



Universidade de Aveiro Departamento de Física
2014

**Marco António
Baptista Peres**

**Estudo de defeitos em filmes finos de ZnO
depositados por Rf-Sputtering.**



**Marco António
Baptista Peres**

**Estudo de defeitos em filmes finos de ZnO
depositados por Rf-Sputtering.**

Tese apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica da Doutora Teresa Monteiro, Professora associada do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e do Doutor Armando Lourenço, Professor auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à minha orientadora, Professora Teresa Monteiro, por me ter dado esta oportunidade e por todo o papel que teve na minha formação ao longo destes vários anos. Gostaria também de agradecer ao Professor Armando Lourenço pela deposição dos filmes estudados, e por todas as discussões e conselhos científicos.

Gostaria também de agradecer ao Professor Jorge Soares que marcou a minha introdução no grupo de espectroscopia e que sempre me apoiou. Não posso também deixar de agradecer todo o apoio e entusiasmo transmitido pelo Tó Zé e pela Doutora Rosário Soares durante estes vários anos. Nunca me esquecerei também do apoio, disponibilidade e paciência por parte do Senhor Ivo Mateus, do Miguel Rocha, do Senhor Reis e do Senhor Januário.

A nível institucional, gostaria de agradecer à Fundação para a Ciência e Tecnologia pela bolsa de doutoramento concedida (SFRH/BD/45774/ 2008) ao Departamento de Física da Universidade de Aveiro, ao polo de Aveiro do Laboratório Associado I3N e ao Campus Tecnológico e Nuclear/ Instituto Superior Técnico.

Agradeço também de uma forma geral a todos os docentes do Departamento de Física por toda a formação e disponibilidade, destacando as conversas e momentos interessantes que tive com os Professores Celeste do Carmo, Luís Rino, Nikolai Sobolev, Rosário Correia e Florinda Costa.

Gostaria também de fazer aqui um agradecimento especial a todos os meus colegas de laboratório pelos grandes momentos que me proporcionaram, Carlos Azevedo, Carlos Cacia, Ana Luísa, Luís Moutinho, Filipe, Lara, Cláudio Nico, Rosa Soares, Joana Rodrigues e ao Professor João Veloso

Não posso também deixar de agradecer todo o apoio que recebi por parte de algumas pessoas do Campus Tecnológico e Nuclear em todas as visitas que realizei ao longo desta tese das quais destaco, o apoio recebido por parte do Doutor Eduardo Alves, da Doutora Katharina Lorenz, do Nuno Franco e do meu amigo Sérgio Magalhães. Destas pessoas realço o apoio e a força que recebi por parte da Doutora Katharina Lorenz ao longo do último ano para terminar esta tese.

Por último quero agradecer os bons momentos e apoio que recebi por todos os meus amigos que tenho em Aveiro, em especial ao André Pinhel, Nicolas, Michele, Emanuel, Zulmira, Ana Picado, Canas e Mariana, e a todos os outros. Um agradecimento especial à minha família, Pais, irmão, aos meus tios de Ourém e por último à Ana Machado por tudo o que partilhamos e por ter estado sempre ao meu lado.

o júri

Presidente

Doutor Paulo Jorge dos Santos Gonçalves Ferreira, Professor Catedrático da Universidade de Aveiro.

Vogais

Doutora Teresa Maria Fernandes Rodrigues Cabral Monteiro, Professora Associada com Agregação da Universidade de Aveiro. (Orientadora)

Doutor Eduardo Jorge da Costa Alves, Investigador Principal do Instituto Superior Técnico da Universidade de Lisboa.

Doutor João Pedro Esteves de Araújo, Professor Auxiliar da Faculdade de Ciências da Universidade do Porto.

Doutora Maria de Fátima Guimarães Cerqueira, Professora Auxiliar da Escola de Ciência da Universidade do Minho.

Doutora Maria do Rosário Pimenta Correia, Professora Auxiliar da Universidade de Aveiro.

agradecimentos

Este trabalho foi realizado no âmbito dos projetos PEst-C/CTM/LA0025/2013-14, RECI/FIS-NAN/0183/2012 (FCOMP-01-0124-FEDER-027479) e PTDC/CTN-NAN/2156/2012.

FCT Fundação para a Ciência e a Tecnologia
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E CIÊNCIA



palavras-chave

ZnO, defeitos, caracterização ótica, caracterização estrutural, bandas de emissão.

resumo

Neste trabalho foram estudados diferentes filmes finos de ZnO depositados por *Rf-Sputtering*. Filmes finos de ZnO com diferentes propriedades óticas foram obtidos intencionalmente variando os parâmetros de deposição. De modo a correlacionar as propriedades óticas e estruturais com os parâmetros de deposição, foram utilizadas diferentes técnicas de caracterização avançadas, tais como, fotoluminescência, microscopia de força atômica, difração de raios-X e retrodispersão de Rutherford. Este trabalho centra-se na discussão e análise das bandas de emissão vermelha, verde e azul, comumente observadas em amostras de ZnO e cuja natureza tem sido objeto de grande controvérsia na literatura. A utilização de técnicas de caracterização estrutural revelou-se de extrema importância para correlacionar as propriedades físicas de composição e estrutura com os centros óticos observados nos filmes. Nesta base, foram propostos e discutidos diferentes modelos de recombinação ótica associados à qualidade estrutural dos filmes, considerando modelos de camadas que descrevem a heterogeneidade lateral e em profundidade. Desta análise verificou-se a presença de heterogeneidade estrutural e composicional, que aumenta a complexidade na compreensão da correlação dos parâmetros de deposição com as propriedades óticas dos filmes. Foi discutida a limitação e validade de diferentes modelos tendo em conta a presença da heterogeneidade existente nos filmes estudados. Este trabalho contribui assim para uma melhor compreensão da complexidade de interação dos diferentes defeitos e o seu efeito nas propriedades óticas, nomeadamente o papel dos defeitos de interface, na superfície, nas fronteiras de grão e junto ao substrato.

Keywords

ZnO, defects, optical characterization, structural characterization, emission bands.

Abstract

This thesis focuses on the study of different ZnO thin films deposited by Rf-Sputtering. Thin films deposited under different conditions were produced to deliberately induce distinct optical active centres. To correlate the optical and structural properties, different characterization techniques were used such as, Photoluminescence, X-ray Diffraction, Atomic Force Microscopy and Rutherford Backscattering Spectroscopy. The main purpose of this study is the investigation and discussion of the controversial red, green, and blue emission bands, often observed in ZnO samples. The structural and compositional characterization techniques showed to be of extreme importance to correlate the luminescence with the samples morphology, composition and structure. Based on temperature and excitation dependent photoluminescence models for the recombination centres were proposed and discussed. Considering layer models, the role of the samples heterogeneity in the optical properties was explored. This analysis confirms the presence of a compositional and structural heterogeneity, which increases the complexity of potential correlations between the deposition parameters, structural properties and optically active defects. The validity and limitation of the proposed models was studied and discussed. This thesis intends to contribute to a higher comprehension of the complexity of the interaction between different defects, and its effects on the optical properties.

Acrónimos

AFM	Microscopia de força atômica
ALD	Deposição atômica camada a camada
CTN	Campus tecnológico nuclear
IST	Instituto Superior Técnico
LED	Díodo emissor de luz
MBE	Epitaxia por feixe molecular
MEMS	Sistema micro eletromecânico
MOCVD	Deposição química de organometálicos vaporizados
MOVPE	Epitaxia por organometálicos vaporizados
NDF	Nuno Data Furnace
PL	Fotoluminescência
PLD	Deposição por laser pulsado
PLE	Excitação da fotoluminescência
PPO ₂	Pressão parcial de oxigénio
PSD	Detetor de posição
PV	pseudo-Voigt
RBS	Retrodispersão de Rutherford
Rf	Rádio frequência
RSM	Mapa de difração no espaço recíproco
SAW	Onda acústica de superfície
sccm	Centímetros cúbicos por minuto em condições padrão
SEM	Microscopia eletrónica de varrimento
TEM	Microscopia eletrónica de transmissão
XRD	Difração de raios-X
XRR	Reflexão de raios-X
u.a.	unidades arbitrárias

Índice

Capítulo 1 – Introdução e Objetivos

1.1 Introdução.....	2
1.1.1 Propriedades do ZnO.....	6
1.1.2 O papel dos defeitos nas propriedades de filmes finos de ZnO.....	10
1.2 Objetivos.....	11
1.3 Bibliografia.....	13

Capítulo 2 – Rf-Sputtering. Parâmetros e condições de deposição

2.1 Introdução.....	18
2.2 Sputtering.....	19
2.2.1 Rendimento de pulverização.....	21
2.2.2 Rf-sputtering.....	21
2.2.3 Uniformidade da deposição.....	23
2.2.4 Sputtering reativo.....	25
2.3. Cinética de deposição.....	26
2.4 Nucleação e modos de crescimento.....	29
2.4.1 Formação de estrutura.....	30
2.5 Influência dos parâmetros de deposição nas propriedades dos filmes.....	32
2.6 Configuração Experimental	35
2.7 Substratos.....	37
2.7.1 Substratos Cristalinos.....	37
2.7.2 Substratos Amorfos.....	40
2.7.3 Dimensão dos substratos.....	40
2.8 Limpeza dos substratos.....	41
2.9 Alvos.....	41
2.10 Procedimento para a deposição de filmes.....	42
2.11 Amostras depositadas no âmbito desta tese.....	44
2.12 Sumário.....	46
2.13 Bibliografia.....	46

Capítulo 3 - Defeitos no ZnO: papel nas propriedades óticas e estruturais

3.1 Introdução.....	50
3.2 Defeitos pontuais.....	50
3.3 Defeitos extensos.....	53
3.3.1 Falhas de empacotamento unidimensionais.....	54
3.3.2 Falhas de empacotamento bidimensionais (planares).....	59
3.3.3 Fronteiras de grão.....	59
3.4 Recombinação radiativa de defeitos	61
3.5 Processos típicos de recombinação num semiconductor em geral e no ZnO em particular.....	61
3.5.1 Excitações livres e ligados.....	62
3.5.2 Transições satélite de dois elétrons.....	64
3.5.3 Pares dador-aceitador, transições (e-A), (h-D) e recombinação banda a banda.	
Dependência da intensidade da luminescência de centros óticos.....	65
3.6 Flutuações de potencial e efeitos nos centros óticos.....	72
3.7 Luminescência associada a defeitos profundos.....	75
3.7.1 Forma espectral e modelo de coordenada configuracional.....	77
3.8 Sumário.....	88
3.9 Bibliografia.....	89

Capítulo 4 -Técnicas Experimentais

4.1 Introdução	94
4.2 Microscopia de força atômica.....	94
4.2.1 Modos de Medida.....	96
4.2.2 Análise dos dados.....	97
4.3 Retrodispersão de Rutherford.....	98
4.3.1 Interpretação de um espectro de RBS.....	104
4.3.2 Canalização iônica.....	106
4.3.3 Análise da qualidade estrutural.....	109
4.3.4 Localização e identificação de defeitos pontuais e estruturais na rede.....	110
4.3.5 Tratamento dos dados obtidos.....	111
4.3.6 Calibração.....	111
4.3.7 Análise quantitativa usando o programa NDF.....	113
4.4 Difração de raios-X.....	114
4.4.1 Geometrias.....	120
4.4.2 Tipos de Varrimento.....	124

4.4.3 Origem dos alargamentos, desvios, e alterações de forma dos máximos de Difração.....	125
4.4.4 Modelo de Scherrer.....	128
4.4.5 Estimativa dos parâmetros de mosaicidade a partir de várias reflexões - Modelo Williamson-Hall.....	128
4.4.6 Estimativa dos parâmetros de mosaicidade a partir de uma reflexão – Modelo de DeKeijser e Metzger.....	130
4.4.7 Varrimentos Φ e Ψ -Figuras de pólos.....	130
4.4.8 Varrimentos 2θ e ω - Mapas de espaço recíproco.....	132
4.4.9 Estimativa da densidade de deslocações a partir dos parâmetros de mosaicidade	135
4.5 Refletividade de raios-X.....	138
4.6 Técnicas de caracterização ótica.....	141
4.6.1 Fotoluminescência.....	141
4.6.2 Raman.....	144
4.7 Sumário.....	146
4.8 Bibliografia.....	147

Capítulo 5 - Banda vermelha e correlação com as propriedades estruturais

5.1 Introdução.....	152
5.1.1 Detalhes da deposição dos filmes de ZnO.....	156
5.2 Caracterização ótica.....	158
5.2.1 Fotoluminescência a baixa temperatura.....	158
5.2.2 Dependência da intensidade de emissão com a temperatura.....	162
5.2.3 Dependência da luminescência com a intensidade de excitação.....	165
5.3 Caracterização morfológica por microscopia de força atômica.....	168
5.4 Caracterização estrutural por difração de raios-X.....	171
5.5 Caracterização estrutural e composicional por retrodispersão de Rutherford.....	187
5.6 Discussão do modelo de recombinação.....	195
5.7 Sumário.....	203
5.8 Bibliografia.....	204

Capítulo 6 - Banda verde em filmes finos depositados por Rf-Sputtering

6.1 Introdução.....	210
6.1.1 Detalhes da deposição dos filmes de ZnO.....	212
6.2 Caracterização ótica.....	214
6.2.1 Fotoluminescência a baixa temperatura.....	214
6.2.2 Emissão excitónica nos filmes de ZnO que exibem banda verde.....	216

6.2.3 Banda verde estruturada em filmes de ZnO depositados por Rf-Sputtering: acoplamento elétron-fonão.....	223
6.2.4 Dependência da intensidade de emissão com a temperatura.....	229
6.3 Caracterização morfológica por microscopia de força atômica.....	237
6.4 Caracterização composicional e estrutural por retrodispersão de Rutherford.....	239
6.5 Caracterização estrutural por difração de raios-X.....	247
6.5.1 Relação de epitaxia.....	247
6.5.2 Tensões e mosaicidade.....	248
6.6 Discussão dos modelos de recombinação.....	251
6.7 Heterogeneidade lateral nas amostras vs banda verde e vermelha.....	252
6.8 Sumário.....	257
6.9 Bibliografia.....	258

Capítulo 7 - Banda azul em filmes finos depositados por Rf-Sputtering.

7.1 Introdução.....	264
7.2 Caracterização morfológica por microscopia de força atômica.....	265
7.3 Caracterização de superfície por refletividade de raios-X.....	266
7.4 Caracterização estrutural e composicional por retrodispersão de Rutherford.....	268
7.5 Caracterização estrutural por difração de raios-X.....	269
7.6 Caracterização ótica por fotoluminescência.....	275
7.7 Sumário.....	282
7.8 Bibliografia.....	282

Capítulo 8 – Conclusões

8 Conclusões.....	286
-------------------	-----

ANEXOS

Anexo A – Metodologia para a análise da mosaicidade em amostras heterogêneas.....	291
Anexo B – Aplicação da metodologia apresentada no Anexo A em filmes finos e nanofios.....	305
Anexo C – Aplicação da metodologia apresentada no Anexo A nas amostras estudadas no capítulo 5.....	339
Anexo D – Implementação do modelo de coordenada configuracional na análise da banda verde.....	353

Capítulo 1 – Introdução e Objetivos

1.1 Introdução	2
1.1.1 Propriedades do ZnO.....	6
1.1.2 O papel dos defeitos nas propriedades de filmes finos de ZnO	10
1.2 Objetivos	11
1.3 Bibliografia	13

1.1. Introdução

A exploração das potencialidades do óxido de zinco, ZnO, remonta aos princípios do século XX quando surgiram os primeiros trabalhos reportados na literatura referentes às suas características estruturais, óticas e elétricas [1-5]. Desde então, este semiconductor transparente, [3, 5, 6] que cristaliza na estrutura hexagonal modificada da wurtzite [3, 5], revelou-se um material particularmente atrativo para a comunidade científica, tendo assumido um papel de relevo no desenvolvimento de varístores cerâmicos em meados do século passado [7]. Embora até aos anos 70 se tenha identificado um interesse crescente neste semiconductor binário [8], o aparecimento de novas metodologias de crescimento e deposição de materiais, aliado ao desenvolvimento e controlo das propriedades físicas de outros semicondutores como o nitreto de gálio (GaN) por exemplo, remeteram este óxido semiconductor para segundo plano.

Na década de 90, o desenvolvimento dos métodos de crescimento de filmes finos de semicondutores por epitaxia na fase de vapor (ex. MOVCD e MOVPE) e por feixe molecular (MBE) conduziram a um tremendo avanço tecnológico na produção de dispositivos optoelectrónicos baseados em GaN, um semiconductor com características semelhantes às do ZnO [6]. Tal facto fez renovar o interesse da comunidade científica neste óxido semiconductor, que se apresentava como uma potencial alternativa ao GaN, com custos de produção inferiores, permitindo pensar que dispositivos análogos baseados em ZnO poderiam ser colocados no mercado de forma competitiva [6]. Contudo, enquanto no caso do GaN a investigação fundamental da comunidade científica conduziu a um efetivo controlo dos dois tipos de condutividade elétrica necessários para a elaboração das junções *p-n* e desenvolvimento de dispositivos, por exemplo através da dopagem deliberada e controlada dos filmes de GaN com Si e Mg para a obtenção de GaN *tipo-n* e *tipo-p*, respetivamente [9], no caso do ZnO esta constitui ainda uma das situações por resolver nos dias de hoje. De facto, neste semiconductor intrinsecamente *tipo-n*, ainda não se consegue obter atualmente condutividade do *tipo-p* de forma controlada e reprodutível, muito embora este seja um dos assuntos mais investigados neste material, em paralelo com um aprofundamento do conhecimento das suas propriedades físicas fundamentais e diferentes metodologias de processamento [3].

O advento das nanociências e nanotecnologias trouxe um novo alento no âmbito da síntese, deposição e crescimento de ZnO, tendo por base as potencialidades que este material de baixo custo e quimicamente estável pode oferecer quando produzido à micro e nanoescala no âmbito de aplicações (por exemplo como sensores) em diversos setores tais como o da eletrónica, optoelectrónica, fotónica, energia e biomedicina [5, 10, 11]. Não é pois assim de

estrANHAR que este seja um dos materiais mais estudados nas últimas décadas pela comunidade científica internacional, tendo-se atingido um número de publicações científicas indexadas no *ISI Web of Science* nos anos de 2011 e 2012 superior a 6000 (ver Figura 1-1).

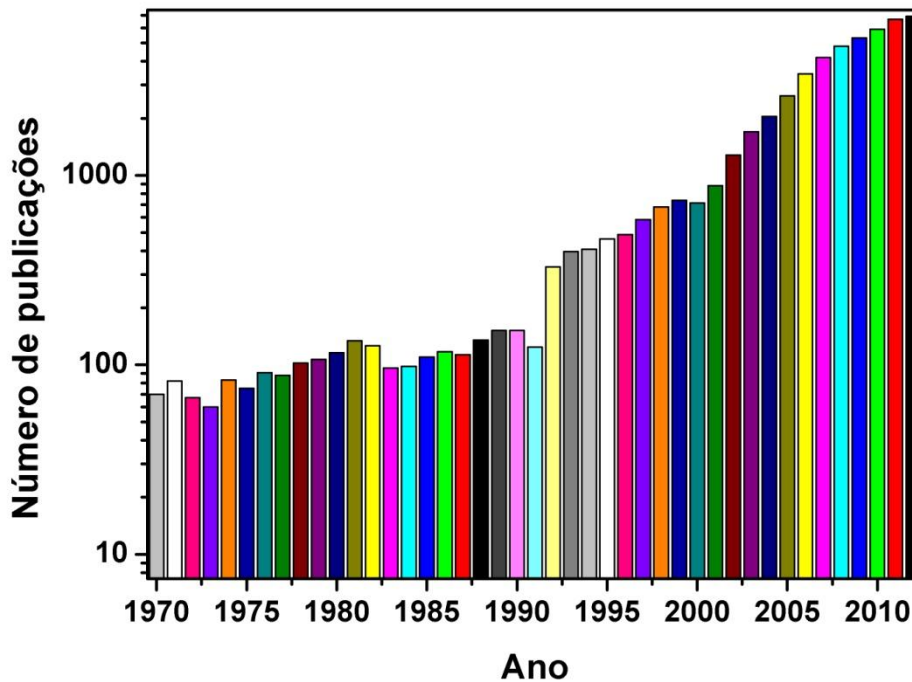


Figura 1-1 Número de publicações científicas sobre ZnO indexadas no *ISI Web of Science* nos últimos 40 anos.

Embora sejam vastas as aplicações do ZnO em diferentes áreas científicas, um dos maiores desafios passa pela utilização deste semicondutor no domínio da optoelectrónica e sua funcionalidade como emissor eficiente de radiação eletromagnética na região UV/Visível. Desde que em 1962 [12, 13], data em que surgiram os primeiros díodos emissores de luz (LEDs) baseados no desenvolvimento de ligas ternárias dos semicondutores binários III-V ($\text{GaAs}_x\text{P}_{1-x}$ a partir de GaAs e GaP, respetivamente) a operarem na região do vermelho, que a procura de semicondutores com um maior hiato energético que permitam emissão na região do azul e ultravioleta não tem parado. No seguimento desta procura, LEDs azuis baseados em SiC [14] e ZnSe [7] começaram a ser comercializados na década de 90, mas a baixa eficiência da emissão e degradação dos dispositivos encontraram um forte opositor quando os LEDs baseados em GaN [15] foram introduzidos no mercado. Estes continuam à data a ser os LEDs comercializados com maior sucesso e, em particular, os dispositivos baseados em heteroestruturas onde a camada ativa que corresponde à liga ternária $\text{In}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$, tem permitido a

sintonização da emissão do ultravioleta ao laranja, embora a eficiência da emissão decresça substancialmente na região dos 550 a 590 nm (designada por *green gap*). Esta situação deve-se à elevada densidade de defeitos nas ligas ternárias com composições superiores a 20% de In que são responsáveis por caminhos de desexcitação não radiativa [16].

A evolução dos LEDs nas últimas décadas criou novas oportunidades no mercado da iluminação, promovendo a substituição das fontes tradicionais e permitindo uma maior eficiência energética [17]. Em particular, a obtenção de luz branca eficiente tem sido um dos tópicos de investigação de vanguarda mais explorado pela comunidade científica, tanto a nível do desenvolvimento e caracterização de materiais, como na obtenção de dispositivos [18, 19]. Este desenvolvimento tem seguido essencialmente duas aproximações:

- i. a utilização de multi-*chips* que utilizam apenas LEDs que integrem sistemas de três ou quatro cores com componentes no vermelho, verde e azul (RGB) ou incorporando o amarelo (RYGB) para gerar a luz branca.
- ii. a utilização de conversão de fósforos (*pc-phosphors*) que requer o uso de um LED no azul (tipicamente, os comerciais de InGaN) que excita um material de elevado hiato energético ativado com dopantes que emita a maiores comprimentos de onda [17]. Entre estes o pc-LED mais utilizado combina um LED azul ($\lambda \sim 440 - 460$ nm) que excita uma matriz de granada de alumínio e ítrio (YAG) intencionalmente dopada com Ce^{3+} [20]. A combinação da emissão azul do LED de InGaN com a banda larga não estruturada do Ce^{3+} , cujo máximo de emissão ocorre a 560 nm, dá lugar à luz branca observada [20].

A ativação ótica de iões lantanídeos em materiais de elevado hiato energético e a promoção de uma elevada eficiência da luminescência obtida quer por bombagem ótica (fotoluminescência) quer elétrica (eletroluminescência) continua assim a ser particularmente relevante para esta finalidade. Naturalmente, que dentro das matrizes de largo hiato se encontra o ZnO, cujos efeitos da ativação ótica dos iões terras raras têm sido extensivamente estudados pela comunidade científica [1, 21-25].

Para além da investigação das potencialidades como pc-LED, o ZnO tem sido também explorado na produção de LEDs convencionais. Contudo, e dada a ausência de material *tipo-p* a aproximação seguida tem tido por base o desenvolvimento de sistemas híbridos baseados em heteroestruturas que envolvem filmes de ZnO (*tipo-n*) com outros semicondutores do *tipo-p*. Destes, um dos mais estudados refere-se à heteroestrutura *n-ZnO/p-GaN:Mg* crescida em substratos *c-Al₂O₃* que dá lugar a um máximo de eletroluminescência no ultravioleta (375 nm) e cujas características corrente-tensão (I-V) confirmam o comportamento retificador do diódo [26,

27]. Também os dispositivos que envolvem nanoestruturas de ZnO depositados em substratos *tipo-p*, orgânicos e inorgânicos, têm sido vistos como uma aproximação credível para a realização de LEDs híbridos, cuja emissão pode ser sintonizada numa vasta gama espectral, incluindo o branco [28]. Esta aproximação permite explorar as propriedades únicas das nanoestruturas do ZnO e sua combinação com a flexibilidade de diferentes substratos [29, 30]. De facto, o interesse e motivação da comunidade científica internacional no desenvolvimento de LEDs eficientes continuam a expandir-se, como recentemente reportado na obtenção de dispositivos que emitem mais potência ótica do que a consumida eletricamente conduzindo a eficiências quânticas do LED acima dos 100% [31]. A importância e atualidade desta temática refletem-se no reconhecimento da comunidade científica do trabalho realizado por Isamu Akasaki, Hiroshi Amano e Shuji Nakamura, tendo-lhes sido atribuído o prémio Nobel em 2014 pelo seu trabalho nesta área do desenvolvimento de LEDs de emissão azul.

Embora os LEDs sejam fundamentalmente utilizados para iluminação, a importância que assumem na atualidade na transmissão de dados tanto no espaço livre como embebidos em fibras, constitui também um forte motivo para a exploração dos materiais de elevado hiato energético, nomeadamente aqueles que poderão, num futuro próximo, dar lugar a sistemas de comunicação utilizando luz visível [32]. Neste enquadramento, também o desenvolvimento com LEDs à base de ZnO é bastante atrativo, tendo em consideração a abundância do material e o seu baixo custo.

A motivação subjacente ao desenvolvimento de dispositivos optoelectrónicos baseados em ZnO mencionado nos parágrafos precedentes requer, simultaneamente, o controlo das propriedades fundamentais deste óxido semiconductor. Embora o ZnO apresente vantagens quando comparado com o GaN, entre as quais o seu baixo custo de produção e a elevada energia de ligação do excitão livre (60 meV no caso do ZnO [33, 34] e 25 meV no caso do GaN [35]) permitindo o desenvolvimento de dispositivos baseados nas transições excitónica à temperatura ambiente, é também reconhecido que, para além da dificuldade de obtenção de material *tipo-p*, o ZnO apresenta um vasto conjunto de defeitos que são óticamente e eletricamente ativos [1] que condicionam a sua funcionalidade independentemente da metodologia de síntese, deposição ou crescimento. De facto, e após uma pesquisa de cerca de meio século sobre este óxido semiconductor, ainda existe, nos dias de hoje, uma forte controvérsia na literatura [3-5] relativamente à assinatura da natureza química de vários tipos de defeitos no ZnO. É neste contexto que se enquadra o trabalho desenvolvido nesta dissertação, que visa o estudo de defeitos em filmes finos de ZnO depositados por *Rf-Sputtering*.

1.1.1. Propriedades do ZnO

O ZnO é um semicondutor com um hiato energético (E_g) direto de 3.37 eV à temperatura ambiente [3, 5] pertencente à família dos semicondutores IIB-VIB. Este material binário apresenta polimorfismo dependendo das condições de temperatura e pressão utilizadas durante o crescimento, podendo cristalizar nas estruturas cúbicas do cloreto de sódio e da blenda de zinco, assim como na estrutura hexagonal modificada da wurtzite [5, 8]. Esta última, pertencente ao grupo espacial $P6_3mc$ (C_{6v}^4), corresponde à estrutura cristalina mais estável à pressão atmosférica e possui constantes de rede $a_0=3.2496 \text{ \AA}$ e $c_0= 5.2042 \text{ \AA}$ [36]. Na fase wurtzite o anião encontra-se coordenado por quatro cátions formando um tetraedro, e vice-versa. Neste tipo de coordenação são preferencialmente favorecidas as ligações do tipo covalente por hibridização sp^3 . A estrutura apresenta uma direção polar (eixo- c) e pode ser descrita como duas redes com empacotamento hexagonal compacto (hcp) deslocadas ao longo do eixo vertical, Figura 1-2. A célula unitária inclui duas moléculas de ZnO, ou seja quatro íons [3, 5]. O ZnO apresenta um considerável grau de ionicidade, sendo esta característica responsável pelo seu elevado hiato energético, substancialmente superior ao que seria de esperar para uma coordenação tetraédrica [8].

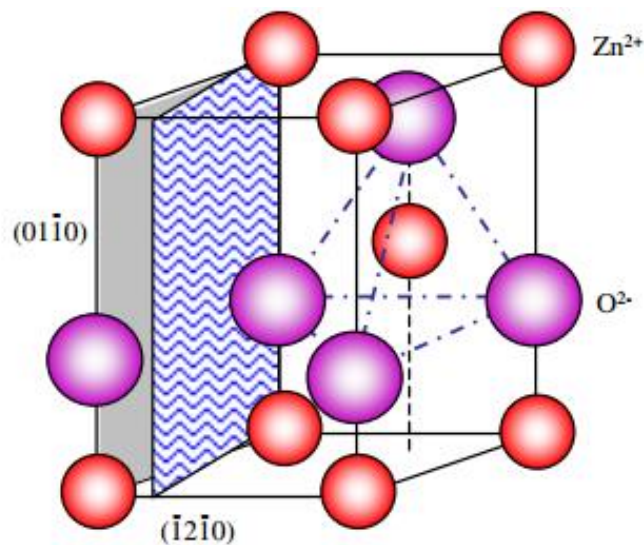


Figura 1-2 Modelo da estrutura wurtzite do ZnO onde estão assinalados os planos $(01\bar{1}0)$ e $(\bar{1}2\bar{1}0)$ e coordenação tetraédrica. Figura adaptada de [37].

A figura 1.3 ilustra a estrutura de bandas eletrônicas calculada teoricamente para este semicondutor (ZnO) de hiato direto [33], para o qual os extremos das bandas de valência e condução ocorrem em $\vec{k} = \vec{0}$, ponto Γ da 1ª zona de Brillouin.

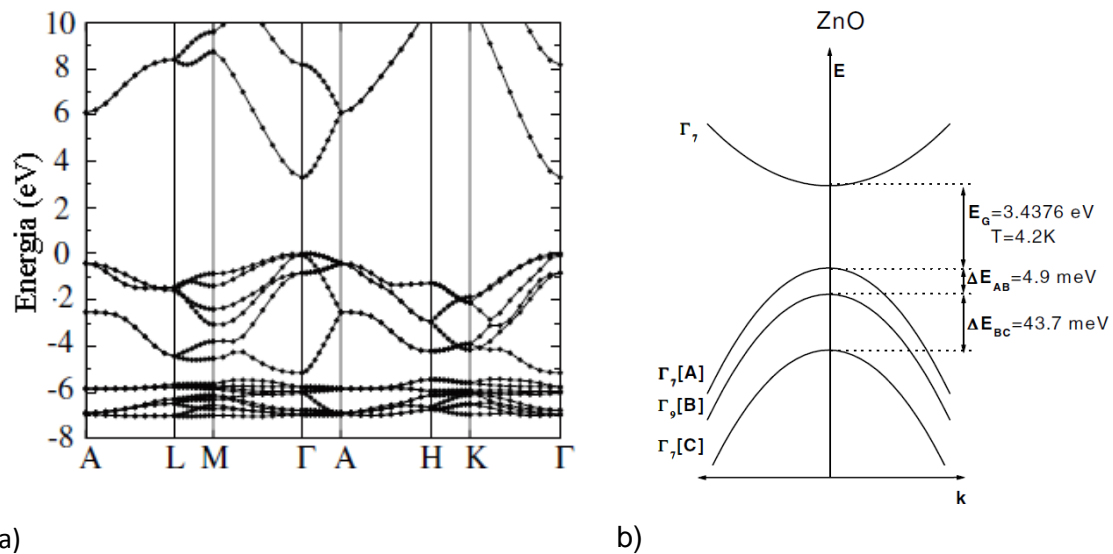


Figura 1-3 a) Estrutura de bandas eletrônicas do ZnO: calculadas usando as funções de densidade Heyd-Scuseria-Ernzerhof (HSE), adaptado de [38]. b) desdobramento da banda de valência por efeito de campo cristalino e acoplamento spin-órbita, adaptado de [33].

Devido à interação spin-órbita e ao efeito de campo cristalino, as duas bandas do extremo da banda de valência (Γ_5 e Γ_1) desdobram-se em três bandas descritas pelos números quânticos de spin $J_z=1/2$ (Γ_7), $J_z=3/2$ (Γ_9) e $J_z=1/2$ (Γ_7) convenientemente designadas na figura 1.3b) por A, B e C. O mínimo da banda de condução, construído a partir de estados 4s do Zn possui simetria Γ_7 . A recombinação de excitões livres é permitida para as transições $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7$ segundo polarizações de $E//c$ e $E\perp c$ enquanto que as transições $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_9$ são apenas permitidas para $E\perp c$ [4, 5, 33]. Para além deste tipo de transições óticas identificadas por refletividade, excitação da luminescência e fotoluminescência (entre outras técnicas experimentais) e que ocorrem a energias $E_{recombinação} = E_{hiato} - E_{excitação\ livre}^{ligação}$ nas proximidades do limiar de absorção da rede, a fotoluminescência de amostras monocristalinas de ZnO não dopadas intencionalmente (ver capítulo 3) é tipicamente dominada pela recombinação de excitões ligados a dadores superficiais e por bandas largas associadas à presença de defeitos que dão lugar a níveis eletrônicos mais profundos no hiato do semiconductor [1, 3, 5, 9, 33]. A Tabela 1.1 apresenta de forma sumariada algumas das propriedades mais relevantes do ZnO, material semiconductor em que se focaliza todo o trabalho apresentado nesta dissertação.

Tabela 1.1 Propriedades do ZnO. Tabela adaptada de [39].

Propriedade	Valor
Parâmetros de rede a 300 K	
a_0	0.32495 nm
c_0	0.52059 nm
a_0/c_0	1.602 (valor para estrutura hexagonal ideal 1.633)
u	0.345
Densidade	5.606 g/cm ³
Fase estável a 300 K	Wurtzite
Ponto de fusão	1975 °C
Condutividade térmica	0.6 a 1.4 Wcm ⁻¹ K ⁻¹ (amostras com diferentes tratamentos térmicos[3])
Coeficiente linear de expansão térmica (a 300K)	$\Delta a/a_0$: 4.31x10 ⁻⁶
	$\Delta c/c_0$: 2.31x10 ⁻⁶
Constante dielétrica	8.656
Índice de refração $E \parallel c$, $E \perp c$	2.008, 2.029
Energia de <i>gap</i>	3.4 eV (<i>gap</i> direto)
Concentração de portadores intrínsecos	>10 ⁶ cm ⁻³ (máximo <i>tipo-n</i> >10 ²⁰ cm ⁻³ elétrons; máximo <i>tipo-p</i> >10 ¹⁷ cm ⁻³ buracos)
Energia de ligação do excitão	60 meV
Massa efetiva do elétron (m/m ₀)	0.24
Mobilidade de Hall do elétron a 300 K para baixa condutividade do <i>tipo-n</i>	200 cm ² V/s
Massa efetiva do buraco (m/m ₀)	0.59
Mobilidade do buraco a 300 K para baixa condutividade do <i>tipo-p</i>	5-50 cm ² V/s

Para além das propriedades eletrônicas também as propriedades vibracionais do ZnO, estão convenientemente reportadas na literatura [40-42]. Atendendo a que existem quatro iões

na célula unitária da estrutura wurtzite do ZnO são esperados um total de doze modos vibracionais. A teoria de grupos prevê oito conjuntos de modos normais de vibração no centro de zona (ponto Γ): $2A_1 + 2E_1 + 2B_1 + 2E_2$. Destes, um conjunto de modos A_1 e E_1 correspondem a modos acústicos e os restantes a modos óticos. Em dispersão Raman todos os modos são óticamente ativos à exceção dos modos B_1 que são inativos. Devido à sua natureza polar, os modos A_1 e E_1 desdobram-se em óticos longitudinais (A_1 -LO, E_1 -LO) e óticos transversais (A_1 -TO, E_1 -TO). Os modos A_1 e B_1 correspondem a deslocamentos atômicos segundo o eixo- c , enquanto os E_1 e E_2 conduzem a deslocamentos atômicos perpendiculares a c . Os modos A_1 e E_1 são modos polares ativos tanto em Raman como no infravermelho enquanto os E_2 são apenas ativos em Raman. O modo E_2 de baixa frequência está associado com as vibrações da sub-rede dos catiões de Zn, enquanto o modo E_2 de alta frequência envolve apenas os aniões de O[3]. Devido ao facto do ZnO ser um material polar, a forte interação de Coulomb provoca desdobramentos adicionais no modo A_1 polarizado ao longo do eixo- c e no modo E_1 perpendicular ao eixo- c em modos longitudinais e transversais. O modo não polar E_2 é apenas ativo em Raman e apresenta duas frequências distintas associadas à sub-rede de oxigénio e de zinco designado por E_2^{high} e E_2^{low} , respetivamente [3, 43]. O modo B_1 é inativo tanto por espectroscopia Raman como por espectroscopia de infravermelho, sendo designado por modo silencioso.

Na Tabela 1.2 (adaptada de [3]) estão resumidos os diferentes modos ativos em Raman e a sua respetiva frequência.

Tabela 1.2 Modos óticos de vibração do ZnO.

Simetria	Frequência dos modos Raman observados experimentalmente (cm⁻¹)	Frequência dos modos Raman estimados teoricamente (cm⁻¹)
A₁-TO	380 ^(a) , 379 ^(b) , 380 ^(c) , 380 ^(d) , 378 ^(e) , 380 ^(f)	382 ^(h) , 386 ⁽ⁱ⁾
E₁-TO	409 ^(a) , 410 ^(b) , 407 ^(c) , 413 ^(d) , 409.5 ^(e)	316 ^(h) , 407 ⁽ⁱ⁾
A₁-LO	574 ^(c) , 576 ^(e) , 579 ^(d) , 579 ^(f)	548 ^(h)
E₁-LO	587 ^(a) , 591 ^(b) , 583 ^(c) , 588 ^(e) , 591 ^(d)	628 ^(h)
E₂-low	102 ^(a) , 102 ^(b) , 101 ^(c) , 101 ^(d) , 101 ^(d) , 98 ^(e) , 99 ^(f)	126 ^(h) , 98 ⁽ⁱ⁾
E₂-high	438 ^(a) , 437 ^(b) , 437 ^(c) , 444 ^(d) , 437.5 ^(e) , 438 ^(f)	33 ^(h) , 433 ⁽ⁱ⁾
B₁-low		261 ^(k)
B₁-high		552 ^(k)

(a) [44], (b)[44], (c)[41], (d)[45], (e)[46], (f)[47], (h)[48], (i)[49], (k)[50]

1.1.2.O papel dos defeitos nas propriedades de filmes finos de ZnO

Para o desenvolvimento de dispositivos optoelectrónicos baseados em ZnO é necessário a otimização do crescimento de filmes finos [3, 4, 51, 52] por forma a controlar a concentração e o tipo de defeitos. Como já foi referido, e será explorado com maior detalhe neste e noutros capítulos, são os defeitos que induzem e alteram as propriedades físicas deste semiconductor, logo o seu controlo é crucial no desenvolvimento de aplicações. No âmbito do crescimento de filmes finos de ZnO têm sido utilizadas diferentes técnicas tais com ALD, MBE, MOCVD, PLD e *Sputtering*, tendo umas, vantagens relativamente a outras [3, 4, 51, 52]. A técnica usada na deposição dos filmes estudados nesta dissertação foi o *Rf-Sputtering*. Esta é uma técnica reconhecida por ser a melhor técnica do ponto de vista de produção a larga escala, no entanto também é reconhecido ser bastante mais difícil o controlo da formação de diferentes defeitos devido à dificuldade em controlar a deposição das partículas no substrato [38]. É reconhecido que os filmes finos de ZnO obtidos por *Rf-Sputtering* são de baixa qualidade cristalina, comparativamente com os crescidos por MBE ou MOCVD [38]. Os defeitos presentes nos filmes finos obtidos por *Rf-Sputtering* têm três grandes origens: a qualidade do alvo e dos gases usados como fonte de matéria a depositar, as condições de crescimento, que controlam toda a cinética da deposição e por último a relação do filme com o substrato, em que este controla a nucleação inicial e a forma como os grãos começam a crescer e depois nucleiam. Estes defeitos podem ser extensos, pontuais, ou de superfície.

A dificuldade de dopagem *tipo-p* é apontada como sendo devida à autocompensação [38, 53] por parte dos defeitos intrínsecos do ZnO. Trabalhos recentes mostram a possibilidade de obter ZnO *tipo-p* apenas controlando as relações de pressão de oxigénio e Argon, revelando claramente o papel dos defeitos nas propriedades do ZnO [54, 55].

Para além da dopagem *tipo-p* os defeitos intrínsecos, ou extrínsecos resultantes de contaminações, afetam a localização do nível de Fermi no hiato do semiconductor. A localização do nível de Fermi define por sua vez o estado de carga estável de defeitos intencionalmente incorporados na rede afetando as propriedades óticas, como são exemplo os iões lantanídeos [1, 56, 57] que apresentam um comportamento completamente distinto conforme o seu estado de carga estável +3 ou +2. Outros trabalhos relatam a alteração das propriedades do ZnO por dopagem com elementos metais de transição que podem ser manipuladas por desvio da localização do nível de Fermi [58, 59] induzido por defeitos intrínsecos, extrínsecos (dopagem) ou criados por irradiação.

Este aspeto relativo à localização do nível de Fermi, a consequência do estado de carga de cada defeito e a influência deste no papel das diferentes propriedades, tem particular relevância em filmes finos. Neste caso os defeitos de superfície e fronteiras de grão podem criar regiões de depleção [60], resultando nestas regiões um desvio da posição relativa do nível de Fermi afetando o estado de carga estável dos defeitos intrínsecos e extrínsecos. Como resultado pode ser observado um gradiente das propriedades óticas, elétricas e magnéticas com a profundidade.

Semelhantes aos defeitos de superfície, os defeitos extensos podem provocar alteração no comportamento das propriedades de diferentes defeitos pontuais, devido neste caso, ao campo local criado junto do defeito.

1.2. Objetivos

Esta dissertação tem como principal objetivo contribuir para a clarificação da natureza dos diferentes defeitos intrínsecos e extrínsecos responsáveis pelas propriedades óticas observadas em monocristais, filmes finos e nano-estruturas.

Paralelamente, pretende-se realizar um estudo aprofundado num conjunto de amostras de ZnO depositadas por *Rf-Sputtering* sob diferentes condições, por forma a relacionar a alteração das propriedades óticas com as estruturais e morfológicas. Com este estudo pretende-se compreender o efeito complexo de interação entre os diferentes defeitos, pontuais, extensos e de superfície. Para isso serão estabelecidos diferentes modelos baseados na análise das propriedades estruturais, óticas e morfológicas tendo em conta os defeitos atrás mencionados.

No fim deste trabalho pretende-se ter uma visão mais clara da origem da elevada controvérsia existente em torno da natureza e origem dos diferentes defeitos.

Para além deste capítulo dedicado à introdução e objetivos esta tese é composta por mais 7 capítulos estando organizados da seguinte maneira:

Capítulo 2: Neste capítulo será feita uma descrição do processo de deposição por pulverização catódica. Será descrito de forma resumida o papel dos diferentes parâmetros envolvidos durante a deposição. Serão referidas as vantagens e desvantagens desta técnica na deposição de filmes finos. Finalmente serão apresentados, de forma resumida, os parâmetros de deposição das diferentes amostras produzidas durante o trabalho realizado nesta dissertação.

Capítulo 3: Neste capítulo será feita uma descrição dos diferentes tipos de defeitos, estruturais, pontuais e de superfície e qual o seu papel nas propriedades do ZnO nomeadamente nas propriedades óticas. Será feita uma descrição mais detalhada dos diferentes processos óticos envolvidos na recombinação e excitação dos defeitos óticamente ativos. Serão também apresentados diferentes modelos que caracterizam os diferentes processos de recombinação. Este capítulo tem particular interesse para a interpretação dos resultados obtidos por fotoluminescência nas amostras descritas no capítulo 2 e posteriormente investigadas nos capítulos 5, 6 e 7.

Capítulo 4: Este capítulo apresenta uma descrição das diferentes técnicas experimentais avançadas usadas na caracterização dos diferentes filmes finos de ZnO depositados por *Rf-Sputtering*.

Capítulo 5: Neste capítulo apresenta-se o primeiro caso de estudo, em que amostras que apresentam uma banda de emissão vermelha são caracterizadas com técnicas descritas no capítulo 4. A presença desta banda será discutida tendo em conta a estequiometria e as propriedades estruturais das amostras e efetuar-se-á uma correlação com as propriedades luminescentes. Será também apresentada uma discussão da validade da aplicação de metodologias clássicas na análise das propriedades estruturais como são exemplo os modelos de Williamson-Hall e Scherrer.

Capítulo 6: Embora entendido como uma continuidade do capítulo 5, este capítulo centra-se na análise da emissão observada na região verde do espectro do visível (bandas verde estruturada). Neste capítulo será feita uma discussão mais exaustiva sobre o papel dos defeitos de superfície nas propriedades óticas. Este capítulo tem também como objetivo contribuir para reforçar algumas das ideias introduzidas previamente no capítulo 5, relativas à influência da heterogeneidade estrutural das amostras estudadas.

Capítulo 7: Neste capítulo é apresentado um estudo envolvendo amostras depositadas em diferentes substratos. Este capítulo centra-se na discussão da natureza da banda azul presente nas diferentes amostras em estudo. Serão considerados diferentes modelos na discussão da natureza desta banda, sendo que a ênfase coloca-se na influência dos potenciais de flutuação.

Capítulo 8: Este capítulo corresponde à conclusão geral do trabalho. Serão também apresentadas algumas sugestões para trabalho futuro.

1.3. Bibliografia

- [1] M. Peres, *Caracterização óptica de amostras de ZnO*, Universidade de Aveiro, 2007.
- [2] M.A. Reshchikov, H. Morkoç, B. Nemeth, J. Nause, J. Xie, B. Hertog, A. Osinsky, *Physica B-Condensed Matter*, 401, pág. 358, 2007.
- [3] H. Morkoç, U. Ozgur, *Zinc Oxide Fundamentals, Materials and Device Technology*, Wiley-VCH, Germany, 2007.
- [4] U. Ozgur, D. Hofstetter, H. Morkoç, *Proceedings of the Ieee*, 98 (7), pág. 1255, 2010.
- [5] U. Ozgur, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoç, *Journal of Applied Physics*, 98 (4), pág. 41301, 2005.
- [6] S. Pearton, *GaN and ZnO-based Materials and Devices*, Springer Series in Materials Science, U.S.A., 2012.
- [7] D.R. Vij, N. Singh, *Luminescence and Related Properties of II-VI Semiconductors*, Nova Publishers, U.S.A., 1998.
- [8] C. Klingshirn, *Chemphyschem*, 8 (6), pág. 782, 2007.
- [9] H. Morkoç, U. Ozgur, *Handbook of Nitride Semiconductors and Devices*, Wiley-VCH, Germany, 2008.
- [10] J.H. He, J.H. Hsu, C.W. Wang, H.N. Lin, L.J. Chen, Z.L. Wang, *Journal of Physical Chemistry B*, 110 (1), pág. 50, 2006.
- [11] Y.W. Heo, D.P. Norton, L.C. Tien, Y. Kwon, B.S. Kang, F. Ren, S.J. Pearton, J.R. LaRoche, *Materials Science & Engineering R-Reports*, 47 (1-2), pág. 1, 2004.
- [12] N. Holonyak, S.F. Bevacqua, *Applied Physics Letters*, 1 (4), pág. 82, 1962.
- [13] R.A. Logan, H.G. White, W. Wiegmann, *Applied Physics Letters*, 13 (4), pág. 139, 1968.
- [14] J.A. Edmond, H.S. Kong, C.H. Carter, *Physica B-Condensed Matter*, 185 (1-4), pág. 453, 1993.
- [15] S. Nakamura, N. Senoh, N. Iwasa, S.I. Nagahama, *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters*, 34 (7A), pág. L797, 1995.
- [16] I.K. Park, M.K. Kwon, J.O. Kim, S.B. Seo, J.Y. Kim, J.H. Lim, S.J. Park, *Applied Physics Letters*, 91 (13), pág. 133105, 2007.
- [17] M.H. Crawford, *Ieee Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 15 (4), pág. 1028, 2009.
- [18] Y. Ohno, *Optical Engineering*, 44 (11), pág. 111302, 2005.
- [19] I. Niki, Y. Narukawa, D. Morita, S. Sonobe, T. Mitani, H. Tamaki, Y. Murazaki, M. Yamada, T. Mukai, *Third International Conference on Solid State Lighting*, 5187, pág. 1, 2004.

- [20] Y. Narukawa, M. Ichikawa, D. Sanga, M. Sano, T. Mukai, *Journal of Physics D-Applied Physics*, 43 (35), pág. 354002, 2010.
- [21] X.Y. Ma, Z. Wang, *Materials Science in Semiconductor Processing*, 15 (3), pág. 227, 2012.
- [22] R. John, R. Rajakumari, *Nano-Micro Letters*, 4 (2), pág. 65, 2012.
- [23] S.M.C. Miranda, M. Peres, T. Monteiro, E. Alves, H.D. Sun, T. Geruschke, R. Vianden, K. Lorenz, *Optical Materials*, 33 (7), pág. 1139, 2011.
- [24] W.M. Jadwisieniczak, H.J. Lozykowski, A. Xu, B. Patel, *Journal of Electronic Materials*, 31 (7), pág. 776, 2002.
- [25] S. Bhushan, D. Diwan, *Journal of Materials Science Letters*, 5 (7), pág. 723, 1986.
- [26] D.J. Rogers, F.H. Teherani, A. Yasan, K. Minder, P. Kung, M. Razeghi, *Applied Physics Letters*, 88 (14), pág. 141918, 2006.
- [27] D.J. Rogers, F.H. Teherani, A. Ougazzaden, S. Gautier, L. Divay, A. Lusson, O. Durand, F. Wyczisk, G. Garry, T. Monteiro, M.R. Correira, M. Peres, A. Neves, D. McGrouther, J.N. Chapman, M. Razeghi, *Applied Physics Letters*, 91 (7), pág. 071120, 2007.
- [28] M.C. Jeong, B.Y. Oh, M.H. Ham, S.W. Lee, J.M. Myoung, *Small*, 3 (4), pág. 568, 2007.
- [29] M. Peres, M.J. Soares, A.J. Neves, T. Monteiro, V.E. Sandana, F. Teherani, D.J. Rogers, *Physica Status Solidi B-Basic Solid State Physics*, 247 (7), pág. 1695, 2010.
- [30] J. Rodrigues, D. Mata, A.J.S. Fernandes, M.A. Neto, R.F. Silva, T. Monteiro, F.M. Costa, *Acta Materialia*, 60 (13-14), pág. 5143, 2012.
- [31] P. Santhanam, D.J. Gray, R.J. Ram, *Physical Review Letters*, 108 (9), pág. 097403, 2012.
- [32] J.J.D. McKendry, D. Massoubre, S.L. Zhang, B.R. Rae, R.P. Green, E. Gu, R.K. Henderson, A.E. Kelly, M.D. Dawson, *Journal of Lightwave Technology*, 30 (1), pág. 61, 2012.
- [33] B.K. Meyer, H. Alves, D.M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Strassburg, M. Dworzak, U. Haboek, A.V. Rodina, *Physica Status Solidi b - Basic Solid State Physics*, 241 (2), pág. 231, 2004.
- [34] A. Zeuner, H. Alves, D.M. Hofmann, B.K. Meyer, M. Heuken, J. Blasing, A. Krost, *Applied Physics Letters*, 80 (12), pág. 2078, 2002.
- [35] M.A. Reshchikov, H. Morkoç, *Journal of Applied Physics*, 97 (6), pág. 061301, 2005.
- [36] H. Karzel, W. Potzel, M. Kofferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G.M. Kalvius, D.W. Mitchell, T.P. Das, P. Blaha, K. Schwarz, M.P. Pasternak, *Physical Review B*, 53 (17), pág. 11425, 1996.
- [37] Z.L. Wang, *Journal of Physics-Condensed Matter*, 16 (25), pág. R829, 2004.
- [38] A. Janotti, C.G. Van de Walle, *Reports on Progress in Physics*, 72 (12), pág. 126501, 2009.
- [39] S.J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip, Y.W. Heo, T. Steiner, *Progress in Materials Science*, 50 (3), pág. 293, 2005.

- [40] J.M. Calleja, M. Cardona, *Physical Review B*, 16 (8), pág. 3753, 1977.
- [41] T.C. Damen, S.P.S. Porto, B. Tell, *Physical Review*, 142 (2), pág. 570, 1966.
- [42] Callende.Rh, S.S. Sussman, M. Selders, R.K. Chang, *Physical Review B*, 7 (8), pág. 3788, 1973.
- [43] B.C. Cheng, W. Sun, J. Jiao, B.X. Tian, Y.H. Xiao, S.J. Lei, *Journal of Raman Spectroscopy*, 41 (10), pág. 1221, 2010.
- [44] N. Ashkenov, B.N. Mbenkum, C. Bundesmann, V. Riede, M. Lorenz, D. Spemann, E.M. Kaidashev, A. Kasic, M. Schubert, M. Grundmann, G. Wagner, H. Neumann, V. Darakchieva, H. Arwin, B. Monemar, *Journal of Applied Physics*, 93 (1), pág. 126, 2003.
- [45] C.A. Arguello, D.L. Rousseau, R. Luzzi, S.P.S. Porto, *Materials Research Bulletin*, 4 (8), pág. 463, 1969.
- [46] B.H. Bairamov, A. Heinrich, G. Irmer, V.V. Toporov, E. Ziegler, *Physica Status Solidi b-Basic Research*, 119 (1), pág. 227, 1983.
- [47] M. Koyano, P. QuocBao, L.T. ThanhBinh, L. HongHa, N. NgocLong, S. Katayama, *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*, 193 (1), pág. 125, 2002.
- [48] A. Zaoui, W. Sekkal, *Physical Review B*, 66 (17), pág. 174106, 2002.
- [49] K. Tamagake, M. Tsuboi, A.Y. Hirakawa, *Journal of Chemical Physics*, 48 (12), pág. 5536, 1968.
- [50] F.J. Manjon, B. Mari, J. Serrano, A.H. Romero, *Journal of Applied Physics*, 97 (5), pág. 053516, 2005.
- [51] T. Tynell, M. Karppinen, *Semiconductor Science and Technology*, 29 (4), pág. 043001, 2014.
- [52] Z.C. Feng, *Handbook of Zinc Oxide and Related Materials*, CRC Press, U.S.A., 2013.
- [53] A. Janotti, C.G. Van de Walle, *Physical Review B*, 76 (16), pág. 165202, 2007.
- [54] S. Tuzemen, G. Xiong, J. Wilkinson, B. Mischuck, K.B. Ucer, R.T. Williams, *Physica B-Condensed Matter*, 308, pág. 1197, 2001.
- [55] S.B. Zhang, S.H. Wei, A. Zunger, *Physical Review B*, 63 (7), pág. 075205, 2001.
- [56] P. Dorenbos, *Journal of Luminescence*, 122, pág. 315, 2007.
- [57] P. Dorenbos, E. van der Kolk, *Gallium Nitride Materials and Devices II*, 6473, pág. 47313, 2007.
- [58] T. Dietl, H. Ohno, *Materials Today*, 9 (11), pág. 18, 2006.
- [59] C. Liu, F. Yun, H. Morkoç, *Journal of Materials Science-Materials in Electronics*, 16 (9), pág. 555, 2005.
- [60] T.K. Gupta, W.D. Straub, M.S. Ramanachalam, J.P. Schaffer, A. Rohatgi, *Journal of Applied Physics*, 66 (12), pág. 6132, 1989.

Capítulo 2 –Rf-Sputtering. Parâmetros e condições de deposição

2.1 Introdução	18
2.2 Sputtering	19
2.2.1 Rendimento de pulverização	21
2.2.2 Rf-sputtering	21
2.2.3 Uniformidade da deposição.....	23
2.2.4 Sputtering reativo	25
2.3 Cinética de deposição.....	26
2.4 Nucleação e modos de crescimento	29
2.4.1 Formação de estrutura	30
2.5 Influência dos parâmetros de deposição nas propriedades dos filmes	32
2.6 Configuração Experimental.....	35
2.7 Substratos	37
2.7.1 Substratos Cristalinos.....	37
2.7.2 Substratos Amorfos.....	40
2.7.3 Dimensão dos substratos	40
2.8 Limpeza dos substratos	41
2.9 Alvos	41
2.10 Procedimento para a deposição de filmes	42
2.11 Amostras depositadas no âmbito desta tese	44
2.12 Sumário	46
2.13 Bibliografia	46

2.1 Introdução

A pulverização catódica (*sputtering*) é uma técnica experimental de deposição de filmes que, apesar de ter sido descoberta no final do século XIX, só nas últimas décadas foi adaptada à produção em larga escala [1, 2].

Esta técnica de deposição de baixo custo e de interesse no âmbito da fabricação de multicamadas (por exemplo os MEMS), tem sido das mais utilizadas para a deposição de filmes finos de ZnO [3, 4]. As principais vantagens comparativamente com outras técnicas de deposição resumem-se a:

1. Facilidade de deposição de praticamente todo o tipo de materiais (condutores semicondutores e isoladores);
2. Obtenção de filmes com elevada adesão aos substratos;
3. Obtenção de filmes de elevada pureza;
4. Obtenção de filmes com grandes áreas e elevada uniformidade;
5. Facilmente automatizável e ampliável a produção em grande escala;
6. Baixo custo.

Existem inúmeros trabalhos reportados na literatura que refletem a possibilidade de depositar ZnO com elevado grau de orientação em vidro [5], assim como produzir camadas epitaxiais em diferentes substratos, como por exemplo Si [6-8], MgO [9], SrTiO₃ [10-13] e Al₂O₃ [3, 14], entre outros [3, 15].

Os parâmetros de deposição desempenham um papel fundamental e as propriedades dos substratos assumem um papel particularmente relevante no controlo da qualidade do produto final, entre os quais se destacam a pressão parcial dos gases usados na deposição [6], a temperatura do substrato [7] e as propriedades estruturais morfológicas e térmicas dos substratos [8].

Neste capítulo, será descrito o processo físico de formação de vapor fora do equilíbrio térmico por pulverização catódica, identificando os parâmetros físicos que caracterizam o plasma. Considerar-se-ão também as diferentes etapas intermédias envolvidas na deposição dos filmes finos de ZnO, desde a formação de vapor até aos tratamentos após deposição, *ex-situ*.

Apresentar-se-á a configuração experimental utilizada na deposição dos filmes estudados no âmbito desta tese e descrever-se-á o papel dos diferentes parâmetros de deposição (exemplo: temperaturas do substrato, pressões parciais dos gases, distância ao alvo, potência e tipo de

substrato) na obtenção dos filmes de ZnO. As características das amostras estudadas são também quantificadas.

Neste capítulo pretende-se efetuar uma descrição orientada para o papel que a deposição por Rf-*sputtering* assume na influência da criação de defeitos e microestrutura dos filmes de ZnO, que condicionam as propriedades óticas e elétricas dos mesmos. Uma descrição mais exaustiva pode ser consultada em vários livros e artigos de referência [1, 2].

2.2 Sputtering

A técnica de deposição de filmes finos por pulverização catódica distingue-se de outras técnicas de deposição física da fase vapor (PVD) pela forma como este é formado. A pulverização catódica consiste na erosão de átomos ou moléculas de um material alvo através do bombardeamento com iões. Estes iões são criados por ionização de um gás rarefeito (frequentemente usa-se um gás inerte, por exemplo Ar evitando assim reações químicas indesejáveis [16]), através de um campo elétrico gerado entre o alvo e o substrato correspondendo ao cátodo e ânodo, respetivamente. O campo elétrico para além de provocar a ionização atômica, acelera os iões positivos em direção ao alvo, os quais adquirem energia cinética superior à energia de ligação de superfície do alvo, conduzindo à erosão da superfície. Na Figura 2-1 estão esquematizados alguns processos envolvidos na colisão.

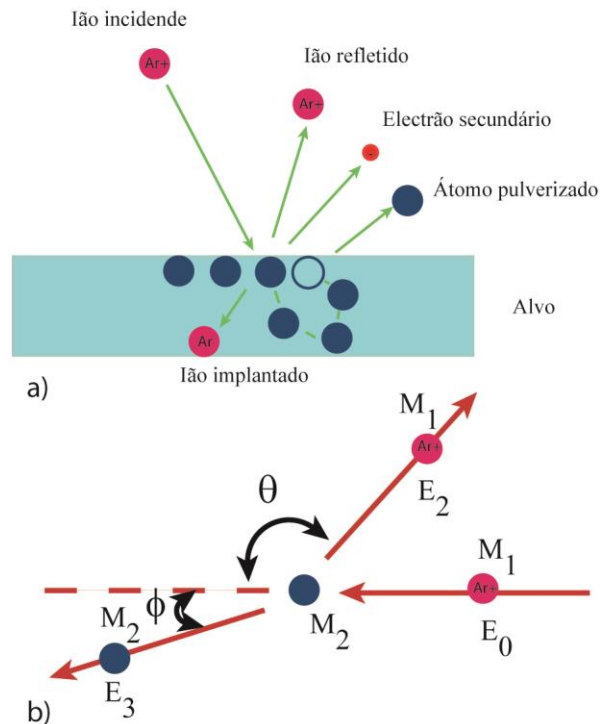


Figura 2-1 Diagrama esquemático: (a) da erosão da superfície no processo de pulverização catódica, (b) do processo de colisão, M_1 e M_2 , massa do projétil e do alvo respectivamente. E_0 corresponde à energia do projétil antes de colidir com o alvo. E_2 corresponde à energia do projétil retrodisperso segundo um ângulo θ . E_3 corresponde à energia da partícula do alvo pulverizada segundo um ângulo ϕ . Figura adaptada de [2].

Como se verifica em qualquer descarga elétrica num gás rarefeito, o processo é auto sustentado devido aos mecanismos de múltiplas colisões entre partículas ionizadas e elétrons secundários. Contudo, muitos destes elétrons são acelerados em direção ao substrato conduzindo a uma menor eficácia como elementos ionizadores do gás e promovem simultaneamente a degradação do filme depositado. Para otimizar a taxa de ionização, de acordo com o trabalho desenvolvido por Penning *et al.* em 1935 [1] coloca-se um campo magnético sob o alvo. O campo magnético tem uma configuração que captura os elétrons em trajetórias helicoidais confinadas no plasma, aumentando a sua densidade e conduzindo a uma maior taxa de ionização. O dispositivo que utiliza o campo magnético é designado por magnetron, Figura 2-2. Existem diferentes configurações e formas de magnetrons mas todos eles tem de obedecer a dois requisitos essenciais: serem condutores para funcionarem como cátodo e bons dissipadores térmicos dado que cerca de 80% da energia presente no plasma é dissipada sob a forma de calor [17]. A vantagem do uso do magnetron, que conduz ao confinamento dos elétrons, deve-se à possibilidade de operar a baixas pressões, cerca de trinta vezes inferior [2].

2.2.1 Rendimento de pulverização

O rendimento de pulverização está associado ao número de átomos/moléculas do alvo que são erodidos por ião acelerado e depende da composição, da orientação e dimensão do grão do alvo [18], da massa, da energia e do ângulo de incidência do ião que colide. O rendimento, S , é expresso por [19]:

$$S(\cos(\theta), E) = \frac{3F_D(\cos(\theta), E, 0)}{4\pi^2 n_2 C_0 U_0} \quad (\text{eq. 2.1})$$

onde, E é a energia do ião incidente, θ o ângulo de incidência do ião, U_0 energia de superfície do alvo, C_0 a secção eficaz de elasticidade atômica do alvo, n_2 a densidade atômica do alvo e F_D a função que resume as propriedades do ião incidente (projétil) descrita por [11]:

$$F_D(\cos(\theta), E, 0) = \alpha \left(\frac{dE}{dx} \right)_n = \alpha n_2 S_n(E) \quad (\text{eq. 2.2})$$

com α a razão da massa do alvo pela massa do projétil e $S_n(E)$ a secção eficaz do poder de paragem nuclear.

As relações (2.1) e (2.2) são elucidativas quanto à dependência do rendimento de pulverização da massa do alvo e do projétil, da energia deste e do potencial de superfície do alvo e do ângulo de incidência da colisão.

2.2.2 Rf-Sputtering

Como os elétrodos isoladores conduzem a uma acumulação de carga à superfície, a diferença de potencial alvo-plasma é compensada resultando na impossibilidade dos iões serem acelerados, impedindo o processo e autossustentabilidade do plasma. Para ultrapassar esta dificuldade e tornar esta uma das técnicas com mais potencial na deposição de filmes, é usada uma voltagem de alta frequência, na gama das ondas rádio em vez de uma tensão contínua. Normalmente é utilizada uma alta tensão com a frequência de 13.56 MHz, frequência autorizada pela autoridade internacional das comunicações [16].

Tal como num sistema de tensão contínua, a ionização é conseguida através do processo de colisão de electrões acelerados com os átomos constituintes do gás. No entanto, neste caso, os electrões oscilam entre o ânodo e o cátodo e é neste percurso de oscilação que adquirem energia cinética para ionizar os átomos que compõem a atmosfera da câmara, levando à formação de iões que praticamente não respondem à alta frequência devido à sua elevada massa [20]. Contudo, devido a esta mobilidade desproporcional entre os electrões e os iões, ocorre acumulação de carga negativa no ânodo e no cátodo ao fim dos primeiros ciclos. Gera-se assim uma tensão média negativa no cátodo designado por efeito retificado de radiofrequência. É esta a tensão responsável pela aceleração dos iões positivos na direção do alvo, funcionando de forma semelhante à tensão de corrente contínua (dc) aplicada num sistema de *sputtering* convencional [16].

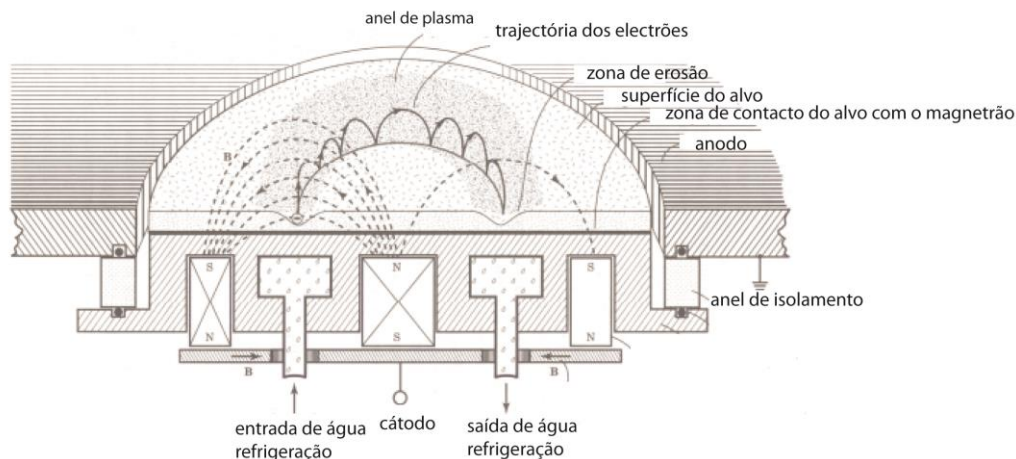


Figura 2-2 Diagrama esquemático de um magnetrão plano. Figura adaptada de [2].

O uso de rádio frequências em vez de uma tensão contínua permite:

1. Realizar pulverização de praticamente todo o tipo de alvos (condutores e não condutores);
2. Operar a baixas pressões conduzindo a um maior rendimento de pulverização, menor contaminação e maior taxa de deposição.

Devido às pressões de trabalho necessárias à formação de um plasma autossustentável serem bastante baixas, a técnica de Rf-Sputtering é muitas das vezes designada como uma técnica de deposição de alto vácuo.

A taxa de *sputtering* é um dos parâmetros que mais influencia a taxa de crescimento não tendo, no entanto, um papel muito preponderante nas propriedades dos filmes depositados, sendo estas muito mais afetadas pela energia das partículas pulverizadas do que pelo seu

número [1, 2]. Esta taxa é diretamente proporcional à potência de rádio frequência e, conseqüentemente, é possível por esta técnica usar potências de deposição mais baixas pois o rendimento de *sputtering* é mais eficiente. Outro importante parâmetro é o livre percurso médio das partículas pulverizadas. A equação seguinte estabelece a relação do livre percurso médio com a pressão [21] na qual se considera que o gás atravessado pela partícula é um gás descrito pela função de distribuição de Maxwell:

$$\lambda_L = \frac{m_g v_p^2}{2\sqrt{\pi} S_{pg}^2 P_g} \frac{1}{v_p \psi \left(\sqrt{\frac{m_g}{2k_B T_g}} \right)},$$

(eq. 2.3)

onde m_g é a massa, v_p a velocidade, P_g a pressão e T_g a temperatura do gás. O parâmetro S_{pg} corresponde ao número de colisões entre os átomos do gás e uma partícula com a velocidade v_p . k_B é a constante de Boltzman. A função ψ é descrita a partir da função de erro de Gauss [21].

2.2.3 Uniformidade da deposição

O modelo frequentemente utilizado para descrever a distribuição de espessuras num filme obtido por Rf-Sputtering é o modelo de uma fonte em forma de anel, tal como representado na Figura 2-3.

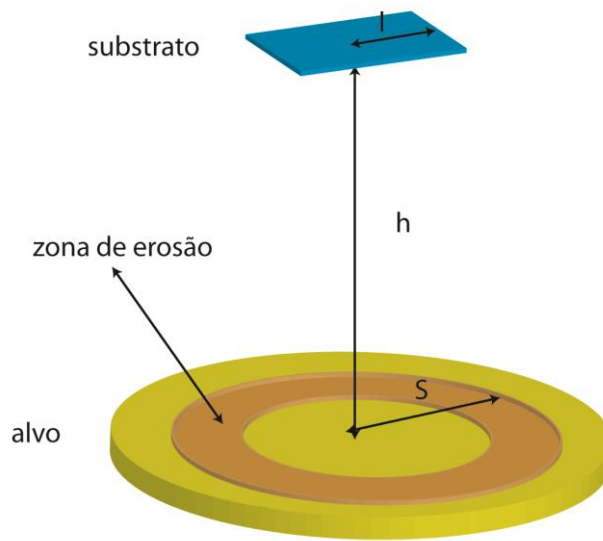


Figura 2-3 Representação esquemática do processo de pulverização [17]. A nomenclatura e parâmetros refletem a descrição da equação (2.4).

A uniformidade dos filmes depositados por Rf-Sputtering depende de diferentes fatores tais como a pressão de trabalho, a distância do alvo ao substrato, (Figura 2-3), a forma do alvo e sua orientação relativamente ao substrato [22, 23]. A dependência da uniformidade do filme com a distância ao alvo e ao longo do substrato é expressa por [1]:

$$d/d_0 = [1 + (S/h)^2]^2 \frac{1 + (l/h)^2 + (l/h)^2}{\sqrt{[1 - (l/h)^2 + (l/h)^2]^2 + 4(l/h)^2}}$$

(eq. 2.4)

onde d_0 é a espessura no centro do filme, d é a espessura a uma distância l , h a distância do alvo ao substrato e S a distância ao centro do anel de erosão.

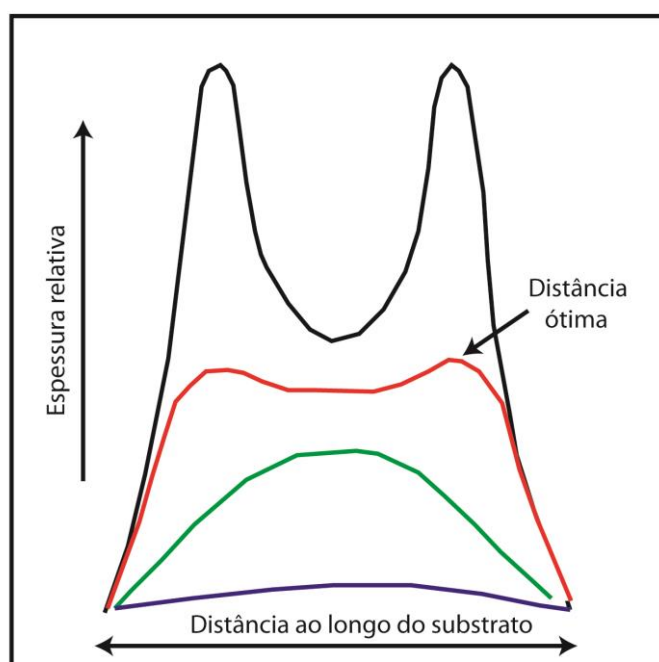


Figura 2-4 Perfil da distribuição da espessura ao longo do substrato, para diferentes distâncias ao alvo (S). As linhas correspondem a várias distâncias ao alvo. Adaptado de [17].

Esta falta de uniformidade na espessura e orientação nos filmes depositados por Rf-*Sputtering* tem sido reportada por diversos autores [24-27]. Para minimizar este problema associado ao efeito geométrico, devido às diferentes geometrias da fonte (pontual) e do substrato (plano), coloca-se o substrato em rotação [4].

2.2.4 *Sputtering* reativo

Até ao momento mencionou-se que o gás ambiente no interior da câmara tem como função ser a fonte de iões responsável pela pulverização do material. Contudo, por vezes são adicionados gases adicionais ao processo de deposição (como por exemplo azoto e oxigénio) com o intuito de promover a estequiometria do material a depositar ou como dopante (por exemplo, o azoto é frequentemente utilizado como dopante do *tipo-p* em ZnO [28]). Neste trabalho, alguns dos processos de deposição do ZnO foram assistidos com oxigénio, tendo como principal objetivo melhorar a estequiometria e consequentemente a cristalinidade das amostras. Contudo, a inserção de oxigénio afeta *per si* outros parâmetros do crescimento, nomeadamente a taxa de deposição [29, 30]. A presença de oxigénio pode contudo, em determinadas

circunstâncias, provocar repulverização do filme [31]. Tal deve-se à possibilidade de se reunirem as condições necessárias para que a energia cinética dos iões, adquirida desde o alvo até ao substrato, seja suficientemente elevada permitindo a ejeção de átomos ou moléculas do filme. Consequentemente, a tentativa de estabelecer uma ligação direta da melhoria da estequiometria com a pressão parcial de oxigénio pode conduzir a interpretações duvidosas. De facto, algumas alterações das propriedades elétricas e óticas de filmes de ZnO devem-se a fatores associados à variação da energia com que as partículas chegam ao substrato e não propriamente com uma melhoria na estequiometria [32]. Trabalhos recentemente publicados [23] reportam este efeito na dopagem intencional do ZnO e enfatizam que o *sputtering* reativo pode ser uma solução para a obtenção da dopagem controlada *tipo-p* deste semiconductor.

2.3 Cinética de deposição

Segundo o modelo de Keller, J.H. *et al.* [30] os processos físicos na deposição de filmes por pulverização podem ser resumidos a quatro etapas:

1. Os iões positivos são acelerados na direção do alvo;
2. Após a colisão destes iões com o alvo é pulverizado material;
3. O material pulverizado é transportado desde o alvo até ao substrato;
4. O material que chega ao substrato é depositado sendo algum deste material reemitido.

A equação que relaciona a taxa de deposição com os diferentes parâmetros que caracterizam estas quatro etapas é expressa de acordo com [30]:

$$Taxa\ Dep = \frac{Y\beta(1 - RE_s) - Y\beta(1 - RE_a)}{1 - (RE_s + RE_a)(1 - \beta) + RE_s RE_a(1 - 2\beta)}$$

(eq. 2.5)

onde, Y corresponde à taxa de pulverização no alvo, RE_s o coeficiente de reflexão do substrato, RE_a o coeficiente reflexão do alvo, β o coeficiente de transmissão do material do alvo para o substrato e Y_s à taxa de pulverização no substrato.

A taxa de deposição constitui um fator de controlo do processo de *sputtering*, mas o controlo das propriedades do material depositado está na cinética da deposição que se relaciona

com a primeira. Os parâmetros que mais influenciam a cinética de deposição de filmes finos correspondem à temperatura do substrato e ao fluxo de massa que chega ao mesmo. A cinética de deposição compreende diferentes etapas como ilustra a Figura 2-5 [33]:

Adsorção física - ocorre quando uma molécula ou átomo ao aproximar-se do substrato sofre interação de Van der Waals. Sob ação desta interação a molécula ou átomo pode mover-se na superfície do filme ao longo de uma determinada distância (efeito de difusão superficial). Durante este percurso as partículas podem ser expelidas do substrato ou formar ligações químicas [2].

Define-se como coeficiente de condensação, (α_c), o inverso da razão entre o fluxo de partículas que chegam ao substrato (J_i) com as que formam ligações químicas neste (J_c), $\alpha_c=J_c/J_i$.

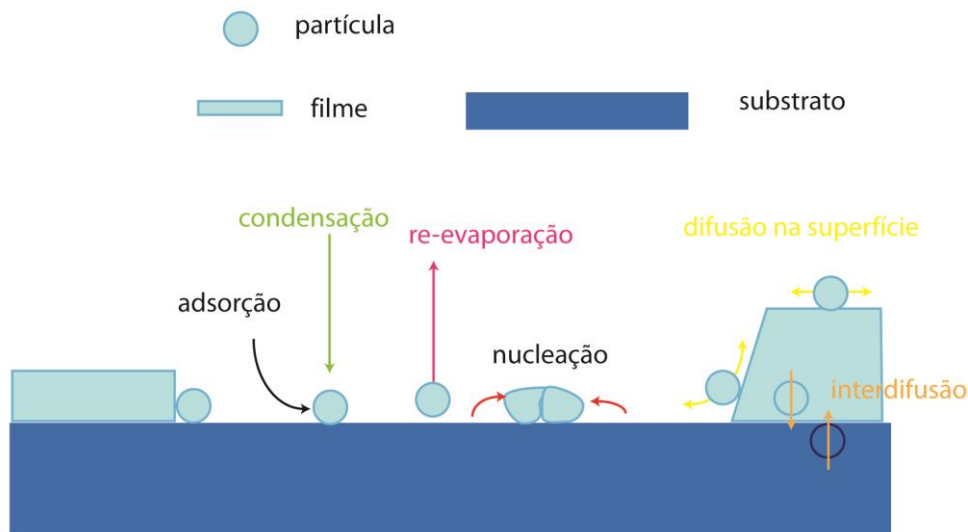


Figura 2-5 Diagrama esquemático dos processos de nucleação e crescimento nas superfícies. Figura adaptada de [34].

