ ou -45°) em relação ao eixo rápido do cristal, como mostra a figura 3.4. Um polarizador linear é ajustado para que possamos selecionar cada uma dessas componentes apenas rotacionando o retardador em 90° .

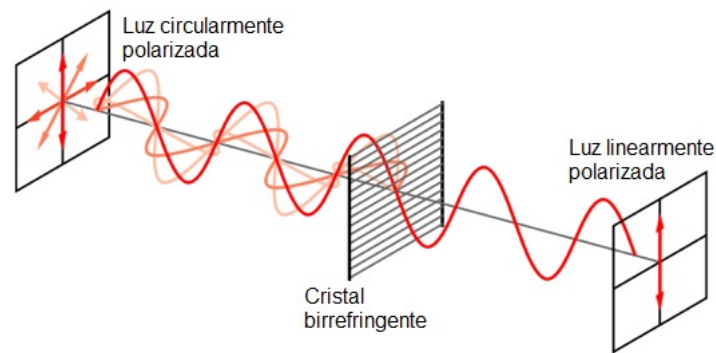


FIGURA 3.4: Ilustração de uma luz circularmente polarizada sendo transformada em luz linearmente polarizada ao passar por um cristal retardador birrefringente $\lambda/4$.

Foi utilizado neste experimento um magneto-criostato Oxford, que atinge campos magnéticos de até 15 T, podendo ainda variar a temperatura de 2 a 300 K. Para a coleção das emissões, utilizamos um espectrômetro Andor, acoplado a uma câmera CCD (*Charge Coupled Device*) de Si, cuja montagem experimental pode ser vista na figura 3.5.

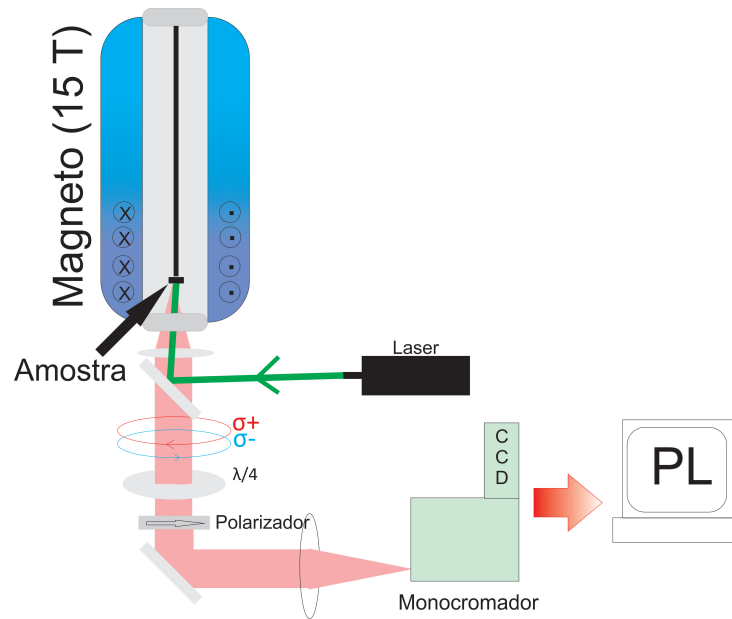


FIGURA 3.5: Montagem experimental utilizada nas medidas de MagnetoPL.

3.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica baseada na interação entre a radiação eletromagnética e o movimento vibracional dos núcleos das moléculas. Determinou-se as frequências vibracionais pela diferença entre a radiação espalhada e da radiação incidente. Quando a energia de radiação incidente ($h\nu$) é diferente da diferença de energia entre dois estados vibracionais, ou seja, quando não há ressonância entre a diferença de níveis de energia da molécula e a radiação eletromagnética, há um espalhamento Raman, caso contrário, há uma absorção no infravermelho (Sala, 2008).

Quando um feixe monocromático (onda eletromagnética oscilante com vetor campo elétrico \vec{E}) originado de um laser interage com uma amostra, uma deformação molecular resultante do momento de dipolo elétrico induzido acontece ($P = \alpha\vec{E}$, sendo α a polarizabilidade molecular). Essa deformação periódica faz com que a molécula vibre com uma frequência característica (ν_m). Em outras palavras, a luz do laser com frequência ν_0 excita a molécula e se transforma em dipolos oscilantes.

Cada um desses dipolos emite luz com três frequências diferentes, descritas a seguir e representadas na figura 3.6.

- Espalhamento Rayleigh: quando a molécula excitada com frequência ν_0 emite luz com a mesma frequência - neste caso, não há modos Raman ativos;
- Espalhamento Raman Stokes: quando um fóton é absorvido com frequência ν_0 e parte dessa energia é transferida para um modo Raman ativo com frequência ν_m , a frequência da luz espalhada será reduzida em $\nu_0 - \nu_m$;
- Espalhamento Raman Anti-Stokes: quando o fóton absorvido é emitido com frequência maior do que o estado vibracional excitado, $\nu_0 + \nu_m$.

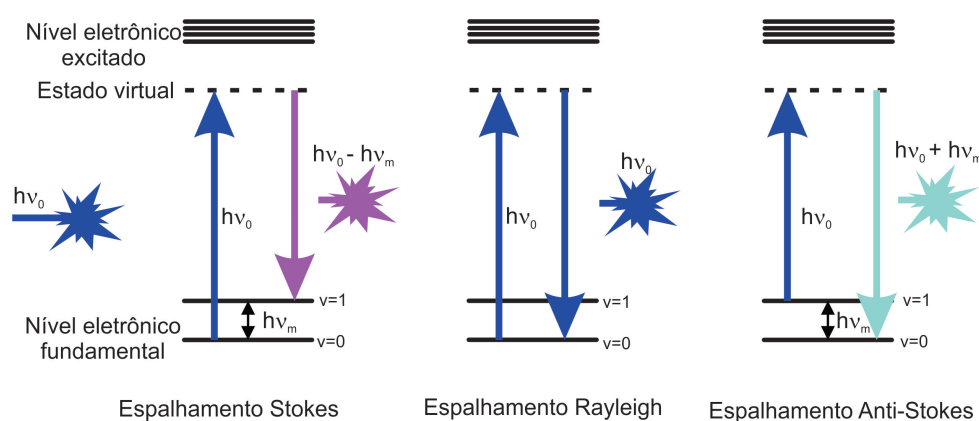


FIGURA 3.6: Esquema geral do espalhamento de luz - os traços contínuos são níveis de energia próprios da molécula e os tracejados são níveis transitórios (de tempo de vida muito curto), que chamamos de estado virtual.

O espectro Raman é como uma impressão digital do elemento, seja ele um pigmento, um substrato, um semiconductor, um tecido vivo, etc. Isso permite uma identificação inequívoca ou, por exemplo, a detecção de alterações químicas com outras substâncias ou com a luz. Além disso, a técnica não necessita de preparação prévia da amostra antes da análise.

Para as medidas de Espectroscopia Raman foram utilizadas como fonte de excitação um laser de Argônio/Criptônio (*Ar/Kr*), da marca Coherent (INNOVA 300 Spectrum); para o sistema dispersivo, um espectrômetro Jobin-Yvon T64000, otimizado para trabalhar na faixa de onda variando de 400 a 950 nm; e, na detecção, uma câmera CCD de *Si* refrigerada por nitrogênio líquido.

Todo o sistema permite análises tanto em macro quanto em micro-Raman. Foi utilizado o segundo caso, onde a luz é focalizada sobre a amostra com auxílio de um microscópio, como esquematizado na figura 3.7. Além disso, utilizamos um porta-amostra adequado para que as medições possam ser feitas em função da temperatura na presença de um gás de arraste (N_2).

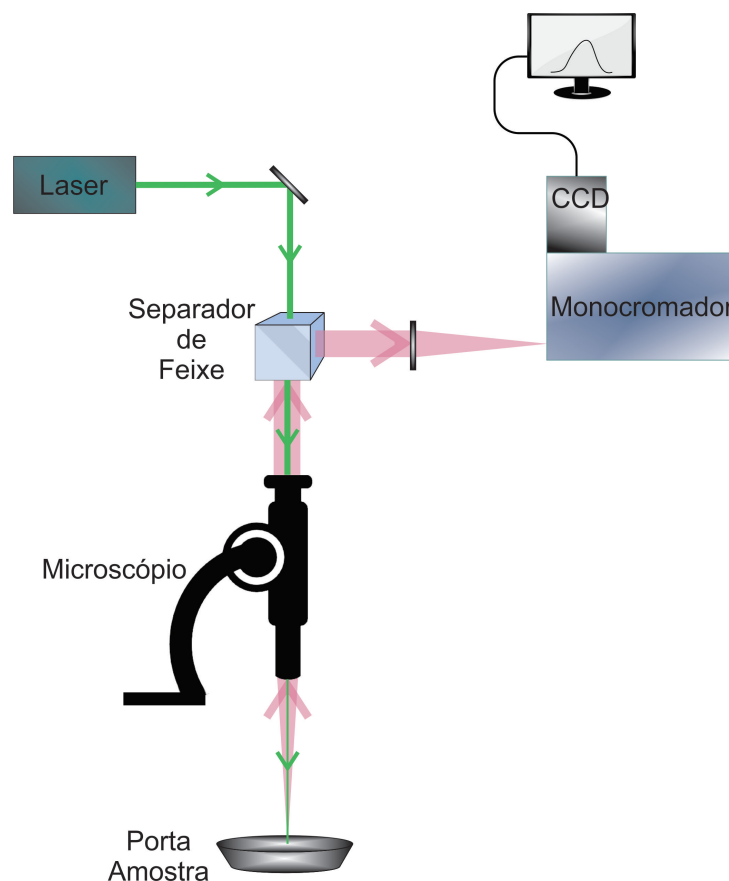


FIGURA 3.7: Representação do aparato experimental da espectroscopia Raman.

3.3 Difração de Raio-X - DRX

O raio-X é uma radiação eletromagnética com energia na faixa entre 100 eV e 100 keV, aproximadamente. Essa radiação está entre a radiação ultravioleta e os raios- γ no espectro eletromagnético (Figura 3.8). O comprimento de onda do raio-X é comparável com o tamanho dos átomos, ou seja, tem energia suficiente para ionizar moléculas, além de ter um grande poder de penetração, fazendo com que seu uso seja bem variado do ponto de vista científico.

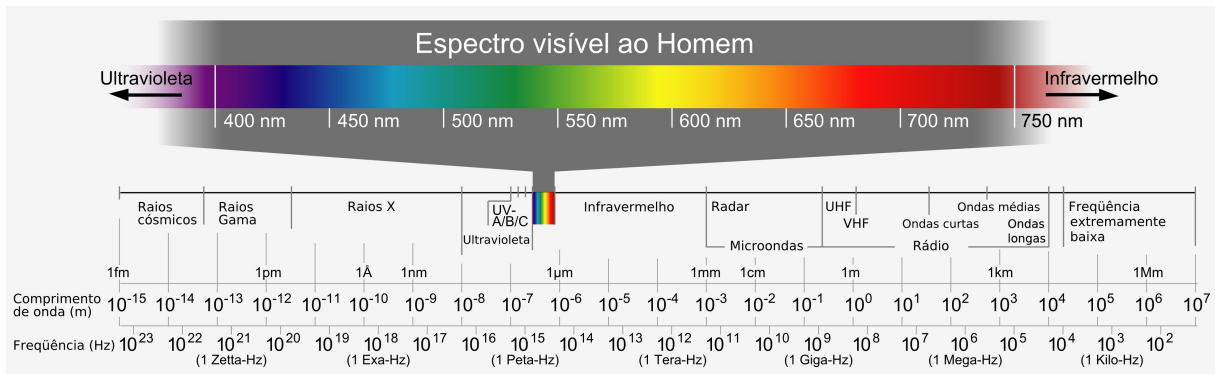


FIGURA 3.8: Imagem representativa do espectro eletromagnético (Figura retirada de <http://www.sbfisica.org.br/v1/novopion/index.php/publicacoes/imagens/130-espectro-eletromagnetico> em 07/08/2015).

A técnica de DRX é bastante utilizada na determinação de fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos (Albers *et al.*, 2002), devido à ordenação dos planos cristalinos separados a uma distância da ordem do comprimento de onda dos raios-X. Uma forma equivalente de se entender o fenômeno da difração de raio-X por um cristal é fazendo uma analogia com a Lei de Bragg.

Quando os raios-X atingem o cristal de um material, pode ocorrer um espalhamento coerente (sem perda de energia). Neste caso, o fóton de raio-X sofre uma mudança de trajetória mantendo a mesma fase e energia do fóton incidente. Este fenômeno é conhecido como difração. Portanto, para ocorrer a difração de raio-X, deve-se considerar a diferença de caminho percorrida pelos raios-X entre pelo menos dois planos de uma estrutura cristalina e o comprimento de onda da radiação incidente, segundo a Lei de Bragg (3.1),

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (3.1)$$

em que n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda dos raios-X incidentes, d_{hkl} é a distância inter-planar associada aos planos nas direções (hkl) e θ é o ângulo de difração (Figura 3.9).

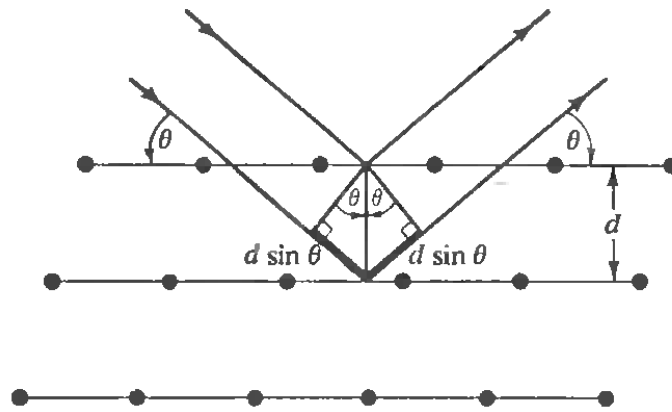


FIGURA 3.9: Representação da Lei de Bragg (Ashcroft & Mermin, 1976).

O resultado de DRX é tipicamente apresentado na forma de um gráfico da intensidade de linhas difratadas em função do ângulo de difração, ou seja, do espaçamento inter-planar. Sabendo que todo material cristalino possui ordenação única dos átomos (célula unitária) então, conseqüentemente, apresentarão difratogramas únicos para cada fase da amostra. Essas fases podem ser identificadas comparando os difratogramas a padrões catalogados em banco de dados. Utilizamos, neste trabalho, o banco de dados do JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) conhecida também como ICDD (*International Center for Diffraction Data*).

Uma aplicação importante da técnica de DRX é o cálculo do tamanho médio do cristalito (Patterson, 1939) através da equação de Scherrer¹:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (3.2)$$

em que D é o tamanho do cristalito na direção (hkl), λ é o comprimento de onda da radiação de raios-X, K é a constante de Scherrer, β é a largura a meia altura do pico de intensidade (em radianos) e θ é o ângulo de difração. Os valores de K podem variar de 0,68 a 2,08, dependendo da forma do cristalito e do índice do pico de difração, porém, em muitos trabalhos, utilizam o valor como sendo entre 0,89 e 1,0 quando há ausência de alguma informação sobre a amostra. Pode-se considerar o valor dessa constante como sendo entre 0,89 e 0,9 quando há cristais esféricos com célula unitária cúbica (Langford

¹Detalhes a respeito desta equação pode ser encontrados no apêndice C.

& Wilson, 1978; Stokes & Wilson, 1942).

Esta técnica foi utilizada para determinar a estrutura cristalina dos materiais estudados, tendo como vantagens a simplicidade e rapidez do método. Neste trabalho, foi utilizado um difratômetro Rigaku 12500PC, com radiação $CuK\alpha$ ($\lambda_{CuK\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$).

3.4 Magnetometria

De um modo geral, a técnica de magnetometria é formada por um conjunto de equipamentos que possibilitam obter o momento magnético de uma amostra para um determinado valor de campo magnético aplicado. A maioria desses componentes baseia-se na conexão entre fenômenos elétricos e magnéticos, ou seja, no princípio de indução de Faraday-Lenz.

Os magnetômetros que utilizam dispositivo supercondutor de interferência quântica (SQUID - "*Superconducting Quantum Interference Device*") são, atualmente, os mais sensíveis para medidas de pequenas variações de fluxo magnético. De forma simples, o funcionamento desse magnetômetro consiste no movimento repetido de uma amostra entre duas bobinas condutoras. Tal movimento provoca uma variação no fluxo magnético das bobinas produzindo, assim, uma mudança na corrente persistente no circuito de detecção devido ao surgimento de uma força eletromotriz induzida nas mesmas. Esse potencial elétrico é detectado por um sensor, possibilitando a detecção do momento magnético da amostra (von Dreifus, 2014).

A resposta das medidas é uma curva de magnetização (M) em função do campo magnético aplicado (H). Tomando como base a equação 3.3:

$$M = \chi_m H, \quad (3.3)$$

notamos que a magnetização dos materiais é uma função linear do campo aplicado, tendo como constante de proporcionalidade a susceptibilidade magnética (χ_m). Sendo assim, é possível identificar se o material é diamagnético quando o valor de χ_m é pequeno e negativo; paramagnético, quando χ_m é grande e positivo; e ferromagnético, que em razão do acoplamento de seus íons, apresenta uma curva de histerese magnética. Na figura 3.10

é possível verificar os resultados esperados para cada tipo de magnetização.

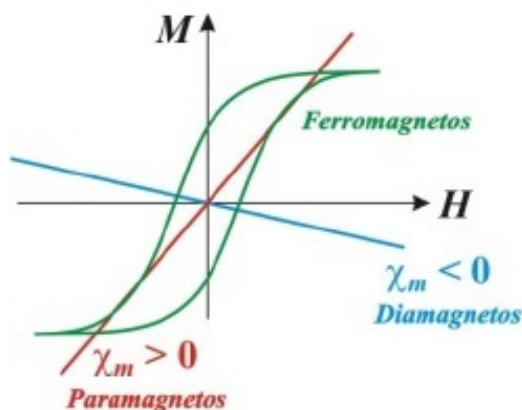


FIGURA 3.10: Curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado para materiais diamagnéticos, paramagnéticos e ferromagnéticos. Figura adaptada de de Melo Campos Júnior (2014).

As medidas de magnetização foram realizadas pela Dra. Drielle von Dreifus no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC - UFSCar), utilizando um magnetômetro SQUID-VSM (MPMS[®]3), da marca Quantum Design.

3.5 Difração de Elétrons de Alta Energia por Reflexão - RHEED

O monitoramento da superfície da amostra durante o crescimento de amostras pelo método de MBE é feito *in situ* usando RHEED. Este método consiste em um feixe incidente de elétrons de alta energia, com voltagem de aceleração da ordem de 10 – 20 kV, que atinge a superfície da amostra em um ângulo de 1°- 3°. Os elétrons difratados pela superfície do cristal são espalhados em direção a uma tela fluorescente, onde o resultado do padrão de difração é uma superposição da contribuição dos elétrons que foram espalhados atômica e em regiões planas do cristal e aqueles que foram transmitidos através de regiões crescentes acima da superfície.

Os padrões de difração dão a informação sobre a simetria e periodicidade das camadas perto da superfície. Na figura 3.11 está esquematizado o diagrama das difrações

do RHEED, onde é possível notar a reflexão (2D), a transmissão (3D) e a passagem linear do feixe de elétrons.

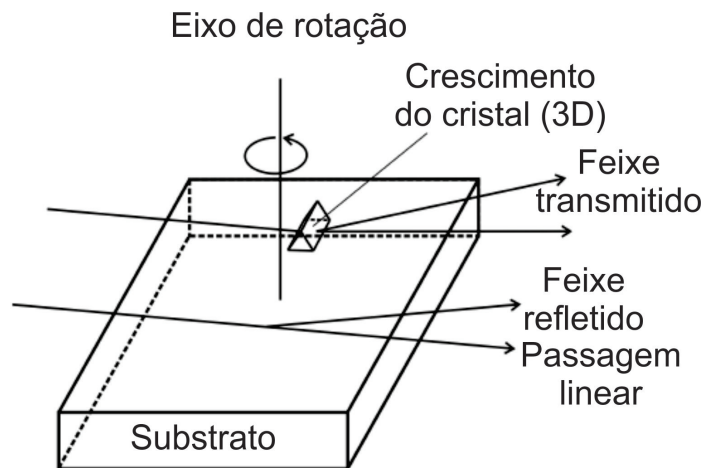


FIGURA 3.11: Diagrama esquemático da geometria da difração de RHEED (Figura adaptada de Schörmann (2007)).

O uso do RHEED no crescimento de materiais do grupo-III-N é muito importante para o controle da estequiometria, feito através da intensidade do padrão de difração principal (Schörmann *et al.*, 2006b). A observação dos padrões de difração neste trabalho foram feitas em tempo real e *in situ* para o crescimento de amostras de *c-GaN*. Detalhes a respeito da técnica podem ser encontrados em Braun (1999).

Capítulo 4

ALUMINATO DE ESTRÔNCIO -

$SrAl_2O_4$

Nos últimos anos, observou-se um crescente interesse no campo de comunicações por fibra óptica, e com isso o estudo da região espectral de infravermelho próximo (800 nm - 2500 nm) tem-se tornado cada vez mais interessante. Este fato se dá devido ao mínimo de atenuação, ou seja, a região de menor perda óptica nas fibras ópticas, ser observado nessa região (Figura 4.1).

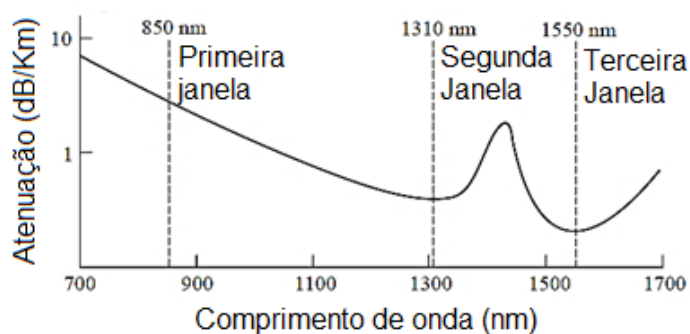


FIGURA 4.1: Região de operação do sistema de fibra óptica (Figura adaptada de Keiser (2000)).

É possível observar na figura 4.1 um pico de absorção devido a presença de íons hidroxila em 1400 nm. Tal pico faz com que os intervalos de transmissão sejam divididos em duas partes. A primeira operando de 800 nm (primeira janela) a 1300 nm (segunda

janela), que é usada em fibras ópticas em redes locais devido a limitação da eficiência da transferência de dados por distância (de 500 m a algumas dezenas de quilômetros). E a outra parte (terceira janela) operando por volta de 1500 nm, que é muito útil no uso de amplificadores de fibra óptica e transmissões de longas distâncias. Essas janelas são intervalos de frequências cuja atenuação é mínima e sem picos de atenuação devido ao íon OH^- .

Os amplificadores de fibra dopados com Érbio (EDFA - "*Erbium-Doped Fiber Amplifiers*") são os amplificadores ópticos mais importantes no ramo de comunicação em fibra óptica, devido a transição óptica do íon de érbio ($I_{13/2} - I_{15/2}$)¹ que coincide com o comprimento de onda óptico de menor atenuação (1530 nm). Sendo assim, o estudo de materiais dopados com érbio, bem como o aumento da emissão óptica nessa região, tem grande importância para a física aplicada.

A matriz de aluminato de estrôncio ($SrAl_2O_4$) foi utilizada ao longo dos anos para dopagens de elementos do grupo terras raras (Matsuzawa *et al.*, 1996; Katsumata *et al.*, 1998). No geral, o uso dessa matriz dopada está associado com aplicações tecnológicas na região do espectro visível, como indicadores de segurança, luz de emergência, entre outras aplicações baseadas em longos períodos de fosforescência (Lü *et al.*, 2007).

Para estender a aplicação do $SrAl_2O_4$ para a área de comunicação por fibra óptica (amplificador óptico), é preciso ativar um canal óptico na região do infravermelho. Uma das maneiras de criar esse canal é dopando o aluminato com Er , pois essa matriz possui boa estabilidade química e é transparente para a emissão óptica do íon (Ayvacikli *et al.*, 2012).

Além da ativação desse canal óptico, a eficiência dessa emissão deve ser considerada. Nesse sentido, a literatura mostra alguns trabalhos onde o processo de co-dopagem é usado como mecanismo de transferência de energia por casamento óptico entre níveis de energia dos íons. Na figura 4.2, está ilustrado o mecanismo citado. Quando a energia de um fóton incidente coincide com um nível de energia de um dos íons (no caso, B^+) dentro de uma matriz, os elétrons do estado fundamental são promovidos para um estado de maior energia (Figura 4.2(a)). Estes elétrons decaem para níveis de menor energia, podendo ou não emitir um fóton. Se a energia de um fóton emitido pelo decaimento

¹Detalhes a respeito desta notação podem ser encontrado no apêndice B.

do elétron no íon B^+ coincidir com o nível energético do segundo íon (no caso, A^+), é possível haver absorção desse fóton, caracterizando a transferência de energia entre íons (Figura 4.2(b)). A partir desse ponto, o elétron no íon A^+ pode decair até atingir um nível energético de emissão radiativa de interesse (Figura 4.2(c) e (d)).

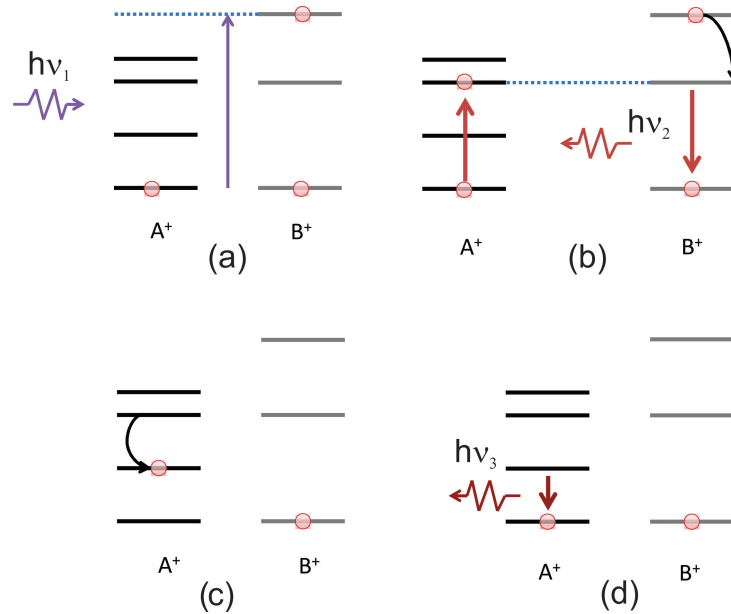


FIGURA 4.2: Esquema ilustrativo do mecanismo de transferência de energia por casamento entre níveis de dois íons dentro de uma matriz. (a) A energia de excitação coincide com a energia do nível energético do íon B^+ , ou seja, somente este íon é capaz de absorver essa energia e promover um portador. (b) O portador promovido pode decair até que a energia de um nível de emissão óptica seja a mesma de um dos níveis do segundo íon, neste caso o A^+ absorve essa energia emitida. (c) e (d) A partir desse ponto o portador absorvido em A^+ pode decair e emitir com energia diferente das anteriores.

Já foram reportados casos do uso desse mecanismo para aumentar a emissão do Mn^{2+} usando Nd^{3+} em $SrAl_2O_4 : Mn^{2+}$ (Wang *et al.*, 2003). Além disso, os lantanídeos tem sido bastante utilizados para aumentar a resposta espectral em células solares em mecanismos similares (van der Ende *et al.*, 2009), mostrando que a técnica de transferência de energia entre íons é uma boa alternativa para refinar as emissões ópticas desejadas e projetar novos dispositivos (Yu *et al.*, 2009).

4.1 Amostras e Procedimentos Experimentais

Neste trabalho, foi realizado um estudo sistemático usando espectroscopia de fotoluminescência nas regiões espectrais do visível e infravermelho próximo (NIR - "Near Infrared"), considerando o Er e Mn como dopantes com potencial de sintonia óptica para o fenômeno de transferência de energia entre íons. Utilizou-se uma amostra pura de $SrAl_2O_4$ (matriz), uma dopada somente com Mn e outra somente com Er , e uma quarta dopada com Mn e Er .

As amostras utilizadas foram sintetizadas por reação de estado sólido pelo grupo do professor Nurdogan Can, da *Celal Bayar University*, na Turquia. Neste processo, foram utilizadas misturas estequiométricas de alta pureza (99,9 - 99,999 %) de $SrCO_3$, Al_2O_3 , $MnCO_3$ e Er_2O_3 , ponderadas de acordo com a composição nominal. Os compostos desejados foram misturados na presença de um fluxo de ácido bórico (H_3BO_3) e aquecidos em um forno por duas horas em um cadinho de platina, em atmosfera de argônio com 15% de hidrogênio, até atingir $1400^\circ C$. Posteriormente, as amostras foram resfriadas por 24 horas. As concentrações das dopagens são: 1% de mol para as amostras dopadas com um único elemento, 1% de Mn e 0,8% de Er para a amostra dopada com os dois átomos (Ayvacikli *et al.*, 2012, 2011).

4.2 Resultados e Discussões

Os dados estruturais das amostras foram obtidos na Turquia pelo mesmo grupo que a sintetizou, através de difratômetro Philips X'Pert Pro MPD com linha de radiação CuK_α ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$) em temperatura ambiente. O padrão de difração do $SrAl_2O_4$ (JCPDS: 74-0794) e das amostras dopadas com Er^{3+} e co-dopadas com Mn^{2+} estão representados na figura 4.3.

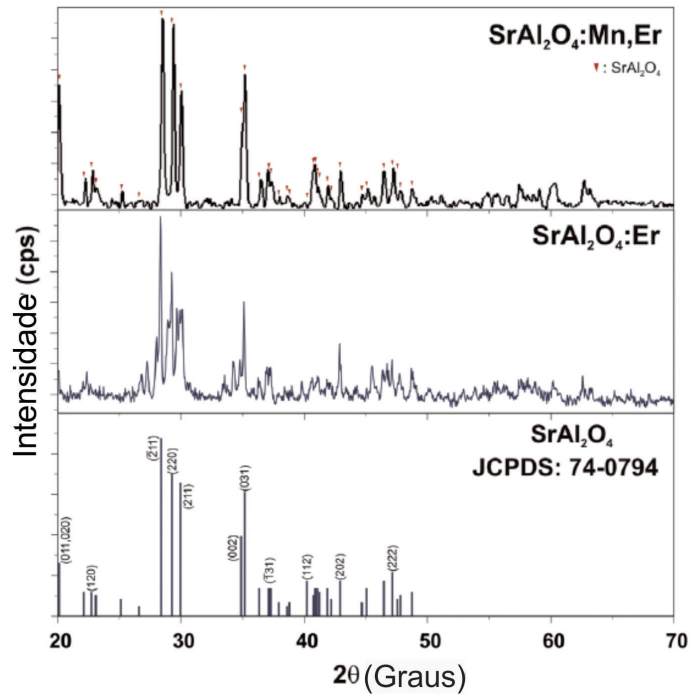


FIGURA 4.3: Padrão de raio-X das amostras dopadas com Er^{3+} e Mn^{2+} . As amostras possuem padrão de difração análogo ao da carta referência (JCPDS: 74-0794) com fase monoclinica.

A análise dos picos de intensidade em DRX permite identificar possíveis impurezas de fase com diferentes composições de $SrAl_2O_4$. As amostras possuem padrão de difração análogo ao da carta referência com fase monoclinica, isto é, uma pequena quantidade de Er e também uma co-dopagem com Mn não afeta significativamente a estrutura básica do aluminato de estrôncio.

As medidas de PL foram realizadas em temperatura ambiente, com o aparato experimental otimizado para as regiões espectrais do visível e NIR. Para a excitação das amostras, primeiramente foi utilizado a linha $\lambda = 442$ nm do laser $HeCd$. A energia do laser para esse caso é ressonante com a transição $I_{15/2} \rightarrow F_{5/2}$ do íon de Er^{3+} , como podemos observar na figura 4.4.

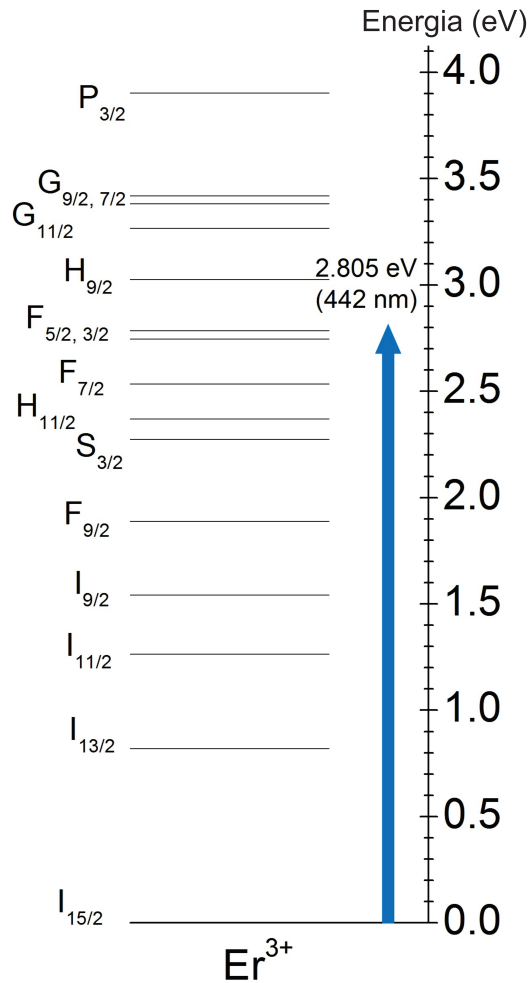


FIGURA 4.4: Representação dos níveis de energia correspondentes do íon de Er^{3+} com a energia de excitação de 2,85 eV (442 nm).

Na figura 4.5 apresenta-se a emissão de todas as amostras quando excitadas com $\lambda_{exc} = 442$ nm, (a) é a região do NIR e (b) do visível. É possível observar algumas bandas de emissão por volta de 0,81 eV (1530 nm) nas amostras que foram dopadas com Er ($SrAl_2O_4 : Er$ e $SrAl_2O_4 : MnEr$). Essas transições são conhecidas e correspondem às emissões radiativas das transições $S_{3/2} \rightarrow I_{9/2}$ (0,775 eV), $I_{13/2} \rightarrow I_{15/2}$ (0,81 eV) e $H_{11/2} \rightarrow I_{9/2}$ (0,831 eV) (Ayvacikli *et al.*, 2012). Os picos em 0,805 eV e 0,796 eV são atribuídos ao desdobramento devido ao efeito Stark na transição $I_{13/2} \rightarrow I_{15/2}$.

Quando o íon de Er é incorporado a um sólido, o campo cristalino do material causa uma perturbação na função de onda do orbital $4f$, fazendo com que a matriz possa aumentar a probabilidade de transições radioativas pouco prováveis e também causar um desdobramento dos níveis do íon (efeito Stark), resultando em um alargamento das

transições ópticas (Kik, 2000).

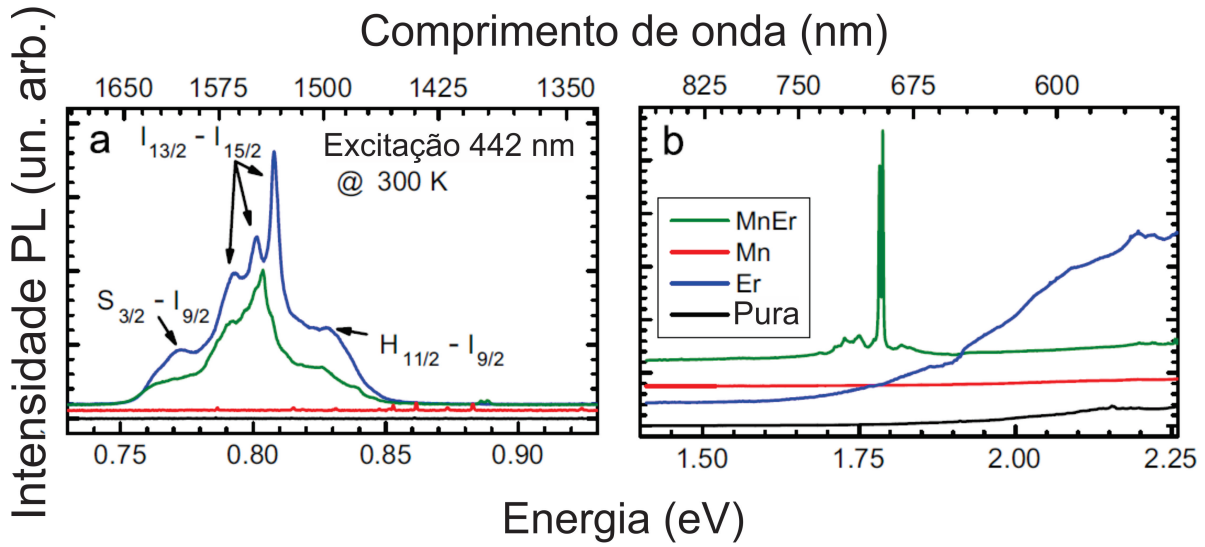


FIGURA 4.5: Espectro de PL para excitação $\lambda_{exc} = 442$ nm nas regiões do (a) NIR e do (b) visível. Todas as amostras foram excitadas com a mesma intensidade do laser.

Nesta configuração de ressonância, pode-se considerar que a intensidade das emissões, com a mesma intensidade de excitação, nas duas amostras contendo Er são comparáveis, porém, a maior intensidade da amostra contendo somente Er é causada pela maior concentração molar da dopagem ($SrAl_2O_4 : Er(1\%)$ e $SrAl_2O_4 : Er(0,8\%) : Mn(1\%)$). Como a excitação está atingindo diretamente um nível do érbio, não se vê emissão da amostra pura e da dopada somente com Mn , portanto só se vê a emissão do érbio, como era esperado.

Para a região do visível (Figura 4.5 (b)), observa-se dois picos consecutivos (1,787 eV e 1,792 eV) somente na amostra contendo Mn e Er . Esses picos já foram relatados por Monteiro *et al.* (2008) como sendo impurezas acidentais de Cr^{3+} proveniente do precursor de Al_2O_3 . Podemos associar a banda larga acima de 2 eV à emissão da cola usada para fixar a amostra no porta-amostra.

Quando se excita essas amostras, também em temperatura ambiente, com uma energia maior, $\lambda_{exc} = 325$ nm, é possível promover os elétrons do nível fundamental para um estado excitado tanto do íon de Er^{3+} quanto do íon de Mn^{2+} (Figura 4.6).

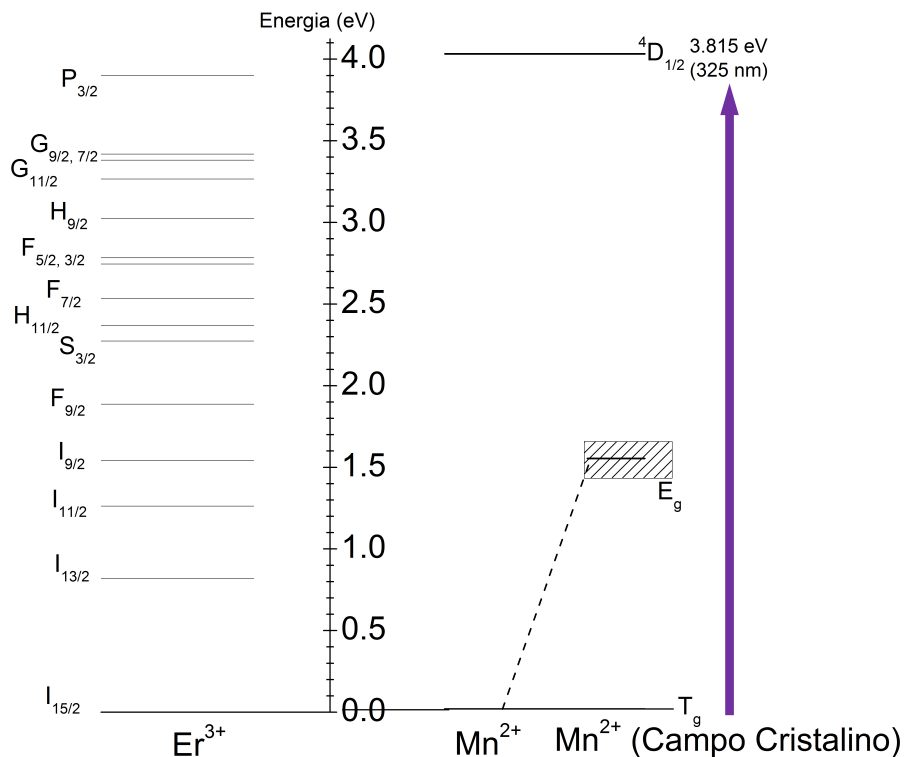


FIGURA 4.6: Representação dos níveis de energia correspondentes do íon de Er^{3+} e Mn^{2+} com a energia de excitação de 2,185 eV (325 nm).

Os resultados da emissão dessas amostras, nesta condição, estão representados na figura 4.7. Observa-se os picos referentes a emissão do íon de Er^{3+} por volta de 0,8 eV (Figura 4.7 (a)), onde as transições $S_{3/2} \rightarrow I_{9/2}$, $I_{13/2} \rightarrow I_{15/2}$ e $H_{11/2} \rightarrow I_{9/2}$ estão em evidência. Ao comparar as intensidades de emissão nesta região, é notável que a amostra dopada com $MnEr$ apresenta uma intensidade aproximadamente três vezes maior do que a amostra dopada somente com Er , em sentido oposto ao observado na excitação ressonante com o íon do Er^{3+} .

Na região do visível (Figura 4.7 (b)), observa-se uma banda por volta de 1,5 eV, que aparece somente nas amostras dopadas com Mn , ou seja, essa banda está associada com a transição radiativa do íon de Mn^{2+} . Na amostra dopada somente com Mn , a transição óptica é bem resolvida em dois picos, 1,441 eV e 1,535 eV, que são usualmente associados com a separação do campo cristalino do orbital-d, em orbitais T_{2g} e E_g quando o íon de Mn está implantado em uma matriz com coordenação octaédrica (Yuan *et al.*, 2014; Gedam, 2013; Xiao *et al.*, 2011).

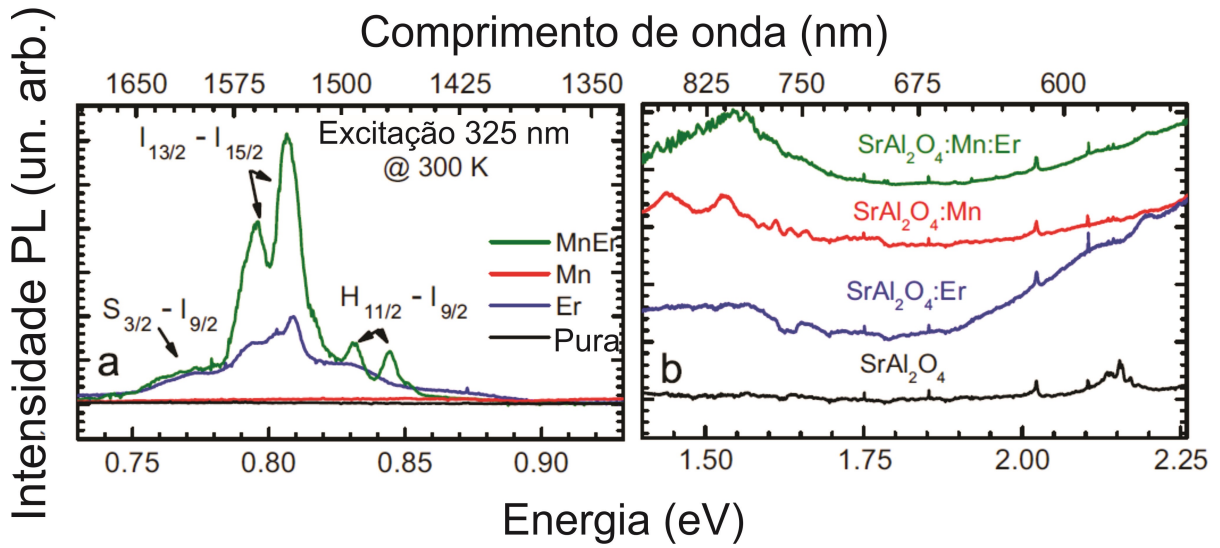


FIGURA 4.7: Espectro de PL para excitação $\lambda_{exc} = 325$ nm nas regiões do (a) NIR e do (b) visível. Todas as amostras foram excitadas com a mesma intensidade do laser.

Para uma melhor resolução das bandas relacionadas com o Mn^{2+} , realizou-se medidas em baixa temperatura (10 K) com excitação $\lambda = 325$ nm. A figura 4.8 mostra os espectros das amostras $SrAl_2O_4 : Mn$ (Figura 4.8(a)) e $SrAl_2O_4 : MnEr$ (Figura 4.8(b)). Com essas emissões, é possível verificar os dois picos citados na amostra dopada somente com Mn , entretanto, na amostra com $MnEr$, esses picos se tornam uma banda larga com largura de pico a meia altura (FWHM - "Full Width at Half Maximum") da ordem de 0,4 eV devido a efeitos relacionados aos defeitos no campo cristalino capaz de degenerar os níveis energéticos. Também é possível verificar alguns declives relacionados com as absorções do íon de Er^{3+} . No sentido de confirmar tais absorções, procedemos com medidas de PLE, com o detector otimizado para coletar as emissões em 1530 nm (figura 4.8(c)).

As absorções observadas foram associadas com as transições $I_{15/2} \rightarrow I_{11/2}$ (1,265 eV) e $I_{15/2} \rightarrow I_{9/2}$ (por volta de 1,5 eV e 1,6 eV), que estão sob ação do efeito Stark. Todas as absorções do espectro de PLE coincidem com as depressões observadas no espectro de PL em baixa temperatura para a amostra dopada com $MnEr$, exceto a linha em 1,375 eV, que foi atribuída à absorção de um dímero da água do ambiente do laboratório (Shillings *et al.*, 2011).

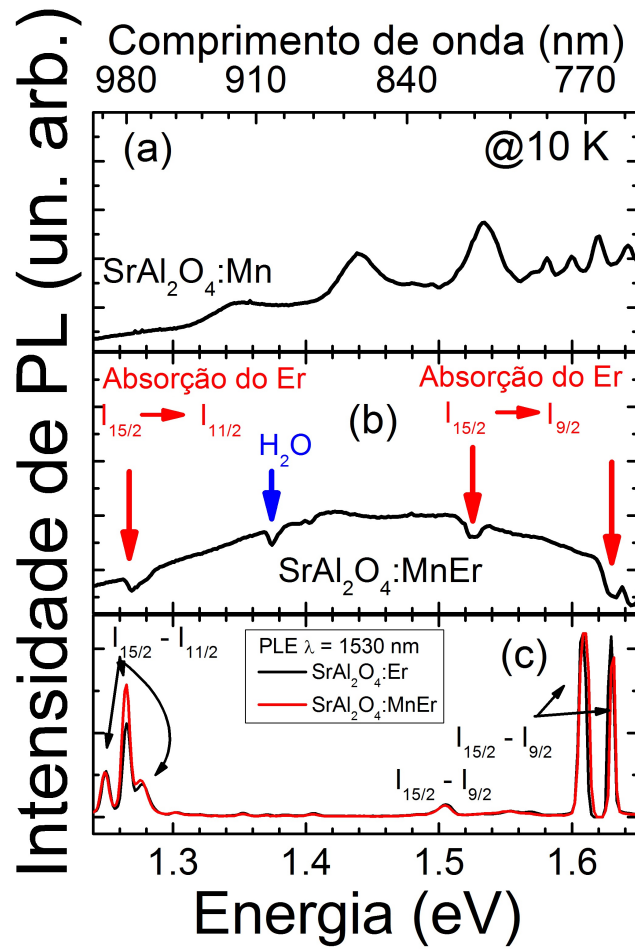


FIGURA 4.8: Espectro de PL, em 10 K, para a emissão interatômica do Mn^{2+} para (a) amostra $SrAl_2O_4 : Mn$ e (b) $SrAl_2O_4 : MnEr$. A linha azul indica a absorção de um dímero da água e as linhas vermelhas indicam as absorções do íon de Er . (c) Espectro de PLE em 1530 nm para as duas amostras (Mn e $MnEr$).

Para um melhor entendimento desses resultados, para diferentes linhas de excitação, bem como o aumento considerável da emissão na região do infravermelho com $\lambda_{exc} = 325$ nm, atenta-se para o diagrama dos níveis de energia do Er^{3+} e Mn^{2+} com as respectivas transições apresentadas na figura 4.9. Primeiramente, é possível confirmar que as posição de energia das depressões comentadas anteriormente coincidem com as transições do íon de Er , mostrada no diagrama de energia.

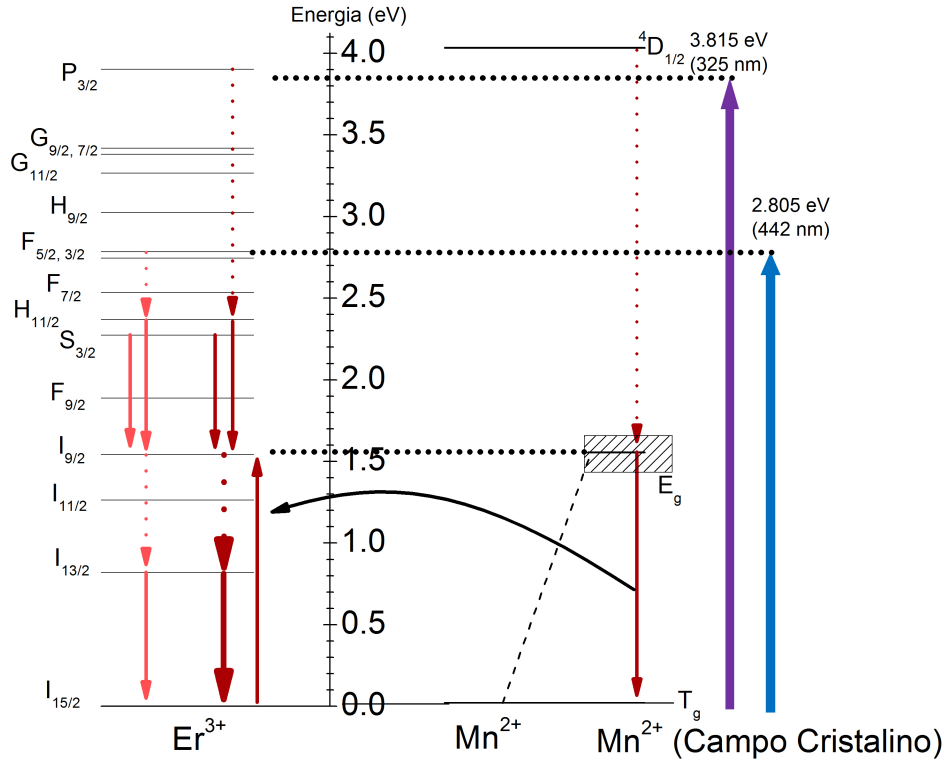


FIGURA 4.9: Diagrama de níveis de energia do Er^{3+} e Mn^{2+} com o esquema do mecanismo de transferência de energia entre os íons de Mn e Er . As linhas vermelhas claras e escuras indicam os processos de decaimento quando a amostra é excitada com $\lambda_{exc} = 442 \text{ nm}$ e $\lambda_{exc} = 325 \text{ nm}$, respectivamente.