Difusão de superfície - esta constitui uma das etapas mais importantes no âmbito dos processos de superfície e que mais afeta as propriedades dos filmes. Durante esta etapa a partícula pode movimentar-se para uma posição energeticamente mais estável, sendo que a difusão favorece a obtenção de um crescimento epitaxial. A difusão na superfície depende da energia térmica fornecida pelo substrato e da energia cinética da partícula adsorvida [35]. Numa deposição a baixa temperatura os átomos que chegam ao substrato e que não possuam energia que lhes permita o processo de difusão ficam ligados ao substrato (ou ao filme já existente) na

posição em que colidem. Uma das formas de quantificar a difusão é a partir do deslocamento da partícula em função do tempo dada por:

$$x = b(Dt)^{1/2}$$

(eq. 2.6)

com b uma constante adimensional, t o tempo e D é o coeficiente de difusão de superfície. Se considerarmos válido o modelo em que a taxa de deposição (equação (2.5)) é diretamente proporcional à potência aplicada, P , e sendo a difusão a nível atômico um processo ativado termicamente (que segue um comportamento de Arrhenius), a relação entre a temperatura do substrato e a potência pode ser estabelecida de acordo com [26]:

$$P = C \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right)$$

(eq. 2.7)

onde E_A é a energia de ativação para a difusão de superfície, como definido previamente k_B é a constante de Boltzman e T a temperatura. O parâmetro C é uma constante que se relaciona com o deslocamento superficial da partícula durante a difusão [26]. Alguns modelos de cinética baseiam-se na deposição balística [36] em que se considera, que devido à ausência de difusão, os átomos pulverizados não tem energia suficiente para se moverem depois de atingirem o substrato. Neste caso há uma forte probabilidade de se formarem vales, ou seja zonas sem deposição, que são vulgarmente designadas por zonas sombra. A temperatura assume também um papel muito importante na nucleação e conseqüentemente no modo de crescimento do filme. Assim, é necessário ter em conta o balanço entre a difusão e a nucleação para definir a temperatura de deposição (temperatura de efeito de epitaxia).

2.4 Nucleação e modos de crescimento

A nucleação é uma das etapas intermédias da deposição de um filme fino que mais afeta a seu modo de crescimento. A nucleação é fortemente afetada pela tensão superficial do substrato, pela composição química, orientação cristalográfica e morfologia local. No caso da deposição, como estão envolvidos dois materiais é necessário ter em conta as tensões superficiais da superfície livre do filme e do substrato e da interface entre o filme e o substrato [2]. Podem ocorrer diferentes modos de crescimento, dependendo da variação da energia total de superfície, $\Delta\gamma$, antes e após a deposição. Onde $\Delta\gamma$ corresponde à soma das energias de superfície do filme, substrato e interface, caracterizando assim a interação entre o substrato e as partículas adsorvidas.

Existem três modos distintos de crescimento (Figura 2-6) [37], dois deles correspondem a casos limites para os quais a variação da energia total de superfície é positiva ou negativa ($\Delta\gamma < 0$ e $\Delta\gamma > 0$), correspondendo estes casos limites aos modos de crescimento de Frank-van der Merwe e Volmer-Weber, respetivamente. O modo de Frank-van der Merwe ocorre quando a interação entre o substrato e os átomos adsorvidos é muito maior do que a interação entre estes, observando-se, neste caso, um crescimento camada a camada (*layer by layer*). No caso do modo de Volmer-Weber os átomos adsorvidos interagem mais fortemente entre si do que com o substrato e, conseqüentemente, promove-se o crescimento de pontos tridimensionais à superfície. O caso intermédio corresponde ao modo de Stranski-Krastanov como ilustra a Figura 2-6.

No método de Stranski-Krastanov, frequentemente utilizado no crescimento de pontos quânticos. O primeiro período de crescimento é fortemente influenciado pela interação substrato átomos adsorvidos levando à formação de uma camada de adaptação (*wetting layer*). Contudo após se atingir uma espessura crítica do filme, o crescimento camada a camada pode tornar-se desfavorável devido ao aumento da tensão de deformação elástica entre o substrato e o filme, induzida pelas diferentes constantes de rede, promovendo o aparecimento de pontos tridimensionais cuja forma e composição são fortemente dependentes dos parâmetros de crescimento [34].

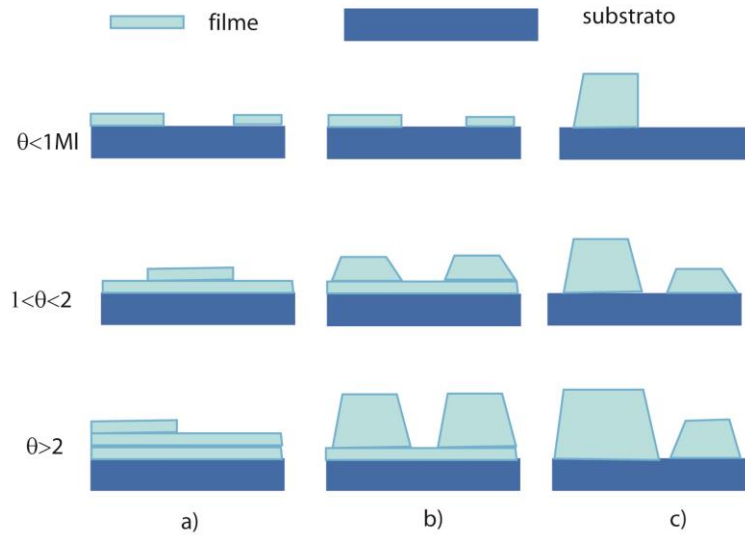


Figura 2-6 Diagrama esquemático dos modos de crescimento heteroepitaxial: (a) Frank-van der Merwe (b) Volmer-Weber e (c) Stranski-Krastanov. Figura adaptada de [34].

2.4.1 Formação de estrutura

O tipo de estrutura que se forma ao longo do crescimento depende essencialmente das diferentes etapas descritas anteriormente: adsorção, difusão e nucleação. Thornton, *et al.* [38] propuseram um modelo para a deposição de filmes de ZnO em substratos de Silício que ilustra como estes parâmetros se correlacionam e afetam a estrutura e a morfologia dos filmes depositado, Figura 2-7.

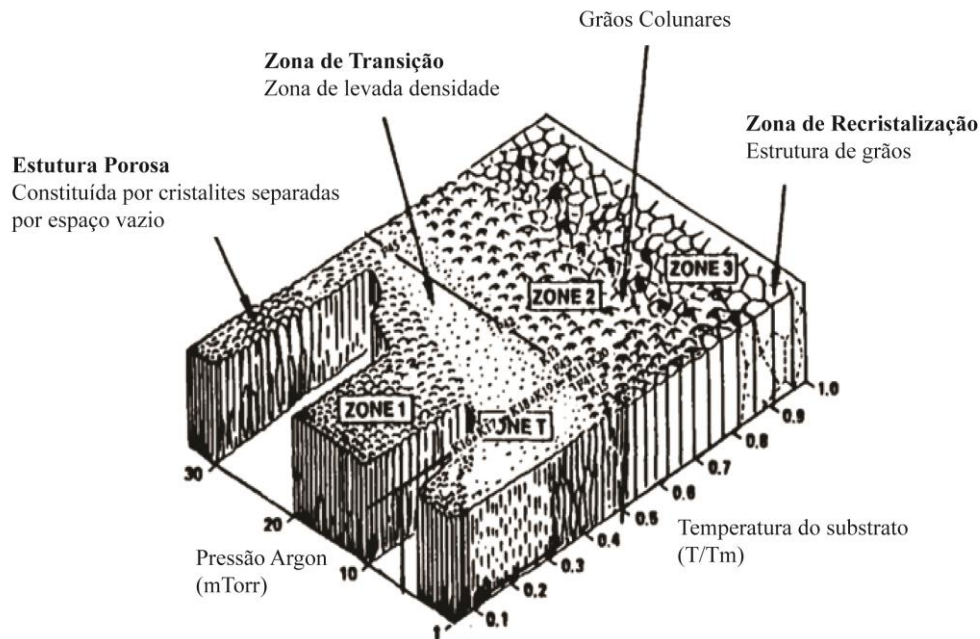


Figura 2-7 Diagrama de zonas estruturais em função da pressão de argônio e da relação (T/T_m) da temperatura do substrato, T , e temperatura de fusão, T_m , do ZnO. Figura adaptada de [34].

O diagrama da Figura 2-7 é constituído por quatro zonas distintas (zonas 1, 2, T e 3) que são definidas pelas diferentes razões entre a temperatura do substrato e a temperatura de fusão do material depositado conduzindo à obtenção de diferentes tipos de estrutura.

Zona 1, $T/T_m < 0.1$: Zona de estrutura colunar de baixa dimensão lateral. Caracteriza-se por ser uma zona em que há uma baixa difusão dos átomos/moléculas depositados e conseqüentemente ocorre uma elevada densidade de espaços não preenchidos entre as colunas (*voids*). Esta zona tem maior dependência com a pressão de Argon, pois neste regime de temperaturas a adsorção de Argon limita a difusão e assim este tipo de estrutura prevalece nos casos com elevada pressão de Argon mesmo a temperaturas de deposição elevadas.

Zona T, $0.1 < T/T_m < 0.5$: Esta zona caracteriza-se por ser a zona de transição da zona 1 para a zona 2. Comparativamente com a zona anterior, ocorre uma diminuição da densidade de espaços vazios associada à promoção de uma maior difusão de superfície. Nesta região começa a identificar-se fenómenos de coalescência.

Zona 2, $0.5 < T/T_m < 0.75$: Associado a uma maior difusão de superfície, esta é uma zona de forte coalescência em que a estrutura colunar tem uma maior dimensão lateral e

apresenta melhor definição. Esta é uma zona caracterizada pela presença de cristalites bem definidas.

Zona 3, $T/T_m > 0.75$: Zona de forte coalescência e cristalização. Zona em que os grãos atingem maiores dimensões e tendem a ser mais isotrópicos. Esta zona praticamente não é afetada pela pressão de argon pois este praticamente não é adsorvido a estas temperaturas. A existência de espaços vazios é também inexistente.

Embora este modelo não tenha em consideração o efeito de outros parâmetros (tais como o efeito do substrato utilizado) constitui um dos modelos mais relevantes no âmbito da deposição de filmes de ZnO uma vez que estabelece relações entre o efeito da temperatura e da pressão ambiente (Árgon) na forma como é desenvolvida a estrutura depositada. O modelo tem sido validado e melhorado por trabalhos mais recentes [30].

Nos capítulos cinco a sete desta dissertação discutir-se-á de forma mais exaustiva a influência que estes parâmetros assumem nas propriedades cristalinas e óticas dos filmes de ZnO depositados por Rf-Sputtering.

2.5 Influência dos parâmetros de deposição nas propriedades dos filmes

A **temperatura de deposição** é um dos parâmetros que mais influencia as propriedades dos filmes finos [39], nomeadamente na orientação de crescimento [5]. Existem diferentes trabalhos que relacionam as propriedades do ZnO em função da temperatura do substrato tentando estabelecer uma correlação com a estequiometria, cristalinidade e morfologia [8]. Por um lado, o aumento da temperatura vai permitir uma maior mobilidade da espécie depositada, por outro, induzir defeitos pontuais entre os quais se destaca a formação de lacunas de oxigénio devido à sua maior mobilidade, [7]. Do ponto de vista estrutural este parâmetro assume um papel de relevo na dimensão do grão, e nos estados de tensão dos filmes [8]. Ou seja a temperatura de deposição tem uma forte influência nos parâmetros de mosaicidade, tais como: micro-inclinação (*tilt*), tensão heterogénea, coerência vertical e coerência lateral dos grãos.

Pelo facto de o substrato e o filme apresentarem diferentes coeficientes de expansão térmica, a temperatura do substrato durante a deposição tem um papel de relevo como é traduzido pela equação seguinte que estabelece a relação da deformação térmica ($\epsilon_{t\acute{e}rmica}$) com a temperatura do substrato (T_{sub}):

$$\varepsilon_{t\u00e9rmica} = (\alpha_{ZnO} - \alpha_{sub}) \times (T_{sub} - T_{amb})$$

(eq. 2.8)

em que α_{ZnO} e α_{sub} correspondem aos coeficientes de expansão t\u00e9rmica do filme e do substrato respetivamente. T_{amb} \u00e9 a temperatura ambiente e T_{sub} a temperatura do substrato.

Um outro aspeto que devemos ter em conta quando consideramos o efeito da temperatura est\u00e1 relacionado com transi\u00e7\u00f5es do modo de crescimento de nuclea\u00e7\u00e3o 2D para nuclea\u00e7\u00e3o 3D. Existem evid\u00eancias experimentais que indiciam que a morfologia \u00e9 melhorada, assim como as propriedades estruturais do ZnO, at\u00e9 a uma temperatura pr\u00f3xima dos 650 \u00b0C. Diversos estudos t\u00eam evidenciado que para temperaturas de deposi\u00e7\u00e3o acima dos 700 \u00b0C ocorre a transi\u00e7\u00e3o do modo de crescimento, nuclea\u00e7\u00e3o 2D para 3D, resultando na degrada\u00e7\u00e3o da morfologia da superf\u00edcie [40, 41]. Na Figura 2-7 est\u00e1 representado um diagrama de zonas estruturais que relaciona a temperatura do substrato com o tipo de estrutura obtida, realizado por Thornton *et al.* para amostras de ZnO depositadas em sil\u00edcio.

A **press\u00e3o de trabalho** tem especial impacto na energia das part\u00edculas que chegam ao substrato. Quanto maior for a press\u00e3o parcial menor a energia com que as part\u00edculas chegam ao substrato devido \u00e0 diminui\u00e7\u00e3o do livre percurso m\u00e9dio (termaliza\u00e7\u00e3o da distribui\u00e7\u00e3o das velocidades). Como consequ\u00eancia, estas part\u00edculas t\u00eam uma menor mobilidade \u00e0 superf\u00edcie, resultando na maioria dos casos, numa diminui\u00e7\u00e3o da qualidade cristalina [42-44]. Contrariamente, quanto menor for a press\u00e3o de trabalho mais alta \u00e9 a energia com que as part\u00edculas pulverizadas atingem o substrato aumentando assim a probabilidade de provocar repulveriza\u00e7\u00e3o do filme. Deste modo, deve ter-se em considera\u00e7\u00e3o que a otimiza\u00e7\u00e3o da press\u00e3o parcial ideal para os objetivos pretendidos deve de ser feita considerando estes aspetos e os aspetos j\u00e1 referidos anteriormente relativos ao rendimento da pulveriza\u00e7\u00e3o [25].

A **dist\u00e2ncia ao alvo** tem especial import\u00e2ncia se considerarmos que a orienta\u00e7\u00e3o do ZnO \u00e9 afetada pela rela\u00e7\u00e3o da taxa de deposi\u00e7\u00e3o com a energia das part\u00edculas que chegam ao substrato [25]. Uma das formas de diminuir esta energia consiste em aumentar a dist\u00e2ncia do substrato ao alvo aumentando assim a probabilidade de colis\u00e3o destas part\u00edculas. Obviamente que com o aumento da dist\u00e2ncia, a taxa de deposi\u00e7\u00e3o vai diminuir, no entanto, uma forma f\u00e1cil de a manter constante, \u00e9 aumentado a pot\u00eancia de Rf. A dist\u00e2ncia ao alvo \u00e9 essencial para controlar o fluxo das part\u00edculas, a distribui\u00e7\u00e3o e energia com que as part\u00edculas pulverizadas chegam ao substrato.

A **potência de Rf** afeta principalmente a taxa de rendimento de *sputtering* e, conseqüentemente, está diretamente relacionada com a taxa de deposição [30, 44]. Encontra-se reportado na literatura que existe uma dependência linear da taxa de deposição com a potência Rf, ou seja, [35]:

$$P = aR$$

(eq. 2.9)

sendo R a taxa de deposição, a uma constante de proporcionalidade e P a potência Rf. Esta relação resulta do facto de que com o aumento da potência ocorre um aumento da tensão média no cátodo, expressa por [4]:

$$P = kV^{n+1}$$

(eq. 2.10)

sendo P a potência de Rf e V o potencial no cátodo. k e n são constantes que dependem de vários parâmetros, como por exemplo da pressão de trabalho. Como consequência de um potencial mais alto no cátodo, os iões positivos adquirem uma maior energia cinética resultando numa maior taxa de pulverização.

Segundo alguns autores a qualidade cristalina depende do fluxo de partículas que para baixas potências podem não ser pulverizadas de forma eficiente, dando origem a filmes mais policristalinos (baixa energia cinética) ou mesmo ausência de filme. De igual modo, para altas potências, o elevado fluxo de partículas pode não dar tempo à partícula para encontrar o local energeticamente mais estável [45].

A potência máxima de trabalho, desprezando o efeito nas propriedades do filme, é normalmente condicionada pela temperatura que o magnete pode suportar (cerca de 80 °C), ou seja, depende das propriedades térmicas do material que o compõe e da capacidade de dissipação térmica do magnetão. A utilização de altas potências pode conduzir a elevadas temperaturas no alvo que poderão alterar as propriedades do mesmo, resultando inclusive em danos físicos como fissuras [4].

2.6 Configuração Experimental

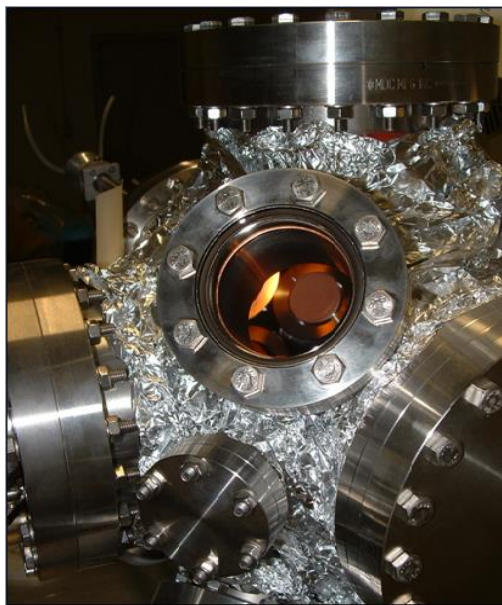


Figura 2-8 Fotografia da câmara de deposição por Rf-Sputtering instalada no Departamento de Física da Universidade de Aveiro, utilizada no crescimento dos filmes de ZnO em estudo.

A câmara de deposição utilizada, Figura 2-8, possui a possibilidade de funcionar com três magnetrons independentes de 5.08 cm em simultâneo. Acoplado à mesma encontra-se um sistema de vazio constituído por uma bomba rotativa para fazer vácuo primário e uma bomba turbo molecular para realizar alto vazio permitindo atingir 2×10^{-8} mbar. Esta câmara possui duas entradas de gases independentemente controladas por controladores de fluxo de massa, até 100 sccm. Uma das entradas é utilizada para o Árgon, a segunda entrada é usada tanto para a realização de Rf-Sputtering reativo ou como no caso desta dissertação, para a inserção de oxigénio durante e após a deposição.

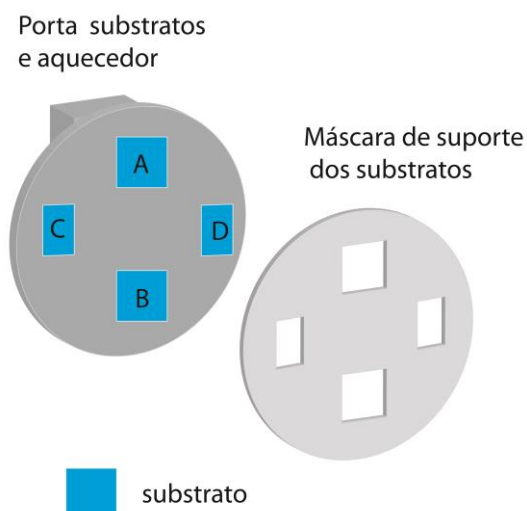


Figura 2-9 Representação esquemática do suporte de substratos e aquecedor destinado à deposição dos filmes de ZnO. As letras A, B, C, e D assinalam as posições dos substratos no aquecedor.

Na Figura 2-9 é apresentado um esquema que ilustra como os substratos estão dispostos em relação à máscara e ao bloco aquecedor. A máscara é fixada ao bloco aquecedor com quatro parafusos e tem duas funções principais: proteger a superfície do aquecedor e suportar os substratos. Os substratos são colocados entre o aquecedor e a máscara. O contacto térmico é realizado por pressão possuindo cerca de 75% de eficiência. Para aumentar esta eficiência de transferência térmica é colocada pasta de prata entre o substrato e o bloco aquecedor obtendo-se assim uma eficiência de 94%. Refira-se que existem alguns estudos reportados na literatura que revelam que este tipo de suporte conduz a problemas relacionados com a uniformidade dos filmes [29]. Efetivamente a máscara metálica em contacto com o substrato pode ser uma fonte de não uniformidade térmica. Se consideramos ainda as dimensões dos substratos, no máximo $10 \times 10 \text{ mm}^2$, o efeito da máscara pode ser considerável. Como se identifica na Figura 2-9 o sistema permite efetuar a deposição de quatro amostras simultaneamente (no mesmo ou em diferentes substratos). No caso de substratos de vidro, em que são usados substratos com dimensão de $30 \times 30 \text{ mm}^2$ apenas é possível depositar uma amostra de cada vez. A temperatura máxima nesta configuração experimental é de $850 \text{ }^\circ\text{C}$

O magnetron usado é um magnetron comercial balanceado, sendo que a geometria dos magnetes está desenhada de modo a que as linhas de campo magnético permitam um confinamento do plasma junto ao alvo. Esta configuração permite a obtenção de um plasma mais denso com menor pressão e ao mesmo tempo diminui o efeito de bombardeamento iónico dos filmes.

2.7 Substratos

Neste trabalho foram usados diferentes substratos na deposição dos filmes, selecionados em função da sua estrutura cristalina, das constantes de rede, das suas propriedades térmicas, energia de superfície, rugosidade, contaminações de superfície, reações químicas com os gases ambientais, disponibilidade comercial e do seu custo. Na Tabela 2-2 resume-se as características principais dos substratos usados no âmbito desta tese.

O melhor substrato para a deposição dos filmes finos de ZnO seria a eventual utilização de monocristais de ZnO (homoepitaxia) de forma a minimizar o aparecimento de defeitos na interface associados à inadaptação dos parâmetros de rede e controlar a direção de crescimento [3]. Contudo, como o trabalho em questão visa a caracterização de defeitos presentes em filmes finos de ZnO, optou-se por deposição heteroepitaxial, por forma a promover a formação de defeitos.

2.7.1 Substratos Cristalinos

Substratos Hexagonais

***c*-Al₂O₃**

Quando se analisa a desadaptação da rede deste substrato com o ZnO verifica-se que esta é de cerca de 37% considerando a relação de epitaxia se estabelece entre os iões de Al da safira e os iões de O do ZnO. No entanto, devido à diferença das dimensões iónicas, a relação de epitaxia ocorre entre os iões de oxigénio do substrato e os iões de zinco do ZnO resultando numa rotação relativa das redes, o que conduz a uma diminuição da desadaptação de redes, sendo o desajuste entre os parâmetros de rede do filme e substrato de cerca de 18.4%. A relação de epitaxia de filmes de ZnO depositados em safira orientada segundo [0001] está representada no esquema da Figura 2-10.

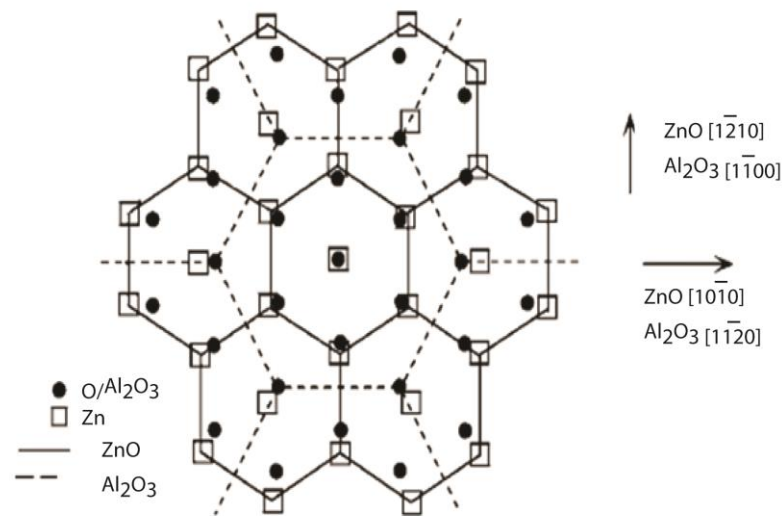


Figura 2-10 Relação epitaxial entre o ZnO e o substrato de safira, orientada segundo o eixo-c [3].

MgO

O MgO sendo um substrato com uma estrutura cúbica, aparentemente não devia apresentar vantagens para ser considerado como uma opção para deposição de ZnO. Contudo, muitos trabalhos têm demonstrado que o MgO pode afetar a direção de crescimento do ZnO, podendo assim controlar-se a direção de crescimento do filme depositado [9]. Tal como para o caso do GaN, as vantagens de se obter ZnO orientado segundo a direção-*a* reside no facto de crescer o material segundo direções não polares. O ZnO é um material polar, que cristaliza na estrutura *wurtzite* em que na direção-*c* existe uma polarização instantânea que dá origem a um campo elétrico da ordem de 1 MeV/cm [3, 46]. Este campo elétrico tem consequências nas propriedades luminescentes do material, reduzindo o acoplamento das funções de onda do eletrão e do buraco nas bandas de condução e de valência, respetivamente, diminuindo assim a eficiência quântica de recombinação. No caso em que a direção de crescimento dominante é segundo a direção [10 $\bar{1}$ 0] verifica-se que a relação de epitaxia estabelecida entre o substrato e o filme se resume a (10 $\bar{1}$ 0) ZnO || (001) MgO. Alguns autores [9] já reportaram a deposição de filmes finos de ZnO não polar com esta relação epitaxial, assim como a presença de diferentes domínios com orientações diferentes rodados de 30°.

SrTiO₃

Tal como no caso do substrato de MgO, vários estudos têm demonstrado que a orientação dos filmes finos de ZnO sobre SrTiO₃ pode ser controlada através da temperatura e da pressão dos gases [47]. Para além do facto de este substrato poder permitir a manipulação da orientação dos filmes depositados, as propriedades físicas do titanato de estrôncio (ferroelétricas, ferromagnéticas, supercondutividade, entre outras) fazem deste substrato um interessante material para o desenvolvimento de futuros dispositivos. O facto do ZnO poder ser um bom candidato ao desenvolvimento de dispositivos com novas potencialidades quando depositado sobre este substrato [48] levaram a que SrTiO₃ fosse considerado como uma opção neste trabalho. O titanato de estrôncio apresenta a particularidade de ter um coeficiente de expansão térmica no plano a 800 °C de $9.43 \times 10^{-6} K^{-1}$ próximo do ZnO ($9.3 \times 10^{-6} K^{-1}$) [13].

Si

A escolha do silício como substrato para a deposição de ZnO relaciona-se com a possibilidade de desenvolver dispositivos baseados nestes dois semicondutores, usufruindo do facto da tecnologia do silício estar extremamente amadurecida. Este substrato domina a atual indústria eletrónica, pelo que a compreensão e otimização da deposição de ZnO neste material é crucial para o desenvolvimento de dispositivos como por exemplo SAW's (do inglês *surface acoustic waves*) devido as boas propriedades piezoelétricas do ZnO.

No entanto, em termos de estrutura cristalina, o Si apresenta uma elevada inadaptação dos parâmetros de rede, cerca de 40%, relativamente ao ZnO. Para além deste inconveniente, facilmente se forma uma camada de SiO₂ amorfa na superfície do Si [33]. Esta camada de SiO₂ pode ser removida usando um ataque químico com ácido HF, não sendo no entanto garantida a sua remoção total. Uma das formas de evitar esta camada óxida amorfa é através da deposição de uma camada intermédia (*buffer layer*), sendo esta a estratégia utilizada por vários autores considerando diferentes materiais [49].

Vários grupos têm demonstrado recentemente que é possível depositar ZnO fortemente texturados na direção segundo o eixo-*c* com relação epitaxial com o Si [6, 50] apesar da enorme desadaptação de redes entre estes dois materiais. Nesta tese serão apresentados resultados de filmes finos de ZnO fortemente texturados com a direção [0001] mas sem apresentarem qualquer relação de epitaxia com o Si (ver capítulo 7).

2.7.2 Substratos Amorfos

Vidro

Comparativamente a todos os outros, o vidro constitui o substrato mais acessível tanto em questão de disponibilidade como de preço. No entanto e embora seja um dos substratos mais utilizados, neste caso não podemos falar em epitaxia visto não existir ordem cristalográfica nestes substratos. Pelo facto de ser bastante mais económico os estudos de uniformização da deposição foram feitos nestes substratos que se revelaram importantes na discussão apresentada nos capítulos subsequentes.

2.7.3 Dimensão dos substratos

Todos os substratos usados na deposição possuíam dimensões de $5 \times 5 \text{ mm}^2$ e $10 \times 10 \text{ mm}^2$, exceto no caso dos de filmes depositados em vidro cujas dimensões correspondiam a $30 \times 30 \text{ mm}^2$. Na Tabela 2.1 apresenta-se um resumo das características dos substratos utilizados na deposição de filmes de ZnO estudados nesta tese.

Tabela 2.1 Resumo de algumas propriedades físicas dos substratos utilizados para a deposição de filmes finos de ZnO nesta dissertação.

Material	Plano paralelo à superfície	Estrutura cristalina	Parâmetros de rede a_0, b_0, c_0 (nm)	Coefficientes de expansão térmica (K^{-1})	Desadaptação das redes (%)
Al_2O_3	(0001)	Hexagonal	$a, b = 0.475$ $c = 1.298$	8.1×10^{-6} [3]	46.1
MgO	(100)	Cúbica	$a, b, c = 0.421$	8.0×10^{-6}	29.6
SrTiO_3	(100)	Cúbica	$a, b, c = 0.39$	9.4×10^{-6} [13]	20.0
Si	(100)	Cúbica	$a, b, c = 0.53$	3.59×10^{-6} [3]	63.1
vidro	-----	amorfo	-----	-----	

* transformação de fase de romboédrica para cúbica para temperaturas acima dos $435 \text{ }^\circ\text{C}$ [51].

** considerando a fase cúbica

2.8 Limpeza dos substratos

Todos os substratos usados na deposição foram sujeitos a uma limpeza prévia antes de serem inseridos na câmara de deposição. O tratamento consiste num banho ultrasónico de acetona e etanol. No caso dos substratos de silício devido à presença intrínseca da camada de óxido de silício estes foram sujeitos, a um ataque químico com ácido HF com o objetivo de remover esta camada, tendo sido precedida de uma limpeza com ultrasons semelhante à descrita anteriormente.

2.9 Alvos

Os alvos de ZnO com elevado grau de pureza utilizados nesta tese foram alvos comerciais disponibilizados no mercado pelas companhias Kurt Lesker e GoodFellow com as características apresentadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 Tabela de contaminantes presentes nos filmes. Dados do fabricante.

Good Fellow		Kurt Lesker	
contaminante	quantidade (ppm)	contaminante	quantidade (ppm)
C	20	Ag	2
Cl	4	Cd	10
Fe	1	Cu	5
K	30	Fe	1
Mg	10	Pb	20
Mn	2	Sn	10
Na	300	-	-
N	10	-	-
Pb	2	-	-

2.10 Procedimento para a deposição de filmes

As condições gerais utilizadas na deposição dos filmes de ZnO obtidos no âmbito desta tese encontram-se sumariadas na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 Condições limites na deposição dos diferentes filmes.

	ZnO Kurt Lesker*	ZnO Good Fellow*
Alvo	Ar, pureza 99.9999	Ar, pureza 99.9999
Gases	<750 °C	<750 °C
Temperatura do substrato		

* todos os filmes depositados até à série 34 foram obtidos com o alvo da Kurt Lesker tendo os restantes sido obtidos com o alvo da Good Fellow.

Em seguida estão resumidos os diferentes passos seguidos na deposição dos diferentes filmes estão em seguida resumidas:

1. Limpeza dos substratos e sua colocação no porta substratos (aquecedor);
2. Colocação do escudo de proteção dos substratos. Este escudo tem como finalidade impedir que haja deposição durante a limpeza do alvo (*pré-sputtering*);
3. Ajusta-se a distância do alvo ao substrato;
4. No caso de existir mais do que um alvo na câmara devem-se proteger com o escudo para que não haja contaminação destes durante a deposição;
5. Fecha-se a câmara e faz-se vazio na mesma;
6. Frequentemente, e de maneira a impedir que existam substâncias sobre o substrato, operam-se vários ciclos de subida e descida de temperatura de forma a desgasificar e eliminar resíduos. Este tipo de ciclos é extremamente importante quando se usa tinta de prata;
7. Coloca-se os substratos à temperatura desejada;
8. É inserido um fluxo de Ar de maneira a obter a pressão parcial desejada;
9. É removido o escudo do alvo, e ligada a fonte de tensão ac (radiofrequência). É aplicada potência para iniciar a formação do plasma;
10. *No caso de se realizar um *pré-sputtering* (limpeza do alvo) deixa-se durante uns minutos e só depois é removido o escudo. Este tempo de *pré-sputtering* também é importante para o sistema estabilizar;
11. É removido o escudo de proteção dos substratos e inicia-se o processo de deposição;
12. No caso de se pretender usar uma atmosfera composta por vários gases, por exemplo Oxigénio e Árgon pelas razões já referidas anteriormente (*sputtering* reativo) procede-se, neste caso, de maneira semelhante à descrita no ponto 8,

sendo que para a iniciação do plasma este gás não é um requisito obrigatório podendo se inserido após o *pré-sputtering*;

13. Ao longo da deposição podem fazer-se variações das pressões parciais dos gases, da temperatura do substrato, da distância alvo-substrato e da potência aplicada ao magnetrão;
14. Ao fim do tempo programado é desligada a fonte de tensão de radiofrequência, termina-se assim a deposição;
15. Etapa pós-deposição: nesta etapa, pode desligar-se o aquecedor e deixar a temperatura baixar de forma natural, ou programa-se uma rampa de arrefecimento. Este arrefecimento pode ser realizado em atmosfera controlada, em vazio, rica em oxigénio e em Árgon. É isolado todo o sistema de vazio da câmara de deposição. Por último é ventilada a câmara até atingir a pressão atmosférica, permitindo assim a abertura da mesma para que se retirem os filmes finos.

* em alguns dos filmes este passo não foi realizado ou seja não foi feito *pré-sputtering*. No entanto assumindo que não é usada nenhuma antecâmara este passo é considerado essencial para garantir a remoção de contaminantes que possam estar depositados sobre o alvo [17].

O processo pós-deposição (etapa 15) é um dos pontos cruciais, devido à eventual influência nas propriedades estruturais e óticas finais do filme [52].

2.11 Amostras depositadas no âmbito desta tese

No âmbito desta tese foram depositados vários filmes finos de ZnO, com a finalidade de compreender a influência dos parâmetros de crescimento nas propriedades estruturais e óticas dos filmes. Nas seguintes tabelas estão resumidas as condições de deposição dos diferentes filmes com indicação dos parâmetros mais relevantes.

Tabela 2.4 Parâmetros de deposição dos filmes de ZnO sobre Al₂O₃.

Referência: Série	temperatura de deposição (°C) posição				pressão parcial de oxigênio $\times 10^{-4}$ (mbar)	pressão parcial de árgon $\times 10^{-3}$ (mbar)	potência (W)	tempo (min)	distância ao alvo (mm)
	A	B	C	D					
Zn30	712	583	712	583	4.0	9.8	40	90	90
Zn33	659	659	659	659	4.0	9.8	53	90	90
Zn38	665	544	665	544	0	9.8	35	100	100
Zn39	665	---	---	---	0	9.8	36	100	100
Zn40	---	---	665	---	0	9.8	35	55	90
Zn43	730	---	---	---	4.0	9.8	37	90	90
Zn45	712	712	712	712	4.0	9.8	36	55	90
Zn46	--	--	757	--	4	9.8	37	76	90

Tabela 2.5 Parâmetros de deposição dos filmes de ZnO sobre MgO sem tratamento pós-deposição.

Referência: Série	temperatura de deposição (°C) posição				pressão parcial de oxigênio $\times 10^{-4}$ (mbar)	pressão parcial de árgon $\times 10^{-3}$ (mbar)	Potência (W)	Tempo (min)	distância ao alvo (mm)
	A	B	C	D					
Zn17	---	---	484	---	5	5	50	45	100

Tabela 2.6 Parâmetros de deposição dos filmes de ZnO sobre Si sem tratamento pós-deposição.

Referência Série	temperatura de deposição (°C)				pressão parcial de oxigênio $\times 10^{-3}$ (mbar)	pressão parcial de árgon $\times 10^{-3}$ (mbar)	Potência (W)	Tempo (min)	distância ao alvo (mm)
	posição								
	A	B	C	D					
Zn31	490	401	490	401	9.8	0.44	40	60	105
Zn50	313	313	313	313	1.5	5	50	90	115
Zn51	313	313	313	313	1.6	5	40	60	100

Tabela 2.7 Parâmetros de deposição dos filmes sobre SrTiO₃ sem tratamento pós-deposição.

Referência Série	temperatura de deposição (°C)				pressão parcial de oxigênio (mbar)	pressão parcial de árgon $\times 10^{-3}$ (mbar)	Potência (W)	Tempo (min)	distância ao alvo (mm)
	posição								
	A	B	C	D					
Zn40	665	---	---	---	0	9.8	35	55	90

Tabela 2.8 Parâmetros de deposição dos filmes sobre vidro sem tratamento pós-deposição.

Referência Série	Temperatura de deposição (°C)	pressão parcial de oxigênio $\times 10^{-3}$ (mbar)	pressão parcial de árgon $\times 10^{-3}$ (mbar)	Potência (W)	Tempo (min)	distância ao alvo (mm)							
							Zn15G	313	1.6	9.8	40	120	110
							Zn16G	313	1.6	9.8	40	120	110
Zn17G	313	1.6	9.8	40	90	100							
Zn18G	390	1.6	5	40	60	110							
Zn19G	390	1.6	5	40	60	110							

2.12 Sumário

Neste capítulo efetuou-se uma breve descrição da técnica de pulverização catódica, Rf-*Sputtering*, descrevendo-se as suas potencialidades e alguns dos parâmetros que influenciam as propriedades do material pulverizado.

É descrita a cinética de crescimento tendo-se introduzido alguns modelos para o tipo de deposição 2D ou 3D, de modo a realçar a influência de alguns fatores no processo de deposição dos filmes e algumas das suas propriedades. Para além dos diferentes parâmetros de deposição discutiu-se a influência dos substratos no material a depositar e caracterizaram-se os diferentes substratos utilizados para a deposição de filmes de ZnO analisados neste trabalho. As informações das características de deposição dos filmes estudados encontram-se sumariadas em tabelas.

2.13 **Bibliografia**

- [1] K. Wasa, S. Hayakawa, *Handbook of Sputter Deposition Technology: Principles, Technology and Applications*, Noyes Publications, U.S.A, 1992.
- [2] D.L. Smith, *Thin-Film Deposition: Principles and Practice*, McGraw-Hill, U.S.A., 1995.
- [3] U. Ozgur, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoç, *Journal of Applied Physics*, 98 (4), pág. 41301, 2005.
- [4] R.K. Waits, *Journal of Vacuum Science & Technology*, 15 (2), pág. 179, 1978.
- [5] S. Singh, T. Ganguli, R. Kumar, R.S. Srinivasa, S.S. Major, *Thin Solid Films*, 517 (2), pág. 661, 2008.
- [6] S.H. Jeong, B.S. Kim, B.T. Lee, *Applied Physics Letters*, 82 (16), pág. 2625, 2003.
- [7] X.H. Li, A.P. Huang, M.K. Zhu, S.L. Xu, J. Chen, H. Wang, B. Wang, H. Yan, *Materials Letters*, 57 (30), pág. 4655, 2003.
- [8] W. Water, S.Y. Chu, *Materials Letters*, 55 (1-2), pág. 67, 2002.
- [9] E. Cagin, J. Yang, W. Wang, J.D. Phillips, S.K. Hong, J.W. Lee, J.Y. Lee, *Applied Physics Letters*, 92 (23), pág. 233505, 2008.
- [10] E. Bellingeri, D. Marre, L. Pellegrino, I. Pallecchi, G. Canu, M. Vignolo, C. Bernini, A.S. Siri, *Superlattices and Microstructures*, 38 (4-6), pág. 446, 2005.
- [11] X.H. Wei, Y.R. Li, J. Zhu, W. Huang, Y. Zhang, W.B. Luo, H. Ji, *Applied Physics Letters*, 90 (15), pág. 151918, 2007.
- [12] X.H. Wei, Y.R. Li, W.J. Jie, J.L. Tang, H.Z. Zeng, W. Huang, Y. Zhang, J. Zhu, *Journal of Physics D-Applied Physics*, 40 (23), pág. 7502, 2007.
- [13] M. Karger, M. Schilling, *Physical Review B*, 71 (7), pág. 075304, 2005.

- [14] H. Morkoç, U. Ozgur, *Zinc Oxide Fundamentals, Materials and Device Technology*, Wiley-VCH, Germany, 2007.
- [15] M. Peres, *Caracterização óptica de amostras de ZnO*, Universidade de Aveiro, 2007.
- [16] G.H. Rue, H.K. Kim, *Review of Scientific Instruments*, 69 (4), pág. 1616, 1998.
- [17] S. Swann, *Physics in Technology*, 19 (2), pág. 67, 1988.
- [18] T.W. Snouse, L.C. Haughney, *Journal of Applied Physics*, 37 (2), pág. 700, 1966.
- [19] H. Oechsner, *Applied Physics*, 8 (3), pág. 185, 1975.
- [20] H.R. Koenig, L.I. Maissel, *Ibm Journal of Research and Development*, 14 (2), pág. 168, 1970.
- [21] T. Nakano, S. Baba, *Vacuum*, 51 (4), pág. 485, 1998.
- [22] D. Song, P. Widenborg, W. Chin, A.G. Aberle, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 73 (1), pág. 1, 2002.
- [23] H. Ratinen, *Applied Physics Letters*, 20 (12), pág. 477, 1972.
- [24] O. Kappertz, R. Drese, M. Wuttig, *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films*, 20 (6), pág. 2084, 2002.
- [25] K. Tominaga, S. Iwamura, I. Fujita, Y. Shintani, O. Tada, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*, 21 (7), pág. 999, 1982.
- [26] D.K. Murti, T.L. Bluhm, *Thin Solid Films*, 87 (1), pág. 57, 1982.
- [27] X.S. Du, Y.D. Jiang, J.S. Yu, J. Li, G.Z. Xie, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 25 (2), pág. 215, 2007.
- [28] G. Brauer, J. Kuriplach, C.C. Ling, A.B. Djuricic, *International Workshop on Positron Studies of Defects (Psd 08)*, 265, pág. 012002, 2011.
- [29] P.D. Davidse, L.I. Maissel, *Journal of Applied Physics*, 37 (2), pág. 574, 1966.
- [30] J.H. Keller, R.G. Simmons, *Ibm Journal of Research and Development*, 23 (1), pág. 24, 1979.
- [31] S.K. Park, J.H. Je, *Physica C*, 254 (1-2), pág. 167, 1995.
- [32] K. Tominaga, T. Yuasa, M. Kume, O. Tada, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Short Notes & Review Papers*, 24 (8), pág. 944, 1985.
- [33] Y.Z. Yoo, T. Sekiguchi, T. Chikyow, M. Kawasaki, T. Onuma, S.F. Chichibu, J.H. Song, H. Koinuma, *Applied Physics Letters*, 84 (4), pág. 502, 2004.
- [34] J.A. Venables, G.D.T. Spiller, M. Hanbucken, *Reports on Progress in Physics*, 47 (4), pág. 399, 1984.
- [35] E. Mirica, G. Kowach, P. Evans, H. Du, *Crystal Growth & Design*, 4 (1), pág. 147, 2004.
- [36] P. Ramanlal, L.M. Sander, *Physical Review Letters*, 54 (16), pág. 1828, 1985.
- [37] C. Ratsch, J.A. Venables, *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 21 (5), pág. S96, 2003.

- [38] J.A. Thornton, *Journal of Vacuum Science & Technology*, 11 (4), pág. 666, 1974.
- [39] W.A. Pliskin, P.D. Davidse, H.S. Lehman, L.I. Maissel, *Ibm Journal of Research and Development*, 11 (4), pág. 461, 1967.
- [40] Y.F. Chen, D. Bagnall, T.F. Yao, *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, 75 (2-3), pág. 190, 2000.
- [41] Y.F. Chen, D.M. Bagnall, H.J. Koh, K.T. Park, K. Hiraga, Z.Q. Zhu, T. Yao, *Journal of Applied Physics*, 84 (7), pág. 3912, 1998.
- [42] B.M. Clemens, *Journal of Applied Physics*, 61 (9), pág. 4525, 1987.
- [43] A. Kinbara, E. Kusano, I. Kondo, *Vacuum*, 51 (4), pág. 475, 1998.
- [44] A. Chaoumead, Y.M. Sung, D.J. Kwak, *Advances in Condensed Matter Physics*, pág. 1, 2012.
- [45] K.K. Kim, J.H. Song, H.J. Jung, W.K. Choi, S.J. Park, J.H. Song, *Journal of Applied Physics*, 87 (7), pág. 3573, 2000.
- [46] Y.T. Ho, W.L. Wang, C.Y. Peng, W.C. Chen, M.H. Liang, J.S. Tian, L. Chang, *Thin Solid Films*, 518 (11), pág. 2988, 2010.
- [47] S. Mal, T.H. Yang, P. Gupta, J.T. Prater, J. Narayan, *Acta Materialia*, 59 (6), pág. 2526, 2011.
- [48] E. Bellingeri, D. Marre, I. Pallecchi, L. Pellegrino, A.S. Siri, *Applied Physics Letters*, 86 (1), pág. 012109, 2005.
- [49] W.R. Liu, Y.H. Li, W.F. Hsieh, C.H. Hsu, W.C. Lee, M. Hong, J. Kwo, *Journal of Physics D-Applied Physics*, 41 (6), pág. 065105, 2008.
- [50] Z.W. Liu, C.W. Sun, J.F. Gu, Q.Y. Zhang, *Applied Physics Letters*, 88 (25), pág. 251911, 2006.
- [51] G.W. Berkstresser, A.J. Valentino, C.D. Brandle, *Journal of Crystal Growth*, 109 (1-4), pág. 467, 1991.
- [52] V. Gupta, A. Mansingh, *Journal of Applied Physics*, 80 (2), pág. 1063, 1996.

Capítulo 3 – Defeitos no ZnO: papel nas propriedades óticas e estruturais

3.1 Introdução	50
3.2 Defeitos pontuais.....	50
3.3 Defeitos extensos	53
3.3.1 Falhas de empacotamento unidimensionais	54
3.3.2 Falhas de empacotamento bidimensionais (planares)	59
3.3.3 Fronteiras de grão.....	59
3.4 Recombinação radiativa de defeitos.....	61
3.5 Processos típicos de recombinação num semiconductor em geral e no ZnO em particular ...	61
3.5.1 Excitações livres e ligados.....	62
3.5.2 Transições satélite de dois elétrons	64
3.5.3 Pares dador-aceitador, transições (e-A), (h-D) e recombinação banda a banda. Dependência da intensidade da luminescência de centros óticos.....	65
3.6 Flutuações de potencial e efeitos nos centros óticos	72
3.7 Luminescência associada a defeitos profundos.....	75
3.7.1 Forma espectral e modelo de coordenada configuracional	77
3.8 Sumário	88
3.9 Bibliografia	89

3.1 Introdução

A tecnologia moderna de dispositivos optoelectrônicos baseados em semicondutores de elevado hiato energético utiliza materiais que possuem elevadas concentrações de defeitos, quer introduzidos por dopagem, quer durante o crescimento (por exemplo as camadas de GaN crescidas em safira-*c* possuem densidades de deslocações da ordem de 10^8 - 10^{10} cm⁻²) [1]. No caso do ZnO também são facilmente identificados defeitos com influência nas propriedades óticas e elétricas [2]. Nesta tese, discute-se o efeito dos defeitos estruturais e pontuais em filmes finos de ZnO depositados por *Rf-Sputtering*, como foi mencionado nos capítulos 1 e 2. A presença destes defeitos na matriz é responsável por alterações na estrutura cristalina periódica de um semicondutor perfeito, levando a modificações das suas características [2-7]

- a) *óticas*: cor e luminescência;
- b) *elétricas*: condutividade elétrica, resistividade, capacidade;
- c) *magnéticas*: ferromagnetismo, paramagnetismo;
- d) *morfológicas*: rugosidade.

De uma forma geral, os defeitos podem ser agrupados em dois grandes grupos que serão descritos nos itens subsequentes: defeitos pontuais e defeitos extensos.

3.2 Defeitos pontuais

Este grupo de defeitos assume um papel de relevo nas propriedades óticas e elétricas de um dado semicondutor. Em particular, os defeitos pontuais de natureza intrínseca ou extrínseca (átomos externos aos constituintes do cristal), são frequentemente responsáveis por grande parte dos processos de recombinação ótica nos semicondutores. No caso de darem origem a defeitos superficiais, estes defeitos pontuais possuem uma baixa energia de ionização, e os estados eletrônicos introduzidos no hiato energético são bem descritos no quadro da aproximação da teoria da massa efetiva. Dentro dos defeitos pontuais, uma possível classificação consistem em considerar os defeitos como [8]:

- a) **Lacunas** – correspondem à ausência de átomos em posições regulares da rede. No caso do ZnO podem coexistir dois tipos de lacunas, a de Zn (V_{Zn}) e a de O (V_O);
- b) **Interstícios** – correspondem à incorporação de átomos da rede ou impurezas em posições intersticiais;

- c) **Substitucionais** – correspondem à localização de átomos impureza em posições regulares da rede. No caso dos semicondutores compostos também pode ocorrer que a substituição corresponda a átomos de uma espécie nos lugares da outra espécie (*antisites*).

Sempre que os defeitos introduzem estados eletrónicos no hiato do material, estes podem ser superficiais ou profundos, consoante a sua localização face aos extremos das bandas de valência e condução, respetivamente. Como mencionado num parágrafo precedente, os defeitos superficiais correspondem a defeitos cujos seus níveis de energia se localizam nas proximidades dos extremos das bandas, sendo adequadamente descritos pela teoria da massa efetiva. Contudo, os níveis de energia dos defeitos podem estar localizados sensivelmente a meio do hiato energético, designando-se, neste caso, por defeitos profundos. De acordo com os trabalhos teóricos de Janotti *et al.* [9], baseados na teoria do funcional da densidade, a concentração de defeitos pontuais no ZnO está relacionada com as condições de crescimento pela seguinte expressão:

$$c = N_{\text{sítios}} \exp\left(\frac{-E_{fd}}{k_B T}\right) \quad (\text{eq. 3.1})$$

onde c corresponde à concentração de defeitos pontuais, $N_{\text{sítios}}$ corresponde ao número de sítios disponíveis para a formação do defeito, E_{fd} corresponde à energia de formação do defeito, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura. A energia de formação de um dado defeito depende das condições e parâmetros de crescimento. A título de exemplo é de esperar uma energia de formação da lacuna de oxigénio seja tanto menor, quanto menor for a sua concentração na atmosfera de deposição. Para defeitos com diferentes estados de carga, como no caso de defeitos intrínsecos no ZnO, a energia de formação depende também da localização do nível de Fermi e do potencial químico [9], sendo este último fortemente dependente do tipo de ambiente durante a deposição, se rico ou pobre em zinco. Na Figura 3-1 apresenta-se uma compilação da localização energética de diferentes níveis energéticos associados a diferentes defeitos intrínsecos no ZnO.

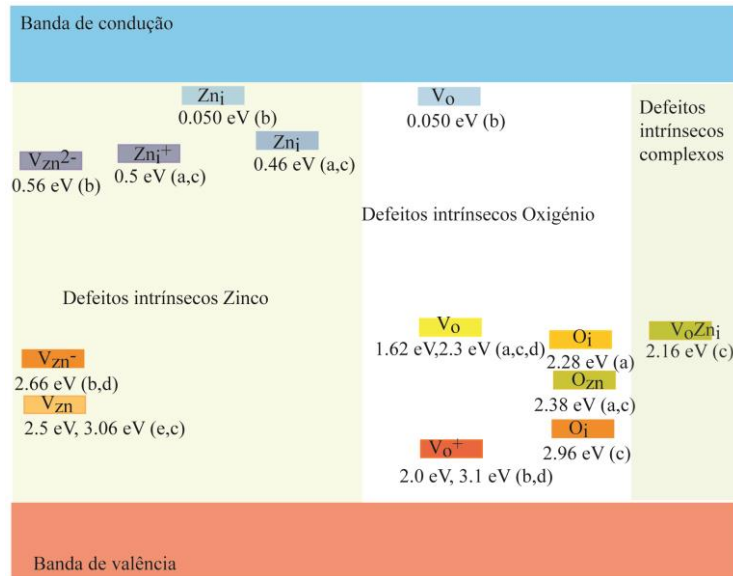


Figura 3-1 Localização energética de diferentes níveis de energia associados a diferentes defeitos intrínsecos no ZnO. a)[10], b)[11], c)[12], d)[13], e) [9]. Adaptado de [14].

Na Figura 3-1 identifica-se que para o mesmo defeito estão assinalados diferentes níveis de energia na banda proibida correspondentes a diferentes estados de carga. Estes níveis de energia $\varepsilon(q/q')$ podem ser descritos em função da posição do nível de Fermi para a qual a energia de formação dos dois estados de carga q e q' é igual [15], isto é, para posições do nível de Fermi abaixo deste nível o estado de carga estável do defeito é q , enquanto que acima deste nível o estado de carga estável do defeito é q' . A relação do nível de energia $\varepsilon(q/q')$ com o nível de Fermi é dada pela seguinte expressão [15]:

$$\varepsilon(q/q') = \frac{[E^f(D^q; E_F = 0) - E^f(D^{q'}; E_F = 0)]}{q' - q} \quad (\text{eq. 3.2})$$

onde $E^f(D^q; E_F = 0)$ e $E^f(D^{q'}; E_F = 0)$ correspondem à energia de formação do defeito D no estado de carga q e q' , respetivamente, quando o nível de Fermi se localiza no topo da banda de valência $E_F = 0$.

Para além dos defeitos nativos devemos ter em conta a presença de defeitos extrínsecos provenientes de contaminações da câmara, do alvo e dos gases usados para a deposição de filmes finos [2, 13] que, tal como os defeitos intrínsecos, podem estar em diferentes estados de carga. A difusão térmica de contaminantes do substrato para o filme é também frequentemente observada, sendo também uma fonte de contaminação.

3.3 Defeitos extensos

Este tipo de defeitos, também designados por defeitos extensos, não são normalmente observados em fotoluminescência, contrariamente aos defeitos pontuais que são vulgarmente óticamente ativos. Contudo, a presença de defeitos extensos nas matrizes gera, frequentemente, elevados campos elétricos que potenciam o aprisionamento de defeitos pontuais [5]. Os defeitos extensos que capturam defeitos pontuais constituem defeitos complexos (ex. defeito pontual-defeito estrutural) e usualmente designam-se por defeitos extensos decorados, dado poderem ser óticamente ativos. Esta constitui uma das maiores dificuldades na análise de centros óticos complexos que envolvam ambos os tipos de defeitos (estruturais e pontuais) não sendo possível, na maioria das situações, efetuar uma separação das suas contribuições utilizando apenas técnicas óticas. Na realidade, a presença e influência dos diferentes tipos de defeitos nas propriedades físicas das matrizes semicondutoras, por exemplo nas propriedades óticas, elétricas e estruturais, encontra-se, frequentemente, inter-relacionadas.

As deslocações mais comuns presentes em filmes finos depositados por técnicas físicas, como a pulverização catódica, podem ser subdivididas em dois grandes subgrupos: falhas de empacotamento unidimensionais e bidimensionais.

Falhas de empacotamento unidimensionais

- cunha
- parafuso
- mistas

Falhas de empacotamento bidimensionais

- falhas de empilhamento

3.3.1 Falhas de empacotamento unidimensionais

Dependendo do tipo de coalescência dos grãos e de adaptação ao substrato, pode formar-se uma elevada densidade de deslocações em linha, que se propagam desde as primeiras camadas do filme e podem-se propagar até à superfície do mesmo (deslocações *threading*).

As deslocações unidimensionais são classificadas a partir do vetor de *Burgers*. Este é definido como o resultado da soma dos vetores de rede em torno de um percurso fechado, em que, no caso de uma rede perfeita, o seu valor é nulo (Figura 3-2). Estas deslocações podem estar distribuídas de forma aleatória ou localizadas nas regiões designadas por fronteiras de grão, descritas posteriormente.

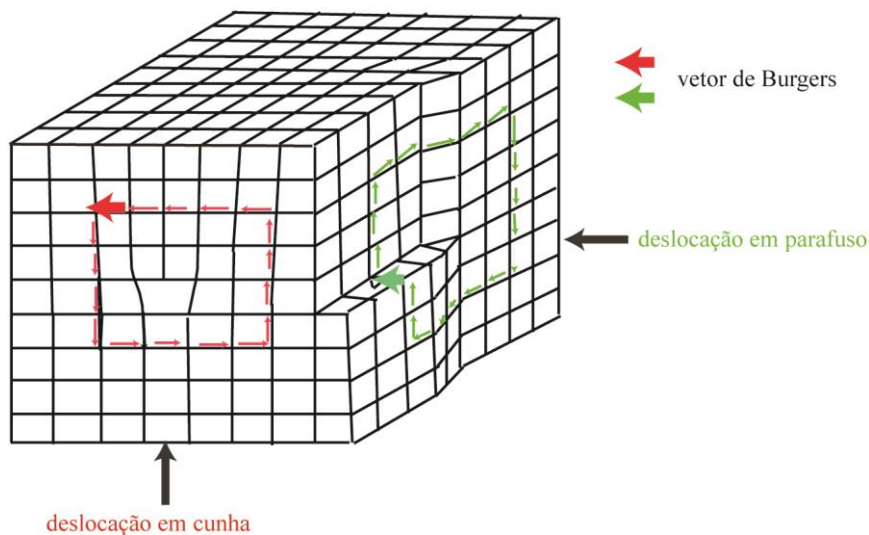


Figura 3-2 Esquema de uma deslocação em cunha e uma deslocação em parafuso. Figura adaptada de [16].

Na Figura 3-3 a) apresenta-se uma estrutura hexagonal compacta a partir da qual, considerando o tetraedro de Thompson para estruturas cúbicas de faces centradas (Figura 3-3 b)), são definidas as direções de cada um dos tipos de deslocações *threading* observáveis em filmes epitaxiais.

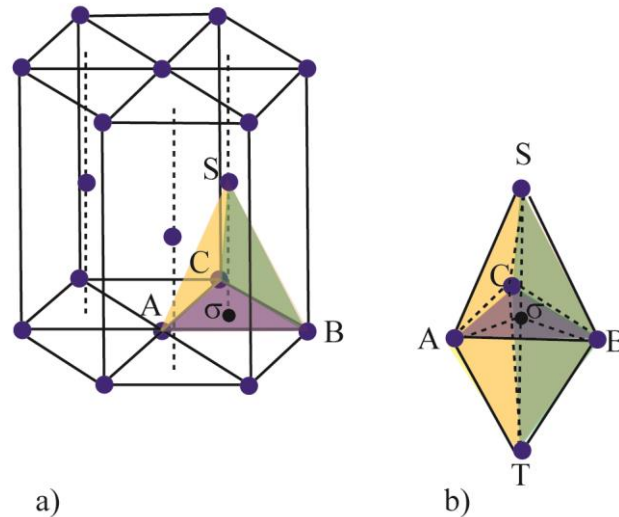


Figura 3-3 a) Esquema de uma estrutura hexagonal compacta. b) Tetraedro de Thompson usado para estruturas cúbicas de faces centradas. A,B,C,S,T e σ são posições atômicas. Adaptado de [17].

As diferentes deslocações são classificadas a partir da sua direção e magnitude, como [17] (ver Figura 3-3):

AB - deslocações tipo cunha com magnitude igual à dimensão da aresta do tetraedro definido por uma estrutura hexagonal compacta, ou seja, correspondente à distância de AB, AC ou CB;

TS – deslocação tipo parafuso com magnitude igual à dimensão do eixo-c, correspondente à distância TS;

SA/TB – deslocações tipo mistas. O vetor de *Burgers* deste tipo de deslocações é resultado da combinação dos dois tipos de deslocações referidos atrás (cunha e parafuso) tendo neste caso o vetor de *Burgers* uma magnitude proporcional à distância SA e TB.

As deslocações do tipo $A\sigma$, σS e AS são designadas como deslocações imperfeitas ao contrário das anteriores, designadas por perfeitas. Esta designação deve-se ao facto do vetor de *Burgers* não ser uma translação perfeita do vetor da rede, ou seja, em módulo a sua magnitude é inferior a um espaçamento unitário da rede. No entanto, de forma semelhante às deslocações perfeitas, o vetor de *Burgers* é definido como o deslocamento de um ponto da rede para outro.

Em função da direção temos então três tipos de deslocações imperfeitas designadas por (ver Figura 3-3 b)):

$A\sigma$ - com o vetor definido pelos dois pontos A e σ , e designada por deslocação em cunha imperfeita;

σ S- com o vetor definido pelos dois pontos σ e S e designada por deslocação em parafuso imperfeita;

AS- com o vetor definido pelos dois pontos A e S e designada por deslocação mista imperfeita. Esta é definida de forma semelhante às deslocações mistas perfeitas, como combinação de deslocações do tipo cunha e parafuso imperfeitas.

Na Tabela 3-1 estão resumidas as direções e as magnitudes para os seis tipos de deslocações esperadas para uma estrutura hexagonal compacta.

Tabela 3.1 Tipos de deslocações presentes na estrutura hexagonal compacta. Tabela adaptada de [17].

Tipo	AB	TS	SA/TB	A σ	σ S	AS
vetor <i>Burgers</i> <i>b</i>	$\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$	[0001]	$\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}3 \rangle$	$\frac{1}{3}\langle \bar{1}100 \rangle$	$\frac{1}{2}[0001]$	$\frac{1}{6}\langle 2203 \rangle$
magnitude <i>b</i>	<i>a</i>	<i>c</i>	$(c^2 + a^2)^{\frac{1}{2}}$	$a/\sqrt{3}$	<i>c</i> /2	$\left(\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}\right)^{\frac{1}{2}}$

As deslocações mais comuns em filmes epitaxiais são as deslocações em linha classificadas como tipo cunha e tipo parafuso (Figura 3-2), com os índices de Miller-Bravais [0001] e $\frac{1}{3}\langle 11\bar{2}0 \rangle$, tendo para o caso do ZnO uma magnitude de 0.52059 e 0.32495 nm, respetivamente [18].

Em filmes finos, como se descreverá seguidamente, para além deste tipo de deslocações unidimensionais, são frequentemente identificadas deslocações planares designadas como falhas de empilhamento (*stacking faults*) [19-21].

A origem de deslocações em filmes finos depositados em diferentes substratos advém, essencialmente, da diferença entre os parâmetros de rede do substrato e do filme. A Figura 3-4 ilustra, de forma esquemática, como é que a acomodação de dois materiais com diferença nas constantes de rede pode resultar numa deformação simétrica, em que não há inclinação, ou numa deformação assimétrica, em que ocorre uma inclinação do material depositado. Nesta figura podemos ver também o desenvolvimento de um defeito estrutural de forma a acomodar a tensão criada pelas tensões resultantes da diferença de parâmetros de rede. São estes defeitos estruturais que, ao propagarem-se pelo filme, dão origem às designadas deslocações unidimensionais. Resumindo, a formação de deslocações surge de forma a acomodar as diferentes tensões resultando na formação de um de filme relaxado.

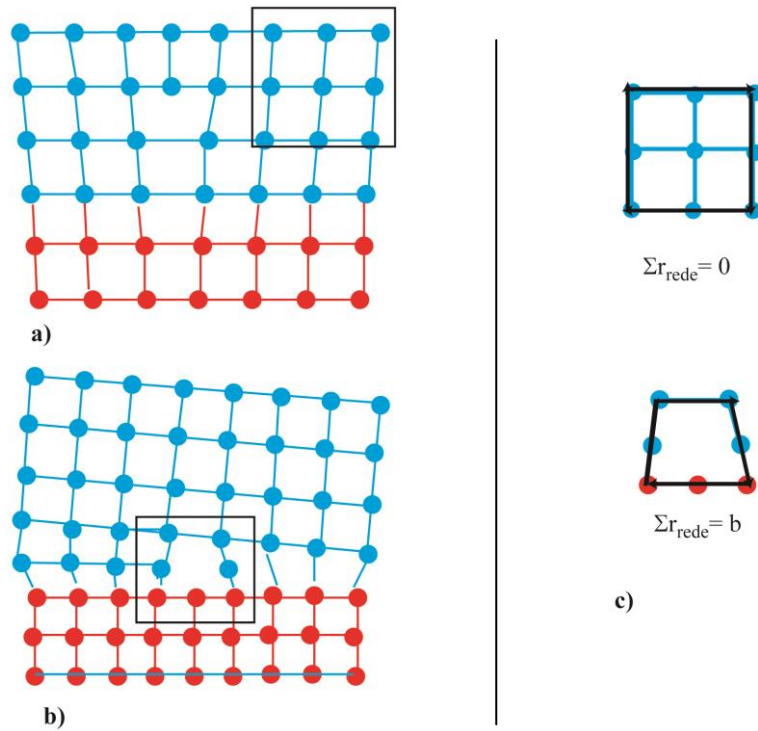


Figura 3-4 a) Deformação simétrica devido à desadaptação das redes. b) Deformação assimétrica devido à desadaptação das redes. c) Resultado da soma dos vetores de rede de percurso fechado de uma rede perfeita e de um percurso em torno de uma deslocação.

Estes defeitos estruturais são centros de dispersão eletrônica e normalmente centros de recombinação radiativa ou não radiativa após a captura de defeitos e/ou portadores de carga, dando lugar a modelos de recombinação (descritos na secção 3.4) que envolvem transições do tipo elétron-buraco ou do tipo pares dador-aceitador. Muitos trabalhos reportados na literatura [22-27] têm estabelecido correlações entre as propriedades óticas e elétricas com a presença deste tipo de defeitos. Weimann, *et al.* [27] estabeleceram uma relação da mobilidade eletrônica transversal (μ_{desl}) com a densidade de deslocações (N_{desl}) do tipo *threading*, expressa por:

$$\mu_{desl} = \frac{\hbar^3 \varepsilon^2 \varepsilon_0^2 c^2}{q^3 f^2 m_*^2 \lambda_D^4 N_{desl}} \times (1 + \zeta_{\perp})^{\frac{3}{2}} \quad (\text{eq. 3.3})$$

em que ζ_{\perp} corresponde à componente de energia cinética transversal dos elétrons, m_* é a massa efetiva dos elétrons, λ_D o comprimento de Debye, e f é um parâmetro estatístico com um valor compreendido entre 0 e 1 que está relacionado com a ocupação das *traps*, as mesmas que estão envolvidas nos processos de fotoluminescência. As outras grandezas na equação correspondem

à notação padrão de carga, constante dielétrica, velocidade da luz e constante de Planck reduzida.

Dependendo do tipo de condutividade do material, *tipo-p* ou *tipo-n*, diferentes autores demonstraram que existe uma acumulação de carga negativa ou positiva (comportamento anfotérico das deslocações) nas proximidades do núcleo da deslocação [28], que conduz a deformações nas bandas de condução e de valência (Figura 3-5). Para além deste efeito, o campo de tensão local provocado pela deslocação pode, como se mencionou anteriormente, induzir a formação de níveis eletrônicos localizados dentro do hiato energético [22], bem como a captura de defeitos pontuais. A secção eficaz de captura de portadores e a localização dos níveis de energia destes defeitos pontuais, são afetados pelo campo local criado pelas deslocações. Ou seja, o mesmo tipo de defeito pontual apresenta um comportamento distinto em ambientes livres de deslocações [25, 28].

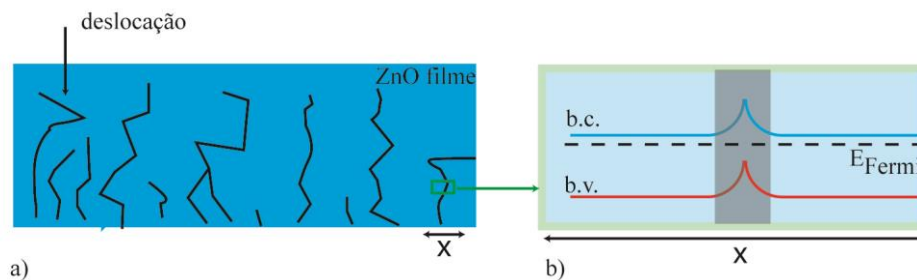


Figura 3-5 a) Esquema de um filme de ZnO com deslocações do tipo *threading*. b) Deformação da banda de condução (b.c.) e banda de valência (b.v.) devido à acumulação de carga junto à deslocação. Adaptado de [28].

A influência das deslocações nas propriedades óticas dos semicondutores tem sido objeto de análise por parte de alguns autores [23, 24, 29, 30] que identificaram uma correlação entre o decréscimo da intensidade da emissão excitónica e dos defeitos pontuais com o aumento da densidade de deslocações associado a um aumento dos processos competitivos de recombinação não radiativa. Para além deste efeito, há também evidências experimentais, de alterações do estado de carga dos defeitos intrínsecos ou extrínsecos localizados junto ao núcleo da deslocação, ou seja alterando significativamente o seu comportamento ótico elétrico e magnético. A natureza das deslocações dominantes também é apontada como sendo determinante para a observação ou não de emissões envolvendo diferentes defeitos profundos [24, 30].

Para além das deslocações *threading*, são também frequentemente encontradas em filmes finos deslocações que não são nem perpendiculares nem paralelas à sua direção de propagação, sendo estas designadas por deslocações mistas, com o vetor de *Burgers*

caracterizado pelos índices de Miller-Bravais $\frac{1}{3}(11\bar{2}3)$. A influência das deslocações mistas nas propriedades óticas e elétricas dos filmes é análoga à descrita anteriormente para as deslocações perpendiculares e paralelas à direção de propagação cunha e parafuso, respectivamente [17].

3.3.2 Falhas de empacotamento bidimensionais (planares)

Falhas de empacotamento bidimensionais (*stacking-faults*) são defeitos planares em que a sequência natural de empacotamento do material é interrompida por remoção ou inserção de um plano extra, diferente da sequência natural. Para o ZnO com estrutura wurtzite a sequência natural de empacotamento é AaBbAaBb segundo a direção [0001], em que as letras maiúsculas e minúsculas correspondem aos dois constituintes, oxigênio e zinco [2].

Falhas de empacotamento bidimensionais podem surgir como fronteira entre dois grãos ou como condensação de lacunas ou interstícios, surgindo assim um plano fora do empacotamento natural [31]. Este tipo de falha de empacotamento depende fortemente das condições de crescimento, pois um filme não estequiométrico tem uma maior probabilidade de formação deste tipo de defeitos [32]. Vários trabalhos reportados na literatura que combinam técnicas óticas e estruturais têm correlacionado alguns centros luminescentes com níveis energéticos aceitadores e dadores, induzidos por este tipo de defeitos [21, 33, 34].

3.3.3 Fronteiras de grão

A fronteira de grão é definida como a região que separa dois grãos de diferentes fases ou rodados entre si, Figura 3-6 a). Fronteiras de grão da mesma fase correspondem à região em que os átomos deixam de estar na sua posição regular, sendo a largura média desta região da ordem de duas vezes o raio atômico dos átomos que compõem o grão [35]. Por diferentes razões, mas principalmente devido às condições de crescimento, estas regiões podem ser bastante superiores, sendo neste caso preenchidas por vazio (*voids*).

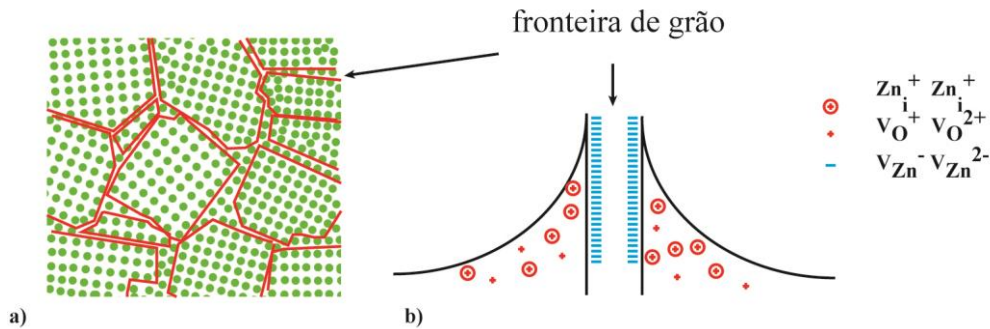


Figura 3-6 a) Diferentes grãos rodados entre si. b) Região de depleção formada pela acumulação de carga negativa na fronteira de grão, adaptado de [36].

Estas regiões têm uma forte influência nas propriedades físicas do material depositado. Em particular, e de forma análoga ao descrito para as deslocações unidimensionais, existem evidências de que nestas regiões ocorrem acumulações de carga negativa [2, 36]. Estas acumulações de carga induzem uma deformação das bandas eletrônicas junto à superfície do grão, podendo afetar a predominância de um determinado estado de carga de um dado defeito. Vários autores têm reportado [37, 38] que este efeito está na origem do comportamento distinto das propriedades elétricas e óticas de um mesmo defeito pontual em monocristais e em filmes finos. Na Figura 3-6 b) ilustra-se o modelo proposto por Gupta *et al.* [36], segundo o qual o encurvamento das bandas se deve à acumulação de carga negativa, devida a defeitos como as lacunas de zinco à superfície do grão. Esta deformação das bandas tem como resultado a criação de uma região de depleção no grão, na qual o estado de ionização predominante do zinco intersticial e lacunas de oxigênio corresponde a um estado excitado, que leva a uma acumulação de carga positiva nesta região para balancear a carga negativa à superfície. Esta heterogeneidade de estados de carga dos defeitos intrínsecos reflete-se diretamente numa heterogeneidade espacial das propriedades óticas e elétricas. Resumindo, as propriedades óticas de defeitos pontuais intrínsecos e extrínsecos podem ser severamente alteradas devido à presença de defeitos estruturais e efeitos de desordem que existem nestas regiões.

3.4 Recombinação radiativa de defeitos

Nas subsecções anteriores descreveram-se vários tipos de defeitos que podem coexistir numa dada rede, embora, como referido, nem todos sejam óticamente ativos. Na realidade, apenas os defeitos que sob ação de uma perturbação externa (por exemplo: fótons, elétrons, iões) dão lugar a recombinações radiativas, se denominam como centros óticos. É a caracterização destes centros óticos em filmes de ZnO depositados por Rf- *Sputtering* e a sua relação com os parâmetros de crescimento e propriedades estruturais que constitui o cerne deste trabalho. Nesse sentido, torna-se útil neste estágio, efetuar uma descrição mais detalhada dos processos de recombinação radiativa frequentemente observados nos semicondutores devido à presença de defeitos.

3.5 Processos típicos de recombinação num semicondutor em geral e no ZnO em particular

Num dado semicondutor os processos de recombinação podem ser de natureza radiativa ou não radiativa. A Figura 3-7 ilustra, esquematicamente, os principais mecanismos de recombinação radiativa num semicondutor, quando excitado com fótons de energia superior ou igual ao hiato energético e sob condições de ressonância.

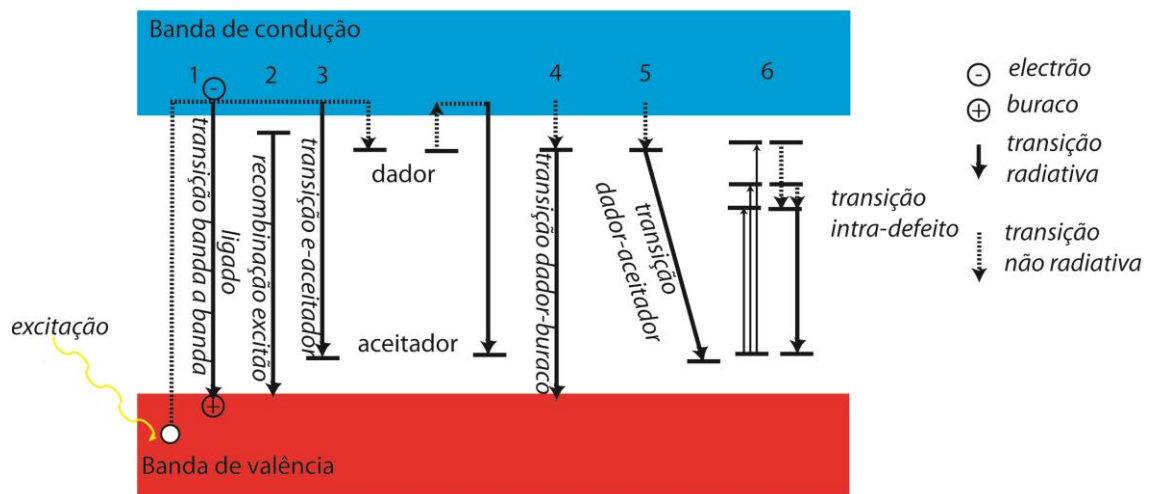


Figura 3-7 Representação esquemática de diferentes transições radiativas observadas em espectroscopia de fotoluminescência: 1- Transições banda a banda; 2 – Recombinação de excitões livres e ligados; 3 - Transição dador-buraco; 4 – Transição elétron-aceitador; 5 – Recombinação de pares dador-aceitador e 6 – Transições internas em defeitos e/ou impurezas (ex. iões metal de transição e iões terras raras).