Quando a amostra é excitada com energia 2,805 eV (442 nm), ressonante com o estado ($I_{15/2} \rightarrow F_{3/2}$), o elétron é promovido e segue o processo de decaimento indicado pela linha vermelha clara (Figura 4.9). As emissões radiativas observadas foram identificadas como sendo, $S_{3/2} \rightarrow I_{9/2}$, $I_{13/2} \rightarrow I_{15/2}$ e $H_{11/2} \rightarrow I_{9/2}$. Porém, essa energia não é capaz de excitar o elétron do íon de Mn , uma vez que não existe uma transição permitida para o fóton com essa energia.

A excitação $\lambda_{exc} = 325 \text{ nm}$ (3,815 eV) tem energia próxima do nível $P_{3/2}$ do Er^{3+} e do nível $D_{1/2}$ do Mn^{2+} , podendo assim excitar elétrons dos dois íons simultaneamente. Para as amostras dopadas unicamente com Mn e Er , o elétron promovido relaxa emitindo o fóton com energia 1,5 eV e 0,81 eV, respectivamente. Quando a excitação é feita na amostra dopada com $MnEr$, os dois íons podem absorver a energia do fóton incidente, e no processo de decaimento a emissão em 1,5 eV do Mn coincide com um nível energético do Er ($I_{15/2} \rightarrow I_{9/2}$ - 1,525 eV) fazendo com que o íon de Er absorva, eventualmente,

o fóton proveniente do íon de Mn , caracterizando assim o processo de transferência de energia entre o manganês e o érbio.

A emissão absorvida pelo Er no processo de transferência de energia contribui com a emissão $I_{13/2} \rightarrow I_{15/2}$ (0,81 eV), fazendo com que a intensidade de fótons emitidos com essa energia aumente aproximadamente 300%, nesse caso. Lembrando que essa emissão é bastante aplicada no campo de amplificadores ópticos. Ou seja, utilizando o fato de que a implementação do manganês em uma matriz octaédrica gera defeitos no campo cristalino capaz de separar os níveis energéticos e, com isso, sintonizar uma de suas emissões com o nível energético do íon de Er , é possível criar um material com um efeito que pode ser importante para aplicações relacionadas com amplificadores ópticos que operam na região do infravermelho.

Capítulo 5

PENTÓXIDO DE NIÓBIO - Nb_2O_5

A síntese de óxidos como o TiO_2 , MnO_2 , ZnO , VO_x e Nb_2O_5 , atrai a atenção de físicos e químicos, pois estes semicondutores de alto *gap* podem ser aplicados em sensores químicos, filtros ópticos, células solares, entre outras aplicações que exploram as propriedades piezoelétricas e eletrocromáticas. Além disso, os defeitos relacionados com o oxigênio, tais como as vacâncias (V_o), são de importante caracterização na área científica devido às inúmeras possibilidades de aplicação.

A predominância de vacâncias de oxigênio em alguns óxidos ocasionam mudanças na estrutura cristalina. Tais mudanças podem refletir em propriedades luminescentes e elétricas, uma vez que, estes defeitos geram níveis doadores/aceitadores que são capazes de alterar tanto a energia de transição óptica quanto a condução elétrica (Rodnyi & Khodyuk, 2011; Balint & Aika, 2001). Podem ainda mudar as propriedades magnéticas do material devido à alteração do número de momentos magnéticos efetivos da amostra (de Godoy *et al.*, 2013; Fernandes *et al.*, 2009).

Sabe-se que a estrutura cristalina e a morfologia dos óxidos dependem do método e das variáveis da síntese, ou seja, o controle dos parâmetros durante o desenvolvimento do material é muito importante para a reprodutibilidade. Diferentes condições de preparação, usando a mesma metodologia podem produzir amostras com diferentes propriedades.

Os óxidos de nióbio são focos de pesquisas devido às suas inúmeras propriedades e aplicações em tecnologias modernas, como alto índice de refração, alta energia de *gap*, boa estabilidade química, resistência a corrosão, natureza transparente, entre outras (Lai

et al., 2006; Graça *et al.*, 2013). Particularmente, o composto de nióbio mais interessante é o pentóxido de nióbio (Nb_2O_5), por ser o mais estável e resistente à corrosão tanto em meio ácido quanto em básico (Luo *et al.*, 2009).

As propriedades do Nb_2O_5 dependem fortemente das condições de síntese e tratamento térmico pós-síntese. Assim, a compreensão do método utilizado é essencial para controlar a influência dos defeitos e suas propriedades físicas. Além disso, existem pelo menos 12 isômeros estruturais identificados, cujas fases mais encontradas estão representadas na tabela 5.1 (do Rosário, 2002).

TABELA 5.1: Principais fases cristalinas do Nb_2O_5 .

Nomenclatura	Estrutura Cristalina
TT- Nb_2O_5	Pseudo-hexagonal
T- Nb_2O_5	Ortorrômbica
M- Nb_2O_5	Tetragonal
H- Nb_2O_5	Monoclínica

O pentóxido de nióbio amorfo começa a cristalizar em baixas temperaturas (≈ 500 °C) na forma *T* (do alemão "*tief*" - baixo). Aumentando a temperatura, por volta de 800 °C, a estrutura cristalina sofre a transição para a forma *M* (do alemão "*mittel*- médio) e com temperaturas mais altas (≈ 1000 °C), a terceira formação *H* (do alemão "*hoch*" - alto) ocorre. Além destas, o Nb_2O_5 pode se cristalizar em baixa temperatura em uma fase conhecida como *TT*, que é uma forma menos cristalizada do que a fase *T*, estabilizada por impurezas (Nowak & Ziolk, 1999). Na figura 5.1 está representada a evolução dessas fases com a temperatura de calcinação.

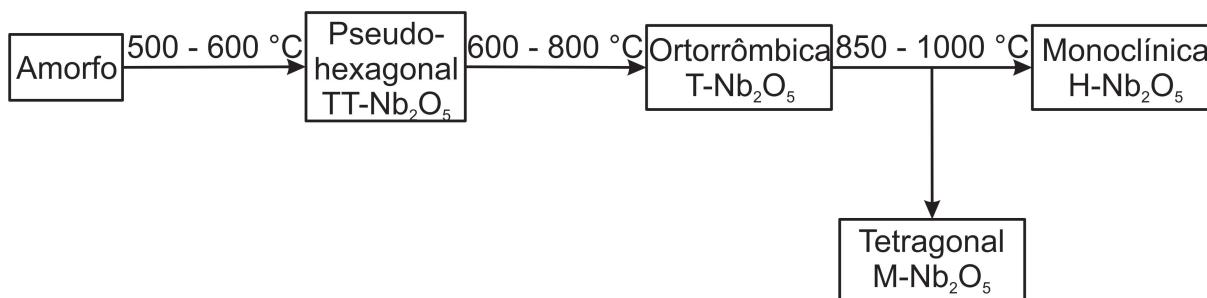


FIGURA 5.1: Evolução das principais fases cristalinas do Nb_2O_5 dependentes da temperatura de calcinação (apenas indicativos, estes valores não são absolutos).

É importante lembrar que o material de partida e a taxa de aquecimento são fatores que também podem afetar na formação das estruturas e é por esse motivo que na literatura existem vários métodos para a síntese e preparação do Nb_2O_5 (Ristic *et al.*, 2004; Sayama *et al.*, 1998; Aegerter *et al.*, 2002). Dentre eles, o método de Pechini é utilizado para produzir amostras homogêneas, de baixo custo, com boa reprodutibilidade e pela simplicidade do método, conforme mostrado no capítulo 2.

5.1 Amostras e Procedimentos Experimentais

As amostras de Nb_2O_5 foram obtidas pelo método de Pechini (descrição no capítulo 2) no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) da UFSCar em colaboração com o Prof. Dr. Ernesto Pereira e Dr. Adriano Rabelo que auxiliaram em todos os processos de aprendizado desta técnica, cujo processo de preparação está representado na figura 5.2. Primeiramente, aquece-se o etileno glicol (EG) até 60 °C e então adiciona o ácido cítrico (AC). Após a solubilização do ácido, é inserido o precursor de nióbio ($NH_2H_2[NbO(C_2O_4)_3]3H_2O$), sempre sob constante agitação até a completa dissolução, obtendo assim uma resina.

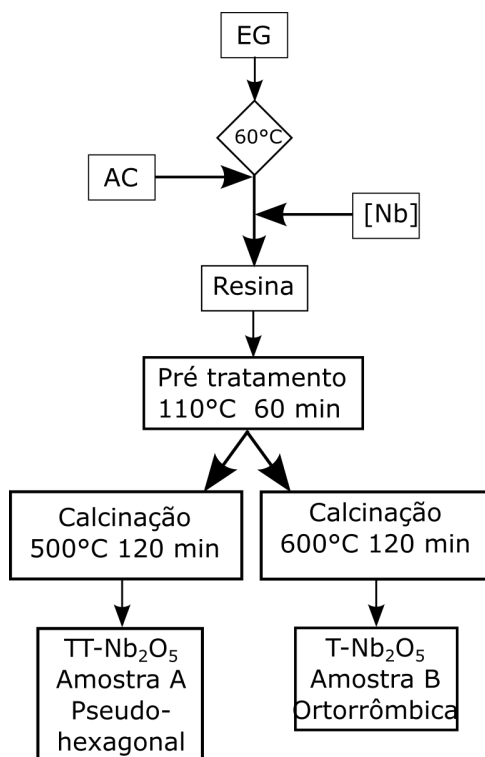


FIGURA 5.2: Representação esquemática da síntese do Nb_2O_5 pelo método de Pechini.

A resina é aquecida até 110 °C e mantida nesta temperatura por 60 minutos para que ocorra a reação de poli-esterificação entre o citrato metálico e o etileno glicol. Em seguida, a matriz polimérica é decomposta termicamente para a eliminação da matéria orgânica e oxidação do cátion, formando assim a fase estequiométrica desejada.

Neste trabalho, usamos uma solução com proporção 1 : 10 : 40 entre o precursor do nióbio, ácido cítrico e etileno glicol, respectivamente. Duas amostras diferentes foram produzidas, uma calcinada em 500 °C e outra calcinada em 600 °C. As análises das estruturas cristalinas foram feitas por difratometria de raio-X e espectroscopia Raman e a influência de defeitos no comportamento magnético foi feita utilizando um magnetômetro SQUID. Todos os equipamentos utilizados foram descritos no capítulo 3.

5.2 Resultados e Discussões

Na figura 5.3 está o espectro de difração de raio-X das amostras calcinadas em 500 °C (a) e 600 °C (b), além dos padrões de difração da fase hexagonal (JCPDS 7–61), e da fase ortorrômbica (JCPDS 30–873) (c e d, respectivamente), para fins de comparação.

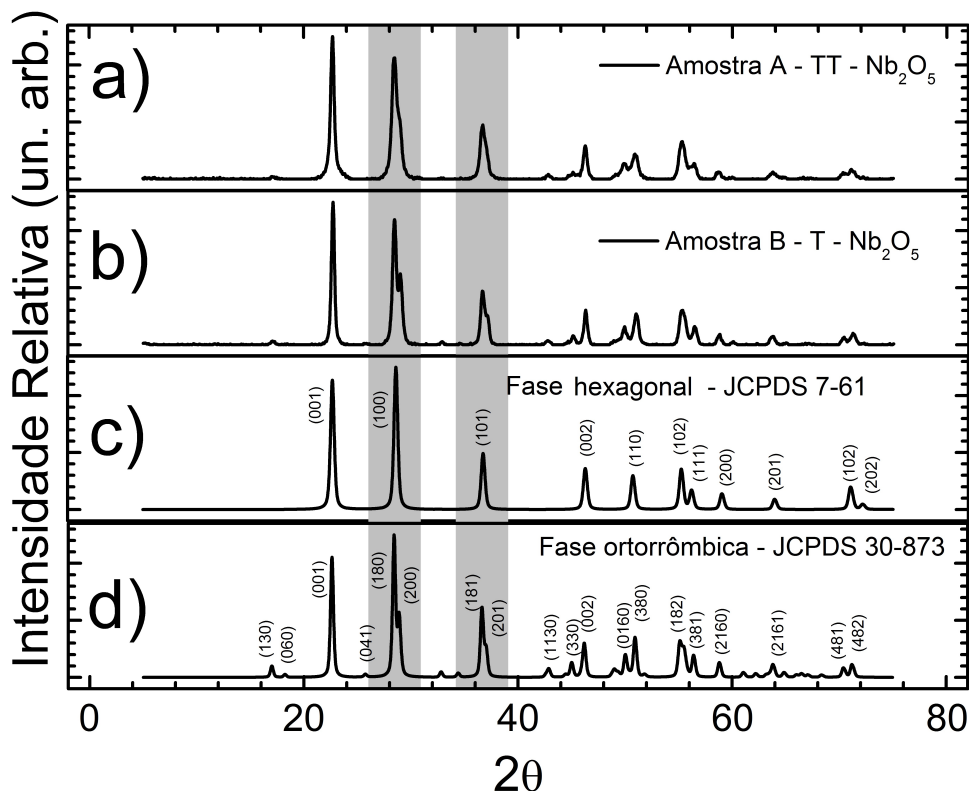


FIGURA 5.3: Difratoograma de raio-X da (a) amostra A, calcinada em 500 °C, (b) amostra B, calcinada em 600 °C, (c) padrão JCPDS 7-61 e (d) padrão JCPDS 30-873. A principal diferença entre os padrões das amostras está na região hachurada onde a separação dos picos mostra uma diferença entre as fases ortorrômbica e pseudo-hexagonal.

A fase pseudo-hexagonal possui o padrão de raio-X muito parecido com a fase ortorrômbica, sendo assim conhecida por se tratar de uma fase de transição, que no passado era confundida com a estrutura $T - Nb_2O_5$. A partir da figura 5.3, é possível observar que a principal diferença entre os padrões está na região que vai de aproximadamente 25° até 40° (área hachurada). A forma $TT - Nb_2O_5$ (pseudo-hexagonal) apresenta somente um pico relacionado com os planos de difração (100) e (101), enquanto na forma $T - Nb_2O_5$ (ortorrômbica) esses picos se separam em planos (180)-(200) e (181)-(201) (Rosario & Pereira, 2005).

Uma observação mais detalhada pode ser feita na figura 5.4, na qual limitamos o difratograma na região dos picos mencionados acima. Verificamos que a amostra A (calcinada em 500 °C) apresenta, predominantemente, a fase pseudo-hexagonal $TT - Nb_2O_5$ e a amostra B (calcinada em 600 °C) possui fase, puramente, ortorrômbica $T - Nb_2O_5$.

Essa diferença, entre a cristalinidade das amostras, pode ser atribuída à substituição de átomos de oxigênio na fase TT por impurezas ou vacâncias (Nowak & Ziolk, 1999).

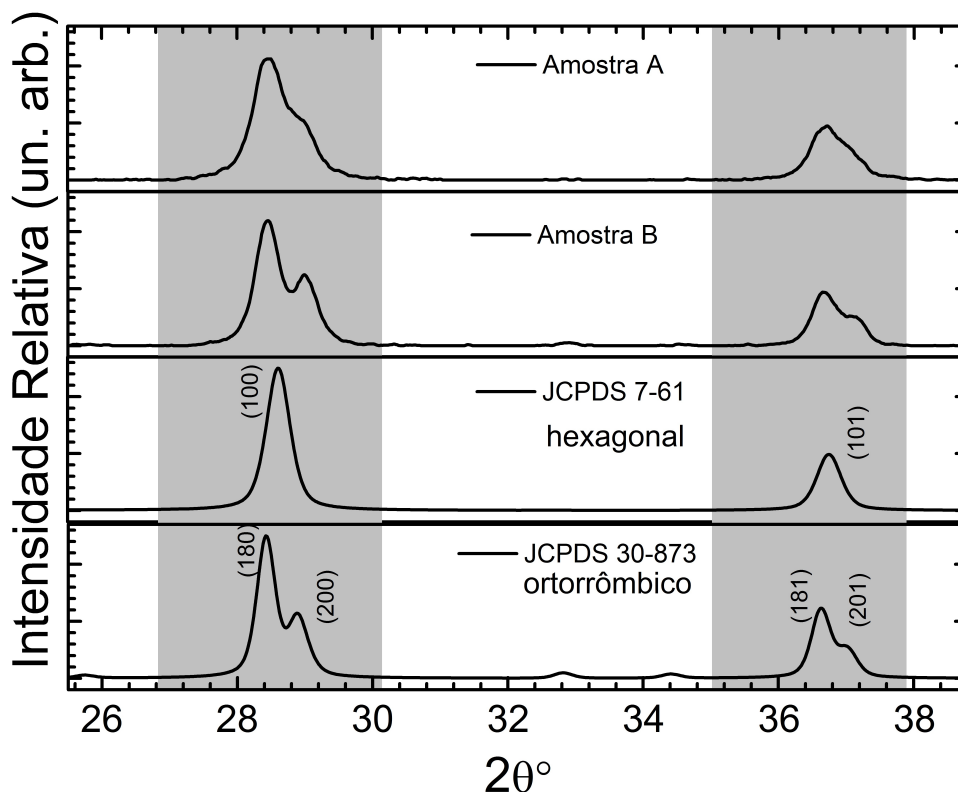


FIGURA 5.4: Difratoograma de raio-X das amostras e padrões limitados na região de maior interesse.

Utilizando o pico de maior intensidade no difratograma de raio-X, estimamos o tamanho do cristalito (D) na direção (hkl) utilizando a equação de Scherrer (Equação 3.2), com $\lambda_{CuK\alpha} = 1,5406 \text{ \AA}$ e $K = 0,9$. Os valores obtidos indicam um pequeno aumento no valor de D da amostra $TT - Nb_2O_5$ (215 \AA) para a $T - Nb_2O_5$ (246 \AA).

Para complementar a análise estrutural das amostras, procedemos com as medidas de espectroscopia Raman. Na figura 5.5 está o espectro Raman das amostras em estudo. É possível observar três bandas relacionadas com o Nb_2O_5 , que são 690 cm^{-1} (Pico 1), 315 cm^{-1} (Pico 2) e 227 cm^{-1} (Pico 3).

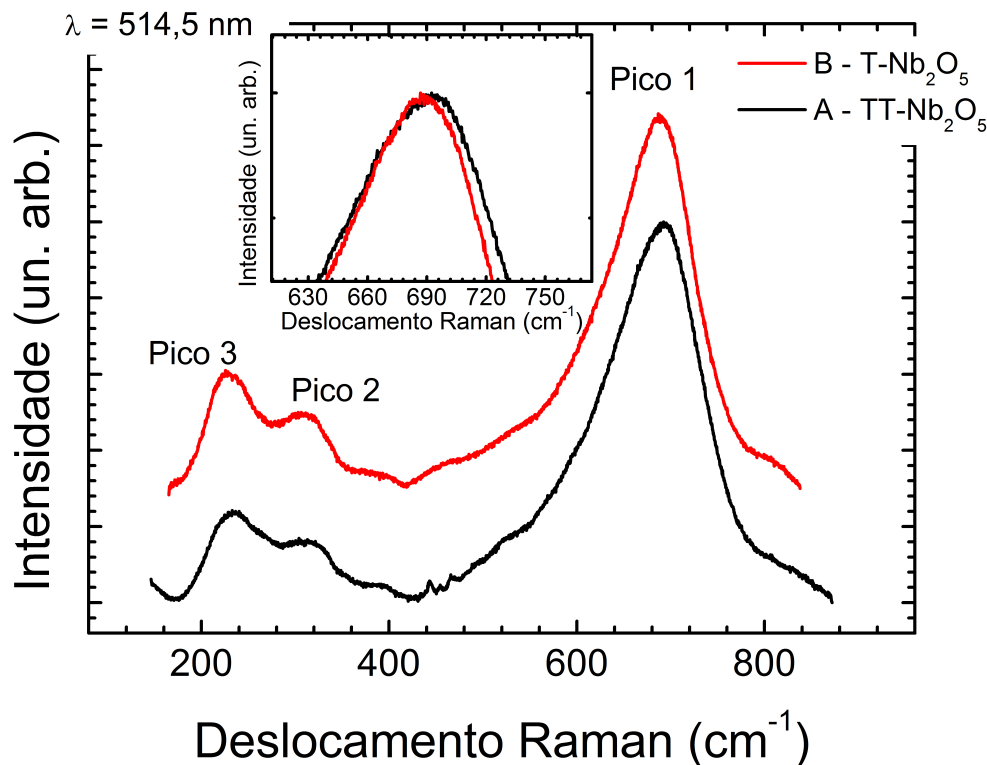


FIGURA 5.5: Espectro Raman para o Nb_2O_5 . O pico 1 corresponde à ligação em ponte Nb-O-Nb e os picos 2 e 3 à deformação angular desta ligação. A figura inserida mostra com maior detalhe (Pico 1) a diferença energética entre as amostras.

O pico 1 é atribuído à ligação em ponte Nb-O-Nb de moléculas de NbO_6 distorcidas. Entretanto, a posição deste pico é sensível às temperaturas de síntese (Kin, 2012), portanto, esta banda é importante para identificar a fase estrutural do Nb_2O_5 . No gráfico anexo na figura 5.5, verifica-se um deslocamento para a região do vermelho de, aproximadamente, $3,4 \text{ cm}^{-1}$ entre as amostras $TT - Nb_2O_5$ e $T - Nb_2O_5$. Na espectroscopia Raman, o deslocamento para o vermelho ocorre quando reduzimos a frequência dos fônons que interagem com o fóton incidente. Isto geralmente acontece quando o parâmetro de rede aumenta devido ao aquecimento, à mudança de fase estrutural, à mudança de ligações químicas, etc. (Yassin *et al.*, 2013).

A deformação no ângulo entre as ligações Nb-O-Nb está associada aos picos 2 e 3 (315 cm^{-1} e 227 cm^{-1} , respectivamente) (Ikeya & Senna, 1988). Pelo espectro (Figura 5.5), notamos uma pequena diferença na intensidade relativa desses picos, que foi atribuída

à um rearranjo na deformação do ângulo dessas ligações. Para quantificar essa distinção estrutural, propusemos o cálculo de uma diferença de intensidade (ΔI) entre o picos 2 e 3 (I_2 e I_3), relativa ao pico 1 (I_1):

$$\Delta I = \frac{I_3 - I_2}{I_1}. \quad (5.1)$$

Para a fase pseudo-hexagonal obtivemos $\Delta I_{TT} = 0,073$, enquanto para a fase ortorrômbica $\Delta I_T = 0,116$, ou seja, aproximadamente 60% de aumento. Podemos assim interpretar o parâmetro ΔI , como sendo um indicativo empírico para fase cristalina.

A fim de investigar a natureza dessa mudança na fase estrutural, fizemos um tratamento térmico, a partir de uma amostra com fase $TT - Nb_2O_5$ em atmosfera com fluxo constante de nitrogênio. Durante esse procedimento, as medidas de espectroscopia Raman foram coletadas *in situ*, começando na temperatura ambiente, 20 °C até 750 °C, como indicado na figura 5.6.

Os espectros mostram uma mudança relacionada ao parâmetro ΔI , que está associado com as modificações dos ângulos entre as ligações Nb-O-Nb. Durante o tratamento térmico, em ambiente com fluxo de N_2 , o processo de redução causa um rearranjo das posições dos átomos de Nb . Este rearranjo faz com que a estrutura cristalina se modifique para a fase ortorrômbica. No espectro tirado após o tratamento térmico, em temperatura ambiente, é possível observar o deslocamento para o vermelho do pico 1 em relação ao espectro tirado na mesma temperatura, antes do tratamento. A mudança de fase com a temperatura e a irreversibilidade também foi observada por outros grupos (Nowak & Ziolk, 1999).

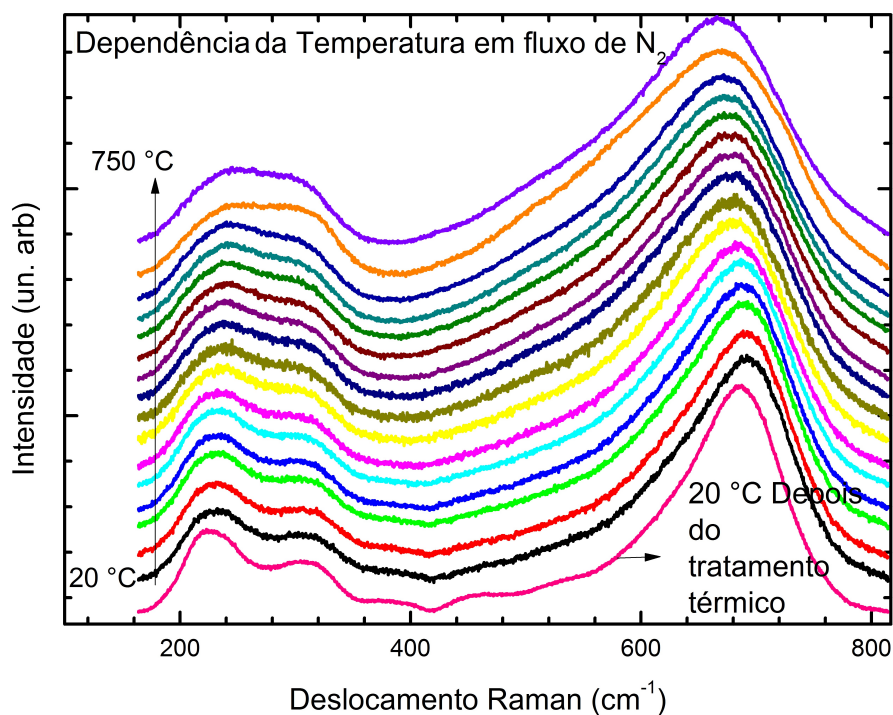


FIGURA 5.6: Espectros Raman coletados *in situ* durante o tratamento térmico em ambiente com fluxo de N_2 .

Para confirmar essa mudança na estrutura cristalina, procedemos com a difração de raio-X da amostra após o tratamento térmico. Como podemos observar na figura 5.7, os picos apresentados são equivalentes da estrutura cristalina $T - Nb_2O_5$. Calculamos também o parâmetro ΔI e o tamanho do cristalito. Um comparativo dos parâmetros está representado na tabela 5.2.

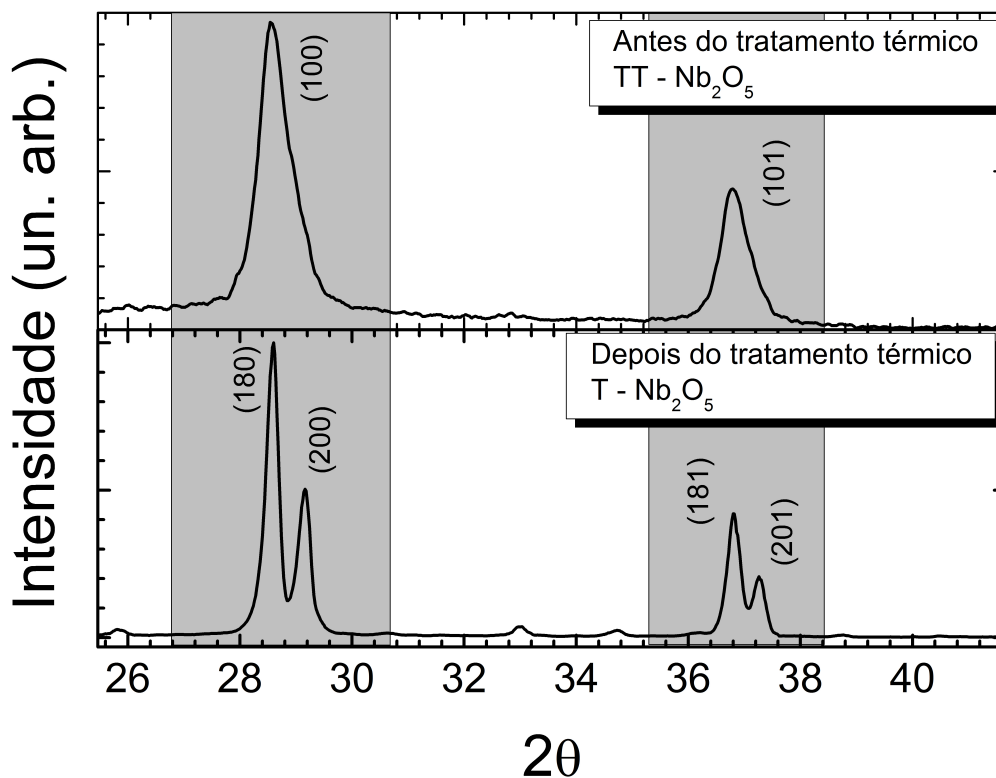


FIGURA 5.7: Difração de raio-X feita em uma amostra de $TT - Nb_2O_5$ antes e depois do tratamento térmico. Verifica-se a mudança para a fase $T - Nb_2O_5$.

TABELA 5.2: Tamanho do cristalito (D), utilizando o pico referente a direção comum (001) e direções que diferenciam as fases, e parâmetro ΔI associados com a deformação angular da ligação Nb-O-Nb.

Nb_2O_5	D (Å) (001)	D (Å) (hkl)	ΔI
Amostra TT- Nb_2O_5	185 ± 17	215 ± 22 (100)	0,073
Amostra T- Nb_2O_5	222 ± 12	246 ± 15 (180)	0,116
Amostra tratada termicamente	300 ± 38	345 ± 42 (180)	0,135

Podemos entender melhor essa transição de fase analisando a estrutura de cada uma delas. Na figura 5.8, está representado um esquema da estrutura pseudo-hexagonal (a) e ortorrômbica (b). Durante a transição de fase, ocorre um aumento do parâmetro de rede da amostra $TT - Nb_2O_5$ ($a = b = 3,607\text{Å}$) (Schäfer *et al.*, 1966) para a amostra $T - Nb_2O_5$ ($a = 6,175\text{Å}$ $b = 28,25\text{Å}$) (Nolander & Norin, 1972).

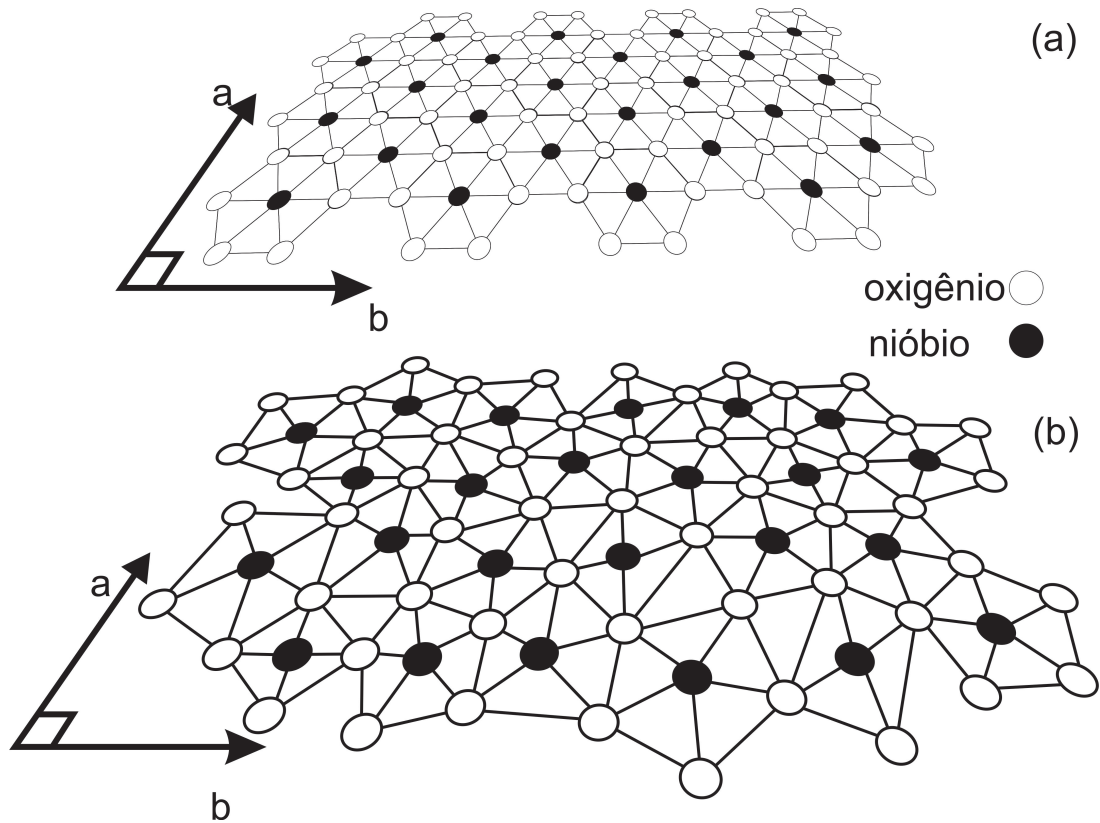


FIGURA 5.8: Esquema estrutural do (a) $TT - Nb_2O_5$ e (b) $T - Nb_2O_5$. A célula unitária da estrutura pseudo-hexagonal contém defeito estrutural de um átomo de oxigênio enquanto que na estrutura ortorrômbica existe uma ausência de átomos de oxigênio resultando na modificação da vizinhança do nióbio.

A célula unitária da estrutura pseudo-hexagonal contém metade da fórmula equivalente ($NbO_{2,5}$) com defeito constitucional de um átomo de oxigênio por célula unitária (Ikeya & Senna, 1988). A estrutura em cadeia Nb-O-Nb-O é observada ao longo do eixo c e cada átomo de Nióbio é envolto por quatro, cinco ou seis átomos de oxigênio no plano- ab (Figura 5.8(a)). Já na fase ortorrômbica, existe uma ausência de átomos de oxigênio resultando na modificação na vizinhança do nióbio. Neste caso, cada átomo de Nb é rodeado por seis ou sete átomos de oxigênio, formando um octaedro distorcido ou uma bipirâmide pentagonal (Figura 5.8(b)) (Tsang *et al.*, 2012).

Tendo em vista os dados estruturais reportados na literatura e os resultados de espectroscopia Raman deste trabalho, atribuímos o aumento do parâmetro ΔI como sendo o resultado da mudança da posição dos oxigênios na rede, responsável pela modificação estrutural, ou seja, o parâmetro ΔI pode ser usado como uma assinatura dos defeitos de

oxigênio às alterações nos ângulos da ligação Nb-O-Nb.

Realizamos um estudo relacionado com as mudanças de energia dos picos 1, 2 e 3 durante o tratamento térmico conjuntamente com o Prof. Dr. Ariano D. Rodrigues (UFSCar - Departamento de Física). A dependência da temperatura, em espectroscopia Raman, pode se manifestar por meio da mudança na frequência de vibração do fônon, resultado do efeito anarmônico do fônon (Liu *et al.*, 2006). Tal efeito corresponde à expansão ou dilatação do cristal devido as contribuições anarmônicas na energia potencial harmônica do cristal (Neto, 2010).

Segundo Balkanski *et al.* (1983), a variação da posição de pico está relacionada com o decaimento de fônons ópticos, no centro da zona de Brillouin, via efeitos anarmônicos para fônons acústicos. A relação entre a posição central do pico em função da temperatura é dada por uma função monotônica que depende de coeficientes anarmônicos associados com as propriedades do processo de decaimento. Os pontos vermelhos no gráfico das figuras 5.9 e 5.10 representam a posição dos picos em função da temperatura ($\Omega(T)$) calculados por esta teoria:

$$\Omega(T) = \omega_0 + A \left[1 + \frac{2}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{2k_bT}\right) - 1} \right] + B \left[1 + \frac{3}{\exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{3k_bT}\right) - 1} + \frac{3}{\left(\exp\left(\frac{\hbar\omega_0}{3k_bT}\right) - 1\right)^2} \right] \quad (5.2)$$

em que ω_0 , A e B são coeficientes anarmônicos baseados em processos de interação envolvendo três ou quatro fonôns, k_b e \hbar são as constantes de Boltzmann e Planck, respectivamente.

As figuras 5.9 e 5.10 mostram as posições centrais dos picos 1, 2 e 3 em função da temperatura nos espectros obtidos *in situ* durante o tratamento térmico (Figura 5.6). Para determinar a posição dos picos de energia (picos 2 e 3) no espectro Raman com maior precisão, fizemos uma deconvolução dos picos usando duas funções Lorentzianas. O exemplo dessa decomposição espectral pode ser observado no gráfico anexo a figura 5.10.

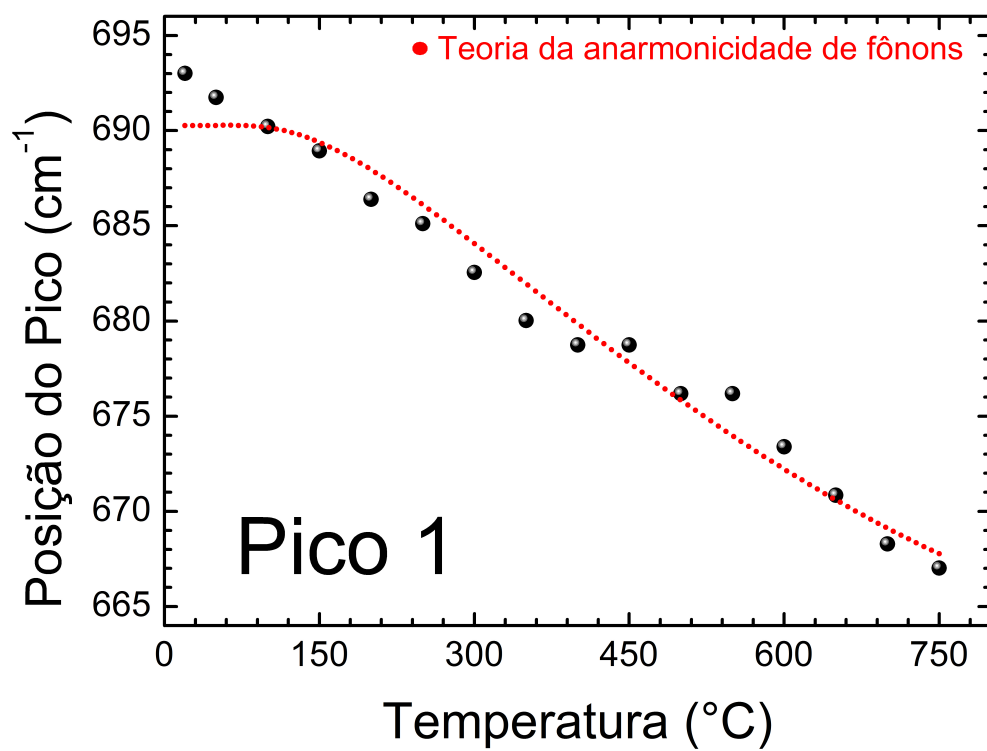


FIGURA 5.9: Posições do pico 1, relacionadas com as ligações em ponte, durante o tratamento térmico.

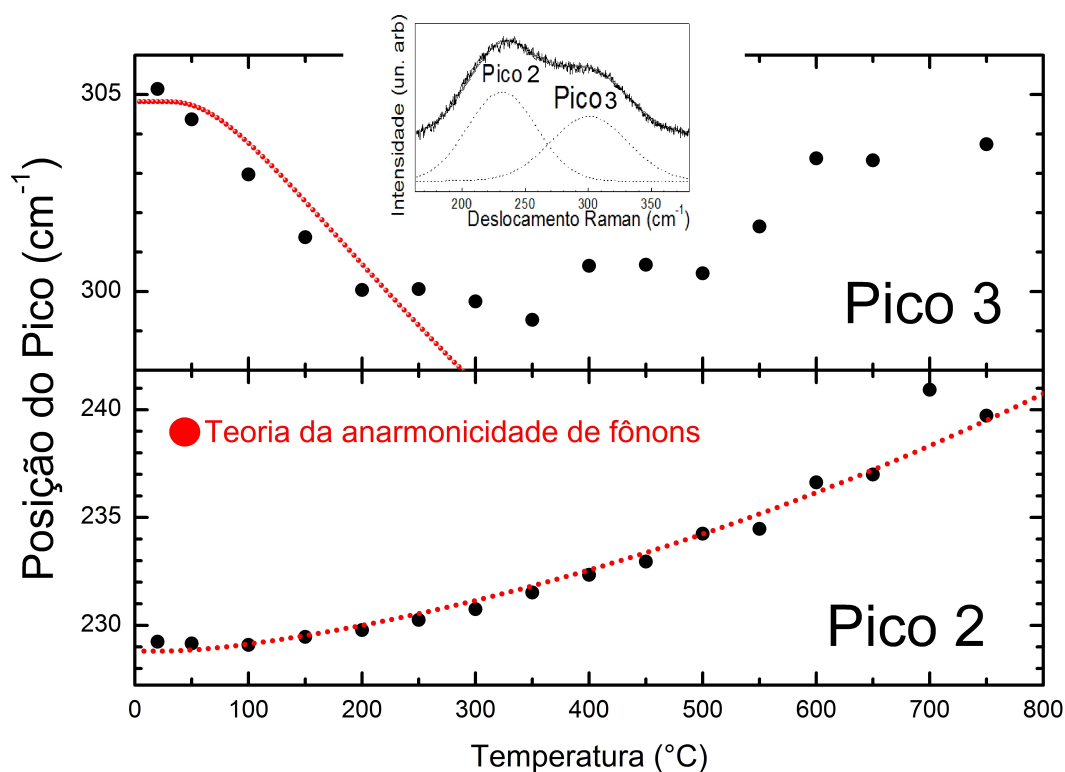


FIGURA 5.10: Posições dos picos 2 e 3, relacionadas com as deformações angulares, durante o tratamento térmico. Na figura anexa está a representação do procedimento adotado para adquirir uma maior precisão desses dados.

Ao observar as figuras, notamos que o pico 2 desloca-se para a posição de maior energia (deslocamento para o azul) quando aumentamos a temperatura e o pico 1 desloca-se para o vermelho (menor energia). Podemos então atribuir a variação da posição dos picos 1 e 2 (Figura 5.9 e 5.10) ao decaimento de fônons ópticos, no centro da zona de Brillouin, via efeitos anarmônicos para fônons acústicos (Balkanski *et al.*, 1983).

Através do ajuste dos coeficientes anarmônicos, cujos valores obtidos para o pico 1 (Figura 5.9) são $\omega_0 = 708,82 \text{ cm}^{-1}$, $A = -19,82 \text{ cm}^{-1}$ e $B = 1,27 \text{ cm}^{-1}$ e para o pico 2 (Figura 5.10) $\omega_0 = 228 \text{ cm}^{-1}$, $A = 0,45 \text{ cm}^{-1}$ e $B = 0,05 \text{ cm}^{-1}$, encontramos uma dependência entre os picos de energia e a temperatura que correlaciona com os dados experimentais.

Já para o pico 3, até a temperatura de 400 °C, temos uma diminuição da energia. A partir deste ponto, acontece uma inversão de comportamento, ou seja, a relação de

energia por temperatura do pico 3 não descreve um comportamento monotônico para todas as temperaturas e, portanto, não podemos relacionar com efeitos anarmônicos dos fonons ópticos. Por outro lado, essa inversão indica que o modo vibracional apresenta diferentes naturezas para temperaturas maiores que 400 °C, devido ao rearranjo das ligações Nb-O-Nb. Podemos então atribuir essa temperatura como sendo o valor onde as vacâncias de oxigênio aumentam significativamente.

Na literatura, há relatos sobre a importância das vacâncias de oxigênio para as propriedades magnéticas. Fernandes *et al.* (2009); Rahman *et al.* (2008); Von Dreifus *et al.* (2013), evidenciam que óxidos não magnéticos podem apresentar magnetismo devido a defeitos na rede, como vacâncias de oxigênio. As distorções na rede e defeitos estruturais contribuem para o magnetismo pela mudança na distância de interação entre os átomos. Estes óxidos são conhecidos como óxidos (semicondutores) magnéticos diluídos (DMOS - "*Diluted Magnetic Oxide Semiconductors*").

A figura 5.11 mostra a susceptibilidade magnética ($\chi = M/H$) em função da temperatura. Estes dados foram obtidos para entender o comportamento magnético das amostras estudadas. Anexado à figura 5.11, está representado o gráfico da magnetização (M) em função do campo magnético aplicado (H), para os quais observamos que não há evidências de um campo magnético coercivo nem de magnetização remanescente.

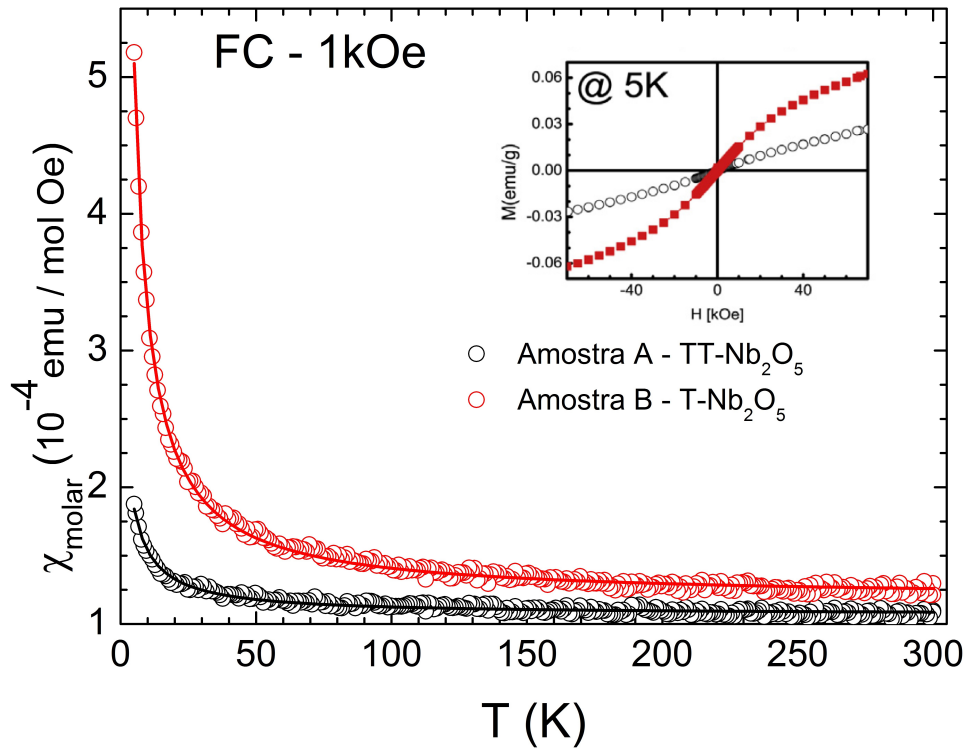


FIGURA 5.11: Susceptibilidade versus temperatura para as fases TT e $T-Nb_2O_5$. O ajuste dos dados utilizando a lei de Curie está representado nas linhas sólidas.

O resultado mostra um comportamento paramagnético que pode ser descrito pela equação de Curie para o paramagnetismo:

$$\chi = \frac{C_0}{T} + \chi_0, \quad (5.3)$$

em que C_0 é a constante de Curie e χ_0 representa o paramagnetismo independente da temperatura. A constante de Curie é definida por:

$$C_0 = \frac{\mu_b^2}{3k_b} N g^2 J(J+1) = \frac{\mu_b^2}{3k_b} p^2 N, \quad (5.4)$$

em que μ_b é o magneton de Bohr, k_b é a constante de Boltzmann e $p^2 N$ representa o momento efetivo que contribui para o comportamento paramagnético. O resultado do ajuste feito utilizando as equações descritas estão apresentados na tabela 5.3.

TABELA 5.3: Resultado do ajuste utilizando a equação de Curie

FC 1 kOe	C_0 (10^{-4} emu K/mol)	χ_0 (emu/mol Oe)	p^2N (10^{21} momentos efetivos por mol)
TT- Nb_2O_5	$4,37 \pm 0,06$	$1,08 \pm 0,01$	$2,1 \pm 0,1$
T- Nb_2O_5	$20,50 \pm 0,08$	$1,202 \pm 0,002$	$9,9 \pm 0,1$

Observa-se um aumento de aproximadamente 370% na constante de Curie, da fase TT para $T - Nb_2O_5$, devido à transição de fase. Atribuímos este efeito ao aumento de vacâncias de oxigênio, responsável pelo aumento da susceptibilidade magnética e aumento do número de momentos efetivos na fase T , contribuindo assim para o comportamento paramagnético.

O uso do método de Pechini para produzir o pentóxido de nióbio, possibilitou o estudo de duas fases estruturais (pseudo-hexagonal e ortorrômbica) dependentes da temperatura de calcinação. A caracterização estrutural das amostras possibilitou entender que uma das principais causas da mudança de fase está relacionada com defeitos de oxigênio. Também atribuiu-se às vacâncias de oxigênio o aumento dos momentos efetivos e, conseqüentemente, do comportamento paramagnético do Nb_2O_5 , abrindo-se assim maiores oportunidades de aplicação deste material na área da spintrônica.

Capítulo 6

NITRETO DE GÁLIO - GaN

Não é de hoje o interesse por semicondutores do grupo-III-N, mas recentemente tivemos um grande progresso na divulgação de tais materiais, dentro e fora do meio científico, com o anúncio do prêmio Nobel de Física de 2014. O prêmio foi dado aos pesquisadores japoneses, Isamu Akasaki, Hiroshi Amano e Shuji Nakamura, pela fabricação de um LED azul economicamente viável. O material que possibilitou o desenvolvimento do LED azul foi uma heteroestrutura semicondutora do tipo $GaN/InGaN/GaN$ de alta qualidade cristalina.

Além disso, o grupo-III-N, que envolve as ligas ternárias formadas entre AlN ($E_{gap} = 6,1$ eV - Nepal *et al.* (2008)), GaN ($E_{gap} = 3,28$ eV - Armstrong *et al.* (2004)) e InN ($E_{gap} = 0,7$ eV - Wu *et al.* (2002)), atrai um grande interesse de pesquisadores devido as suas possibilidades de aplicação em dispositivos optoeletrônicos que operam na faixa espectral do ultravioleta e infravermelho.

Estes compostos apresentam estrutura cristalina do tipo wurtzita (hexagonal) em sua forma estável e blenda de zinco (cúbica) na forma metaestável. Na figura 6.1 está a representação dessas duas estruturas. Devido à configuração assimétrica da estrutura wurtzita, os nitretos exibem efeitos piezoelétricos quando submetidos a tensão elétrica assim como polarização espontânea em heteroestruturas (Yu *et al.*, 1999).

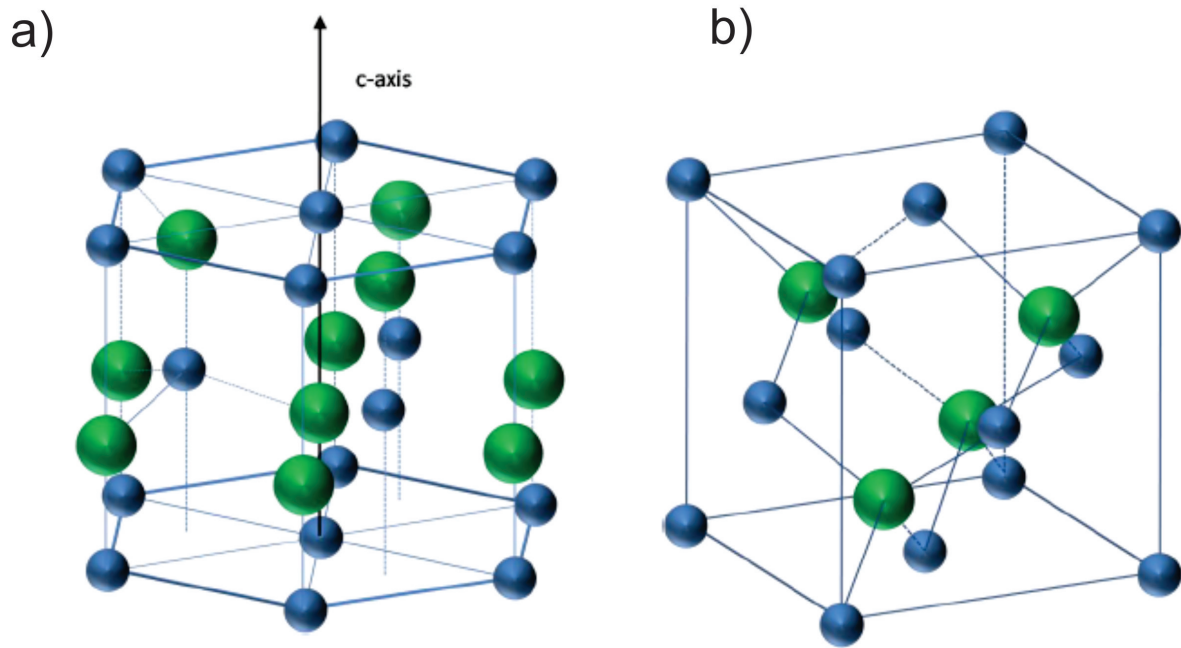


FIGURA 6.1: Célula unitária da estrutura (a) hexagonal e (b) cúbica. As esferas azuis representam os átomos de nitrogênio e as esferas verdes, os átomos de gálio. Figura adaptada de Mietze (2013).