3.5.1 Excitões livres e ligados

Quando um cristal é iluminado com fotões de energia superior ou igual ao hiato energético, promove-se a passagem de um eletrão da banda de valência à banda de condução, resultando na geração de pares eletrão-buraco que correspondem a uma excitação elementar do cristal. Este par, que se atrai por interação de Coulomb conduzindo a uma redução na energia total do eletrão e do buraco (energia de ligação, E_{lig}), designa-se por excitão livre e recombina com uma a energias expressa por [39]:

$$E_{fx} = E_g - E_{lig} - p\hbar\omega_{LO} \quad (\text{eq. 3.4})$$

onde E_g corresponde à energia de hiato do semiconductor, E_{lig} à energia de ligação do excitão livre, isto é, a energia necessária para a ionização do sistema eletrão-buraco, e $p\hbar\omega_{LO}$ ao número de fonões óticos que assistem a transição, frequentemente designadas por réplicas vibrónicas.

Estes pares eletrão-buraco podem ser vistos por analogia com o átomo de hidrogénio e modelados como tal. Existem dois tipos de excitões livres frequentemente observados em semicondutores e isoladores, os de Wannier-Mott e de Frenkel, respetivamente, que diferem entre si na sua localização no cristal e correspondente energia de ligação.

No caso do ZnO, o tipo de excitões dominantes são os de Wannier-Mott, caracterizados por terem o raio de Bohr do excitão (r_x) muito superior à constante de rede da célula unitária (por analogia com o átomo de H, devido ao facto da massa efetiva do buraco ser muito superior à do eletrão). No modelo hidrogenóide, as energias dos excitões livres de Wannier-Mott, que se podem mover livremente em toda a rede e são descritos dentro da aproximação da massa efetiva modelados pela constante dielétrica do semiconductor, ϵ_r , são expressas por:

$$E_n = E_g - \frac{m^* e^4}{2\hbar^2 \epsilon_r^2 \epsilon_0^2} \times \frac{1}{n^2} + \frac{\hbar^2 k^2}{2(m_e^* + m_h^*)} \quad (\text{eq. 3.5})$$

sendo E_g a energia do hiato, m^* a massa reduzida do excitão, m_e^* e m_h^* as massas efetivas do eletrão e do buraco, q , \hbar , k e ϵ_0 , a carga do eletrão, a constante de Planck reduzida, o módulo do

vetor de onda e a constante dielétrica de vázio. E_n corresponde à energia dos estados excitados, sendo o estado de mais baixa energia do excitão descrito por $n=1$. O segundo termo da equação 3.5 corresponde à interação de Coulomb e o último termo à energia cinética.

Como mencionado num parágrafo precedente, o sistema do par elétron-buraco possui uma energia de ligação inferior à energia total dos dois portadores de carga. A diferença de energia entre o hiato energético do semiconductor e a energia do estado $n=1$ do excitão livre corresponde à energia de ligação, que, para o ZnO, foi verificado experimentalmente ser cerca de 60 meV [2]. Esta elevada energia de ligação é responsável pela atratividade do ZnO no âmbito do desenvolvimento de dispositivos óticos funcionais à temperatura ambiente, tal como já foi referido no capítulo 1.

Estas *quasi*-partículas podem formar complexos, isto é, podem ligar-se a defeitos neutros ou ionizados formando-se assim o que se designa por excitões ligados. A energia de ligação dos excitões ligados ($E_{lig,X}$) é dada por:

$$E_{lig,X} = E_{fx} - E_{bx} \quad (\text{eq. 3.6})$$

onde E_{fx} e E_{bx} correspondem, respetivamente, à energia de recombinação dos excitões livres e ligados, no estado fundamental. Assim, acedendo à energia de recombinação dos excitões, por exemplo via da espectroscopia de fotoluminescência sob condições de estado estacionário, pode estimar-se diretamente por análise espectral a energia de ligação de diferentes excitões ligados que podem estar presentes numa determinada amostra.

A dependência da energia de ligação de um excitão ligado foi estudada por Haynes [40], tendo este estabelecido uma correlação da mesma com a energia de ionização (E_{ion}) das impurezas dadoras e aceitadoras em semicondutores, expressa por:

$$E_{lig,X} = a + bE_{ion} \quad (\text{eq. 3.7})$$

onde a e b são constantes de proporcionalidade. Para o ZnO têm sido reportados valores de $a=0$ e $b=0.3$ para impurezas dadoras [41]. Experimentalmente, e como se ilustra na Figura 3-8, foram identificadas por técnicas óticas, nas proximidades de 3.36 eV, pelo menos 11 transições associadas a excitões ligados a impurezas dadoras (neutras e ionizadas) em monocristais de ZnO [41-43]. Embora exista alguma controvérsia sobre a assinatura química das impurezas envolvidas nestas recombinações, tem sido consensual a atribuição das linhas I_4 , I_6 , I_8 e I_9 aos

excitões ligados aos dadores de H, Al, Ga e In, respetivamente [42]. A presença destas (e outras) transições óticas é fortemente dependente do método de crescimento das amostras de ZnO, precursores utilizados e contaminantes [2, 42].

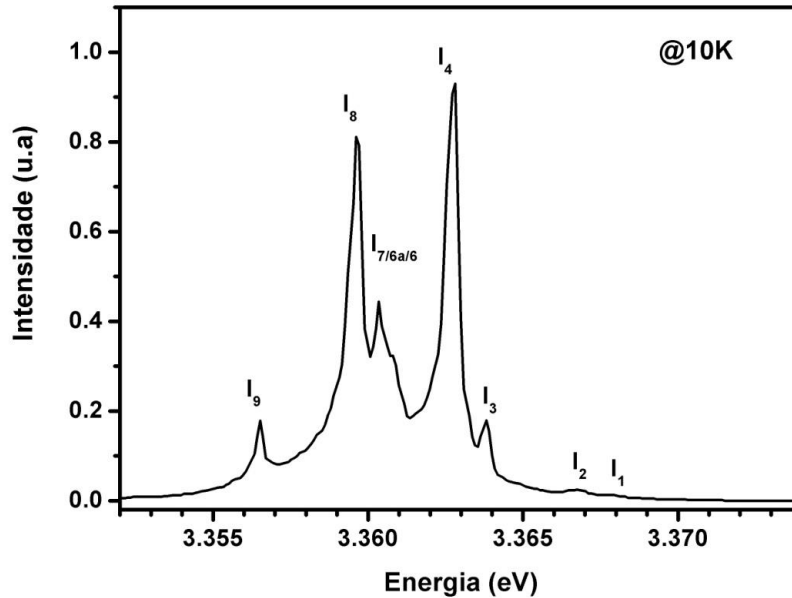


Figura 3-8 Espectro de fotoluminescência de uma amostra monocristalina de ZnO (*Eagle Picher*) obtido por excitação banda a banda à temperatura de 10 K.

3.5.2 Transições satélite de dois eletrões

A aniquilação do excitão ligado ao dador neutro com a emissão de fótons pode ocorrer para o estado fundamental do dador ($1s$, linha D^0X) ou para um dos seus estados excitados ($2s$, $2p$, ...). Estas réplicas das emissões associadas aos excitões ligados dadores (e a aceitadores, embora noutros semicondutores que não o ZnO), são designadas por transições satélite de dois eletrões, linhas-*TES* (Figura 3-9). Estas localizam-se na região espectral de menor energia, imediatamente a seguir à posição das emissões de excitões ligados referidas anteriormente. A partir do modelo hidrogenóide podemos escrever a expressão para a energia associada a estas transições como:

$$E_{TES(2s)} = E_{D^0X} - (E_{D(1s)} - E_{D(2s)}) \quad (\text{eq. 3.8})$$

com:

$$E_{D(1s)} - E_{D(2s)} = \frac{3}{4} E_{lig,X} \quad (\text{eq. 3.9})$$

Consequentemente, identificando a posição das linhas-*TES* a energia de ligação do dador pode ser determinada. As linhas-*TES* ocorrem no ZnO numa região espectral coincidente com a esperada para as réplicas vibracionais associadas aos excitões livres, tornando por vezes difícil a sua identificação.

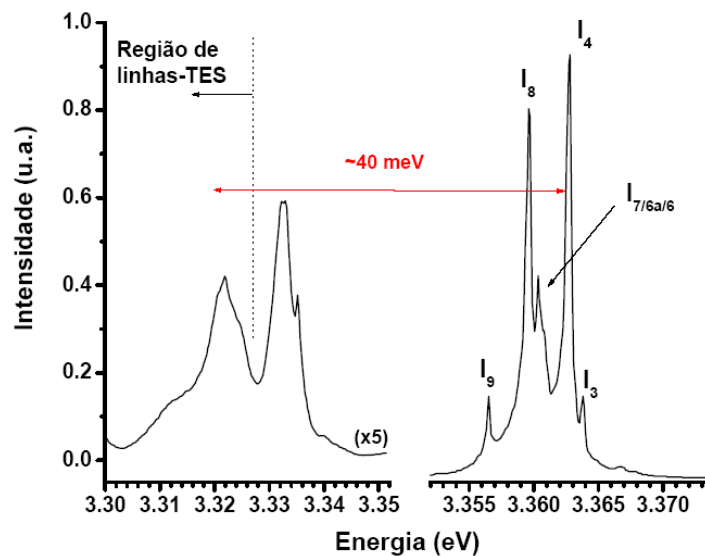


Figura 3-9 Espectro de fotoluminescência de uma amostra monocristalina de ZnO (*Eagle Picher*) obtido por excitação banda a banda à temperatura de 10 K. No gráfico salienta-se a região da emissão correspondente às linhas TES.

3.5.3 Pares dador-aceitador, transições (e-A), (h-D) e recombinação banda a banda. Dependência da intensidade da luminescência de centros óticos

Para além da luminescência excitónica, a emissão do ZnO é, nalgumas amostras, caracterizada pela presença da recombinação de pares dador-aceitador (DAP), que ocorre a menores energias do que as transições mencionadas previamente, como se ilustra na Figura 3-10.

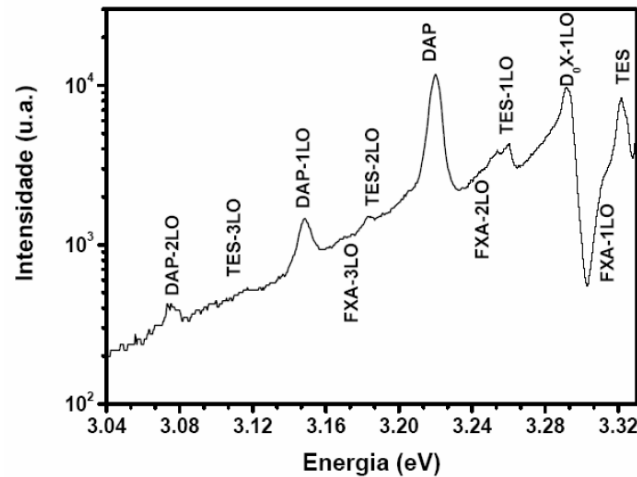


Figura 3-10 Espectro de fotoluminescência de uma amostra monocristalina de ZnO (*Eagle Picher*) obtido por excitação banda a banda à temperatura de 10 K. No gráfico está indicada a região da emissão correspondente à recombinação de pares dador-aceitador (DAP). FXA refere-se ao excitação livre A (ver representação esquemática da Figura 1-3b)) e LO a réplicas do fonão ótico longitudinal.

Se após a excitação ótica, o elétron capturado num dador recombina radiativamente com um buraco capturado num aceitador, a energia da transição da recombinação DAP, E_{dap} , é expressa por:

$$E_{dap} = E_g - E_d - E_a + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r} - p\hbar\omega_{LO} \quad (\text{eq. 3.10})$$

onde E_g , E_d e E_a correspondem às energias de hiato, de ligação do elétron ao dador e da buraco ao aceitador, respetivamente. O quarto termo do lado direito da igualdade que depende em r^{-1} (r é a distância entre os dadores e aceitadores) representa a contribuição da interação de Coulomb entre os dadores e aceitadores ionizados e o último termo descreve as réplicas de fonões LO. A destacar na equação (3.10) a dependência da energia de transição de um par DAP com r , sendo inversamente proporcional a esta. Para além da dependência do acoplamento elétron-fonão (medido por $p\hbar\omega_{LO}$ na equação (3.10)), a forma da banda de emissão de um par dador aceitador está também associada à distribuição estatística dos dadores e aceitadores no cristal, logo a uma distribuição de distâncias de separação dador aceitador, r . Um outro fator importante na interpretação das transições DAP está relacionado com a probabilidade de recombinação radiativa dos mesmos, que depende exponencialmente da distância de separação entre o dador e o aceitador envolvidos, sendo expressa por [44]:

(eq. 3.11)

$$W(r) = W_{max} \exp\left(-\frac{2r}{a_d}\right)$$

onde W_{max} corresponde à probabilidade máxima de transição ($\lim r \rightarrow 0$) e é proporcional à secção eficaz de captura, às energias de ligação/ionização do aceitador e dador, E_a e E_d , respetivamente, e ao número de pares. a_d corresponde ao raio de Bohr para a partícula menos ligada.

Torna-se evidente da equação (3.11) que as transições DAP podem ser caracterizadas após excitação pulsada por decaimentos ($W(r) = \tau^{-1}$) não exponenciais, sendo estes muito maiores para pares distantes do que próximos. O decaimento de uma emissão DAP pode ser analisado à luz do modelo de Thomas-Hopfield [45], sendo a intensidade do decaimento expressa por [45]:

$$I(t) \propto N \exp\left\{4\pi N \int_0^{\infty} (e^{-W(r)t} - 1)r^2 dr\right\} \int_0^{\infty} W(r)e^{-W(r)t} r^2 dr$$

(eq. 3.12)

onde N é a concentração do constituinte maioritário (dador ou aceitador)

Assim, a utilização de espectroscopia resolvida no tempo, permite identificar esta tipologia de transições óticas, nomeadamente através do desvio da emissão para menores energias (e diminuição da largura da banda) com o aumento dos atrasos no tempo, devido à expectável rápida recombinação dos pares próximos que emitem na região de maiores energias da banda devido ao termo r^{-1} da interação de Coulomb. Faz-se notar que na situação de pares distantes, $r \rightarrow \infty$, a equação (3.10) permite efetuar uma estimativa de $E_d + E_a$ por espectroscopia resolvida no tempo, desde que se conheça E_g . Paralelamente, se uma das energias de ionização das impurezas constituintes do par é conhecida, a segunda pode ser estimada.

Para além dos efeitos transientes, as análises da dependência deste tipo de transições óticas com a intensidade de excitação e com a temperatura são cruciais, permitindo obter informações adicionais sobre o modelo da recombinação. No primeiro caso, torna-se relevante referir que podem ser observados efeitos de saturação da intensidade da fotoluminescência dos pares DAP sob condições de intensidades de excitação moderadas. Tal deve-se ao facto de tanto a concentração de defeitos como o tempo de vida da recombinação serem finitos [5, 44]. Em

particular, e devido à fraca interação de Coulomb dos pares distantes que emitem a menor energias, observa-se um desvio para maiores energias do máximo de emissão (*blue shift*) quando se aumenta a intensidade de excitação. A menor probabilidade de transição dos pares mais distantes deve-se à menor sobreposição das funções de onda do elétron e do buraco, conduzindo assim ao maior tempo de vida da emissão na região espectral de menores energias e ao efeito de saturação com a intensidade de excitação. O desvio tem sido particularmente mensurável na presença de pares DAP em que uma das impurezas dá lugar a níveis profundos, enquanto pequenos desvios indicam que devem estar envolvidos defeitos superficiais [5, 44]. Existem vários modelos que permitem analisar o desvio do máximo da emissão de um par DAP em função do aumento da densidade de excitação, como o apresentado por Zacks e Halperin [46], que assume um dador superficial e um aceitador profundo, sendo a dependência expressa por:

$$J = D \frac{(E_{dap} - E_{\infty})^3 \exp\left[-\frac{2E_d}{(E_{dap} - E_{\infty})}\right]}{E_d + 2E_{\infty} - 2E_{dap}} \quad (\text{eq. 3.13})$$

onde J corresponde à intensidade de excitação, E_{dap} a energia do máximo da transição DAP, E_{∞} à energia para uma separação infinita do par e E_d a energia de ionização do dador.

O efeito da temperatura numa transição DAP é também crucial para o estabelecimento do modelo de recombinação do centro óticamente ativo. Neste caso, espera-se que se houver envolvimento de impurezas superficiais, o aumento da temperatura induza também desvios no máximo de emissão da transição DAP. Em particular, é expectável que o aumento da temperatura favoreça a ionização das impurezas constituintes do par e, no caso de dadores superficiais, que o elétron termalize na banda de condução, podendo dar lugar a transições entre o elétron e o mesmo aceitador, ou seja, as designadas transições *free to bound* (e-A, ou h-D, se a discussão corresponder à termalização do buraco na banda de valência) [5]. Este é um processo que se espera mais favorável para elevadas temperaturas e que conduza a um desvio do máximo de emissão para maiores energias. Contudo, existem vários casos documentados na literatura [44] em que a situação não é tão simples, porque é necessário ter em conta não só os efeitos da diminuição da energia de hiato com a temperatura, como também a localização dos níveis dos dadores e aceitadores e ainda a potencial recaptura dos portadores de carga por outras impurezas [44]. Estes efeitos podem mascarar o desvio esperado e há situações descritas na literatura para as quais o desvio ocorre para menores energias com o aumento da temperatura [44].

Admitindo o caso em que ocorre uma transição (e-A), pode-se obter uma estimativa para a energia de ionização do aceitador diretamente pela análise da energia da recombinação, desde que se conheça E_g . A forma espectral da transição é, neste caso, modelada pela densidade de estados da banda de condução e pela probabilidade dos estados disponíveis para a recombinação [5], sendo expressa por, [5, 47]:

$$I(\varepsilon) \propto \varepsilon^{1/2} [\exp(-\varepsilon/k_B T)] \quad (\text{eq. 3.14})$$

onde $\varepsilon = hf - (E_g - E_a)$, hf corresponde à energia do fóton emitido e E_g à energia de hiato que é dependente da temperatura, frequentemente descrita pela relação empírica de Varshni [48]:

$$E_g(T) = E_g(0) - \frac{\alpha T^2}{(\beta + T)} \quad (\text{eq. 3.15})$$

onde α e β são os coeficientes de Varshni. Os parâmetros da equação (3.15) medidos nas nossas amostras monocristalinas de ZnO correspondem a $E_g(0) = 3.440 \text{ eV}$, $\alpha = 0.67 \text{ meV/K}$ e $\beta = 672 \text{ K}$ [49]. Valores análogos foram também reportados por Giles *et al.* [50]. A utilização das equações anteriores permite, para uma dada temperatura, estimar a energia do aceitador a partir de:

$$E_g - E_{eA} = E_A - \frac{1}{2} k_B T \quad (\text{eq. 3.16})$$

A termalização dos portadores de carga nas bandas conduz, nalgumas situações, à observação de transições banda a banda (que também podem ocorrer em semicondutores muito puros quando excitados com fótons de energia superior à do hiato energético) e a forma espectral da transição é de igual modo modelada pela *joint density* e pela probabilidade dos estados disponíveis para a recombinação [5].

A análise da dependência com a temperatura da intensidade de fotoluminescência de um centro óticamente ativo, é frequentemente utilizada para estabelecer a natureza de uma dada recombinação. Por exemplo, pode-se distinguir uma recombinação DAP de uma transição e-A analisando o comportamento da emissão DAP em função da temperatura. Contudo, e dada a

existência de diferentes canais de recombinação, nem sempre é fácil analisar a evolução da intensidade da fotoluminescência de um dado centro ótico com a temperatura [5, 43]. A eficiência da luminescência a uma dada temperatura T , $\eta(T)$, depende das probabilidades de recombinação radiativa (W_{rad}) e não radiativa (W_{nrad}), e, de acordo com o modelo de Struck e Fonger [51, 52], é descrita por:

$$\eta(T) = \frac{I(T)}{I(0)} = \frac{W_{rad}}{W_{rad} + W_{nrad}} \quad (\text{eq. 3.17})$$

com $I(T)$ a intensidade a uma dada temperatura (T) e $I(0)$ a intensidade quando os processos não radiativos são desprezáveis (baixa temperatura). Atendendo a que a probabilidade de recombinação radiativa se relaciona com a probabilidade de emissão espontânea, a probabilidade de transição radiativa é independente da temperatura e proporcional ao inverso do tempo de vida radiativo, como se mencionou previamente, $W_{rad} = \tau_{rad}^{-1}$. A probabilidade de transição não radiativa é normalmente ativada termicamente (dado que corresponde ao despovoamento de um nível ou à ativação de um centro de recombinação não radiativa) sendo expressa por uma equação análoga à equação (2.7) [5, 53]:

$$W_{nrad}(T) = W_0 \exp(-E_a/k_B T) \quad (\text{eq. 3.18})$$

onde W_0 é uma constante independente da temperatura, da ordem da frequência vibracional da rede, e E_a é a energia de ativação para os processos não radiativos competitivos. Resolvendo em ordem a $I(T)$ tem-se então:

$$\frac{I(T)}{I(0)} = \frac{1}{1 + C \exp(-E_a/k_B T)} \quad (\text{eq. 3.19})$$

com $C = W_0/W_{rad}$ uma constante independente da temperatura, relacionada com a localização do nível de Fermi no semiconductor [44]. Se por exemplo existirem vários canais de desexcitação não radiativos, a equação (3.19) fica:

$$\frac{I(T)}{I(0)} = \frac{1}{1 + \sum_i C_i \exp(-E_{ai}/k_B T)} \quad (\text{eq. 3.20})$$

As equações (3.19) e (3.20) são vastamente utilizadas na análise da dependência da intensidade da fotoluminescência de centros óticamente ativos com a temperatura (incluindo, excitações livres, excitações ligados, transições DAP, emissão intraintrínica e defeitos profundos) em diversos semicondutores e isoladores. Para além destas, a parametrização da evolução da intensidade da luminescência com a temperatura foi também caracterizada por Davies [54], incorporando os efeitos da temperatura na captura de excitações por diferentes centros óticos e da densidade efetiva de estados da banda, para a qual a ionização ocorre, sendo então a equação (3.20) reescrita como:

$$\frac{I(T)}{I(0)} = \frac{1}{1 + \sum_i C_i \exp(-E_{ai}/k_B T) + gT^{3/2} \exp(-E_t/k_B T)} \quad (\text{eq. 3.21})$$

onde $gT^{3/2}$ traduz a dependência da densidade efetiva de estados e E_t a diferença de energia entre um nível de defeito, que pode capturar os excitações dissociados (designado por *trap*), e o nível radiativo.

Já se mencionou que a análise da intensidade da luminescência em função da temperatura permite distinguir as recombinações DAP das *free to bound*, sendo que, numa dada região de temperaturas, é expectável que esta última aumente à custa das primeiras (à semelhança do que também é observável entre a recombinação de alguns excitações ligados e excitações livres termicamente povoados a partir dos primeiros [55]). É importante também mencionar que a análise da dependência das recombinações óticas com a intensidade de excitação, também permite inferir qual o modelo de recombinação do centro ótico, nomeadamente, distinguir entre transições excitónicas e transições DAP [56]. Em particular, a intensidade integrada da luminescência relaciona-se com a intensidade de excitação de acordo com [56]

$$I_{PL} \propto I_{exc}^\beta \quad (\text{eq. 3.22})$$

onde I_{PL} e I_{exc} correspondem à intensidade da fotoluminescência e da excitação, respetivamente, e o expoente β representa o mecanismo de recombinação radiativa. Para recombinações excitónicas (envolvendo excitações livres e ligados) é esperado um comportamento supralinear com $1 < \beta < 2$, enquanto para transições envolvendo impurezas, tal como no caso de uma transição DAP ou transição e-A, espera-se um comportamento sublinear $\beta \leq 1$ com [56].

3.6 Flutuações de potencial e efeitos nos centros óticos

A análise dos processos de recombinação radiativa em semicondutores altamente compensados e/ou fortemente dopados torna-se particularmente complexa devido à multiplicidade de canais de desexcitação radiativa. Neste caso, o estado eletrônico de um eletrão não é governado apenas pelo campo elétrico gerado por uma impureza carregada, mas deve ser visto como um problema a muitos corpos que envolve todas as impurezas e portadores presentes num dado semicondutor. Esta interação conduz ao alargamento do nível de impureza, resultando no aparecimento de bandas de impurezas e de uma densidade de estados considerável no hiato do material (*caudas de Urbach*) [5, 55, 57]. Estas caudas surgem na presença de quaisquer flutuações de potencial como, entre outras, as que ocorrem na ausência de homogeneidade macroscópica das amostras (que originam distribuições de carga não homogéneas), devido a vibrações térmicas, ou a flutuações de carga no plasma eletrão-buraco (gerado por excitação externa), ou a flutuações locais da concentração de dadores e de aceitadores (devido à presença de agregados) [57]. Nesta situação, o potencial de ordem superior pode ser modelado por poços e vales de curta ordem, o que complica a análise quantitativa. Em particular, as flutuações de potencial podem conduzir a alterações nos espetros de luminescência que conduzem a desvios para menores energias nos casos de baixa intensidade de excitação (uma vez que as transições são espacialmente indiretas), e para maiores energias nos casos de intensidades de excitação elevadas (devido à blindagem das flutuações de potencial pelos portadores livres fotogerados) [5].

De acordo com a descrição de Levanyuk *et al.* [57], num semicondutor compensado fortemente dopado *tipo-n*, existem dois casos que devem ser mencionados na caracterização das transições radiativas: a) dopagem intermédia e b) dopagem forte. No primeiro caso existem estados localizados relacionados com os aceitadores individuais, e a densidade de estados é caracterizada por um máximo próximo da energia de ionização do aceitador, E_a , como se ilustra na Figura 3-11.

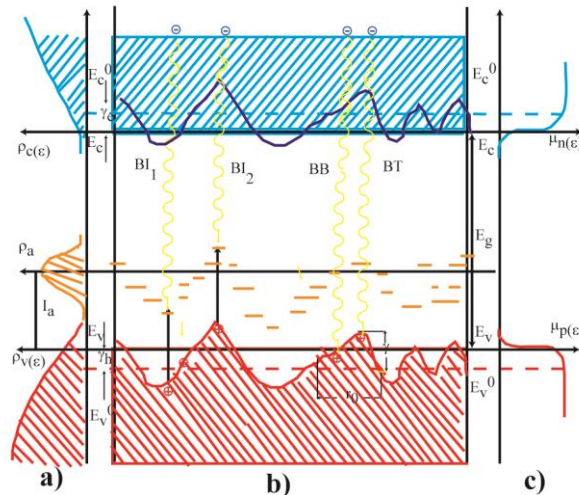


Figura 3-11 Diagrama com os canais de recombinação de um semicondutor degenerado fortemente dopado: a) densidade de estados, b) distorção local das bandas devido às flutuações de potencial induzida pelas impurezas, c) mobilidades dos elétrons e dos buracos. As linhas amarelas representam os vários canais de recombinação. BB- transições Banda a Banda, BT – transições Banda- Cauda, BI- transições Banda – Impureza. Figura adaptada de [57].

A observação de um máximo espectral correspondente a uma recombinação radiativa deve-se então a transições do elétron de níveis que se localizam nas proximidades do nível de Fermi do semicondutor degenerado. Por outro lado, a cauda da densidade de estados da banda de valência assume, neste caso, uma influência considerável nos espectros de luminescência, uma vez que os buracos, fora do equilíbrio, são primeiro capturadas nos estados localizados das caudas e só depois recombinam com os elétrons. Assim, quando se aplica o caso a) a luminescência é governada por elétrons livres com buracos localizados nos níveis dos aceitadores (transições BI (*banda-impureza*) da Figura 3-11, para buracos em níveis de caudas mais profundas ($E_h > E_v$), transições BT (*banda-“cauda”*), e ainda com buracos livres (transições BB, *banda-banda*)) [57]. No caso b), ou mais propriamente, quando não existe um máximo na densidade de estados para $E = E_a$, a luminescência é governada por transições BT e BB.

No caso de uma amostra fortemente dopada *tipo-p* é necessário permitir a captura de elétrons em não equilíbrio nos estados localizados das caudas da banda de condução. Assim, para estes materiais, a luminescência é governada não apenas pelas transições BB, BT e BI, como também pelas TI (*“cauda”-impureza*) e TT (*tail-tail*), ver Figura 3-11. Estas transições correspondem à recombinação de elétrons capturados em estados profundos na banda de condução, com buracos localizados em aceitadores cujos estados são profundos nas caudas da banda de valência [57].

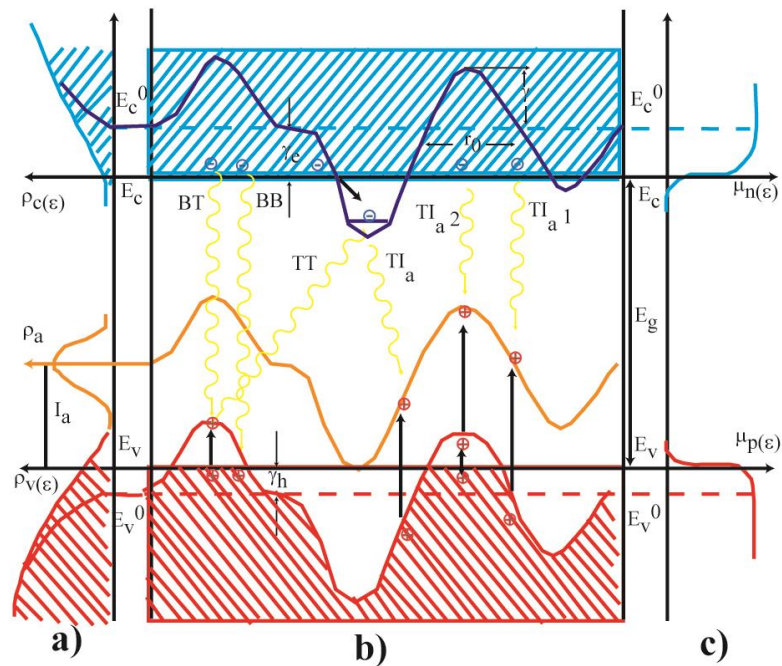


Figura 3-12 Diagrama com os diferentes canais de recombinação para um semiconductor fortemente compensado e dopado não degenerado: a) densidade de estados, b) diagrama de bandas, c) dependência da mobilidade dos elétrons e dos buracos com a energia. As linhas a amarelo representam canais de recombinação: TI-recombinação de um elétron capturado por um estado localizado na banda de condução com um buraco de um aceitador. BI- recombinação de um elétron livre com um buraco de um aceitador. TT- transições Cauda-Cauda. BT-transições Banda-Cauda. BB-transições Banda a Banda. Figura adaptada de [57].

No caso 3.12 b), ou seja, num semiconductor degenerado *tipo-p* fortemente dopado, a luminescência é governada por transições BB e BT.

Em semicondutores fortemente compensados, elétrons e buracos fora do equilíbrio podem preencher os estados das caudas, de tal modo que as transições TT assumem, nestes casos, um papel importante. Os portadores dentro dos poços de potencial estão localizados espacialmente, assemelhando-se a defeitos pontuais e, conseqüentemente, a emissão da luminescência num semiconductor com flutuações de potencial pode ser similar à descrita para as transições DAP. Em particular, espera-se: um decaimento não exponencial, uma forte dependência da amplitude das flutuações de potencial com o decréscimo da temperatura (devido à forte dependência destas com a concentração de buracos livres), um desvio do máximo de emissão para maiores energias com o aumento da intensidade de excitação (que estabiliza as flutuações de potencial). No caso de coexistirem transições DAP e e-A associadas à mesma impureza, estas transições devem ter a mesma dependência com a temperatura e intensidade de excitação (normalmente caracterizadas por fortes desvios, superiores à energia de ativação dos dadores superficiais no caso de transições DAP envolvendo este tipo de impurezas, o que não é compatível com a interação de Coulomb esperada num DAP), na presença de flutuações de potencial [5, 58]. Paralelamente, a identificação de uma transição ótica associada a flutuações de

potencial pode, também, ser distinguida por uma comparação com amostras fracamente dopadas e que exibem emissão DAP. Neste caso, e à semelhança do que é observado em amostras de GaN:Mg [59], espera-se que o aumento da concentração de aceitadores conduza à perda da estrutura fina da emissão DAP, e favoreça uma emissão não estruturada com o máximo desviado para menores energias. Refira-se ainda, que a coexistência espectral de diferentes bandas de emissão torna o processo de análise de identificação dos modelos de recombinação muito complexo.

3.7 Luminescência associada a defeitos profundos

Até agora restringimos a discussão às recombinações radiativas no ZnO que ocorrem nas proximidades do hiato energético e que envolvem os excitações livres, ligados, pares dador-aceitador, transições e-A (e h-D) e efeitos de flutuações de potencial. Estas estão diretamente associadas à presença de níveis eletrônicos superficiais, na vizinhança dos extremos das bandas de condução e valência. Muitas das transições mencionadas correspondem a transições puramente eletrônicas (linhas de zero fonões, *LZF*) ou a transições que envolvem uma fraca participação dos modos vibracionais do cristal, quando, após a excitação, o defeito relaxa para uma nova posição de equilíbrio. Neste caso, estamos na presença de um fraco acoplamento elétron-fonão.

Existem contudo outros tipos de defeitos, também óticamente ativos, que introduzem níveis de energia eletrônicos sensivelmente a meio da banda de energias proibida do semicondutor. Estes, designados por defeitos profundos, podem exibir fracos acoplamentos elétron-fonão (como por exemplo o caso da emissão dos íons lantanídeos do estado de carga trivalente quando incorporados deliberadamente na matriz, em que a emissão é essencialmente dominada por transições puramente eletrônicas) ou dar lugar a bandas largas estruturadas (ou não estruturadas) em que a emissão puramente eletrônica é de baixa intensidade, estando a maior parte da intensidade da luminescência distribuída sobre a banda larga multi-fonônica. Neste caso, o acoplamento elétron-fonão diz-se forte. É também conveniente mencionar que existem centros óticos descritos por um acoplamento intermédio, para os quais as intensidades das linhas de zero fonões e da banda vibrônica são comparáveis. A Figura 3-13 a), b) e c) e a Figura 3-14 ilustram casos de centros óticos no ZnO com diferente acoplamento vibracional.

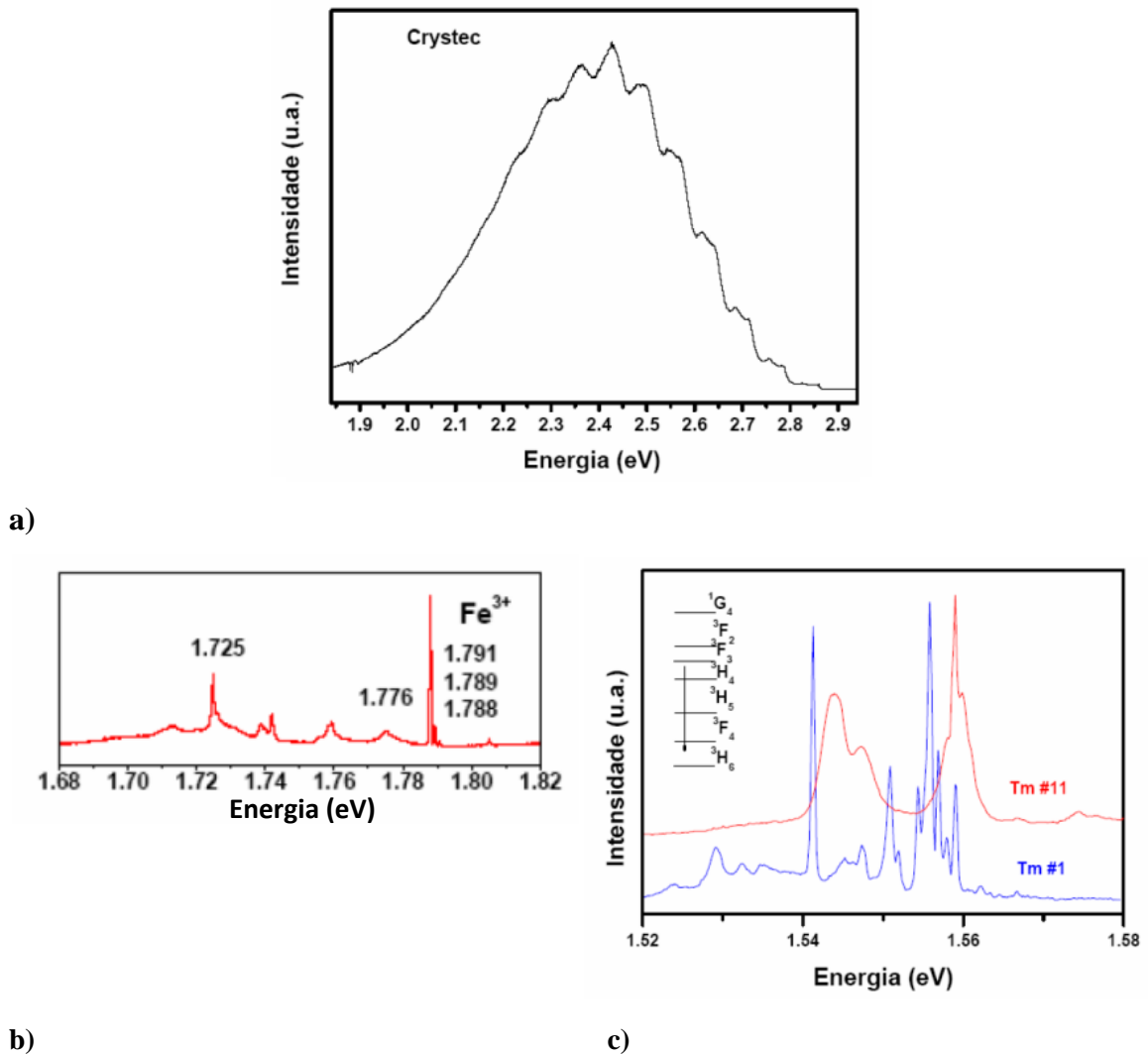


Figura 3-13 Espectros de fotoluminescência de amostras monocristalinas de ZnO: a) não dopada intencionalmente, b) dopada com ferro e c) dopada com túlio. Os espectros foram obtidos à temperatura de 14 K por excitação banda a banda nos casos a) e c). O espectro b) foi obtido à mesma temperatura sob excitação com fótons de 488 nm de comprimento de onda. Os espectros de fotoluminescência apresentados refletem no ZnO centros óticos com forte (a), intermédio (b) e fraco (c) acoplamento eletrão-fonão.

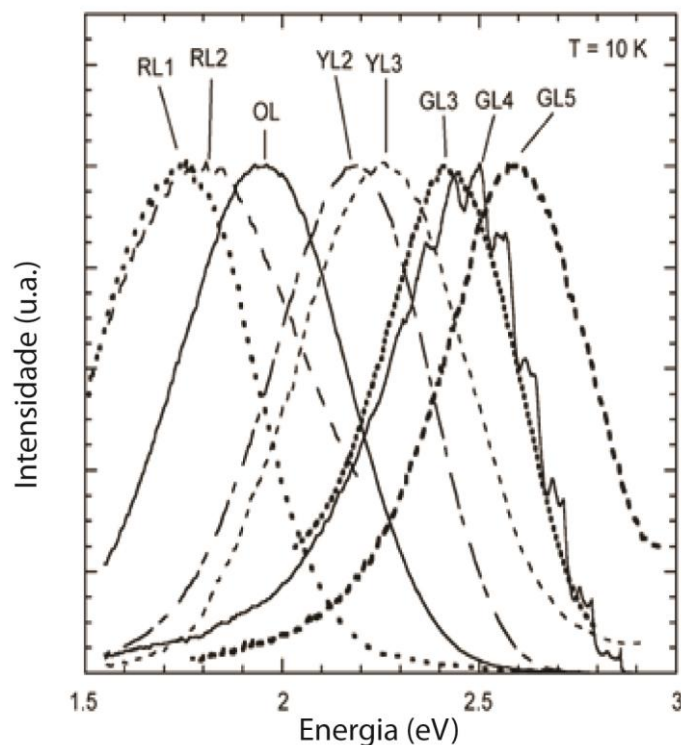


Figura 3-14 Espectros de fotoluminescência de amostras monocristalinas de ZnO não dopadas intencionalmente, representativos de emissões largas (estruturadas e não estruturadas) adaptado de [60].

3.7.1 Forma espectral e modelo de coordenada configuracional

A identificação da forma espectral de um dado centro ótico requer o conhecimento das funções de onda eletrônicas do centro, dos estados vibracionais da rede perturbada pelo defeito e da forma da interação elétron-fonão no defeito. Como estas quantidades nem sempre são acessíveis, é comum a utilização de modelos na descrição do problema da interação elétron-fonão. Um dos modelos idealizados mais utilizado recorre à descrição com base no acoplamento forte a uma única coordenada da rede, que pode corresponder a uma coordenada de modos normais, ou a uma coordenada configuracional que representa os deslocamentos dos íons vizinhos-próximos. As características da emissão dos centros óticos podem então ser descritas numa forma semiclássica considerando o modelo de coordenada configuracional. Contudo, uma análise espectral detalhada requer que se considere a descrição quântica na determinação das probabilidades de transição entre estados vibrônicos.

Um dos modelos mais simplificados para descrever a atividade de um centro óticamente ativo promovido pela presença de defeitos pontuais, consiste em considerar a sua interação com os modos vibracionais da matriz em que está embebido. Desprezando a interação spin-órbita e

outras interações mais fracas, o hamiltoniano que descreve as propriedades dinâmicas do sistema é expresso por [53]:

$$H = E_{c,\vec{r}} + E_{c,\vec{R}} + V_{ee} + V_{nn} + V_{ne} \quad (\text{eq. 3.23})$$

onde $E_{c,\vec{r}}$ e $E_{c,\vec{R}}$ correspondem respetivamente, às energias cinética eletrónica e nuclear e os outros termos na equação (3.23) refletem a interação potencial eletrostática eletrão-eletrão, núcleo-núcleo e núcleo-eletrão. Atendendo ao facto dos núcleos serem muito mais pesados que os eletrões, os núcleos movem-se muito mais lentamente do que os eletrões e, conseqüentemente, o movimento eletrónico ocorre para uma dada coordenada nuclear (a energia dos eletrões depende apenas parametricamente das posições nucleares). Esta aproximação, designada por aproximação adiabática ou de Born-Oppenheimer, que manifesta um ajuste adiabático do estado eletrónico às posições iónicas que variam lentamente, permite desacoplar o movimento nuclear do eletrónico e fatorizar as funções próprias de energia do hamiltoniano de acordo com [53]:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \psi(\vec{r}, \vec{R}) \cdot \chi(\vec{R}) \quad (\text{eq. 3.24})$$

onde $\psi(\vec{r}, \vec{R})$ corresponde às funções próprias da equação de Schrödinger que descreve o movimento eletrónico (funções de onda eletrónicas) e $\chi(\vec{R})$ as funções próprias do hamiltoniano nuclear (funções de onda vibracionais). A aproximação adiabática é válida para estados eletrónicos não degenerados. Dentro da aproximação harmónica, as coordenadas nucleares podem ser expressas em função de uma coordenada de equilíbrio (correspondente à situação da rede estática) mais um pequeno deslocamento nuclear, \vec{u} , dos iões em torno da posição de equilíbrio: $\vec{R} = \vec{R}_0 + \vec{u}$. O modelo da coordenada configuracional, que será utilizado na descrição subsequente, baseia-se no facto de, após uma transformação de coordenadas, o deslocamento nuclear poder ser expresso em função das coordenadas configuracionais Q , que correspondem às coordenadas normais relacionadas com os modos normais de vibração.

Admitam-se, por simplicidade dois estados eletrónicos não degenerados ($\Psi^{(a)}$ e $\Psi^{(b)}$) do defeito, que acoplam linearmente a um único modo vibracional representativo de coordenada Q . Normalmente é escolhido como modo representativo o modo respiratório, correspondendo a vibrações totalmente simétricas, no qual o meio iónico envolvente pulsa em torno centro ótico.

No quadro da aproximação de Born-Oppenheimer, onde os movimentos eletrônicos e nucleares podem ser tratados separadamente, pode substituir-se a coordenada Q na função de onda eletrônica do estado fundamental, $\Psi^{(a)}$, por um valor médio Q_0 (aproximação de Condon). Considerando a expansão em série de Taylor do potencial de interação até aos termos de segunda ordem, o problema nuclear reduz-se à resolução dos estados vibracionais para os potenciais adiabáticos (dos estados eletrônicos fundamental e excitados) descritos por osciladores harmônicos de frequência média ω . Neste modelo, o sistema num dado estado eletrónico pode ser encontrado num dos diferentes níveis vibracionais igualmente espaçados em energia por $\hbar\omega$. Assim, e como se representa esquematicamente na Figura 3-15 a energia potencial nuclear dos estados eletrónico fundamental e excitado são expressas por [61, 62]:

$$\begin{aligned}
 E^{(a)}(Q) &= \frac{1}{2}M\omega^2 (Q - Q_0^{(a)})^2 \\
 E^{(b)}(Q) &= E_{ab} - \frac{1}{2}M\omega^2 (Q_0^{(b)} - Q_0^{(a)})^2 + \frac{1}{2}M\omega^2 (Q - Q_0^{(b)})^2 \\
 &= E_{ab} + \frac{1}{2}M\omega^2 (Q - Q_0^{(a)})^2 \\
 &\quad - A\hbar\omega \left(\frac{M\omega}{\hbar}\right)^{1/2} (Q - Q_0^{(a)})
 \end{aligned}
 \tag{eq. 3.25}$$

onde E_{ab} corresponde à absorção ótica promovida a baixa temperatura ($kT \ll \hbar\omega$) sob excitação externa a partir do nível vibracional $n=0$ do estado eletrónico fundamental $\Psi^{(a)} = \psi^{(a)}\chi_{an}$, para o estado eletrónico excitado $\Psi^{(b)} = \psi^{(b)}\chi_{bm}$, ou seja, a energia de separação entre o estado excitado e fundamental na coordenada $Q_0^{(a)}$. Convenientemente considerou-se $E_0^{(a)} = 0$. M é a massa do modo, ω a frequência angular e Q o deslocamento instantâneo a partir da posição de equilíbrio. A constante adimensional $A = \left(\frac{M\omega}{\hbar}\right)^{1/2} (Q_0^{(b)} - Q_0^{(a)})$ caracteriza a diferença entre os acoplamentos elétron-rede, entre os estados eletrónicos (a) e (b). O processo de absorção é um processo que ocorre numa escala de tempo particularmente curta quando comparada com o movimento nuclear e, conseqüentemente, a transição é representada verticalmente (princípio de Franck Condon) no diagrama de coordenada configuracional. Após a excitação o sistema encontra-se fora da situação de equilíbrio, perdendo a energia em excesso, $E_{dis} = E_R = S\hbar\omega = \left(m' + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega$, por um processo de relaxação nuclear através da emissão de fônons no regresso à nova coordenada de equilíbrio do estado excitado. Em luminescência,

$S = \frac{A^2}{2} = \frac{1}{2} \frac{M\omega^2}{\hbar\omega} (Q_0^{(b)} - Q_0^{(a)})^2 = \frac{E_{dis}}{\hbar\omega}$, representa o número médio de fonões emitidos no estado eletrônico à medida que a rede relaxa para a sua nova posição de equilíbrio, após a transição de Franck-Condon. Esta constante adimensional é comumente designada por fator de Huang-Rhys [5, 53]. Como parte da energia libertada no processo de recombinação é gasta na emissão de fonões, a energia da emissão radiativa é inferior à que ocorreria num processo de recombinação sem relaxação da rede (energia da linha de zero fonões). Nesta aproximação, a forma das duas curvas parabólicas é análoga e a energia perdida é aferida pela intensidade do acoplamento eletrão-fonão.

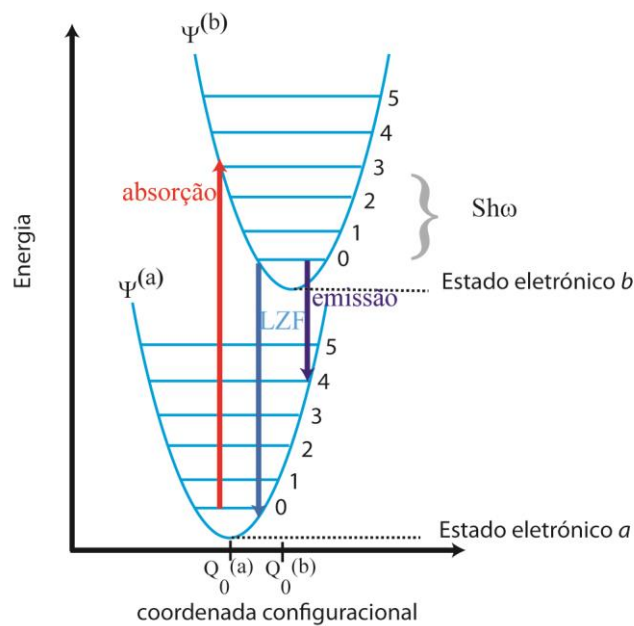


Figura 3-15 Diagrama de coordenada configuracional. A transição representada a azul claro corresponde à Linha de Zero Fonões (LZF). Adaptado de [63].

No processo de absorção e emissão representado na Figura 3-15 identifica-se que a energia de emissão corresponde a $E_{em} = E_{abs} - 2S\hbar\omega$ onde a energia $\Delta E = 2(S - 1)\hbar\omega$ corresponde ao designado desvio de Stokes e está na ilustrado na Figura 3-16. A absorção e luminescência podem então ser analisadas à luz do modelo da coordenada configuracional e as formas espectrais são fortemente dependentes das diferenças de acoplamento eletrão-rede nos dois estados.

Na aproximação dipolar elétrica a probabilidade de transição entre o estado fundamental e o excitado é proporcional ao quadrado do elemento de matriz de transição e é expressa por [43, 53, 62-64]:

$$W_{a \rightarrow b(n \rightarrow m)} \propto |\langle \psi^{(b)}(r_i, Q) | e \cdot r | \psi^{(a)}(r_i, Q) \rangle|^2 \cdot |\langle \chi_{bm}(Q) | \chi_{an}(Q) \rangle|^2 \quad (\text{eq. 3.26})$$

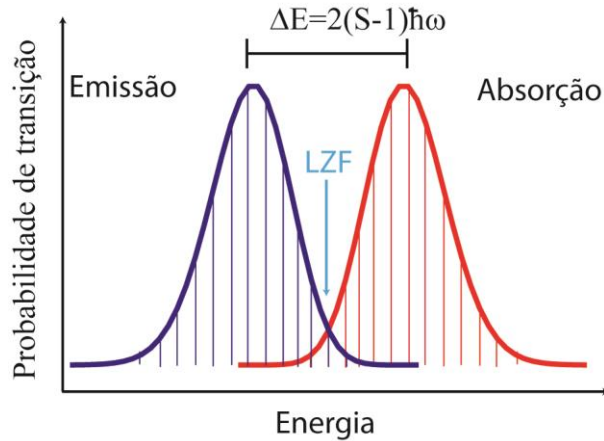


Figura 3-16 Diagrama esquemático da probabilidade de transição ótica ilustrando os processos de absorção e emissão, indicando a localização da linha de zero fonões, desvio de Stokes e efeito do acoplamento elétron-fonão.

onde se assumiu válida a aproximação de Born-Oppenheimer descrita na equação (3.24), se expressou a dependência dos estados eletrônicos em função das coordenadas configuracionais como ilustrado na Figura 3-15 e se admitiu que no quadro da aproximação adiabática as transições entre dois estados vibracionais de estados eletrônicos distintos, ocorre tão rapidamente que não há alteração da coordenada configuracional Q (validade do princípio de Franck Condon). Note-se que, para determinar a probabilidade de transição total é necessário ter presente todas as contribuições vibrônicas que envolvam ambos os estados (fundamental e excitado), ou seja, efetuando o somatório sobre todos os estados vibracionais indexados por n e m . O primeiro termo do lado direito da equação (3.26), relacionado apenas com as funções de onda eletrônicas, corresponde ao elemento de matriz no caso da rede estática e é proporcional à intensidade da absorção ótica. O segundo fator (fator de Franck-Condon) fornece a probabilidade relativa de absorção devida à sobreposição das funções de onda vibracionais entre o estado fundamental e excitado. As funções $\chi_{n,m}(Q)$ formam um conjunto completo e ortonormado, verificando-se que $\sum_{m,n} |\langle \chi_{bm}(Q) | \chi_{an}(Q) \rangle|^2 = 1$, pelo que o único efeito da dinâmica da rede que preserva a simetria de inversão, consiste em alterar a forma da banda de absorção, não alterando a probabilidade de absorção entre os estados eletrônicos inicial e final.

A baixa temperatura, $T = 0$ K, apenas se encontra povoado o nível vibracional $n=0$ do estado fundamental, sendo que a probabilidade total para a absorção entre os dois estados eletrônicos envolve o somatório das probabilidades de ocorrência de transição a partir do estado $n=0$, do estado fundamental para todos os níveis m do estado excitado. Os fatores de Franck-Condon podem então ser calculados como integrais de sobreposição de funções de onda do oscilador harmônico e a probabilidade de transição ótica do nível $n=0$ do estado fundamental para o nível m do estado excitado corresponde a uma distribuição de Poisson [43, 53, 62, 63]

$$W_{a \rightarrow b(n=0 \rightarrow m)} = I_{a \rightarrow b(n=0 \rightarrow m)} \alpha |\langle \chi_{bm}(Q) | \chi_{a0}(Q) \rangle|^2 = e^{-S} \frac{S^m}{m!} \quad (\text{eq. 3.27})$$

Quanto maior o fator de Huang-Rhys, S , mais larga é a banda (tipicamente Gaussiana) e menor a resolução das transições correspondentes a diferentes níveis de vibração. O fator e^{-S} (correspondente a $I_{0 \rightarrow 0}$) representa a fração da intensidade de absorção na linha de zero fonões (LZF), $I_{0 \rightarrow 1} = e^{-S} \times S$ a intensidade fracional relacionada com a transição $0 \rightarrow 1$, etc. A $T=0$ K e desde que se conheça a intensidade integrada da banda vibrônica e da linha de zero fonões, o fator de Huang-Rhys pode ser calculado por $S = \ln \left(\sum_{n=0}^{\infty} \frac{|W_{0n}|^2}{|W_{00}|^2} \right) = \ln \left(\frac{I_{\text{banda vibrônica}}}{I_{\text{LZF}}} \right)$. No modelo do acoplamento linear a um único modo, onde as frequências no estado excitado e fundamental são idênticas, as transições em absorção e luminescência são formalmente análogas e, conseqüentemente, os espectros de emissão correspondem a imagens no espelho dos espectros de absorção, localizando-se a linha de zero fonões no ponto de reflexão [62, 65] como se ilustra na Figura 3-17.

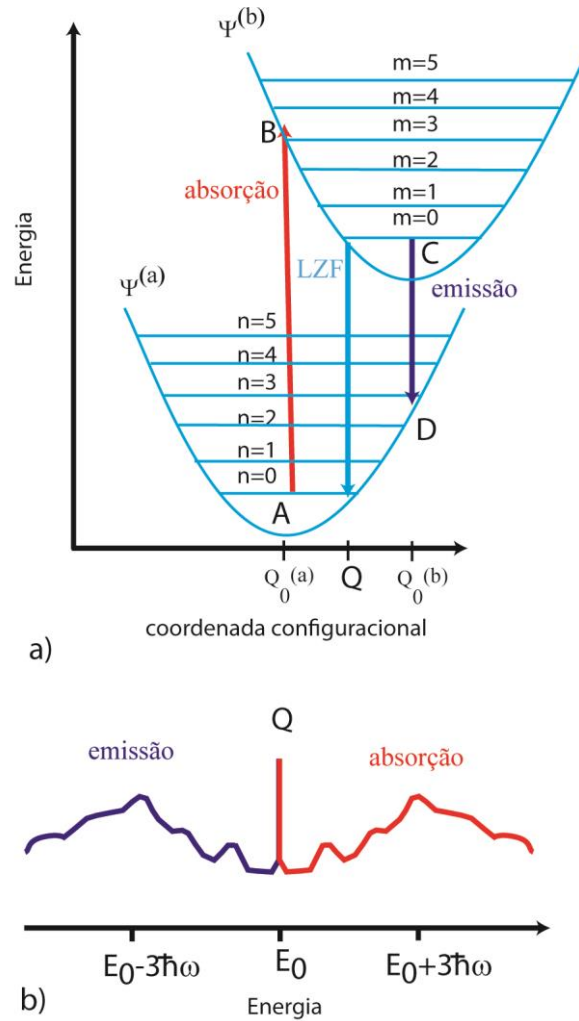


Figura 3-17 a) Diagrama de coordenada configuracional adaptado de [65] com dois estados eletrônicos a e b e os estados vibracionais correspondentes ao estado fundamental e excitado, respectivamente. LZF corresponde à linha de zero fonões. A transição de C para D e A para B corresponde à emissão e absorção respectivamente. b) Bandas típicas de emissão e absorção correspondentes às transições de A para B e de C para D.

A 0 K, uma banda de absorção consiste numa linha de zero fonões e num conjunto de linhas que ocorrem a maiores energias, resultantes de transições a partir do nível vibracional mais baixo do estado eletrônico fundamental para os níveis vibracionais do estado excitado. Contudo, em vez de se observarem funções do tipo δ -Dirac, ocorre um alargamento da estrutura vibrónica espectral, devido ao acoplamento dos estados eletrônicos a muitos modos na rede, cobrindo uma vasta gama de frequências. Podemos pois, prever a forma das bandas de absorção e emissão a baixa temperatura (0 K) no caso de acoplamentos fortes e fracos, como se ilustra na Figura 3-18.

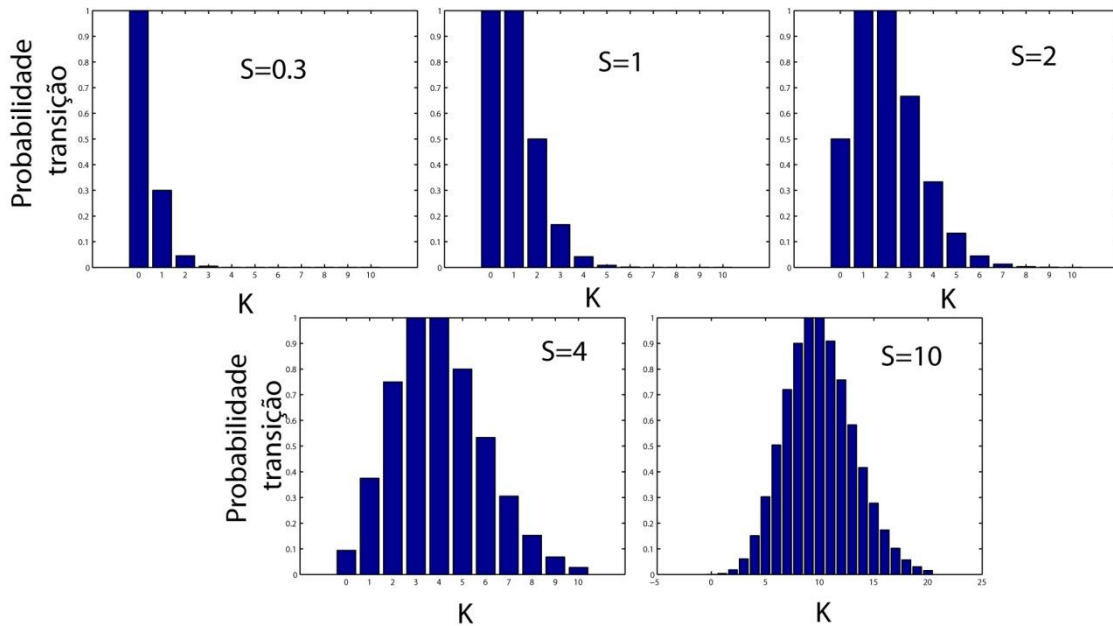


Figura 3-18 Probabilidades de transição do nível vibracional 0 do estado fundamental para o nível vibracional K do estado excitado para diferentes valores de acoplamento elétron-fonão (S). Os valores de probabilidade de transição estão normalizados ao máximo de probabilidade de transição para cada valor de S . [66]

Tipicamente definem-se três regiões de acoplamento correspondentes aos acoplamento fraco ($0 < S < 1$), intermédio ($1 > S > 6$) e forte ($S > 10$), como ilustrado na Figura 3-18 [66], sendo que no primeiro e segundo casos a linha de zero fonões se encontra presente, acompanhada por fracas réplicas vibracionais e forma espectral assimétrica, enquanto que na última situação onde a linha de zero fonões tem uma fraca intensidade para ser medida, ocorre um alargamento da banda multifonónica, que pode até não apresentar qualquer estrutura. Algumas destas situações foram previamente ilustradas para o caso do ZnO nas Figuras 3-13 e 3-14.

No modelo do acoplamento linear, e a baixa temperatura, a dispersão (desvio quadrático médio a partir do máximo) da distribuição de Poisson (eq. 3.27) é igual a $S(\hbar\omega)^2$, de tal modo que a largura a meia altura (FWHM ou $\Gamma(0)$) da banda é proporcional a $\sqrt{S}\hbar\omega$. Quando a forma da banda é Gaussiana, $\Gamma(0) = \sqrt{8 \ln 2 S} \hbar\omega \approx 2.35 \hbar\omega \sqrt{S}$ [66]. A baixas temperaturas ($T = 0$ K) a probabilidade de ocupação de níveis vibracionais mais energéticos é nula e, conseqüentemente, a forma espectral das transições de absorção (luminescência) assistidas pela criação (aniquilação) de fonões localizam-se a energias mais altas (mais baixas) do que a linha de zero fonões, como se ilustrou na Figura 3-16. Para $T > 0$ K, pode ser derivada uma expressão para a intensidade da banda de absorção, tendo em conta a probabilidade de ocupação de níveis vibracionais do estado eletrónico inicial cuja ocupação térmica média é descrita pela estatística de Bose-Einstein $n(\omega) = [e^{\hbar\omega/kT} - 1]^{-1}$. A linha de zero fonões é a soma das transições entre estados vibracionais com os mesmos números quânticos $\psi^{(a)}\chi_{a0} \rightarrow \psi^{(b)}\chi_{b0}$, $\psi^{(a)}\chi_{a1} \rightarrow$

$\psi^{(b)}\chi_{b1}, \dots, \psi^{(a)}\chi_{aN} \rightarrow \psi^{(b)}\chi_{bN}$. Deste modo, assumindo o modelo de acoplamento considerado e desde que se conheça o fator de Huang-Rhys, a forma da banda em função da temperatura pode ser determinada, sendo expressa por [62, 67, 68]

$$\begin{aligned}
 I(T) &= I_0 \sum_{p=-\infty}^{\infty} \exp\left[-S \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT} + \frac{p\hbar\omega}{2kT}\right)\right] J_p\left[S \operatorname{csch}\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right)\right] \delta(E_0 + p\hbar\omega - E) \\
 &= I_0 \sum_{p=-\infty}^{\infty} \exp[-S(1 + 2n)] \left(\frac{1+n}{n}\right)^{p/2} J_p\left[2S\sqrt{n(n+1)}\right] \delta(E_0 + p\hbar\omega - E)
 \end{aligned}
 \tag{eq. 3.28}$$

onde S é o fator de Huang-Rhys, ω a frequência vibracional do modo, \hbar a constante de Planck reduzida e $J_p(x)$ a função de Bessel modificada. Verifica-se que para $T > 0$ K podemos ter componentes com valores negativos de p que ocorrem em absorção a energias mais baixas do que a linha de zero fonões. No caso da luminescência, as transições envolvendo aniquilação de fonões são observadas na região de maiores energias, relativamente à linha de zero fonões como se ilustra na Figura 3-19 e são frequentemente designadas por transições anti-Stokes [53].

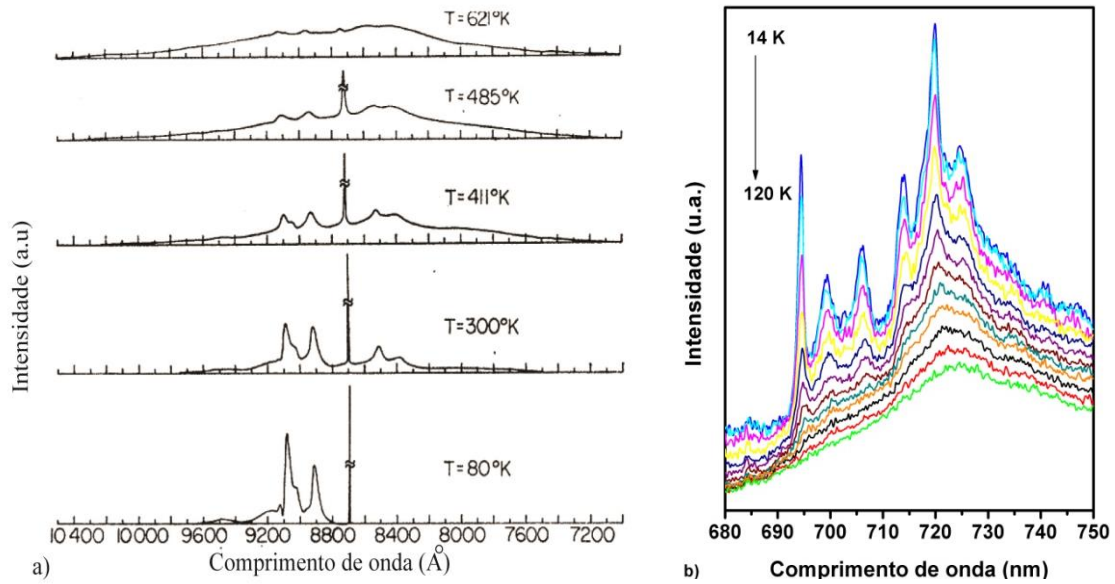


Figura 3-19 Espetros de fotoluminescência a) do MgO:V [53] b) do ZnO:Fe [69] em função da temperatura que ilustram o decréscimo da intensidade da linha de zero fonões, a diminuição da estrutura vibrônica e desvio do máximo de emissão de um dado centro óticamente ativo.

A Figura 3-19 ilustra a dependência da forma espectral de bandas de emissão com a temperatura. Embora se identifique alteração na forma espectral à medida que a aniquilação ou criação de fonões termicamente excitados se torna mais provável, a intensidade integrada sobre toda a banda espectral permanece inalterada com o aumento da temperatura. De acordo com a equação (3.26) o decréscimo da intensidade da linha de zero fonões ($p=0$) pode ser explicitamente calculado por [62, 63, 67, 68] :

$$I_0(T) = I_0 \exp \left[-S \coth \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right) \right] = I_0 \exp[-S(1 + 2n)] \quad (\text{eq. 3.29})$$

onde S é o fator de Huang-Rhys, ω a frequência vibracional do modo, \hbar a constante de Planck reduzida. Quando o acoplamento é fraco, $S \ll 1$, a equação anterior pode ser expressa como $I_0 \left[1 - S \coth \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right) \right]$ o que revela que a intensidade da banda vibrônica aumenta com a temperatura. Com base na equação (3.28) verifica-se que o aumento de temperatura favorece o alargamento da banda sendo, que o modelo da coordenada configuracional prevê um alargamento descrito por [63, 70, 71]:

$$\Gamma(T) = \Gamma(0) \sqrt{\coth\left(\frac{\hbar\omega}{2k_B T}\right)} \quad (\text{eq. 3.30})$$

onde $\Gamma(T)$ é a largura a meia altura à temperatura T , $\Gamma(0)$ a largura a meia altura à temperatura de 0 K, k_B a constante de Boltzmann e $\hbar\omega$ corresponde à energia efetiva do modo vibracional. Refira-se ainda que embora a largura a meia altura da banda aumente com a temperatura, o centro de gravidade da mesma permanece constante. A equação (3.30) reflete que a baixa temperatura a largura da banda se mantém aproximadamente constante e possui uma dependência com $T^{1/2}$ a altas temperaturas.

Até ao momento considerou-se o modelo do acoplamento linear elétron-fonão, no qual a frequência nos dois estados eletrônicos é idêntica. Contudo, em muitos centros óticamente ativos as vibrações no estado eletrônico excitado e fundamental não possuem exatamente a mesma frequência, dado que ocorrem alterações nas constantes de força ($M\omega^2$) quando o sistema é levado do estado fundamental para estado excitado. As alterações na frequência são tipicamente representadas pela adição de um termo quadrático em Q na energia potencial do estado excitado, ou seja [66]:

$$\begin{aligned} E^{(b)}(Q) &= E_{ab} + AQ + BQ^2 + \frac{1}{2}M\omega^2 Q^2 \\ &= E_{ab} + \left(\frac{1}{2}M\omega^2 + B\right)\left(Q + \frac{A}{M\omega^2 + 2B}\right) - \frac{A^2}{2M\omega^2 + 4B} \end{aligned} \quad (\text{eq. 3.31})$$

sendo a frequência do estado excitado expressa por $\omega^{(b)} = \left(\omega^2 - \frac{2B}{M}\right)^{1/2}$ e a coordenada no ponto de equilíbrio expressa por $Q = \frac{A}{(M\omega^2 - 2B)}$ [66]. Refira-se, contudo, que para muitas das situações de análise é suficiente considerar o modelo de acoplamento linear elétron-fonão. Na prática, e acompanhando o alargamento das linhas com o aumento da temperatura, identifica-se que em vários centros óticos ocorre o desvio da posição do máximo de emissão o que requer a inclusão dos efeitos quadráticos no acoplamento elétron-fonão, expressos pela equação (3.31) [61]. Quando os termos quadráticos são introduzidos, os fonões interagem através dos termos $Q_i Q_j$ na amplitude Q_i de cada modo. Se as interações forem pequenas, as equações anteriores do acoplamento linear mantêm-se aproximadamente válidas e os espectros de emissão e absorção são praticamente imagens no espelho em torno da linha de zero fonões. Porém, o alargamento da linha puramente eletrônica e o desvio na posição é afetado pelos desvios que ocorrem simultaneamente nos dois estados. Se admitirmos que a energia de um dos estados é uma

grandeza termodinâmica dependente da temperatura T e volume V do cristal ($E = f(T, V)$), então o desvio do máximo de emissão em função da temperatura é essencialmente devido a dois efeitos: a expansão térmica da rede e as diferenças nas frequências efetivas nos estados excitado e fundamental. Admitindo que a análise é efetuada a uma pressão constante, ter-se-á [61]:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial E(a, T)}{\partial a}\right)_T \left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial E(a, T)}{\partial T}\right)_P \quad (\text{eq. 3.32})$$

onde a corresponde ao parâmetro de rede. O primeiro termo da equação (3.32) corresponde à expansão térmica da rede e conduz a uma diminuição da intensidade do campo cristalino, sendo que o fator $\left(\frac{\partial a}{\partial T}\right)_P$ pode ser obtido a partir da identificação do desvio da banda sob pressão hidrostática. O segundo termo na equação (3.32) associa-se ao acoplamento quadrático e está diretamente relacionado com a alteração na frequência efetiva do estado excitado.

Nesta situação é comum a observação de alargamento homogéneo das bandas (devido ao tempo de vida finito do estado excitado) e de alargamento não homogéneo devido a heterogeneidades na estrutura. A largura a meia altura da banda e a sua evolução com a temperatura continua a ser descrita razoavelmente pela equação (3.30). Em particular, a partir das equações mencionadas é possível efetuar uma estimativa dos fatores de Huang-Rhys e correspondente intensidade do acoplamento eletrão – fonão.

3.8 Sumário

Neste capítulo foram descritos os defeitos mais comuns presentes nos monocristais de ZnO passíveis de serem também observados em filmes finos e nanoestruturas. Classificaram-se defeitos pontuais e estruturais e discutiu-se a sua correlação e influência em filmes finos de ZnO, com ênfase no papel que assumem na descrição de centros óticamente ativos.

Analisou-se, de forma exaustiva, a caracterização de centros óticos no ZnO e a teoria de diferentes processos de recombinação radiativa, que constituirá o suporte dos resultados experimentais de espectroscopia ótica nas amostras em estudo, apresentados nos capítulos seguintes.

3.9 Bibliografia

- [1] T. Metzger, R. Hopler, E. Born, O. Ambacher, M. Stutzmann, R. Stommer, M. Schuster, H. Gobel, S. Christiansen, M. Albrecht, H.P. Strunk, *Philosophical Magazine a-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties*, 77 (4), pág. 1013, 1998.
- [2] U. Ozgur, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoç, *Journal of Applied Physics*, 98 (4), pág. 041301, 2005.
- [3] U. Ozgur, D. Hofstetter, H. Morkoç, *Proceedings of the Ieee*, 98 (7), pág. 1255, 2010.
- [4] M.A. Reshchikov, Y.T. Moon, X. Gu, B. Nemeth, J. Nause, H. Morkoç, *Physica B-Condensed Matter*, 376, pág. 715, 2006.
- [5] M.A. Reshchikov, H. Morkoç, *Journal of Applied Physics*, 97 (6), pág. 061301, 2005.
- [6] M.A. Reshchikov, H. Morkoç, R.J. Molnar, D. Tsvetkov, V. Dmitriev, *Symposium L – GaN and Related Alloys MRS Proceedings*, 743, pág. 629, 2003.
- [7] M.A. Reshchikov, H. Morkoç, S.S. Park, K.Y. Lee, *Applied Physics Letters*, 78 (20), pág. 3041, 2001.
- [8] S.T. Pantelides, *Reviews of Modern Physics*, 50 (4), 1978.
- [9] A. Janotti, C.G. Van de Walle, *Physical Review B*, 76 (16), pág. 165202, 2007.
- [10] A.B. Djuricic, Y.H. Leung, K.H. Tam, L. Ding, W.K. Ge, H.Y. Chen, S. Gwo, *Applied Physics Letters*, 88 (10), pág. 103107, 2006.
- [11] S.A.M. Lima, F.A. Sigoli, M. Jafelicci, M.R. Davolos, *International Journal of Inorganic Materials*, 3 (7), pág. 749, 2001.
- [12] B.X. Lin, Z.X. Fu, Y.B. Jia, *Applied Physics Letters*, 79 (7), pág. 943, 2001.
- [13] V. Nikitenko, *Zinc Oxide - A Material for Micro and Optoelectronic Applications*, 194, pág. 69, 2005.
- [14] M. Willander, O. Nur, J.R. Sadaf, M.I. Qadir, S. Zaman, A. Zainelabdin, N. Bano, I. Hussain, *Materials*, 3 (4), pág. 2643, 2010.
- [15] A. Janotti, C.G. Van de Walle, *Reports on Progress in Physics*, 72 (12), pág. 126501, 2009.
- [16] C.W. Passchier, R.A.J. Trouw, *Microtectonics*, 2 ed., Springer, Germany, 2005.
- [17] D. Hull, D.J. Bacon, *Introduction to Dislocations*, Butterworth-Heinemann, U.K., 2001.
- [18] T. Yao, *Oxide and Nitride Semiconductors: Processing, Properties, and Applications*, Springer, Japan, 2009.
- [19] Y.F. Yan, G.M. Dalpian, M.M. Al-Jassim, S.H. Wei, *Physical Review B*, 70 (19), pág. 193206, 2004.
- [20] K. Thonke, M. Schirra, R. Schneider, A. Reiser, G.M. Prinz, M. Feneberg, J. Biskupek, U. Kaiser, R. Sauer, *Microelectronics Journal*, 40 (2), pág. 210, 2009.

- [21] M. Schirra, R. Schneider, A. Reiser, G.M. Prinz, M. Feneberg, J. Biskupek, U. Kaiser, C.E. Krill, K. Thonke, R. Sauer, *Physical Review B*, 77 (12), pág. 125215, 2008.
- [22] U. Bangert, A.J. Harvey, R. Jones, C.J. Fall, A.T. Blumenau, R. Briddon, M. Schreck, F. Hormann, *New Journal of Physics*, 6, pág. 184, 2004.
- [23] D.G. Zhao, D.S. Jiang, J.J. Zhu, Z.S. Liu, S.M. Zhang, J.W. Liang, X. Li, X.Y. Li, H.M. Gong, *Applied Physics Letters*, 88 (24), pág. 241917, 2006.
- [24] W.R. Liu, Y.H. Li, W.F. Hsieh, C.H. Hsu, W.C. Lee, M. Hong, J. Kwo, *Journal of Physics D-Applied Physics*, 41 (6), pág. 065105, 2008.
- [25] C.Y. Lin, W.R. Liu, C.S. Chang, C.H. Hsu, W.F. Hsieh, F.S.S. Chien, *Journal of the Electrochemical Society*, 157 (3), pág. H268, 2010.
- [26] H.M. Ng, D. Doppalapudi, T.D. Moustakas, N.G. Weimann, L.F. Eastman, *Applied Physics Letters*, 73 (6), pág. 821, 1998.
- [27] N.G. Weimann, L.F. Eastman, D. Doppalapudi, H.M. Ng, T.D. Moustakas, *Journal of Applied Physics*, 83 (7), pág. 3656, 1998.
- [28] V. Kveder, M. Kittler, W. Schroter, *Physical Review B*, 63 (11), pág. 115208, 2001.
- [29] B.P. Zhang, Y. Segawa, K. Wakatsuki, Y. Kashiwaba, K. Haga, *Applied Physics Letters*, 79 (24), pág. 3953, 2001.
- [30] Y. Ohno, H. Koizumi, T. Taishi, I. Yonenaga, K. Fujii, H. Goto, T. Yao, *Journal of Applied Physics*, 104 (7), pág. 113514, 2008.
- [31] H.P. Sun, X.Q. Pan, X.L. Du, Z.X. Mei, Z.Q. Zeng, Q.K. Xue, *Applied Physics Letters*, 85 (19), pág. 4385, 2004.
- [32] D. Gerthsen, D. Litvinov, T. Gruber, C. Kirchner, A. Waag, *Applied Physics Letters*, 81 (21), pág. 3972, 2002.
- [33] S. Yang, B.H. Lin, W.R. Liu, J.H. Lin, C.S. Chang, C.H. Hsu, W.F. Hsieh, *Crystal Growth & Design*, 9 (12), pág. 5184, 2009.
- [34] K. Thonke, M. Schirra, R. Schneider, A. Reiser, G.M. Prinz, M. Feneberg, R. Sauer, J. Biskupek, U. Kaiser, *Physica Status Solidi b - Basic Solid State Physics*, 247 (6), pág. 1464, 2010.
- [35] P. Lejček, *Grain Boundary Segregation in Metals*, Springer, Germany, 2010.
- [36] T.K. Gupta, W.D. Straub, M.S. Ramanachalam, J.P. Schaffer, A. Rohatgi, *Journal of Applied Physics*, 66 (12), pág. 6132, 1989.
- [37] N.R. Dake Wang, *International Scholarly Research Research Network*, 2012, pág. 6, 2012.
- [38] K. Vanheusden, C.H. Seager, W.L. Warren, D.R. Tallant, J.A. Voigt, *Applied Physics Letters*, 68 (3), pág. 403, 1996.
- [39] C.F. Klingshirn, *Semiconductor Optics*, Springer, Germany, 1995.
- [40] J.R. Haynes, *Physical Review Letters*, 4 (7), pág. 361, 1960.