A polarização espontânea induz um campo elétrico que limita a eficiência de dispositivos optoeletrônicos baseados em uma heteroestrutura do tipo poço quântico. Devido a este campo elétrico, as bandas de condução e valência sofrem uma distorção, causada pelo efeito Stark. Esta distorção separa espacialmente as funções de onda, diminuindo assim a probabilidade de recombinação entre elétron e buraco e, conseqüentemente, limita a eficiência óptica. A figura 6.2 apresenta um exemplo de um perfil de bandas de um poço quântico de $AlGaIn/GaN$ em estruturas cúbica (a) e hexagonal (b).

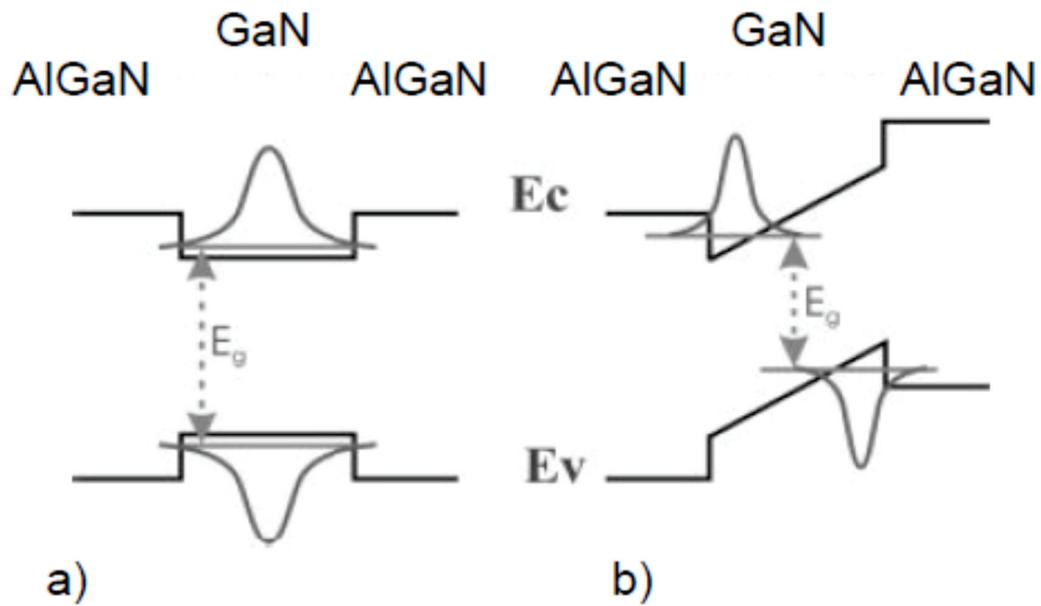


FIGURA 6.2: Perfil de bandas e distribuição de cargas em um poço quântico de *AlGaIn/GaN* em estrutura (a) cúbica e (b) hexagonal. Figura retirada de Schörmann (2007).

Uma maneira alternativa de se produzir estruturas quânticas baseadas em nitretos sem efeito de polarização interna é crescer uma estrutura do tipo cúbica. Porém, como esse tipo de estrutura é metaestável, o crescimento só pode acontecer em condições limitadas. Tais condições exigem do crescedor um domínio apurado da técnica de crescimento.

Estruturas cúbicas de nitretos com boa qualidade cristalina foram inicialmente obtidas usando substrato de *GaAs* (001) (As *et al.*, 2001). Porém, a grande diferença entre os parâmetros de rede do *GaN* e *GaAs* implica em um descasamento dos filmes de aproximadamente 20%. Posteriormente, o uso do substrato de 3C-*SiC* (001) possibilitou uma melhoria da qualidade do cristal de nitretos cúbicos, pois o descasamento entre os parâmetros de rede é da ordem de 3,6% (Pacheco-Salazar *et al.*, 2005).

Usualmente, o crescimento de amostras do grupo-III-N é feito através de deposição de vapor químico de metal orgânico (MOCVD) ou epitaxia de feixe molecular (MBE). As amostras que estão apresentadas neste trabalho foram crescidas por epitaxia de feixe molecular assistida por plasma (PAMBE - "*Plasma-Assisted Molecular Beam Epitaxy*"), no qual a molécula de nitrogênio é ativada por uma fonte de plasma.

Mesmo em um sistema de crescimento bem controlado como o MBE, é comum depararmos com defeitos relacionados às impurezas, que podem criar níveis doadores e/ou aceitadores no *gap*, deslocamentos devido à heteroepitaxia e também defeitos nas interfaces das heteroestruturas. Assim, o estudo de defeitos torna-se interessante tanto do ponto de vista da física fundamental como de futuras aplicações. Neste capítulo mostraremos dois comportamentos atribuídos a defeitos: efeitos de temperatura e efeitos de campo magnético aplicado (magnetoPL).

6.1 Amostras e Procedimentos Experimentais

As amostras produzidas nesta parte do trabalho foram feitas em colaboração com a Universidade de Paderborn (Alemanha). Essa parceria permitiu a realização do Projeto de Doutorado Sanduíche no Exterior (PDSE), no qual o aluno passou 9 meses sob orientação do Prof. Dr. Donat J. As (*Universität Paderborn - Optoelektronische Halbleiter - Gruppe III-Nitride*). Este processo proporcionou o conhecimento da técnica de crescimento epitaxial, além da produção e caracterização das amostras descritas neste capítulo.

O equipamento de MBE do grupo *Optoelektronische Halbleiter - Gruppe III-Nitride* está otimizado para o crescimento de ligas cúbicas de $(Ga\ Al)N$, cuja vaporização do precursor do grupo-III é feita por células Knudsen e as temperaturas de cada célula são controladas independentemente.

Como a fase cúbica do GaN ($c - GaN$) é metaestável, o crescimento epitaxial depende das condições de crescimento, principalmente da temperatura do substrato e dos fluxos de nitrogênio e gálio. Durante o crescimento, para uma condição otimizada, é preciso também manter um excesso de gálio sobre a superfície para favorecer o crescimento bi-dimensional e evitar ao máximo rugosidades na superfície (Schörmann *et al.*, 2006a). A quantidade de Ga na superfície pode ser ajustada pelo monitoramento *in situ* do padrão de RHEED ("*Reflection High Energy Electron Diffraction*"), através das reconstruções da superfície e pela intensidade deste padrão em função do tempo.

Na figura 6.3(a), temos o padrão de RHEED durante o crescimento com algumas linhas de reconstrução. A intensidade da linha principal (0,0) nos permite estimar o

excesso de Ga durante o processo, que é iniciado pela abertura da janela (*shutter*) do Ga para a deposição de uma monocamada. Neste ponto, a intensidade do RHEED diminui até a formação de um "cotovelo" (*kink*) (Figura 6.3(b)), e então abre-se a fonte de nitrogênio para começar o crescimento de $c-GaN$. Nesta parte do processo, a intensidade do RHEED deve voltar para o mesmo ponto onde aconteceu o *kink*. Se a intensidade do RHEED estiver aumentando acima deste ponto (linha vermelha - Figura 6.3(b)), precisamos reduzir a temperatura do substrato devido ao aumento da taxa de dessorção, caso contrário, devemos aumentar (linha azul - Figura 6.3(b)). O controle da quantidade de Ga na superfície controlado pela temperatura do substrato pode ser observado na figura 6.3(b).

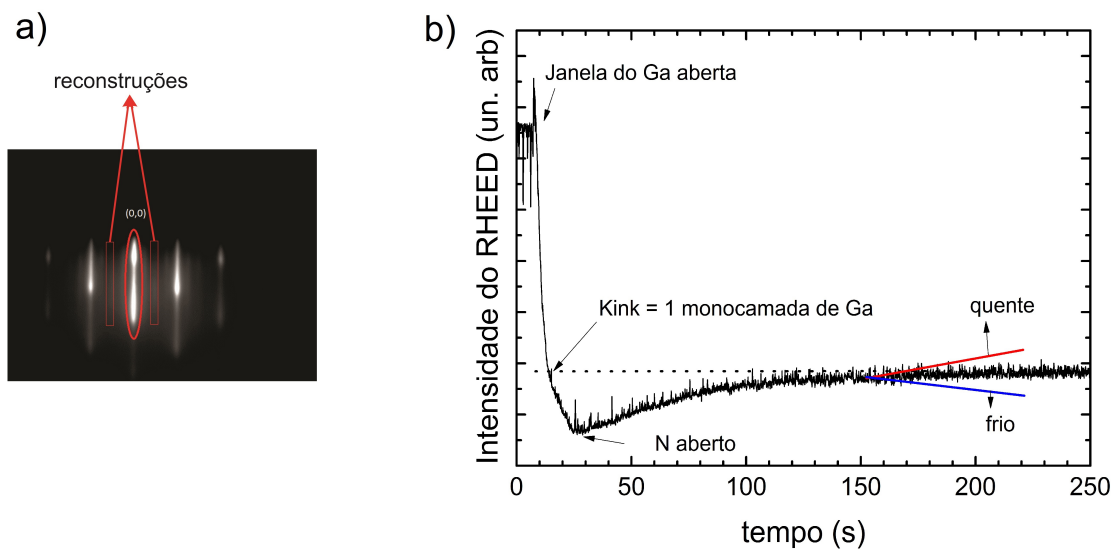


FIGURA 6.3: (a) Padrão do RHEED após 5 min de crescimento de $c - GaN$. (b) Intensidade do RHEED em função do tempo. Se a intensidade seguir a linha vermelha, a temperatura do substrato deverá ser reduzida, caso contrário (linha azul), devemos aumentar.

Depois que o processo de crescimento do $c - GaN$ foi otimizado, focamos no crescimento das ligas $c - AlN$ e $c - AlGaN$. Todo o conhecimento adquirido para o $c - GaN$ foi transferido para as ligas, seguindo os processos adotados por Schörmann (2007).

Após o domínio da técnica de crescimento epitaxial, três tipos de heteroestruturas foram crescidas em substrato de $3C - SiC$ (001) sobre Si (001). Todas elas apresentam uma camada inferior (*buffer layer*) e uma de cobertura (*capping layer*) com

aproximadamente 130 nm de espessura cada, sendo 100 nm de $c - GaN$ dopado com Si ($n = 2.10^{18} \text{ cm}^{-3}$) e 30 nm de camada espaçante de $c - GaN$ sem dopagem. Essa geometria é indicada para o estudo de emissões intrabandas na região do infravermelho que será explorada em trabalhos futuros. A diferença entre as amostras se dá apenas nos formatos dos poços quânticos descritos a seguir. A concentração de portadores foi obtida através de efeito Hall usando a geometria de Van de Pauw em um modelo de duas camadas apresentado por Arnaudov *et al.* (2003).

- (SQW - "Single Quantum Well") Múltiplos Poços Quânticos Simples - 20 poços quânticos com largura de 1,8 nm de $c - GaN$ com barreiras de 5,0 nm de AlN (Figura 6.4);

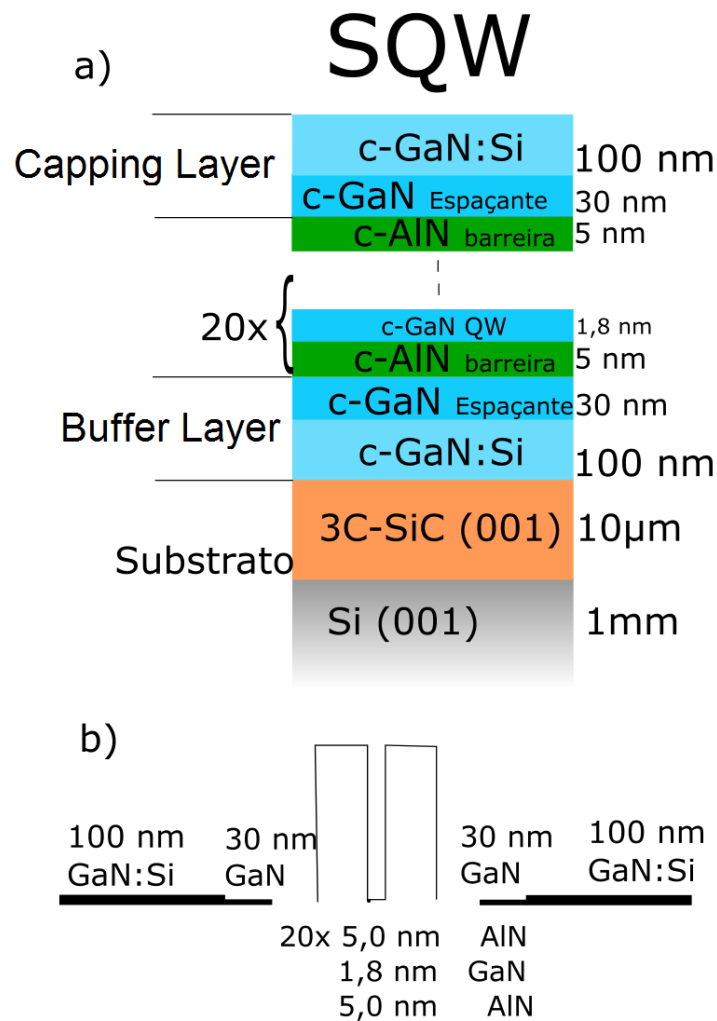


FIGURA 6.4: (a) Representação esquemática da amostra SQW. (b) Esquema do perfil de potencial.

- (DQW - "Double Quantum Well") - Múltiplos Poços Quânticos Duplo - 20 poços quânticos duplos, um de 1,8 nm e outro de 0,45 nm de largura de $c\text{-GaN}$, separados por uma barreira de AlN (1,0 nm). Cada período é separado por barreiras de 5,0 nm de AlN (Figura 6.5);

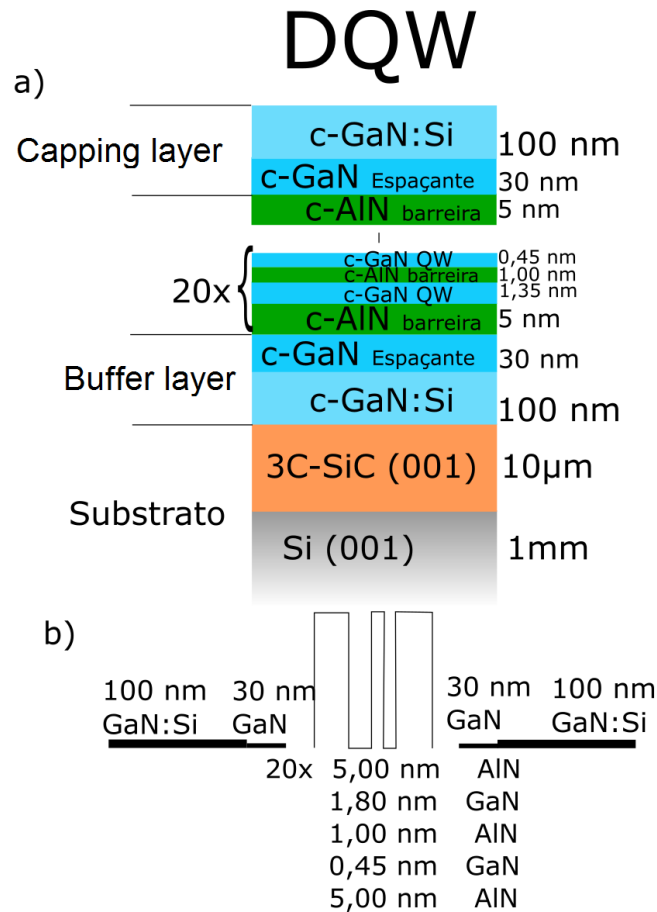


FIGURA 6.5: (a) Representação esquemática da amostra DQW. (b) Esquema do perfil de potencial.

- (SDQW - "Step Double Quantum Well") Múltiplos Poços Quânticos Duplo com Degrau - 20 poços quânticos duplos, sendo um deles em formato de degrau com 0,45 nm de $c\text{-Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ ($x = 0, 1$) e 0,45 nm de $c\text{-GaN}$ e o segundo poço com 1,35 nm de $c\text{-GaN}$, e é separado do poço degrau por uma barreira de 1,0 nm de AlN . Cada período é separado por barreiras de 5,0 nm de AlN (Figura 6.6).

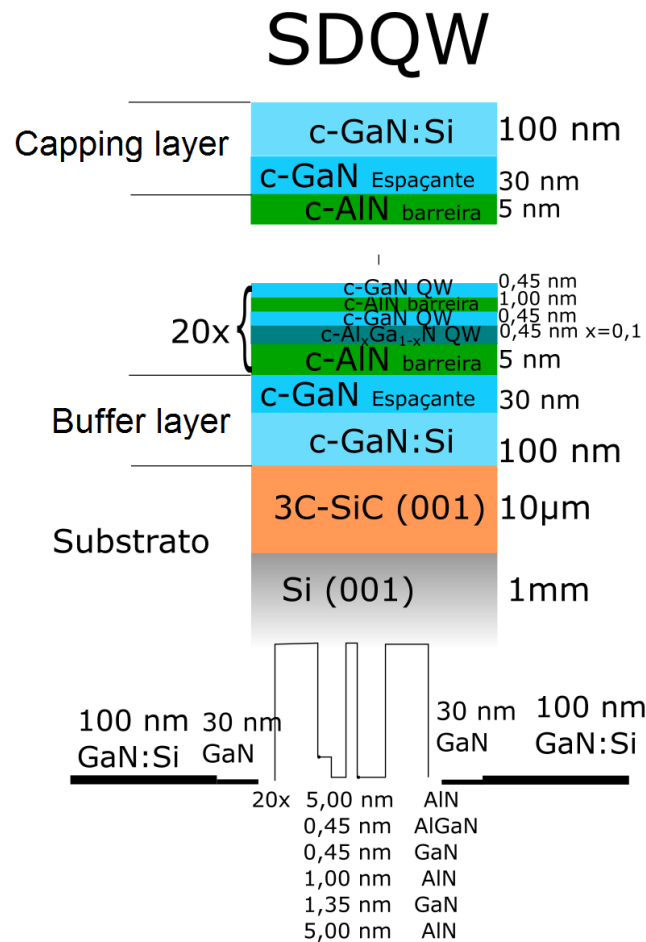


FIGURA 6.6: (a) Representação esquemática da amostra SDQW. (b) Esquema do perfil de potencial.

Para esse conjunto de amostras, estudamos a influência dos defeitos nas interfaces através de espectroscopia de fotoluminescência (PL) com os equipamentos disponíveis no laboratório do grupo *Optoelektronische Halbleiter - Gruppe III-Nitride*, descritos no capítulo 3.

Foi utilizado um segundo conjunto de amostras (crescidos pelo Dr. Christian Mietze) para verificar a influência da largura do poço quântico na polarização de *spin*. Este conjunto é composto por uma amostra *bulk* de *c-GaN* e três super-redes contendo 100 períodos de *c-AlN/c-GaN*, crescidos diretamente sobre um substrato de *3C-SiC*. As barreiras de *AlN* possuem 2 nm para as três super-redes, e as camadas de *c-GaN* (QW) para cada super-rede possuem 4 nm (SL4), 7 nm (SL7) e 10 nm (SL10), respectivamente. Os detalhes do crescimento dessas amostras estão descritos em Rodrigues *et al.* (2014). Realizamos esse último estudo nos laboratórios da Universidade Federal de São Carlos

(UFSCar), cujos equipamentos estão descritos no capítulo 3.

6.2 Resultados e Discussões

6.2.1 Defeitos de Interface

Os perfis de potencial (somente para a região de poço quântico) com os níveis de energia e as funções de onda foram estimados pelo aluno de doutorado Tobias Wecker (*Universität Paderborn*), através do programa *Nextnano*³, desprezando-se efeitos excitônicos. Estes resultados estão apresentados na figura 6.7, com dados obtidos considerando uma temperatura de 13 K.

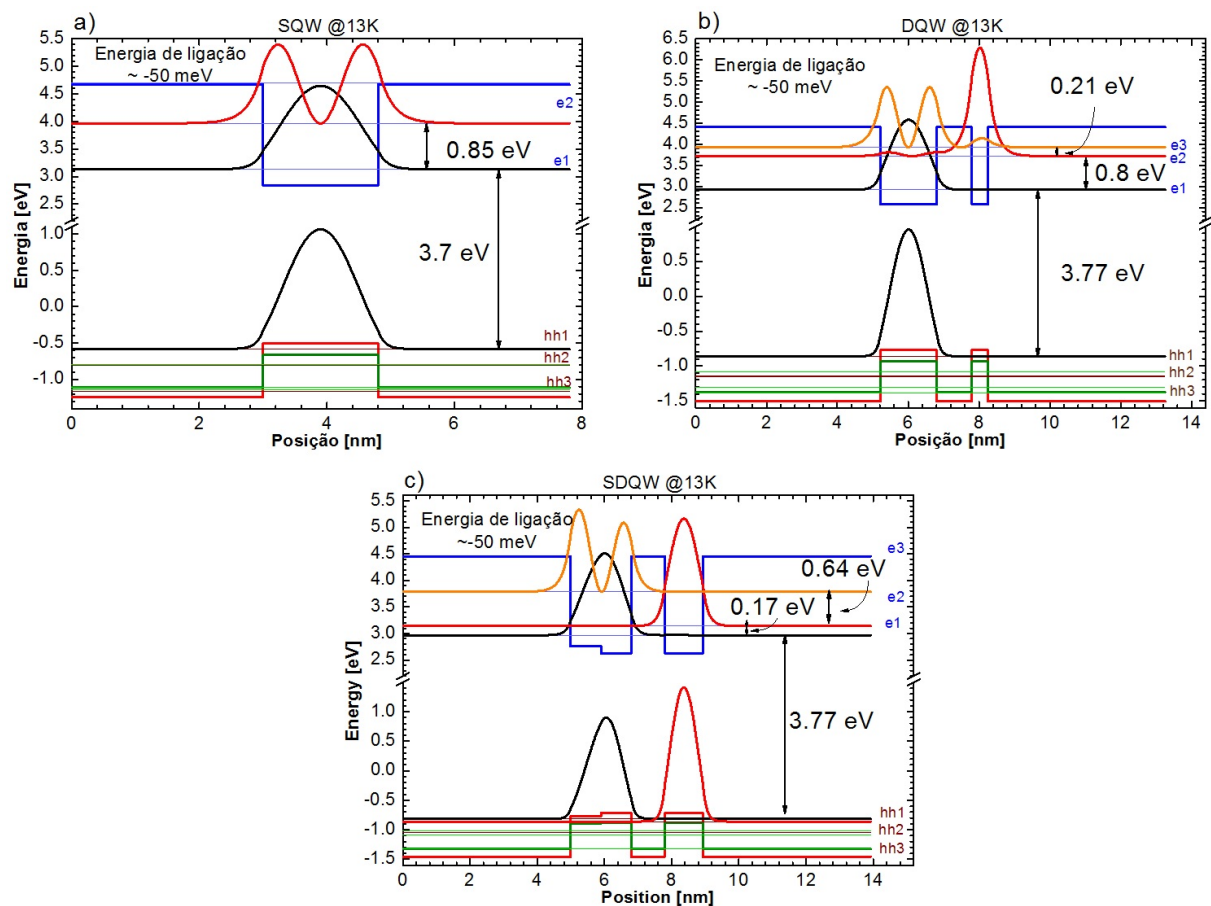


FIGURA 6.7: Perfil de potencial com os respectivos níveis de energia e funções de onda (banda de condução) para as amostras (a) SQW, (b) DQW e (c) SDQW, calculados pelo software *NextNano*³ para otimizar o processo de crescimento.

Na figura 6.8 estão os espectros de PL obtidos em 13 K com excitação $\lambda = 266$ nm. Podemos observar uma boa correlação entre os dados experimentais e os teóricos. Os poços quânticos de todas as amostras estão por volta de 3,7 eV e a emissão do *c-GaN* em, aproximadamente, 3,26 eV. As *et al.* (1997) reporta que em baixa temperatura o espectro de PL do *c-GaN* possui duas emissões separadas, uma em 3,26 eV, atribuída a emissão excitônica, e outra em 3,15 eV, devido à recombinação do par doador-aceitador ($D^{\circ}A^{\circ}$). Essa última emissão não é observada em nossos espectros (Figura 6.8 (a), (b) e (c)) pois a alta concentração de dopagem desloca a emissão do $D^{\circ}A^{\circ}$ para maiores energias, coincidindo assim com a energia da recombinação excitônica (As *et al.*, 1999). Na emissão do *c-GaN bulk* (Figura 6.8 (d)) é possível observar as recombinações citadas.

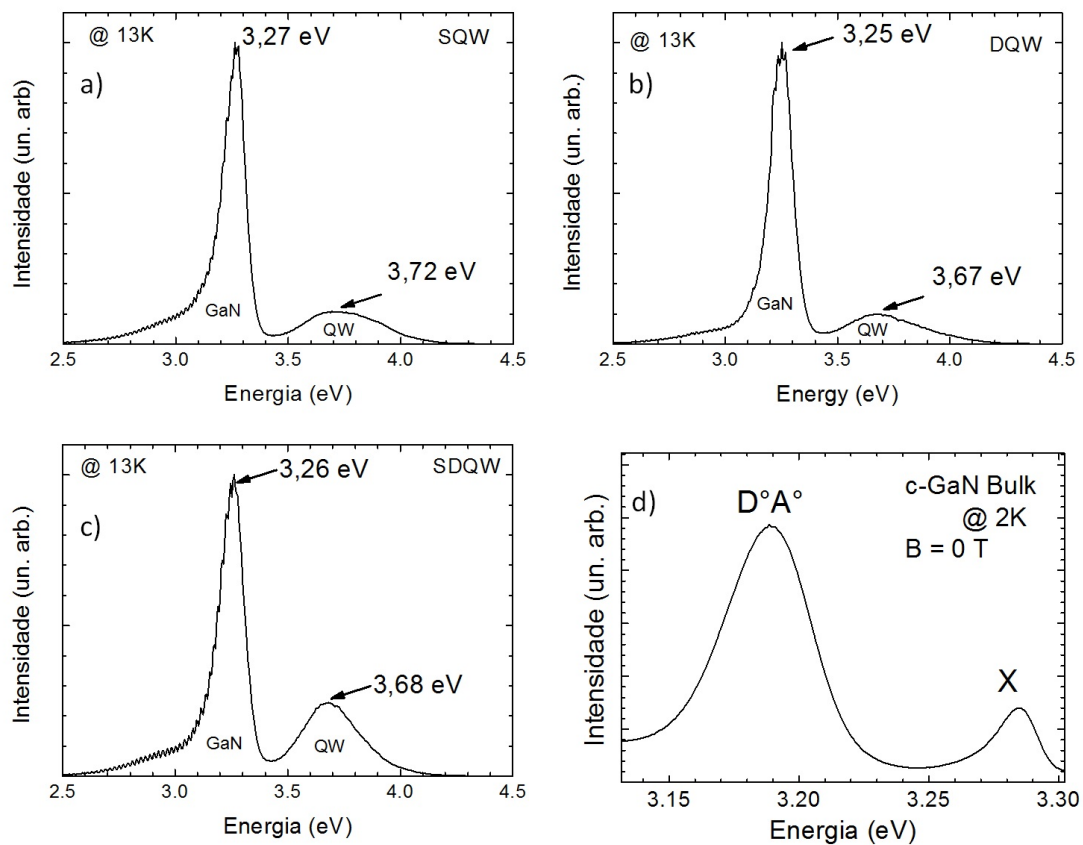


FIGURA 6.8: Espectros de PL das amostras (a) SQW, (b) DQW e (c) SDQW, obtidas em 13K. E em (d) *c-GaN bulk* em 2K. Os espectros referentes ao poço quântico foram normalizados em função do pico de emissão do *GaN* para uma melhor observação das larguras de linha.

As larguras de linha das emissões dos poços quânticos estão relacionadas com as

flutuações na quantidade de monocamadas adicionadas em cada período do processo de crescimento dos múltiplos poços quânticos. Estas flutuações são associadas portanto aos denominados defeitos de interface. A tabela 6.1 apresenta o valor da largura a meia altura (FWHM) das emissões dos diferentes poços.

TABELA 6.1: Largura a meia altura (FWHM) das emissões dos poços quânticos.

Amostra	FWHM
SQW	$\approx 0,41$ eV
DQW	$\approx 0,39$ eV
SDQW	$\approx 0,30$ eV

Da amostra SQW para a SDQW, observamos uma diminuição na largura de linha, ou seja, a mudança nas interfaces do poço quântico ou diferentes parâmetros de crescimento podem estar contribuindo para a melhor qualidade do material. Analisando as intensidades do RHEED, durante o crescimento, é possível verificar se existe alguma diferença ou mudanças nos processos de crescimento.

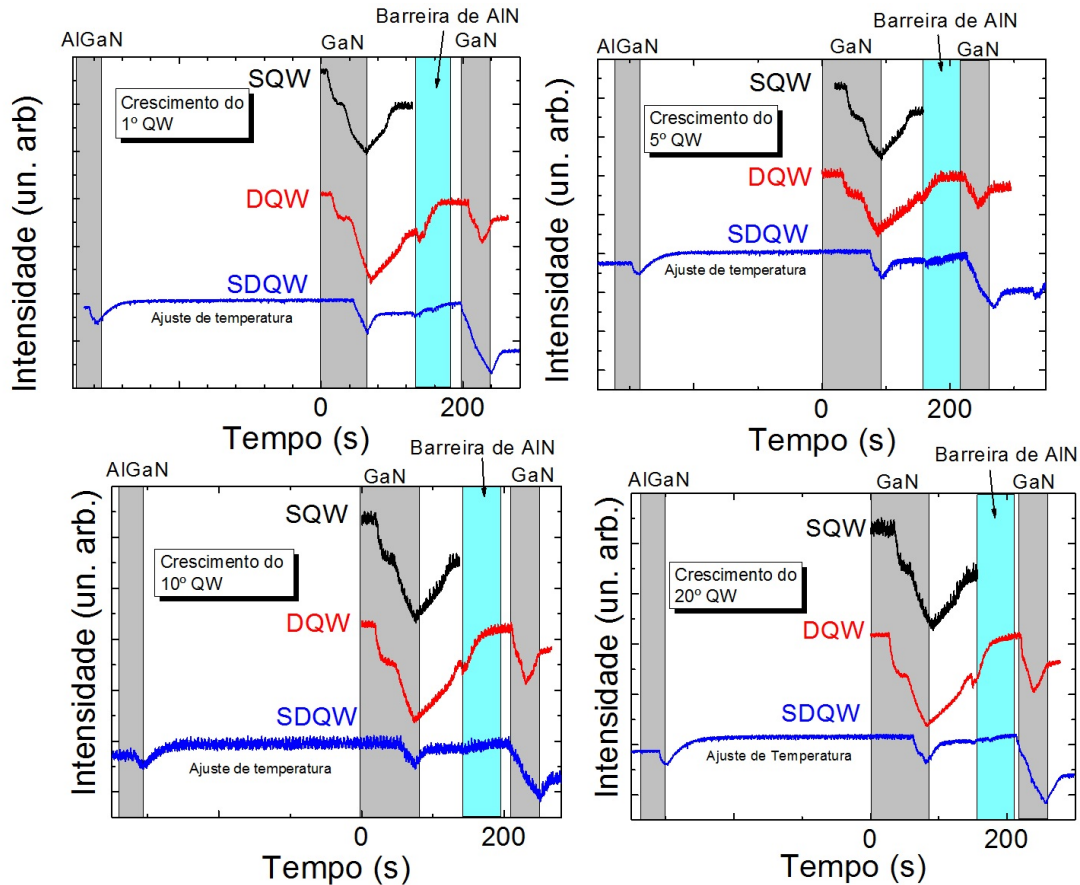


FIGURA 6.9: Intensidade do RHEED para o crescimento dos 3 tipos de QW, acompanhado para o 1°, 5°, 10° e 20° período do crescimento.

As intensidades do RHEED observadas na figura 6.9 possuem o mesmo formato durante o crescimento das três amostras, ou seja, os parâmetros de crescimento não se alteram durante o crescimento e, aparentemente, não influenciam os defeitos de interfaces.

Procedemos então para as análises ópticas. Primeiramente, realizamos medidas de PL em função da temperatura. Na figura 6.10 está o gráfico das posições dos picos de energia de PL em função da temperatura das amostras: SQW, DQW e SDQW, além de uma amostra referência $c - GaN$ (*bulk*).

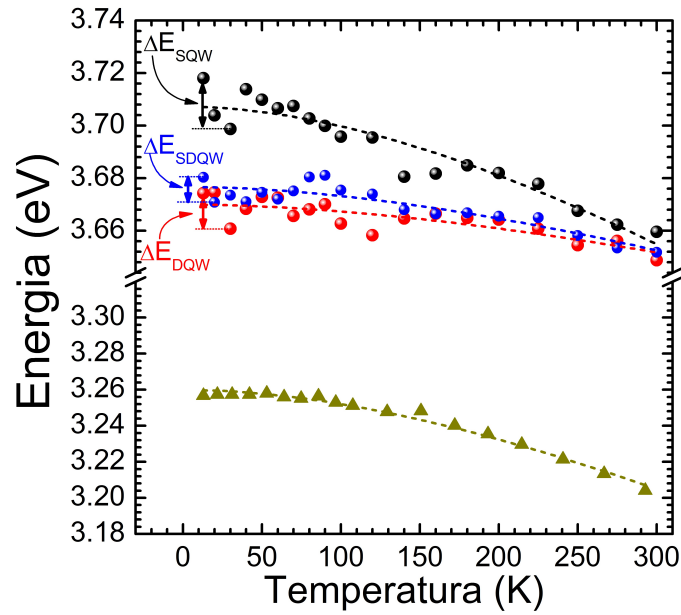


FIGURA 6.10: Posições dos picos de energia em função da temperatura representados por esferas (SQW, DQW e SDQW) e triângulos ($c - GaN$). As linhas pontilhadas correspondem ao ajuste através da equação de Varshni (Eq. 6.1).

Em geral, a posição do pico em função da temperatura é dada pelo modelo empírico proposto por Varshni em 1967 (Varshni, 1967). No gráfico (Figura 6.10) é possível observar uma boa correlação dos dados experimentais do *bulk* com o ajuste feito através da equação de Varshni (linhas pontilhadas), dada por:

$$E_g(T) = E_g(0) - \alpha \frac{T^2}{\beta + T}, \quad (6.1)$$

em que $E_g(0)$ é o *gap* de energia a 0 K e α e β são coeficientes empíricos obtidos a partir dos dados experimentais. O parâmetro α está relacionado com o $\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{dE}{dT}$. Já o β , tem valor similar à temperatura de Debye, que, para o $c - GaN$, é de, aproximadamente, 600 K (Xu *et al.*, 2001). Os parâmetros obtidos para o ajuste estão na tabela 6.2.

TABELA 6.2: Parâmetros de ajuste da equação de Varshni.

Amostra	α (eV/K)	β (K)
SQW	$5,21 \cdot 10^{-4}$	595
DQW	$1,82 \cdot 10^{-4}$	602
SDQW	$2,45 \cdot 10^{-4}$	615
<i>c - GaN Bulk</i>	$5,54 \cdot 10^{-4}$	605

Para os poços quânticos, notamos que, em altas temperaturas (> 180 K), as curvas dadas pelo ajuste de Varshni conseguem uma boa similaridade com os dados experimentais. No entanto, para baixas temperaturas, existe uma flutuação desses dados em relação ao ajuste. Tal comportamento está associado a efeitos de localização. Quando a temperatura é baixa, o portador pode ficar aprisionado em uma região de mínimo potencial local; com o aumento da temperatura ($k_b T_a$ - Figura 6.11), o portador adquire energia suficiente para escapar deste mínimo, podendo assim atingir uma outra região de flutuação de potencial, até que essa temperatura forneça uma energia capaz de blindar as flutuações de potencial (Teodoro, 2008). Um esquema representativo deste processo pode ser observado na figura 6.11.

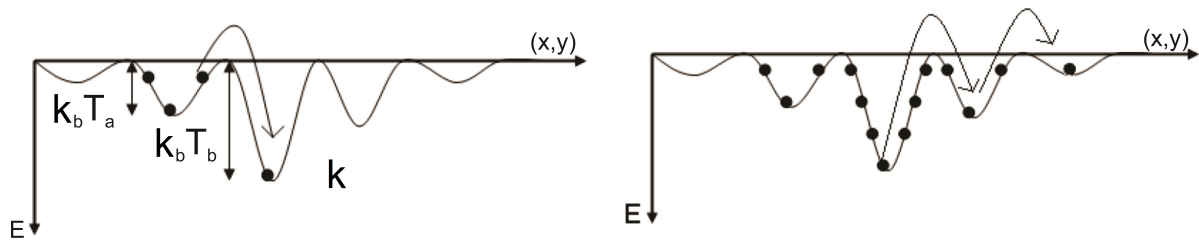


FIGURA 6.11: Diagrama de flutuação de potencial para baixas temperaturas. Para uma temperatura T_a os portadores adquirem energia para se desprender do mínimo local podendo se tornar livre ou ser aprisionado por outro mínimo de energia menor, neste caso é preciso aumentar a energia térmica (T_b) até que os portadores possuam energia para blindar esses potenciais de menor energia. Figura adaptada de Teodoro (2008).

As estimativas energéticas dessas flutuações foram encontradas baseadas nas variações de energia em baixa temperatura (Figura 6.10) e denominadas de ΔE_{SQW} , ΔE_{DQW} e ΔE_{SDQW} para as amostras SQW, DQW e SDQW, respectivamente. Os valores

encontrados estão descritos na tabela 6.3, na qual é possível observar uma diminuição na energia de estados localizados com a introdução de um poço do tipo degrau.

TABELA 6.3: Estimativa das energias de estados localizados em baixa temperatura.

Amostra	Energia
ΔE_{SQW}	$\approx 19,3 \pm 3$ meV
ΔE_{DQW}	$\approx 13,5 \pm 3$ meV
ΔE_{SDQW}	$\approx 10,3 \pm 3$ meV

Para aferir melhor os resultados, construímos um gráfico de intensidade de PL em função do inverso da energia térmica, em que essa intensidade é descrita pela equação de Arrhenius. No entanto, como para baixas temperatura temos uma grande influência de estados localizados, consideraremos somente para regiões de altas temperaturas:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + C \exp(-\frac{E_a}{k_b T})} \quad (6.2)$$

em que, I_0 é a intensidade em 0 K, C é um parâmetro de ajuste, E_a é a energia de ionização do éxciton dentro do QW e k_b é a constante de Boltzmann.

Atribuímos a energia do estado localizado ao valor da energia térmica ($k_b T$), referente à temperatura na qual os portadores têm energia suficiente para deixar a região de localização, ou seja, o comportamento seguirá a função de Arrhenius.

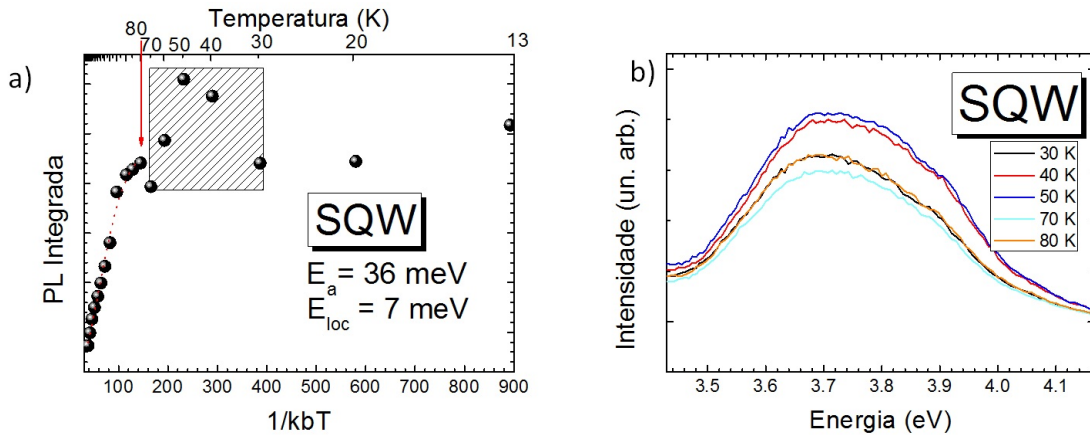


FIGURA 6.12: (a) Gráfico de PL integrada em função de $1/k_b T$ para o SQW. (b) Espectros próximos da temperatura onde o efeito de localização deixa de ocorrer.

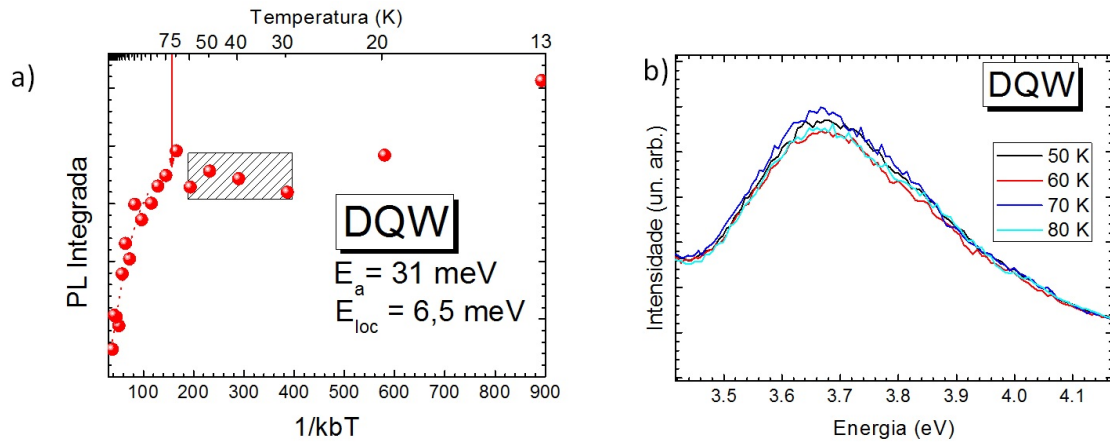


FIGURA 6.13: (a) Gráfico de PL integrada em função de $1/k_bT$ para o DQW. (b) Espectros próximos da temperatura onde o efeito de localização deixa de ocorrer.

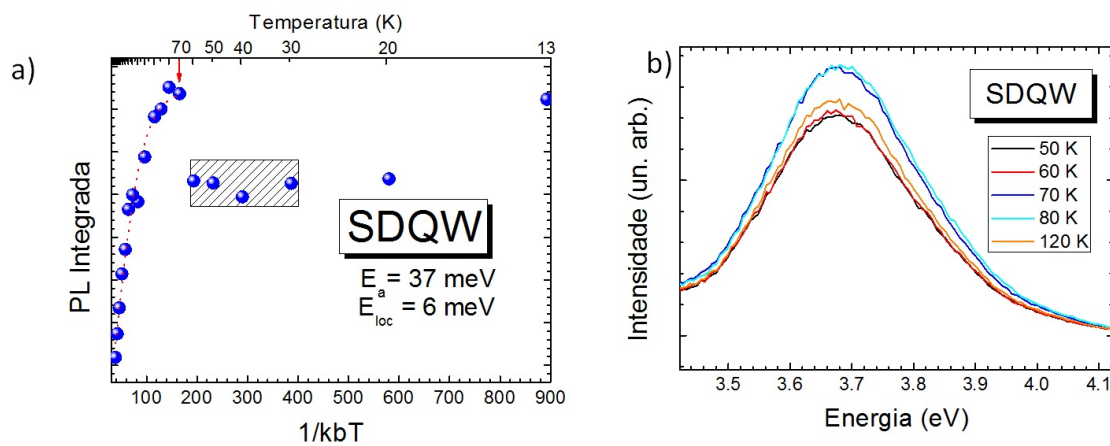


FIGURA 6.14: (a) Gráfico de PL integrada em função de $1/k_bT$ para o SDQW. (b) Espectros próximos da temperatura onde o efeito de localização deixa de ocorrer.

Podemos observar nos gráficos das figuras 6.12, 6.13 e 6.14 o momento em que os pontos deixam de seguir a curva de Arrhenius (linhas pontilhadas) para as amostras SQW, DQW e SDQW, respectivamente. A região hachurada nos gráficos representa a região na qual os portadores estão flutuando em diferentes mínimos energéticos até adquirir energia para sair da região de localização. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 6.4.

TABELA 6.4: Estimativas das energias de estados localizados e energia de ionização do éxciton dentro do QW.

Amostra	E_{loc} meV	E_a meV
SQW	$7,0 \pm 0,4$	36
DQW	$6,5 \pm 0,4$	31
SDQW	$6,0 \pm 0,4$	37

Esse resultado corrobora com o encontrado anteriormente onde a energia dos estados localizados diminuem com a adição do poço do tipo degrau. Este resultado parece estar associado com a introdução da barreira de *AlN* (inter-camada) nos QW's das amostras, DQW e SDQW. Esta inter-camada reduz a tensão superficial nas interfaces de *GaN/AlN* diminuindo a rugosidade e, conseqüentemente, os estados localizados (Sorokin *et al.*, 2011). No caso da amostra SDQW, essa redução é ainda maior devido a natureza surfactante do *AlGaN* crescido sobre *AlN* (Adelmann *et al.*, 2003; Mula *et al.*, 2001). Notamos também que as energias encontradas com o ajuste de Arrhenius equivale a média das flutuações encontradas na tabela 6.3. As energias de ionização para cada QW estão comparáveis com os encontrados na literatura (As *et al.*, 1997). As flutuações de energia devido aos estados localizados podem estar relacionadas com a rugosidade entre as interfaces, ocasionadas por poços quânticos de diferentes espessuras (Brunner *et al.*, 1994).

6.2.2 Efeitos de Campo Magnético Aplicado (MagnetoPL)

Para verificar a influência da largura dos poços quânticos em relação aos defeitos observados, estudamos um conjunto de super-redes *c - GaN/AlN* com poços quânticos de 4 nm (SL4), 7 nm (SL7) e 10 nm (SL10), além da amostra referência (*c - GaN - bulk*). Nesta parte do trabalho, analisamos o grau de polarização de *spin* com campo magnético aplicado e em baixa temperatura.

As medidas de PL em função do campo magnético (0 a 14 T) em 2 K foram obtidas no laboratório de magnetoPL do Grupo de Óptica e Magneto-óptica (GOMa - UFSCar) excitados em $\lambda = 325$ nm. Os espectros estão representados na figura 6.15. As

emissões são circularmente polarizadas à direita e à esquerda. As emissões são analisadas através de um retardador $\lambda/4$ e polarizador linear Gland-Thomson. Assim, temos a coleta de componentes em σ^+ e (σ^-).

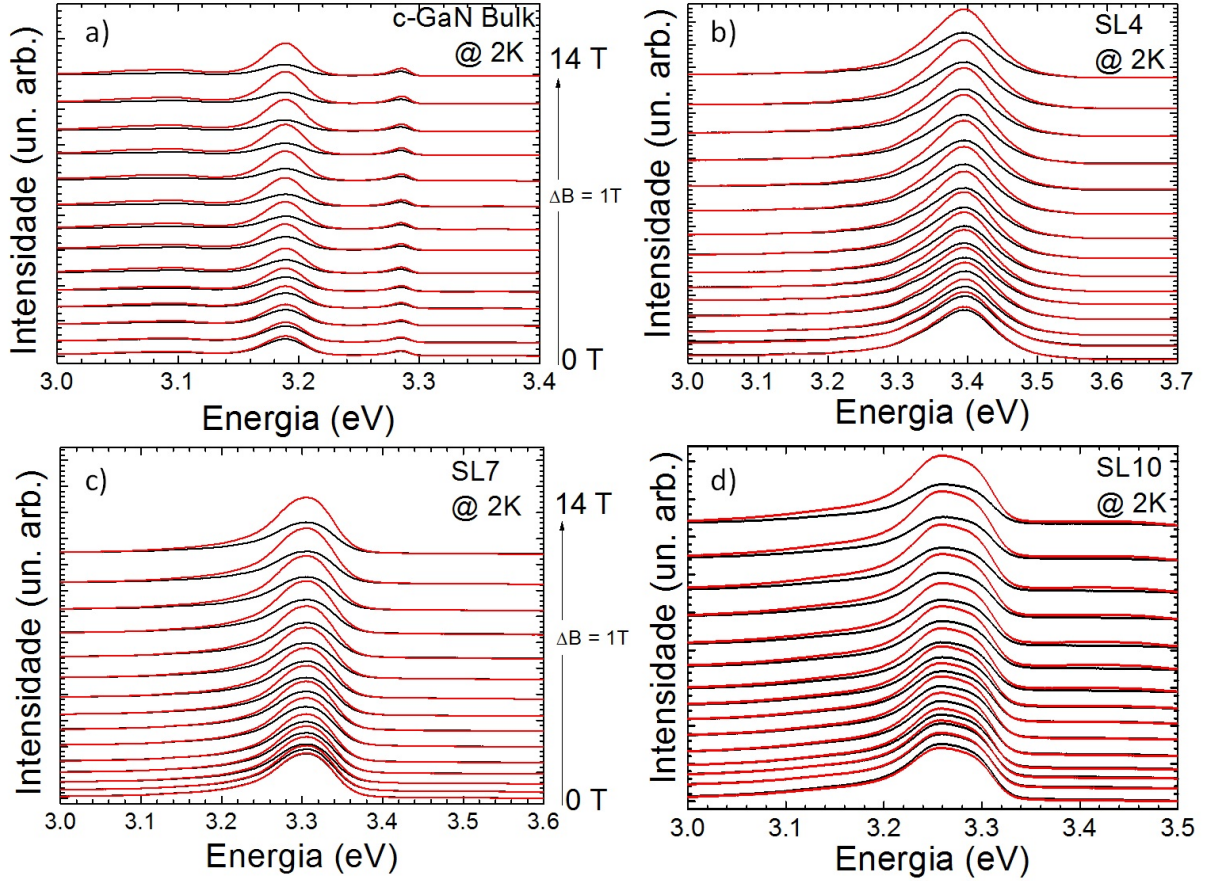


FIGURA 6.15: Espectros de PL em função do campo magnético das amostras (a) $c\text{-GaN}$ *bulk* e super-redes com larguras do poço quântico da ordem de (b) 4 nm, (c) 7 nm e (d) 10 nm.

É possível notar no espectro do $c\text{-GaN}$ (Figura 6.15 (a)) dois picos, um por volta de 3,19 eV, referente à transição óptica do par doador-aceitador ($D^{\circ}A^{\circ}$) e outro relacionado com a transição do éxciton (X) por volta de 3,29 eV (As *et al.*, 1999).