- [41] H. Morkoç, U. Ozgur, *Zinc Oxide Fundamentals, Materials and Device Technology*, Wiley-VCH, Germany, 2007.
- [42] B.K. Meyer, H. Alves, D.M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Strassburg, M. Dworzak, U. Haboek, A.V. Rodina, *Physica Status Solidi b - Basic Solid State Physics*, 241 (2), pág. 231, 2004.
- [43] M. Peres, *Caracterização óptica de amostras de ZnO*, Universidade de Aveiro, 2007.
- [44] P.J. Dean, *Progress in Solid State Chemistry*, 8, pág. 1, 1973.
- [45] D.G. Thomas, J.J. Hopfield, Augustyn.Wm, *Physical Review*, 140 (1A), pág. A202, 1965.
- [46] E. Zacks, A. Halperin, *Physical Review B*, 6 (8), pág. 3072, 1972.
- [47] L.J. Wang, N.C. Giles, *Journal of Applied Physics*, 94 (2), pág. 973, 2003.
- [48] Y.P. Varshni, *Physica*, 34 (1), pág. 149, 1967.
- [49] C. Boemare, T. Monteiro, M.J. Soares, J.G. Guilherme, E. Alves, *Physica B-Condensed Matter*, 308, pág. 985, 2001.
- [50] L.J. Wang, N.C. Giles, *Applied Physics Letters*, 84 (16), pág. 3049, 2004.
- [51] C.W. Struck, W.H. Fonger, *Journal of Luminescence*, 10 (1), pág. 1, 1975.
- [52] W.H. Fonger, C.W. Struck, *Physical Review B*, 11 (9), pág. 3251, 1975.
- [53] B. Di Bartolo, R. Peccei, *Physical Review*, 137, pág. A1770, 1965.
- [54] G. Davies, *Physics Reports*, 176 (3-4), pág. 83, 1989.
- [55] J.I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Courier Dover Publications, U.S.A., 1975.
- [56] T. Schmidt, K. Lischka, W. Zulehner, *Physical Review B*, 45 (16), pág. 8989, 1992.
- [57] A.P. Levanyuk, V.V. Osipov, *Soviet Physics Semiconductors*, 7, pág. 721, 1981.
- [58] M.A. Reshchikov, V. Avrutin, N. Izyumskaya, R. Shimada, H. Morkoç, *Physica B-Condensed Matter*, 401, pág. 374, 2007.
- [59] M.A. Reshchikov, J. Xie, L. He, X. Gu, Y.T. Moon, Y. Fu, H. Morkoç, *Physica Status Solidi c - Conferences and Critical Reviews*, 2 (7), pág. 2761, 2005.
- [60] M.A. Reshchikov, H. Morkoç, B. Nemeth, J. Nause, J. Xie, B. Hertog, A. Osinsky, *Physica B-Condensed Matter*, 401, pág. 358, 2007.
- [61] D.B. Fichen, *Physics of Color Centers*, Academic Press, U.S.A., 1968.
- [62] G. Davies, *Reports on Progress in Physics*, 44 (7), pág. 787, 1981.
- [63] B. Henderson, G.F. Imbush, *Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Oxford University Press, U.S.A., 1989.
- [64] J. Solé, *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, Wiley, U.K., 2005.
- [65] J. Walker, *Reports on Progress in Physics*, 42 (10), pág. 1605, 1979.

- [66] G. Pacchioni, L. Skuja, D.L. Griscom, *Defects in SiO₂ and Related Dielectrics: Science and Technology*, Springer Italy, 2000.
- [67] K. Huang, A. Rhys, *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences*, 204 (1078), pág. 406, 1950.
- [68] K.K. Rebane, *Impurity Spectra of Solids: Elementary Theory of Vibrational Structure*, Plenum Press, U.S.A., 1970.
- [69] T. Monteiro, C. Boemare, M.J. Soares, E. Rita, E. Alves, *Journal of Applied Physics*, 93 (11), pág. 8995, 2003.
- [70] C.C. Klick, J.H. Schulman, *Luminescence in Solids*, Academic Press, U.K., 1957.
- [71] R.K. Willardson, A.C. Beer, *Semiconductors and Semimetals*, Academic Press, U.S.A., 1967.

Capítulo 4 -Técnicas Experimentais

4.1 Introdução	94
4.2 Microscopia de força atômica	94
4.2.1 Modos de Medida.....	96
4.2.2 Análise dos dados.....	97
4.3 Retrodispersão de Rutherford.....	98
4.3.1 Interpretação de um espectro de RBS	104
4.3.2 Canalização iônica.....	106
4.3.3 Análise da qualidade estrutural	109
4.3.4 Localização e identificação de defeitos pontuais e estruturais na rede	110
4.3.5 Tratamento dos dados obtidos.....	111
4.3.6 Calibração	111
4.3.7 Análise quantitativa usando o programa NDF	113
4.4 Difração de raios-X	114
4.4.1 Geometrias	120
4.4.2 Tipos de Varrimento.....	124
4.4.3 Origem dos alargamentos, desvios, e alterações de forma dos máximos de difração ..	125
4.4.4 Modelo de Scherrer	128
4.4.5 Estimativa dos parâmetros de mosaicidade a partir de várias reflexões - Modelo Williamson-Hall	128
4.4.6 Estimativa dos parâmetros de mosaicidade a partir de uma reflexão – Modelo de DeKeijser e Metzger.....	130
4.4.7 Varrimentos Φ e Ψ -Figuras de pólos	130
4.4.8 Varrimentos 2θ e ω - Mapas de espaço recíproco	132
4.4.9 Estimativa da densidade de deslocações a partir dos parâmetros de mosaicidade.	135
4.5 Refletividade de raios-X.....	138
4.6 Técnicas de caracterização ótica	141
4.6.1 Fotoluminescência.....	141
4.6.2 Raman	144
4.7 Sumário	146
4.8 Bibliografia	147

4.1 Introdução

Com o intuito de correlacionar informação sobre os filmes finos de ZnO depositados por *Rf-Sputtering*, foram realizadas várias medidas experimentais com técnicas de caracterização avançada que permitem a sua caracterização morfológica, composicional, estrutural e ótica. Neste capítulo serão descritas estas técnicas experimentais utilizadas na caracterização dos diferentes filmes referenciados no capítulo 2.

4.2 Microscopia de força atômica

No âmbito dos objetivos desta tese, a análise morfológica das amostras de ZnO é de extrema importância pois revela o modo como o filme cresceu. Como referido no capítulo 2, diferentes morfologias correspondem a diferentes modos de crescimento, sendo que estes são dependentes dos parâmetros de crescimento tais como temperatura, pressão parcial, estrutura e morfologia do substrato, entre outros [1]. Na Figura 4-1 a) e b) apresenta-se uma fotografia e um esquema do sistema de AFM utilizado neste trabalho.

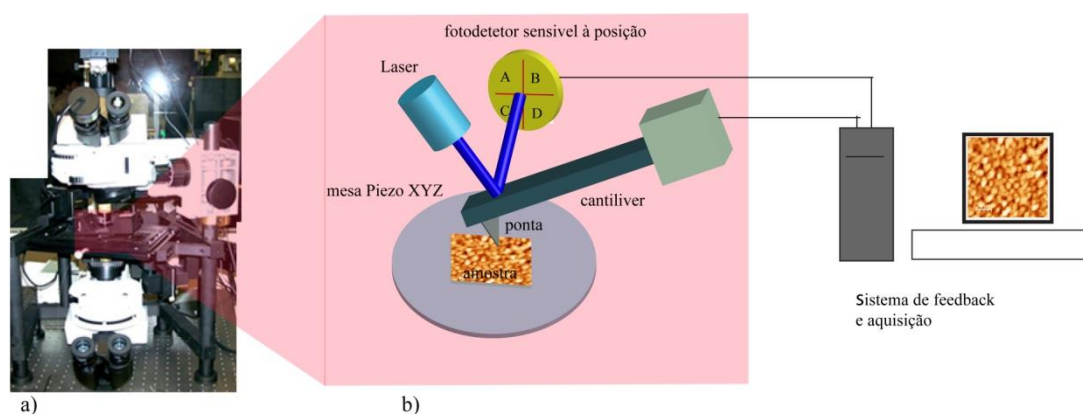


Figura 4-1 a) Fotografia do microscópio de força atômica Nanonics Multiview 1000. b) Esquema de um sistema de microscopia de força atômica.

A microscopia de força atômica é considerada uma técnica de excelência no âmbito da caracterização morfológica, tendo a particularidade de ser uma técnica não evasiva e não necessitar de preparação prévia das amostras. Esta técnica consiste na realização de um varrimento da superfície através de uma sonda, designada por ponta. De uma forma simples, o

varrimento consiste em medir as forças de Van-der-Waals envolvidas na interação entre a superfície da amostra e a ponta. As componentes principais do microscópio de força atómica resumem-se a:

Ponta: as pontas são uma componente importante e definem a resolução em Z (num sistema tridimensional cartesiano XYZ). Quanto mais finas forem as pontas, maior a resolução vertical. Na atualidade existem disponíveis comercialmente uma enorme variedade de pontas construídas à base de diferentes materiais e com diferentes formas, dependendo do objetivo e do material a analisar.

Cantiliver: é a partir da deflexão do *cantiliver* que se medem as forças que são exercidas sobre a ponta, resultantes da interação com a superfície. Estas, em primeira aproximação, são estimadas a partir da lei de Hooke:

$$F = -kx \quad (\text{eq. 4.1})$$

onde k é a constante elástica que caracteriza o *cantiliver* e x o deslocamento do mesmo [2, 3]. Tal deslocamento, é medido utilizando um laser e um sensor de posição (PSD) constituído por quatro foto díodos, um para cada quadrante (A, B, C e D) como se ilustra na Figura 4-2.

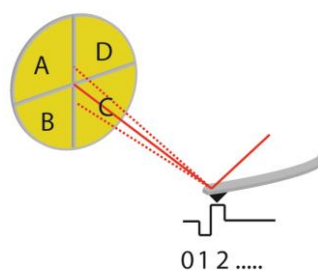


Figura 4-2 Representação do sensor de posição dos quatro foto díodos. As linhas a vermelho representam três reflexões do laser, correspondentes a três diferentes deflexões do *cantiliver*, em três pontos distintos 0, 1 e 2 representados pela linha a preto. Figura adaptada de [3].

No ato de medida, o feixe laser incide sobre o *cantiliver* e assim, quando este sofre deflexão, o feixe laser refletido move-se para uma determinada posição que é proporcional ao deslocamento x no sensor de posição, ou seja, o movimento do feixe refletido é medido pelo sensor de posição (PSD) [2, 3].

Sistema varrimento: a realização de sistemas de varrimento de microscopia de força atómica, cada vez com maior resolução lateral, só foi possível através de uma vasta pesquisa e desenvolvimento dos materiais piezoelétricos. São estes materiais que permitem o deslocamento da ponta ou da amostra dependendo do sistema.

4.2.1 Modos de Medida

O tipo de interação que é exercida sobre a ponta e que origina a deflexão do braço é o que distingue o modo de varrimento. O tipo de força depende da distância a que a ponta se encontra da superfície, sendo que a interação pode ser repulsiva ou atrativa, dependendo se a ponta se encontra mais próxima ou mais afastada da superfície (ver Figura 4-3). O modo de varrimento é assim dito como modo de contacto e não contacto em função do tipo de força que é sentida pela ponta. Um terceiro tipo de modo, designado por modo intermitente, foi desenvolvido de modo a ultrapassar algumas das desvantagens do modo de contacto como se descreve seguidamente.

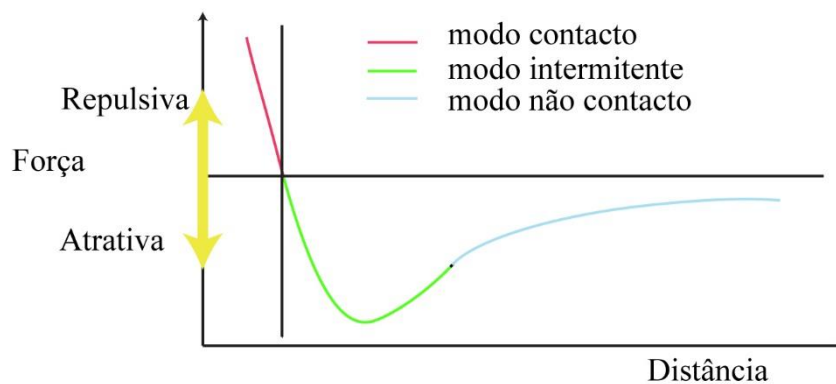


Figura 4-3 Curva típica da interação de Van-der-Waals dividida em três regiões distintas correspondentes aos três modos de varrimento, marcadas a vermelho, verde e azul. Figura adaptada de [4].

Modo de contacto: o modo de contacto consiste na realização do varrimento com a ponta a uma distância de alguns angströms da superfície. Este modo tem algumas limitações, nomeadamente quando as amostras possuem uma elevada rugosidade, podendo levar à quebra da ponta.

Modo de não contacto: contrariamente ao descrito no caso anterior, este modo consiste em fazer o varrimento a maiores distâncias da superfície (dezenas a centenas de angströms) onde se fazem sentir interações de Van-der-Waals atrativas. Neste modo a magnitude da força de interação da superfície com a ponta é da ordem de grandeza de 10^{-12} N [5], cerca de seis ordens de grandeza abaixo da interação presente no modo de contacto (10^{-6} N). Consequentemente, a resolução neste modo é bastante baixa, contudo neste modo podem ser ultrapassadas várias limitações entre as quais as que implicam o estudo de amostras muito rugosas (da ordem das dezenas de nanómetros).

Modo intermitente: neste modo a ponta é posta a oscilar com uma frequência própria fazendo uso de um piezoelétrico que está acoplado ao braço que a suporta. A amplitude de oscilação será máxima quando a ponta se encontrar a uma distância suficientemente grande da superfície para que o seu efeito seja negligenciável. À medida que a ponta se aproxima da superfície a amplitude de oscilação diminui. Este modo apresenta as vantagens do modo em contacto porque na realidade a ponta chega a estar em contacto direto com a superfície, no entanto no modo intermitente a limitação devido à fricção em amostras rugosas é ultrapassada, constituindo esta uma das suas vantagens [5]. Todas as medidas apresentadas nesta dissertação foram efetuadas no modo intermitente.

4.2.2 Análise dos dados

Para a criação das imagens a partir dos dados resultantes dos varrimentos foi usado o programa WSxM desenvolvido pela empresa Nanotec [6], com o qual para além da construção da imagem representativa da morfologia de superfície das amostras, foi também feita a análise estatística da morfologia. Esta análise é feita considerando a distribuição média designada por rugosidade média (R) descrita pela seguinte expressão:

$$R = \frac{1}{N^2} \sum_{i,j}^N |h(i,j) - \langle h(i,j) \rangle| \quad (\text{eq. 4.2})$$

onde N corresponde ao número de pontos medidos e $h(i,j)$ à altura medida do ponto com coordenada (i,j) .

As medidas foram realizadas num sistema comercial (Nanonics Multiview 1000) com a capacidade de efetuar varrimentos com uma área máxima de $70 \mu\text{m} \times 70 \mu\text{m}$ com 255×255 pontos. Na Figura 4-4 a) representa-se um esquema do varrimento.

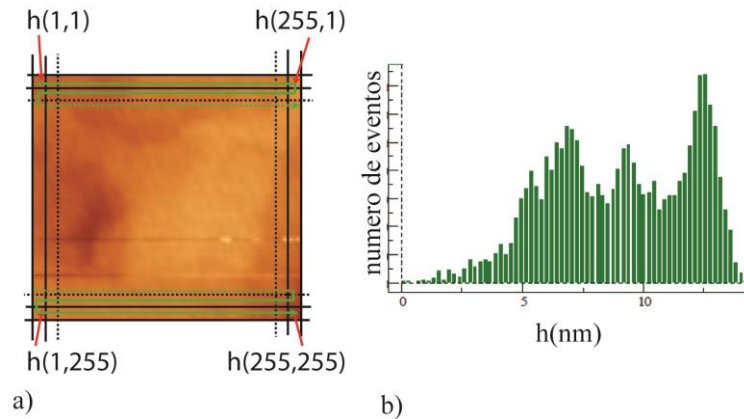


Figura 4-4 a) Representação esquemática do varrimento constituído por 255×255 pontos onde se assinalam os limites. As linhas a verde ilustram a trajetória da ponta ao longo do varrimento. b) Histograma das alturas $h(i,j)$ de 65025 medidas (255×255) relativas à imagem representada em a).

4.3 Retrodispersão de Rutherford

A técnica espectrométrica de retrodispersão de Rutherford (RBS) baseia-se no resultado da interação de um feixe de iões com a matéria. A natureza das partículas constituintes do feixe pode ser diversa, sendo que neste trabalho foram utilizadas partículas de He^+ . Uma das características fundamentais deste feixe é a sua energia bem definida. Esta técnica, como o próprio nome indica, consiste em contar as partículas, retrodispersas com resolução em energia, resultantes da interação com o alvo. O espectro resultante, contagens em função da energia, permitem obter diferentes informações sobre as amostras em estudo, tais como:

- Espessura;
- Composição/estequiometria;
- Morfologia;
- Qualidade cristalina;

O tipo de configuração experimental depende do tipo de parâmetro que se quer estudar, ou seja, o ângulo de incidência, a energia do feixe, a orientação da amostra (no caso de amostras cristalinas, direções axiais e planares relativamente ao feixe), são exemplos de parâmetros considerados em função do tipo de estudos.

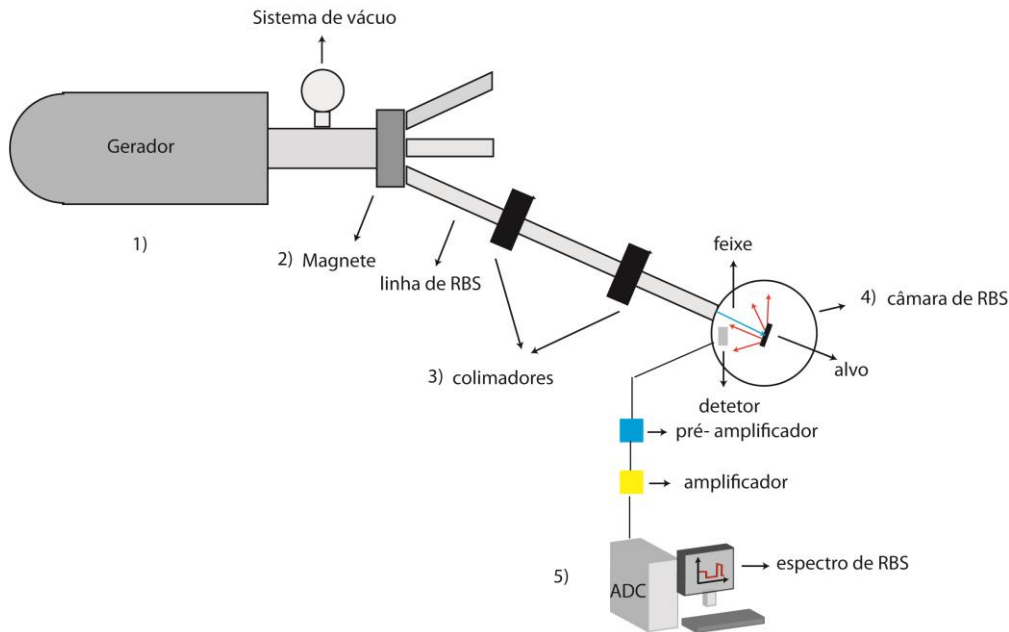


Figura 4-5 Esquema da configuração experimental da técnica de RBS. Adaptada de [7].

A Figura 4-5 ilustra, de forma esquemática, a configuração experimental da técnica de RBS, salientando-se os seguintes componentes:

1. *Acelerador Van de Graff*: onde as partículas alfa (He^+) ou prótons (H^+) são aceleradas por forma a produzir um feixe de iões com uma energia predefinida.
2. *Magneto*: tem como função desviar o feixe para a linha de RBS. O magneto também funciona como filtro de energia pois apenas as partículas com a energia e massa pretendida são desviadas para a direção correta sendo a curvatura (*Curv.*) de desvio dada por [8, 9]:

$$Curv. = \sqrt{\frac{2M_1V}{eB^2}} \quad (\text{eq. 4.3})$$

com M_1 a massa do projétil (He^+), V o potencial de aceleração, e a carga do eletrão e B a intensidade do campo magnético criado pelo magneto.

3. *Colimadores*: têm como função diminuir a divergência do feixe.
4. *Câmara de RBS*: é nesta câmara que são colocadas as amostras num porta amostras com dois graus de liberdade, Theta (θ) e Phi (Φ), de modo a permitir o alinhamento da amostra com o feixe. Nesta câmara estão também colocados os detetores de partículas retrodispersas alinhados num plano horizontal que contém o feixe.

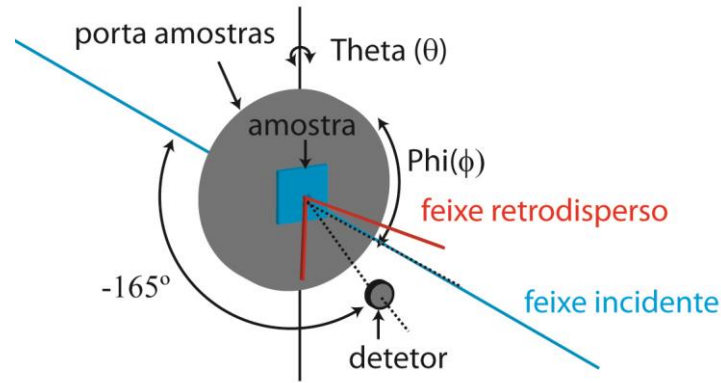


Figura 4-6 Esquema do porta amostras, no qual se descreve os dois graus de liberdade e a posição relativa do detector ERD.

O sistema de aquisição é composto por três detectores, sendo que todos os espectros apresentados nesta dissertação são os obtidos com o detector ERD (*elastic recoil detection*) localizado a um ângulo de -165° como ilustra a Figura 4-6. O sinal deste detector é amplificado e lido por um conversor analógico-digital com a resolução de 1024 canais. A resolução em energia deste detector é de ~ 15 keV. O tipo de aquisição pode ser por tempo ou por número de contagens que correspondem a uma determinada carga. No sistema existente no Campus Tecnológico e Nuclear (CTN), $1 \mu\text{C}$ de carga corresponde a 10000 contagens no integrador de corrente. Todos os espectros apresentados nesta dissertação foram obtidos considerando uma carga de $2 \mu\text{C}$ ou $6 \mu\text{C}$ dependendo da importância do erro estatístico no estudo em questão.

Para uma correta descrição desta técnica temos de ter em conta os diferentes fenômenos físicos que ocorrem desde a penetração da partícula no material a analisar, até à sua retrodispersão e detecção. A descrição destes fenômenos é feita com base em quatro parâmetros:

- Fator de cinemática, K;***
- Secção eficaz de retrodispersão;***
- Poder de paragem, “stopping power”;***
- Dispersão em energia.***

O ***Fator de cinemática, K*** relaciona a energia do feixe incidente com a energia da partícula retrodispersa de acordo com [8]:

$$K = \frac{E_i}{E_0} \quad (\text{eq. 4.4})$$

sendo E_i e E_0 a energia da partícula retrodispersa/detetada e a energia do feixe de partículas incidentes, respetivamente. O fator de cinemática depende do ângulo que a partícula retrodispersa/detetada faz com o feixe incidente, θ (*ângulo de retrodispersão*), da massa da partícula incidente, M_1 , da massa da partícula retrodispersa, M_2 , e é descrito por [8]:

$$K = \left[\frac{(M_2^2 - M_1^2 \times \sin^2 \theta)^{\frac{1}{2}} + M_1 \cos \theta}{M_1 + M_2} \right]^2 \quad (\text{eq. 4.5})$$

Como se verifica pela análise das equações (4.4) e (4.5), a partir do conhecimento da energia do feixe incidente e do ângulo que a partícula retrodispersa faz com o feixe incidente, é possível saber qual a massa da partícula retrodispersora a partir da energia da partícula retrodispersa. Para além da identificação do elemento retrodispersor (*pr*), o espectro de RBS permite estimar a sua densidade N_{pr} , sendo esta dada por [8]:

$$N_{pr} = \frac{A_{pr} \times \cos \theta_i}{Q \Omega \sigma(E_{pr}, \theta)} \quad (\text{eq. 4.6})$$

onde A_{pr} , corresponde ao número de contagens com uma determinada energia para um dado número de partículas incidentes Q . O ângulo θ_i corresponde ao ângulo do feixe incidente com a normal à superfície (*ângulo de incidência*). O parâmetro Ω corresponde ao ângulo sólido do detetor e $\sigma(E_{pr}, \theta)$ à *secção eficaz de retrodispersão* do elemento *pr*, em que E_{pr} corresponde à energia do feixe incidente, no caso de ser puramente coulombiana é descrita por [8]:

$$\sigma(E, \theta) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \times \frac{4[(M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + M_2 \cos \theta]^2}{M_2 \sin^4 \theta (M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta)^{1/2}} \quad (\text{eq. 4.7})$$

- onde Z_1 e Z_2 correspondem aos números atômicos das partículas de massa M_1 e M_2 , respetivamente. Nesta equação é de destacar que, para filmes finos, em primeira aproximação E corresponde à energia da partícula incidente, E_0 .
- no entanto, para filmes espessos considera-se, como correção em primeira ordem [8, 9], um valor médio resultante das interações e perdas de energia que a partícula incidente sofre ao penetrar no material. Esta perda de energia com a profundidade de penetração, ou seja variação da energia da partícula incidente com a profundidade, é designada por *poder de paragem* (*stopping power*), S , sendo este determinado por [8]:

$$S = \frac{dE}{dx} \quad (\text{eq. 4.8})$$

O poder de paragem de uma partícula ao atravessar um material deve-se às interações nucleares e eletrónicas com os elementos que o compõem, que, naturalmente, são dependentes

da energia da partícula incidente. Considerando a gama de energias usadas na técnica de RBS, 1.3 MeV a 2.2 MeV, as interações nucleares são bastante fracas comparativamente com as interações eletrônicas. O *poder de paragem* S pode também ser descrito em função da secção eficaz de paragem (ε), de acordo com [8]:

$$S = N\varepsilon \tag{eq. 4.9}$$

onde N corresponde à densidade atômica do material. No caso de compostos como o ZnO, por exemplo, existe uma regra (regra de Bragg) [8], frequentemente usada para o cálculo de ε , que ignora o efeito das ligações químicas dos diferentes elementos que compõem o composto. Esta tem sido considerada uma boa aproximação, havendo no entanto evidências [8] de alguma influência das ligações químicas no valor de ε . Considerando válida a aproximação para o caso do ZnO, ε é dado por [8]:

$$\varepsilon^{ZnO} = 0.5\varepsilon^{Zn} + 0.5\varepsilon^O \tag{eq. 4.10}$$

Na Figura 4-7 representa-se a dependência de ε em função da energia, onde se identifica que a contribuição associada à interação nuclear é bastante inferior à da interação eletrônica, podendo pois, ser desprezada.

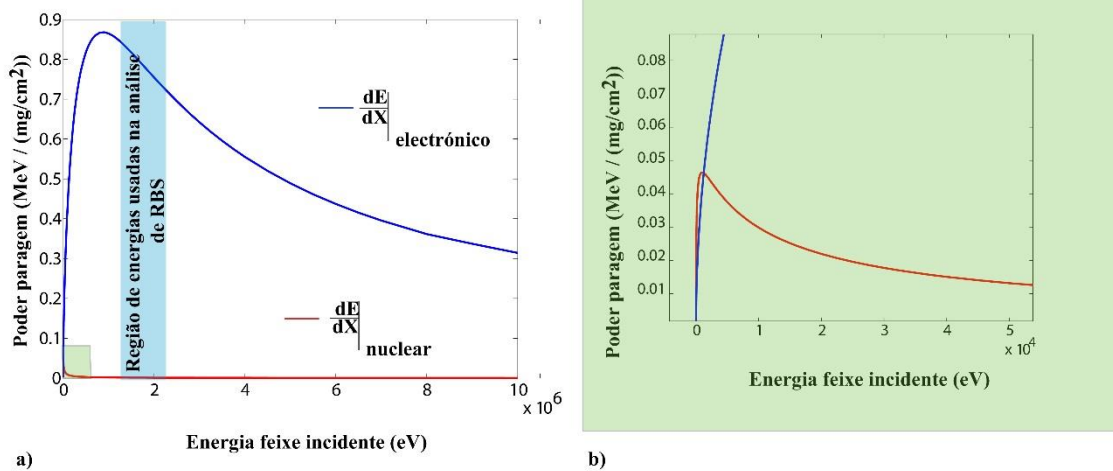


Figura 4-7 Perda de energia por átomo por unidade de área, ε , em função da energia de uma partícula de He^+ para o ZnO. Valores obtidos com o programa *Stopping and Range of Ions in Matter* (SRIM) [10].

As relações anteriores permitem estimar a espessura de um filme fino composto por diferentes elementos a partir de um espectro de RBS, através da análise das perdas de energias devido ao percurso percorrido pelo feixe incidente e pelas partículas retrodispersas. Considerando que a energia de uma partícula retrodispersa à superfície $E_{ret-sup}$, é dada por [8]:

$$E_{ret-sup} = KE_0 \quad (\text{eq. 4.11})$$

e que a energia de uma partícula a uma profundidade x (E_{part-x}) é dada por [8]:

$$E_{part-x} = E_0 - \Delta E_{ent} \quad (\text{eq. 4.12})$$

onde ΔE_{ent} corresponde à perda de energia pela partícula ao longo do percurso dentro da amostra até ser retrodispersa, resulta então que a energia de uma partícula retrodispersa a uma profundidade x (E_{ret-x}) pode ser determinada de acordo com [8]:

$$E_{ret-x} = K \times E_{part-x} = K \times [E_0 - \Delta E_{ent}] \quad (\text{eq. 4.13})$$

Sabendo a energia da partícula retrodispersa a uma profundidade x e tendo em conta que durante o percurso de saída esta partícula perde uma energia (ΔE_{sai}), pode determinar-se a energia da partícula no detetor ($E_{part-det}$) de acordo com [8]:

$$E_{part-det} = E_{ret-x} - \Delta E_{sai} \quad (\text{eq. 4.14})$$

ou seja, a diferença de energia ΔE de uma partícula retrodispersa à superfície e uma localizada à profundidade x , corresponderá a [8]:

$$\Delta E = E_{ret-sup} - E_{par-det} \quad (\text{eq. 4.15})$$

A perda de energia ao longo do percurso até ao ponto em que é retrodispersa pode ser dada em função do poder de paragem pela seguinte expressão [8]:

$$\Delta E_{ent} = E_0 - \int_0^{dent} \frac{dE}{dx} dx \quad (\text{eq. 4.16})$$

e, de forma análoga:

$$\Delta E_{sai} = E_x - \int_0^{dsai} \frac{dE}{dx} dx \quad (\text{eq. 4.17})$$

onde os limites de integração nas equações (4.16) e (4.17) se referem a percurso de entrada (*dent*) e de saída (*dsai*) definidos como as distâncias entre a superfície e o ponto em que ocorre a retrodispersão. A perda total de energia (ΔE) da partícula ao longo de todo o percurso pode ser calculada como:

$$\Delta E = \left[K \frac{dE}{dx} \Big|_{E_0} \times \frac{1}{\cos\theta_{ent}} + \frac{dE}{dx} \Big|_{E_x} \times \frac{1}{\cos\theta_{sai}} \right] x \quad (\text{eq. 4.18})$$

podendo ser reescrita como:

$$\Delta E = [S]x \quad (\text{eq. 4.19})$$

onde $[S]$ corresponde ao poder de paragem do material por unidade de densidade.

Stragglings é um efeito de dispersão energética resultante das interações do feixe ao longo do percurso dentro do material, resultando assim numa dispersão de energia do feixe incidente. Consequentemente, o feixe deixa de ser monoenergético à medida que vai atravessando a amostra.

A enumeração destes quatro parâmetros permite descrever a técnica de RBS como uma técnica que se baseia nos resultados da interação matéria-matéria sendo que, após a incidência do feixe de partículas, este, ao penetrar na amostra sofre retrodispersão. A energia da partícula retrodispersa é dada pelo ***fator de cinemática***. A probabilidade de retrodispersão é descrita pela ***secção eficaz de Rutherford*** e, ao longo do percurso, antes e depois da retrodispersão, o feixe vai perdendo energia, que é descrito pelo ***poder de paragem***, ocorrendo ao mesmo tempo o ***stragglings*** do feixe e das partículas retrodispersas.

4.3.1 Interpretação de um espectro de RBS

A Figura 4-8 ilustra um espectro de RBS de um filme fino de ZnO obtido com um feixe de 2 MeV, observando-se claramente a existência de barreiras que estão associadas à presença de diferentes elementos que constituem o alvo. A diferença do número de contagens observado é proporcional ao produto da concentração do elemento com a secção eficaz de retrodispersão (eq. 4.7) que, por sua vez, é proporcional ao quadrado do número atómico (Z^2). Esta é a razão por que a barreira do zinco é bastante superior à barreira do oxigénio. Para além das barreiras associadas aos constituintes do filme, podemos ver duas outras barreiras associadas ao alumínio

e ao oxigénio presentes no substrato. A barreira do Oxigénio associada ao substrato está desviada para menores energias comparativamente à barreira do Oxigénio associada ao filme, devido ao facto da partícula retrodispersa no substrato ser uma partícula que perdeu energia ao longo do percurso dentro do filme.

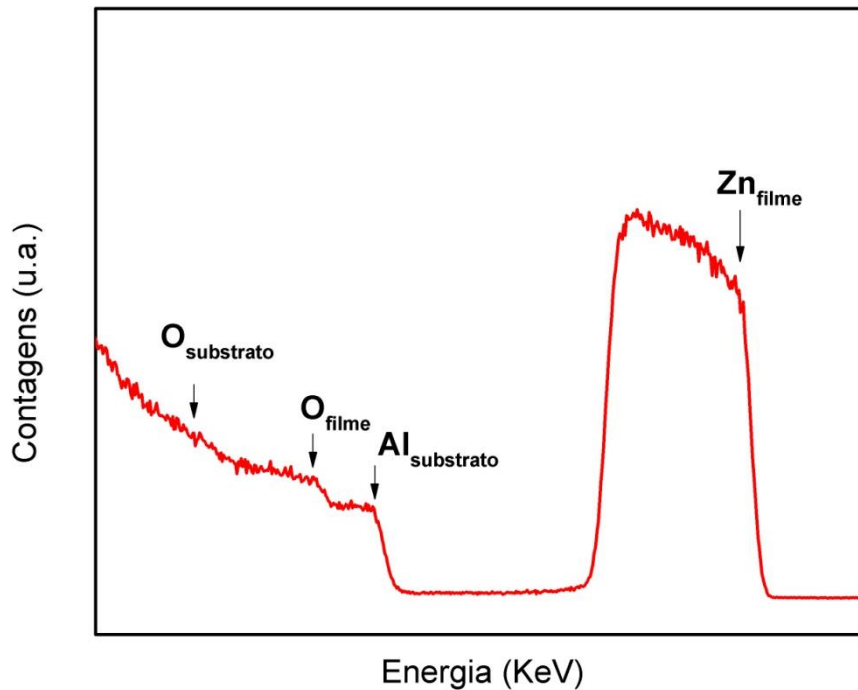


Figura 4-8 Espectro de RBS aleatório (*random*) de um filme fino de ZnO depositado num substrato de safira, obtido com feixe de He^+ com uma energia de 2 MeV.

No caso de filmes finos, como é o caso da amostra apresentada na Figura 4-8, é possível estimar a largura das diferentes barreiras associadas aos elementos que constituem o filme. Esta largura depende da espessura e do poder de paragem como descrito pela equação (4.19), ou seja, no caso de filmes finos é possível estimar a espessura a partir de um espectro de RBS a sua da equação (4.19).

Se no caso de filmes finos como vimos na Figura 4-8 é trivial identificar as barreiras associadas aos diferentes elementos, em alvos mais espessos esta tarefa não é tão trivial pois as barreiras sobrepõem-se como é o caso do espectro apresentado na Figura 4-9.

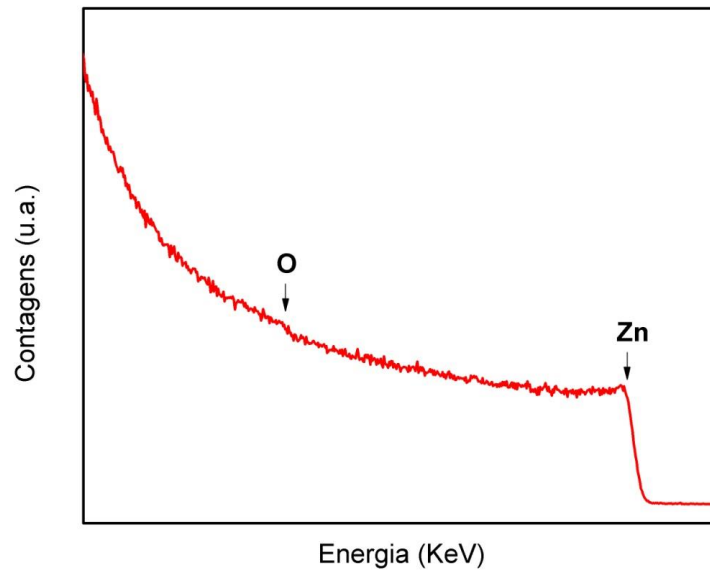


Figura 4-9 Espectro típico de RBS de uma amostra monocristalina de ZnO, obtido com um feixe de He^+ com uma energia de 2 MeV.

4.3.2 Canalização iónica

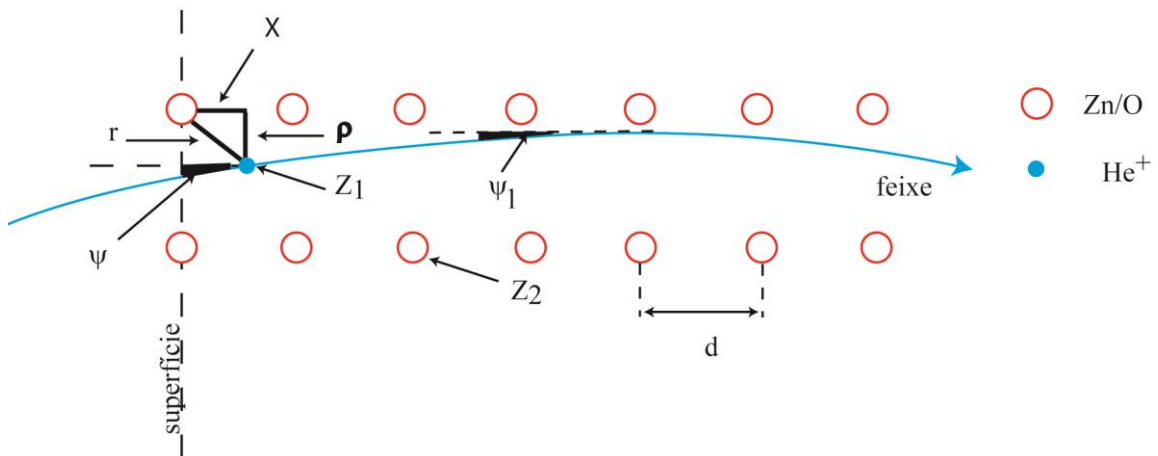


Figura 4-10 Ilustração esquemática da canalização de um feixe de partículas de massa atómica Z_1 num canal criado por planos de átomos de massa atómica Z_2 numa distribuição regular de átomos com espaçamento d . Adaptado de [9].

A canalização iónica constitui uma aplicação especial do método de análise por RBS, que consiste em alinhar o feixe de iões com uma direção axial ou planar. O estudo de canalização permite quantificar em profundidade a desordem de uma dada rede cristalina, assim como localizar impurezas.

A forma de quantificar experimentalmente a canalização é feita a partir da relação do espectro *random* com o espectro canalizado (alinhado) obtendo-se assim o designado rendimento mínimo normalizado, expresso por:

$$\chi_{min} = \text{rendimento canalizado}/\text{rendimento random} \quad (\text{eq. 4.20})$$

Na equação (4.20), o rendimento canalizado e o rendimento *random* são proporcionais à área do espectro compreendida numa determinada gama de energia. Cada uma destas gamas corresponde a uma determinada região do alvo localizada a diferentes profundidades, uma vez que, como mencionado, para a barreira de um determinado elemento o rendimento de retrodispensão para energias maiores corresponde a uma região mais próxima da superfície.

O processo de canalização foi descrito por Lindhard [11] considerando que o ião incidente alinhado com o eixo ou um plano de um cristal sofre um efeito de um potencial cristalino transversal médio, criado pelos átomos que compõem os planos paralelos entre si, que formam o canal. Na Figura 4-10 ilustra-se esquematicamente este efeito. De acordo com os mesmos autores o potencial transversal médio (potencial com direção perpendicular aos planos definidos pelos átomos que formam o canal) é descrito por [11]:

$$V_T = \frac{1}{d} \int_{-\infty}^{+\infty} V[(\rho^2 + x^2)^{1/2}] dx \quad (\text{eq. 4.21})$$

onde d é separação entre átomos, V é o potencial de interação entre um átomo do plano e a partícula do feixe, ρ é a sua distância ao plano de átomos em cada posição x dentro do canal. O potencial de interação V pode ser descrito pela seguinte expressão equação [8]:

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \varphi\left(\frac{r}{a}\right) \quad (\text{eq. 4.22})$$

com Z_1 e Z_2 os números atômicos dos átomos do plano e da partícula do feixe, respetivamente $\varphi(r/a)$ é a função de blindagem de Thomas-Fermi, sendo a a distância de blindagem e r a distância da partícula do feixe ao átomo do plano. Esta função tem como objetivo corrigir o potencial que é realmente sentido pela partícula do feixe devido a cada ião, dado que a mesma está sujeita a interações adicionais providenciadas pela estrutura, como pode ser entendido na descrição detalhada do modelo estatístico de Thomas-Fermi realizada por Iam Torrens [12]. Existem diferentes aproximações para esta função de blindagem, sendo a descrita por Lindhard [11] (comumente utilizada na literatura) expressa por:

$$F_L(\rho/a) = 0.5 \ln \left[3 \left(\frac{a}{\rho} \right)^2 + 1 \right] \quad (\text{eq. 4.23})$$

também frequentemente designada por potencial padrão. Deste modo é possível determinar o potencial transversal do canal V_T expresso em termos deste último [8], calculando o integral definido pela equação (4.21), sendo dado por:

$$V(r) = \frac{2Z_1Z_2e^2}{d} F_L \left(\frac{\rho}{a} \right) \quad (\text{eq. 4.24})$$

Considerando agora a situação limite em que o potencial transversal é igual à componente cinética transversal da partícula, podemos estimar o ângulo crítico para o qual ocorre canalização iônica [8]:

$$\Psi_{crit} = \left(\frac{V(d)}{E} \right)^{1/2} \quad (\text{eq. 4.25})$$

Para a condição de um potencial sem blindagem o ângulo crítico é dado por [8]:

$$\Psi_{crit} = \left(\frac{2Z_1Z_2e^2}{Ed} \right)^{1/2} \quad (\text{eq. 4.26})$$

Por uma breve análise do ângulo crítico definido pela equação (4.26) vemos claramente que este aumenta quando o potencial transversal aumenta e diminui quando a energia da partícula incidente aumenta.

Este ângulo crítico tem especial relevância na interpretação dos resultados obtidos nos estudos de canalização com dependência angular e constitui um valor de referência para a discussão da qualidade estrutural. Isto porque a largura a meia altura do vale $\Psi_{1/2}$ (ver figura 4-12 a)) está diretamente relacionada com Ψ_{crit} pela seguinte equação [9, 13]:

$$\Psi_{1/2} = \alpha \Psi_{crit} \quad (\text{eq. 4.27})$$

sendo α uma constante com o valor entre 0.8 e 1.2, dependendo da amplitude de vibração térmica dos átomos. Gemmell [13], estabeleceu para um cristal perfeito a seguinte relação entre o rendimento mínimo χ e a largura a meia altura do varrimento angular $\Psi_{1/2}$

$$\chi_{min} = 18.8 Nd\mu_1^2(1 + \xi^{-2})^{1/2} \quad (\text{eq. 4.28})$$

onde N corresponde à densidade atômica, μ_1 à vibração e ξ é definido a partir do valor de $\Psi_{1/2}$ como $\xi = \frac{126 \mu_1}{\Psi_{1/2}}$.

4.3.3 Análise da qualidade estrutural

A forma direta e frequentemente mais utilizada para a avaliação da qualidade estrutural de um filme fino usando esta técnica, consiste em relacionar um espectro canalizado com um espectro *random* ou totalmente aleatório, como referido anteriormente.

A grande vantagem desta técnica comparativamente à técnica de difração de raios-X (XRD) consiste na obtenção da informação da qualidade estrutural em função da profundidade da amostra.

A Figura 4-11 ilustra o resultado da descanalização num filme amorfo, policristalino com alguma orientação preferencial e monocristalino.

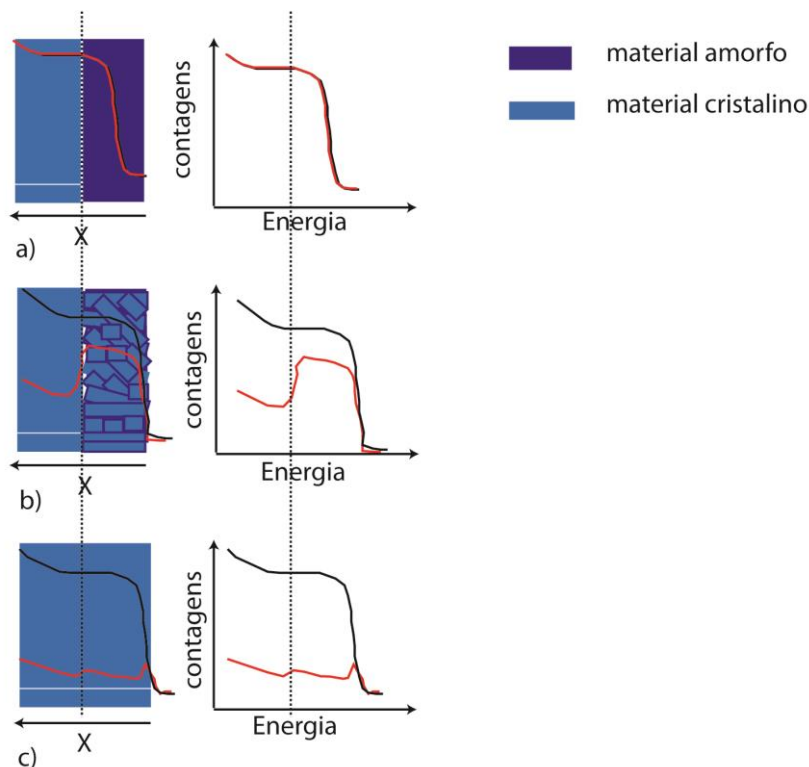


Figura 4-11 Resultado da descanalização em função da estrutura cristalina do filme. A preto espectro *random*, a vermelho espectro canalizado. a), b) e c) referem-se a materiais amorfos, policristalinos com orientação preferencial e monocristalinos, respetivamente. Figura adaptada de [9].

4.3.4 Localização e identificação de defeitos pontuais e estruturais na rede

Dependência com o ângulo de incidência

A localização de defeitos pontuais e impurezas numa rede cristalina constitui uma das aplicações mais relevantes da técnica de RBS. Em particular, a realização de medidas alinhando o feixe incidente segundo a direção axial (ou segundo uma direção planar) e executando varrimentos angulares em torno desta direção (RBS/C) permite identificar o tipo de fonte de dispersão que pode existir no alvo a ser analisado. Na prática, este tipo de experiência, consiste em medir o número de contagens que, como já vimos é proporcional à retrodispersão em função do ângulo de incidência. A Figura 4-12 ilustra uma representação esquemática dos diferentes perfis esperados para uma representação do rendimento mínimo, χ , em função do ângulo de incidência, Ψ , que permitem identificar a localização de uma impureza na rede.

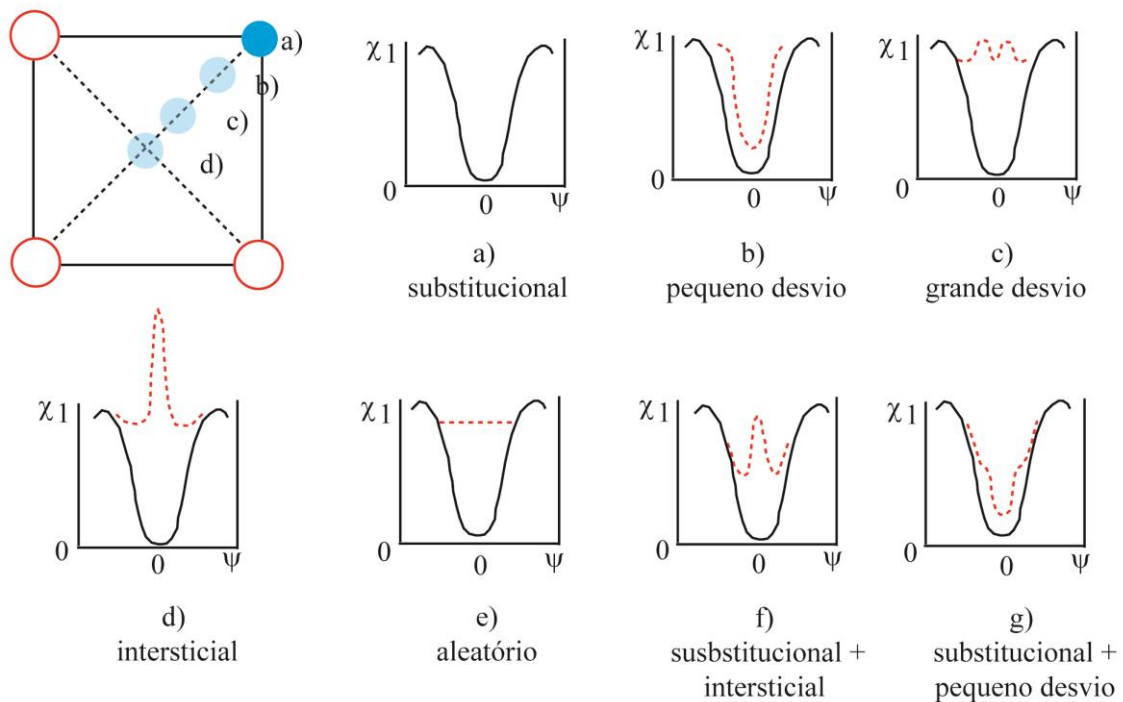


Figura 4-12 Representação do rendimento mínimo (χ) em função do ângulo de incidência do feixe incidente (Ψ). A linha preta representa o resultado para um cristal perfeito. A linha a vermelha representa o resultado assumindo diferentes defeitos pontuais: a) substitucional, b) com um pequeno desvio da posição relativamente à posição substitucional, c) com um grande desvio, d) em posição intersticial, e) numa posição aleatória, f) e g) correspondem a combinações das condições já descritas. Adaptado de [8, 9].

Dependência com a energia

A dependência do rendimento mínimo pode fornecer informação quanto ao tipo de defeitos existentes. Segundo Queré *et al.* [14] existe uma dependência da secção eficaz de descanalização com a energia do feixe incidente. Em particular, quando a descanalização ocorre por obstrução envolvendo falhas de empacotamento, os autores [14] identificaram uma dependência com a energia descrita por E^0 , enquanto para o caso de descanalização devida a deslocamentos a dependência é de $E^{1/2}$. No caso em que os defeitos dominantes envolvidos na descanalização são os defeitos pontuais, foi observada uma dependência com E^{-x} , com x definido entre 1 e 1/2.

4.3.5 Tratamento dos dados obtidos

O sistema de aquisição constituído por toda a eletrónica de amplificação e tratamento de medida do sinal dos detetores regista o número de eventos, em que cada evento corresponde a um pulso com uma determinada amplitude proporcional à energia da partícula detetada. Esta amplitude é medida por um conversor analógico digital de 1024 canais, ou seja, o espetro registado pelo sistema de aquisição consiste no registo do número de partículas num determinado canal. Sendo necessário realizar uma conversão do valor em canal para um valor em energia. Para isso é necessário obter uma curva de calibração.

4.3.6 Calibração

A calibração em energia dos espetros obtidos pode ser realizada por dois métodos:

- Análise de um alvo com diferentes energias com composição conhecida;
- Análise de um alvo com diferentes elementos na superfície previamente conhecidos.

No primeiro caso, e partindo de diferentes espetros para o mesmo alvo obtidos com diferentes energias, podemos estabelecer uma relação linear da posição da barreira de um elemento conhecido do alvo em função da energia estimada, desde que se conheça a energia do feixe incidente e fator de cinemática. A Figura 4-13a) ilustra, para o caso do ZnO, diferentes espetros de RBS obtidos com energia de feixe incidente diferente. Nos espetros obtidos com menores energias de feixe incidente, a posição da barreira desloca-se para canais menores no eixo das abcissas. A representação gráfica das energias de retrodispersão à superfície (estimadas

a partir do fator de cinemática para o elemento respetivo) em função dos respetivos canais permite obter um ajuste linear como se visualiza nas Figura 4-13. A reta de ajuste referente a esta tendência, representada na Figura 4-13 b), permite a conversão do valor de canais para energia e, por esta razão, é designada por reta de calibração.

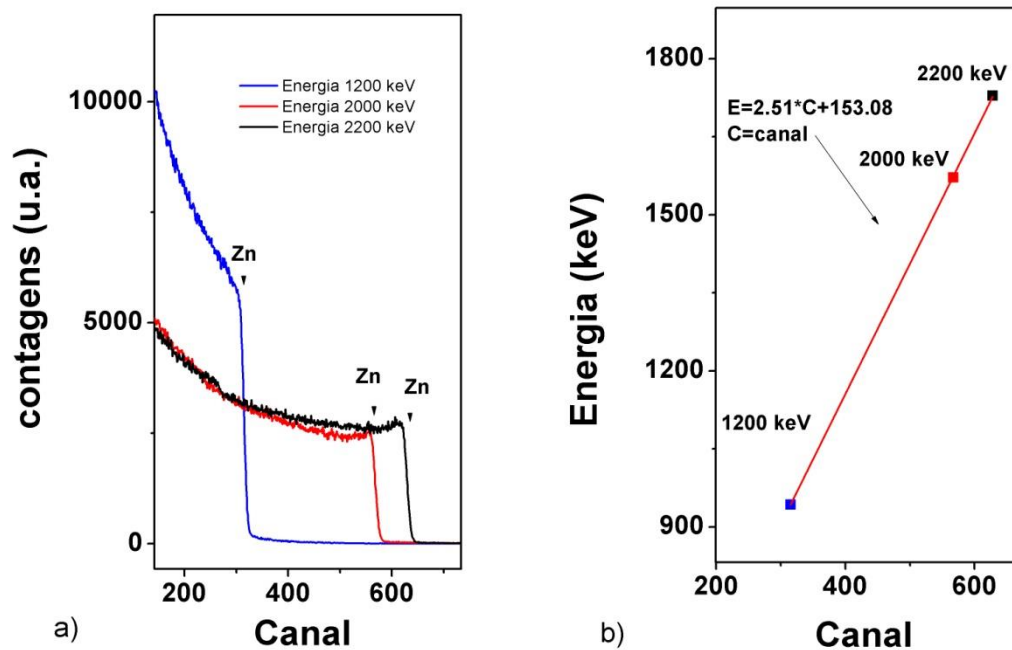


Figura 4-13 a) Espectros de RBS de uma amostra de ZnO monocristalina obtidos com partículas de diferentes energias. b) Reta de calibração estimada a partir do ajuste da posição em canal da barreira do Zn em função da energia da partícula retrodispersa pelo Zn à superfície.

O segundo método de calibração, que utiliza para o efeito a análise de um alvo com diferentes elementos previamente conhecidos, corresponde, por razões de simplicidade, ao método mais utilizado. Neste caso é apenas necessário a aquisição de um único espectro como se visualiza na Figura 4-14 a) onde no espectro da amostra padrão em análise se identificam diferentes barreiras, associadas aos diferentes elementos que a constituem. Partindo do fator de cinemática, e conhecendo a energia do feixe incidente é possível estimar a energia das partículas dispersas à superfície, sendo que se obtém uma relação linear a partir do conhecimento da posição de cada barreira (canal) e da energia estimada a partir do fator de cinemática. Na Figura 4-14 mostra-se o espectro de RBS da amostra de calibração usada, que corresponde a um filme de uma liga de $\text{Si}_x\text{Ge}_y\text{Er}_z\text{O}_w$, para a qual a estequiometria (percentagens designadas como x, y, z, w) não tem relevância no âmbito dos objetivos mencionados.

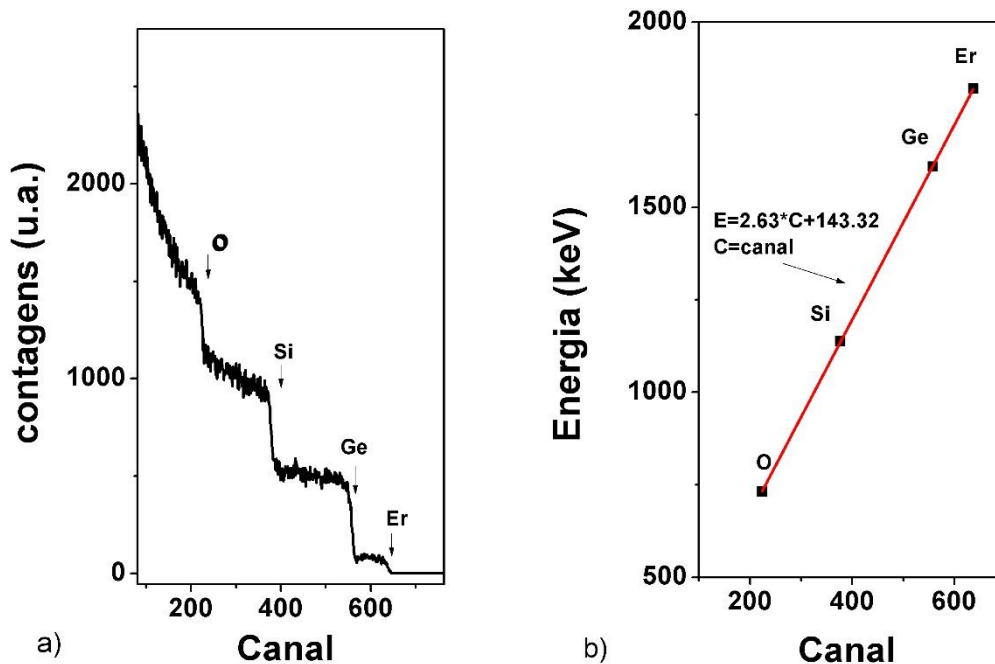


Figura 4-14 Amostra de calibração de um filme fino de SiGeErO: a) Espectro de RBS do filme de SiGeErO, b) relação da posição em canal de cada elemento presente no filme com a energia da partícula (He^+) retrodispersa na superfície por um feixe de partículas incidentes com uma energia de 2000 keV. A vermelho está representada uma reta de ajuste da relação do valor em canal com a energia da partícula retrodispersa pelos diferentes elementos.

As barreiras associadas aos diferentes elementos que compõem o filme podem ser facilmente identificadas. Na Figura 4-14 b) podemos ver a representação do valor dos canais associados às partículas retrodispersas à superfície, pelos diferentes elementos que compõem o alvo em função da energia. A reta de ajuste apresentada nesta figura corresponde à designada reta de calibração. A partir da mesma, e de modo análogo ao referido para o método anterior, podemos converter o valor do canal para energia.

4.3.7 Análise quantitativa usando o programa NDF

Toda a análise quantitativa foi efetuada usando o código NDF [15] de simulação e ajuste de espectros de RBS desenvolvido no Campus Tecnológico Nuclear do IST (CTN/IST). Este programa tem diferentes ficheiros de configuração, em que são definidos vários parâmetros relativos à configuração experimental, modelo a ser considerado, condições experimentais, etc. Não sendo a discussão deste código o objetivo desta tese, informação mais detalhada sobre o mesmo pode ser consultada em [15]. Na Figura 4-15 ilustra-se um espectro de um filme de ZnO

obtido experimentalmente e a simulação do mesmo utilizando o código NDF. O ajuste permite inferir quanto à estequiometria, morfologia e espessura, sendo que para esta última é necessário conhecer a densidade do material, que como mencionado na Tabela 1.1 do capítulo 1 é de 5.606 g/cm³ para o ZnO [16].

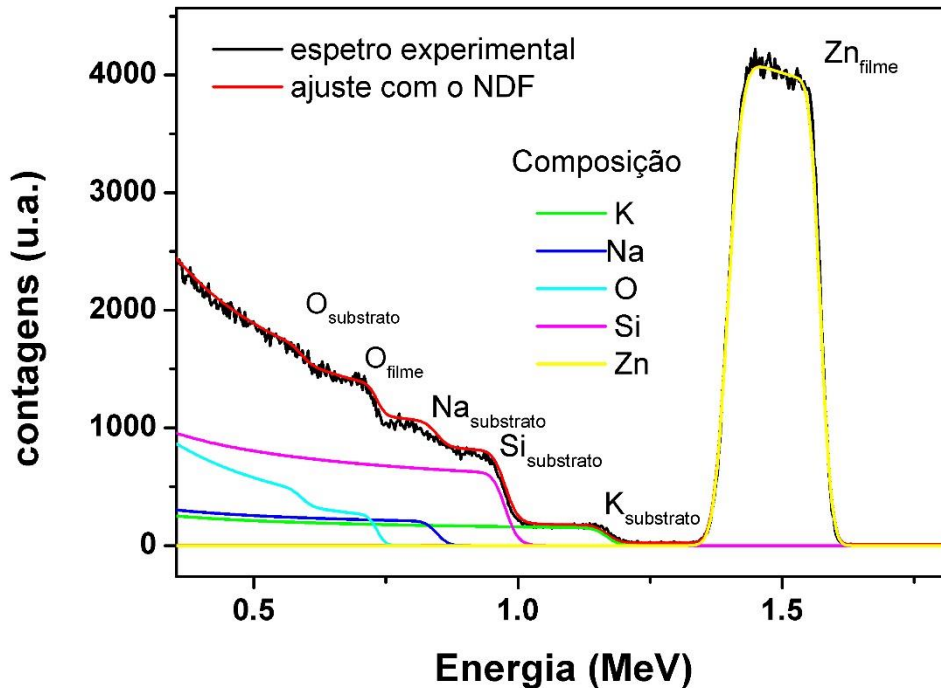


Figura 4-15 Resultado do ajuste com o programa NDF de um espectro de RBS de um filme de ZnO depositado sobre vidro comercial (Zn20G) obtido com um feixe de He⁺ de 2 MeV.

4.4 Difração de raios-X

A caracterização baseada nesta técnica consiste em analisar o padrão de difração (forma, intensidade e posição) resultante da interação da radiação X com a matéria. Das medidas experimentais utilizando a difração de raios-X pode ser determinada a estrutura do material em análise e estimados parâmetros relacionados com estados de tensão, composição e relação de epitaxia no caso de filmes epitaxiais. Por ser uma técnica não destrutiva e não ser necessário preparação prévia das amostras, a difração de raios-X é uma técnica frequentemente utilizada no âmbito da caracterização de materiais, apresentando uma enorme potencialidade na caracterização dos filmes finos, objeto de estudo nesta dissertação.

Lei de Bragg

O processo de difração de radiação de pequeno comprimento de onda por cristais permite inferir quanto à estrutura interna dos mesmos. De facto, a técnica de raios-X, que utiliza comprimentos de onda comparáveis às distâncias interatómicas (condição necessária para que o cristal possa atuar como uma rede de difração), constitui uma das técnicas mais utilizadas na determinação de estruturas cristalinas. O fenómeno físico da difração descreve-se pela lei de Bragg [17] expressa por,

$$n\lambda = 2 \times d \times \text{sen}(\theta) \quad (\text{eq. 4.29})$$

onde n é ordem de difração, λ o comprimento de onda da radiação X utilizada, d a distância interplanar e θ o ângulo que a radiação incidente faz com a tangente a estes planos. A Figura 4-16 ilustra esquematicamente o resultado da interação de raios-X com um material cristalino no qual se identifica o percurso do feixe incidente e do feixe disperso pelos elementos dispersores do cristal, ocorrendo interferência construtiva quando os raios-X dispersos preenchem a condição de Bragg enunciada pela equação (4.29).

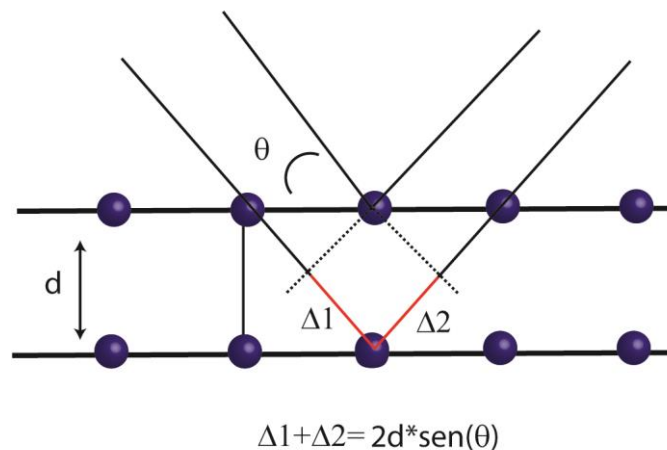


Figura 4-16 Esquema ilustrativo do percurso de diferentes raios-X incidentes numa amostra segundo um ângulo θ . Nesta figura a diferença de percursos é descrita como $\Delta 1$ e $\Delta 2$, e a condição de Bragg é preenchida quando a soma de $\Delta 1$ e $\Delta 2$ for proporcional à distância interplanar como expressa pela eq. (4.30). Figura adaptada de [17].

Os aspetos teóricos da descrição do processo de difração de raios-X podem ser entendidos segundo as aproximações das teorias dinâmicas e cinemática [18], que serão

brevemente descritas dada a sua importância na contextualização deste trabalho. A *teoria dinâmica* assenta sob o formalismo da aplicação do conceito da difração em cristais de largas dimensões (perfeitos ou quase perfeitos). Nestas condições, os perfis de intensidade do feixe difratado resultam da interferência de fótons difratados em diferentes regiões do cristal, isto porque segundo esta teoria o mesmo fóton pode sofrer múltiplos eventos de difração dentro do cristal. Desde o trabalho de Takagi-Taupin em 1964 [19] em cristais com gradientes de tensão que esta teoria se tornou usualmente considerada na interpretação de estruturas epitaxiais [20]. Trabalhos mais recentes têm revelado o potencial desta teoria na modelação da heterogeneidade estrutural [17, 21, 22], em materiais de multicamadas ou com gradientes de tensão, formados durante a deposição ou intencionalmente criados, por exemplo, por implantação.

Embora a teoria dinâmica constitua uma teoria mais precisa para a discussão da difração de raios-X, a *teoria cinematográfica* é conceitualmente mais simples, distinguindo-se da primeira por se basear num único evento de difração (um fóton é difratado uma única vez por um eletrão). No caso de amostras com uma alta densidade de defeitos em que o efeito da interferência construtiva de difrações múltiplas pode ser desprezável, resulta que a difração simples é suficiente para descrever a intensidade do feixe difratado. Nesta, a amplitude da onda dispersa é proporcional ao fator de estrutura, F_{hkl} , que inclui o fator de dispersão atômico, f_n , dos átomos constituintes do cristal e é função dos índices de Miller hkl dos planos de difração. O fator de estrutura, é expresso por [17]:

$$F_{hkl} = \sum_n^N f_n \exp\{i2\pi(hu_n + kv_n + lw_n)\} \quad (\text{eq. 4.30})$$

onde u_n, v_n e w_n correspondem às coordenadas do vetor que vai da origem ao átomo n na célula unitária e, conseqüentemente, o fator de estrutura depende apenas da natureza dos átomos da célula unitária e das posições relativas dos mesmos. A intensidade de difração é proporcional ao quadrado do módulo do fator de estrutura[17]:

$$I = |F_{hkl}|^2 \cdot J^2 \quad (\text{eq. 4.31})$$

onde J é designada função de interferência e relaciona-se com a contribuição distinta de todas as células unitárias podendo ser construtiva ou destrutiva. A função é descrita por [18]:

$$J = \sum_i \exp(i2\pi \cdot \vec{r}_i \cdot \vec{q}) \quad (\text{eq. 4.32})$$

onde \vec{r}_i corresponde ao vetor de rede e \vec{q} ao vetor de transferência.

Descrição vetorial do fenómeno de difração

A lei de Bragg enunciada anteriormente pode ser formulada em notação vetorial. Para tal, a descrição vetorial do processo de difração de raios-X, requer a adoção da terminologia de vetor de onda incidente e difratado, \vec{K}_{inc} e \vec{K}_{dif} , respetivamente, bem como a introdução do vetor de difração (dispersão) também designado por vetor de transferência, \vec{Q} . Sendo o processo de difração um processo elástico, o módulo dos vetores de onda incidente e difratado é idêntico, $(2\pi/\lambda)$, distinguindo-se apenas pela sua direção [18]. O vetor \vec{Q} relaciona-se com os vetores de onda \vec{K}_{inc} e \vec{K}_{dif} , pela seguinte expressão:

$$\vec{Q} = \vec{K}_{dif} - \vec{K}_{inc} \quad (\text{eq. 4.33})$$

A Figura 4-17 ilustra esquematicamente a relação entre os vetores de onda incidente, difratado e de transferência relativamente aos planos cristalinos.

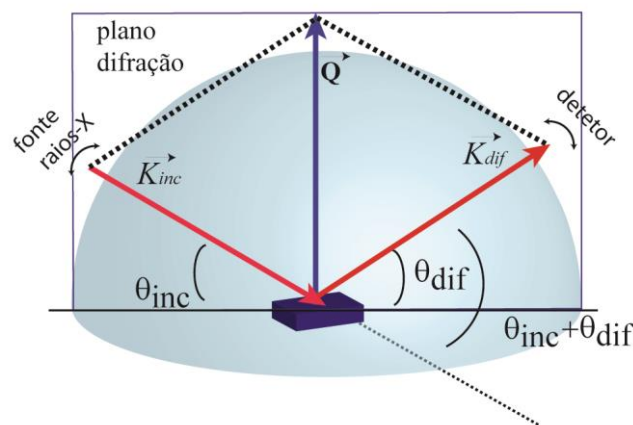


Figura 4-17 Esquema do plano de difração. Plano que contém o vetor de onda incidente \vec{K}_{inc} e difratado \vec{K}_{dif} . O ângulo θ_{inc} e θ_{dif} corresponde ao ângulo de incidência e difratado, respetivamente.

O vetor \vec{Q} pode ser expresso em função das coordenadas angulares da configuração experimental θ e 2θ , com:

$$\omega = \theta_{inc} \text{ e } 2\theta = \theta_{inc} + \theta_{dif} \quad (\text{eq. 4.34})$$

(em reflexões simétricas podemos escrever que $\omega = \theta$ como ilustrado na Figura 4-17). Em particular, e considerando a figura anterior, a decomposição em componentes dos vetores de onda incidente e difratado conduz a:

$$\begin{aligned} Q_x &= K_{inc} \times \cos(\theta_{inc}) - K_{dif} \times \cos(\theta_{dif}) \\ Q_z &= K_{inc} \times \text{sen}(\theta_{inc}) + K_{dif} \times \text{sen}(\theta_{dif}) \end{aligned} \quad (\text{eq. 4.35})$$

$$Q = \sqrt{(Q_x^2 + Q_z^2)} \quad (\text{eq. 4.36})$$

ou seja as coordenadas Q_z e Q_x do espaço real estabelecem a relação com as coordenadas angulares θ_{inc} e θ_{dif} da configuração experimental.

Considerando as componentes do vetor de transferência paralelas e perpendiculares à superfície (eq. 4.35) o módulo do vetor de transferência pode ser reescrito de acordo com:

$$Q = \frac{2\pi}{\lambda} \sqrt{2 - 2\cos(\theta_{inc} + \theta_{dif})} \quad (\text{eq. 4.37})$$

que considerando a equação (4.34) pode ser simplificada como:

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sqrt{\sin^2(\theta)} \quad (\text{eq. 4.38})$$

Tendo presente a lei de Bragg (eq. 4.29) o módulo do vetor de transferência pode ser expresso em função da distância interplanar:

$$Q = \frac{2\pi}{d_{planar}} \quad (\text{eq. 4.39})$$

onde para um cristal hexagonal a distância interplanar expressa em função dos índices de Miller hkl é dada por [23]:

$$d_{planar} = \sqrt{\frac{1}{\frac{4}{3} \left[\frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} \right] + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (\text{eq. 4.40})$$

com a e c os parâmetros de rede do cristal.

Combinando as equações (4.39) e (4.40) podemos escrever as seguintes relações que permitem estimar os parâmetros de rede a partir das coordenadas no espaço recíproco:

$$Q_x = \frac{2\pi}{a} \sqrt{\frac{4}{3} \sqrt{h^2 + hk + k^2}}$$

$$Q_z = \frac{2\pi}{c} l$$

(eq. 4.41)

Na definição de \vec{Q} considerou-se o módulo do vetor de onda definido por $\frac{2\pi}{\lambda}$, como usualmente considerado em física de estado sólido. No entanto por vezes é conveniente definir como $\frac{1}{\lambda}$ sendo que, neste caso, o vetor de transferência se designa por \vec{S} relacionando-se com \vec{Q} pelas seguintes expressões [24]:

$$S_x = \frac{Q_x}{2\pi}$$

$$S_z = \frac{Q_z}{2\pi}$$

(eq. 4.42)

A vantagem do uso desta notação é que neste caso as coordenadas de espaço recíproco correspondem ao inverso da separação interplanar como podemos facilmente verificar se considerarmos as equações (4.41) e (4.42).

A representação gráfica da condição de Bragg no espaço recíproco é feita considerando a esfera de Ewald [17, 18]. Na Figura 4-18 representa-se o mapa de espaço recíproco de uma amostra de ZnO orientada segundo o eixo- c . Neste, encontram-se duas circunferências que correspondem à esfera de Ewald e à esfera delimitante, esta última com um raio duas vezes o raio da esfera de Ewald. Fazendo rodar a esfera de Ewald em torno do ponto (0000), que corresponde à superfície da amostra, é possível estimar o ângulo de difração que obedece à condição de Bragg para cada uma das difrações assinaladas no mapa. O ângulo de Bragg é estimado traçando um vetor da origem até ao ponto de intersecção (vetor \vec{S}) com a esfera de Ewald. A partir da decomposição deste vetor nos dois vetores \vec{K}_{inc} e \vec{K}_{dif} é possível estimar o ângulo θ_{inc} .

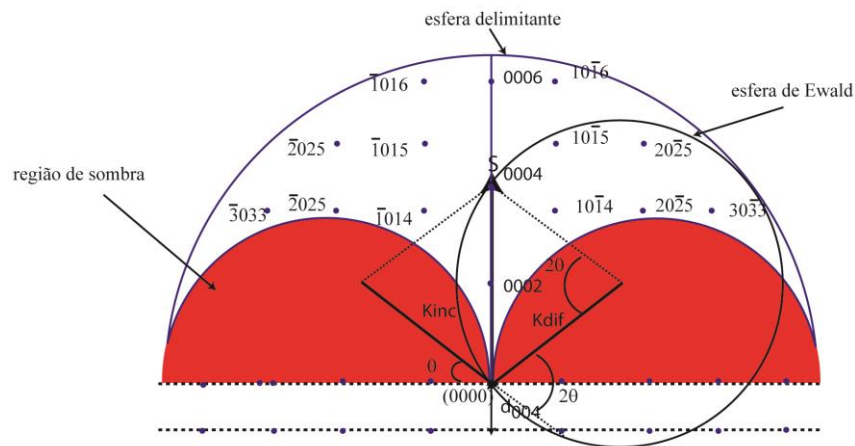


Figura 4-18 Mapa de espaço recíproco para uma amostra de ZnO orientada segundo o eixo-c. As duas circunferências de maior e menor raio correspondem à esfera delimitante e esfera de Ewald, respectivamente. As regiões a vermelho correspondem a regiões inacessíveis. Adaptado de [24].

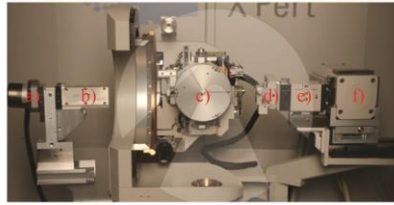
A estimativa do ângulo de Bragg de cada uma das difrações, é realizada tendo por base as equações (4.35) e (4.36).

4.4.1 Geometrias

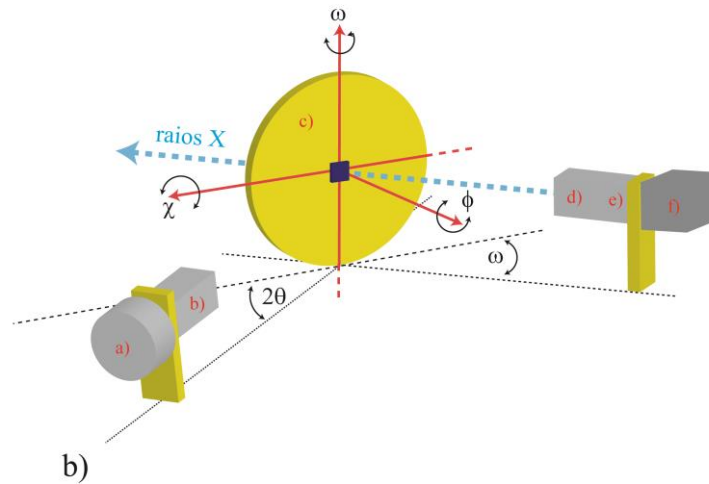
Geometria Bragg-Brentano

Existem vários difratômetros comerciais com diferentes geometrias para a realização de estudos de difração e reflexão de raios-X. A geometria do difratómetro utilizado ao longo desta tese é a designada de Bragg-Brentano com sete graus de liberdade angular e três graus de liberdade espacial, como se ilustra na Figura 4-19.

Philips Xpert MRD



a)



b)

Figura 4-19 a) Fotografia do equipamento de difração de raios-X usado nas medidas realizadas nesta dissertação. b) Esquema da configuração Bragg-Brentano. Nas duas figuras estão indicados os diferentes componentes que compõem a configuração experimental sendo: a) detector, b) placa paralela, c) goniômetro, d) monocromador de Si/Ge, e) espelho parabólico e f) fonte raios-X. Nesta figura estão ilustrados os três eixos correspondentes aos varrimentos angulares em θ , χ , e Φ .

Na Tabela 4.1 apresenta-se algumas especificações dos componentes bem como a função de cada um dos elementos que compõem a configuração apresentada na Figura 4.19 b).

Tabela 4.1 Tabela com a descrição dos vários componentes ilustrados na Figura 4-19 b).

	componente	Função
a)	Detetor	Tem como função contar o número de fótons difratados.
b)	Colimador <i>parallel-plate</i>	Tem como objetivo diminuir a dispersão do feixe difratado. De especial importância em medidas com baixos ângulos de incidência.
c)	Goniómetro	O goniómetro com 7 graus de liberdade: X, Y, Z, θ , 2θ , ψ e ϕ . Permite executar diferentes tipos de medidas.
d)	Colimador/monocromador	Colimador tem como função colimar o feixe e é usado em situações em que a intensidade de difração é baixa onde a resolução não é um requisito importante (ex. figuras de polos). Em configurações em que se opta pelo uso do colimador em vez do monocromador, designadas por configuração de baixa resolução, é frequente usar-se um filtro de Ni para cortar a emissão $K_{\beta 1}$. O monocromador de Ge (440), é usado em medidas de alta resolução, tem como função permitir apenas a passagem da emissão $K_{\alpha 1}$ ($K_{\alpha 2} < 0.1\%$). Este componente ao contrário do colimador diminui substancialmente a intensidade do feixe sendo esta uma das principais desvantagens no seu uso.
e)	Espelho parabólico	Tem como função colimar e focar o feixe proveniente da fonte.
f)	Fonte de raios-X	Tem como função gerar raios X, a fonte usada tem uma tensão e corrente de funcionamento de 40 kV e 40 mA, respetivamente. Sendo composta por um tubo com ânodo de Cu tem a sua emissão característica aos 1.54059 Å, 1.54441 Å e 1.39225 Å para as emissões $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ e $K_{\beta 1}$, respetivamente.

Geometria *in-plane* e *out-of-plane*

Ao longo desta tese foram utilizadas diferentes configurações, entre as quais, as “fora-do-plano”, “no-plano” e “parafuso”. Na Figura 4-20 ilustra-se uma representação esquemática das configurações “no-plano” e “fora-do-plano”.

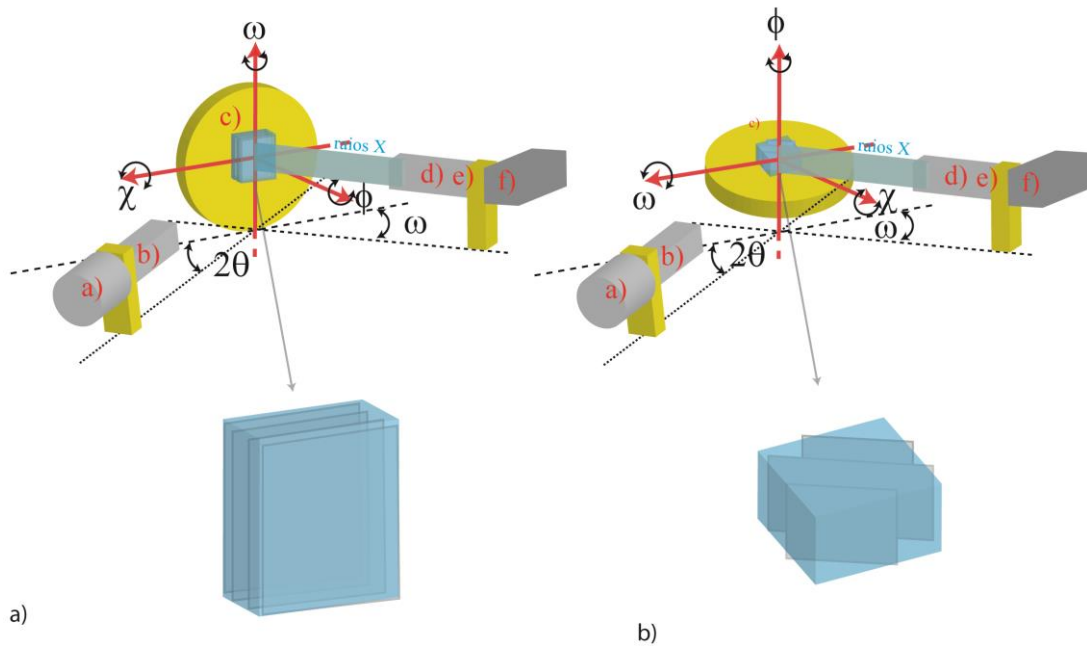


Figura 4-20 a) Configuração “fora-do-plano”, na qual o plano de difração é paralelo à superfície da amostra. b) Configuração no plano, na qual o plano de difração é perpendicular ao plano da superfície. Os vários componentes identificados a), b), c), d) e f) correspondem aos mesmos referidos na Figura 4-19.

A configuração “fora-do-plano” foi a mais utilizada na análise experimental, fundamentalmente porque:

1. As difrações simétricas em filmes finos, acessíveis na configuração “fora-do-plano” são consideravelmente mais intensas comparativamente com as assimétricas acessíveis na configuração “no-plano-” (várias ordens de grandeza superiores);
2. Como consequência da baixa intensidade de difração das reflexões assimétricas, revelou-se ao longo deste trabalho ser impossível fazer estudos com monocromador na configuração “no-plano”. Consequentemente, todos os estudos feitos nesta configuração apresentam baixa resolução;
3. A configuração do feixe é, por defeito, uma linha, figura 4-21 a), que não é facilmente alterada (embora possível, sendo no entanto necessário um elevado esforço de alinhamento). O feixe nesta configuração é uma linha perpendicular ao suporte, quando este se encontra na configuração “no-plano”. Logo há uma grande perda de radiação incidente e dificuldade de alinhamento. Seria neste caso necessário usar um feixe pontual ou em linha figura 4-21 b), mas perpendicular à normal da superfície do porta amostras.

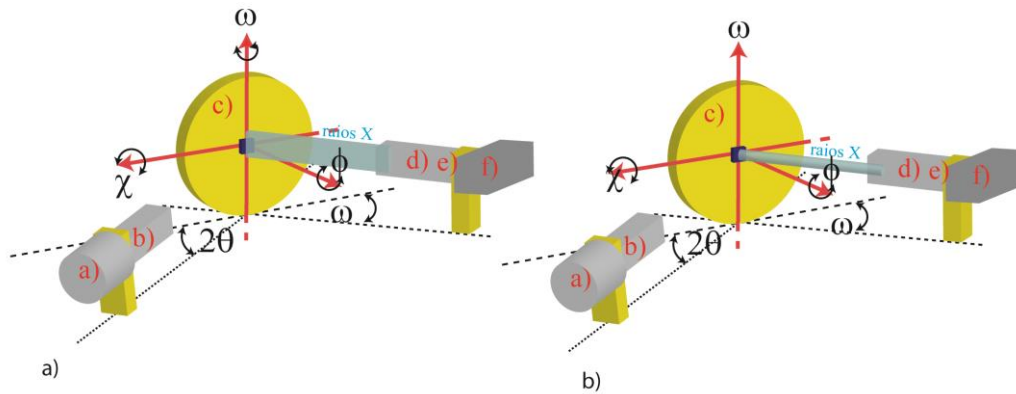


Figura 4-21 a) Configuração focagem em linha (*line-focus*). b) Configuração focagem em ponto (*point-focus*)

4.4.2 Tipos de Varrimento

As medidas realizadas na técnica de difração de raios-X, são medidas de varrimento segundo os diferentes graus de liberdade angulares, nas quais para cada ponto do varrimento é medida a intensidade de fótons difratados. Varrimentos 2θ - ω são os mais convencionais na análise estrutural por difração de raios-X, sendo possível através da análise da sua intensidade, forma e posição, qualificar e quantificar um material e a suas propriedades estruturais.

Para além destes, os varrimentos ω também designados por *rocking-curves* são bastante importantes para complementar a informação obtida pelos varrimentos anteriores, este tipo de varrimentos permitem quantificar a micro-inclinação (*tilt*) quando aplicados ao estudo de difrações de planos simétricos, mas também permitem quantificar a torção (*twist*) quando aplicados ao estudo de planos assimétricos. Na realidade a simples análise de um varrimento 2θ - ω pode ser insuficiente principalmente quando se tentam fazer correlações ou comparações com base na intensidade dos varrimentos 2θ - ω [25].

4.4.3 Origem dos alargamentos, desvios, e alterações de forma dos máximos de difração

No caso das amostras estudadas ao longo desta tese, a principal causa do alargamento dos diferentes varrimentos anteriormente referidos deve-se às características das amostras, tais como, deslocamentos, falhas de empacotamento, domínios, micro tensões, fronteiras de grão, tensões homogêneas, heterogeneidade composicional, dimensão das cristalites, entre outras. Em particular, a dimensão da amostra, coerência lateral, coerência horizontal, tensão heterogênea, micro-inclinação (*tilt*) e torção (*twist*) constituem as quatro características que descrevem o grau de mosaicidade de um filme [24, 26] e que estão relacionados com o alargamento, ou alteração de forma dos máximos de difração. O desvio da posição dos máximos está associado à presença de estados de tensão homogênea no filme, ou à sobreposição de diferentes contribuições com estados de tensão distintos, sendo que neste caso para além do desvio é possível observar uma alteração de forma.

De forma a ser possível quantificar as três características que definem os máximos de difração (posição, forma e largura), os máximos são ajustados a diferentes curvas de distribuição, tais como, a distribuição de Gauss (função Gaussiana), de Cauchi (função Lorentziana) e de Gauss-Cauchy (função pseudo-Voigt). Esta última resulta da convolução das funções Gaussiana e Lorentziana [17]:

$$PV(\theta) = I_0 \left[\eta \frac{1}{1 + \frac{(\theta - \theta_0)^2 * \pi^2}{\pi^2 * w^2}} + (1 - \eta) \exp \left(\frac{-(\theta - \theta_0)^2 \pi}{\left(\sqrt{\frac{\pi}{\ln(2)}} w \right)^2} \right) \right] \quad (\text{eq. 4.43})$$

onde η , é designado como fração de Lorentziana e é proporcional à percentagem de componente Lorentziana que compõe a pseudo-Voigt, estando o seu valor compreendido entre 0 e 1. A largura a meia altura e a posição do máximo é definida como $2w$ e θ_0 , respetivamente. Considerando a definição de largura integral de uma distribuição como sendo a razão da área pela intensidade do centro I_0 , para uma função pseudo-Voigt pode-se escrever como [17]:

$$\beta_{PV} = \frac{1}{I_0} \int_{-\infty}^{\infty} PV(\theta) d\theta \quad (\text{eq. 4.44})$$

Para o caso das distribuições pseudo-Voigt a largura integral definida pela equação (4.44) pode ser reescrita em função da largura integral da componente Gaussiana $(1 - \eta)\beta_G$ e da componente Lorentziana $\eta\beta_L$ como:

$$\beta_{PV} = \eta\beta_L + (1 - \eta)\beta_G \quad (\text{eq. 4.45})$$

em que a largura integral da distribuição Gaussiana β_G e Lorentziana β_L é dada por:

$$\beta_L = \pi w \quad e \quad \beta_G = \sqrt{\pi/\ln(2)}w \quad (\text{eq. 4.46})$$

a partir das equações (4.45) e (4.46) podemos escrever a largura integral da pseudo-Voigt como:

$$\beta_{PV} = (\eta\pi + (1 - \eta)\sqrt{\pi/\ln(2)})w \quad (\text{eq. 4.47})$$

Análise da posição

Em varrimentos 2θ - ω , o parâmetro posição contribui essencialmente para a estimativa do parâmetro de rede, dependendo este da existência de potenciais de deformação como os gerados por defeitos pontuais e deslocações, contaminação com dopantes de raio diferente aos átomos da rede, incompatibilidade entre a rede e o substrato, entre outros [24]. Por combinação das equações (4.30) e (4.41) podemos estimar a distância interplanar d e em seguida o parâmetro de rede. A partir das distâncias interplanares, é possível estimar a tensão homogênea dada pela seguinte expressão [17]:

$$\varepsilon = \frac{\Delta d}{d_0} \quad (\text{eq. 4.48})$$

sendo d_0 a distância interplanar de um material relaxado e $\Delta d = d - d_0$. A equação (4.48) pode ser generalizada para os eixos c e a e reescrita em função dos respectivos parâmetros de rede pelas seguintes equações [24]:

$$\begin{aligned}\varepsilon_c &= \frac{c - c_0}{c_0} \times 100 \% \\ \varepsilon_a &= \frac{a - a_0}{a_0} \times 100 \%\end{aligned}\tag{eq. 4.49}$$

onde c_0 e a_0 correspondem aos parâmetros de rede c e a de uma amostra de ZnO relaxado. Os parâmetros ε_c e ε_a correspondem ao valor de tensão homogênea em percentagem.

Se da posição dos varrimentos $2\theta-\omega$ é possível extrair informação direta quanto aos estados de tensão, a análise da sua intensidade não pode ser feita sem ser complementada com varrimentos em ω (*rocking curves*) como é claramente reconhecido pela comunidade cristalográfica [25]. Quanto às *rocking curves* a posição do seu máximo não contribui com informação adicional, sendo apenas o seu alargamento/forma fonte de informação adicional.

Análise do alargamento e da alteração de forma

O alargamento dos diferentes varrimentos depende da configuração experimental e das características da amostra, sendo que a influência da configuração experimental torna-se relevante quando o alargamento provocado pelas características das amostras é reduzido [27]. Segundo Ayres *et al.* [28], a largura integral no caso das *rocking curves* pode ser expressa por:

$$\beta_{\theta}^2 = \beta_0^2 + \beta_a^2 + \beta_{\alpha}^2 + \beta_{\epsilon}^2 + \beta_L^2 + \beta_R^2\tag{eq. 4.50}$$

onde β_0^2 é a largura intrínseca da *rocking curve*, β_a^2 está associada ao alargamento instrumental, β_{α}^2 relaciona-se com as rotações e micro-inclinações das cristalites (*twist e tilt*), β_{ϵ}^2 está associado às microtensões, β_L^2 à coerência lateral e β_R^2 à curvatura.

No caso de filmes finos com uma elevada densidade de deslocações e baixa coerência lateral a equação (4.50) pode ser simplificada (desprezando os efeitos experimentais e de curvatura), sendo a largura integral dada por:

$$\beta_{\theta}^2 = \beta_{\alpha}^2 + \beta_L^2\tag{eq. 4.51}$$

Existem diferentes modelos para a análise dos alargamentos dos máximos de difração obtidos para os varrimentos ω e 2θ - ω entre os quais se enfatiza o modelo de Debye-Scherrer [29], o modelo de Williamson-Hall (H-W) [30] e o modelo de Dekeijser-Metzger [31, 32], tendo todos estes modelos em comum o fato de relacionarem o alargamento e a forma com os parâmetros de mosaicidade.

4.4.4 Modelo de Scherrer

Este modelo, sendo um dos mais populares na interpretação do alargamento dos varrimentos 2θ - ω a sua aplicação no estudo de materiais em que o alargamento depende de vários parâmetros de mosaicidade e não só da coerência dimensional, torna-se inapropriado. Segundo este modelo a dimensão das cristalites é dada pela seguinte equação:

$$D = \frac{\lambda}{\beta_{2\theta} \cos(\theta)}$$

(eq. 4.52)

onde $\beta_{2\theta}$ é a largura integral da pseudo-Voigt e θ o ângulo de incidência. A expressão (4.52) mostra claramente de que forma este modelo é incompleto pelo facto de considerar que o alargamento observado é atribuído unicamente à dimensão das cristalites.

4.4.5 Estimativa dos parâmetros de mosaicidade a partir de várias reflexões - Modelo Williamson-Hall

De forma a corroborar o que foi dito relativamente ao modelo de Scherrer derivando a lei de Bragg podemos obter a seguinte relação:

$$\Delta d = \frac{\lambda \cos(\theta)}{4 \sin^2(\theta)} \Delta\theta = \frac{d_0}{2} \cot g(\theta)$$

(eq. 4.53)

onde, considerando que a largura integral $\beta_{2\theta}$ é proporcional a $\Delta\theta$, pode deduzir-se a seguinte equação [17]:

$$\beta_{2\theta} = 2K_D \varepsilon_m \tan(\theta)$$

(eq. 4.54)

sendo K_D uma constante que depende do material e ε_m o módulo da tensão. Como se constata, ao contrário da equação (4.52), a largura integral é diretamente proporcional à $\tan(\theta)$ enquanto que na análise de Scherrer, a largura integral é proporcional ao inverso do $\cos(\theta)$.

Este facto reforça a ideia da necessidade de considerar várias contribuições no alargamento dos varrimentos ω e $2\theta-\omega$. Pegando nesta evidência Williamson e Hall [30] desenvolveram uma metodologia, baseada na análise de diferentes reflexões, que permitiu separar a contribuição da tensão heterogénea e da dimensão no alargamento $\beta_\varepsilon, \beta_L$. A base deste modelo está na consideração de que $\beta_{2\theta}$ se pode aproximar a:

$$\beta_{2\theta} = \beta_\varepsilon + \beta_L \tag{eq. 4.55}$$

combinando as equações (4.54) e (4.55) resulta então que:

$$2K_D\varepsilon_t \tan(\theta) + \frac{\lambda}{D\cos(\theta)} = \beta_{2\theta} \tag{eq. 4.56}$$

ou seja, se considerarmos as larguras integrais de diferentes reflexões e se as representarmos graficamente $\left(\frac{\beta_{2\theta} \cos(\theta)}{\lambda}\right)$ em função de $\left(\frac{\sin(\theta)}{\lambda}\right)$ para cada uma das reflexões), podemos ajustar a tendência a uma reta ($y = mx + b$) em que m é proporcional à tensão heterogénea ε_t e b à coerência vertical, L_\perp . Foi demonstrado [33] que aplicando este modelo a varrimentos ω , (neste caso representado $\left(\frac{\beta_\omega \sin(\theta)}{\lambda}\right)$ em função de $\left(\frac{\sin(\theta)}{\lambda}\right)$) se pode igualmente separar as contribuições no alargamento β_ω associadas ao *tilt* e a coerência lateral L_\parallel .

Este modelo apresenta-se bastante mais próximo da realidade comparativamente com o de Scherrer, pois considera o efeito de diferentes parâmetros no alargamento, embora continue a ser um modelo frágil na análise de filmes onde a presença de heterogeneidade é expectável.

4.4.6 Estimativa dos parâmetros de mosaicidade a partir de uma reflexão – Modelo de DeKeijser e Metzger

Gay *et al.* [34] estabeleceram que a forma da curva de uma determinada reflexão está associada ao tipo de defeito dominante existente no material. Identificando que efeitos de baixa coerência lateral (L_{\parallel}) e vertical (L_{\perp}) tornam a curva mais próxima de uma Lorentziana, enquanto um material com uma elevada tensão heterogênea tende a apresentar uma curva mais próxima de uma Gaussiana. A partir deste trabalho DeKeijser [31] e posteriormente Metzger [33] demonstraram a validade desta relação para filmes finos de GaN, tendo relacionado os diferentes parâmetros de mosaicidade com o fator Lorentziana da pseudo-Voigt (η) e com a largura integral dos varrimentos ω e $2\theta-\omega$. Estas relações são traduzidas por:

$$L_{\parallel} = \frac{0.9\lambda}{\beta_{\omega}(0.017475) + 1.500489\eta - 0.534156\eta^2)\sin(\theta)} \quad (\text{eq. 4.57})$$

$$L_{\perp} = \frac{0.9\lambda}{\beta_{2\theta}(0.017475 + 1.500484\eta - 0.539156\eta^2)\cos(\theta)} \quad (\text{eq. 4.58})$$

$$\text{tilt} = \beta_{\omega} [0.184446 + 0.812692(1 - 0.998497\eta)^{1/2} - 0.659603\eta + 0.44554\eta^2] \quad (\text{eq. 4.59})$$

$$\varepsilon_t = \beta_{2\theta} \left[\frac{0.184446 + 0.812692(1 - 0.998447\eta)^{1/2} - 0.654603\eta + 0.445342\eta^2}{4\tan(\theta)} \right] \quad (\text{eq. 4.60})$$

4.4.7 Varrimentos Φ e Ψ -Figuras de pólos

Certas medidas são resultado da combinação de diferentes varrimentos. Nesta dissertação foram essencialmente considerados dois tipos destes varrimentos, designados por figuras de pólos e mapas de espaço recíproco. As figuras de pólos são uma reconstrução 2D

feita a partir da realização de vários varrimentos Ψ , numa gama de 0 a 360 °, para diferentes ϕ , de 0 a 90 °, para um ângulo de incidência e difração fixo.

As figuras de pólos permitem fazer um estudo da textura dos filmes, constituindo uma metodologia eficaz do reconhecimento da orientação das cristalites relativamente ao substrato. Uma figura de pólos consiste em fazer um varrimento segundo os dois graus de liberdade ϕ e ψ para uma determinada reflexão. Comparativamente aos mapas de espaço recíproco e às *rocking curves*, as figuras de pólos apresentam menor resolução. Contudo, este tipo de figuras constitui uma mais-valia no estudo da relação epitaxial de filmes com os substratos, permitindo inclusive, identificar a presença de diferentes domínios com orientações distintas. Este aspeto será discutido em detalhe nos capítulos 5 a 7. As Figuras 4-22 a) e b) correspondem a figuras de pólos de duas amostras de ZnO estudadas durante este trabalho (Zn45C e Zn51B) e previamente referenciadas no capítulo 2 (Tabelas 2.4 e 2.7). As amostras Zn45C e Zn51B foram depositadas em safira e silício, respetivamente.

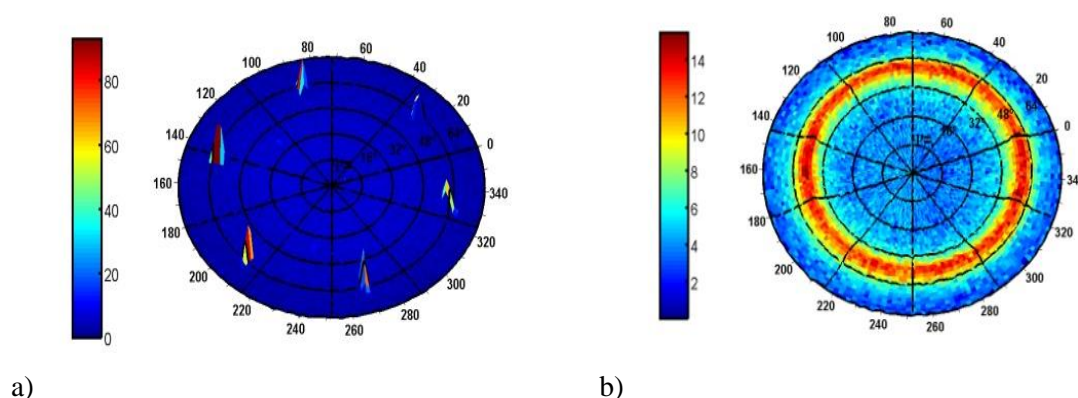


Figura 4-22 Figuras de pólos realizada na reflexão $(10\bar{1}1)$ a) da amostra Zn45C depositada sobre safira e b) da amostra Zn51B depositada sobre silício.

No caso dos dois filmes de ZnO a Figura 4-22 é esclarecedora quanto às relações de epitaxia das amostras, sendo no exemplo em questão, possível identificar os pólos resultantes da difração associada à família de planos $\{10\bar{1}1\}$. Em particular, o filme Zn45C onde a presença de pólos bem definidos associados ao ZnO e ao substrato é revelador da relação de epitaxial entre o filme e o substrato. Para o filme de Zn51B, depositado em silício, a presença de um anel revela uma total ausência de epitaxia, evidenciando uma orientação aleatória “no-plano” das cristalites de ZnO com o substrato.

4.4.8 Varrimentos 2θ e ω - Mapas de espaço recíproco

Uma simples análise do alargamento de um varrimento em ω ou em $2\theta-\omega$ pode ser superficial conduzindo, inclusive, a interpretações menos precisas. Uma das formas de contornar este problema consiste na realização da análise de um mapa de difração no espaço recíproco (RSM). Este constrói-se a partir de diferentes varrimentos $2\theta-\omega$ para diferentes ω 's. Considerando a notação vetorial, este tipo de mapas não são mais que varrimentos efetuados ao longo da direção \vec{K}_{dif} para diferentes \vec{K}_{inc} . A análise destes mapas é facilitada tendo em conta o espaço recíproco, nomeadamente através da consideração do vetor de transferência \vec{S} definido nas equações (4.42).

Estes mapas são ditos simétricos ou assimétricos dependendo se a reflexão analisada é uma reflexão correspondente a planos simétricos ou assimétricos, respetivamente. Na Figura 4-23 apresenta-se um mapa de várias reflexões simétricas e assimétricas.

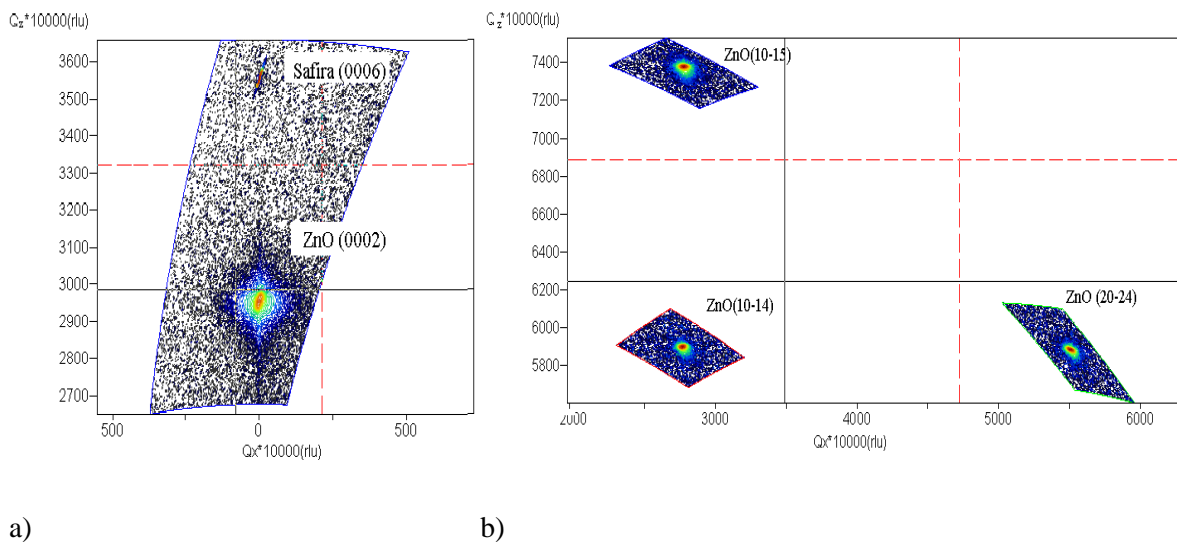


Figura 4-23 Mapa de espaço recíproco obtido para uma amostra de ZnO (Zn33B) em unidades de espaço recíproco (rlu). a) Mapa de duas reflexões simétricas dos planos (0002) e (0006) do filme de ZnO e do substrato respetivamente, b) mapa de três reflexões assimétricas dos planos (10 $\bar{1}$ 5), (10 $\bar{1}$ 4) e (20 $\bar{2}$ 4) do filme de ZnO.

Esta figura resume-se a um conjunto de manchas, tipicamente circulares ou elípticas, das quais se pode extrair um conjunto de parâmetros. A Figura 4-24 ilustra, esquematicamente, o alargamento esperado das manchas para o caso das reflexões simétricas e assimétricas.

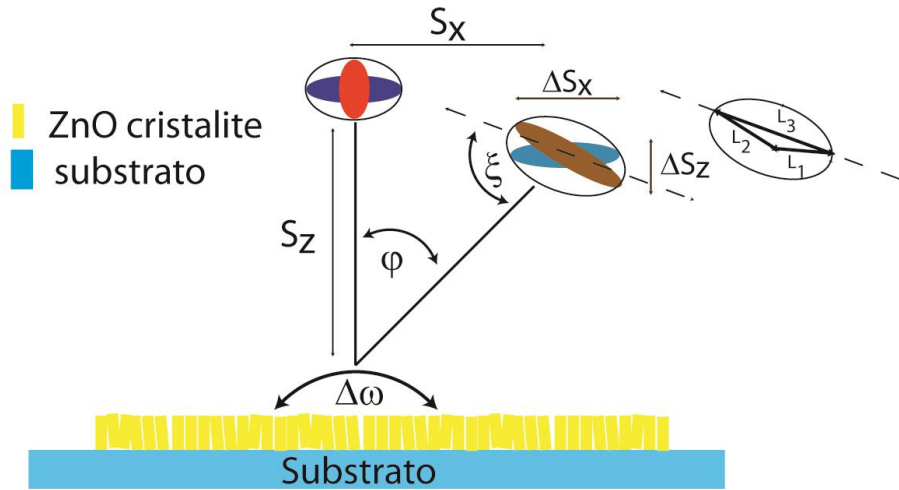


Figura 4-24 Ilustração esquemática do tipo de alargamento nos mapas de espaço recíproco para o caso de reflexões simétricas e assimétricas. Figura adaptada de [35].

Da forma do mapa, ou seja do alargamento da elipse no espaço recíproco pode, por exemplo, extrair-se parâmetros de mosaicidade dos filmes, tais como a coerência lateral e a inclinação microscópica [24, 26, 35, 36]. Em particular, considera-se para o efeito, o alargamento do eixo maior da elipse representada na Figura 4-24 e relaciona-se o mesmo com as projeções do vetor de espaço recíproco \vec{S} pela seguinte equação [35]:

$$L_3 = \sqrt{\Delta S_x^2 + \Delta S_z^2} \tag{eq. 4.61}$$

O parâmetro L_3 é estimado fazendo um corte ao longo do eixo maior da elipse, podendo ser decomposto em duas componentes designadas por L_1 e L_2 , proporcionais à coerência lateral e inclinação microscópica e determinadas de acordo com as seguintes relações trigonométricas [35]:

$$\frac{L_2}{L_1} = -\frac{\cos(\xi)}{\cos(\varphi + \xi)} \tag{eq. 4.62}$$

$$\frac{L_3}{L_2} = \frac{\sin(\varphi)}{\cos(\xi)} \tag{eq. 4.63}$$

com :

$$\varphi = \tan^{-1} \left(\frac{S_x}{S_z} \right) \tag{eq. 4.64}$$

$$\xi = \tan^{-1} \left(\frac{\Delta S_x}{\Delta S_z} \right) \tag{eq. 4.65}$$

Assim, a coerência lateral e a inclinação microscópica definem-se em função dos parâmetros L_1 e L_2 de acordo com [35]:

$$\text{coerência lateral} = \frac{1}{L_1} \tag{eq. 4.66}$$

$$\text{inclinação microscópica} = \frac{L_2}{\sqrt{S_x^2 + S_z^2}} \tag{eq. 4.67}$$

Na Figura 4-25 apresenta-se um resumo de como os diferentes tipos de defeitos têm uma contribuição diferente na forma e orientação das manchas presentes nos mapas de espaço recíproco de reflexões simétricas e assimétricas.

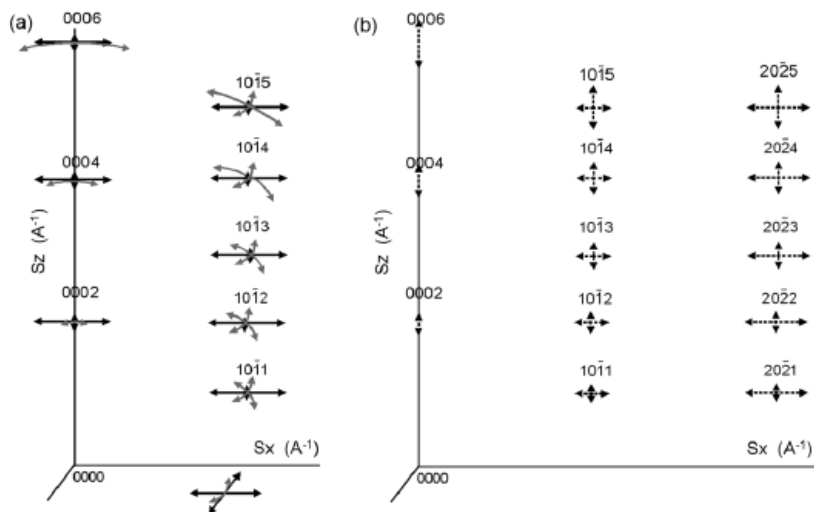


Figura 4-25 Alargamento no espaço recíproco das reflexões simétricas e assimétricas em função do tipo de defeitos a) inclinação, torção e coerência, b) microestrutura, flutuações de composição, gradiente de tensões. Adaptado de [24].

4.4.9 Estimativa da densidade de deslocações a partir dos parâmetros de mosaicidade.

Sabendo que a correlação da densidade de deslocações com a coerência lateral é dada por [37]:

$$N_{aleatórias} = \frac{1}{L_{\parallel}^2} \quad (\text{eq. 4.68})$$

a partir do ângulo de micro-inclinação estimado pela análise de Williamson-Hall ou pelo modelo de DeKeijser é possível então estimar a densidade de deslocações em parafuso ($N_{parafuso}$) de acordo com:

$$N_{parafuso} = \frac{Inc^2}{4.35b_c^2} \quad (\text{eq. 4.69})$$

onde Inc corresponde ao ângulo de micro-inclinação e b_c ao vetor de Burgers, que para uma deslocação com a direção paralela ao eixo- c da interface com o substrato para a superfície é proporcional à constante de rede- c ($b_c = 5.2059 \text{ \AA}$).

Considerações adicionais que influenciam os resultados em amostras heterogêneas

Até ao momento foram expostos os principais efeitos que provocam alargamento em diferentes tipos de varrimentos. No entanto existem efeitos de ordem experimental que também podem afetar o alargamento, sendo que se constatou que as larguras integrais estimadas para as diferentes amostras são bastante elevadas, maiores que 0.2° , pelo que os efeitos de ordem experimental podem ser ignorados.

Existem no entanto dois efeitos que não podem ser negligenciados e que estão muitas das vezes associados a comportamentos inesperados. São eles a dependência da área/volume de iluminação das amostras em função do ângulo de incidência e o alinhamento, particularmente em Z .

Dependência da área iluminada com o ângulo de incidência

A área iluminada pelo feixe de raios-X depende da ordem de difração, ou seja a área analisada depende do ângulo de incidência θ . Considerando que a divergência do feixe pode ser decomposta em duas componentes, uma componente paralela $DL1$ e outra perpendicular $DL2$ ao plano de dispersão, a área iluminada é definida como $DL1 \times DL2$. A componente perpendicular ao plano de dispersão é constante para todos ângulos de incidência θ , enquanto que a componente paralela possui uma dependência com o ângulo de incidência expressa por:

$$DL1 = \frac{\sin(\theta) \sin(\delta ds)}{\sin^2(\theta) - \sin^2(\delta ds/2)} \quad (\text{eq. 4.70})$$

sendo δds a dispersão do feixe. Na Figura 4-26 esquematiza-se a dependência da área iluminada com o ângulo de incidência.

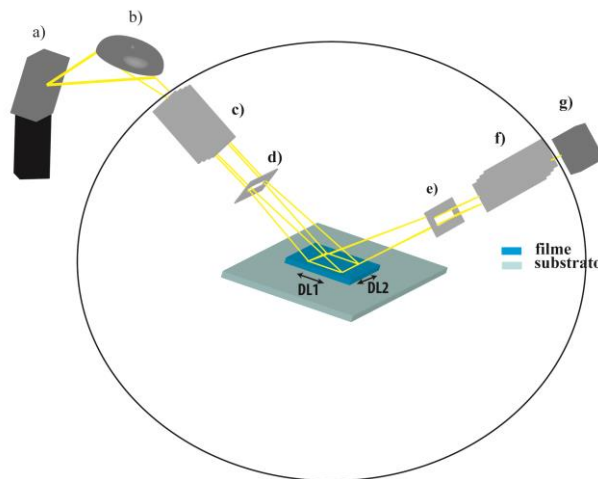


Figura 4-26 Configuração experimental usada nos varrimentos ω e $\omega/2\theta$. **DL1** e **DL2** correspondem às dimensões laterais do filme, em x e y respectivamente. **a)** Tubo de raios-X, **b)** espelho parabólico, **c)** fenda *soller*, **d)** fenda de divergência, **e)** fenda de dispersão, **f)** fenda *soller* e **g)** detector.

Na Figura 4-27 ilustra-se a dependência da área iluminada em função do ângulo de incidência para várias divergências de feixe.

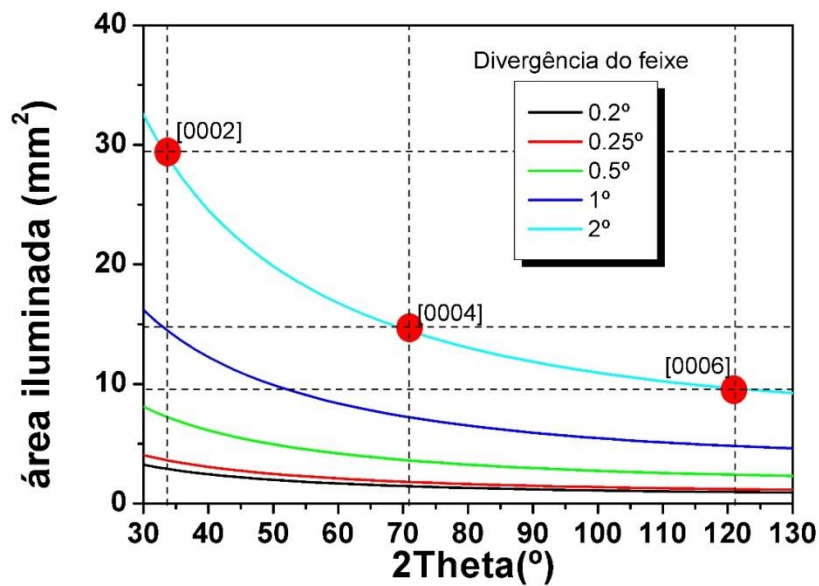


Figura 4-27 a) DL1 dimensão lateral 1 (comprimento) e DL2 dimensão lateral 2 (largura), b) dependência da dimensão lateral 1 em função do ângulo de incidência [17].

A dependência da área iluminada pode ter particular relevância em amostras heterogêneas lateralmente ou em profundidade. Em amostras com uma elevada curvatura existe uma variação do parâmetro de rede, como se esquematiza na Figura 4-28. Esta variação ao longo da curvatura conduz a um alargamento que vai depender do ângulo de incidência.

Curvatura de superfície

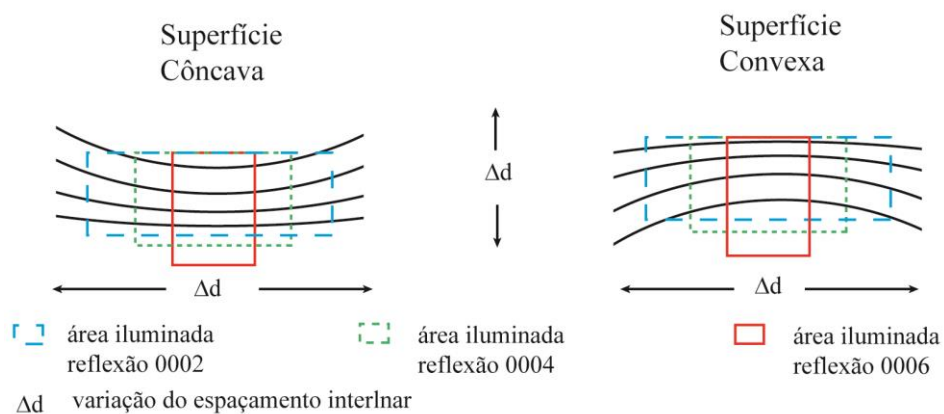


Figura 4-28 Esquema do efeito da curvatura côncava e convexa de uma dada amostra na indução de uma variação do parâmetro de rede em profundidade e lateralmente. Os quadrados a tracejado azul e verde e a cheio a vermelho, representam a diferença de área analisada considerando as diferentes reflexões.

Alinhamento em Z

Na Figura 4-29 está ilustrado o efeito da posição relativa em Z da amostra (designada por Z_1 e Z_2) e de como esta pode afetar a localização do máximo de difração num varrimento 2θ (assinalados como $2\theta_1$ e $2\theta_2$).

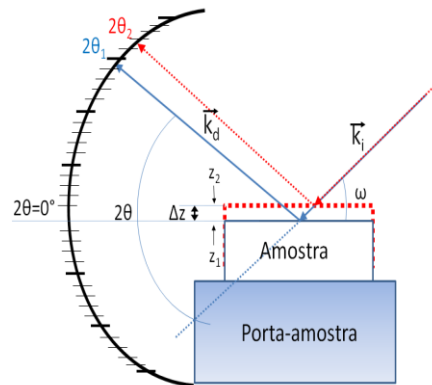


Figura 4-29 Esquema da posição do máximo de difração para duas posições de Z diferentes. Adaptado de [7].

Por forma a ultrapassar esta dificuldade, que pode ter uma forte influência na determinação dos parâmetros de rede, Bond *et al.* [38] desenvolveram uma metodologia para ultrapassar os efeitos do alinhamento em Z. Esta metodologia, apesar de ser a mais adequada na determinação dos parâmetros de rede, não é muito usual na literatura devido às limitações nos graus de liberdade dos difratómetros. No entanto, com o objetivo de clarificar algumas dúvidas (ver capítulo 6) foi necessário fazer uso desta metodologia disponível no CTN. Uma melhor descrição desta metodologia e do equipamento disponível no CTN pode ser consultada em [7].

4.5 Refletividade de raios-X

A reflexão de raios-X pode ser descrita considerando a Figura 4-30. Nesta, representa-se uma onda incidente que sofre refração e reflexão ao encontrar um meio com um índice de refração diferente daquele onde se propaga. Impondo as condições de continuidade na fronteira entre os dois meios, e fazendo uso das equações Fresnell e Snell é trivial obter a seguinte

expressão para a refletividade $R(\theta)$, que corresponde ao quadrado do módulo do coeficiente de refletividade r [39]:

$$R(\theta) = rr^* = \left| \frac{\theta - \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2}}{\theta + \sqrt{\theta^2 - \theta_c^2}} \right|^2 \quad (\text{eq. 4.71})$$

em que θ corresponde ao ângulo de incidência equivalente ao descrito atrás para a difração. O ângulo θ_c é o designado o ângulo crítico.

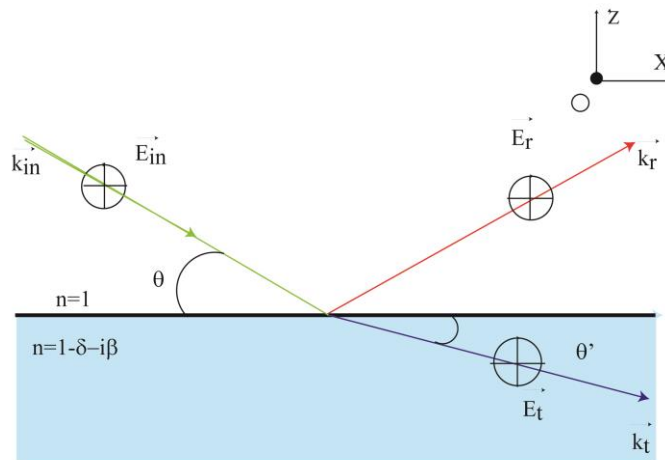


Figura 4-30 Esquema da reflexão e refração de uma onda eletromagnética ao encontrar um meio com um índice de refração diferente n . As componentes do campo elétrico da onda incidente refletida e refratada são definidos como E_{in} , E_r e E_t . Os vetores unitários da onda incidente, refletida, e refratada K_{in} , K_r , K_t respetivamente, definem o plano de incidência XOZ . θ e θ' correspondem ao ângulo de incidência e refração respetivamente. Figura adaptada de [39].

O ângulo crítico corresponde ao ângulo máximo para o qual ocorre reflexão total interna do feixe incidente. A estimativa deste ângulo é trivial se considerarmos a lei de Snell, ou seja, na condição limite de refletividade total temos:

$$\cos(\theta_c) = n \quad (\text{eq. 4.72})$$

considerando que no caso de raios-X o índice de refração do meio é descrito por:

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (\text{eq. 4.73})$$

onde os parâmetros δ e β consideram a dispersão e a absorção [40]. Combinando as equações (4.72) e (4.73) e o facto de que para ângulos pequenos o $\cos(\theta)$ pode ser aproximado a $1 - \frac{\theta^2}{2}$ podemos escrever o ângulo crítico como:

$$\theta_c = \sqrt{2\delta} \quad (\text{eq. 4.74})$$

se considerarmos que δ é proporcional ao fator de dispersão atómico e descrito pela seguinte expressão [40]:

$$\delta = \frac{r_e \rho_e \lambda^2}{2\pi} \quad (\text{eq. 4.75})$$

onde r_e é o raio clássico do eletrão, ρ_e a densidade eletrónica e λ o comprimento de onda da radiação, facilmente se deduz a relação do ângulo crítico como:

$$\theta_c = 3.75 \times 10^{-2} \sqrt{\rho_e} \quad (\text{eq. 4.76})$$

com as unidades de ρ_e em $e/\text{\AA}^{-3}$.

Para uma situação de um filme fino com um espessura h depositado sobre um substrato a refletividade é um pouco mais complicada que a expressão da equação (4.72), representativa de um caso simplista. Nesta situação, fazendo uso do método matricial é possível obter a seguinte expressão para o coeficiente de refletividade r [40]:

$$r = \frac{r_{0,1} + r_{1,2} e^{-2ik_{z,1}h}}{1 + r_{0,1}r_{1,2} e^{-2ik_{z,1}h}} \quad (\text{eq. 4.77})$$

onde $r_{0,1}$ $r_{1,2}$ correspondem ao coeficiente de refletividade do ar para o filme e do filme para o substrato, respetivamente, $2k_{z,1}h$ corresponde à diferença de fase entre a onda refletida à superfície e a onda refletida no substrato. De forma análoga, é possível obter uma equação geral para várias camadas [40], também designada muitas das vezes por fórmula recursiva de Parrat:

$$r_{j-1,j} = \frac{r_{j,j-1} + r_{j+1,j} e^{-2ik_{z,j}h_j}}{1 + r_{j,j-1}r_{j+1,j} e^{-2ik_{z,j}h_j}} \quad (\text{eq. 4.78})$$

A equação (4.78) corresponde ao caso ideal de superfícies sem rugosidade, no entanto, para um caso real, as interfaces apresentam uma rugosidade que têm um papel importante na alteração da fase da onda incidente. O tratamento deste efeito consiste na introdução de um fator de alteração de fase [41]. Na equação seguinte descreve-se a correção ao coeficiente de refletividade \tilde{r} considerando o modelo de Névot e Croce [41]:

$$\tilde{r}_{j-1,j} = r_{j-1,j} e^{2k_{z,j-1}k_{z,j}\sigma_j^2} \quad (\text{eq. 4.79})$$

onde σ corresponde ao efeito da rugosidade vertical média.

Neste trabalho, na simulação dos espectros de refletividade considerou-se a fórmula recursiva de Parrat [42] usando o programa desenvolvido por Braun [43]. A partir destas simulações foi possível estimar o índice de refração, a espessura e a rugosidade dos mesmos. A partir do índice de refração foi possível estimar o ângulo crítico e, conseqüentemente, a densidade eletrônica.

4.6 Técnicas de caracterização ótica

4.6.1 Fotoluminescência

A caracterização ótica de semicondutores é considerada uma metodologia de excelência para a detecção e estudo de defeitos intrínsecos e extrínsecos num dado material. As técnicas utilizadas apresentam como grande vantagem o facto de as amostras não necessitarem de preparação prévia e, como particularidade, o facto de serem técnicas não destrutivas. A caracterização ótica de um semicondutor pode ser subdividida em função do processo de interação envolvido entre os quais se destacam a absorção ótica, a refletividade e a luminescência, tendo as técnicas baseadas nestes e noutros fenómenos (tais como a dispersão inelástica de Raman) sido utilizadas durante a realização do trabalho apresentado nesta dissertação. Contudo, e porque grande parte do trabalho de caracterização ótica dos filmes de ZnO reside na análise do comportamento da fotoluminescência sob condições de estado estacionário (PL) das amostras, optou-se apenas por fazer uma alusão a essa técnica experimental neste capítulo dedicado à descrição das mesmas, evitando assim a estender este capítulo para além do necessário. Informação adicional sobre a absorção ótica em semicondutores, sistema experimental utilizado (sistema dispersivo SPEX 1704) e rotina de tratamento de dados em MatLab pode ser consultada nas referências [45-58].

Para o estudo da luminescência resultante dos diferentes filmes de ZnO estudados nesta dissertação foram utilizadas duas configurações experimentais que se distinguem pelo tipo de fonte de excitação. Estas duas configurações podem ser subdivididas em três partes:

Excitação - considerando uma fonte de excitação monocromática (ex. laser), ou uma fonte policromática (ex. lâmpada). No caso de uma fonte policromática esta é acoplada a um monocromador de excitação Kratos GM 252 com 250 mm de distância focal, com uma rede de difração de 1180 linhas/mm com uma eficiência máxima a 300 nm e uma dispersão linear recíproca de 3.3 nm/mm.

Porta amostras - composto por um criostato de ponta fria de ciclo fechado. Este sistema para além de suporte físico para a amostra permite baixar a sua temperatura até ~ 10 K.

Aquisição – composto por um monocromador acoplado a um detetor (fotomultiplicador). Esta parte do sistema têm como função medir a intensidade da emissão em função do comprimento de onda. Neste caso foi utilizado como sistema dispersivo o monocromador SPEX 1704 com montagem do tipo Czerny-Turner com 1000 mm de distância focal, com uma rede de difração de 1200 linhas/mm com uma resolução de 0.008 nm e uma dispersão linear de 0.8 nm/mm [56]. O detetor utilizado nesta configuração foi um fotomultiplicador Hamamatsu R928 cuja região de deteção se encontra compreendida entre 195 e os 900 nm, como uma eficiência máxima de cerca de 30% [57], sendo que para comprimentos de onda maiores que 800 nm a eficiência quântica é menor que 1%.

Para além destas três partes principais num sistema de coleção são usados um conjunto de lentes de maneira a focar luz na amostra e coletar a radiação emitida pela amostra na fenda de entrada do monocromador de varrimento. A representação esquemática da configuração experimental mais utilizada está ilustrada na Figura 4-31.

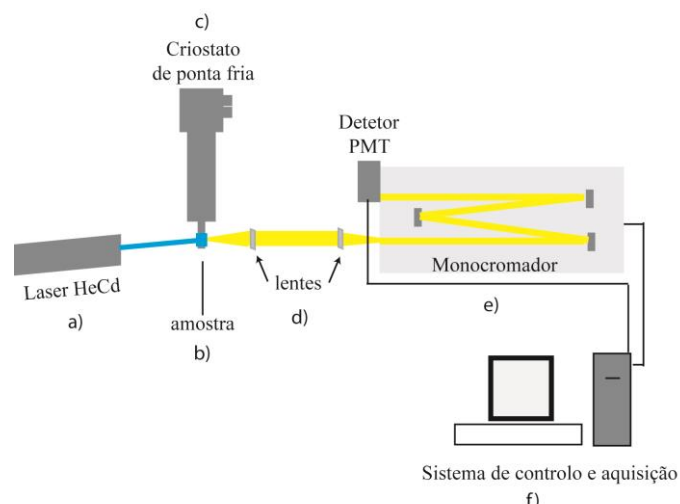


Figura 4-31 Configuração experimental para a realização de medidas de fotoluminescência sob condições de estado estacionário utilizando como fonte de excitação um laser. a) laser He-Cd, b) amostra, c) ponta fria arrefecida por criostato de ciclo fechado de He, d) lentes e) monocromador de varrimento e) fotomultiplicador Hamamatsu R928, f) sistema de controlo e aquisição de dados. Esta configuração é utilizada na excitação banda a banda de amostras de ZnO, ou seja, excitação das amostras com energia superior ao hiato energético. O comprimento de onda da linha do laser de He-Cd é de 325 nm (~3.81 eV).

Todos os espectros obtidos foram corrigidos à resposta ótica do sistema, sendo esta adquirida a partir de um espectro de uma lâmpada de tungsténio calibrada $I_{lâmpada}(\lambda)$ realizado nas mesmas condições experimentais que os espectros de luminescência das amostras. A resposta ótica é então calculada de acordo com [44]:

$$R_{op}(\lambda) = \frac{I_{lâmpada}(\lambda)}{I_{teórica}(\lambda)} \quad (\text{eq. 4.80})$$

sendo $I_{teórica}$ determinada a partir do conhecimento da temperatura do filamento e emissividade da lâmpada [44]. Conhecendo a resposta ótica do sistema os espectros de luminescência são corrigidos considerando a seguinte expressão [44]:

$$I_{corrigido}(\lambda) = R_{op}(\lambda) \times I_{experimental}(\lambda) \quad (\text{eq. 4.81})$$

No âmbito do trabalho desenvolvido nesta tese utilizou-se uma terceira configuração experimental destinada à realização de estudos de excitação de luminescência (PLE). Esta técnica permite identificar os mecanismos preferenciais de povoamento de um dado centro ótico e, basicamente, a configuração é análoga à mencionada na Figura 4-31, consistindo em dois monocromadores, o de excitação e varrimento. Contudo, neste tipo de experiência, fixa-se o monocromador de varrimento no máximo do comprimento de onda de emissão do centro ótico

que se pretende analisar, fazendo-se varrer vários comprimentos de onda no monocromador de excitação de modo a identificar a localização energética dos estados excitados de um dado centro ótico, ou quais os mecanismos que preferencialmente o povoam.

No sistema de PLE foi utilizado um monocromador de dupla rede de difração como monocromador de excitação acoplado a uma lâmpada de xénon de 450 W. O sistema de aquisição utilizava um monocromador Triax 320 [45] com uma distância focal de 320 mm com uma resolução de 0.06 nm e uma dispersão linear de 2.64 nm/mm. Como detetor usou-se um fotomultiplicador R928. Tal como no caso dos espectros de PL os espectros de PLE foram corrigidos à resposta espectral do sistema de coleção e excitação.

Embora esta técnica experimental seja uma técnica de excelência na análise e estabelecimento de modelos de recombinação de centros óticamente ativos em materiais, as amostras em estudo nesta tese revelaram uma baixa intensidade de emissão de alguns dos defeitos luminescentes de interesse, tendo sido particularmente difícil a obtenção de espectros de PLE.

4.6.2 Raman

Para além das medidas de PL e PLE, as amostras estudadas foram igualmente avaliadas por espectroscopia de Raman, cujo efeito resulta da dispersão não elástica da radiação incidente no material, conduzindo, naturalmente à alteração da frequência do fóton incidente. A correspondente diferença de energia entre o fóton disperso e o incidente permite, entre outras, obter informação acerca dos modos de vibração da rede (identificados na Tabela 1.2, capítulo 1). Embora todas as amostras em estudo tenham sido analisadas utilizando esta técnica experimental, a inclusão desses resultados no manuscrito é limitada pelo que, à semelhança do referido para o caso da absorção ótica remete-se a informação relativa à descrição do fenómeno para literatura especializada onde se encontra bem documentada [46-51].

De um modo sucinto, refira-se apenas que as amostras foram observadas à temperatura ambiente em geometria de retrodispersão no sistema experimental ilustrado na Figura 4-32, considerando para o efeito diferentes energias de excitação. Um espectro típico de Raman das amostras em estudo, obtido sob condições de excitação ressonante (linha 325 nm de um laser de He-Cd) encontra-se representado na Figura 4-33.

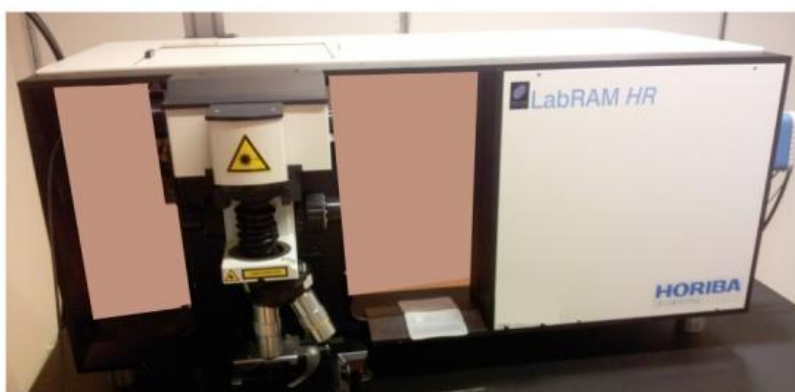


Figura 4-32 Sistema de Raman usado na aquisição de diferentes espectros de Raman apresentados ao longo desta dissertação (LabRaman HR800/UV).

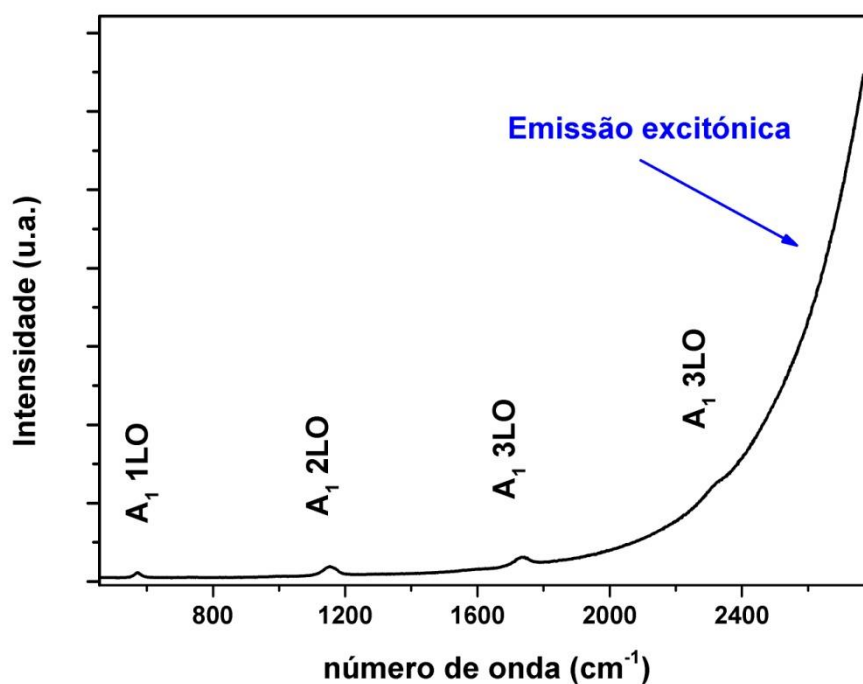


Figura 4-33 Espectro de Raman da amostra Zn43D realizado à temperatura ambiente sob excitação com a linha de 325 nm (~ 3.81 eV) de um laser de He-Cd.

No espectro apresentado, na Figura 4-33 identifica-se, simultaneamente a recombinação banda a banda do ZnO e dispersão de Raman por fonões longitudinais óticos de simetria A_1 (574 cm^{-1} ; $\sim 70\text{ meV}$ e seus múltiplos, ver Tabela 1.2, capítulo 1). Sob as mesmas condições de excitação, encontra-se reportado na literatura espectros de Raman ressonante nos quais os autores identificaram oito réplicas do fonão A_1 LO [49]. Na Figura 4-33 apenas são observados quatro, sendo esta diferença justificada tanto pela sobreposição com a luminescência resultante das

transições banda a banda como pela diferença da intensidade de acoplamento elétron-fonão (ver capítulo 3) [50, 51].

4.7 Sumário

Neste capítulo foi feita uma descrição de cada uma das técnicas utilizadas na caracterização dos filmes finos estudados no âmbito desta dissertação. Para cada uma das técnicas foram apresentadas as diferentes configurações, as suas vantagens e desvantagens. As características das diversas técnicas encontram-se resumidas na Tabela 4-2.

Tabela 4.2 Resumo das características das diferentes técnicas.

Técnica de caracterização	Sub-Técnica	Resolução em posição (profundidade)	Destrutiva	Preparação
Ótica	Absorção	Não	Não	Sem
	Fotoluminescência de excitação	Não	Não	
	Fotoluminescência	Não (Sim apenas no caso de Fotoluminescência com fótons não ressonantes. Nesta condição pode-se ter uma ideia da profundidade de penetração variável em função do comprimento de onda)	Não	
	micro-Raman	Sim, (micro-Raman confocal com excitação não ressonante)	Não	
Estrutural	micro-Raman	Sim, (micro-Raman confocal com excitação não ressonante)	Não	
	Difração de raios-X	Sim de forma indireta (com uso de modelos)	Não	
	refletividade de raios-X	Não	Não	
	RBS	Sim	Sim	
Superfície	Refletividade de raios-X	Não	Não	
	AFM	Não	Não	

4.8 Bibliografia

- [1] Y.F. Chen, D.M. Bagnall, H.J. Koh, K.T. Park, K. Hiraga, Z.Q. Zhu, T. Yao, *Journal of Applied Physics*, 84 (7), pág. 3912, 1998.
- [2] S.N. Magonov, M.-H. Whangbo, *Surface Analysis with STM and AFM*, VCH, U.S.A., 1996.
- [3] M.J. Esplandiu, *Contributions to Science*, 3, pág. 33, 2005.
- [4] F.J. Giessibl, *Reviews of Modern Physics*, 75 (3), pág. 949, 2003.
- [5] G. Binnig, C.F. Quate, C. Gerber, *Physical Review Letters*, 56 (9), pág. 930, 1986.
- [6] I. Horcas, R. Fernandez, J.M. Gomez-Rodriguez, J. Colchero, J. Gomez-Herrero, A.M. Baro, *Review of Scientific Instruments*, 78 (1), pág. 013705, 2007.
- [7] S. Magalhães, *Caracterização e Modificação de Heteroestruturas de Nitretos do Grupo III*, Universidade Aveiro, 2013.
- [8] Y. Wang, M. Nastasi, *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*, 2 edition ed., Materials Research Society, U.S.A., 2009.
- [9] W.-K. Chu, *Backscattering Spectrometry*, Academic Press Inc., U.S.A., 1978.
- [10] J. Ziegler, J.P. Biersack, M.D. Ziegler, *SRIM, the Stopping and Range of Ions in Matter*, SRIM Co., U.S.A., 2008.
- [11] J. Lindhard, *Matematisk-fysiske Meddelelser*, pág. 1, 1965.
- [12] I. Torrens, *Interatomic Potentials*, Academic Press, U.S.A., 1972.
- [13] D.S. Gemmell, *Reviews of Modern Physics*, 46 (1), pág. 129, 1974.
- [14] Y. Quere, *Journal of Nuclear Physics*, 53, pág. 262, 1974.
- [15] N.P. Barradas, C. Jaynes, R.P. Webb, *Applied Physics Letters*, 71 (2), pág. 291, 1997.
- [16] *CrysTec*, <http://www.crystec.de/zno-e.html>.
- [17] M. Birkholz, *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*, Wiley-VCH, Germany, 2006.
- [18] V. Holý, U. Pietsch, T. Baumbach, *High-Resolution X-Ray Scattering from Thin Films and Multilayers*, Springer, Germany, 1999.
- [19] D. Taupin, *Bulletin De La Societe Francaise Mineralogie Et De Cristallographie*, 87 (4), pág. 469, 1964.
- [20] R. Zaus, *Journal of Applied Crystallography*, 26, pág. 801, 1993.
- [21] A. Debelle, A. Boule, F. Rakotovo, J. Moeyaert, C. Bachelet, F. Garrido, L. Thome, *Journal of Physics D-Applied Physics*, 46 (4), pág. 045309, 2013.
- [22] M.D. McCluskey, L.T. Romano, B.S. Krusor, N.M. Johnson, T. Suski, J. Jun, *Applied Physics Letters*, 73 (9), pág. 1281, 1998.
- [23] P.F. Fewster, *Reports on Progress in Physics*, 59 (11), pág. 1339, 1996.
- [24] M.A. Moram, M.E. Vickers, *Reports on Progress in Physics*, 72 (3), pág. 036502, 2009.

- [25] E. McCarthy, R.T.R. Kumar, B. Doggett, S. Chakrabarti, R.J. O'Haire, S.B. Newcomb, J.P. Mosnier, M.O. Henry, E. McGlynn, *Journal of Physics D-Applied Physics*, 44 (37), pág. 375401, 2011.
- [26] R. Chierchia, T. Bottcher, H. Heinke, S. Einfeldt, S. Figge, D. Hommel, *Journal of Applied Physics*, 93 (11), pág. 8918, 2003.
- [27] M.E. Vickers, M.J. Kappers, R. Datta, C. McAleese, T.M. Smeeton, F.D.G. Rayment, C.J. Humphreys, *Journal of Physics D-Applied Physics*, 38 (10A), pág. A99, 2005.
- [28] J.E. Ayers, *Journal of Crystal Growth*, 135 (1-2), pág. 71, 1994.
- [29] A.L. Patterson, *Physical Review*, 56 (10), pág. 978, 1939.
- [30] G.K. Williamson, W.H. Hall, *Acta Metallurgica*, 1 (1), pág. 22, 1953.
- [31] T.H. Dekeijser, E.J. Mittemeijer, H.C.F. Rozendaal, *Journal of Applied Crystallography*, 16 (Jun.), pág. 309, 1983.
- [32] R. Delhez, T.H. Dekeijser, E.J. Mittemeijer, *Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie*, 312 (1), pág. 1, 1982.
- [33] T. Metzger, R. Hopler, E. Born, O. Ambacher, M. Stutzmann, R. Stommer, M. Schuster, H. Gobel, S. Christiansen, M. Albrecht, H.P. Strunk, *Philosophical Magazine a-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties*, 77 (4), pág. 1013, 1998.
- [34] P. Gay, A. Kelly, *Acta Crystallographica*, 6 (2), pág. 165, 1953.
- [35] P.F. Fewster, *X-ray Scattering From Semiconductors*, Imperial College Press, U.K., 2003.
- [36] R. Chierchia, T. Bottcher, S. Figge, M. Diesselberg, H. Heinke, D. Hommel, *Physica Status Solidi b-Basic Research*, 228 (2), pág. 403, 2001.
- [37] S.R. Lee, A.M. West, A.A. Allerman, K.E. Waldrip, D.M. Follstaedt, P.P. Provencio, D.D. Koleske, C.R. Abernathy, *Applied Physics Letters*, 86 (24), pág. 241904, 2005.
- [38] W.L. Bond, *Acta Crystallographica*, 13 (10), pág. 814, 1960.
- [39] J. Daillant, A. Gibaud, *X-ray and Neutron Reflectivity*, First ed., Springer, Germany, 2009.
- [40] A. Gibaud, S. Hazra, *Current Science*, 78 (12), pág. 1467, 2000.
- [41] S. Krassimir, Kenji S., *Rigaku Journal*, 14, pág. 22, 1997.
- [42] L.G. Parratt, *Physical Review*, 95 (2), pág. 617, 1954.
- [43] C. Braun, Parratt32, in, HMI Berlin, 1997.
- [44] M.I. Barradas, *Luminescência de Defeitos em Diamantes*, Universidade Aveiro, 1985.
- [45] *Spectrometer and Spectrograph Guide*, <http://www.horiba.com/scientific/products/optical-spectroscopy/spectrometers-monochromators/legacy-monochromators/>.
- [46] P. Larkin, *Infrared and Raman Spectroscopy Principles and Spectral Interpretation*, Elsevier, U.S.A., 2011.
- [47] J.R. Ferraro, K. Nakamoto, C.W. Brown, *Introductory Raman Spectroscopy*, second ed., Elsevier, U.S.A., 2003.

- [48] H. Morkoç, U. Ozgur, *Zinc Oxide Fundamentals, Materials and Device Technology*, Wiley-VCH, Germany, 2007.
- [49] J.F. Scott, *Physical Review B*, 2 (4), pág. 1209, 1970.
- [50] R. Thangavel, R.S. Moirangthem, W.S. Lee, Y.C. Chang, P.K. Wei, J. Kumar, *Journal of Raman Spectroscopy*, 41 (12), pág. 1594, 2010.
- [51] Y.Y. Peter, M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*, Springer, U.S.A., 2010.

Capítulo 5 – Banda vermelha e correlação com as propriedades estruturais

5.1 Introdução	152
5.1.1 Detalhes da deposição dos filmes de ZnO.....	156
5.2 Caracterização ótica	158
5.2.1 Fotoluminescência a baixa temperatura	158
5.2.2 Dependência da intensidade de emissão com a temperatura.....	162
5.2.3 Dependência da luminescência com a intensidade de excitação.....	165
5.3 Caracterização morfológica por microscopia de força atômica	168
5.4 Caracterização estrutural por difração de raios-X.....	171
5.5 Caracterização estrutural e composicional por retrodispersão de Rutherford.....	187
5.6 Discussão do modelo de recombinação	195
5.7 Sumário	203
5.8 Bibliografia	204

5.1. Introdução

No capítulo 3 desta dissertação efetuou-se uma descrição generalista do papel dos defeitos nas propriedades óticas do ZnO, tendo-se subdividido a luminescência do material em duas regiões distintas, a observada nas proximidades do limiar de absorção e a que tipicamente se associa a defeitos profundos. Neste capítulo serão apresentados alguns dos resultados experimentais de caracterização ótica de filmes finos de ZnO depositados por *Rf-Sputtering*, de acordo com as características apresentadas no capítulo 2. Em função dos resultados obtidos no estudo das diferentes amostras depositadas, optou-se por uma apresentação subdividida em 3 capítulos (do 5 ao 7), onde a discussão e análise será direcionada em função dos centros óticos dominantes e sua correlação com a análise estrutural. A ênfase será colocada nas emissões largas, que se encontram localizadas na região espectral ente 3.0 e 1.5 eV, tipicamente definidas como centros óticos profundos, entre os quais se encontram aqueles que designaremos por banda vermelha (objeto de análise no corrente capítulo), banda verde (ver capítulo 6) e banda azul (ver capítulo 7). A Figura 5-1 ilustra um espectro de emissão representativo das amostras de ZnO/safira da série 39 (capítulo 2, Tabela 2.4) onde, para além da recombinação excitónica, se identificam as bandas verde e vermelha e sua sobreposição espectral.

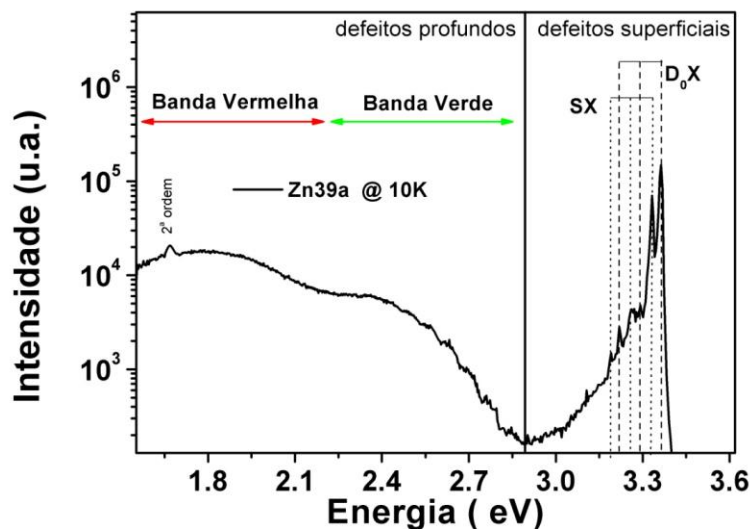


Figura 5-1 Espectro típico de fotoluminescência observado a 10 K nas amostras em estudo quando se efetua excitação banda a banda.

Bandas de emissão como estas têm sido frequentemente observadas em monocristais [1-5], filmes finos e nanoestruturas [6] crescidos/depositados por diferentes metodologias. Apesar do elevado número de trabalhos científicos publicados sobre o ZnO, que datam desde a década

de 60, a natureza destas bandas continua a ser controversa e precisa de ser esclarecida, tanto mais que as mesmas assumem um papel particularmente relevante nas propriedades elétricas do material. Encontra-se reportado na literatura que estas bandas de emissão são fortemente dependentes das condições de deposição ou crescimento [7, 8], que tipicamente diferem no conjunto de parâmetros utilizados e que preconizam conclusões contraditórias quanto à sua natureza [8]. Refira-se ainda que num vasto número de trabalhos científicos [2, 8, 9] foram identificados diferentes tipos de contaminantes e propriedades estruturais distintas do ZnO depositado, sendo de admitir que defeitos pontuais intrínsecos possam estar na origem destas bandas de luminescência. Outro aspeto que corrobora este modelo deve-se ao facto das bandas de emissão poderem ser induzidas por tratamentos pós deposição (recozimentos, irradiação, implantação, etc.) e possuírem um carácter reversível [10-12].

A falta de consenso na identificação da natureza destas bandas deve-se ao comportamento distinto das mesmas, que é dependente de amostra para amostra, mesmo quando as amostras são sujeitas ao mesmo tipo de tratamento (deposição e pós deposição). As razões destas contradições são diversas, podendo sistematizar-se algumas das hipóteses como:

- identificação incorreta dos defeitos que as originam, muitas das vezes resultante da comparação com modelos teóricos que se revelam bastante limitados - basta ter em conta a sob ou sobre estimativa destes modelos na determinação do hiato energético;
- falta de sistematização na aplicação de diferentes técnicas complementares na mesma região de observação da amostra, que permita resultados concludentes quanto à natureza dos defeitos;
- frequente correlação de resultados obtidos a partir de diferentes técnicas que analisam diferentes regiões em área e volume, sem que se tenha esta limitação em conta na interpretação dos resultados. No caso da análise de filmes finos em que existe uma forte probabilidade de existência de heterogeneidade em profundidade e lateralmente, a correlação de resultados obtidos com técnicas em que a área e volume de análise é substancialmente diferente pode ser crítica;
- utilização de diferentes precursores, métodos e condições de crescimento (temperatura, pressão, atmosferas) e conclusão direta sobre a natureza dos defeitos.

Os processos de recombinação radiativa entre estados eletrónicos localizados no hiato energético, descritos no capítulo 3, constituem um bom ponto de partida para a análise da luminescência de defeitos pontuais e em particular dos defeitos intrínsecos no ZnO. Defeitos tais como zinco em posição intersticial, Zn_i , oxigénio em posição intersticial, O_i , lacuna de oxigénio, V_o , lacuna de zinco, V_{Zn} , bem como os complexos por estes formados, têm sido

frequentemente reportados na literatura como responsáveis pela emissão de bandas largas, estruturadas, na região do ultravioleta, visível e infravermelho [1, 13]. Paralelamente, o papel de defeitos extensos nas amostras, tais como deslocções e falhas de empacotamento, e o modo como afetam a localização energética dos estados eletrônicos dos defeitos intrínsecos e seus diferentes estados de carga, requer uma análise cuidadosa dos fatores que influenciam a luminescência observada.

Em situações em que o crescimento do ZnO é efetuado com deficiência em oxigênio é suposto que a V_O e o Zn_i sejam defeitos pontuais comuns. Contudo, no ZnO intrinsecamente *tipo-n*, cálculos por primeiros princípios revelaram que estes defeitos possuem uma elevada energia de formação, sendo pois improvável a sua ocorrência [14]. De facto, as V_O foram inicialmente consideradas como o principal defeito que estaria na origem da condutividade *tipo-n* do material, mas cálculos teóricos [14] revelaram que o defeito, no seu estado de carga neutro, dá lugar a um dador profundo com um nível de energia localizado sensivelmente 1 eV abaixo da banda de condução (ver Figura 3.1, capítulo 3) e podem ser compensadores eficientes em material dopado com aceitadores. De igual modo, a utilização de cálculos de primeiros princípios [14] permitiu identificar que as V_{Zn} são aceitadores profundos correspondendo às espécies compensadas em ZnO tipo-n. De acordo com estes autores, o Zn_i dá lugar a um nível dador superficial, embora, devido à baixa energia de migração (~0.57 eV) não constituem defeitos estáveis e difundem rapidamente. Refira-se ainda que em materiais com uma elevada concentração de defeitos intrínsecos a formação de complexos do tipo $Zn_i - V_O$ pode conduzir à diminuição da energia de formação do defeito, conduzindo à formação de defeitos complexos estáveis.

Neste ponto introdutório é também relevante mencionar os efeitos dos defeitos de superfície (ex. ligações incompletas, fronteiras de grão, adsorção de espécies químicas) que conduzem a deformações na estrutura de bandas eletrônicas do ZnO. Por exemplo, espécies como O_2^- , O^- , O^{2-} , OH^- , H_2O , e outras, são frequentemente adsorvidas na superfície do ZnO [6, 15, 16]. Por exemplo, a adsorção do oxigênio na superfície do ZnO causa uma curvatura ascendente na banda de condução através da captura de elétrons em regiões nas proximidades da superfície [17] e, conseqüentemente, uma região de depleção à superfície. Nestas condições, após a excitação banda a banda, os elétrons e buracos fotogerados são conduzidos em direções opostas através da região de depleção, reduzindo a probabilidade de se recombinarem por processos excitónicos. Deste modo, a presença de regiões de depleção possui um grande impacto nas propriedades luminescentes das amostras de ZnO, como também já se referiu no capítulo 3 (ver Figura 3.6). Para além da dissociação de pares elétron-buraco, as curvaturas das bandas também influenciam fortemente a ionização de defeitos nativos [17], uma vez que os estados eletrônicos

de diferentes estados de carga dos defeitos dependem da posição relativa do nível de Fermi em relação às bandas de condução e de valência.

No caso do ZnO *tipo-n*, é expectável a localização do nível de Fermi nas proximidades da banda de condução. Esta situação pode ser profundamente alterada nas situações em que ocorrem regiões de depleção provocadas por defeitos estruturais ou de superfície, que alteram nessas regiões a localização do nível de Fermi relativamente à banda de condução promovendo a formação de regiões com os mesmos defeitos mas com distintos estados de carga, o que resulta, em diferentes comportamentos dos mesmos dependendo da sua localização na região de depleção como ilustra a Figura 5-2.

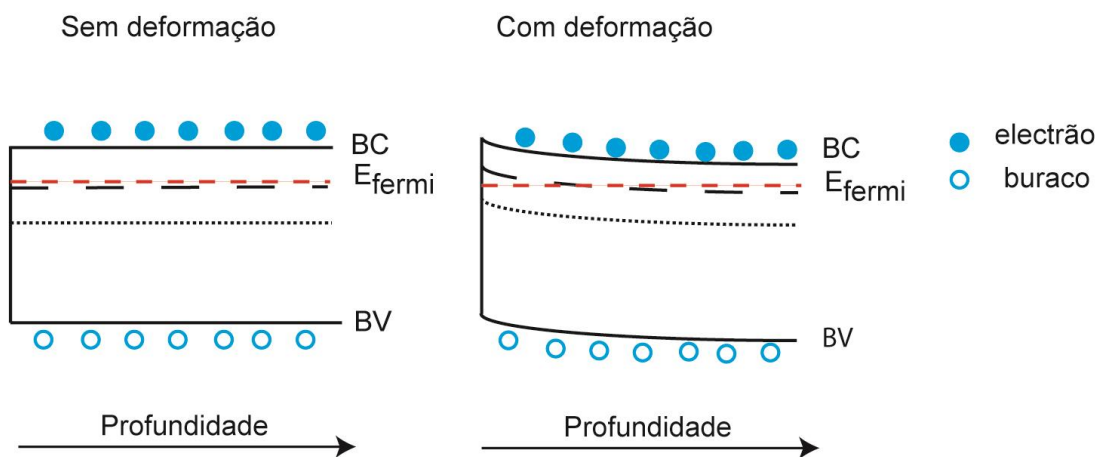


Figura 5-2 Diagrama esquemático da estrutura de bandas eletrônicas do ZnO a) sem deformação b) com deformação devido à presença de defeitos na superfície. As linhas pretas a tracejado correspondem a dois níveis do mesmo defeito em dois estados de carga distintos.

Os efeitos supramencionados, juntamente com a descrição efetuada no capítulo 3, serão utilizados na interpretação das bandas de emissão largas, estruturadas ou não, observadas nas amostras de ZnO depositadas por *Rf-Sputtering*. A análise da luminescência referida neste e nos capítulos subsequentes será acompanhada por uma caracterização estrutural das amostras com o intuito de inferir quanto à qualidade das mesmas e potenciais correlações ótico-estruturais na descrição dos modelos de recombinação.

5.1.1. Detalhes da deposição dos filmes de ZnO

Com o objetivo de contribuir para a clarificação da natureza dos defeitos que estão na origem das bandas de emissão frequentemente observadas em amostras de ZnO, foram depositados por *Rf-Sputtering* vários filmes finos deste óxido semiconductor sob diferentes parâmetros de deposição, como indicado no capítulo 2. De forma a compreender e correlacionar as diferentes propriedades estruturais, morfológicas e óticas, adotam-se frequentemente duas aproximações esquematizadas na Figura 5-3 e designadas aqui por metodologias 1 e 2, respetivamente. Estas metodologias baseiam-se por um lado na influência dos parâmetros de deposição (metodologia 1 - metodologia adotada em todo o trabalho apresentado nesta tese) e por outro no tratamento pós deposição (metodologia 2 - metodologia que sugerimos para trabalho futuro).

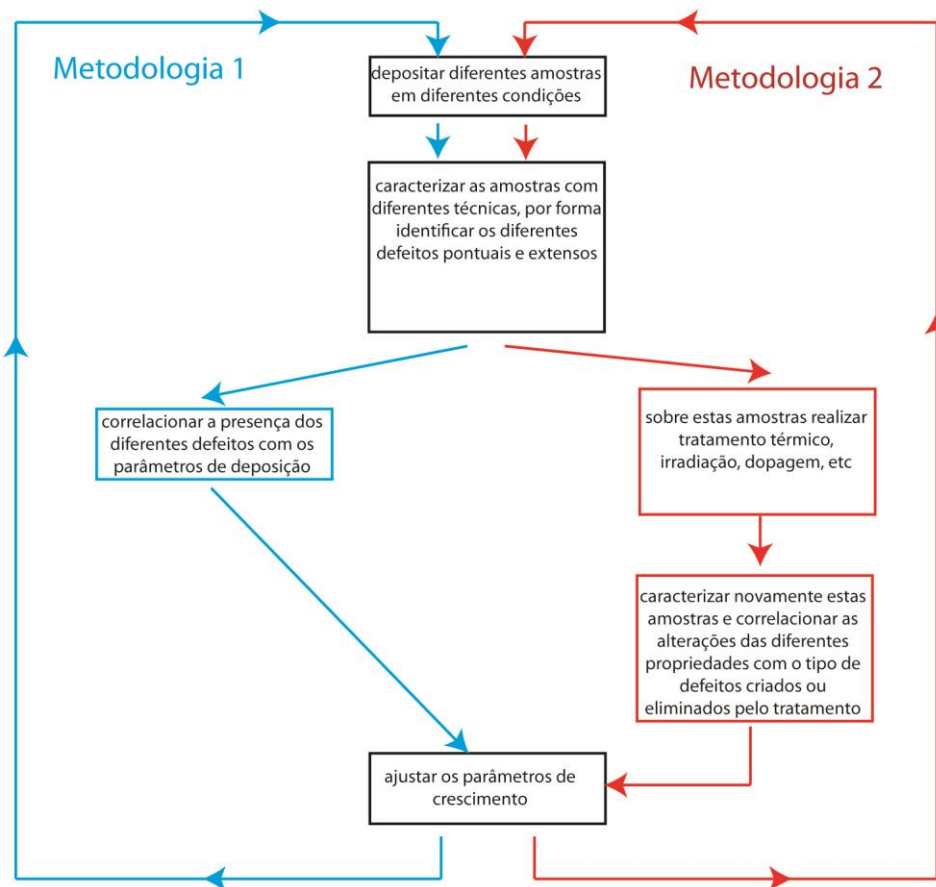


Figura 5-3 Diagrama esquemático das duas metodologias para otimização e controlo das propriedades luminescentes de filmes crescidos por *Rf-Sputtering*.

Para a realização do estudo da banda vermelha, seguindo a metodologia 1, foram considerados dois filmes de ZnO (Zn30A, Zn33D) depositados sobre substratos de safira orientada segundo o eixo-c. O esquema temporal do processo de deposição é indicado na Figura 5-4. Das várias amostras analisadas, estas correspondem às que apresentavam maior intensidade

da emissão vermelha, tendo por este facto sido seleccionadas para o estudo detalhado desta banda de emissão. O diagrama temporal da Figura 5-4 ilustra as condições de deposição dos filmes, nomeadamente a temperatura de deposição, a potência Rf e a pressão parcial de oxigénio. Refira-se ainda, que de acordo com o mencionado no capítulo 2 (Tabela 2.4), estas amostras foram depositadas em posições diferentes no aquecedor, A e D, respetivamente.

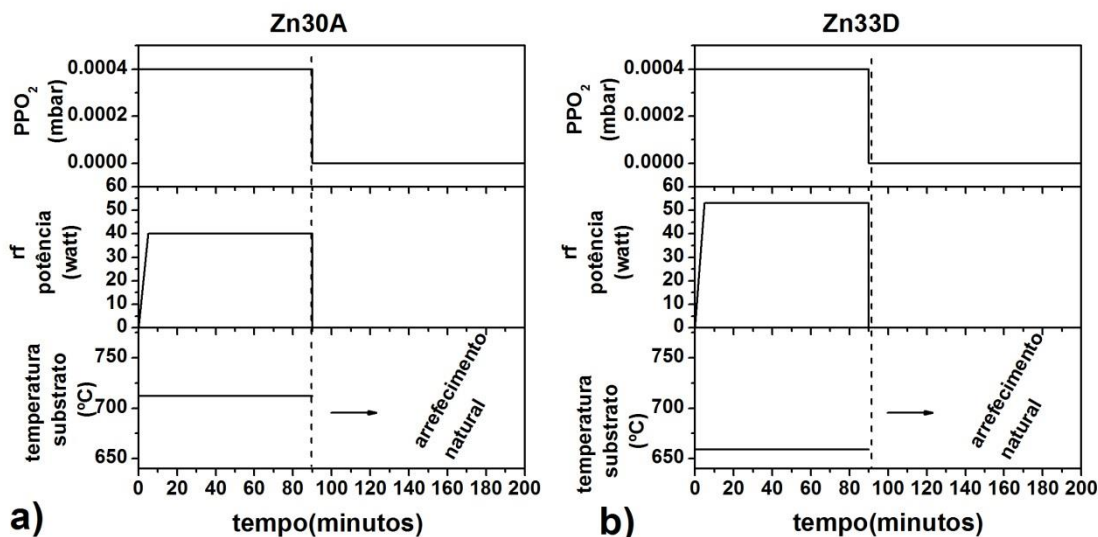


Figura 5-4 Esquema temporal da temperatura do substrato, potência de Rf e pressão parcial de oxigénio durante a deposição, a) amostra Zn30A, b) amostra Zn33D.

A amostra Zn33D foi depositada com uma potência de deposição mais elevada e, conseqüentemente, espera-se que esta tenha uma maior taxa de deposição. Deste modo, uma primeira inspeção dos parâmetros de deposição sugere que nesta amostra, depositada a menores temperaturas, ocorra um menor tempo de mobilidade das partículas adsorvidas, sendo expectável que a mesma possua uma qualidade estrutural inferior quando comparada com a amostra Zn30A.

5.2. Caracterização ótica

5.2.1. Fotoluminescência a baixa temperatura

A Figura 5-5 ilustra os espectros de fotoluminescência obtidos a 10 K, sob excitação banda a banda, para os filmes Zn30A e Zn33D. A luminescência das amostras é essencialmente dominada por uma banda larga não estruturada localizada a energias inferiores a 2.2 eV, denominada de banda vermelha.

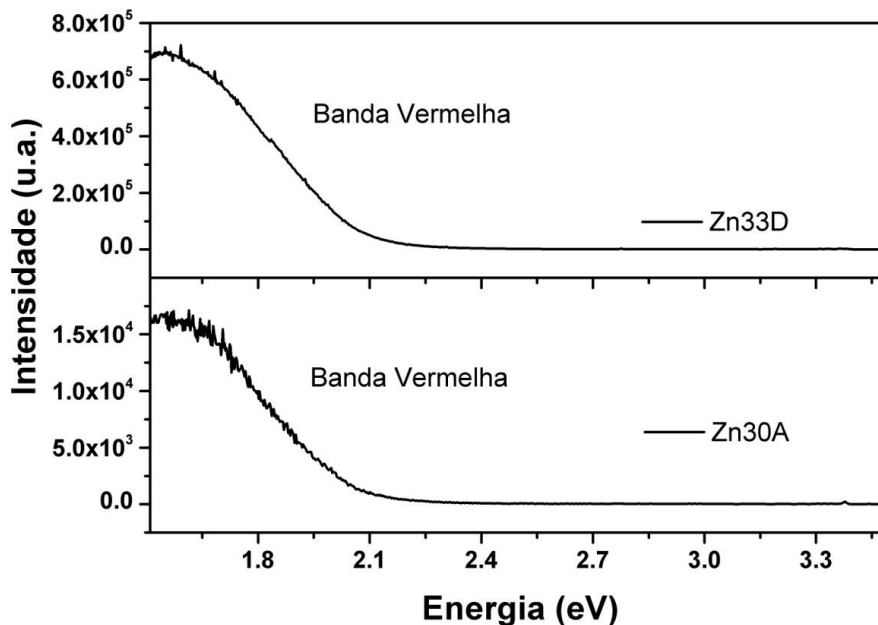


Figura 5-5 Espectros de fotoluminescência das amostras Zn30A e Zn33D, obtidos sob excitação banda a banda com um laser de He-Cd ($\lambda_{exc}=325$ nm) à temperatura de 10 K.

Para além da banda vermelha, e no sistema de deteção de macro luminescência utilizado, a amostra Zn30A também exibe uma emissão excitónica de baixa intensidade quando comparada com a amostra Zn33D, em concordância com o descrito no capítulo 3. A relação de intensidade entre esta recombinação e a emissão associada a defeitos profundos, constitui frequentemente um critério de qualificação da qualidade ótica das amostras. Claramente, segundo este critério, ambas as amostras Zn30A e Zn33D possuem uma baixa qualidade ótica, sendo que a ausência da emissão violeta na amostra Zn33D reflete que esta amostra possui uma qualidade ótica inferior à da Zn30A. Refira-se contudo que numa análise dos resultados de

micro-luminescência obtidos simultaneamente com a medida dos espectros de Raman, é possível detetar em ambas as amostras a emissão excitónica, sendo que também nesta configuração de excitação e deteção a intensidade da recombinação na amostra Zn33D é inferior à da amostra Zn30A. Em consonância com o referido no capítulo 4 e apresentado na Tabela 1.2, a Figura 5-6 revela a presença do modo A_1 LO e seus múltiplos em ambas as amostras, quando as amostras são excitadas ressonantemente com a linha 325 nm de um laser de He-Cd.

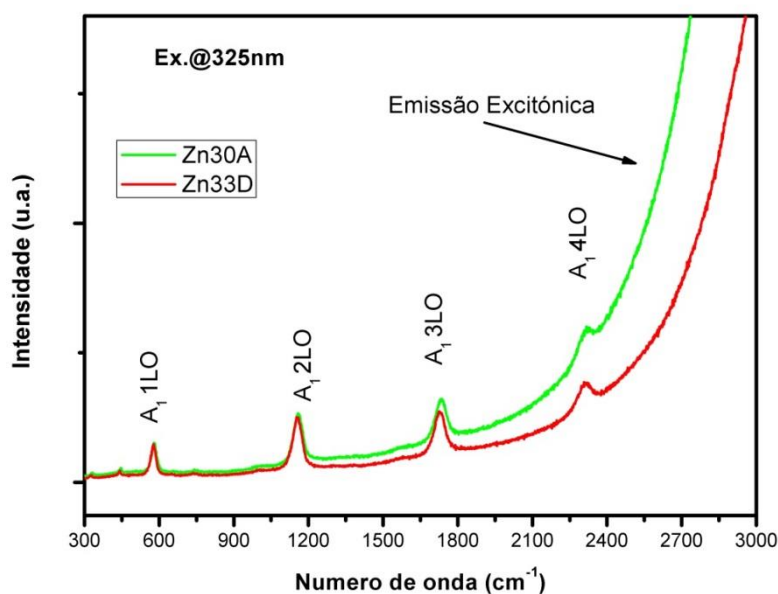


Figura 5-6 Espectros de Raman das amostras Zn30A e Zn33D, obtidos à temperatura ambiente em geometria de retrodispersão, sob excitação com a linha de 325 nm de um laser de He-Cd. Salienta-se também neste espectros a observação da emissão excitónica nas amostras quando se utiliza a configuração de micro luminescência.

Por limitações experimentais não foi possível obter a resposta espectral completa do centro ótico profundo, no entanto infere-se que a banda vermelha observada nos filmes depositados (Figura 5-5) possui um máximo de emissão próximo de 1.5 eV e uma largura a meia altura superior a 300 meV. Bandas de emissão não estruturadas com larguras a meia altura da mesma ordem de grandeza foram reportadas em amostras monocristalinas por Reshnikov et al. [1] na região do visível e infravermelho próximo, com máximos de emissão localizados a ~2.2 eV, ~1.95 eV e ~1.8 eV. Estas bandas, referenciadas no capítulo 3 (Figura 3-14), são vulgarmente designadas por banda vermelha, laranja e amarela, respetivamente. Para além da identificação deste tipo de bandas de emissão em amostras monocristalinas [1, 18], bandas de emissão similares, largas e não estruturadas também têm sido observadas em nanoestruturas [19-21], filmes finos [22, 23], amostras não dopadas e intencionalmente dopadas com diferentes

iões/elementos, irradiadas com elétrons [24] e partículas alfa [25]. O facto de tais bandas serem observadas em diferentes amostras de ZnO, independentemente do método de crescimento ou da dopagem, sugere que a sua natureza poderá estar associada a defeitos pontuais intrínsecos e não a dopantes ou contaminantes dos processos de crescimento/deposição. Tal facto é também corroborado por trabalhos reportados na literatura, que mostram como estas bandas são eliminadas ou intensificadas utilizando tratamentos térmicos em diferentes atmosferas, sendo possível reverter o processo apenas com novos tratamentos térmicos [24].

Embora esta seja uma das hipóteses usualmente colocada na descrição das naturezas das bandas, a compreensão da natureza do defeito que as origina não é de todo linear, sendo mesmo um tema controverso na literatura [26]. A título ilustrativo refira-se que:

- a identificação da natureza das bandas de emissão largas utilizando apenas fotoluminescência a baixa (ou alta), temperatura, metodologia frequentemente adotada em vários artigos científicos, carece de uma análise crítica sobre os procedimentos de medida e interpretação;
- a classificação da natureza das bandas apenas por uma comparação direta da localização energética da mesma e respetiva forma espectral com resultados existentes na bibliografia, conduz, vulgarmente a interpretações incorretas gerando controvérsias adicionais na interpretação destas emissões complexas de defeitos. De facto, em muitos dos trabalhos apresentados na literatura os espectros óticos não se encontram corrigidos à resposta espectral do sistema ótico utilizado, afetando a forma espectral e localização energética da emissão em análise;
- o desconhecimento do número de diferentes centros óticos que contribuem para a presença de uma banda larga não estruturada, apenas poderá ser clarificado com a ajuda de estudos óticos complementares.

Estes constituem alguns dos condicionalismos e dificuldades bem conhecidos dos espectroscopistas e que são muitas vezes desconsiderados em vários artigos científicos [26].

A banda vermelha observada nas amostras Zn30A e Zn33D constitui um bom exemplo destes condicionalismos e dificuldades. Uma inspeção direta da Figura 5-5 pode conduzir a uma interpretação simplista, levando à conclusão de que estamos na presença do mesmo centro ótico nas diferentes amostras, uma vez que a forma espectral da emissão é similar e ambas se encontram centradas sensivelmente na mesma região espectral. Contudo, uma análise mais

cuidada, recorrendo a medidas adicionais, permitirá esclarecer a situação em discussão. Os espectros (normalizados pelo máximo de intensidade) apresentados na Figura 5-7 evidenciam que o máximo de emissão da banda vermelha na amostra Zn33D está desviado de ~10 meV para menores energias, comparativamente ao observado na amostra Zn30A, sugerindo que os centros óticos que originam estas bandas não sejam os mesmos, embora a sua emissão ocorra na mesma região espectral.

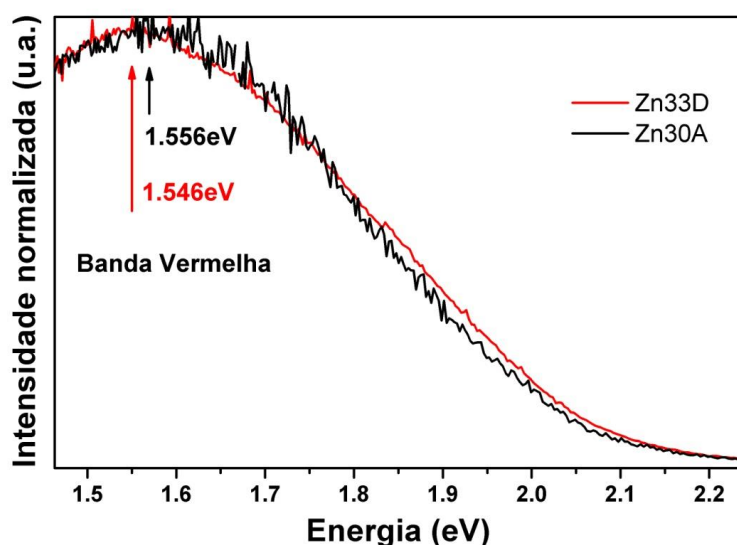


Figura 5-7 Espectros de fotoluminescência normalizados para as amostras Zn30A e Zn33D, obtidos sob excitação banda a banda com um laser de He-Cd ($\lambda_{exc}=325$ nm) à temperatura de 10 K.

Com o intuito de clarificar a natureza dos centros óticos e modelos de recombinação da emissão vermelha observada nos filmes em estudo, procedeu-se à realização de estudos óticos complementares utilizando para o efeito estudos do comportamento da intensidade da luminescência em função da temperatura e da densidade de excitação, como se exibe nas próximas subsecções. Paralelamente, e como mencionado nos capítulos 3 e 4, é redutor não utilizar outras técnicas experimentais que permitam o aprofundamento do conhecimento das propriedades das amostras em estudo, contribuindo para a discussão sobre os modelos de recombinação dos centros óticos. Nesse sentido, os resultados experimentais apresentados neste e nos próximos capítulos, são também acompanhados de medidas de caracterização morfológica e estrutural das amostras.

5.2.2. Dependência da intensidade de emissão com a temperatura

A dependência da intensidade da luminescência da banda vermelha, centrada a ~ 1.5 eV nas amostras em estudo, foi efetuada no intervalo de temperaturas entre 10 K e a temperatura ambiente e encontra-se ilustrada na Figura 5-8. Como se visualiza, para ambas as amostras Zn30A e Zn33D, o aumento da temperatura promove a diminuição da intensidade da emissão devido a processos não radiativos competitivos, como se discutiu no capítulo 3. Paralelamente, o máximo da emissão desloca-se para maiores energias à medida que a temperatura aumenta, sendo que este desvio é mais acentuado para a amostra Zn30A. Em conformidade com o discutido no item precedente, tal comportamento corrobora a interpretação de que as bandas, nas diferentes amostras, estejam associadas a diferentes centros óticos. Para além do desvio, a amostra Zn30A revela alteração na forma espectral com o aumento da temperatura, situação que não foi identificada na amostra Zn33D.

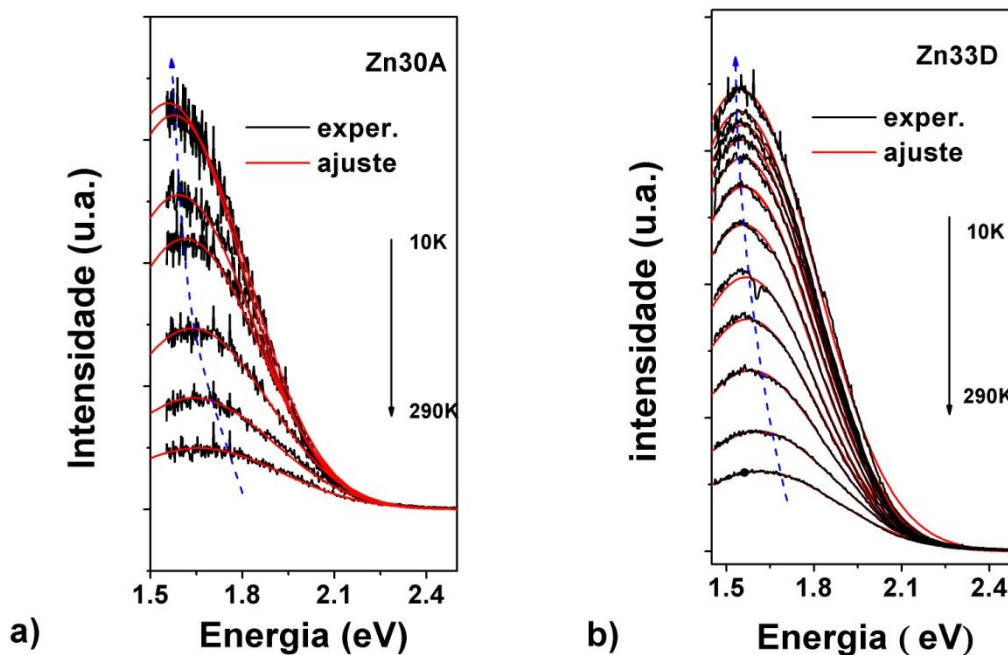


Figura 5-8 Estudo da fotoluminescência e sua dependência com a temperatura. a) banda vermelha na amostra Zn30A, b) banda vermelha na amostra Zn33D. A vermelho encontram-se os ajustes a uma gaussiana de acordo com o descrito no texto.

Com base no modelo do acoplamento linear elétron-fonão descrito no capítulo 3, e considerando que as bandas de emissão são largas e não estruturadas, foi efetuado um ajuste da emissão a uma gaussiana em cada uma das amostras e para cada temperatura, como se indica na Figura 5-8, pelas linhas a vermelho. A 10 K, o melhor ajuste para a amostra Zn33D, foi obtido considerando que a banda de emissão se centra a 1.546 eV e possui uma largura a meia altura de 340 meV. De igual modo, para a amostra Zn30A, a banda possui a 10 K o máximo de emissão localizado a 1.556 eV e uma largura a meia altura de 338 meV.

O modelo de acoplamento forte elétron-fonão, assumido nas bandas vermelhas observadas nas amostras Zn30A e Zn33D, é bem descrito no quadro do diagrama da coordenada configuracional, como se mencionou no capítulo 3. Admitindo o comportamento de um único centro na descrição de cada uma das bandas, a evolução da intensidade integrada da emissão em função da temperatura permite determinar a energia de ativação para os processos não radiativos, utilizando a equação (3.19). Paralelamente, a análise do alargamento da largura a meia altura da banda em função da temperatura, considerando a equação (3.29), fornece informação adicional acerca do fator de Huang Rhys que descreve a banda, ou seja, do fator de acoplamento S e da energia do fonão envolvido na progressão vibrónica. Na Figura 5-9 apresentam-se, para as amostras Zn30A e Zn33D, os resultados experimentais e ajustes teóricos da evolução do máximo de emissão, largura a meia altura e intensidade integrada, das bandas vermelhas observadas nas duas amostras.

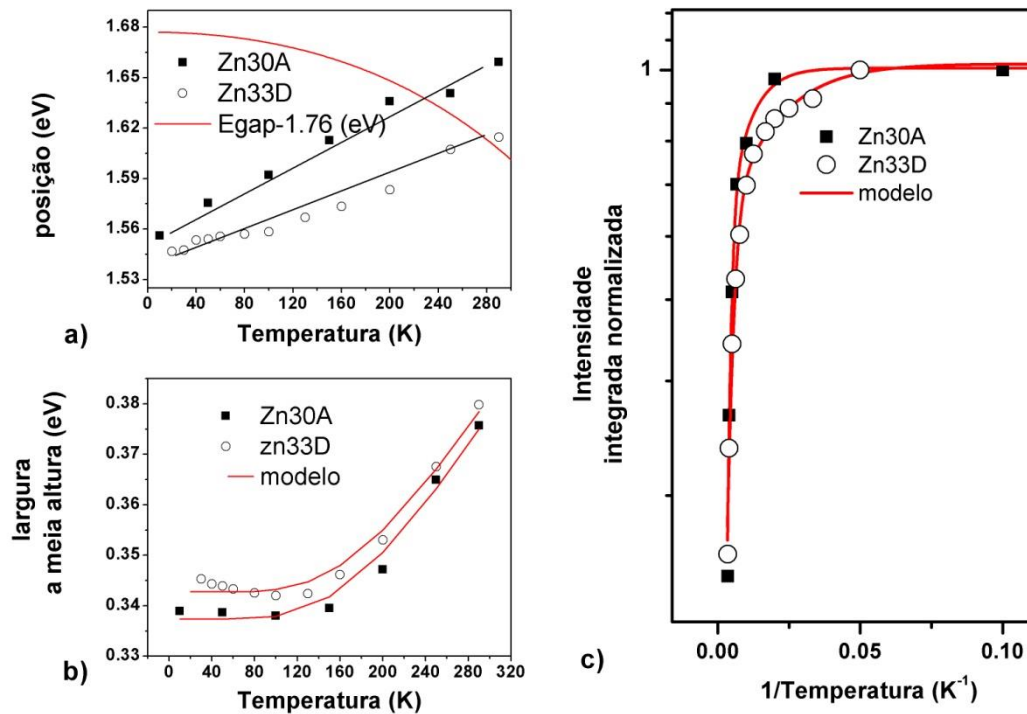


Figura 5-9 Evolução da posição do máximo de emissão (a), largura a meia altura (b) e intensidade integrada (c) com a temperatura, das bandas vermelhas observadas nas amostras Zn30A e Zn33D. As linhas a cheio apresentadas nos gráficos (b) e (c) correspondem aos ajustes teóricos com base nas equações (3. 29) e (3.19), respetivamente, descritas no capítulo 3. No gráfico (a) a linha a vermelho representa o andamento do hiato energético em função da temperatura (equação (3.14)) e as linhas a preto correspondem a linhas de tendência do desvio do máximo de emissão das bandas.

A Figura 5-9 evidencia, de forma clara, que as bandas vermelhas nas duas amostras são efetivamente associadas a diferentes defeitos, cuja natureza e modelo de recombinação se discutirá em pormenor na secção 5.6. Contudo, verifica-se da Figura 5-9 que os centros óticos envolvidos não seguem o mesmo comportamento do hiato energético em função da temperatura, excluindo de imediato um modelo de recombinação e-A. Simultaneamente, o comportamento da evolução da largura a meia altura com a temperatura, bem descrito pelo modelo do acoplamento elétron-fonão forte, sugere que, no quadro do diagrama de coordenada configuracional, possam ser assumidos dois estados eletrónicos de um mesmo defeito profundo. Por último, a evolução da intensidade integrada em função da temperatura é bem ajustada a um modelo clássico onde dois processos de extinção térmica são responsáveis pelo decréscimo da intensidade radiativa da emissão vermelha em ambas as amostras. Para resumir, os resultados dos parâmetros de ajuste para as amostras Zn30A e Zn33D são apresentados na Tabela 5.1.

Tabela 5.1 Parâmetros de ajuste das equações (3.19) e (3.29) para a banda vermelha das amostras Zn30A e Zn33D.

Amostra	Ea₁ (meV)	Ea₂ (meV)	C₁	C₂	S	E_{fonão} (meV)
Zn30A	14.0 ± 4.5	116 ± 26	1.54 ± 0.68	390 ± 44	6.48 ± 1.1	56.0 ± 1.7
Zn33D	5.6 ± 1.8	52.0 ± 7.7	0.84 ± 0.18	26.1 ± 9.2	6.34 ± 0.67	57.8 ± 0.7

5.2.3. Dependência da luminescência com a intensidade de excitação

Como referido no capítulo 3 e já neste capítulo, o estabelecimento da natureza e modelos de recombinação de um dado centro ótico, deve ser feito com recurso a diferentes medidas experimentais que promovam informação adicional para a interpretação da luminescência observada. Deste modo, para além do estudo da dependência da emissão em função da temperatura, recorreu-se à análise do comportamento da banda vermelha na intensidade de excitação. Apenas se ilustra o estudo para a amostra Zn33D, uma vez que esta possuía uma intensidade de emissão que permitiu efetuar a variação de três ordens de grandeza na intensidade de excitação, situação que não foi possível verificar na amostra Zn30A. A Figura 5-10 a) ilustra, para a amostra Zn33D, a evolução da intensidade de emissão em função da variação da intensidade de excitação. A partir dos ajustes a uma gaussiana das bandas, a dependência da intensidade integrada e a dependência da posição do máximo de emissão com a intensidade de excitação foi estimada e representada nas Figuras 5-10 b) e c).

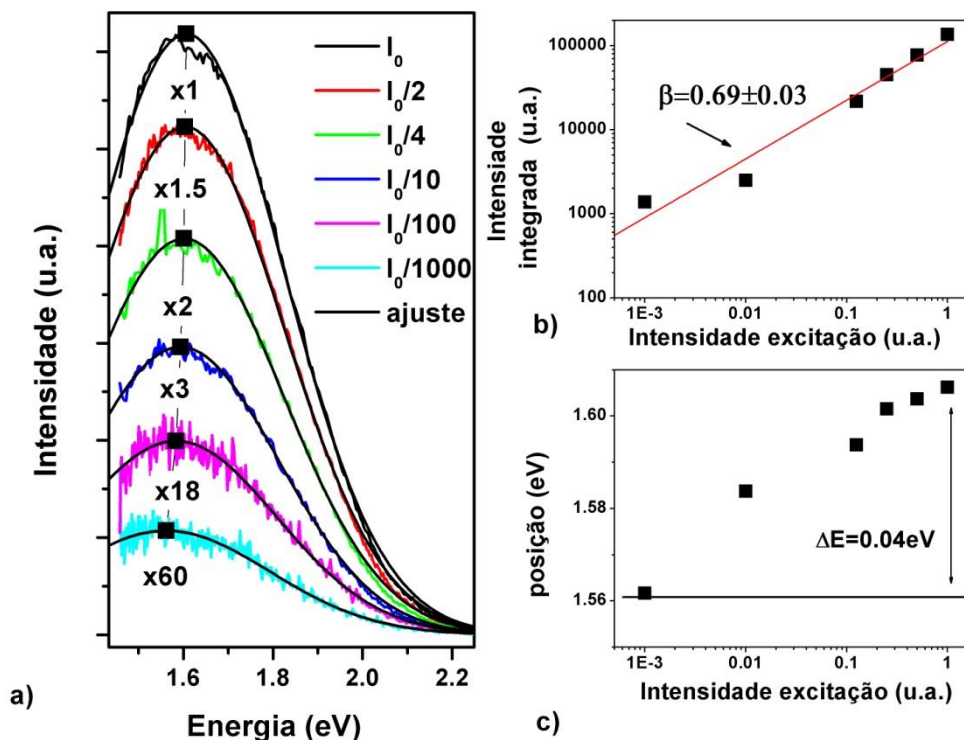


Figura 5-10 Dependência com a intensidade de excitação da emissão da banda vermelha (a) luminescência, (b) intensidade integrada (c) posição do máximo da emissão para a amostra Zn33D. Os resultados foram obtidos a 10 K.

Os resultados ilustrados na Figura 5-10 b) e c) evidenciam que a banda vermelha da amostra Zn33D possui um comportamento dependente da intensidade da excitação utilizada (neste caso, a linha de 325 nm de um laser de He-Cd, correspondendo à excitação banda a banda no ZnO). De facto, o máximo de emissão desloca-se cerca de 40 meV para maiores energias, e ocorre uma dependência sublinear da intensidade de emissão ($\beta \sim 0.7$) em função do aumento da intensidade de excitação. Um desvio para maiores energias é compatível com um modelo de recombinação DAP ou e-A, tal como se referiu no capítulo 3. De igual modo, o comportamento sublinear descrito pela equação (3.21) e apresentado na Figura 5-10 b) pela linha a cheio a vermelho, indica, que no defeito que origina esta luminescência na amostra Zn33D, devem estar envolvidas impurezas profundas, não sendo a transição de origem excitónica. Tal situação é compatível com a assunção dos dois modelos de recombinação e-A ou DAP. Contudo, na secção 5.2.2 evidenciou-se que o centro que origina a banda vermelha não pode corresponder a um modelo e-A devido ao facto de não acompanhar a esperada evolução com a temperatura do hiato energético. Paralelamente, e em concordância, embora uma recombinação DAP justifique a dependência na densidade de excitação, nenhuma das impurezas/defeitos associadas ao par podem ser descritas pela teoria da massa efetiva, ou seja, ser consideradas como defeitos

superficiais. Por outro lado, lembra-se que o ajuste da largura a meia altura em função da temperatura apresentado na subsecção anterior não é compatível com o comportamento esperado para uma transição DAP, sendo no entanto conciliável com um modelo de um defeito profundo onde a emissão ocorre entre dois estados do mesmo defeito. Tal situação deixa em aberto os efeitos de saturação observados na região de menores energias da banda vermelha da amostra Zn33D com o aumento da intensidade de excitação, revelando a complexidade destas emissões largas não estruturadas nos filmes finos de ZnO assim como a superficialidade de análise a que uma caracterização de rotina pode conduzir se se basear apenas na localização energética da emissão e forma espectral. Efeitos como estes, que retomaremos na discussão do modelo de recombinação na secção 5.6, estão na base da controvérsia gerada na literatura sobre os defeitos que originam estes centros óticos.

Medidas óticas com resolução temporal e com dependência com a energia de excitação seriam de interesse para a clarificação da natureza e seleção dos modelos de recombinação de centros óticos. No primeiro caso os estudos de fotoluminescência resolvida no tempo e medidas de decaimento da emissão, permitiriam inferir quanto à eventual sobreposição espectral de diferentes centros óticos com diferentes tempos de vida. Permitiram também a identificação não ambígua do comportamento de uma emissão de pares DAP, cuja energia de recombinação é fortemente dependente da separação dos pares e, conseqüentemente, do tempo de vida dos mesmos como se descreveu no capítulo 3. A técnica de excitação de fotoluminescência (PLE) constitui também uma técnica particularmente importante uma vez que, como referido no capítulo 4, permite reconhecer os mecanismos de excitação preferenciais de um dado centro ótico, seja através da identificação dos seus estados excitados, seja por excitação banda a banda. Paralelamente, e para o caso de bandas largas, realizar espetros de PLE ao longo de uma dada banda pode, sob circunstâncias adequadas, permitir verificar se a mesma corresponde a uma sobreposição espectral de diferentes centros óticos. Para as amostras em análise, foram realizados ambos os tipos de medida mencionados, contudo, em nenhum dos casos se observou luminescência. De facto, em ambos os sistemas descritos é utilizada como fonte de excitação uma lâmpada de Xe (pulsada na espectroscopia resolvida no tempo e contínua no PLE) cuja densidade de excitação, quando comparada com a do laser utilizado em fotoluminescência sob condições de estado estacionário, é insuficiente para as medidas a efetuar.

Para além das técnicas experimentais supramencionadas a utilização de catodoluminescência na caracterização das amostras seria também particularmente importante uma vez que permitiria obter informação em profundidade sobre a luminescência das amostras, situação que seria de interesse para comparar com a análise estrutural apresentada em subsecções subsequentes. De facto, e contrariamente ao observado em fotoluminescência sob

excitação ultravioleta, a utilização de um feixe de elétrons sujeito a diferentes tensões de aceleração em medidas de catodoluminescência permite sondar as propriedades óticas das amostras a diferentes profundidades de penetração, refletindo diferentes informações sobre as amostras como esquematicamente se ilustra na Figura 5-11.

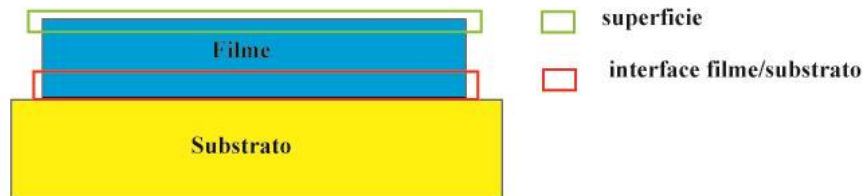


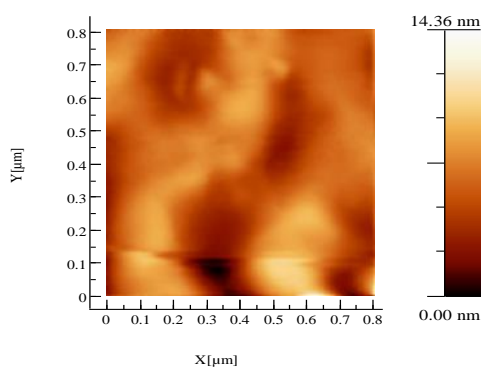
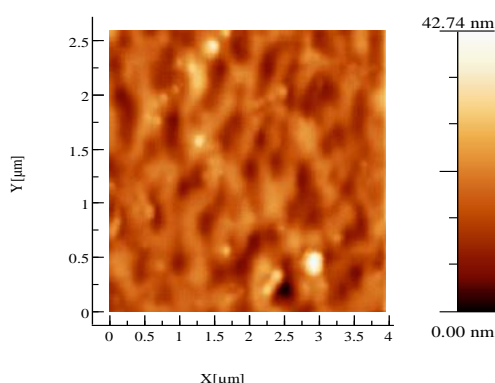
Figura 5-11 Representação esquemática de diferentes regiões constituintes de um filme fino depositado sobre um dado substrato onde se realçam, para além do filme, as regiões da superfície e interface filme/substrato.

Para filmes homogêneos (o que nem sempre é o caso), a utilização de fótons ultravioleta, de 325 nm de comprimento de onda na excitação das amostras, permite apenas sondar uma região inferior a 100 nm em profundidade e, conseqüentemente, grande parte da informação sobre a luminescência relaciona-se com os defeitos que se encontram na região superficial do filme. O reconhecimento das características em profundidade poderia ser efetuado utilizando fótons de menor energia na excitação, contudo, nem sempre os centros óticos são excitados com energias inferiores às do hiato ótico. Neste sentido, a utilização da catodoluminescência, que permite sempre que as amostras sejam excitadas banda a banda, constituiria uma boa alternativa para a obtenção da informação em profundidade, da superfície à região da interface, e do reconhecimento de alterações no comportamento ótico que possam estar relacionadas com possíveis heterogeneidades da distribuição de defeitos óticamente ativos, quer em profundidade, quer lateralmente ao longo de vários pontos da amostra.

5.3. Caracterização morfológica por microscopia de força atômica

A descrição da banda vermelha observada nas amostras Zn30A e Zn33D carece de informação adicional sobre a qualidade dos filmes depositados, que envolva o reconhecimento das suas características morfológicas e propriedades estruturais. Nesse sentido, procedeu-se à análise morfológica dos filmes utilizando para o efeito a técnica de microscopia de força atômica (AFM) descrita no capítulo 4. Na Figura 5-12 apresentam-se as imagens de AFM obtidas em modo intermitente para as amostras Zn30A e Zn33D.

Zn30A



Zn33D

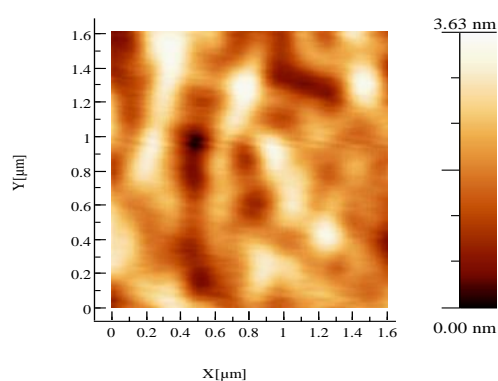
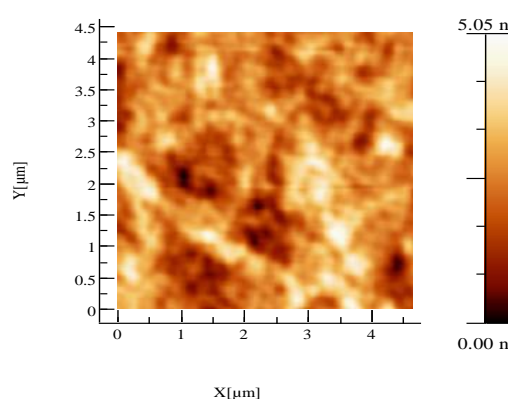


Figura 5-12 Imagens de microscopia de força atômica das amostras Zn30A e Zn33D. As imagens foram obtidas em modo intermitente no sistema experimental descrito no capítulo 4.

Enquanto técnica de caracterização de superfícies, a microscopia de força atômica permite quantificar a rugosidade nas duas amostras, tendo sido estimada a partir desta técnica uma rugosidade média de 0.8 nm e 5.7 nm para as amostras Zn33D e Zn30A, respetivamente. A observação de diferentes rugosidades nas amostras é conciliável com os distintos parâmetros de deposição clarificados na secção 5.2.2. Em particular, e dado que o tempo de deposição dos filmes foi análogo e sob a mesma pressão parcial de oxigénio, pode assumir-se que o mecanismo de crescimento em ambas as amostras foi diferente quer por influência da temperatura distinta, quer pelas diferentes potências de rádio frequência utilizadas. Já aqui se referiu que, para a amostra depositada a menores temperaturas (659 °C) e com uma maior potência, a Zn33D, se espera uma maior taxa de deposição e um menor tempo de mobilidade das partículas adsorvidas. Tal situação é compatível com uma menor dimensão média das

cristalites, em concordância com o medido por AFM. De facto, é reconhecido da literatura que a morfologia da superfície das amostras é fortemente dependente da temperatura [27-29], sendo frequentemente observado um aumento do tamanho de grão com o aumento da temperatura de deposição, o que também é consonante com as medidas de AFM para a amostra Zn30A. O aumento da temperatura providencia maior energia para os átomos crescerem em grãos de maiores dimensões, favorecendo a coalescência das cristalites. Paralelamente, espera-se ainda que o aumento da temperatura auxilie a eliminação de poros. Contudo, esta situação depende também de outros mecanismos de relaxação, sendo que, em muitas amostras que apresentam deslocamentos *threading* que se propagam da região da interface para a superfície do filme, é comum a observação de poros circulares à superfície do filme, estruturas vulgarmente designadas como *pits* e com dimensões em largura e profundidade que dependem da espessura do mesmo.

Para o caso das amostras em estudo ocorre então uma menor coalescência de grãos na amostra Zn33D e promove-se um arranjo tridimensional para a amostra Zn30A, que possui a maior rugosidade de superfície. É importante aqui referir que existem alguns trabalhos reportados na literatura [27, 30] que evidenciam uma correlação entre a rugosidade de superfície das amostras de ZnO com a qualidade ótica das amostras quando aferida através da razão entre as intensidades da emissão violeta com a de defeitos profundos. Em particular, a eficiência da emissão da superfície aumenta quando a rugosidade decresce para valores análogos aos das dimensões da célula unitária, permitindo reconhecer a importância dos efeitos da superfície na obtenção de emissores de ZnO eficientes [27, 30]. Sob esta premissa, espera-se pois que, amostras com rugosidades análogas à espessura de uma monocamada minimizem a recombinação de superfície de portadores livres por defeitos, sendo pois as imperfeições da rede nas dimensões da célula unitária, em vez de defeitos morfológicos extensos, a dominar a recombinação ótica de tais amostras, ou seja essencialmente a recombinação de origem excitónica [27, 30]. Estes autores demonstraram ainda um decréscimo acentuado na razão das intensidades mencionadas para amostras com rugosidades médias superiores a 0.3 nm, em concordância com o que foi também observado nas amostras Zn33D e Zn30A, onde praticamente se encontra ausente a recombinação de excitações livres e ligados, como referido nas subsecções precedentes. O facto da rugosidade das amostras em estudo ser distinta, pode assim estar associado a uma diferente densidade de defeitos de superfície, sendo tanto maior quanto maior a rugosidade, ou seja, neste cenário a amostra Zn30A poderá corresponder àquela que possui maior densidade de defeitos superficiais.

5.4. Caracterização estrutural por difração de raios-X

Com o intuito de providenciar informação adicional sobre a qualidade dos filmes depositados, que permita uma posterior discussão e correlação com os centros óticamente ativos, foram realizadas medidas de caracterização estrutural das amostras Zn30A e Zn33D recorrendo à técnica de difração de raios-X, descrita no capítulo 4.

A Figura 5-13 apresenta, para as amostras Zn30A e Zn33D, os máximos de difração observados num varrimento $2\theta-\omega$ no intervalo de 30° a 50° . Este resultado evidencia que em ambas as amostras o ZnO cresceu com os grãos preferencialmente orientados segundo a direção [0001], uma vez que apenas se observa o máximo de difração associado à família de planos {000l} da estrutura wurtzite a 34.37° . Refira-se ainda que para $2\theta=41.67^\circ$ se observa também a difração do substrato de safira.

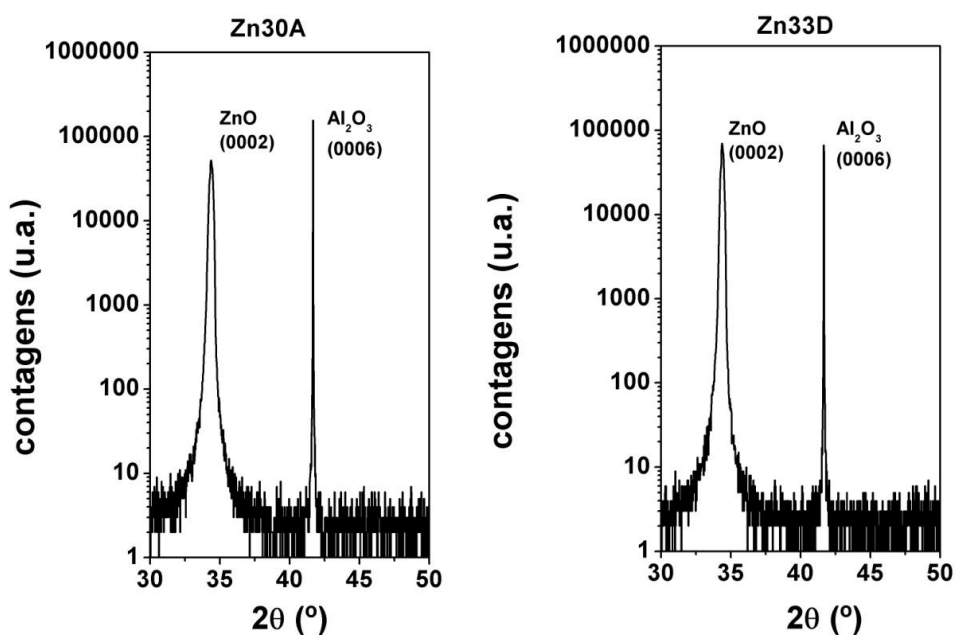


Figura 5-13 Varrimento $2\theta-\omega$ das amostras: a) Zn30A e b) Zn33D.

O estudo da relação de epitaxia dos filmes Zn30A e Zn33D com o substrato foi feito com base no reconhecimento da orientação das cristalites a partir de múltiplos varrimentos ϕ e ψ em torno do plano $(10\bar{1}1)$, como descrito no capítulo 4. Para a amostra Zn30A a figura de pólos (Figura 5-14) registada a partir de vários varrimentos ϕ para diferentes ângulos ψ obtidos

para a reflexão $(10\bar{1}1)$ evidencia seis máximos de difração para o ZnO, separados de 60° cada, com uma inclinação de 61.6° relativamente à direção $[0001]$. O facto de se observarem seis máximos e não um anel (tipicamente observado em filmes policristalinos sem relação epitaxial [31]) constitui uma clara evidência de que os filmes Zn30A e Zn33D apresentam vastas regiões em que a orientação no plano do conjunto das cristalites se relaciona entre si, de forma análoga a um monocristal [31]. É possível observar também três máximos de difração separados por 120° , com uma inclinação de 38.2° relativamente à direção $[0001]$, estando estes associados aos planos $(10\bar{1}4)$ do substrato de safira. Estes últimos estão rodados de cerca de 30° relativamente aos planos $(10\bar{1}1)$ do filme, resultado que confirma a relação de epitaxia entre o ZnO e o substrato, em concordância com o observado por outros autores [31, 32]. Desta rotação resulta que a direção $[10\bar{1}0]$ do ZnO seja paralela à direção $[11\bar{2}0]$ da safira, ou seja, os planos- m do ZnO ficam paralelos aos planos- a da safira [33]. Esta relação de epitaxia é imposta pela ligação dos átomos de zinco do filme com os átomos de oxigénio do substrato. Considerando as distâncias interplanares entre os planos $(10\bar{1}0)$ do ZnO e $(11\bar{2}0)$ da safira como 2.81 \AA e 2.379 \AA [2], verifica-se que existe uma adaptação de domínio em que a distância de sete planos $(11\bar{2}0)$ da safira corresponde à distância de seis planos $(10\bar{1}0)$ do ZnO [34] e, conseqüentemente, a desadaptação de rede de cerca de 32% é reduzida para cerca de 18% [29].

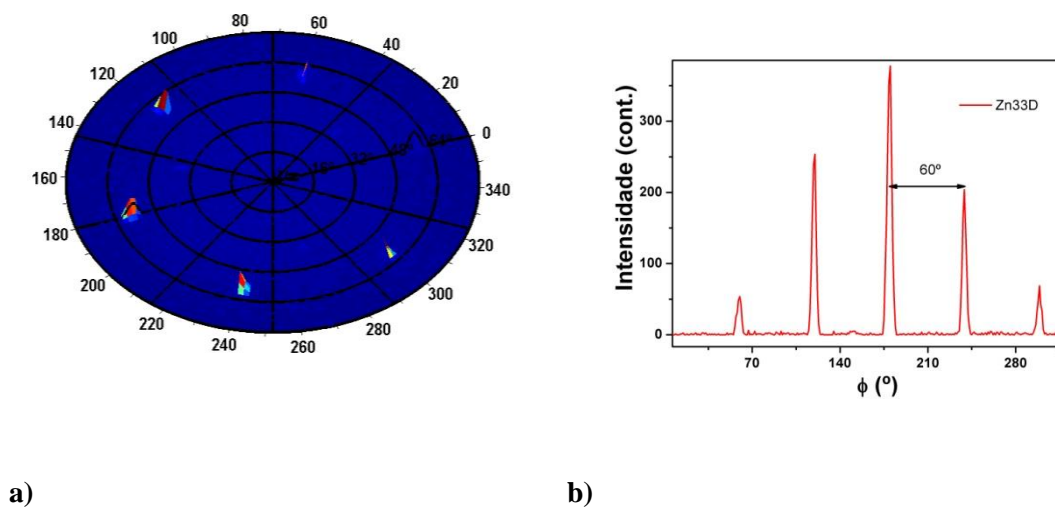


Figura 5-14 a) Figura de pólos da amostra Zn30A na reflexão $(10\bar{1}1)$. b) Varrimento em ϕ para a amostra Zn33D obtida em torno da reflexão $(10\bar{1}4)$.

A Figura 5-14 b) confirma também a relação de epitaxia entre o substrato e o filme Zn33D, sendo que, neste caso, o estudo foi realizado em torno do plano $(10\bar{1}4)$ na configuração *out-of-plane*. Nesta gama angular observam-se 5 dos 6 máximos com uma separação de $\sim 60^\circ$, considerando a simetria rotacional de ordem-6 relativamente à normal à superfície esperada para

o ZnO. De forma semelhante ao estabelecido para a amostra Zn33D através da análise da figura de pólos, (Figura 5-14 a)) obtida para a amostra Zn30A, o filme evidencia um comportamento similar ao de um monocristal, com os diferentes domínios alinhados no plano. A evidência da relação de epitaxia sugere que, nestas amostras, não se deverá formar uma camada amorfa entre o substrato e o filme (como vulgarmente observado em filmes depositados em silício).

Tipicamente, em filmes heteroepitaxias, assume-se válido o modelo de cristais em mosaico na descrição da microestrutura da epicamada [35-37], sendo esta constituída por cristalites com determinadas dimensões médias verticais e laterais. Filmes finos depositados em substratos para os quais se observa um elevado desajuste dos parâmetros de rede filme/substrato apresentam, frequentemente, uma elevada densidade de deslocações que, como expresso em parágrafos precedentes, evoluem a partir da coalescência de grãos desorientados (*threading dislocations*), com início junto ao substrato e término na superfície do filme na forma de *pits*. Dentro dos mencionados defeitos lineares, as deslocações podem ser categorizadas como *edge*, *screw* ou mistas (capítulo 3).

Os padrões de difração de raios-X são determinados pela microestrutura e o impacto da mosaicidade do filme é mensurável no alargamento dos perfis dos máximos de difração. Na análise fenomenológica deste alargamento são, fundamentalmente, considerados três tipos de componentes: efeitos de tamanho das cristalites, tensão heterogénea e micro-inclinação *tilt* [36]. Como justificado no capítulo 4, a função pseudo-Voigt é normalmente adotada na análise dos perfis de linhas. Esta, pode ser vista como a convolução de uma função de Lorentz com uma Gaussiana (onde a primeira se associa a alargamento devido aos efeitos de tamanho e a segunda aos efeitos de tensão heterogénea) permite que, através do conhecimento da largura integral do ajuste, se possa extrair informações quanto à mosaicidade do filme, segundo o formalismo de DeKeijser [38].

A Figura 5-15 ilustra os varrimentos $2\theta-\omega$ para as reflexões simétricas (0002), (0004) e (0006) para as amostras Zn30A e Zn33D e a correspondente ajuste dos perfis utilizando uma função pseudo-Voigt.

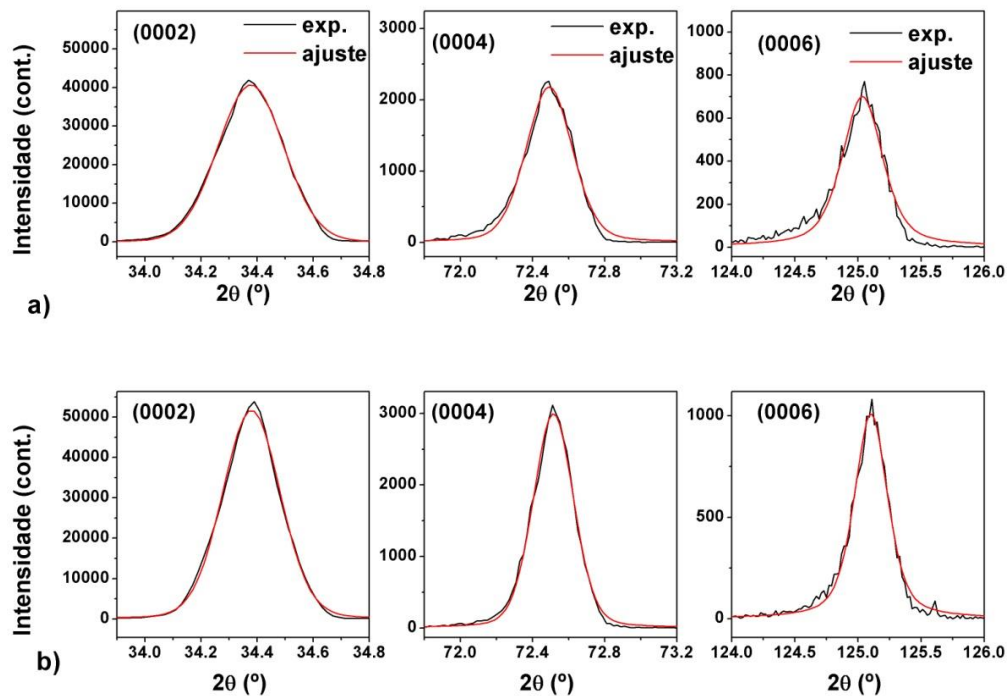


Figura 5-15 Varrimentos 2θ - ω das diferentes reflexões simétricas e ajuste dos perfis utilizando uma função pseudo-Voigt a) amostra Zn30A, b) amostra Zn33D.

Da Figura 5-15 destaca-se a assimetria do máximo de difração, observado de forma acentuada para maiores ordens, sendo esta indicadora da presença de regiões no filme sujeitas a diferentes estados de tensão (heterogeneidade). Estes diferentes estados de tensão podem ser justificados considerando vários fatores, entre os quais: a) uma camada junto ao substrato mais tensionada (devido à incompatibilidade dos parâmetros de rede substrato/filme), b) heterogeneidade de composição, ocorrendo gradientes de composição em profundidade e ao longo da superfície. Como exposto no capítulo 4, a observação de uma maior assimetria para as maiores ordens de difração pode ser justificada com base nos seguintes fatores: a) maior resolução para ordens mais altas e b) maior região iluminada em profundidade para maiores ordens de difração. Desta análise salienta-se que a heterogeneidade lateral pode justificar a alteração da forma do máximo de difração em função da ordem de difração. Neste caso, a heterogeneidade em profundidade não deverá assumir um papel de relevo na alteração da forma do máximo de difração, uma vez que para as diferentes ordens de difração a espessura do filme (< 500 nm) é bastante inferior à profundidade de penetração dos raios-X.

A assimetria foi estimada a partir da relação de áreas à esquerda e à direita do centro do máximo de difração. Na Figura 5-16 apresenta-se o resultado desta relação, que revela que a

assimetria é maior para a amostra Zn30A. Para além da análise de áreas, estimou-se a fração Lorentziana da função pseudo-Voigt para cada um dos máximos de difração. Tendo-se observado que esta aumenta para maiores ordens, indicando que em função do ângulo de incidência há uma variação do efeito de dispersão dominante. Tendo por base os modelos baseados na dependência da forma do máximo de difração com o efeito da dimensão e tensões heterogéneas [37, 39]. De facto, a variação de 0.1 para 0.5 da fração Lorentziana no ajuste das reflexões (0002) e (0006) só é justificável no caso da região analisada poder ser heterogénea do ponto de vista estrutural. Esta consideração é sustentada pelo facto da área iluminada ser menor para as reflexões de maior ordem, pelo que a área analisada é diferente para as diferentes ordens, podendo, no caso de filmes heterogéneos, resultar na alteração da forma.

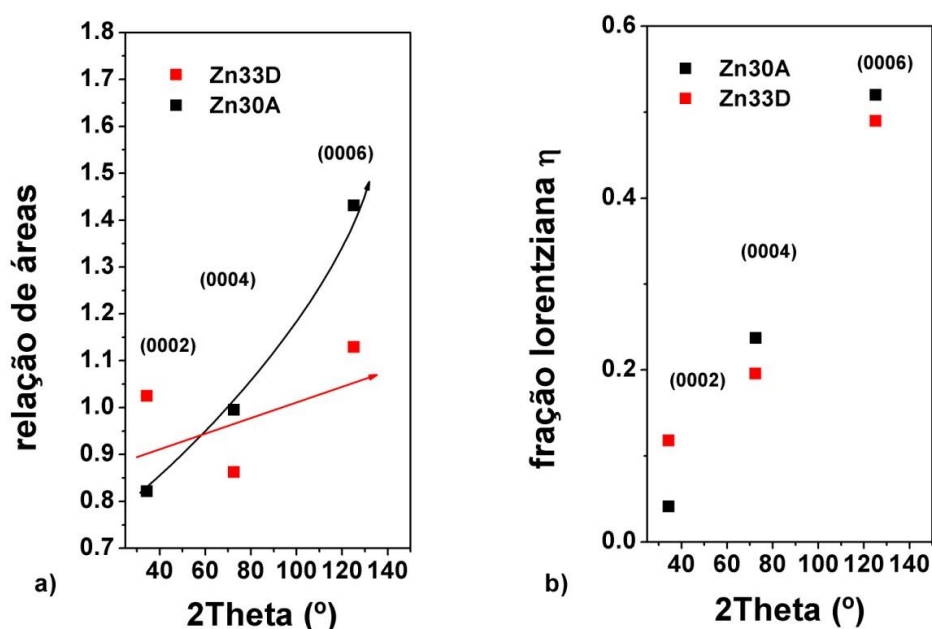


Figura 5-16 a) Relação de áreas à esquerda e direita do centro do máximo de difração, b) fração Lorentziana dos máximos das reflexões simétricas (0002), (0004) e (0006).

Com o intuito de providenciar informação adicional quanto à heterogeneidade das amostras em estudo efetuou-se, para a amostra Zn30A, varrimentos $2\theta-\omega$ para as reflexões simétricas (0002), (0004) e (0006) em diferentes η posições da amostra, cobrindo uma região de observação de 10 mm. Os resultados obtidos assumem uma particular relevância, uma vez que na análise de macro luminescência as amostras são iluminadas como um todo e, conseqüentemente, se as amostras forem heterogéneas do ponto de vista estrutural, a

caracterização e discussão dos modelos dos centros óticos (secção 5.6) deverá ter em consideração este aspeto.

A Figura 5-17 ilustra, de forma esquemática, as diferentes regiões da amostra Zn30A que foram examinadas. Os resultados dos varrimentos $2\theta-\omega$ para cada um das região assinaladas são apresentados na Figura 5-18.

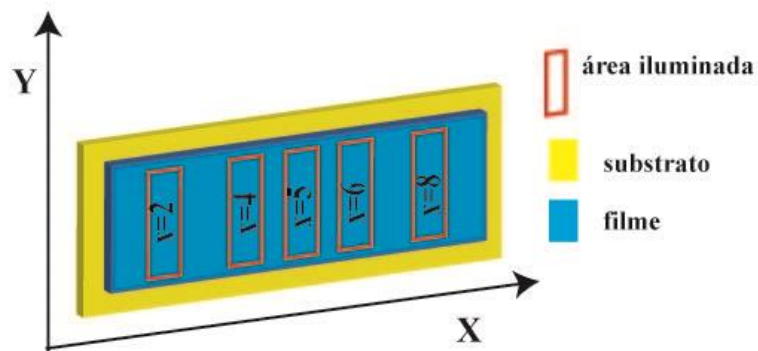


Figura 5-17 Representação esquemática do estudo da difração de raios-X em função da posição na amostra. Os retângulos vermelhos correspondem à área iluminada (2×8 mm) da amostra.

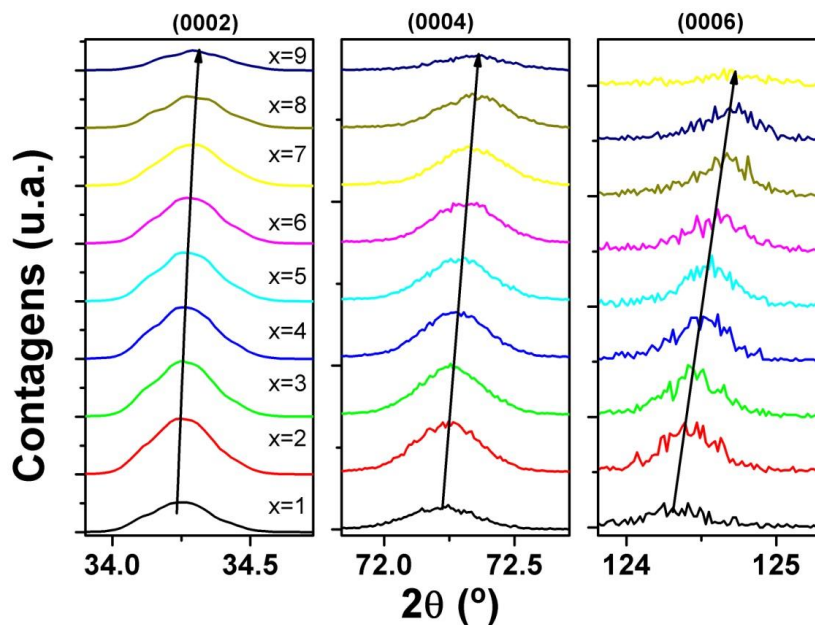


Figura 5-18 Varrimentos $2\theta-\omega$ em diferentes posições da amostra Zn30A (de $x = 1$ mm a $x = 10$ mm) para as reflexões simétricas (0002), (0004) e (0006).

A análise dos resultados para as diferentes ordens de difração efetuadas ao longo da amostra, evidenciam, de forma clara, que há um desvio no máximo de difração para maiores ângulos. Este desvio é mais evidente para as reflexões (0006) de maior ordem associado ao facto de as medidas apresentarem neste caso maior resolução. Considerando a lei de Bragg, é evidente que os resultados apresentados na Figura 5-18 traduzem uma variação da distância interplanar dos planos (0002), (0004) e (0006) ao longo da amostra, confirmando a ocorrência de heterogeneidade lateral na amostra Zn30A. Os dados da Figura 5-18 foram utilizados na determinação do parâmetro-*c* do ZnO em função da região analisada, tendo este sido estimado a partir da difração de maior resolução, (0006), considerando as equações (4.40) e (4.29) mencionadas no capítulo 4. A tendência do parâmetro de rede em função da região encontra-se representada na Figura 5-19.

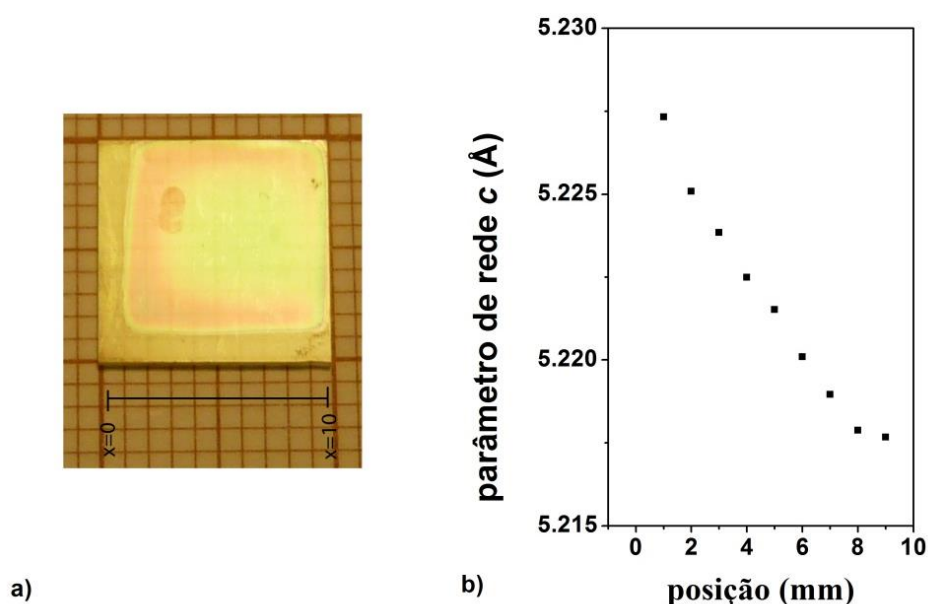


Figura 5-19 a) Fotografia da amostra Zn30A, b) Dependência do parâmetro de rede *c* em função da posição na amostra.

A Figura 5-19 a) corresponde a uma fotografia da amostra Zn30A (que em aspeto se assemelha a outras descritas no capítulo 2) cujo padrão de interferência, observado a olho nu, permite antever uma ausência de uniformidade de espessura ao longo da amostra. Por outro lado, e como se observa na Figura 5-19 b) os resultados de difração de raios-X indicam que esta variação de espessura é acompanhada por uma variação das propriedades estruturais, nomeadamente na alteração do parâmetro-*c* ao longo da amostra. Confirma-se assim que, as amostras em análise exibem heterogeneidade lateral e vertical, sendo esta última sugerida pelas assimetrias dos máximos de difração.

No âmbito da informação estrutural dos filmes e eventual correlação com a luminescência observada é pertinente conhecer detalhes da mosaicidade das amostras. O modelo gráfico desenvolvido por Williamson-Hall em 1953 [40] baseado na análise do alargamento dos máximos de difração em função da ordem de difração (que providencia informação sobre a coerência lateral, vertical e tensão heterogénea) continua, nos dias de hoje, a ser dos mais utilizados na interpretação da microestrutura por técnicas de difração de raios-X. Como referido no capítulo 4, este modelo, consiste na representação da largura integral (β) do perfil medido para as várias ordens das reflexões ($(\beta)\sin\theta/\lambda$) em função de $\sin\theta/\lambda$ para cada reflexão, o que permite que os resultados experimentais possam ser ajustados a uma função linear [40]. A informação sobre a tensão heterogénea é deduzida do declive da reta e a coerência lateral a partir do inverso do ponto de interseção no eixo das ordenadas [35, 40]. Refira-se contudo, que este é um modelo que foi desenvolvido para pós partindo do modelo de Scherrer [35], embora seja indiscriminadamente utilizado em vários tipos de filmes finos orientados. Nesse sentido, é importante referir que os parâmetros obtidos por este modelo requerem uma cuidada verificação da sua validade física.

Para as amostras Zn30A e Zn33D em estudo, o resultado da aplicação do método gráfico de Williamson-Hall conduziu à obtenção de um não expectável declive negativo (ver Anexo A e C), indicando que a utilização deste método, é inadequada para a extração de parâmetros de mosaicidade nestes filmes. De facto, como referido, o declive no modelo de Williamson-Hall relaciona-se com o módulo da tensão heterógena, pelo que um valor negativo não tem qualquer significado físico [35]. Todavia, alguns autores que observaram comportamentos análogos [41, 42], concluíram que tal resultado traduz uma tensão heterogénea negativa, associada a um efeito de tensão compressiva.

A evidência de que as amostras em estudo possuem heterogeneidade lateral e em profundidade sugere a adoção de uma adaptação do modelo de Williamson-Hall, considerando para isso o modelo de DeKeijser [38], também já discutido no capítulo 4. O modelo adaptado, que se propõe servir de base para o estudo da mosaicidade, encontra-se ilustrado na Figura 5-20 e baseia-se na consideração de que a heterogeneidade pode ser modelada, considerando que um filme é composto por multicamadas com propriedades estruturais diferentes.

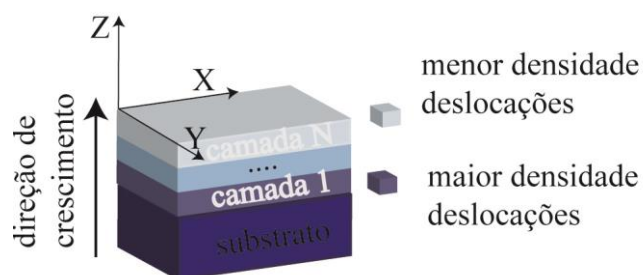


Figura 5-20 Representação esquemática do modelo em camadas utilizado para a simulação dos máximos de difração e extração dos parâmetros de mosaicidade.

De forma resumida o modelo assenta nos seguintes pressupostos:

- 1) a heterogeneidade em profundidade é aproximada a partir do uso de n-funções pseudo-Voigt correspondentes a n-camadas em profundidade com distintas características de mosaicidade;
- 2) com base no modelo de DeKeijser [38] impõe-se que a relação das larguras das componentes Gaussiana e Lorentziana com a largura da pseudo-Voigt de cada uma destas funções se mantenha constante para as diferentes ordens (garantia de forma constante em função da ordem da difração);

Por forma a garantir os pressupostos anteriores são impostas as seguintes condições de ajuste para os quatro cenários possíveis ilustrados na Figura 5-21

Cenário 1 - Condição de filme homogêneo em profundidade e lateralmente. Este cenário considera o filme composto por apenas uma camada, ou seja, o ajuste é efetuado considerando apenas uma função pseudo-Voigt para cada máximo das diferentes ordens de difração, Figura 5-21a);

Cenário 2 - Homogeneidade no plano perpendicular à direção de crescimento sendo a relação de intensidades das n-funções pseudo-Voigt constante para todas as ordens, condição de homogeneidade paralela, Figura 5-21b);

Cenário 3 - Condição de filme heterogêneo. Condição para a qual as relações de intensidade dos máximos podem variar podendo assim observar-se que para ângulos de incidência maiores resulta uma contribuição distinta dos diferentes picos individuais comparativamente à intensidade de difração obtida para ângulos de incidência menores Figura 5-21c);

Esta aproximação foi previamente testada em amostras de referência, com resultados satisfatórios (ver Anexo B).

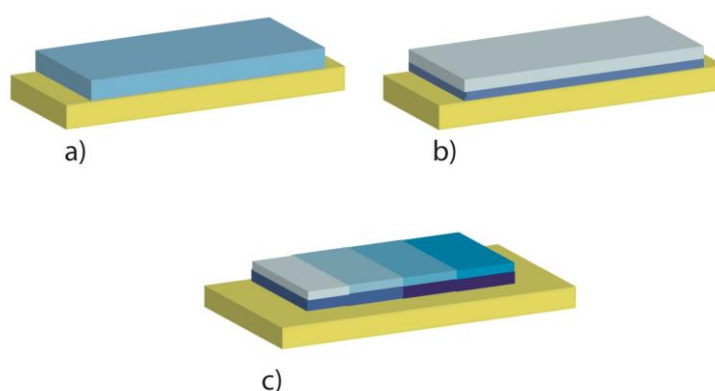


Figura 5-21 a) Filme homogêneo em profundidade e lateralmente, b) Filme homogêneo lateralmente e heterogêneo em profundidade, c) Filme heterogêneo em profundidade e lateralmente.

Os resultados e parâmetros dos ajustes realizados para as diferentes ordens com base nestes pressupostos estão apresentados no Anexo C. Este tipo de aproximação possibilitou, em parte, superar as fragilidades do método de Williamson-Hall na análise da mosaicidade em filmes heterogêneos. Considerando os cenários que cobrem as possibilidades de descrição da mosaicidade nas amostras em estudo, (filme homogêneo (cenário1), heterogêneo em profundidade (cenário 2) e heterogêneo em profundidade e lateralmente (cenário 3)) foram ajustados os perfis dos máximos de difração para os varrimentos $2\theta-\omega$ e ω considerando as diferentes ordens de difração. A representação Williamson-Hall das larguras integrais estimadas a partir dos ajustes encontra-se apresentada nas Figuras 5-22 a 5-24. A análise da qualidade do ajuste para os vários cenários mencionados permitiu identificar que a amostra Zn33D é, das duas, a mais homogênea.

Apesar dos ajustes apresentarem inferior qualidade quando impostas estas condições, (ver Anexo C), os parâmetros de mosaicidade agora obtidos considerando o modelo de DeKeijser e de Williamson-Hall possuem significado físico. A menor qualidade dos ajustes pode estar associada ao facto do modelo não ter em conta todos os efeitos de anisotropia associados à heterogeneidade na forma e posição dos máximos de difração. Contudo, este modelo adaptado a filmes heterogêneos orientados, permite realizar uma discussão válida dos parâmetros de mosaicidade.

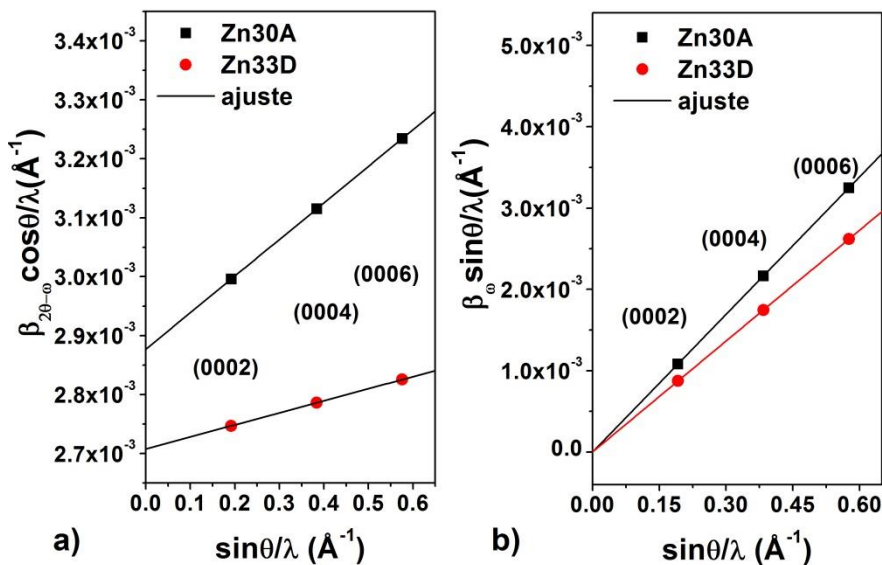


Figura 5-22 Representação Williamson-Hall das amostras Zn30A e Zn33D utilizando o cenário 1 para a) varrimentos 2θ e b) varrimentos ω .

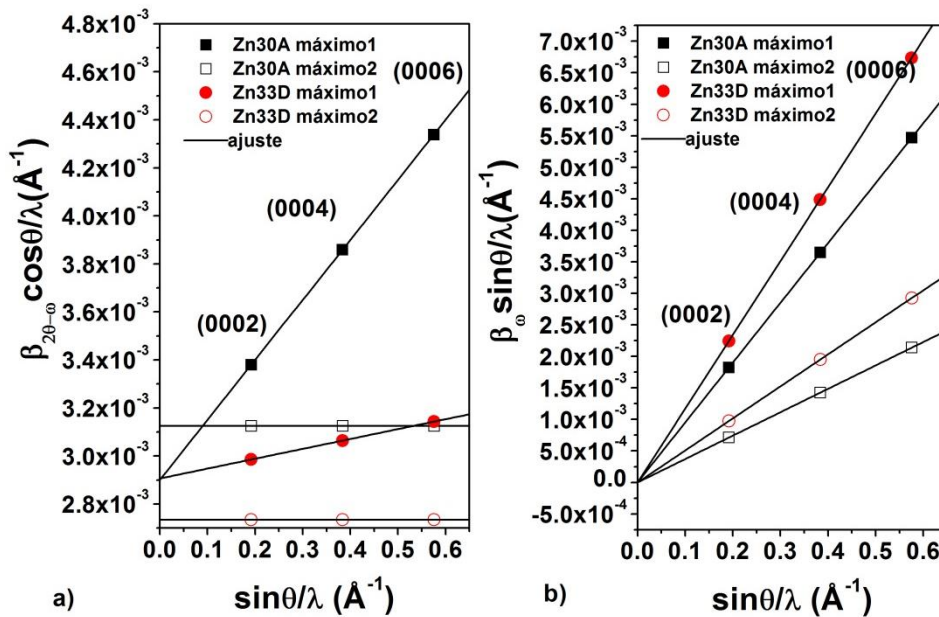


Figura 5-23 Representação Williamson-Hall das amostras Zn30A e Zn33D considerando o cenário 2 a) dos varrimentos 2θ e b) dos varrimentos ω .

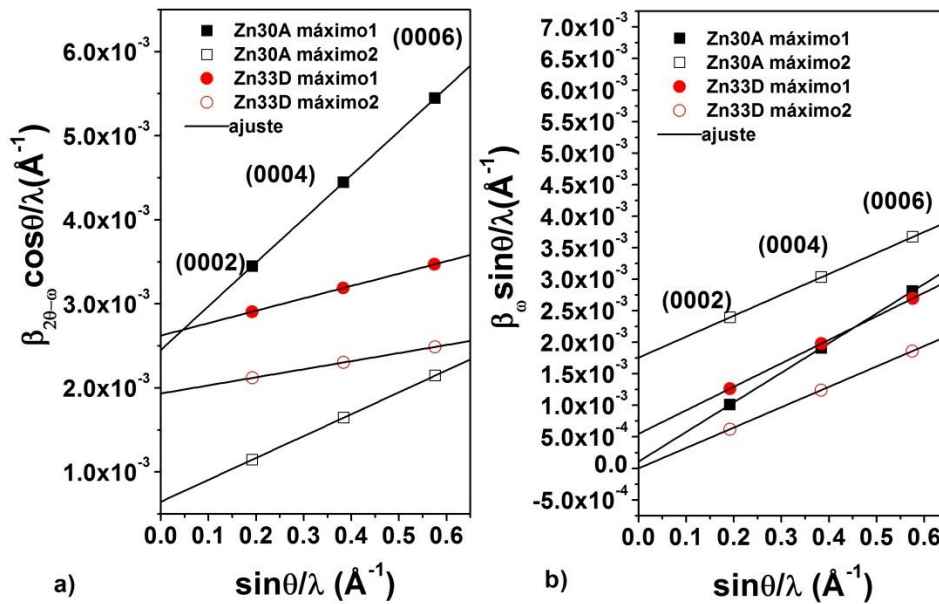


Figura 5-24 Representação Williamson-Hall das amostras Zn30A e Zn33D considerando o cenário 3 a) dos varrimentos 2θ e b) dos varrimentos ω .

Com esta representação foram estimados os diferentes parâmetros de mosaicidade das amostras Zn30A e Zn33D, resumidos na tabela seguinte.

Tabela 5.2 Parâmetros de mosaicidade estimados pelo método gráfico, pela representação Williamson-Hall da Figura 5-22 (cenário1).

ref.	C.V. (nm)	C.L. (nm)	T.H.	I. (°)	D.P (des/cm ²)
Zn30A	31	2×10^6	3.10×10^{-4}	0.32	2.65×10^7
Zn33D	33	5×10^5	1.02×10^{-4}	0.26	1.75×10^7

D.P - deslocações em parafuso
 T.H. - tensão heterogénea
 C.L. - coerência lateral
 C.V. - coerência vertical
 I. -micro- inclinação

Tabela 5.3 Parâmetros de mosaicidade estimados pelo método gráfico, pela representação Williamson-Hall da Figura 5-23 (cenário 2).

ref.	C.	C.V. (nm)	C.L. (nm)	T.H.	I. (°)	D.P (des/cm ²)
Zn30A	1	31	5.5×10^4	1.3×10^{-3}	0.67	1.8×10^9
	2	29	1.2×10^6	$< 1 \times 10^{-5}$	0.29	9.9×10^8
Zn33D	1	31	2.1×10^4	$< 1 \times 10^{-5}$	0.54	8.9×10^8
	2	31	5.5×10^4	$< 1 \times 10^{-5}$	0.21	1.2×10^8

D.P - deslocações em parafuso
 T.H. - tensão heterogénea
 C.L. - coerência lateral
 C.V. - coerência vertical
 I. - micro-inclinação
 C. - camada

Tabela 5.4 Parâmetros de mosaicidade estimados pelo método gráfico, pela representação Williamson-Hall da Figura 5-24 (cenário 3).

ref.	C.	C.V. (nm)	C.L. (nm)	T.H.	I. (^o)	D.P (des/cm ²)
Zn30A	1	37	820	2.6×10^{-3}	0.26	1.9×10^9
	2	139	51	1.3×10^{-3}	0.19	9.9×10^8
Zn33D	1	34	4.2×10^4	7.3×10^{-4}	0.18	8.9×10^8
	2	46	163	4.8×10^{-4}	0.21	1.2×10^9

D.P - deslocações em parafuso

T.H. - tensão heterogénea

C.L - coerência lateral

C.V. - coerência vertical

I. -micro-inclinação

C. - camada

As tabelas anteriores providenciam informação sobre várias quantidades físicas que descrevem a mosaicidade dos filmes, no entanto é necessária uma discussão mais pormenorizada sobre a validade dos valores obtidos.

Para os cenários 1 2 e 3, os valores de coerência vertical indicam que a amostra depositada a maior temperatura, Zn30A, apresenta menor coerência contrariamente ao esperado e considerando os resultados de microscopia de força atómica. Existem duas razões que podem justificar esta discrepância entre os resultados de difração de raios-X e os obtidos por microscopia de força atómica:

1. a qualidade do ajuste dos máximos de difração com base no valor de largura integral possuir imprecisão, como atestado pelos baixos valores do coeficiente de correlação, r^2 .
2. a presença de heterogeneidade associada ao facto de serem consideradas diferentes áreas de análise por XRD e AFM.

Considerando os valores de coerência vertical obtidos face ao cenário 3, infere-se que os mesmos estão de acordo com o esperado, reforçando a ideia da presença de heterogeneidade lateral e vertical.

Quanto à estimativa da coerência lateral, e como mencionado num parágrafo precedente, os resultados revelam-se sem significado físico, reforçando a interpretação de que as reflexões simétricas são pouco sensíveis ao alargamento devido à coerência lateral, como reportado por vários autores que demonstraram que a estimativa deste parâmetro a partir de reflexões simétricas é susceptível de um elevado erro [36, 43]. É importante aqui realçar que os valores que se aproximam mais da realidade são os obtidos considerando o cenário 3, esta evidência reforça a ideia de heterogeneidade.

Das tabelas anteriores verifica-se também que a amostra que apresenta maior tensão heterogênea é a amostra Zn30A, sugerindo que este filme possa ter uma maior densidade de defeitos pontuais, menor qualidade cristalina ou maior deformação plástica (curvatura).

À semelhança de outros trabalhos reportados na literatura [36, 44-46], o cálculo da densidade de deslocações a partir da coerência lateral considerando uma distribuição aleatória de deslocações tipo cunha e parafuso, foi feita utilizando para o efeito a expressão $N = \frac{1}{L_{\parallel}^2}$ (equação (4.68), capítulo 4) [47]. A partir do ângulo de micro-inclinação determinado pela análise de Williamson-Hall é possível também estimar a densidade de deslocações em parafuso ($N_{parafuso}$) considerando a equação (4.69) do capítulo 4 [36].

Em relação às deslocações tipo parafuso estimadas a partir da micro-inclinação, não existe uma diferença significativa entre as duas amostras considerando os diferentes cenários, observando-se apenas uma maior discrepância no caso do cenário 3.

Como ficou patente nos parágrafos anteriores a utilização da análise a partir das reflexões simétricas é insuficiente para estimar algumas das propriedades estruturais dos filmes, nomeadamente a coerência lateral [28]. Informação adicional pode ser obtida a partir de estudos de reflexões assimétricas, como referido no capítulo precedente. Seguidamente, apresenta-se um estudo da reflexão assimétrica $(20\bar{2}4)$ e respetiva construção do mapa de espaço recíproco.

Na Figura 5-25 a) e b) apresenta-se dois mapas de espaço recíproco relativo ao plano $(20\bar{2}4)$ das amostras Zn30A e Zn33D, respetivamente. Com este resultado foi possível estimar os parâmetros de rede considerando as equações (4.41) e (4.42) [36, 48], descritas no capítulo 4.

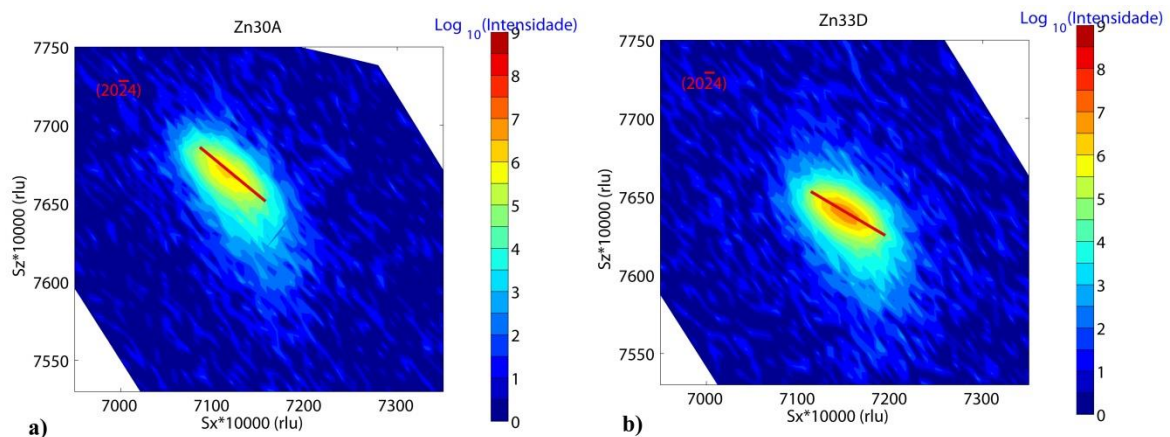


Figura 5-25 Mapas de espaço recíproco da reflexão $(20\bar{2}4)$ das amostras a) Zn30A, b) Zn33D.

A partir dos parâmetros de rede- c e a estimou-se a deformação paralela ε_{\parallel} e perpendicular ε_{\perp} considerando as equações (4.49) [36]

Nestes cálculos consideraram-se como referência para os parâmetros de rede do ZnO relaxado os valores determinados por Kartzel *et al.* [49] (indicados na Tabela 5.5) e admitiu-se válida a aproximação biaxial onde o coeficiente de Poisson (ν) é expresso por [35, 36],

$$\frac{\varepsilon_c}{\varepsilon_a} = -\frac{2\nu}{1-\nu} \quad (5.1)$$

Na Tabela 5.5 apresentam-se os parâmetros de rede e de deformação bem como a relação das constantes de rede c/a para as amostras em estudo, verificando-se que a mesma é ligeiramente inferior ao valor teórico de 1.633, típico de estruturas que cristalizam na fase hexagonal modificada da *wurtzite* [36]. A presença de defeitos pontuais tais como antisítios de zinco, lacunas de oxigénio e defeitos extensos como deslocações são muitas vezes associados a estes desvios relativamente ao valor teórico [2].

Tabela 5.5 Parâmetros de rede estimados a partir dos mapas de espaço recíproco.

ref:	c (Å)	a (Å)	c/a	ε_{\parallel}	ε_{\perp}
Zn30A	5.215	3.245	1.606	-0.0012	0.0017
Zn33D	5.236	3.229	1.621	-0.0062	0.0058
bulk_referência ^{a)}	5.2059	3.2495	1.601	-----	-----

a) [50]

Devido ao facto da constante de rede- a do ZnO ser consideravelmente maior do que a constante de rede da safira, e considerando que num crescimento epitaxial, a constante de rede das primeiras camadas sofre uma redução de maneira a se adaptar à rede do substrato, espera-se pois que com a redução do parâmetro a ocorra uma expansão do parâmetro c . Esta interpretação poderá explicar a ligeira redução dos parâmetros a e a expansão do parâmetro c observados nestes filmes. Este comportamento reforça a hipótese dos filmes serem heterógenos em profundidade.

As diferenças nos parâmetros de rede das duas amostras são usualmente justificados considerando as diferentes condições de deposição [51]. No caso destas duas amostras é plausível assumir que a diferença na temperatura do substrato durante a deposição, 712 °C e 659 °C para as amostras Zn30A e Zn33D respetivamente, conduziu às alterações nos parâmetros de

rede dos dois filmes, tendo em conta que todos os outros parâmetros se mantiveram praticamente constantes. De facto, a temperatura de deposição constitui um dos parâmetros particularmente relevantes na promoção da qualidade das estruturas, não só pelas razões já descritas em termos da mobilidade dos átomos, como também pelo papel que assumem os diferentes coeficientes de expansão térmica do substrato e do filme. Como se mencionou nos capítulos 1 e 2, o coeficiente de expansão térmica do parâmetro de rede-*a* do ZnO é de $3 \times 10^{-6} K^{-1}$ enquanto que para a safira o coeficiente de expansão térmica do parâmetro de rede-*a* é de $7.5 \times 10^{-6} K^{-1}$. Atendendo a que a relação da tensão resultante da diferença entre os coeficientes de expansão térmica substrato/ filme é expressa por [51]

$$\varepsilon_{t\u00e9rmica} = (\alpha_{zno} - \alpha_{safira})(T_{deposi\u00e7\u00e3o} - T_{ambiente}) \quad (5.2)$$

esperar-se-ia que a amostra depositada a mais alta temperatura apresentasse uma maior tensão compressiva e, conseq\u00fcentemente, um menor par\u00e2metro de rede-*a* e um maior par\u00e2metro de rede-*c*. Contudo, os resultados experimentais evidenciam que a amostra Zn30A (depositada a maior temperatura) est\u00e1 praticamente relaxada, como se infere da compara\u00e7\u00e3o do valor do par\u00e2metro-*a* com a amostra de refer\u00eancia, tendo em conta que esta amostra evidencia uma maior assimetria no perfil de difra\u00e7\u00e3o para menores \u00e2ngulos (Figura 5-16) justificando a elonga\u00e7\u00e3o observada no par\u00e2metro de rede-*c*. Assim, a assimetria observada sendo uma evid\u00eancia clara de heterogeneidade, poder\u00e1 estar associada \u00e0 tens\u00e3o compressiva junto \u00e0 interface com o substrato resultante da diferen\u00e7a de expans\u00e3o t\u00e9rmica entre o filme e o substrato. Ou seja a possibilidade de heterogeneidade em profundidade pode ser diferente para estas duas amostras se esta estiver associada \u00e0 temperatura de deposi\u00e7\u00e3o. Por outro lado, faz-se notar que, para al\u00e9m de heterogeneidade em profundidade, os filmes exibem heterogeneidade lateral, como identificado na varia\u00e7\u00e3o do par\u00e2metro-*c* em diferentes regi\u00f5es das amostras (ex. Figura 5-19). Tal situa\u00e7\u00e3o permite colocar como hip\u00f3tese a exist\u00eancia de gradientes t\u00e9rmicos no substrato que favore\u00e7am os dois tipos de heterogeneidade mencionados.

Como referido no cap\u00edtulo 4, dos mapas de espa\u00e7o rec\u00edproco extrai-se ainda a informa\u00e7\u00e3o da coer\u00eancia lateral e da micro-inclina\u00e7\u00e3o, fazendo uso das equa\u00e7\u00f5es (4.66) e (4.67) [36, 43, 52, 53]. Na tabela seguinte apresenta-se os par\u00e2metros de mosaicidade estimados a partir dos mapas da Figura 5-25 para as amostras Zn30A e Zn33D.

Tabela 5.6 Parâmetros de mosaicidade estimados a partir dos mapas de espaço recíproco das reflexões assimétricas (2024) representados na Figura 5-25.

ref.	coerência lateral L (nm)	micro-inclinação (°)	deslocações $1/L_{//}^2$ (des/cm ²)	deslocações em parafuso (des/cm ²)
Zn30A	54.7	0.30	3.33×10^{10}	2.32×10^7
Zn33D	30.3	0.35	1.08×10^{11}	3.13×10^7

Desta tabela destaca-se os valores estimados para a coerência lateral, consideravelmente menores e dentro do fisicamente aceitável, quando comparados com os estimados usando a metodologia de Williamson-Hall e Metzger. Esta observação, está em linha, com os trabalhos que têm demonstrado que a coerência lateral estimada a partir de reflexões simétricas, está associado a um elevado erro [43]. A partir das equações (4.66) a (4.69), determinou-se para as amostras Zn30A e Zn33D a coerência lateral e a micro-inclinação microscópica, a densidade de deslocações aleatórias e do tipo parafuso, valores incluídos na Tabela 5.6. Dessa determinação, infere-se que a amostra Zn33D corresponde ao filme de ZnO que apresenta pior qualidade do ponto de vista estrutural, ou seja, que apresenta maior densidade de defeitos.

5.5. Caracterização estrutural e composicional por retrodispersão de Rutherford

Para as amostras Zn30A e Zn33D foram realizados estudos da composição e estrutura por espectrometria de retrodispersão de Rutherford (RBS). Na Figura 5-26 estão representados os espectros obtidos com um feixe de partículas alfa (He^+) de 2 MeV orientado segundo uma direção de -5° relativamente ao eixo-*c* destas amostras. Nestes espectros de RBS são claramente visíveis duas barreiras associadas ao filme, do Zinco e do Oxigénio, e duas barreiras associadas ao Alumínio e Oxigénio do substrato.

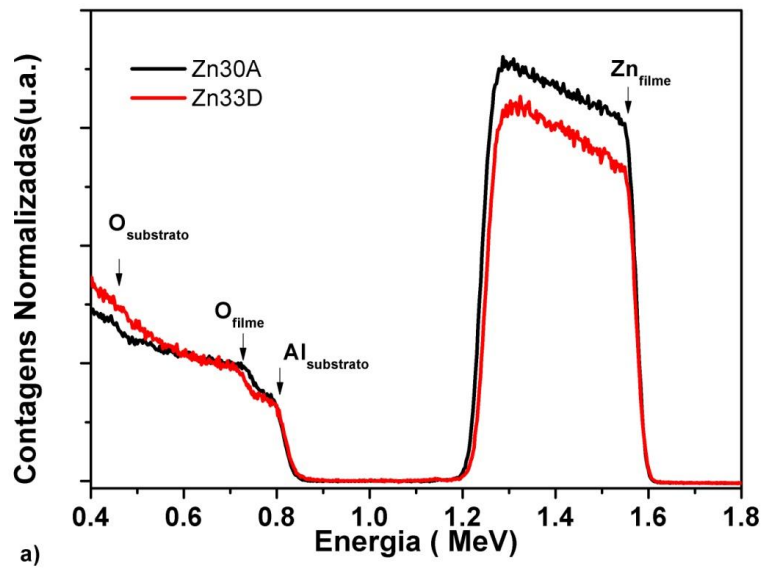


Figura 5-26 a) Espectros de RBS das amostras Zn30A e Zn33D normalizados na barreira de oxigénio do filme. Os espectros foram adquiridos com uma energia de feixe de He^+ de 2 MeV.

A partir da Figura 5-26 onde os dois espectros foram normalizados na barreira de oxigénio do filme observa-se uma diferença significativa na barreira de zinco. Este resultado é indicativo de que as amostras deverão ter uma estequiometria distinta. Observa-se também que o declive da barreira de zinco é diferente para as duas amostras, o que constitui uma indicação de que a composição em profundidade destas duas amostras deverá ser diferente.

Com o objetivo de determinar a composição dos filmes foi feito um ajuste dos espectros usando o programa NDF [54]. Para o ajuste foram considerados dois modelos:

Modelo 1: filme com estequiometria perfeita, (composto por 50% de oxigénio e 50% de zinco);

Modelo 2: filme com estequiometria imperfeita (deficiência ou excesso de zinco) com contaminação de Ar e Al e com variação de composição em profundidade. Para a modelação da variação de composição em profundidade este modelo considera que o filme é constituído por três camadas distintas.

Uma representação esquemática dos modelos utilizados na simulação encontra-se apresentada na Figura 5-27.

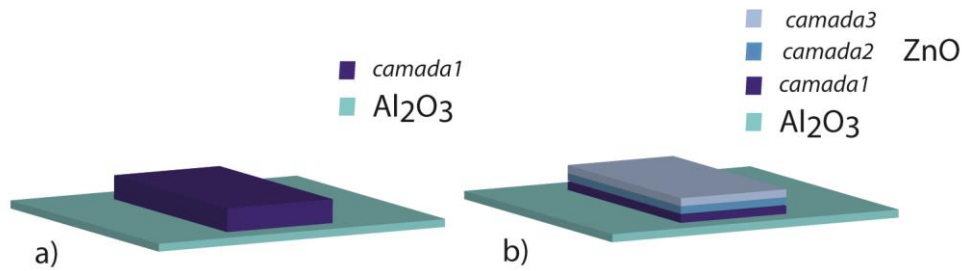


Figura 5-27 a) Modelo de uma camada: amostra homogênea, b) modelo de três camadas: amostra heterogênea.

Nas Figuras 5-28 e 5-29 são apresentados os espectros de RBS das amostras Zn30A e Zn33D, obtidos segundo uma direção aleatória, e respectivas simulações utilizando o código NDF [54] para ambos os modelos mencionados. A espessura das amostras estimada por RBS (ver capítulo 4) considerando o modelo 1 é de 360 nm e 340 nm para as amostras Zn30A e Zn33D, respectivamente.

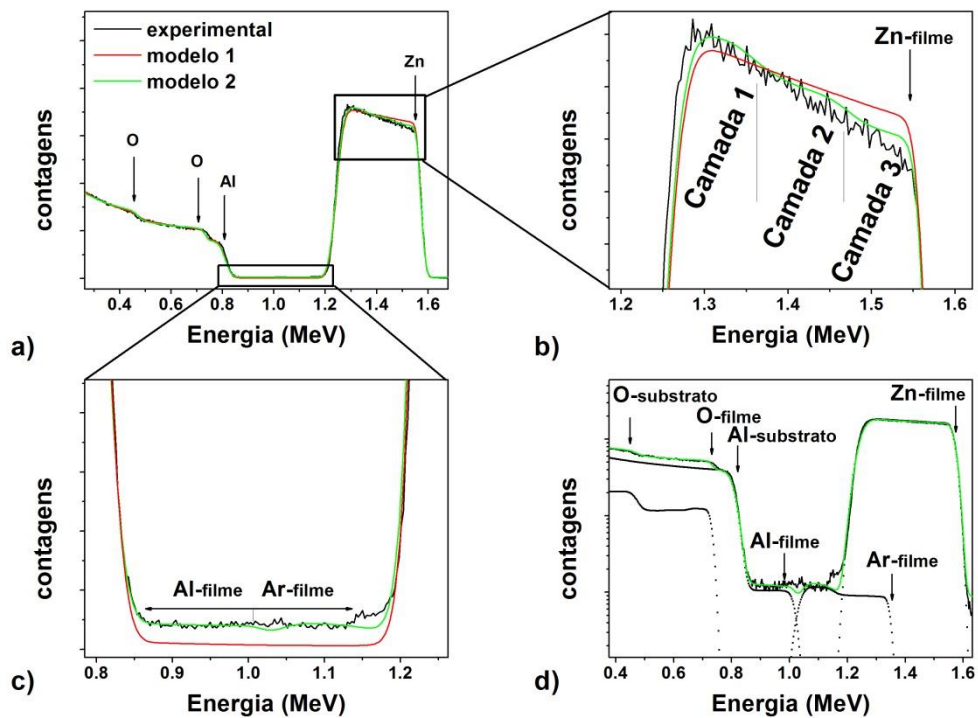


Figura 5-28 Resultados de RBS para a amostra Zn30A. a) Linha a preto, espectro de RBS obtido com uma energia de feixe incidente de 2 MeV, linha vermelha e verde ajustes considerando dois modelos obtidos com o programa NDF [54], b) comparação dos diferentes modelos na região associada à barreira do Zn, c) comparação dos resultados obtidos com os modelos distintos na região associada ao Al e Ar, d) diferentes contribuições, consideradas no modelo representado a verde.

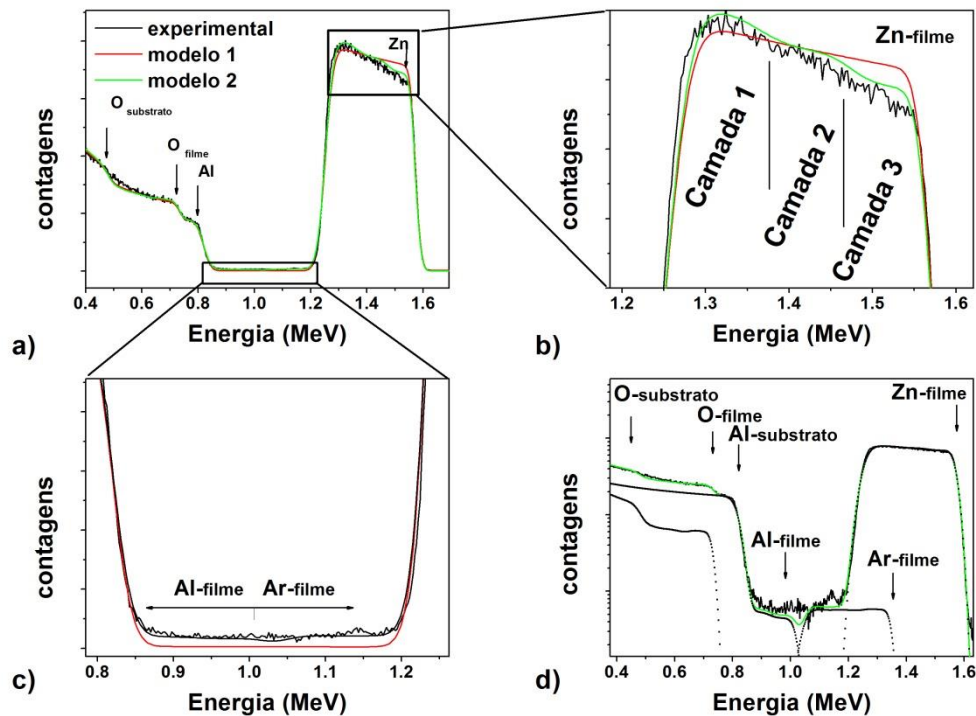


Figura 5-29 Resultados de RBS da amostra Zn33D. a) Linha a preto, espectro de RBS obtido com uma energia de feixe incidente de 2 MeV, linha vermelha e verde, ajustes considerando os dois modelos obtidos com o programa NDF [54], b) comparação dos diferentes modelos na região associada à barreira do Zn, c) comparação dos resultados obtidos com os modelos distintos na região associada ao Al e Ar, diferentes contribuições, consideradas no modelo representado a verde.

As figuras anteriores são elucidativas de que o modelo 1, considerando que as amostras são totalmente estequiométricas, é inadequado para a descrição dos perfis espectrais dos filmes Zn30A e Zn33D. Para ambas as amostras as figuras b) e c) indicam que o modelo que permite obter o melhor ajuste aos resultados experimentais é o modelo que considera uma variação de composição em profundidade. Na Figura 5-29 c) nota-se um fundo significativo. No modelo 2 este fundo está descrito pela introdução de Ar e Al no filme, ambos contaminantes frequentes em filmes produzidos por *Rf-Sputtering* onde o Árgon provém dos iões constituintes do plasma e o Alumínio resulta, neste caso, da difusão do substrato para o filme.

Sendo a variação da composição em profundidade bastante clara a partir da análise da tendência da barreira do Zinco, (ver Figuras 5-28 e 5-29 b)) a presença de contaminantes como o Árgon e Alumínio associada ao fundo presente nos espectros de RBS nas regiões compreendidas entre os 0.85 e os 1.2 MeV (ver Figuras 5-28 e 5-29 c)) não é assim tão clara. Isto porque fenómenos de múltipla retrodispersão, dispersão nas fendas, efeitos associados à morfologia, espaços vazios (*voids*), variações de densidade, porosidade ou outro tipo de defeitos

de ordem estrutural poderão estar na origem deste fundo [55-57]. Até à data os modelos desenvolvidos para simular a influência destes defeitos não permitem desconvoir corretamente a forma deste fundo. Ou seja, se por um lado estes estudos reforçam o resultado obtido com o NDF relativo à presença de elementos leves tais como o Árgon e Alumínio, não deveremos deixar de ter em conta que os modelos até agora desenvolvidos poderão não ser os adequados para o tipo de morfologia, ou outro tipo de defeitos presentes nas amostras estudadas. É importante notar que a maneira como este fundo é descrito no modelo pode influenciar também os valores da estequiometria. Para além disso as incertezas na percentagem de Oxigénio e Zinco são elevadas por causa da sensibilidade reduzida da técnica de RBS para a determinação da concentração de oxigénio. No entanto, dos espectros de RBS fica claro que ambas as amostras apresentam um aumento da concentração de Zinco com a profundidade. Também é claro que a estequiometria é diferente nas duas amostras.

Considerando o ajuste como adequado, a presença do Árgon como contaminante dos filmes de ZnO é facilmente justificada atendendo a que este é o gás é usado para a geração do plasma como se referiu atrás. Já a presença do Alumínio pode ter origens diversificadas tais como, estar presente como contaminante do alvo, presente na câmara de deposição ou considerando a possibilidade de difusão deste elemento do substrato de safira para o filme. Efetivamente, existem alguns trabalhos reportados na literatura que evidenciam que a incorporação de Al em filmes de ZnO depositados sobre substratos safira ocorre por difusão deste elemento para o filme [58, 59].

Como mencionado no capítulo 4 a concentração de cada um dos contaminantes presentes em cada uma das camadas consideradas no modelo 2, pode ser estimada a partir dos espectros de RBS. Na Figura 5-30 apresenta-se o resultado desta determinação permitindo analisar a evolução dos contaminantes em profundidade. Para o caso do Ar não há uma variação muito significativa em profundidade enquanto no caso do Al há uma evidência clara de que a concentração deste elemento é maior junto ao substrato reforçando a ideia de que a fonte deste contaminante deverá ser o substrato. A Figura 5-30 b) apresenta o mesmo tipo de dados para o Zn e O, sendo possível identificar a evolução da estequiometria em profundidade. Da figura infere-se que junto à superfície o filme se aproxima da estequiometria ideal, 50% de Oxigénio e 50% de Zinco, ao contrário do que se observa junto à interface com o substrato onde o filme aparenta ser mais rico em zinco. Este resultado abre a possibilidade de se considerar que junto à interface podem existir mais lacunas de oxigénio.

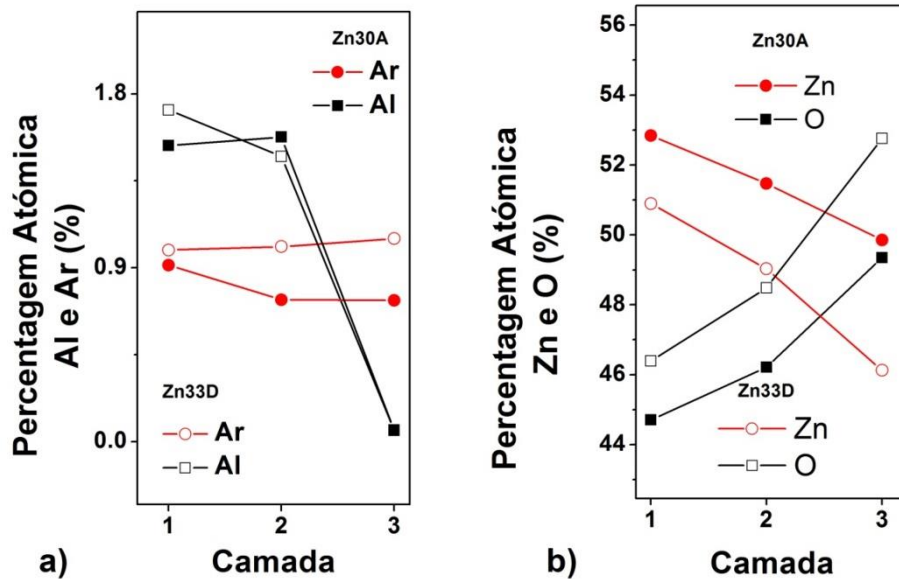


Figura 5-30 a) Percentagem atômica dos contaminantes (Al e Ar) considerados no modelo que melhor reproduz o espectro experimental de RBS, b) estequiometria dos filme estimada a partir do modelo que melhor reproduz o espectro experimental de RBS.

Uma das vantagens do RBS descritas no capítulo 4 e demonstrada na análise da estequiometria feita anteriormente, consiste na capacidade de se obter informação dos filmes em profundidade. Uma das experiências de interesse na análise estrutural em profundidade é realizada a partir da estimativa do rendimento mínimo χ_{min} resultante da relação de área de um espectro canalizado (obtido com o feixe com uma direção paralela à direção de um determinado plano cristalino) pela área da mesma região (na mesma gama de energia) do espectro obtido com o feixe com uma direção aleatória.

Na Figura 5-31 apresenta-se os espectros aleatórios e os espectros canalizados obtidos após o alinhamento do feixe com a direção paralela ao eixo-*c* (linha a preto), dos filmes Zn30A e Zn33D. Nesta figura foram assinaladas quatro regiões no espectro aleatório na barreira do Zn com as cores verde, azul, azul-ciano e rosa. Para estas quatro regiões foi estimada a área do espectro aleatório e canalizado e estimado o rendimento mínimo, que se encontra representado na Figura 5-31 b).

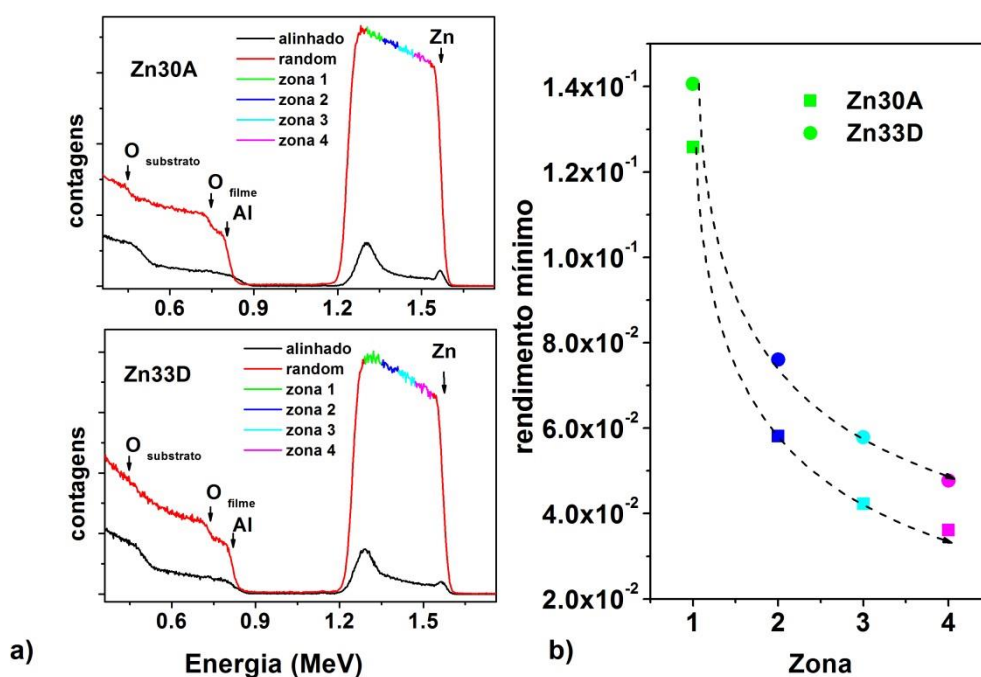


Figura 5-31 a) Espectros de RBS *random* e canalizado segundo o eixo-*c*, b) rendimento mínimo estimado para as diferentes zonas apresentadas em a).

O aumento do rendimento mínimo nas zonas 4 a 1 representado na Figura 5-31 b) pode ser explicado pela descanalização do feixe ao entrar no cristal. No entanto fica evidente que ambos os filmes apresentam pior qualidade cristalina junto à interface com o substrato (como seria de esperar considerando o desajuste dos parâmetros de rede e a maior densidade de contaminantes e pior estequiometria estimada pela análise realizada com o programa NDF, Figura 5-30).

Mencionou-se no capítulo 4 que existe uma dependência da seção eficaz de descanalização com a energia do feixe, sendo que esta última possui uma diferente dependência em função de E quando associada aos diferentes tipos de defeitos que a produzem. Em particular, e seguindo a metodologia adotada por Queré para o caso do silício [60], espera-se uma dependência em E^0 e $E^{1/2}$ consoante o tipo de defeitos dominantes responsáveis pela descanalização sejam falhas de empacotamento e deslocamentos, respectivamente. Por outro lado, se o rendimento mínimo for proporcional a E^{-x} , com x entre 1 e $1/2$, os defeitos dominantes correspondem a defeitos pontuais [60]. A Figura 5-32 ilustra, para o caso da amostra Zn30A, a dependência do espectro de RBS (*random* e alinhado) com a energia do feixe incidente. Identifica-se na Figura 5-32 a) duas diferentes regiões que são utilizadas na determinação do rendimento mínimo em função da energia do feixe apresentado nas Figuras 5-32 b) e c). A

Figura 5-32 b), diz respeito à região 1 assinalada na Figura 5-32 a), e corresponde à região próxima da interface com o substrato. A Figura 5-32 c), corresponde à região 2 assinalada na Figura a), e encontra-se associada com a região mais próxima da superfície. Nestas duas figuras encontra-se a preto uma linha de tendência que permite evidenciar comportamentos distintos. O facto de a tendência não ser a mesma que a observada para o silício pode dever-se ao facto de que, as duas regiões podem apresentar um tipo de descanalização resultante da combinação de diferentes defeitos, não sendo possível isolar as diferentes contribuições. No entanto, apesar de não ser possível identificar os diferentes defeitos, esta análise permite identificar que a tendência da descanalização é oposta, o que significa que o tipo de defeitos dominante nas regiões 1 e 2 é distinto. Considerando as diferentes tendências e tendo em conta que os defeitos pontuais conduzem a um comportamento inversamente proporcional à energia, sugere-se que na região mais próxima da superfície (região 2), o tipo de defeitos dominantes sejam os defeitos pontuais. De forma análoga, sugere-se que o tipo de defeitos dominante junto da interface com o substrato (região 1), corresponda às deslocações. Os dados retirados da análise da Figura 5-32 corroboram a heterogeneidade das amostras em profundidade.

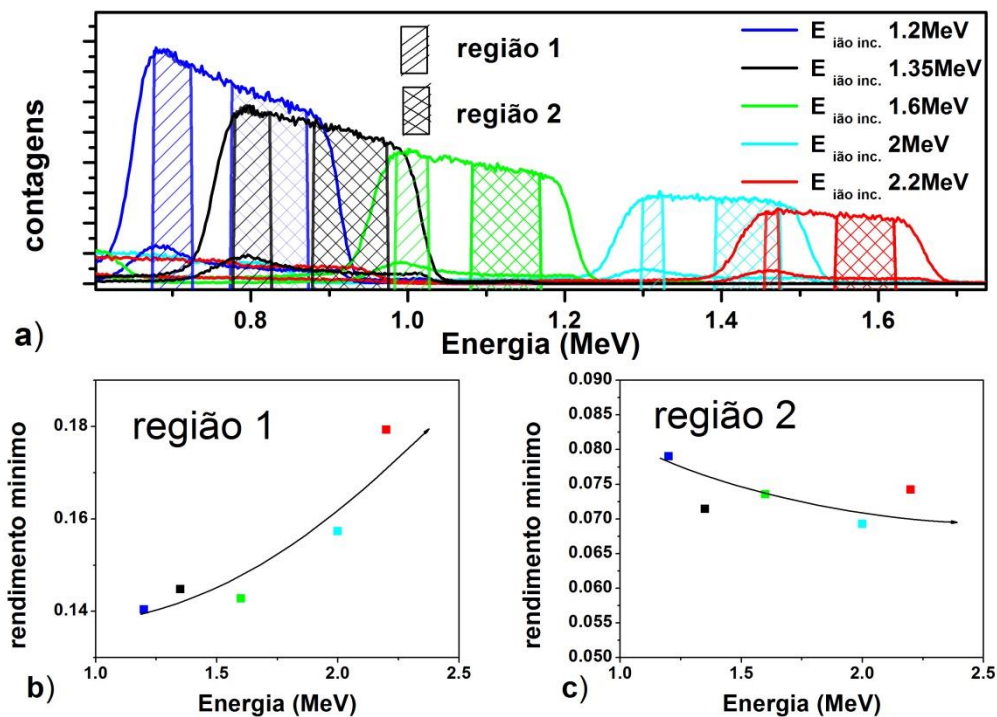


Figura 5-32 a) Espectros de RBS canalizados e *random* obtidos para a amostra Zn30A com diferentes energias de canalização, b) rendimento mínimo estimado na região mais próxima da interface com o substrato para as diferentes energias, c) semelhante à figura b) mas para a região mais próxima da superfície.

Da análise estrutural e estequiométrica ficou claro que a amostra Zn30A depositada em condições semelhantes à amostra Zn33D, excetuando a temperatura, apresenta heterogeneidade em profundidade e lateralmente.

5.6. Discussão do modelo de recombinação

As subseções precedentes colocaram em evidência algumas propriedades das amostras Zn30A e Zn33D que são revelantes para a discussão da natureza dos centros óticos e dos modelos de recombinação envolvidos na emissão vermelha. Em particular, destaca-se que, contrariamente à situação em que um dado centro ótico é obtido por dopagem intencional (como no caso dos lantanídeos) para a qual a recombinação ótica é esperada num dado comprimento de onda bem definido e que a correlação com a natureza e localização do defeito é evidente através da análise conjunta das propriedades óticas e estruturais, no caso das bandas largas não estruturadas a interpretação é bastante mais complexa e a correlação com as propriedades estruturais não é de fácil análise. Na Tabela 5.7 apresenta-se uma síntese dos resultados obtidos pelas diferentes técnicas experimentais para os filmes Zn30A e Zn33D que servirão de base para a discussão dos modelos de recombinação que originam a banda vermelha nas amostras em estudo.

Independentemente dos parâmetros de deposição, ambas as amostras evidenciam à superfície, uma estequiometria quase perfeita como se infere dos espectros de RBS. Contudo, os filmes são heterogêneos em composição em profundidade, havendo excesso de Zn e contaminação com Al nas regiões próximas da interface, zona de pior qualidade cristalina onde predominam as deslocções. Na região próxima da superfície os dados experimentais sugerem uma predominância de defeitos pontuais. Embora, as amostras tenham espessuras análogas (~350 nm) evidenciam diferentes características estruturais sendo a amostra Zn33D a que exhibe menor rugosidade e pior qualidade cristalina. Esta, possui ainda uma menor coerência lateral e vertical (30 nm; modelo 2 camadas: 34/46 nm) comparativamente à amostra Zn30A (55 nm; modelo 2 camadas: 37/139 nm), como ilustrado nas Tabelas 5.6 e 5.4, respetivamente.

Tabela 5.7 Síntese da informação sobre as características/propriedades das amostras Zn30A e Zn33D obtidas das secções precedentes.

	Zn30A	Zn33D	Observações
Detalhes de deposição	> temperatura (710 °C); < potência Rf (40 W); mesma PPO2; mesmo tempo de deposição	< temperatura (660 °C); > potência Rf (50 W); mesma PPO2; mesmo tempo de deposição	espera-se maior taxa de deposição e pior qualidade estrutural para a amostra Zn33D
Foluminescência (325 nm, analisa ~100 nm o que implica que a maioria da emissão vem da superfície)	banda vermelha dominante; qualidade ótica superior à da amostra Zn33D (NBE a baixa T em macro PL); banda centrada a 1.556 eV a 10 K e FWHM de 335 meV; máximo desvia 110 meV para > E c/ o aumento de T; > desvio do máximo de emissão que na amostra Zn33D; 2 energias de ativação (14 meV e 116 meV); fator Huang Rhys de 6 e energia do fonão de 57 meV	banda vermelha dominante; centrada a 1.546 eV a 10 K e FWHM de 358 meV; máximo desvia 70 meV para > E c/ o aumento de T; duas energias de ativação (5.2 meV e 52 meV); fator Huang Rhys de 6 e energia do fonão de 57 meV; máximo de emissão desvia 40 meV c/ o decréscimo da intensidade de excitação sugere DAP; comportamento sublinear com I_{exc} , sugere que no defeito que origina esta luminescência na amostra Zn33D, devem estar envolvidas impurezas profundas, não sendo a transição de origem excitônica	ambas as amostras apresentam fraca recombinação excitônica em concordância com fraca qualidade ótica como medido por macro PL; defeitos responsáveis pela emissão vermelha dominantes; diferentes centros óticos, embora a emissão ocorra na mesma região espectral; desvio do máximo de emissão incompatível c/ transição e-A ou níveis superficiais; diferentes mecanismos de extinção térmica; fator de HR compatível c/ 2 estados eletrônicos de um dado defeito; na amostra Zn33D o comportamento c/ a excitação sugere DAP c/ impurezas profundas; não são justificados os efeitos de saturação no modelo da determinação do S
Raman ressonante e da superfície da amostra (Raman não ressonante, não se observam modos do ZnO)	modo A1 LO e múltiplos sem alteração da localização do número de onda	modo A1 LO e múltiplos sem alteração da localização do número de onda	não são mensuráveis efeitos de diferentes estados de tensão nas amostras
AFM	rugosidade média 5.7 nm	rugosidade média 0.8 nm	espera-se um aumento do tamanho de grão com o aumento da temperatura de deposição em conformidade com o observado; para amostras com rugosidades médias superiores a 0.3 nm a emissão excitônica é baixa e domina a emissão predominante de defeitos extensos; deste modo a amostra Zn30A deve possuir maior densidade de defeitos superficiais

	Zn30A	Zn33D	Observações
XRD	grãos preferencialmente orientados segundo eixo- <i>c</i> ; relação de epitaxia <i>c</i> / o substrato; comportamento similar ao de um monocristal <i>c</i> / diferentes domínios alinhados no plano; análise dos perfis de linhas revela heterogeneidade lateral e em profundidade; variação da distância interplanar ao longo da amostra; parâmetro- <i>c</i> diminui ao longo da posição na amostra; ausência de uniformidade na espessura; > coerência vertical (34, 139 nm); > tensão heterogénea; ~ densidade de deslocações em parafuso $\sim 10^9/\text{cm}^2$; ligeira tensão compressiva no plano (amostra praticamente relaxada) e expansão em <i>c</i> ; mapas de espaço recíproco fornecem > coerência lateral (55 nm); menor densidade de deslocações	grãos preferencialmente orientados segundo eixo- <i>c</i> ; relação de epitaxia <i>c</i> / o substrato; comportamento similar ao de um monocristal <i>c</i> / diferentes domínios alinhados no plano; análise dos perfis de linhas revela heterogeneidade lateral e em profundidade < coerência vertical (34, 46 nm); < tensão heterogénea; ~ igual densidade de deslocações em parafuso $\sim 10^9/\text{cm}^2$; ligeira tensão compressiva no plano e expansão em <i>c</i> ; mapas de espaço recíproco fornecem < coerência lateral (30 nm); maior densidade de deslocações em cunha e em parafuso	relação de epitaxia <i>c</i> / o substrato; as amostras apresentam heterogeneidade lateral e em profundidade; a amostra Zn33D é, das duas, a mais homogénea; Zn30A amostra com maior coerência vertical; Zn30A amostra <i>c</i> / > tensão heterogénea (imperfeições de estrutura, defeitos pontuais e deslocações); Zn30A > densidade de deslocações em parafuso; hipótese da temperatura de deposição estar na origem da heterogeneidade em profundidade e eventual efeito de um gradiente de temperatura no filme/substrato que conduza aos diferentes valores de <i>c</i> ao longo da amostra Zn30A; > coerência lateral amostra Zn30A; Zn33D pior qualidade estrutural > densidade de defeitos
RBS	espessura 360 nm; amostra não estequiométrica; Ar e Al como contaminantes; contaminação do Al > próximo da interface; amostra <i>c</i> / excesso de Zn próximo da interface; variação da composição em profundidade; estequiometria nas proximidades da superfície; do rendimento mínimo infere-se filme heterogéneo em profundidade com pior qualidade cristalina junto da interface; na região de interface defeitos dominantes são deslocações, próximo da superfície são os defeitos pontuais	espessura 340 nm; amostra não estequiométrica; Ar e Al como contaminantes; do rendimento mínimo infere-se filme heterogéneo em profundidade com pior qualidade cristalina junto da interface	ambas as amostras não são estequiométricas; contaminante de Al proveniente do substrato e encontra-se nas proximidades da interface; variação da composição em profundidade, sendo as amostras mais estequiométricas nas proximidades da superfície; amostras ricas em Zn próximo da interface; do rendimento mínimo infere-se filmes heterogéneos em profundidades com pior qualidade cristalina junto da interface; maior rendimento mínimo sempre para a amostra Zn33D

Do ponto de vista ótico a melhor qualidade cristalina da amostra Zn30A, depositada a maior temperatura, é também evidente pela coleção (em macro luminescência a baixa temperatura) da recombinação excitónica, embora seja notória a dominância da emissão vermelha. Como referido no capítulo 3 e no início deste capítulo, as bandas largas no ZnO continuam a ser um motivo de controvérsia na literatura, quer na identificação da sua natureza química, quer na atribuição do modelo de recombinação dos defeitos que a originam [26]. Em

particular, e em amostras crescidas por diferentes metodologias, a banda vermelha tem sido frequentemente associada à transição que envolve um eletrão num nível dador superficial ou num estado da banda de condução para um nível aceitador profundo, ou seja recombinações DAP ou e-A, respetivamente (ver capítulo 3) [8, 61]. A natureza do aceitador profundo tem sido bastante discutida, embora seja consensual na atualidade, que as lacunas de zinco, V_{Zn} [10, 62, 63] e interstícios de oxigénio, O_i [8] (e eventuais agregados) [11], constituem os mais prováveis aceitadores dentro dos defeitos intrínsecos em amostras não dopadas intencionalmente. Reiterando o que ficou expresso no capítulo 3 e no início deste capítulo, a V_{Zn} e a V_O constituem os defeitos intrínsecos mais comuns em amostras de ZnO não dopadas, sendo que a V_O dá lugar a um nível dador profundo localizado sensivelmente a 1.0 eV abaixo da banda de condução [61].

Os resultados de fotoluminescência das amostras Zn30A e Zn30D foram obtidos sob excitação ultravioleta. Sob estas condições podem ser colocados vários cenários na tentativa de efetuar uma correlação entre os resultados experimentais obtidos:

Amostra Zn33D – Admitindo filmes compactos, a luminescência observada será essencialmente proveniente de regiões próximas da superfície dos filmes de ZnO. Sob esta premissa, e de acordo com os resultados de RBS, as amostras apresentam-se próximo da estequiometria e os defeitos dominantes são os pontuais. Os resultados de PL a baixa temperatura evidenciam, que a amostra Zn33D apresenta um comportamento de pares DAP sugerindo o envolvimento de defeitos dadores e aceitadores no modelo de recombinação. Assumindo válido este modelo de recombinação, a emissão dos pares distantes possui o seu máximo sensivelmente a 1.56 eV (admitindo que todos os pares próximos já não são observados sob uma intensidade de excitação de $I_0/1000$, Figura 5-10 a) e c)). Neste modelo, a utilização da equação (3.9) aplicada à situação de pares distantes (na qual o termo de Coulomb tende para zero), $E_{dap} = E_g - E_d - E_a$, permite, em primeira aproximação, inferir quanto à energia do nível do defeito aceitador, desde que o dador seja conhecido. A evolução da intensidade integrada da banda vermelha da amostra Zn33D com a temperatura é descrita, de acordo com um modelo clássico, por duas energias de ativação de 5.2 meV (na região de baixas temperaturas) e por 52 meV na região de altas temperaturas. Esta última, pode, por exemplo, estar relacionada com a energia de ionização da impureza mais superficial. No ZnO existem vários elementos que dão lugar a impurezas dadoras superficiais, como se descreveu no capítulo 3. O Al, que se difunde do substrato de safira (coeficiente de difusão expresso por $D = 5.3 \times 10^{-2} \exp(-2.74/k_B T)$, onde a energia de ativação da difusão da impureza é de 2.74 eV [64]) e se encontra como um possível contaminante das amostras, constitui um dos elementos dadores

superficiais no ZnO, cuja energia de ionização corresponde a 53 meV [65]. A similaridade dos resultados obtidos experimentalmente com os resultados documentados na literatura e o reconhecimento de que o Al está presente nos filmes, permite pressupor que se o modelo de recombinação DAP for aceitável para a amostra Zn33D, então o Al constitui a impureza dadora. Deste modo, e utilizando a equação atrás mencionada, o nível de energia para a impureza aceitadora localiza-se sensivelmente 1.79 eV abaixo da banda de condução, constituindo pois um aceitador profundo. O valor de 1.79 eV para a localização do nível de energia do aceitador profundo está em concordância com os valores recentemente reportados para a localização energética das lacunas de zinco. Recentemente, Dong *et al.*, [11] mediram experimentalmente por espectroscopia de aniquilação de pósitrons, catodoluminescência resolvida em profundidade e espectroscopia de foto-voltagem de superfície que agregados de V_{Zn} localizam níveis de energia entre 1.9 eV a 2.1 eV (abaixo da banda de condução), sendo estas responsáveis pela emissão laranja/vermelho que se observa centrada a 2.0 eV e que no caso de pequenos agregados de V_{Zn} ou V_{Zn} isoladas, o nível de energia deveria estar localizado cerca de 300 meV acima dos primeiros, estando estas últimas envolvidas na emissão com máximo na região de 1.6 eV. Refira-se ainda, que de acordo com as medidas experimentais destes autores, face à banda de condução, os níveis de energia da V_{Zn} estão localizados a menores energias do que os calculados por primeiros princípios (como indicado na Figura 3-1). Os resultados obtidos por fotoluminescência a baixas temperaturas na amostra Zn33D, conjuntamente com a informação estrutural e de composição, estão em concordância com a atribuição da banda 1.6 eV a uma recombinação DAP envolvendo o dador superficial de Al e pequenos agregados de V_{Zn} ou V_{Zn} isoladas como aceitadores profundos. Tal como referido no capítulo 3, a recombinação DAP justifica ainda o desvio do máximo de emissão da luminescência para maiores energias com o aumento da temperatura (~64 meV, Figura 5-9 a)), correspondendo à ionização do dador de Al superficial e que o elétron termalize na banda de condução, podendo dar lugar a transições e-A (que não foram mensuráveis na gama de temperaturas em estudo, ou podendo o elétron termalizado na banda de condução ser preferencialmente capturado por defeitos não radiativos). Por se tratar de uma recombinação DAP que envolve um defeito profundo e com forte acoplamento vibrónico, o modelo do diagrama de coordenada configuracional em que se assume um fator de Huang Rhys de ~6.0 e o comportamento da evolução da largura a meia altura com a temperatura, descreve de forma adequada o comportamento da emissão Gaussiana, podendo neste quadro, ser assumidos dois estados eletrónicos de um mesmo defeito profundo, sendo que o segundo estado excitado é, neste modelo, coincidente com o mínimo da banda de condução.

Até ao momento apresentaram-se algumas hipóteses plausíveis de descrição da banda vermelha na amostra Zn33D. Relativamente à mesma, acresce ainda mencionar que, embora seja o filme que evidencia pior qualidade cristalina, elevada densidade de deslocações, menor coerência lateral e vertical, a amostra revela contudo, comportamento similar ao de um monocristal com diferentes domínios alinhados no plano. Como em macro-PL a coleção da emissão é efetuada como um todo, sugere-se que a emissão vermelha observada seja essencialmente proveniente desses domínios, nos quais o Al substituiu o Zn e onde também existem V_{Zn} . A ausência de emissão de excitações livres no sistema de coleção utilizado, está certamente correlacionada com a presença de defeitos que capturam preferencialmente os portadores livres, sejam as deslocações ou os defeitos pontuais mencionados. Relembra-se que a observação de excitações livres requer amostras muito puras e que estes se podem mover livremente em toda a rede e que, na ausência de defeitos, os valores encontrados para a coerência lateral e vertical seriam suficientes para a observação de transições de natureza excitónica.

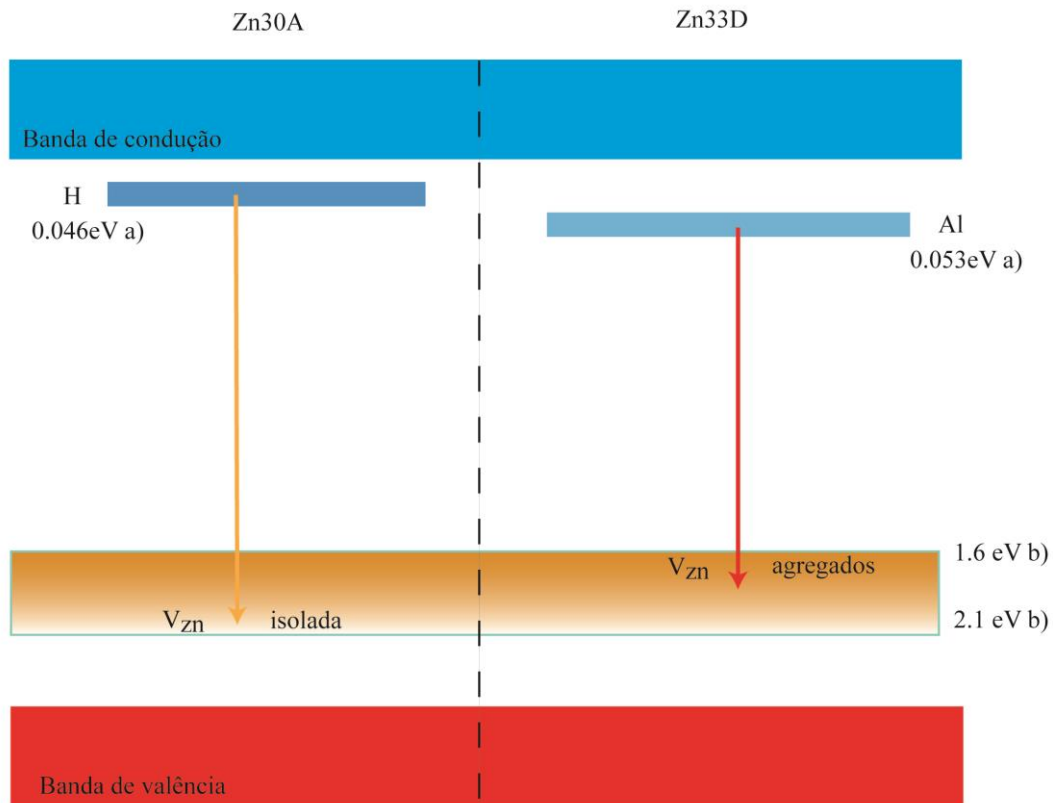
No início da discussão assumiu-se que os filmes eram compactos. Contudo, a análise efetuada não deixa de ser válida se os filmes não forem compactos e se a excitação permitir que regiões próximas da interface, onde existe maior desordem, sejam também iluminadas e coletada a sua emissão. Parece-nos até plausível que, face às observações experimentais da análise de AFM, XRD e RBS, esta constitua a situação real das amostras. Contudo, se tal for o caso, alguns dos dados experimentais merecem-nos comentários adicionais. Nomeadamente a análise de composição por RBS colocou em evidência que ocorre um excesso de Zn e deficiência de O próximo da interface. Tal sugere que seja uma região rica em V_O . Contudo, as amostras não evidenciam qualquer tipo de emissão na região verde do espectro eletromagnético, como tem sido documentado na literatura para centros óticos que envolvem este tipo de defeito [66, 67]. Por outro lado, este defeito dá lugar a um dador profundo, localizado cerca de 1 eV abaixo da banda de condução e possui uma elevada energia de formação [14]. Face a este cenário, mesmo se o filme não for compacto, volta a ser plausível assumir que o modelo da banda vermelha associada a uma recombinação DAP envolvendo os defeitos pontuais de Al e V_{Zn} localizados em domínios cristalinos constitua uma boa explicação para a emissão observada nesta amostra. Paralelamente, a não observação da transição e-A com o aumento da temperatura pode estar relacionada com a captura do eletrão termalizado por defeitos não radiativos, nos quais poderão estar hipoteticamente envolvidas as deslocações ou outros defeitos promovidos pela desordem. Relativamente a esta última faz-se notar a influência na periodicidade do potencial cristalino, justificando a presença de assimetrias adicionais na estrutura de bandas eletrónicas que poderão justificar alguns dos comportamentos óticos observados, como por

exemplo, o desvio do máximo de emissão para maiores energias ser ligeiramente superior à energia de ionização do Al.

Amostra Zn30A – Adotando a mesma metodologia da análise precedente a amostra evidencia um comportamento distinto da luminescência quando comparada com a amostra Zn33D. Em termos de espessura e composição a amostra Zn30A apresenta um comportamento análogo ao da Zn33D. Apresenta ainda maior coerência lateral e vertical e possui também domínios com comportamentos similares ao de um monocristal embora o filme seja heterogéneo lateralmente e em profundidade. O máximo de emissão desta amostra encontra-se sensivelmente desviado para maiores energias, comparativamente ao da amostra Zn33D. A forma espectral é semelhante e, em primeira aproximação, os contaminantes e perfil de composição são semelhantes ao da amostra Zn33D pelo que se pode assumir que as V_{Zn} estarão também envolvidas no processo de recombinação. Para esta amostra não foi possível efetuar estudos com a densidade de excitação como justificado anteriormente, não sendo assim possível colocar como hipótese imediata que a recombinação possa advir de um modelo DAP. Por outro lado, da evolução da intensidade com a temperatura as energias de ativação para os processos não radiativos são distintas das determinadas para o caso da amostra Zn33D. De facto, para o caso da amostra Zn30A, depositada a temperatura mais elevada, determinaram-se energias de 14 meV e 116 meV que, em nenhum dos casos são coincidentes com a energia de ionização do contaminante de Al, detetado por RBS, sugerindo pois que a natureza dos dadores envolvidos na recombinação seja distinta. A primeira energia de ativação (14 meV) sugere um possível envolvimento de deslocalização térmica de excitações ligados a dadores superficiais envolvidos na transição radiativa com os aceitadores profundos relacionados com as V_{Zn} . A localização energética de tais estados superficiais pode ser estimada através da regra de Haynes, considerando para o efeito a equação (3.6), $E_{lig,X} = a + bE_{ion}$, com $a=0$ e $b=0.3$. A energia estimada para a ionização do dador é então de 46.7 meV que está em concordância com o valor determinado para a energia de ionização do H no ZnO que é de 46 meV [65]. Com um coeficiente de difusão de $0.2 \exp(0.91/k_B T)$, o H é um dos elementos mais comuns em amostras de ZnO, sendo que começa a difundir no material a muito baixas temperaturas (~100-200 °C) e constitui um dos dadores mais conhecidos no ZnO [2, 9]. Deste modo é válida a assunção de que o H esteja presente na amostra Zn30A e que participe no defeito que origina a emissão vermelha (o H também se encontra presente na amostra Zn33D mas a energia de ativação determinada sugere que o mesmo não participe na recombinação da banda vermelha nesse caso). À semelhança do medido para a amostra Zn33D também se observa um desvio do máximo de emissão para maiores energias com o aumento da temperatura. Contudo, neste caso, o desvio observado não é compatível com a diferença de energia correspondente à ionização do

dador superficial de H (~46 meV). De facto, os dados experimentais revelam um desvio do máximo da emissão de cerca de ~110 meV, em concordância com o valor observado para a energia de ativação determinada para os processos não radiativos (~116 meV) na região de temperaturas em análise. Relembre-se ainda, que o desvio para maiores energias é acompanhado por uma alteração da forma espectral (situação não verificada na amostra Zn33D), sendo pois plausível sugerir que nesta amostra a emissão vermelha resulte da sobreposição de diferentes centros óticos que envolvam as V_{Zn} . Em particular, análises de catodoluminescência em profundidade revelaram recentemente [11], que a emissão vermelha associada às lacunas de zinco individuais (ou pequenos agregados das mesmas) ocorre em regiões próximas da superfície, enquanto a que envolve maiores agregados de V_{Zn} são provenientes de regiões mais profundas nas amostras. Se a emissão de defeitos que envolvam estas últimas for predominante, ocorre um desvio do máximo de emissão para a região laranja do espectro [11]. Paralelamente, os mesmos autores localizam os níveis de energia dos agregados de V_{Zn} entre 1.9 e 2.1 eV. Como vimos atrás para a amostra Zn33D, os resultados experimentais nas amostras em estudo permitem localizar o nível da V_{Zn} isolada a ~1.79 eV. Se, de algum modo, a energia de ativação de 110 meV estiver relacionada com processos não radiativos que envolvam os níveis da V_{Zn} e dos seus agregados, fica evidente que o valor do nível de energia assim calculado corresponde ao valor de 1.9 eV associado aos maiores agregados das lacunas de zinco. Admitindo este cenário como possível, a banda vermelha na amostra Zn30A seria entendida como a sobreposição de um par DAP (H- V_{Zn} isoladas) cujo máximo de emissão se localizaria nas proximidades de 1.6 eV (justificando o desvio face à amostra anterior) com a recombinação de um defeito que envolva os agregados de V_{Zn} . Com a ionização do dador de H, que ocorre a baixas temperaturas, o centro dominante corresponderia ao que envolve os agregados de lacunas de zinco, cujo nível de energia se encontra cerca de 110 meV abaixo dos 1.79 eV encontrados para a V_{Zn} . Sob esta premissa a representação do modelo de coordenada configuracional da Figura 5-9 b) traduz o forte acoplamento vibrónico de ambos os centros óticos (como se infere pela largura a meia altura das bandas observadas a baixa e alta temperatura) descritos, em média, por um fator de Huang-Rhys de ~6,0 e com progressões vibrónicas feitas à custa de um modo de 57 meV, à semelhança do registado para a banda observada na amostra Zn33D.

A Figura 5-33 ilustra uma representação esquemática da localização energética dos níveis de defeitos considerados na análise da emissão vermelha nos filmes em estudo.



a) [65] b)[11]

Figura 5-33 Esquema com a localização energética dos níveis de defeitos associados à banda vermelha observada nas amostras Zn30A e Zn33D.

5.7. Sumário

A banda vermelha constitui um dos centros óticamente ativos mais reportados em amostras de ZnO em volume, filmes finos e nanoestruturas. Contudo a natureza química e modelo de recombinação associado a este centro ótico não é consensual na literatura. O mesmo foi observado num vasto conjunto de filmes finos depositados por *Rf-Sputtering*, dos quais foram apenas selecionadas duas amostras para evidenciar a correspondente controvérsia. De facto, embora a emissão ocorra na mesma região espectral, este capítulo evidencia a forte dependência da luminescência com as condições de deposição e características/propriedades das amostras. No caso em estudo, com deposições quase análogas, ficou patente a necessidade de complementar a análise ótica com diversas técnicas de caracterização avançada para inferir quanto às propriedades estruturais e contaminantes das amostras. A heterogeneidade dos filmes lateralmente e em profundidade produz dificuldades adicionais na interpretação dos centros óticos, embora a coerência da informação recolhida relativamente ao tipo de defeitos à

superfície permitisse apresentar uma discussão sobre o modelo de recombinação das duas bandas que envolvem defeitos de diferente natureza.

5.8. Bibliografia

- [1] M.A. Reshchikov, H. Morkoç, B. Nemeth, J. Nause, J. Xie, B. Hertog, A. Osinsky, *Physica B-Condensed Matter*, 401, pág. 358, 2007.
- [2] U. Ozgur, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoç, *Journal of Applied Physics*, 98 (4), pág. 41301, 2005.
- [3] T. Monteiro, A.J. Neves, M.C. Carmo, M.J. Soares, M. Peres, J. Wang, E. Alves, E. Rita, U. Wahl, *Journal of Applied Physics*, 98 (1), pág. 013502, 2005.
- [4] T. Monteiro, M.J. Soares, A.J. Neves, M.C. Carmo, M. Peres, A. Cruz, E. Alves, U. Wahl, E. Rita, V. Munoz-SanJose, J. Zuniga-Perez, *Physica Status Solidi c - Current Topics in Solid State Physics*, 3 (4), pág. 968, 2006.
- [5] T. Monteiro, C. Boemare, M.J. Soares, E. Rita, E. Alves, *Journal of Applied Physics*, 93 (11), pág. 8995, 2003.
- [6] A.B. Djuricic, Y.H. Leung, K.H. Tam, Y.F. Hsu, L. Ding, W.K. Ge, Y.C. Zhong, K.S. Wong, W.K. Chan, H.L. Tam, K.W. Cheah, W.M. Kwok, D.L. Phillips, *Nanotechnology*, 18 (9), pág. 095702, 2007.
- [7] B.Q. Cao, W.P. Cai, H.B. Zeng, *Applied Physics Letters*, 88 (16), pág. 161101, 2006.
- [8] C.H. Ahn, Y.Y. Kim, D.C. Kim, S.K. Mohanta, H.K. Cho, *Journal of Applied Physics*, 105 (1), pág. 013502, 2009.
- [9] U. Ozgur, D. Hofstetter, H. Morkoç, *Proceedings of the Ieee*, 98 (7), pág. 1255, 2010.
- [10] L.A. Kappers, O.R. Gilliam, S.M. Evans, L.E. Halliburton, N.C. Giles, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, 266 (12-13), pág. 2953, 2008.
- [11] Y.F. Dong, F. Tuomisto, B.G. Svensson, A.Y. Kuznetsov, L.J. Brillson, *Physical Review B*, 81 (8), pág. 081201(R) 2010.
- [12] L.M. Kukreja, P. Misra, J. Fallert, D.M. Phase, H. Kalt, *Journal of Applied Physics*, 112 (1), pág. 013525, 2012.
- [13] M.D. McCluskey, S.J. Jokela, *Journal of Applied Physics*, 106 (7), pág. 071101, 2009.
- [14] A. Janotti, C.G. Van de Walle, *Physical Review B*, 76 (16), pág. 165202, 2007.
- [15] J. Lagowski, E.S. Sproles, H.C. Gatos, *Journal of Applied Physics*, 48 (8), pág. 3566, 1977.
- [16] J. Fryar, E. McGlynn, M.O. Henry, A.A. Cafolla, C.J. Hanson, *Nanotechnology*, 15 (12), pág. 1797, 2004.

- [17] A. van Dijken, E.A. Meulenkaamp, D. Vanmaekelbergh, A. Meijerink, *Journal of Luminescence*, 90 (3-4), pág. 123, 2000.
- [18] T. Monteiro, A.J. Neves, M.C. Carmo, M.J. Soares, M. Peres, E. Alves, E. Rita, U. Wahl, *Superlattices and Microstructures*, 39 (1-4), pág. 202, 2006.
- [19] A. Travlos, N. Boukos, C. Chandrinou, H.S. Kwack, L.S. Dang, *Journal of Applied Physics*, 106 (10), pág. 104307, 2009.
- [20] I. Shalish, H. Temkin, V. Narayanamurti, *Physical Review B*, 69 (24), pág. 245401, 2004.
- [21] M. Gomi, N. Oohira, K. Ozaki, M. Koyano, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1- Regular Papers Short Notes & Review Papers*, 42 (2A), pág. 481, 2003.
- [22] E. Alves, N. Franco, N.P. Barradas, F. Munnik, T. Monteiro, M. Peres, J. Wang, R. Martins, E. Fortunato, *Vacuum*, 83 (10), pág. 1274, 2009.
- [23] S. Muller, M. Lorenz, C. Czekalla, G. Benndorf, H. Hochmuth, M. Grundmann, H. Schmidt, C. Ronning, *Journal of Applied Physics*, 104 (12), pág. 123504 2008.
- [24] K.E. Knutsen, A. Galeckas, A. Zubiaga, F. Tuomisto, G.C. Farlow, B.G. Svensson, A.Y. Kuznetsov, *Physical Review B*, 86 (12), pág. 121203(R), 2012.
- [25] N.U. Alvi, S. Hussain, J. Jensen, O. Nur, M. Willander, *Nanoscale Research Letters*, 6, pág. 1, 2011.
- [26] M.A. Reshchikov, H. Morkoç, *Journal of Applied Physics*, 97 (6), pág. 061301, 2005.
- [27] D. Doutt, H.L. Mosbacker, G. Cantwell, J. Zhang, J.J. Song, L.J. Brillson, *Applied Physics Letters*, 94 (4), pág. 042111, 2009.
- [28] W. Water, S.Y. Chu, *Materials Letters*, 55 (1-2), pág. 67, 2002.
- [29] F.K. Shan, G.X. Liu, W.J. Lee, B.C. Shin, *Journal of Applied Physics*, 101 (5), pág. 053106, 2007.
- [30] D.R. Doutt, C. Zgrabik, H.L. Mosbacker, L.J. Brillson, *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 26 (4), pág. 1477, 2008.
- [31] H.F. Liu, S.J. Chua, G.X. Hu, H. Gong, N. Xiang, *Journal of Applied Physics*, 102 (8), pág. 083529, 2007.
- [32] C. V, R.K. Singh, J. Perriere, J. Spear, D. Craciun, *Journal of the Electrochemical Society*, 147 (3), pág. 1077, 2000.
- [33] H. Morkoç, U. Ozgur, *Zinc Oxide Fundamentals, Materials and Device Technology*, Wiley-VCH, Germany, 2007.
- [34] J. Narayan, K. Dovidenko, A.K. Sharma, S. Oktyabrsky, *Journal of Applied Physics*, 84 (5), pág. 2597, 1998.
- [35] M. Birkholz, *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*, Wiley-VCH, Germany, 2006.
- [36] M.A. Moram, M.E. Vickers, *Reports on Progress in Physics*, 72 (3), pág. 036502, 2009.

- [37] T. Metzger, R. Hopler, E. Born, O. Ambacher, M. Stutzmann, R. Stommer, M. Schuster, H. Gobel, S. Christiansen, M. Albrecht, H.P. Strunk, *Philosophical Magazine a-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties*, 77 (4), pág. 1013, 1998.
- [38] R. Delhez, T.H. Dekeijser, E.J. Mittemeijer, *Fresenius Zeitschrift Fur Analytische Chemie*, 312 (1), pág. 1, 1982.
- [39] T.H. Dekeijser, E.J. Mittemeijer, H.C.F. Rozendaal, *Journal of Applied Crystallography*, 16 (Jun.), pág. 309, 1983.
- [40] G.K. Williamson, W.H. Hall, *Acta Metallurgica*, 1 (1), pág. 22, 1953.
- [41] M. Patel, I. Mukhopadhyay, A. Ray, *Journal of Physics D-Applied Physics*, 45 (44), pág. 445103, 2012.
- [42] K. Anand, P. Kumar, R. Thangaraj, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 13 (5-6), pág. 702, 2011.
- [43] R. Chierchia, T. Bottcher, H. Heinke, S. Einfeldt, S. Figge, D. Hommel, *Journal of Applied Physics*, 93 (11), pág. 8918, 2003.
- [44] T.A. Lafford, B.K. Tanner, P.J. Parbrook, *Journal of Physics D-Applied Physics*, 36 (10A), pág. A245, 2003.
- [45] T.A. Lafford, P.A. Ryan, D.E. Joyce, M.S. Goorsky, B.K. Tanner, *Physica Status Solidi a-Applied Research*, 195 (1), pág. 265, 2003.
- [46] W.R. Liu, W.F. Hsieh, C.H. Hsu, K.S. Liang, F.S.S. Chien, *Journal of Applied Crystallography*, 40, pág. 924, 2007.
- [47] S.R. Lee, A.M. West, A.A. Allerman, K.E. Waldrip, D.M. Follstaedt, P.P. Provencio, D.D. Koleske, C.R. Abernathy, *Applied Physics Letters*, 86 (24), pág. 241904, 2005.
- [48] V. Holy, P.F. Fewster, *Journal of Applied Crystallography*, 41, pág. 18, 2008.
- [49] H. Karzel, W. Potzel, M. Kofferlein, W. Schiessl, M. Steiner, U. Hiller, G.M. Kalvius, D.W. Mitchell, T.P. Das, P. Blaha, K. Schwarz, M.P. Pasternak, *Physical Review B*, 53 (17), pág. 11425, 1996.
- [50] S.J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip, Y.W. Heo, T. Steiner, *Progress in Materials Science*, 50 (3), pág. 293, 2005.
- [51] S. Singh, R. Kumar, T. Ganguli, R.S. Srinivasa, S.S. Major, *Journal of Crystal Growth*, 310 (22), pág. 4640, 2008.
- [52] P.F. Fewster, *X-ray Scattering From Semiconductors*, Imperial College Press, U.K., 2003.
- [53] R. Chierchia, T. Bottcher, S. Figge, M. Diesselberg, H. Heinke, D. Hommel, *Physica Status Solidi b-Basic Research*, 228 (2), pág. 403, 2001.
- [54] N.P. Barradas, C. Jeynes, R.P. Webb, *Applied Physics Letters*, 71 (2), pág. 291, 1997.

- [55] N.P. Barradas, J.C. Soares, M.F. Dasilva, F. Paszti, E. Szilagyi, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, 94 (3), pág. 266, 1994.
- [56] N.P. Barradas, *Journal of Physics D-Applied Physics*, 34 (14), pág. 2109, 2001.
- [57] N.P. Barradas, E. Alves, S. Pereira, V.V. Shvartsman, A.L. Kholkin, E. Pereira, K.P. O'Donnell, C. Liu, C.J. Deatcher, I.M. Watson, M. Mayer, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, 217 (3), pág. 479, 2004.
- [58] R.S. Wang, H.C. Ong, *Journal of Applied Physics*, 104 (1), pág. 016108 2008.
- [59] D.J. Rogers, F.H. Teherani, C. Sartel, V. Sallet, F. Jomard, P. Galtier, M. Razeghi, *Zinc Oxide Materials and Devices Iv*, 7217, pág. 1, 2009.
- [60] Y. Wang, M. Nastasi, *Handbook of Modern Ion Beam Materials Analysis*, 2 edition ed., Materials Research Society, U.S.A., 2009.
- [61] M. Willander, O. Nur, J.R. Sadaf, M.I. Qadir, S. Zaman, A. Zainelabdin, N. Bano, I. Hussain, *Materials*, 3 (4), pág. 2643, 2010.
- [62] A.K. Das, P. Misra, R. Kumar, T. Ganguli, M.K. Singh, D.M. Phase, L.M. Kukreja, *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 114 (4), pág. 1119, 2014.
- [63] L.M. Kukreja, P. Misra, J. Fallert, D.M. Phase, H. Kalt, *Journal of Applied Physics*, 112 (1), 2012.
- [64] V.J. Norman, *Australian Journal of Chemistry*, 22 (2), pág. 325, 1969.
- [65] B.K. Meyer, H. Alves, D.M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Strassburg, M. Dworzak, U. Haboek, A.V. Rodina, *Physica Status Solidi b - Basic Solid State Physics*, 241 (2), pág. 231, 2004.
- [66] F. Leiter, H. Alves, D. Pfisterer, N.G. Romanov, D.M. Hofmann, B.K. Meyer, *Physica B-Condensed Matter*, 340, pág. 201, 2003.
- [67] F.H. Leiter, H.R. Alves, A. Hofstaetter, D.M. Hofmann, B.K. Meyer, *Physica Status Solidi b-Basic Research*, 226 (1), pág. R4, 2001.

Capítulo 6-Banda verde em filmes finos depositados por Rf-Sputtering

6.1 Introdução	210
6.1.1 Detalhes da deposição dos filmes de ZnO.....	212
6.2 Caracterização ótica	214
6.2.1 Fotoluminescência a baixa temperatura	214
6.2.2 Emissão excitônica nos filmes de ZnO que exibem banda verde	216
6.2.3 Banda verde estruturada em filmes de ZnO depositados por Rf-Sputtering: acoplamento elétron-fonão	223
6.2.4 Dependência da intensidade de emissão com a temperatura.....	229
6.3 Caracterização morfológica por microscopia de força atômica	237
6.4 Caraterização composicional e estrutural por retrodispersão de Rutherford.....	239
6.5 Caraterização estrutural por difração de raios-X.....	247
6.5.1 Relação de epitaxia.....	247
6.5.2 Tensões e mosaicidade	248
6.6 Discussão dos modelos de recombinação	251
6.7 Heterogeneidade lateral nas amostras vs banda verde e vermelha.....	252
6.8 Sumário	257
6.9 Bibliografia	258

6.1 Introdução

Neste capítulo pretende-se centrar a análise na discussão da banda verde, tipicamente localizada entre os 2 e os 2.8 eV. À semelhança da banda vermelha, a banda verde é frequentemente observada em monocristais, filmes finos e nanoestruturas de ZnO, mas a sua natureza continua a ser discutida pela comunidade científica. É comum ser reportado na literatura que a emissão se relaciona com defeitos intrínsecos [1, 2], contaminações [1, 3, 4] e defeitos de superfície [1, 5]. Contrariamente à emissão vermelha, a emissão verde do ZnO pode apresentar ou não estrutura vibrónica associada. No trabalho discutido neste capítulo a ênfase será focalizada sobre a emissão verde estruturada observada nas amostras depositadas por Rf-Sputtering. Uma das razões que tornam o estudo desta emissão particularmente relevante no ZnO, relaciona-se com a identificação do papel do defeito que a origina no controlo da condutividade do material. Em particular, há trabalhos reportados que associam esta emissão a um dador profundo capaz de capturar buracos, sendo assim responsável pela inibição da dopagem *tipo-p* [6]. Paralelamente, e dentro dos defeitos intrínsecos, a banda verde tem sido associada à presença de lacunas de oxigénio (V_o) [2, 7, 8], lacunas de zinco (V_{zn}) [7] e interstícios de zinco (Zn_i) [9]. Todos estes trabalhos colocam em evidência a complexidade da análise desta emissão e o reconhecimento do papel dos diferentes defeitos intrínsecos no modelo de recombinação. Exemplo desta ambiguidade de comportamento é o da lacuna de oxigénio associada a um nível dador profundo que, dependendo do seu estado de carga (V_o^0 , V_o^+ e V_o^{++}), induz à formação de níveis distintos em energia dentro do hiato energético. Como indicado no capítulo 3 (Figura 3-1) e particularizado na Figura 6-1. Cálculos de primeiros princípios baseados na teoria do funcional de densidade, permitem estimar a localização dos níveis de energia associados aos diferentes estados de carga dos defeitos intrínsecos [10] colocando em evidência o papel do estado de carga.

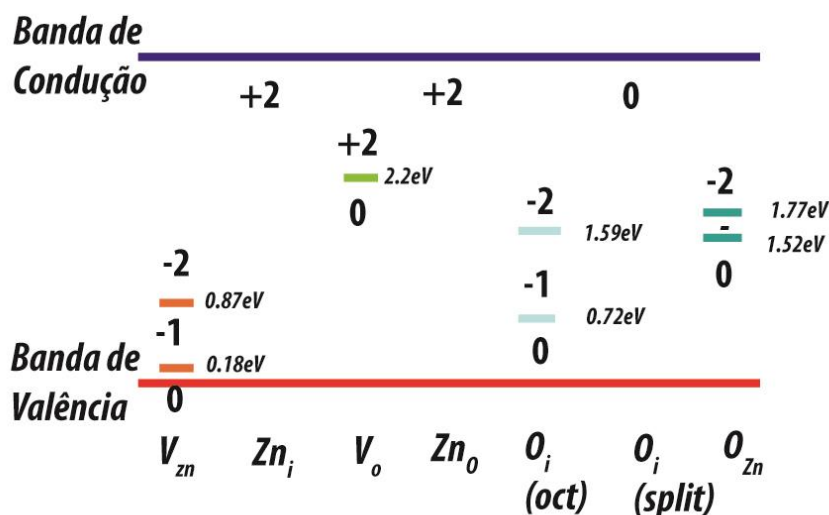


Figura 6-1 Níveis de energia para os diferentes estados de carga dos diferentes defeitos intrínsecos. Figura adaptada de [10].

Para além dos defeitos intrínsecos, a contaminação das amostras com Cu tem sido referida como uma das causas desta emissão [3, 11]. De entre vários trabalhos reportados, destaca-se o de Dingle [3], que considera como modelo de recombinação da banda verde estruturada a transição do estado excitado $[Cu^+ (d^9+e), h]$ (excitação ligado a um aceitador), para o estado fundamental 2T_2 do $Cu^{2+}(d^9)$. Contudo, têm sido apontados outros modelos envolvendo o cobre, nomeadamente considerando transições do tipo DAP, onde o Cu^+ dá lugar a um nível aceitador e o zinco intersticial a um dador superficial, ou envolvendo o Zn_i e a lacuna de oxigénio [12, 13].

A dificuldade na identificação da natureza do defeito envolvido na banda verde e a eventual associação a diferentes estados de carga de um dado defeito resultam na apresentação de diferentes modelos de recombinação das bandas de emissão e que aparentemente são dependentes de amostra para amostra, embora ocorram nas mesmas regiões espectrais. Esta situação, reflete a apresentação de resultados contraditórios na literatura, levando a que diferentes modelos possam ser igualmente válidos na interpretação dos fenómenos. Evidência da complexidade dos modelos de recombinação desta banda são, por exemplo, diferentes trabalhos que demonstram que a mesma pode ser justificada por uma transição eA, DAP [14], ou intra-defeito [3].

No trabalho realizado nesta tese, considerando as diferentes amostras depositadas, identificou-se que a presença da banda verde estruturada apenas é observada em filmes de ZnO depositados em substratos de safira para temperaturas acima dos 650 °C. Esta observação está em concordância com o reportado por outros autores, que evidenciaram que o comportamento

dos defeitos que estão na origem desta banda, dependem fortemente das condições de crescimento [7, 15].

6.1.1 Detalhes da deposição dos filmes de ZnO

Com o objetivo de contribuir para a clarificação da natureza da banda verde e sua relação com os parâmetros de deposição foram estudadas amostras depositadas em diferentes condições que apresentam a emissão verde estruturada. À semelhança do realizado no capítulo 5, estas amostras foram caracterizadas por PL, XRD, AFM, RBS e por microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Nas Figuras 6-2, 6-3 e 6-4 estão apresentados os diagramas temporais com os parâmetros de deposição, pressão parcial de oxigênio, potência Rf, e a temperatura do substrato. A Figura 6-2 contém os diagramas das amostras depositadas sem oxigênio, enquanto as Figuras 6-3 e 6-4 contêm os diagramas das amostras depositadas com 4% de oxigênio.

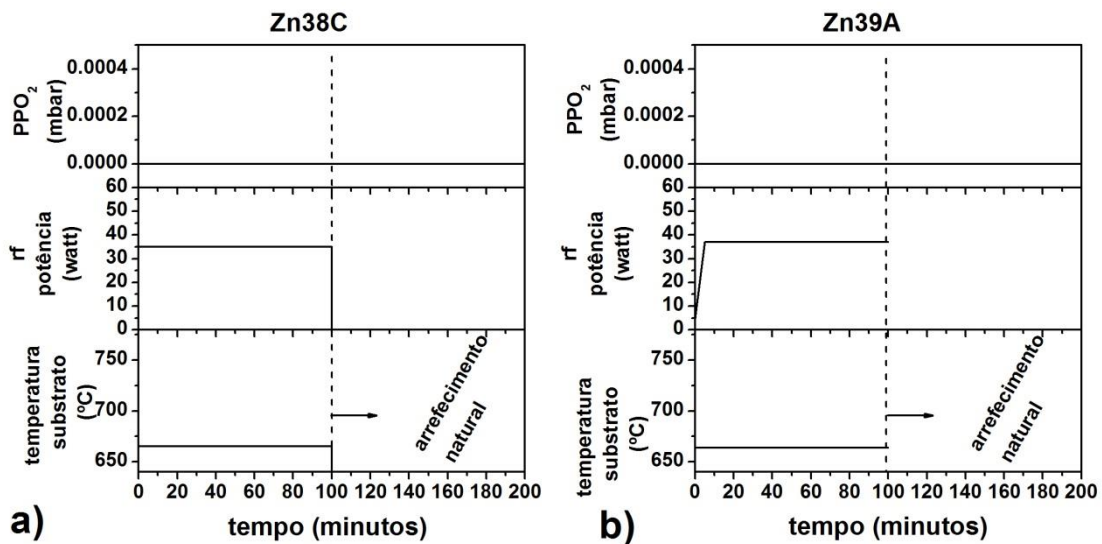


Figura 6-2 Esquema temporal da temperatura do substrato, potência de Rf e pressão parcial de oxigênio durante a deposição das amostras sem oxigênio a) Zn38C, b) Zn39A.

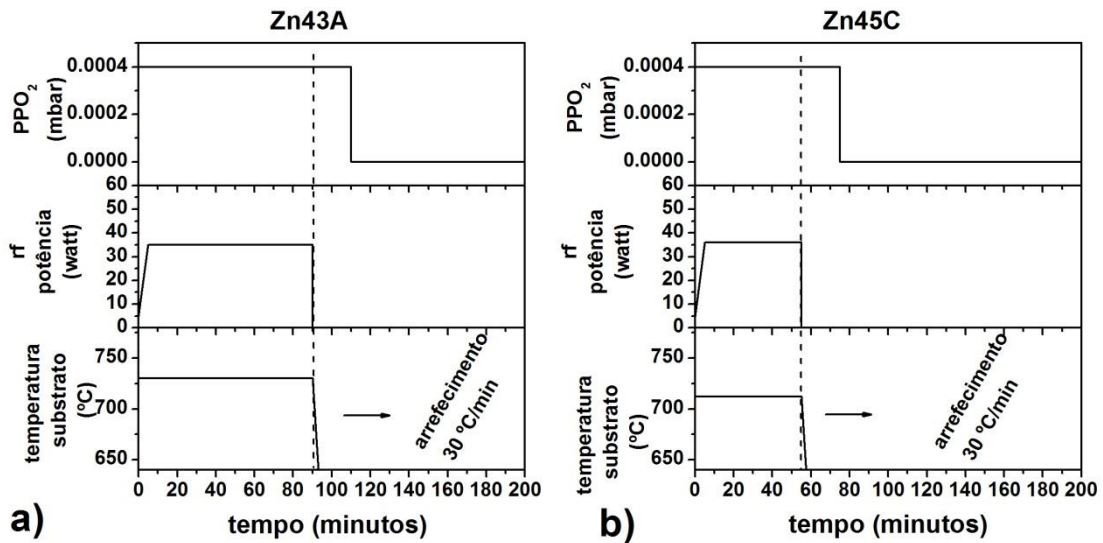


Figura 6-3 Esquema temporal da temperatura do substrato, potência de Rf e pressão parcial de oxigénio durante a deposição das amostras com oxigénio a) Zn43A b) Zn45C.

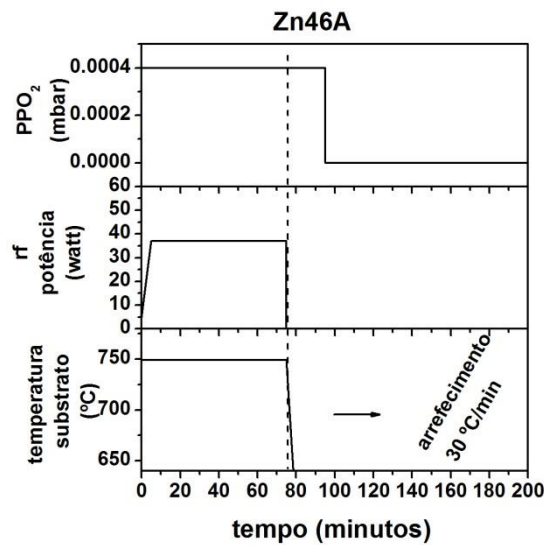


Figura 6-4 Esquema temporal da temperatura do substrato, potência de Rf e pressão parcial de oxigénio durante a deposição da amostra Zn46A

A Tabela 6.1 resume os detalhes de deposição das diferentes amostras. A temperatura tem um papel predominante tanto do ponto de vista de cinética de deposição (capítulo 2) como também nas barreiras de difusão dos diferentes defeitos que, em função do diferente estado de carga, dependem fortemente da temperatura [10]. Quanto à pressão parcial de oxigénio na deposição, para além de afetar a estequiometria das amostras, controla também a taxa de

deposição. Relativamente ao arrefecimento pós deposição com atmosfera controlada, este pode ser visto como uma forma de recozimento (capítulo 2).

Tabela 6.1 Detalhes de deposição das diferentes amostras.

Detalhes de deposição		Observações
Zn38C	<temperatura de deposição (665 °C) <PPO ₂ (0 mbar) arrefecimento natural pós deposição	espessura semelhante para estas duas amostras espera-se pouca diferença entre estas duas amostras, sendo a única diferença a destacar entre estas duas amostras o facto de na amostra Zn39Ac não ter sido realizado um pré-sputtering
Zn39A	condições de deposição semelhantes à amostra Zn38C, variando apenas as condições de potência de deposição inicial. No caso desta amostra Potência (t=0)=35Watts arrefecimento natural pós deposição	
Zn43A	> temperatura de deposição (730 °C) > pressão de oxigênio (PPO ₂ =4x10 ⁻⁴ mbar) arrefecimento a uma taxa de 30°C/min com um pressão parcial de O ₂ de (PPO ₂ =4x10 ⁻⁴ mbar)	é de esperar uma pior qualidade cristalina para a amostra depositada a menor temperatura, considerando a relação da temperatura com a energia de difusão. considerando a potência e a pressão parcial de deposição semelhante para as amostras Zn43A, Zn45C e Zn56A é de esperar que a espessura das amostras seja proporcional ao tempo de deposição
Zn45C	>temperatura de deposição (711°C) >pressão de oxigênio (PPO ₂ =4x10 ⁻⁴ mbar) >tempo de deposição (55min) arrefecimento a uma taxa de 30°C/min com um pressão parcial de O ₂ de (PPO ₂ =4x10 ⁻⁴ mbar)	A imposição de uma rampa de arrefecimento tem um papel semelhante a um recozimento pós deposição.
Zn46A	> temperatura de deposição (749°C) potência de deposição semelhante à amostra Zn43A arrefecimento a uma taxa de 30°C/min com um pressão parcial de O ₂ de (PPO ₂ =4x10 ⁻⁴ mbar)	

6.2 Caracterização ótica

6.2.1 Fotoluminescência a baixa temperatura

Na Figura 6-5 estão representados os espectros de fotoluminescência obtidos por excitação banda a banda para as amostras depositadas sem e com 4% de oxigénio. Os resultados evidenciam o quão difícil é estabelecer uma correlação da banda verde com os parâmetros de deposição, tendo em consideração a tentativa de uma associação direta da emissão às lacunas de oxigénio [1, 10, 16-18]. De acordo com alguns autores é de esperar uma menor concentração de lacunas de oxigénio nos filmes depositados com maior pressão de oxigénio [19].

Consequentemente, seria expectável a observação de uma tendência espectral diferente da emissão verde quando se analisa amostras depositadas com e sem oxigénio. Tais resultados sugerem que na análise da banda verde observada nos filmes depositados sejam considerados outros efeitos (temperatura, posição no aquecedor, tempo de deposição, taxa de arrefecimento, entre outros) que poderão influenciar a natureza dos defeitos em cada uma destas amostras de uma forma completamente distinta. De facto, inferir quanto à natureza química de um dado defeito apenas em função de um único parâmetro de deposição não constitui a melhor aproximação, como se identificou ao longo desta tese e já evidenciado no capítulo precedente.

Considerando as duas amostras depositadas sem oxigénio em condições semelhantes, Zn38C e Zn39A, vemos que estas apresentam uma banda com uma forma semelhante cujo máximo se localiza a 2.42 eV, embora se observe a presença de uma outra emissão na região do vermelho, centrada a 1.9 eV na amostra Zn39A, com características similares às descritas no capítulo 5 (larga e não estruturada). Das amostras depositadas com 4% de oxigénio verifica-se que a luminescência da amostra Zn43A possui uma tendência da intensidade relativa das bandas vermelha/verde distinta das outras duas amostras (Zn45C e Zn46A) embora os parâmetros de deposição sejam similares, tendo apenas como diferenças significativas a posição no aquecedor e o tempo de deposição.

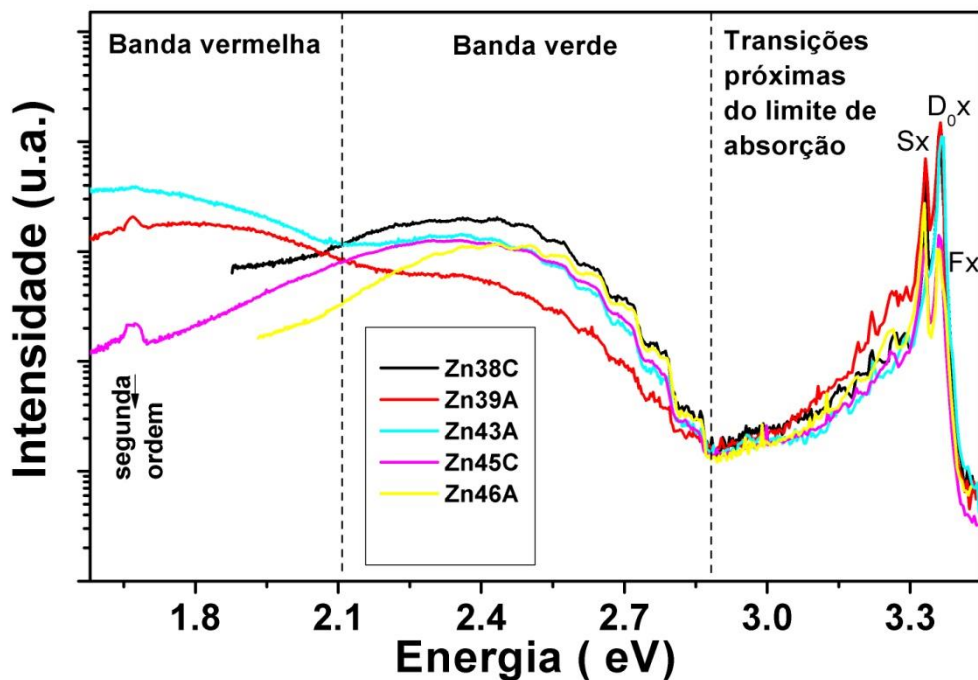


Figura 6-5 Espectros de fotoluminescência obtidos sob excitação com o laser de 325 nm a baixa temperatura, 10 K, para as amostras Zn38C, Zn39A, Zn43A, Zn45C e Zn46A.

A Figura 6-5 evidencia também as diferenças nas localizações energéticas dos máximos de emissão das bandas associadas aos defeitos profundos, fortemente dependentes de amostra para amostra independentemente da similaridade das condições de deposição. A localização energética da banda vermelha estudada no capítulo 5 e presente nestas amostras (centrada ~1.65 eV na amostra Zn43A) constitui um bom exemplo dessa situação.

Contrariamente à situação descrita no capítulo 5, todas as amostras mencionadas neste capítulo apresentam emissão na região de maiores energias (nas proximidades do limiar de absorção do material), para além das bandas associadas a defeitos profundos. Na Figura 6-6 ilustra-se, em espectros expandidos, uma comparação da luminescência de várias amostras na região das bandas largas e na região de altas energias. Os espectros da Figura 6-6 a) permitem identificar a ocorrência de desvios no máximo de emissão da banda verde estruturada, situação poucas vezes referida na literatura, na qual a alusão é apenas feita ao facto dela ser estruturada ou não. Por exemplo, tomando como referência uma amostra monocristalina comercial (Crystec), verifica-se que a banda verde da amostra Zn45C possui o máximo de emissão desviado para menores energias em cerca de 130 meV. Ao longo deste capítulo discutir-se-á a origem deste desvio bem como do desvio aparente da banda vermelha, sendo que este último surge como uma continuidade do trabalho descrito no capítulo 5. Contudo, essa discussão será precedida de uma breve referência ao comportamento das linhas identificadas na região de maiores energias, identificadas nestas amostras.

6.2.2 Emissão excitónica nos filmes de ZnO que exibem banda verde

As transições de maior energia observadas nas amostras em estudo possuem máximos de emissão bem definidos a 3.33 eV, nas proximidades de 3.36 eV e 3.37 eV, como se ilustra na Figura 6-6 b). Como mencionado no capítulo 3, nesta região espectral são esperadas, entre outras, as transições dos excitões livres e ligados [10, 20]. Nas proximidades de 3.36 eV tem sido reportada a emissão de vários excitões ligados a impurezas dadoras [20], entre as quais, H, Al, Ga e In como ilustrado na Figura 3-4. A largura da emissão identificada nos filmes nesta região espectral é fortemente dependente da qualidade do material em estudo, como se atesta quando se compara na Figura 6-6 b) a emissão dos filmes finos com a observada num monocristal. O alargamento e o desvio do máximo de emissão observado em filmes finos é também frequentemente associado a diferentes estados de tensão (compressiva ou tênsil) a que o filme está sujeito, resultantes da presença de contaminantes, estequiometria imperfeita, desajuste de parâmetros de rede filme/substrato e diferentes coeficientes de expansão térmica

filme/substrato [21]. Pelas razões já discutidas no capítulo 5, o hidrogénio e o alumínio são potenciais contaminantes dos filmes de ZnO depositados por *Rf-Sputtering*, sendo pois de admitir que a linha observada a 3.36 eV corresponda a uma sobreposição espectral da emissão de excitações ligados a estes (e outros) contaminantes. A linha localizada nas proximidades de 3.37 eV ocorre na região espectral esperada para a recombinação do excitão livre, sendo esta recombinação particularmente sensível à presença de tensões homogêneas biaxiais em filmes [21]. Contudo, na mesma região espectral, existem trabalhos reportados na literatura que associam esta recombinação a um excitão ligado a um dador ionizado [20], assim como à recombinação de excitações de superfície [22, 23]. Tipicamente, em estruturas de baixa dimensionalidade, esta emissão é passível de ser observada, tal como a linha a 3.33 eV, também ela atribuída à recombinação de excitações de superfície [24]. Neste último caso, encontra-se documentado a dependência da intensidade da emissão com o aumento da temperatura, sendo esta fortemente dependente da deformação das bandas de condução e valência devida à presença de defeitos de superfície e conseqüente desvio relativo do nível de Fermi [24].

Todos os filmes em análise evidenciam as mesmas linhas, embora com intensidades relativas diferentes, traduzindo que a concentração dos defeitos que as originam difere de amostra para amostra, ou que na mediação do povoamento dos níveis emissores ocorrem processos não radiativos competitivos adicionais. Em todas as amostras estudadas a emissão a ~3.36 eV, associada à recombinação de excitações ligados, é mais intensa do que a recombinação a 3.37 eV (tipicamente associada à recombinação dos excitões livres), comumente observado em amostras com impurezas/contaminantes, sendo que nesta situação tem sido reportada uma probabilidade de recombinação mais elevada para os excitões ligados, dado que estes se encontram mais localizados espacialmente [25]. Da Figura 6-6 infere-se ainda que a amostra Zn43A exibe o máximo de emissão mais desviado para maiores energias e menor contribuição da emissão 3.33 eV, invertendo-se a situação para a amostra Zn46A. Refira-se ainda que a forma espectral da linha 3.33 eV apresenta uma acentuada assimetria na região de menores energias, sugerindo uma contribuição adicional de um outro centro ótico observado nesta gama, a linha 3.31 eV, cuja natureza tem sido também muito discutida na literatura. Em particular, esta última tem sido associada também à recombinação de excitações ligados a defeitos de superfície e a deslocamentos [26, 27].

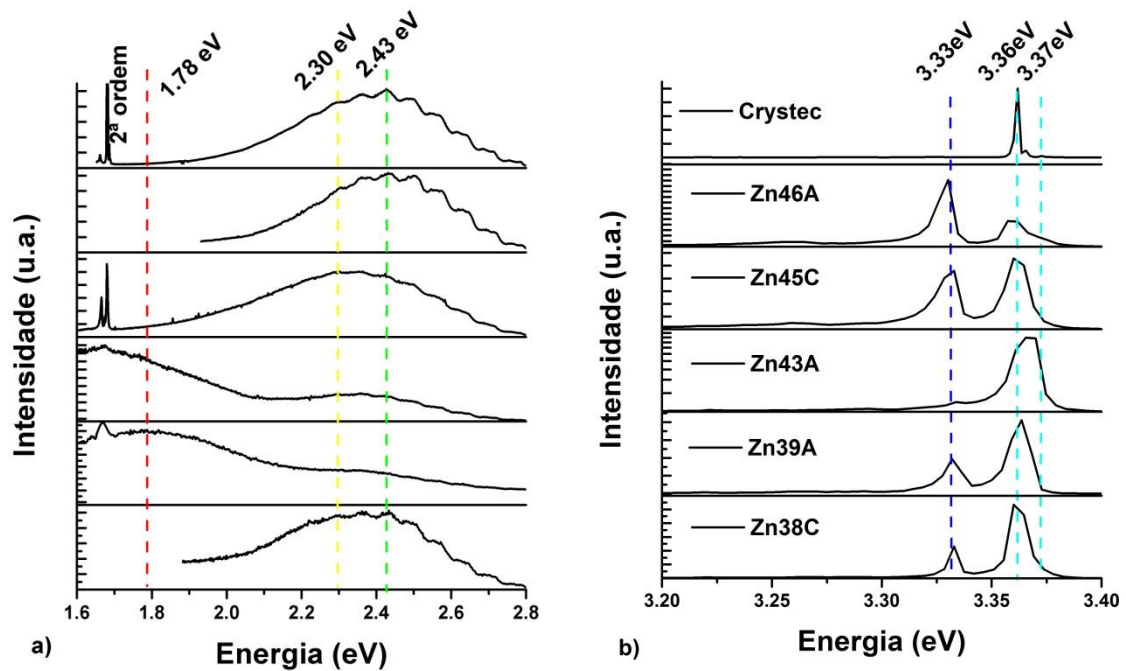


Figura 6-6 Espectros de fotoluminescência expandidos das amostras descritas na Tabela 6.1 observados a 10 K sob excitação banda a banda usando um laser HeCd (325 nm), a) emissão de defeitos profundos, b) transições próximas do limite de absorção. A amostra designada por Crystec corresponde a uma amostra monocristalina comercial, tomada como referência.

À semelhança do realizado no capítulo 5, foi feito o estudo da dependência da intensidade de fotoluminescência em função da temperatura para as diferentes amostras em análise apresentado na Figura 6-7. Embora o estudo tenha sido realizado sob condições de baixa resolução espectral, identifica-se que o máximo de emissão das linhas 3.37 eV, 3.36 eV e 3.33 eV desvia-se para menores energias com o aumento da temperatura, em concordância com o esperado para o desvio do hiato energético do material (equação (3.14)). Este comportamento com a temperatura, juntamente com o fraco acoplamento elétron-fonão (inferior à unidade) a fonões LO (energia média ~70 meV, Figura 6-7), está em concordância com a assinatura das transições a modelos de recombinação excitônica [1, 18, 20, 28-30].

Da observação do andamento da luminescência em função da temperatura identifica-se a ocorrência de processos não radiativos que competem com a emissão, visíveis através do desaparecimento das linhas para altas temperaturas. Quer a linha 3.36 eV quer a 3.33 eV (as mais intensas nas amostras em estudo) evidenciam uma extinção térmica acentuada com o aumento da temperatura, em conformidade com um modelo de termalização de excitações ligados a defeitos superficiais. À temperatura ambiente, o máximo de emissão localiza-se a ~3.28 eV sendo devido à sobreposição espectral da emissão dos excitações livres e réplicas LO dos mesmos.

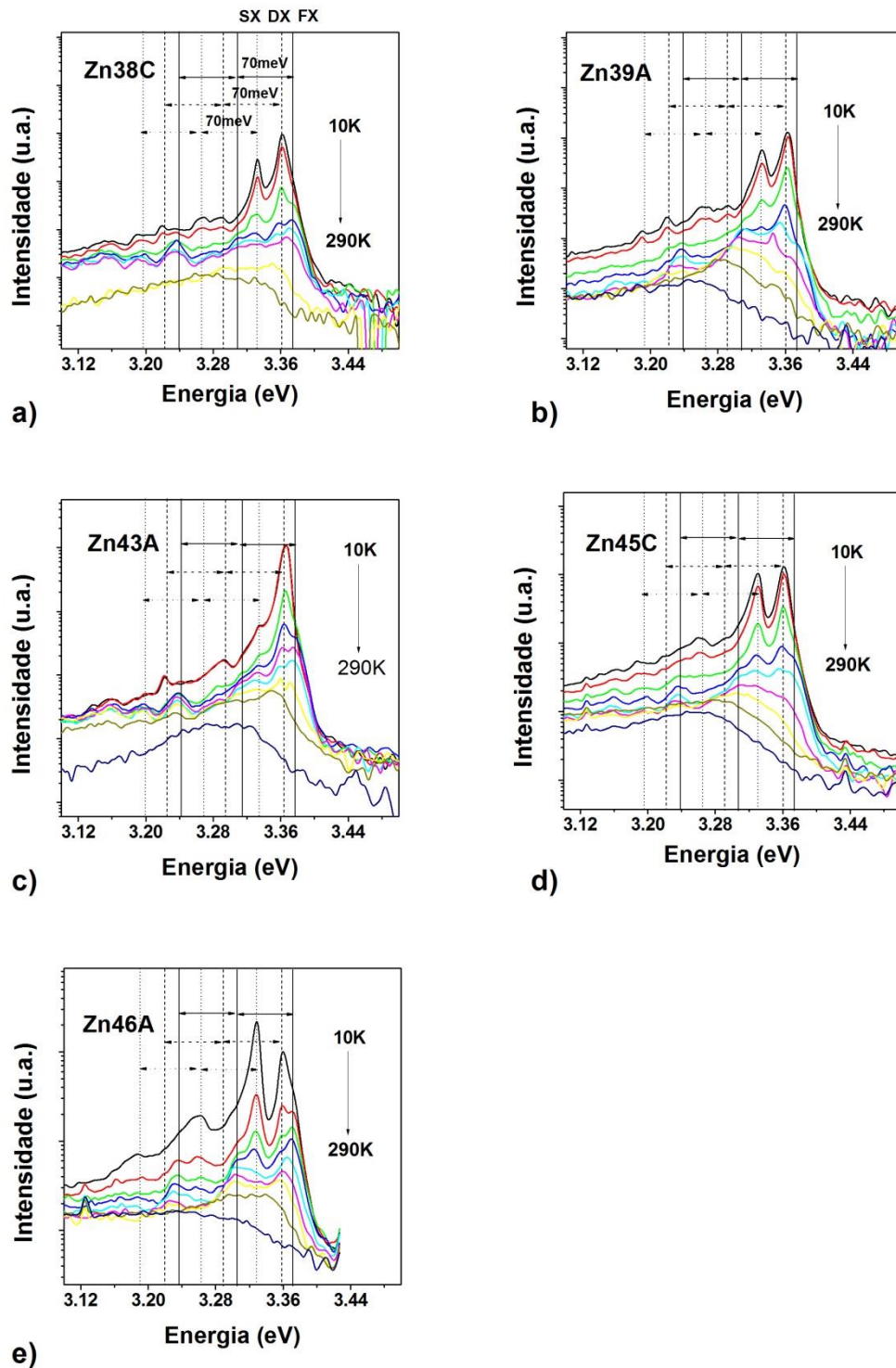


Figura 6-7 Espectros de fotoluminescência em função da temperatura para as amostras a) Zn38C, b) Zn39A, c) Zn43A, d) Zn45C e e) Zn46A.

Estimar a energia de ativação para os processos não radiativos a partir da evolução da intensidade da emissão em função da temperatura é um processo comum em espectroscopia ótica que permite obter informações adicionais sobre a localização energética dos níveis de defeitos responsáveis pela luminescência. No caso em discussão, e tendo em conta a baixa resolução espectral, optou-se por não se apresentar esse estudo para as linhas 3.37 eV e 3.36 eV. No caso da primeira linha a reconstrução da emissão com uma única Lorentziana (Gaussiana) peca por defeito porque na mesma região ocorrem transições associadas aos excitações livres A e B (Figura 1-3 b)) que se encontram muito próximos em energia. De facto, o ajuste teria que ser realizado com base nas duas transições, sendo que, com o aumento da temperatura o excitação livre B é termicamente povoado à custa da desexcitação térmica do excitação A conforme reportado na literatura [1, 18, 20]. De igual modo, a emissão localizada a 3.36 eV deve ser entendida como uma sobreposição espectral da recombinação de vários excitações ligados, tal como referido no capítulo 3 (Figura 3-35), entre os quais os ligados ao Hidrogénio e ao Alumínio, como referidos no capítulo 5. Como os espetros apresentados na Figura 6-7 não permitem a identificação destas transições de forma não ambígua, optou-se por não se efetuar o respetivo ajuste do andamento da emissão em função da temperatura dessas linhas que se encontram já bem documentadas na literatura [1, 18, 20]. Destas emissões na região de maiores energias, aquela que vulgarmente está ausente nas amostras monocristalinas é a linha 3.33 eV. Esta, como já referido, tem sido observada em sistemas de baixa dimensionalidade, e é frequentemente atribuída à recombinação de excitações ligados a defeitos de superfície e constitui também uma das linhas dominantes nos filmes em estudo, nomeadamente na Zn46A.

Com o objetivo de obter informações adicionais sobre esta emissão nas nossas amostras, (à exceção da Zn43A onde a intensidade da linha é baixa) foi realizado um ajuste a duas gaussianas centradas a 3.33 eV e 3.31 eV (esta última, correspondendo à região de assimetria a menores energias). O resultado da intensidade integrada da emissão em função do inverso da temperatura está ilustrado na Figura 6-8. Os ajustes foram feitos no intervalo de 10 K a 150 K e os parâmetros de ajuste estão indicados na tabela 6.2.

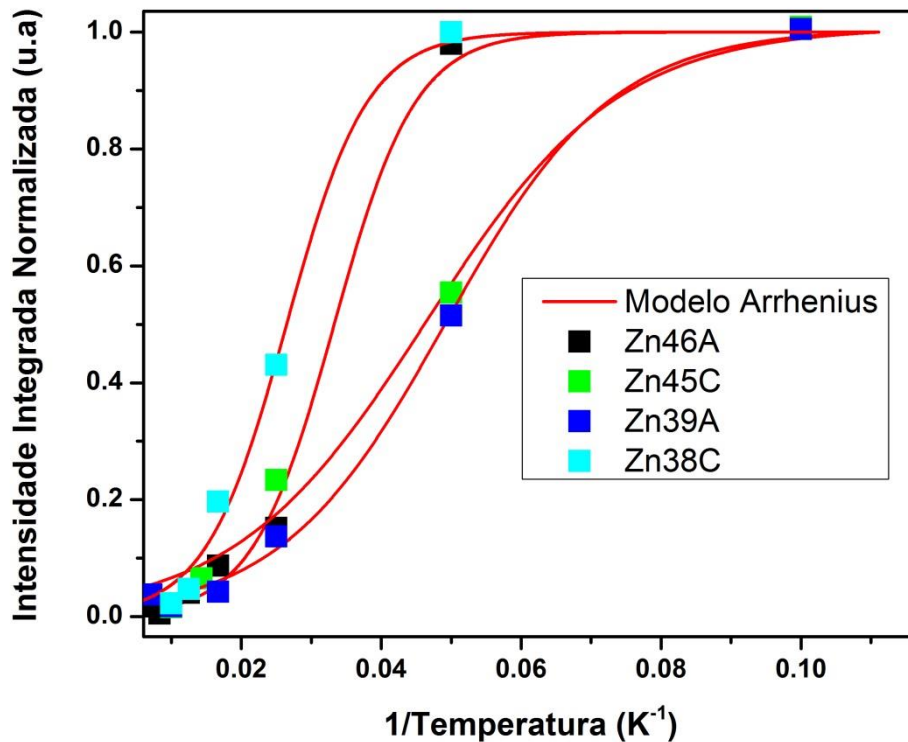


Figura 6-8 Evolução da intensidade integrada da linha 3.33 eV em função de $1/T$ para as amostras Zn38C, Zn39A, Zn45C e Zn46A. Os quadrados correspondem aos pontos experimentais, as linhas a cheio correspondem aos ajustes de acordo com a equação (3.18).

Tabela 6.2: Parâmetros de ajuste da evolução da intensidade da linha 3.33 eV em função da temperatura considerando a equação (3.18).

Amostra	E_a (meV)	C
Zn38C	15.0 ± 2.9	98 ± 37
Zn39A	7.3 ± 0.6	64 ± 19
Zn45C	6.3 ± 1.2	29 ± 16
Zn46A	14.9 ± 6.4	300 ± 51

Os ajustes dos dados experimentais apresentados na Figura 6-8 evidenciam que a extinção térmica da emissão é bem descrita pelo modelo clássico definido no capítulo 3 (equação (3.18)) considerando uma única energia de ativação na descrição dos processos não radiativos, como se indica na Tabela 6.2. Da Tabela 6.2, é também evidente que as energias de ativação variam substancialmente entre os grupos de amostras Zn38C; Zn46C e Zn39A; Zn45C, com valores médios de ~ 15 meV e ~ 7.0 meV, respetivamente, não sendo no entanto evidente uma correlação direta deste efeito com os parâmetros de deposição. Refira-se que a linha é observada tanto em filmes cuja deposição não foi assistida com O_2 como em filmes depositados

com uma PPO_2 diferente de zero. Tal facto contraria a tendência reportada em filmes crescidos por PLD, onde a intensidade da emissão é praticamente reduzida nos filmes depositados com baixas PPO_2 [24]. As baixas energias de ativação medidas são consistentes com o modelo de recombinação excitónica assumido previamente para a linha 3.33 eV. A análise da evolução da intensidade de emissão em função da intensidade de excitação, para a amostra Zn46A ilustrada na Figura 6-9, providencia informação adicional relativamente ao modelo de recombinação, como descrito no capítulo 5. Em particular, após o ajuste a duas gaussianas verifica-se que a intensidade da emissão 3.33 eV, analisada de acordo com a equação (3.21), possui uma dependência supralinear na intensidade de excitação, $\beta = 1.69 \pm 0.07$, corroborando a natureza excitónica da recombinação.

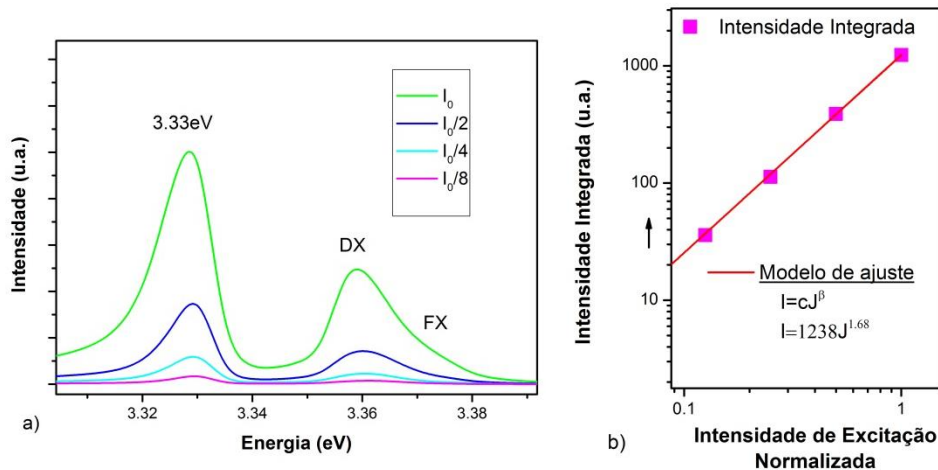


Figura 6-9 a) Dependência da intensidade da linha 3.33 eV em função da intensidade de excitação. Os espectros foram obtidos a 10 K sob excitação banda a banda (325 nm). O estudo foi realizado na amostra Zn46A. b) Evolução da intensidade integrada da linha 3.33 eV em função da intensidade de excitação.

Embora a natureza da recombinação tenha sido determinada devem ser feitas considerações adicionais sobre alguns dos valores determinados. Em particular, a energia de ligação do excitão responsável pela emissão 3.33 eV, determinada a partir da equação (3.6), corresponde a 47 meV, e este valor é três a sete vezes superior à energia de ativação estimada, sugerindo que o mecanismo de extinção térmica da emissão não está relacionado com a dissociação térmica do excitão ligado em excitões livres. Tal implica a consideração de outros modelos no processo de extinção térmica. Entre eles, e em consonância com medidas elétricas realizadas em amostras que apresentam uma emissão análoga e que evidenciam que esta emissão ocorre na região de superfície [24, 31, 32], o efeito da deformação das bandas presente

nas fronteiras de grão ou na superfície altera-se na presença de espécies adsorvidas na mesma (por exemplo o oxigênio) e efeitos de envelhecimento por passivação da superfície (por exemplo H atômico e moléculas OH) [24] levando à diminuição/aumento da barreira de interface (região de depleção), justificando deste modo, que excitações ligados a defeitos de superfície possuam diferentes energias de ativação de amostra para amostra e menores do que a energia de localização. A redução da barreira (que depende da temperatura [33, 34]) em função da ionização dos doadores e consequente aumento da concentração de portadores, constitui um dos modelos que justificam a baixa energia de ativação [24]. Embora a análise espectroscópica não permita a identificação da natureza do defeito envolvido na recombinação, existem alguns autores que associaram a recombinação do excitão ligado à presença de lacunas de zinco no estado neutro nas vizinhanças da superfície [24]. Os autores adotaram a regra de Haynes (equação (3.7)) no cálculo da energia de ligação do excitão e inferiram que a mesma se encontrava na gama de valores esperados para a lacuna de zinco no estado neutro [35].

A análise precedente da emissão 3.33 eV revela a importância da consideração da deformação das bandas na fundamentação do comportamento complexo de transições óticas cuja justificação é insuficiente utilizando modelos tradicionais. Este resultado assume um particular interesse pois evidencia a presença de defeitos de superfície óticamente ativos nas amostras em estudo, comuns em sistemas de baixa dimensionalidade. Em filmes finos e nanoestruturas o papel destes defeitos pode ser dominante nas propriedades óticas devido à elevada relação superfície/volume. Mencione-se ainda que a região afetada por estes defeitos (região de depleção pode afetar todo o material em análise) é igualmente crítica nesta análise, nomeadamente sob utilização de radiação ultravioleta cuja profundidade de penetração pode ser da ordem da região de depleção. No caso das amostras em estudo, as diferentes energias de ativação estimadas para os processos de extinção térmica sugerem regiões de depleção com diferentes barreiras que poderão eventualmente estar associadas à qualidade superficial dos filmes produzidos por *Rf-Sputtering*, efeitos de passivação e condições de envelhecimento.

6.2.3 Banda verde estruturada em filmes de ZnO depositados por *Rf-Sputtering*: acoplamento eletrão-fonão

Como evidenciado na Figura 6-5 a emissão das amostras em estudo neste capítulo é caracterizada pela presença de uma larga banda verde que é assistida por uma progressão vibrónica feita à custa de fonões LO com uma separação média de aproximadamente 72 meV, tal como previamente reportado por Dingle [3] [11] [1]. Como previamente referido, Dingle

atribuiu esta banda verde a uma recombinação entre um excitão ligado a um aceitador, $[Cu^+(d^9+e),h]$, para o estado fundamental 2T_2 do $Cu^{2+}(d^9)$ [3]. De acordo com o modelo proposto por Dingle o íon de Cu^{2+} no estado fundamental captura um elétron da banda de valência passando ao estado excitado $Cu^+(d^{10})$ ligando um buraco neste estado, sendo a emissão proveniente deste nível. Deste modo, apenas em amostras em que o Cu esteja inicialmente no estado de carga $2+$ é possível observar esta banda. Da observação espectral das Figuras 6-5 e 6-10 identifica-se a sobreposição de dois conjuntos de estrutura fina com a mesma periodicidade (~ 70 meV), correspondentes a duas transições eletrônicas assistidas vibronicamente, separados entre si por ~ 30 meV. Tal observação foi também previamente reportada tendo sido associada à ocorrência de desvios isotópicos devido à abundância natural de ${}^{63}Cu$ e ${}^{65}Cu$ nas amostras, dando lugar a linhas de zero fonões observadas a 1.8 K localizadas a 2.825 eV e 2.855 eV [3, 12]. Mais recentemente esta banda estruturada, resultante da sobreposição espectral, foi também observada por Reynolds em amostras que não evidenciavam contaminação de cobre [14]. Reynolds utilizou o modelo de coordenada configuracional para a reconstrução das bandas e com base no modelo de acoplamento vibrônico feito à custa de fonões LO de 72 meV e de um modo local e apresentou, num dos casos, resultados coincidentes ao modelo de Kuhnert e Helbig (que consideram apenas uma única distribuição de Poisson no ajuste) [12], traduzido por um fator de Huang-Rhys $S=6.5$. Contudo, Reynolds [14] admitiu que a sobreposição espectral poderia ser justificada por duas transições DAP, envolvendo dois doadores superficiais separados de 30 meV entre si e o mesmo aceitador profundo, concluindo que o acoplamento a modos locais de 64 meV é forte ($S=6.9$) e o acoplamento a fonões LO é fraco ($S=0.9$). Na Figura 6-10 apresenta-se os espectros de PL referentes à banda verde identificada nos filmes depositados por Rf-Sputtering. Os espectros foram obtidos a 14 K por excitação banda a banda. Com o intuito de se identificar as diferentes contribuições espectrais nos espectros de PL das amostras em estudo, optou-se por adotar o modelo de reconstrução vibracional proposto por Reynolds considerando a progressão vibrônica feita à custa de dois fonões, um local e um da rede (uma descrição mais detalhada do modelo pode ser consultada no Anexo D). Os resultados do ajuste encontram-se resumidos na Tabela 6.3 e estão em concordância com os reportados por Reynolds [14], nomeadamente para as amostras monocristalina da Crystec (Anexo D) e Zn46A para as quais os ajustes ao modelo validam a emissão na região de altas e baixas energias. Independentemente da validade do modelo de Reynolds (considerando a presença dos dois doadores) a reconstrução da banda vibrônica tendo como referência a amostra monocristalina e a Zn46A pôs em evidência que na maioria dos filmes depositados por Rf existem contribuições adicionais para a luminescência nesta região espectral, conduzindo a desvios relativos no máximo de emissão que são dependentes de amostra para amostra. Em particular, tanto a intensidade do acoplamento elétron-fonão como a energia do fonão local são dependentes da periodicidade da rede, da

natureza do próprio defeito e do ambiente local do mesmo. Por outras palavras, o modo como a rede relaxa durante a transição radiativa é pois dependente de amostra para amostra como se infere dos ajustes e dos resultados apresentados na Figura 6-10 e na Tabela 6.3, respetivamente. Deste modo, é de esperar que haja uma correlação com a qualidade dos filmes, nomeadamente com a heterogeneidade dos mesmos, tendo em conta os distintos parâmetros de deposição, a diferente proporção de defeitos nas amostras e respetiva estequiometria, que poderão estar na origem de diferentes intensidades do acoplamento, energia e forma da curva de dispersão de fonões que assistem a progressão.

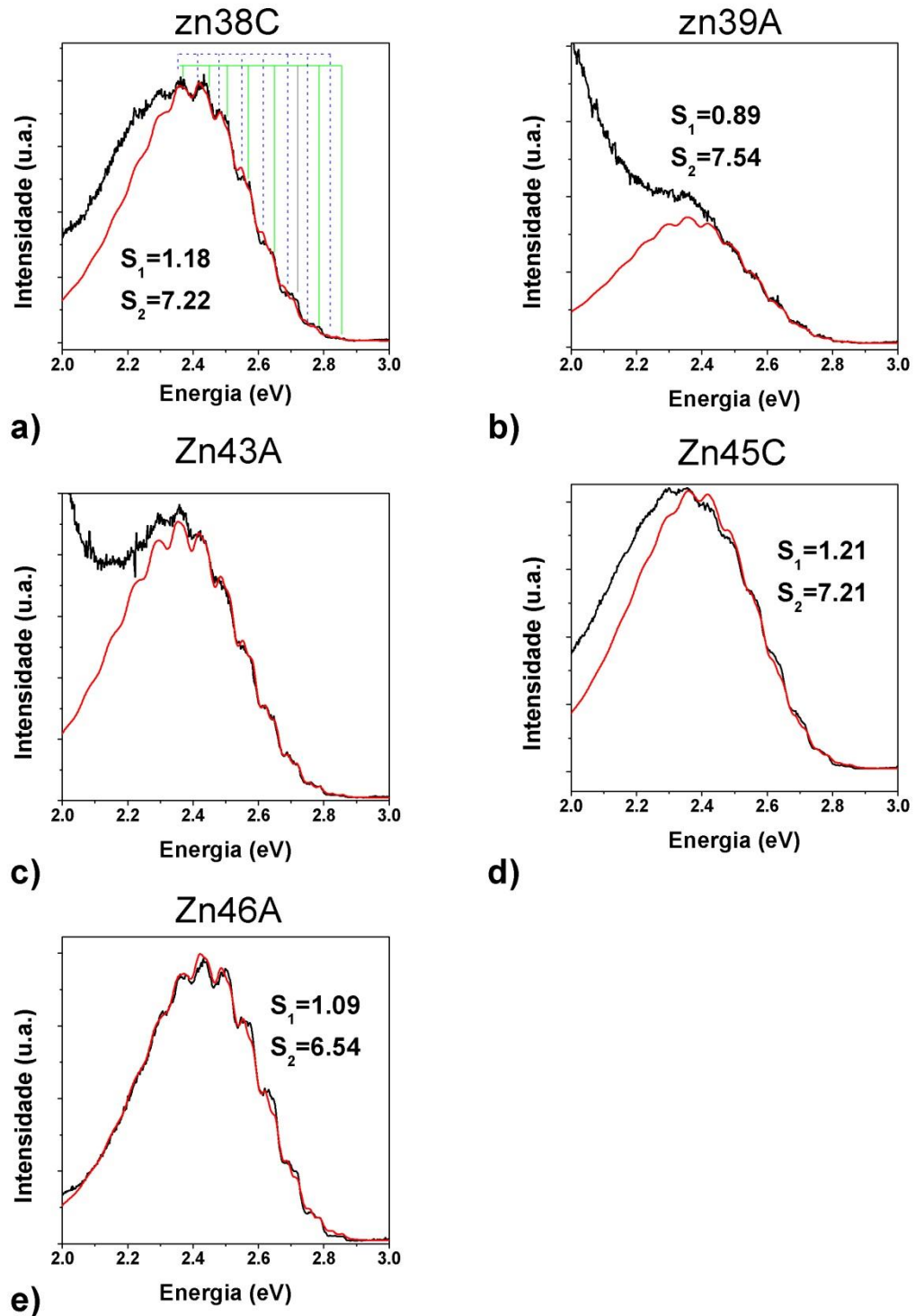


Figura 6-10 Espectros de luminescência de vários filmes depositados por Rf-Sputtering que evidenciam a emissão verde estruturada (linha preta) e correspondentes ajustes (linha vermelha) de acordo com o modelo de Reynolds (Anexo D). Os espectros foram obtidos a 14 K sob excitação banda a banda.

Tabela 6.3 Fatores de Huang-Rhys e energias dos fonões estimados a partir do ajuste (Anexo D)

Amostra	S1	S2	w1 (meV)	w2 (meV)
Zn38c	1.14	7.14	72	65
Zn39a	1.58	7.16	72	70.0
Zn43a	1.39	7.56	72	68.85
Zn45c	1.28	7.34	72	68.47
Zn46a	1.06	6.62	72	67.06
Crystec	1.57	6.69	72	67.38

S1 fator de acoplamento elétron-fonão 1, S2 fator de acoplamento elétron-fonão 2, w1 energia do fonão 1, w2 energia do fonão 2

Embora se tenham mencionado dois dos principais modelos de recombinação associados à banda verde estruturada (o de Dingle [3] e o de Reynolds [14]) é importante referir que esta constitui uma das bandas de emissão mais estudadas e reportadas na literatura sendo comum a identificação da mesma associada a diferentes tipos de defeitos intrínsecos e extrínsecos e também a diferentes processos de recombinação [1, 10, 16, 18]. Da literatura infere-se uma vasta panóplia de informação distinta quanto à localização do máximo de emissão desta e outras bandas, como mencionado no capítulo 3 (Figura 3-14) e que, em jeito de síntese, se resume na tabela 6.4

Tabela 6.4 Posição energética e natureza das diferentes transições associadas a diferentes defeitos intrínsecos e extrínsecos presentes no ZnO. Tabela adaptada de [16]

ref	máximo de emissão (eV)	Modelo de recombinação	contaminante	obs.	referência
GL4	2.47	DAP	Cu	estruturada	[16]
GL3	2.42	DAP		não	[16]
	2.4	DAP/PF		estruturada	[7]
	2.45	DL			[8]
	2.45				[2]
GL2	2.38			não	[16]
				estruturada	
YL3	2.25			não	[16]
				estruturada	
YL2	2.19			não	[16]
	2.20	DAP	Li	estruturada	[9]
YL1	2.15			não	[16]
				estruturada	

DAP-> par dador-aceitador, PF-> potenciais de flutuação, DL-> defeito profundo

Com base nos resultados ilustrados na Figura 6-10 procedeu-se à identificação das contribuições adicionais na luminescência na região espectral de menores energias, obtidas após

a subtração da banda verde reconstruída. Sendo a presença destas contribuições adicionais evidente nos filmes Zn39A e Zn43A como ilustrado na Figura 6-11.

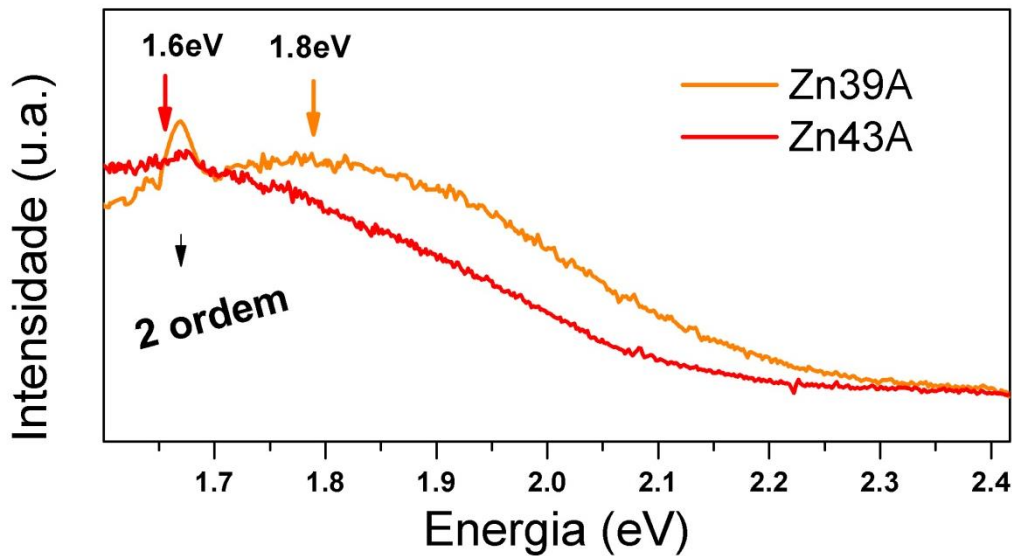


Figura 6-11 Contribuições adicionais para a luminescência das amostras na região de menores energias obtidas após a subtração da banda verde reconstruída (resultados a 14 K).

O resultado apresentado na Figura 6-11 evidencia a presença de outros centros óticos com máximos a ~1.8 eV e ~1.6 eV evidentes nas amostras Zn39A, e Zn43A, na mesma gama de energia das bandas descritas no capítulo 5, descritas como bandas de emissão no vermelho.

No caso das amostra Zn38C e Zn45C, considerando os resultados apresentados na Figura 6-10 a) e d), estes parecem sugerir a presença de uma emissão laranja, embora esta análise careça de estudos adicionais de otimização do ajuste e de confirmação se o alargamento para menores energias não dependerá apenas das condições experimentais. A amostra Zn46A (amostra depositada a mais alta temperatura 749 °C) constitui a única amostra que não evidencia uma banda a menores energias como se pode ver na Figura 6-10 e).

À semelhança do realizado quer no capítulo 5, quer na análise das emissões excitónicas neste capítulo, realizaram-se estudos da dependência da luminescência com a temperatura e densidade de excitação, com o objetivo de clarificar e compreender a natureza dos centros óticos e eventuais relações com os parâmetros de deposição e qualidade estrutural dos filmes.

6.2.4 Dependência da intensidade de emissão com a temperatura

A dependência da emissão verde para diferentes temperaturas compreendidas entre 10 K e a temperatura ambiente para as amostras Zn38A, Zn39A, Zn43A e Zn46A está ilustrada na Figura 6-12.

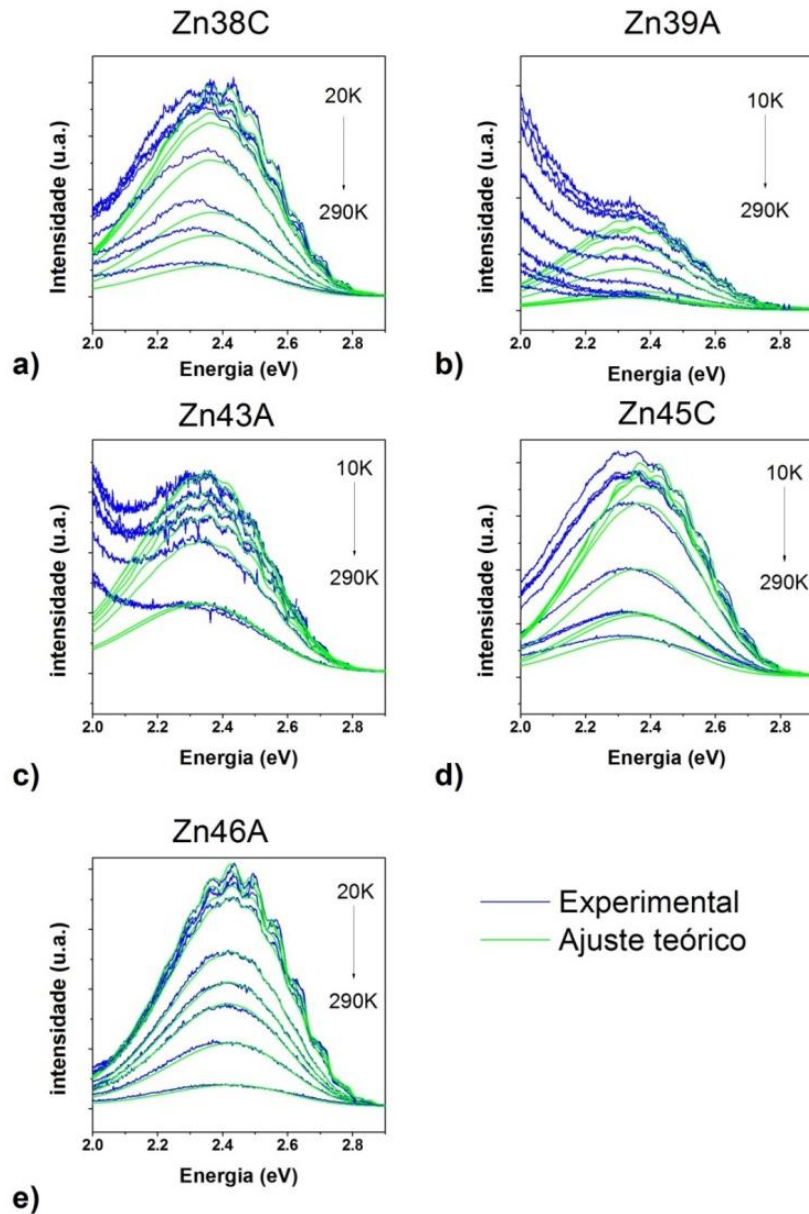


Figura 6-12 Espetros de fotoluminescência da banda verde estruturada em função da temperatura após excitação banda a banda (325 nm). Linhas azuis: resultados experimentais; linhas verdes: ajuste teórico de acordo com o modelo de Reynolds.

Os espectros foram obtidos sob excitação banda a banda e para além dos resultados experimentais inclui-se, para cada temperatura e em cada amostra, a reconstrução da banda com base no modelo de Reynolds descrito na seção anterior, permitindo posteriormente por desconvolução, a análise das bandas localizadas a menor energia. O máximo de emissão não se altera com o aumento a temperatura enquanto a estrutura fina desaparece devido ao alargamento das transições com acoplamento vibrónico. A partir dos resultados dos ajustes foi calculada a intensidade integrada da banda verde em função da temperatura, cujos resultados se apresentam na Figura 6-13.

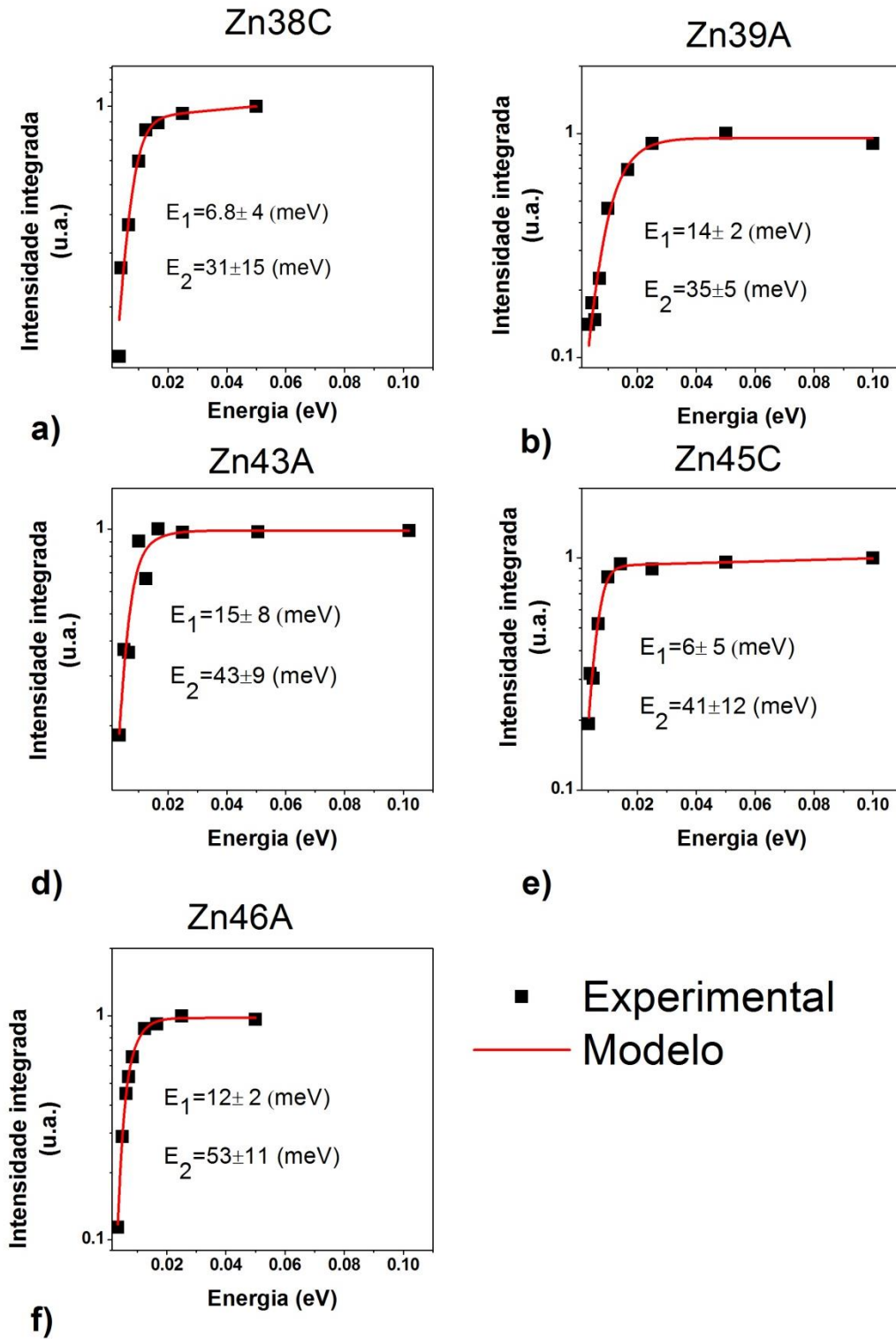


Figura 6-13 Evolução da intensidade integrada da banda verde em função de $1/T$ para as amostras Zn38C, Zn39A, Zn45C e Zn46A.

A intensidade da emissão decresce com o aumento da temperatura (Figura 6-12), os andamentos da intensidade integrada foram ajustados de acordo com o modelo clássico de Arrhenius estabelecido na equação (3.19) considerando dois processos de desexcitação não radiativa como representado na Figura 6-13. A Tabela 6.5 resume as diferentes energias de ativação estimadas para a banda verde das diferentes amostras considerando este modelo.

Tabela 6.5 Resumo dos resultados obtido considerando o modelo de Arrhenius descrito na equação (3.19).

Ref.	E_{a1} (meV)	E_{a2} (meV)
Zn38C	6.8±4	31±15
Zn39A	14±2	35±5
Zn43A	15±8	43±9
Zn45C	6±5	41±12
Zn46A	12±2	53±11

As energias de ativação estimadas, nomeadamente a extinção térmica que ocorre na região de maiores temperaturas, encontra-se, dentro dos limites do erro, em concordância com o reportado por outros autores para este centro ótico [36, 37], esta concordância está provavelmente relacionada com o mecanismo de desexcitação intrínseco do próprio centro ótico. Contrariamente à mais alta energia de ativação, a mais baixa energia de ativação identificada na região de menores temperaturas, sugere que esteja relacionada com a dependência da seção eficaz de captura de portadores do defeito com a temperatura [38], ou envolver a dissociação de excitões devido a gradientes de potencial criados nas regiões de depleção [39], à semelhança do descrito para a linha 3.33 eV. Refira-se ainda que a presença de regiões de depleção resulta na variação da localização relativa do nível de Fermi no material e consequentemente afeta os estados de carga dos defeitos [40, 41], conduzindo inevitavelmente a comportamentos óticos distintos dos defeitos, dependendo da sua localização ao longo da barreira de depleção [42]. Por exemplo, este comportamento encontra-se documentado para alguns dos defeitos comumente assumidos na recombinação da banda verde, tais como os diferentes estados de carga das lacunas de oxigénio [43], zinco[44] e do cobre [12]. O papel das regiões de depleção no comportamento com a temperatura das bandas verdes é aqui enfatizado com base na identificação prévia de defeitos de superfície nestas amostras, que poderão ter um papel preponderante comparativamente com as condições de deposição.

Como se mostrará em subseções posteriores, à semelhança dos filmes estudados no capítulo 5, também estes apresentam heterogeneidades de estequiometria e heterogeneidade estrutural em profundidade e lateralmente. Deste modo, e como a análise de macro-PL é uma técnica sem resolução espacial, a análise dos dois mecanismos de extinção térmica refletem a

globalidade dos processos na amostra como um todo, ou seja, resultam de uma sobreposição de regiões em que podem estar envolvidos diferentes processos não radiativos [45]. Nesta perspectiva, embora os modelos clássicos usados no estudo de transições óticas associadas à presença de defeitos pontuais em monocristais possam ser utilizados na descrição dos fenômenos, a análise das diminuições da energia de ativação dos processos convencionais [44], deve ter em conta considerações adicionais no caso de amostras heterogêneas com elevada densidade de defeitos, fronteiras de grão e onde os efeitos de estados de superfície assumem um papel importante, tal como se identificou para o caso da linha 3.33 eV.

Na Figura 6-14 ilustra-se o comportamento com a temperatura das bandas de emissão localizadas a menor energia obtidas após a subtração da banda verde do espectro total. Seguindo a descrição prévia sobre estas bandas, optou-se por efetuar apenas o estudo das amostras Zn39A e Zn43A cuja intensidade das bandas no vermelho permitiu efetuar um adequado tratamento dos dados.

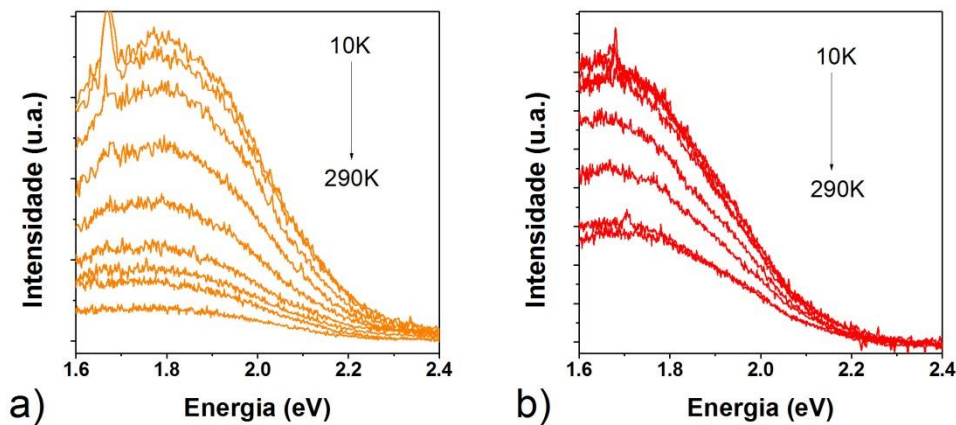


Figura 6-14 Dependência da fotoluminescência com a temperatura das emissões no vermelho identificadas nas amostras a) Zn39A e b) Zn43A.

No caso das bandas presentes nas amostras Zn39A e Zn43A, foi seguida uma metodologia idêntica à apresentada no capítulo 5, ou seja, foram ajustadas considerando uma única curva gaussiana. O resultado global dos ajustes ao espectro experimental global está ilustrado na Figura 6-15 à esquerda e à direita apenas o andamento das bandas vermelhas.

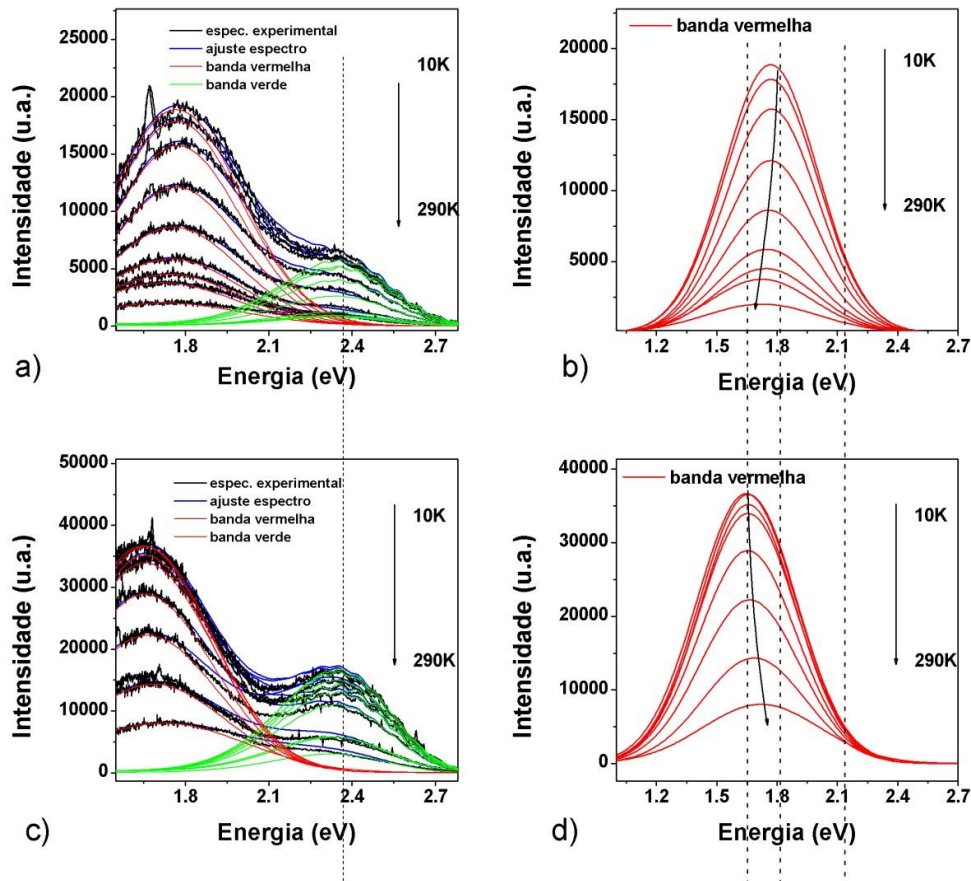


Figura 6-15 Espectros de fotoluminescência globais das bandas verde e vermelha para as amostras Zn39A (em cima) e Zn43A (em baixo). A linha azul corresponde ao espectro experimental, a verde ao ajuste da banda verde e a vermelha ao ajuste da banda vermelha. Do lado direito da figura encontra-se a dependência da emissão vermelha com a temperatura.

As bandas vermelhas observadas nas amostras Zn39A e Zn43A possuem máximos de emissão a ~ 1.77 eV e ~ 1.65 eV a baixa temperatura. A intensidade da emissão das bandas nas duas amostras decresce com o aumento da temperatura em conformidade com a ocorrência de processos não radiativos que competem com os radiativos. A banda vermelha na amostra Zn39A desvia-se de ~ 50 meV para menores energias com o aumento da temperatura, enquanto a banda vermelha na amostra Zn43A exibe um comportamento oposto, desviando-se ~ 70 meV para maiores energias, como mostra a Figura 6-16 a).