Devido à largura de linha ser maior do que um possível desdobramento Zeeman, estudamos o grau de polarização (P) das emissões ópticas através das intensidades de PL de cada componente linear (I_{σ^+} e I_{σ^-}) para as emissões dos poços quânticos, $D^{\circ}A^{\circ}$ e X ($c\text{-GaN}$):

$$P = \left(\frac{I_{\sigma^+} - I_{\sigma^-}}{I_{\sigma^+} + I_{\sigma^-}} \right) \cdot 100. \quad (6.3)$$

Na figura 6.16 observamos o grau de polarização em função do campo magnético. As polarizações dos poços quânticos com diferentes larguras e do éxciton no *bulk* são praticamente da mesma ordem, em torno de 20% em 14 T, ou seja, tanto as rugosidades (efeitos de interface) quanto as diferentes larguras de poços quânticos (efeitos quânticos) não alteram significativamente o desdobramento Zeeman em QW de GaN .

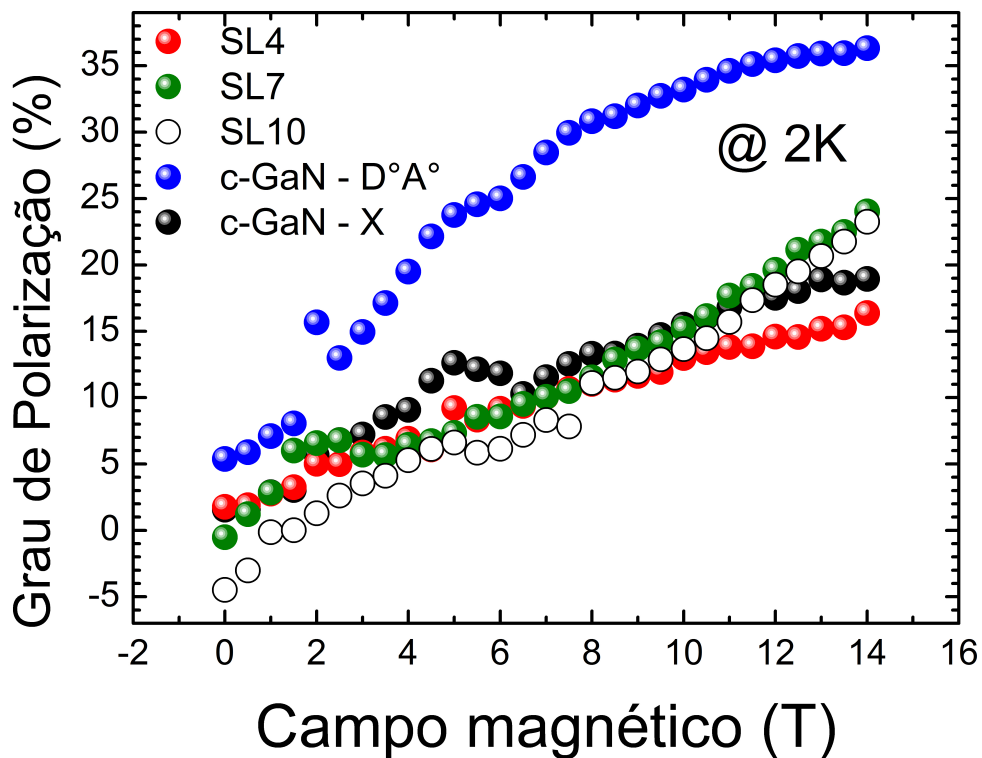


FIGURA 6.16: Grau de polarização em função do campo magnético para as amostras com diferentes larguras de poço quântico e para as emissões do $c - GaN$ (*bulk*).

A figura 6.17 mostra o esquema da estrutura de bandas dos materiais da família III-V, cujo ramo da esquerda representa a configuração quando o acoplamento *spin*-órbita é desprezado e o da direita, em contrapartida, levando-se em conta este acoplamento. Na banda de valência com a ausência do acoplamento *spin*-órbita, vemos três ramos degenerados: buraco pesado (HH - "*heavy hole*"), buraco leve (LH - "*light hole*") e *split-off* (SO), com a introdução do acoplamento *spin*-órbita ocorre então a quebra de degenerescência citada.

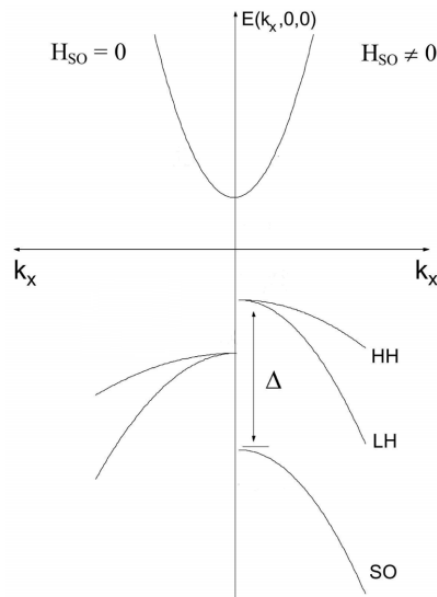


FIGURA 6.17: Representação esquemática da estrutura de bandas dos materiais semicondutores III-V, que se cristalizam na forma blenda de zinco. Figura adaptada de Cesar (2012).

Por outro lado, o confinamento quântico causa efeitos apreciáveis devido ao acoplamento *spin*-órbita nas bandas de valência (Kotlyar *et al.*, 2001). Esta interação é responsável por mudanças no fator-*g* de Landé e, conseqüentemente, no desdobramento Zeeman. Em nosso caso, a influência deste efeito é atenuada em comparação a outros sistemas III-V (Tabela 6.5) em que o desdobramento da banda *split-off* é maior devido à maior contribuição do acoplamento *spin*-órbita. Podemos então atribuir o resultado da polarização de *spin* nos QW's a ausência de interação *spin*-órbita considerável. A uniformidade da polarização de *spin*, é um atributo que pode ser utilizado em aplicações que demandam esta característica. Verificamos também uma maior polarização na emissão relacionada com a emissão do par de impurezas doadoras-aceitadoras, assim como já reportado por Schikora *et al.* (1996). A natureza do aumento de polarização neste tipo de defeito ainda está sob investigação.

TABELA 6.5: Tabela comparativa da separação de energia da banda *split-off* (Δ_{SO}).

Elemento do grupo III-V	Δ_{SO} meV (300 K)
$c - GaN$	$\approx 0,15$ (Feneberg <i>et al.</i> , 2012)
$GaAs$	$\approx 0,34$ (Winkler, 2003)
$InAs$	$\approx 0,38$ (Winkler, 2003)
$InSb$	$\approx 0,82$ (Winkler, 2003)

Atribuir a natureza dos estados localizados aos diferentes tipos de poços nos possibilita o estudo antecipado ao crescimento da amostra, focando na redução ou no aumento dos defeitos devido às rugosidades entre as interfaces. Além disso, as amostras SQW, DQW e SDQW possibilitam a investigação da influência destes defeitos nas emissões intra-banda (Mietze *et al.*, 2010; Zhang *et al.*, 1999) em trabalhos futuros, visando a aplicação destes materiais em dispositivos optoeletrônicos que operam tanto na região do UV, quanto no NIR.

Capítulo 7

CONCLUSÕES

Nesta tese de doutorado, apresentamos o estudo direcionado dos efeitos produzidos por defeitos em semicondutores de *gap* largo, divididos em três partes: a compreensão do mecanismo de transferência de energia entre íons de Mn^{2+} e Er^{3+} implantados em uma matriz de $SrAl_2O_4$, como engenharia de defeitos; a investigação da origem da mudança de fase estrutural nas amostras de Nb_2O_5 e as influências causadas pelas vacâncias de oxigênio; e o estudo sistemático de defeitos entre as interfaces de QW's de $c-GaN/Al(Ga)N$.

A análise de amostras de $SrAl_2O_4$ dopadas com Er e co-dopadas com Mn , permitiu a observação por espectroscopia de fotoluminescência, na região do visível e infravermelho considerando o Er e Mn como dopantes com características promissoras para o uso do mecanismo de transferência de energia. Nossos dados experimentais evidenciaram que a introdução de Mn em $SrAl_2O_4 : Er$ causa um aumento da intensidade de emissão no infravermelho (1530 nm = 0,8 eV) quando usamos luz ultravioleta para excitação óptica.

Mesmo sendo um processo de duas etapas, as observações indicam um mecanismo eficiente de transferência de energia dos íons de Mn^{2+} para os de Er^{3+} . A emissão fundamental do Mn^{2+} é ressonante com o nível $I_{9/2}$ do Er^{3+} , sendo assim, quando há emissão deste estado no manganês, o íon de érbio pode absorver esta energia, aumentando a intensidade de PL em 0.8 eV em aproximadamente 300% em comparação com uma amostra sem a presença de Mn . Nestas condições, este material possui propriedades importantes para aplicações em amplificadores ópticos que operam na região do infraver-

melho.

Usamos o método de Pechini para sintetizar o óxido de nióbio em duas fases estruturais diferentes: pseudo-hexagonal ($TT - Nb_2O_5$) e ortorrômbico ($T - Nb_2O_5$), em que a obtenção dessas fases são dependentes da temperatura de calcinação. O tratamento térmico de uma amostras ($TT - Nb_2O_5$), sob fluxo de N_2 até $750\text{ }^\circ\text{C}$, causou uma transição estrutural irreversível para a fase $T - Nb_2O_5$.

Os espectros Raman obtidos *in situ* durante o tratamento térmico, revelam duas assinaturas relacionadas com a deformação nos ângulos formados por ligações Nb-O-Nb, uma relacionada com as intensidade relativas (ΔI) dos picos em 315 cm^{-1} e 227 cm^{-1} e outra devido a um comportamento em desacordo com a teoria da anarmonicidade de fônons após $400\text{ }^\circ\text{C}$. Correlacionando os dados obtidos com as principais diferenças entre as estruturas cristalinas das fases T e $TT - Nb_2O_5$, notamos que a principal diferença está na introdução de defeitos de oxigênio durante a calcinação e tratamento térmico. Além disso, o estudo magnético mostrou que as vacâncias de oxigênio são responsáveis pela formação de momentos magnéticos, levando à observação de um comportamento paramagnético.

O crescimento de amostras de QW's de $c - GaN/Al(Ga)N$ por MBE, durante o PDSE, permitiu o estudo sistemático dos defeitos de interface em diferentes tipos de poços quânticos: simples, duplo e duplo com degrau, com duas, quatro e cinco interfaces, respectivamente. A dependência da PL com a temperatura revelou estados ligados em baixa temperatura, que foi atribuída a estas imperfeições causadas durante o crescimento, porém uma diminuição é observada com a modificação das interfaces presentes nos QW.

Os resultados de magnetoPL em poços com diferentes larguras demonstram que, no caso do GaN , a interação *spin*-órbita é muito pequena fazendo com que a polarização de *spin* não seja influenciada pela largura do poço, além disso, é observada uma maior polarização de *spin* proveniente de impurezas doadoras-aceitadoras. Esta última observação ainda está sob investigação. As amostras de QW ainda possibilita o estudo de interações intra-banda na região o infravermelho que será explorada em trabalhos futuros com grande possibilidade de aplicação na área de optoeletrônica na região do infravermelho em alta temperatura.

Podemos notar que o conhecimento na área de engenharia de defeitos possibilita a

criação de materiais com efeitos provenientes de defeitos, intencionais ou não, que podem ser usados no desenvolvimento e aperfeiçoamento de dispositivos eletrônicos, optoeletrônicos e spintrônicos, abrindo novas possibilidades tanto do ponto de vista econômico quanto do tecnológico.

APÊNDICES

Apêndice A

Propriedades Gerais dos Materiais Estudados

Neste apêndice apresentamos alguns parâmetros das amostras utilizadas neste trabalho.

Parâmetros	$c - GaN$	$c - AlN$	$TT - Nb_2O_5$	$T - Nb_2O_5$	$SrAl_2O_4$
Energia de gap a 300 K (eV)	3,24	5,930	3,4 – 4,0	3,4 – 4,0	6,5
Energia de gap a 2 K (eV)	3,28	5,997	–	–	–
Parâmetros de rede (Å)	4,52	5,900	a=3,607 b=3,607 c=3,925	a=6,175 b=29,175 c=3,930	a=8,440 b=8,821 c=5,157
Referências	(Wecker, 2013)		(Tsang <i>et al.</i> , 2012)		(Hölsä <i>et al.</i> , 2009)

Apêndice B

Notação de Russell-Saunders

A notação de Russel-Saunders é frequentemente usada para identificar as transições eletrônicas em orbitais incompletos de terras-raras. Essa nomenclatura provém do acoplamento da interação *spin*-órbita que recebe o mesmo nome e tem a forma $n^{2S+1}L_J$, em que n é o número quântico principal, S é a soma dos momentos angulares de *spin* individuais dos elétrons opticamente ativos, L é o momento angular orbital total e $J = S + L$ é o momento angular total.

O acoplamento entre os vetores S e L é quem recebe o nome de Russel-Saunders. Este acoplamento levanta a degenerescência dos níveis ^{2S+1}L em um conjunto de múltiplos $^{2S+1}L_J$. Os valores de L são representados por convenção como sendo $L = 0 \rightarrow S$, $L = 1 \rightarrow P$, $L = 2 \rightarrow D$, $L = 3 \rightarrow F$, $L = 4 \rightarrow G$, $L = 5 \rightarrow H$, $L = 6 \rightarrow I$ e assim sucessivamente.

Seguindo o digrama de Pauling para a distribuição eletrônica teremos:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} \dots n\alpha^b,$$

em que α é o subnível energético ($s = 0$, $p = 1$, $d = 2$ e $f = 3$), formado por orbitais que comportam somente 2 elétrons com *spins* opostos, segundo o princípio de exclusão de Pauli. O parâmetro b indica a quantidade de elétrons presentes no subnível. Os estados degenerados possuem momento angular $l = -\alpha, \dots, 0, \dots, \alpha$. A quantidade total de elétrons em cada subnível está representada na figura B.1.

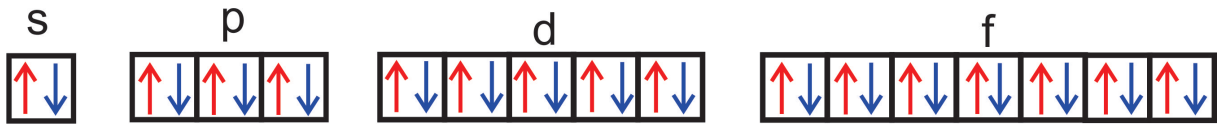


FIGURA B.1: Representação dos orbitais magnéticos (s , p , d e f) com a quantidade de elétrons possíveis segundo o princípio de exclusão de Pauli. As setas vermelhas representam o momento magnético de $spin +1/2$ ($spin\ up$) e as azuis $-1/2$ ($spin\ down$).

Geralmente, omite-se o valor de n nessa notação para os elementos terras-raras, uma vez que todos os estados de energias relevantes para transições radiativas são da quarta camada ($4f$). A distribuição eletrônica do íon Er^{3+} a partir do átomo estável xenônio é $[Xe]4f^{11}$, isto é, $\alpha = 3$, $l = -3, -2, -1, 0, 1, 2$ e 3 contendo 11 elétrons distribuídos na camada f e $n = 4$. O preenchimento do orbital l é feito da direita para esquerda, sendo primeiramente completados por $spin\ up$ e depois por $spin\ down$, conforme podemos observar na figura B.2.

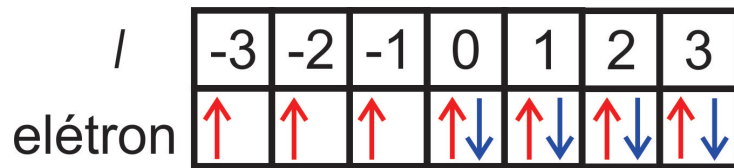


FIGURA B.2: Distribuição de elétrons no orbital f do íon Er^{3+} .

Podemos então calcular:

$$L = -3 - 2 - 1 + 0 + 0 + 1 + 1 + 2 + 2 + 3 + 3 = 6$$

$$S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} + \frac{1}{2} - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} - \frac{1}{2} = \frac{3}{2}$$

$$2S + 1 = 4$$

$$J = L + S = 6 + \frac{3}{2} = \frac{15}{2}.$$

Obtemos assim, para o estado fundamental do íon Er^{3+} a notação $^4I_{15/2}$.

Apêndice C

Fórmula de Scherrer

Neste apêndice iremos demonstrar, baseado no livro do Cullity (1956),¹ a origem da fórmula de Scherrer. É importante lembrar que essa equação é limitada a partículas nanométricas e a razão para isto, encontra-se na variedade de fatores que podem contribuir na largura do pico de difração além dos efeitos instrumentais e do tamanho do cristalito.

Na figura C.1 observamos os m planos de um cristal, em que cada plano está separado por uma distância d . Considere ondas eletromagnéticas de raios-X incidindo sobre os planos deste cristal. Os raios representados por linhas (A, D, ..., M) atingem o material com ângulo θ_B , e àqueles representados por linhas pontilhadas (B, C, ..., L, N) possui ângulos muito próximos de θ_B .

¹Todas as figuras foram extraídas de Cullity (1956).

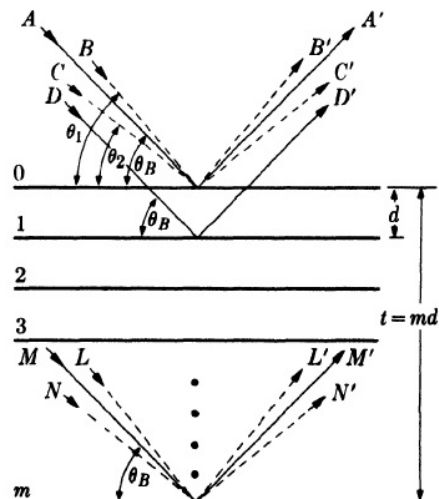


FIGURA C.1: Efeitos do tamanho do cristal na difração de raio-X.

Considere agora que os raios difratados A' , D' , ..., M' pelos planos $0, 1, \dots, m$ estão fora de fase. Então, quando o ângulo de incidência for $2\theta_B$, eles estarão totalmente em fase e a intensidade dos raios-X difratados será máxima. Se somente esses raios difratados contribuíssem para a intensidade no difratograma, teríamos somente um único pico (uma linha - Figura C.2 (a)). Porém, sabemos que em um difratograma os picos de intensidade possuem larguras diferentes de zero (Figura C.2 (b)). Isto acontece pois, os raios incidentes com ângulos um pouco diferente de $2\theta_B$ (ângulo de Bragg), apesar de estarem fora de fase, difratam com interferência destrutiva não completa.

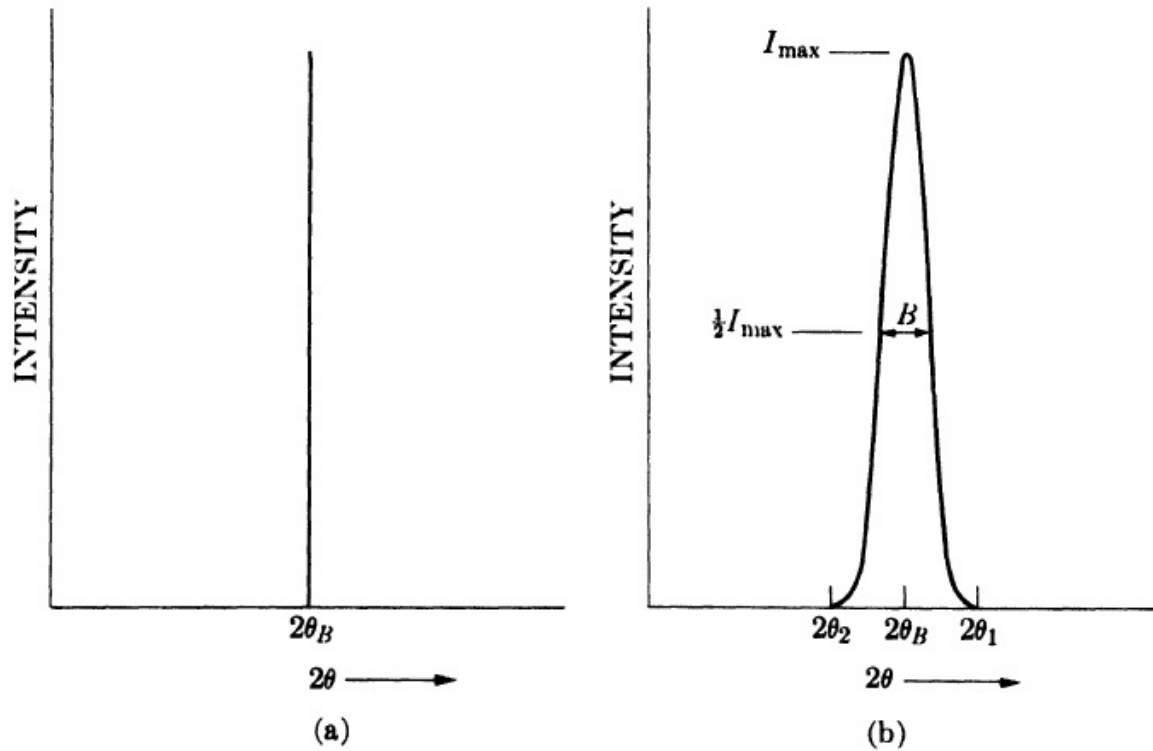


FIGURA C.2: Representação de uma curva de intensidade difratada em função do ângulo de incidência. Em (a) caso hipotético de uma difração ocorrendo somente em um ângulo exato, e em (b) o caso considerando a influência de ângulos próximos ao ângulo de Bragg.

A largura a meia altura (B) é medida em radianos e podemos considerá-la como sendo a metade de dois ângulos extremos, do pico de intensidade, com intensidade zero:

$$B = \frac{1}{2}(2\theta_1 - 2\theta_2) = \theta_1 - \theta_2. \quad (\text{C.1})$$

A equação de Bragg para esses dois ângulos são:

$$2t \operatorname{sen} \theta_1 = (m + 1)\lambda, \quad (\text{C.2})$$

$$2t \operatorname{sen} \theta_2 = (m - 1)\lambda, \quad (\text{C.3})$$

em que m representa o m -ésimo plano do cristal.

Subtraindo as duas equações anteriores (Equações C.2 e C.3) teremos:

$$2t \operatorname{sen} \theta_1 - 2t \operatorname{sen} \theta_2 = (m + 1)\lambda - (m - 1)\lambda, \quad (\text{C.4})$$

$$t(\operatorname{sen} \theta_1 - \operatorname{sen} \theta_2) = \lambda. \quad (\text{C.5})$$

Da relação trigonométrica dada por

$$\text{sen}(a) - \text{sen}(b) = 2\text{sen}\left(\frac{a-b}{2}\right)\cos\left(\frac{a+b}{2}\right), \quad (\text{C.6})$$

então a equação C.5 fica da seguinte forma:

$$2t\text{sen}\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right)\cos\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right) = \lambda. \quad (\text{C.7})$$

Como θ_1 e θ_2 são muito próximos de θ_B , podemos fazer as seguintes aproximações:

$$\theta_1 + \theta_2 = 2\theta_B \quad (\text{C.8})$$

e

$$\text{sen}\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right) = \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right). \quad (\text{C.9})$$

Com isso, a equação C.7 pode ser aproximada para

$$2t\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2}\right)\cos(\theta_B) = \lambda. \quad (\text{C.10})$$

Substituindo a equação C.1 em C.10 teremos

$$t = \frac{\lambda}{B\cos\theta_B}, \quad (\text{C.11})$$

e, adicionando uma constante empírica K (geralmente usada como 0,9), obtemos a fórmula de Scherrer:

$$t = \frac{K\lambda}{B\cos\theta_B}. \quad (\text{C.12})$$

Esta fórmula é utilizada para estimar tamanhos de partículas muito pequenas (da ordem de 10 nm) do cristal, conhecidas como cristalito.

Apêndice D

Produção Intelectual

D.1 Artigos Publicados

DE HERVAL, L.K.S. ; TUNCER ARSLANLAR, Y. ; AYVACIKLI, M. ; IIKAWA, F. ; NOBREGA, J.A. ; PIZANI, P.S. ; Galvão Gobato, Y. ; CAN, N. ; HENINI, M. ; DE GODOY, M.P.F. . *Enhancement of the luminescence intensity by co-doping Mn^{2+} into Er^{3+} -doped $SrAl_2O_4$* . Journal of Luminescence, v. 163, p. 17-20, 2015.

HERVAL, LEONILSON K.S. ; VON DREIFUS, DRIELE ; RABELO, ADRIANO C. ; RODRIGUES, ARIANO D. ; PEREIRA, ERNESTO C. ; GOBATO, YARA G. ; DE OLIVEIRA, ADILSON J.A. ; DE GODOY, MARCIO P.F. . *The role of defects on the structural and magnetic properties of Nb_2O_5* . Journal of Alloys and Compounds, v. 653, p. 358-362, 2015.

D.2 Apresentações do Trabalho

DE HERVAL, L.K.S, DREIFUS, D. V., Rabelo, A. C., Rodrigues, A. D., GALVÃO GOBATO, YARA, OLIVEIRA, A. J. A., Pereira, E. C., DE GODOY, M.P.F. Synthesis and structural characterization of Nb_2O_5 , 2015. (Congresso, Apresentação Oral).

Evento: American Physical Society March 2015 Meeting.

Local: San Antônio - Tx - USA.

Herval, L. K. S., de Godoy, M. P. F., NOBREGA, J. A., Galvão Gobato, Y., PIZANI, P. S., IIKAWA, F., AYVACIKLI, M., CAN, N., HENINI, MOHAMED, KARABULUT, Y. Infrared emission enhancement by UV excitation on $SrAl_2O_4 : Er^{+3} : Mn^{+2}$, 2014. (Congresso, Apresentação Oral).

Evento: XIII Encontro da SBPMat.

Local: João Pessoa - PB - Brasil.

Herval, L. K. S., de Godoy, M. P. F., Galvão Gobato, Y., PIZANI, P. S., OLIVEIRA, A. J. A., Rodrigues, A. D., M. Henini, AYVACIKLI, M., KOTAN, Z., CAN, N. Influence of Mn dopants on the optical properties of Er-doped $SrAl_2O_4$, 2013. (Congresso, Apresentação de Painel).

Evento: 16° Brazilian Workshop on Semiconductor Physics.

Local: Itirapina - SP - Brasil.

Herval, L. K. S., Rabelo, A. C., de Godoy, M. P. F., Rodrigues, A. D., Galvão Gobato, Y., Pereira, E. C. Study of Oxygen Vacancies in Nb_2O_5 , 2012. (Congresso, Apresentação de Painel).

Evento: XI Encontro da SBPMat.

Local: Florianópolis - SC - Brasil.

D.3 Artigos Publicados em Trabalhos Paralelos

LOPES-OLIVEIRA, V., Herval, L. K. S., ORSI GORDO, V., CESAR, D. F., de Godoy, M. P. F., Galvão Gobato, Y., HENINI, M., KHATAB, A., SADEGHI, M., WANG, S., SCHMIDBAUER, M. *Strain and localization effects in InGaAs(N) quantum wells: Tuning the magnetic response*. Journal of Applied Physics. , v.116, p.233703, 2014.

AYVAC'KL', M., CANIMOGLU, A., KARABULUT, Y., KOTAN, Z., HERVAL, L.K.S., DE GODOY, M.P.F., Galvão Gobato, Y., HENINI, M., CAN, N. *Radioluminescence and photoluminescence characterization of Eu and Tb doped barium stannate phosphor ceramics*. Journal of Alloys and Compounds. , v.590, p.417 - 423, 2013.

ORSI GORDO, VANESSA, HERVAL, LEONILSON KS, GALETI, HELDER

VA, GALVÃO GOBATO, YARA, BRASIL, MARIA JSP, MARQUES, GILMAR E, HENINI, MOHAMED, AIREY, ROBERT J *Spin injection in n-type resonant tunneling diodes*. Nanoscale Research Letters (Online). , v.7, p.592, 2012.

Herval, L. K. S., GALETI, H. V. A., ORSI GORDO, V., GALVAO GOBATO, Y., BRASIL, M.J.S.P., Taylor, D., HENINI, M. *Circular polarization in n-type resonant tunneling diodes with Si delta-doping in the quantum well* In: 29th Symposium on Microelectronics Technology and Devices (SBMicro), Aracaju. p1. 2014.

REFERÊNCIAS

Adelmann, C., Sarigiannidou, E., Jalabert, D., Hori, Y., Rouvière, J.-L., Daudin, B., Fanget, S., Bru-Chevallier, C., Shibata, T. & Tanaka, M. (2003). Growth and optical properties of gan/aln quantum wells. *Applied Physics Letters*, **82**(23), 4154–4156.

Aegerter, M. A., Mitt, M., & Guo, Y. (2002). Sol-gel niobium pentoxide coatings: Applications to photovoltaic energy conversion and electrochromism. *International Journal of Photoenergy*, **4**(1), 1–10.

Albers, A. P. F., Melchiades, F. G., Machado, R., Baldo, J. B. & Boschi, A. O. (2002). Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X. *Cerâmica*, **48**, 34 – 37.

Armstrong, A., Arehart, A. R., Moran, B., DenBaars, S. P., Mishra, U. K., Speck, J. S. & Ringel, S. A. (2004). Impact of carbon on trap states in n-type *GaN* grown by metalorganic chemical vapor deposition. *Applied Physics Letters*, **84**(3), 374–376.

Arnaudov, B., Paskova, T., Evtimova, S., Valcheva, E., Heuken, M. & Monemar, B. (2003). Multilayer model for hall effect data analysis of semiconductor structures with step-changed conductivity. *Phys. Rev. B*, **67**, 045314.

Arthur, J. R. (2002). Molecular beam epitaxy. *Surface Science*, **500**(1(3)), 189 – 217.

As, D., Frey, T., Bartels, M., Lischka, K., Goldhahn, R., Shokhovets, S., Tabata, A., Fernandez, J. & Leite, J. (2001). MBE growth of cubic $Al_yGa_{1-y}N/GaN$ heterostructures-structural, vibrational and optical properties. *Journal of Crystal Growth*, **230**(3–4), 421 – 425. Proceedings of the Fourth European Workshop on Gallium Nitride.

As, D. J., Schmilgus, F., Wang, C., Schöttker, B., Schikora, D. & Lischka, K. (1997). The near band edge photoluminescence of cubic gan epilayers. *Applied Physics Letters*, **70**(10), 1311–1313.

As, D. J., Simonsmier, T., Busch, J., Schöttker, B., Lübbers, M. & Mimkes, J. (1999). p- and n-type doping of mbe grown cubic gan/gaas epilayers. *MRS Internet J. Nitride Semiconductors Research*, **4S1**(G 3.24).

Ashcroft, N. W. & Mermin, N. D. (1976). *Solid State Physics*. Harcourt College Publishers, Orlando.

- Ayvacicli, M., Ege, A., Yerci, S. & Can, N. (2011). Synthesis and optical properties of Er^{3+} and Eu^{3+} doped $SrAl_2O_4$ phosphor ceramic. *Journal of Luminescence*, **131**(11), 2432 – 2439.
- Ayvacicli, M., Khatab, A., Ege, A., Sabikoglu, I., Henini, M. & Can, N. (2012). Absorption and photoluminescence spectroscopy of Er^{3+} -doped $SrAl_2O_4$ ceramic phosphors. *Philosophical Magazine Letters*, **92**(4), 194–201.
- Ayvacicli, M., Kotan, Z., Ekdal, E., Karabulut, Y., Canimoglu, A., Guinea, J. G., Khatab, A., Henini, M. & Can, N. (2013). Solid state synthesis of $SrAl_2O_4 : Mn^{2+}$ co-doped with Nd^{3+} phosphor and its optical properties. *Journal of Luminescence*, **144**, 128 – 132.
- Balint, I. & Aika, K. (2001). Specific defect sites creation by doping MgO with lithium and titanium. *Applied Surface Science*, **173**(3–4), 296 – 306.
- Balkanski, M., Wallis, R. F. & Haro, E. (1983). Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon. *Phys. Rev. B*, **28**, 1928–1934.
- Braun, W. (1999). *Applied RHEED*. Springer Verlag, Heidelberg.
- Brunner, K., Abstreiter, G., Böhm, G., Tränkle, G. & Weimann, G. (1994). Sharp line photoluminescence of excitons localized at GaAs/AlGaAs quantum well inhomogeneities. *Applied Physics Letters*, **64**(24), 3320–3322.
- Capper, P. & Mauk, M. (2007). *Liquid Phase Epitaxy of Electronic, Optical and Optoelectronic Materials*. John Wiley and Sons, New York. ISBN 978-0-470-85290-3.
- Cesar, D. F. (2012). *Efeitos eletrônicos, elásticos e estruturais em sistemas semicondutores nanoscópicos..* Tese de doutorado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.
- Cullity, B. D. (1956). *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Massachusetts.
- Czekaj, D., Lisińska-Czekaj, A., Osinska, K. & Biernacki, K. (2015). Effect of Bi_2O_3 Excess on Morphology and Structure of $BiNbO_4$ Ceramics. *Archives of Metallurgy and Materials*, **58**(4), 1317 – 1321.
- de Freitas, C. R. D. (2015). *Influência do Sr nas propriedades físicas das manganitas tipo $La_{0.7}Ba_{0.3-x}Sr_xMnO_3$ ($0.0 \leq x \leq 0.3$)*. Dissertação de mestrado, Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Mossoró.
- de Godoy, M., Mesquita, A., Avansi, W., Neves, P., Chitta, V., Ferraz, W., Boselli, M., Sabioni, A. & de Carvalho, H. (2013). Evidence of defect-mediated magnetic coupling on hydrogenated Co-doped ZnO. *Journal of Alloys and Compounds*, **555**, 315 – 319.
- de Melo Campos Júnior, L. (2014). *Síntese e caracterização de óxidos magnéticos diluídos nanoestruturados preparados por moagem mecânica*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Alfenas, Alfenas.
- de Walle, C. G. V. & Neugebauer, J. (1996). Defects, impurities and doping levels in wide-band-gap semiconductors. *Brazilian Journal of Physics*, **26**(1), 163 – 166.

- do Rosário, A. V. (2002). *Investigação da formação da fase óxido e estudo da influência da microestrutura e morfologia nas propriedades eletrocromicas de filmes finos de Nb₂O₅*. Tese de doutorado, UFSCar, São Carlos.
- Feneberg, M., Röppischer, M., Cobet, C., Esser, N., Schörmann, J., Schupp, T., As, D. J., Hörich, F., Bläsing, J., Krost, A. & Goldhahn, R. (2012). Optical properties of cubic gan from 1 to 20 ev. *Phys. Rev. B*, **85**, 155207.
- Fernandes, V., Mossaneck, R. J. O., Schio, P., Klein, J. J., de Oliveira, A. J. A., Ortiz, W. A., Mattoso, N., Varalda, J., Schreiner, W. H., Abbate, M. & Mosca, D. H. (2009). Dilute-defect magnetism: Origin of magnetism in nanocrystalline ceo₂. *Phys. Rev. B*, **80**, 035202.
- Gedam, S. C. (2013). Spectroscopic study of inner transition metal Mn²⁺ ion in CeSO₄Cl phosphor . *Research Journal of Chemical Sciences*, **3**, 84–86.
- Ghosh, S. (2013). *Magnetic and Optical studies of Wide Band-gap Oxide Semiconductors*. Tese de doutorado, University of Calcutta, India.
- Graça, M., Meireles, A., Nico, C. & Valente, M. (2013). Nb₂O₅ nanosize powders prepared by sol-gel - structure, morphology and dielectric properties. *Journal of Alloys and Compounds*, **553**, 177 – 182.
- Hölsä, J., Laamanen, T., Lastusaari, M., Niittykoski, J. & Novák, P. (2009). Electronic structure of the SrAl₂O₄ : Eu²⁺ persistent luminescence material. *Journal of Rare Earths*, **27**(4), 550 – 554.
- Iino, E. & Kimura, M. (1999). Silicon seed crystal for the czochralski method and method for producing a silicon single crystal. EP Patent App. EP19,990,302,479.
- Ikeya, T. & Senna, M. (1988). Change in the structure of niobium pentoxide due to mechanical and thermal treatments. *Journal of Non-Crystalline Solids*, **105**(3), 243 – 250.
- Kakihana, M. (1996). Invited review "sol-gel" preparation of high temperature superconducting oxides. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **6**(1), 7–55.
- Katsumata, T., Sasajima, K., Nabae, T., Komuro, S. & Morikawa, T. (1998). Characteristics of strontium aluminate crystals used for long-duration phosphors. *Journal of the American Ceramic Society*, **81**(2), 413–416. cited By 140.
- Keiser, G. (2000). *Optical Fiber Communications*. McGraw, Singapura.
- Kik, P. G. (2000). *Energy transfer in erbium doped optical waveguides based on silicon*. Tese de doutorado, Universiteit Utrecht, Amsterdam.
- Kin, J. W. (2012). *Synthesis and characterization of nanostructured transition metal oxides for energy storage devices*. Tese de doutorado, UCLA - University of California, California.
- Kittel, C. (1953). *Introduction to Solid State Physics*. John Willey and Sons, New York. ISBN 0-471-11181-3.

- Kotlyar, R., Reinecke, T. L., Bayer, M. & Forchel, A. (2001). Zeeman spin splittings in semiconductor nanostructures. *Phys. Rev. B*, **63**, 085310.
- Lü, X., Shu, W., Yu, Q., Fang, Q. & Xiong, X. (2007). Roles of doping ions in persistent luminescence of $SrAl_2O_4: Eu^{2+}, RE^{3+}$ phosphors. *Glass Physics and Chemistry*, **33**(1), 62–67.
- Lai, F., Lin, L., Huang, Z., Gai, R. & Qu, Y. (2006). Effect of thickness on the structure, morphology and optical properties of sputter deposited Nb_2O_5 films. *Applied Surface Science*, **253**(4), 1801 – 1805.
- Langford, J. I. & Wilson, A. J. C. (1978). Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. *Journal of Applied Crystallography*, **11**(2), 102–113.
- Lemiti, M. (2009). *Crystal Growth of Si for Solar Cells*, chapter Vapor Phase Epitaxy, pages 159–175. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg. ISBN 978-3-642-02044-5.
- Liu, G. & Jacquier, B. (2005). *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*. Springer, Heidelberg.
- Liu, H. F., Xiang, N., Tripathy, S. & Chua, S. J. (2006). Raman scattering probe of anharmonic effects due to temperature and compositional disorder in GaN_xAs_{1-x} . *Journal of Applied Physics*, **99**(10), 103503.
- Luo, H., Wei, M. & Wei, K. (2009). Synthesis of Nb_2O_5 Nanorods by a Soft Chemical Process. *Journal of Nanomaterials*, **2009**, 1–4.
- Mao, W., Bao, K., Sun, R., Li, Z. & Rong, L. (2015). Synthesis of hexagonal gan nanoplates via a convenient solid state reaction. *Journal of Alloys and Compounds*, **620**, 5 – 9.
- Marchal, M., Escribano, P., Carda, J., Cordoncillo, E., Vallet-Regí, M., Conde, F., Sánchez, J. & de Andrés, A. (2003). Long-Lasting Phosphorescent Pigments of the Type $SrAl_2O_4 : Eu^{2+}, R^{3+}$ (R = Dy, Nd) Synthesized by the Sol-Gel Method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, **26**(1-3), 989–992.
- Matsuzawa, T., Aoki, Y., Takeuchi, N. & Murayama, Y. (1996). A New Long Phosphorescent Phosphor with High Brightness $SrAl_2O_4:Eu^{2+}, Dy^{3+}$. *Journal of The Electrochemical Society*, **143**(8), 2670–2673.
- Mietze, C. (2013). *Cubic AlN/GaN multi-quantum-wells for unipolar device applications*. Dissertação de mestrado, Universität Paderborn, Paderborn.
- Mietze, C., DeCuir, E. A., Manasreh, M. O., Lischka, K. & As, D. J. (2010). Inter- and intrasubband spectroscopy of cubic aln/gan superlattices grown by molecular beam epitaxy on 3c-sic. *physica status solidi (c)*, **7**(1), 64–67.
- Monteiro, M., Brito, H., Felinto, M., Brito, G., Teotonio, E., Vichi, F. & Stefani, R. (2008). Photoluminescence behavior of Eu^{3+} ion doped into γ - and α -alumina systems prepared by combustion, ceramic and Pechini methods. *Microporous and Mesoporous Materials*, **108**(1-3), 237 – 246.

- Mula, G., Adelman, C., Moehl, S., Oullier, J. & Daudin, B. (2001). Surfactant effect of gallium during molecular-beam epitaxy of gan on aln (0001). *Phys. Rev. B*, **64**, 195406.
- Nakajima, K. & Usami, N. (2009). *Crystal Growth of Silicon for Solar Cells*. Springer, Heidelberg.
- Nepal, N., Zavada, J. M., Lee, D. S. & Steckl, A. J. (2008). Dynamics of ultraviolet emissions in *Tm*-doped *AlN* using above band gap excitation. *Applied Physics Letters*, **93**(6).
- Neto, A. M. B. (2010). *Estudo do efeito da anarmonicidade e desordem induzida em filmes de GaAs_{1-x}N_x por espectroscopia Raman*. Dissertação de mestrado, Universidade de Brasília, Brasília.
- Nolander, B. & Norin, R. (1972). Note on the Crystal Structure of *T* – *Nb₂O₅* and of an Isostructural High-Temperature Zr-Nb-oxide. *Acta Chemica Scandinavica*, **26**(9), 3814–3816.
- Nowak, I. & Ziolk, M. (1999). Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis. *Chemical reviews*, **99**(12), 3603–3624.
- Pacheco-Salazar, D., Li, S., Cerdeira, F., Meneses, E., Leite, J., Scolfaro, L., As, D. & Lischka, K. (2005). Growth and characterization of cubic *In_xGa_{1-x}N* epilayers on two different types of substrate. *Journal of Crystal Growth*, **284**(3–4), 379 – 387.
- Patterson, A. L. (1939). The scherrer formula for x-ray particle size determination. *Phys. Rev.*, **56**, 978–982.
- Pechini, M. (1967). Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. US Patent 3,330,697.
- Petrucci, M., Pitt, C. W., Reynolds, S. R., Milledge, H. J., Mendelsohn, M. J., Dineen, C. & Freeman, W. G. (1988). Growth of thin film niobium and niobium oxide layers by molecular beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*, **63**(3), 900–909.
- Rahman, G., García-Suárez, V. M. & Hong, S. C. (2008). Vacancy-induced magnetism in SnO₂: A density functional study. *Phys. Rev. B*, **78**, 184404.
- Ramachandran, S. & University, N. C. S. (2007). *Zinc Oxide Based Diluted Magnetic Semiconductors*. North Carolina State University. ISBN 9780549378891.
- Richter, H., Mai, M., Kirscht, F.-G. & Gaworzewski, P. (1983). Defect engineering as an important factor in developing vlsi substrates. *Physica B+C*, **116**(1), 162 – 167.
- Righetti, V. A. N. (2013). *Caracterização estrutural e magnética de amostras de c-GaN implantadas com Fe, Mn e Cu*. Tese de doutorado, Universidade Estadual de São Paulo, São Paulo.
- Riseberg, L. & Weber, M. (1977). {III} relaxation phenomena in rare-earth luminescence. In E. Wolf, editor, *Progress in Optics*, volume 14 of *Progress in Optics*, pages 89 – 159. Elsevier.
- Ristic, M., Popovic, S. & Music, S. (2004). Sol-gel synthesis and characterization of *Nb₂O₅* powders. *Materials Letters*, **58**(21), 2658 – 2663.

- Rodnyi, P. & Khodyuk, I. (2011). Optical and luminescence properties of zinc oxide (review). *Optics and Spectroscopy*, **111**(5), 776–785.
- Rodrigues, A., de Godoy, M., Mietze, C. & As, D. (2014). Phonon localization in cubic gan/aln superlattices. *Solid State Communications*, **186**, 18 – 22.
- Rosario, A. & Pereira, E. (2005). Influence of the crystallinity on the Li+ intercalation process in Nb_2O_5 films. *Journal of Solid State Electrochemistry*, **9**(10), 665–673.
- Sala, O. (2008). *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*. Editora Unesp, São Paulo.
- Sayama, K., Sugihar, H. & Arakawa, H. (1998). Photoelectrochemical Properties of a Porous Nb_2O_5 Electrode Sensitized by a Ruthenium Dye. *Chemistry of Materials*, **10**(12), 3825–3832.
- Schäfer, H., Gruehn, R. & Schulte, F. (1966). The modifications of niobium pentoxide. *Angewandte Chemie International Edition in English*, **5**(1), 40–52.
- Schikora, D., Hankeln, M., As, D. J., Lischka, K., Litz, T., Waag, A., Buhrow, T. & Henneberger, F. (1996). Epitaxial growth and optical transitions of cubic gan films. *Phys. Rev. B*, **54**, R8381–R8384.
- Schörmann, J. (2007). *Cubic AlGa_N/Ga_N structures for device application*. Tese de doutorado, Universität Paderborn, Paderborn.
- Schörmann, J., Potthast, S., As, D. J. & Lischka, K. (2006a). Near ultraviolet emission from nonpolar cubic $Al_xGa_{1-x}N/GaN$ quantum wells. *Applied Physics Letters*, **89**(13), 131910.
- Schörmann, J., Potthast, S., Schnietz, M., Li, S. F., As, D. J. & Lischka, K. (2006b). Growth of ternary and quaternary cubic III-nitrides on 3C-SiC substrates. *physica status solidi (c)*, **3**(6), 1604–1607.
- Shillings, A. J. L., Ball, S. M., Barber, M. J., Tennyson, J. & Jones, R. L. (2011). An upper limit for water dimer absorption in the 750 nm spectral region and a revised water line list. *Atmospheric Chemistry and Physics*, **11**(9), 4273–4287.
- Smart, L. E. & Moore, E. A. (2005). *Solid State Chemistry: An Introduction*. Taylor & Francis, Boca Ranton.
- Sorokin, L., Kalmykov, A., Bessolov, V., Feoktistov, N., Osipov, A., Kukushkin, S. & Veselov, N. (2011). Structural characterization of gan epilayers on silicon: Effect of buffer layers. *Technical Physics Letters*, **37**(4), 326–329.
- Stadler, A. (2012). Transparent conducting oxides: an up-to-date overview. *Materials*, **5**(4), 661.
- Stokes, A. R. & Wilson, A. J. C. (1942). A method of calculating the integral breadths of debye-scherrer lines. *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, **38**, 313–322.

- Stringfellow, G. B. (1999). 2 - thermodynamics. In G. B. Stringfellow, editor, *Organometallic Vapor-Phase Epitaxy (Second Edition)*, pages 17 – 111. Academic Press, San Diego, second edition edition. ISBN 978-0-12-673842-1.
- Teodoro, M. D. (2008). *Transições Ópticas em Poços Quânticos Múltiplos com Diferentes Orientações Cristalográficas*. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Londrina, Londrina.
- Tsang, E., Zhou, X., Ye, L. & Tsang, S. E. (2012). Nanostructured Nb_2O_5 catalysts. *Nano Reviews*, **3**(0).
- Vaálek, L. & Sik, J. (2012). Defect engineering during czochralski crystal growth and silicon wafer manufacturing. In D. N. Kolesnikov, editor, *Modern Aspects of Bulk Crystal and Thin Film Preparation*, volume 1, pages 43 – 70. InTech.
- van der Ende, B. M., Aarts, L. & Meijerink, A. (2009). Lanthanide ions as spectral converters for solar cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **11**, 11081–11095.
- Varshni, Y. (1967). Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. *Physica*, **34**(1), 149 – 154.
- von Dreifus, D. (2014). *Propriedades microestruturais e magnéticas de policristais de V_2O_5 , CoV_2O_6 e Co_3O_4 sintetizadas por Método Pechini*. Tese de doutorado, UFSCar, São Carlos.
- Von Dreifus, D., de Oliveira, A., do Rosario, A. & Pereira, E. (2013). Magnetic and Structural Characterization of IrO_2 and $Co : IrO_2$ Samples Synthesized via Pechini Method. *Journal of Superconductivity and Novel Magnetism*, **26**(6), 2319–2321.
- Wang, X.-J., Jia, D. & Yen, W. (2003). Mn^{2+} activated green, yellow, and red long persistent phosphors. *Journal of Luminescence*, **102/103**, 34 – 37. Proceedings of the 2002 International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter.
- Wecker, T. (2013). *Herstellung und charakterisierung von symmetrischen und asymmetrischen doppel quantum wells..* Dissertação de mestrado, Universität Paderborn, Paderborn.
- Wilson, B. A., Yen, W. M., Hegarty, J. & Imbusch, G. F. (1979). Luminescence from pure mnf_2 and from mnf_2 doped with eu^{3+} and er^{3+} . *Phys. Rev. B*, **19**, 4238–4250.
- Winkler, R. (2003). *Spin-Orbit Coupling Effects in Two-Dimensional Electron and Hole Systems*. Springer-Verlag, Heidelberg. ISBN 0081-3869.
- Wu, J., Walukiewicz, W., Yu, K. M., Ager, J. W., Haller, E. E., Lu, H., Schaff, W. J., Saito, Y. & Nanishi, Y. (2002). Unusual properties of the fundamental band gap of InN . *Applied Physics Letters*, **80**(21), 3967–3969.
- Xiao, X., Du, M., Miao, F. & Huang, Y. (2011). Theoretical investigations of ESR and optical spectra of crystalline $KHSO_4 : Mn^{2+}$. *Chinese Science Bulletin*, **56**(7), 691–694.
- Xu, S., Or, C., Li, Q., Zheng, L., Xie, M., Tong, S. & Yang, H. (2001). Defect states in cubic gan epilayer grown on gaas by metalorganic vapor phase epitaxy. *physica status solidi (a)*, **188**(2), 681–685.

- Yassin, O. A., Alamri, S. N. & Joraid, A. A. (2013). Effect of particle size and laser power on the Raman spectra of $CuAlO_2$ delafossite nanoparticles. *Journal of Physics D: Applied Physics*, **46**(23), 235301.
- Yu, E. T., Dang, X. Z., Asbeck, P. M., Lau, S. S. & Sullivan, G. J. (1999). Spontaneous and piezoelectric polarization effects in III-V nitride heterostructures. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, **17**(4), 1742–1749.
- Yu, N., Liu, F., Li, X. & Pan, Z. (2009). Near infrared long-persistent phosphorescence in $SrAl_2O_4 : Eu^{2+}, Dy^{3+}, Er^{3+}$ phosphors based on persistent energy transfer. *Applied Physics Letters*, **95**(23), 231110.
- Yu, P. Y. & Cardona, M. (2010). *Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties*. Springer-Verlag, Heidelberg. ISBN 978-3-642-00709-5.
- Yuan, S., Zeng, H., Wu, X., Liu, Z., Ren, J., Chen, G., Wang, Z. & Sun, L. (2014). Significant enhancement of visible up-conversion emissions of $Y_2O_2S : Er^{3+}$ phosphors by Mn^{2+} sensitizing under 1550 nm excitation. *RSC Advances*, **4**, 16710–16715.
- Zhang, W. M., Meier, T., Chernyak, V. & Mukamel, S. (1999). Intraband terahertz emission from coupled semiconductor quantum wells: A model study using the exciton representation. *Phys. Rev. B*, **60**, 2599–2609.
- Zheludev, N. (2007). The life and times of the led - a 100 - year history. *Nature Photonics*, **1**, 189 – 192.
- Zoccal, J. V. M. (2010). *Síntese e caracterização de nanopartículas de TiO_2 pelo método do precursor polimérico*. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos.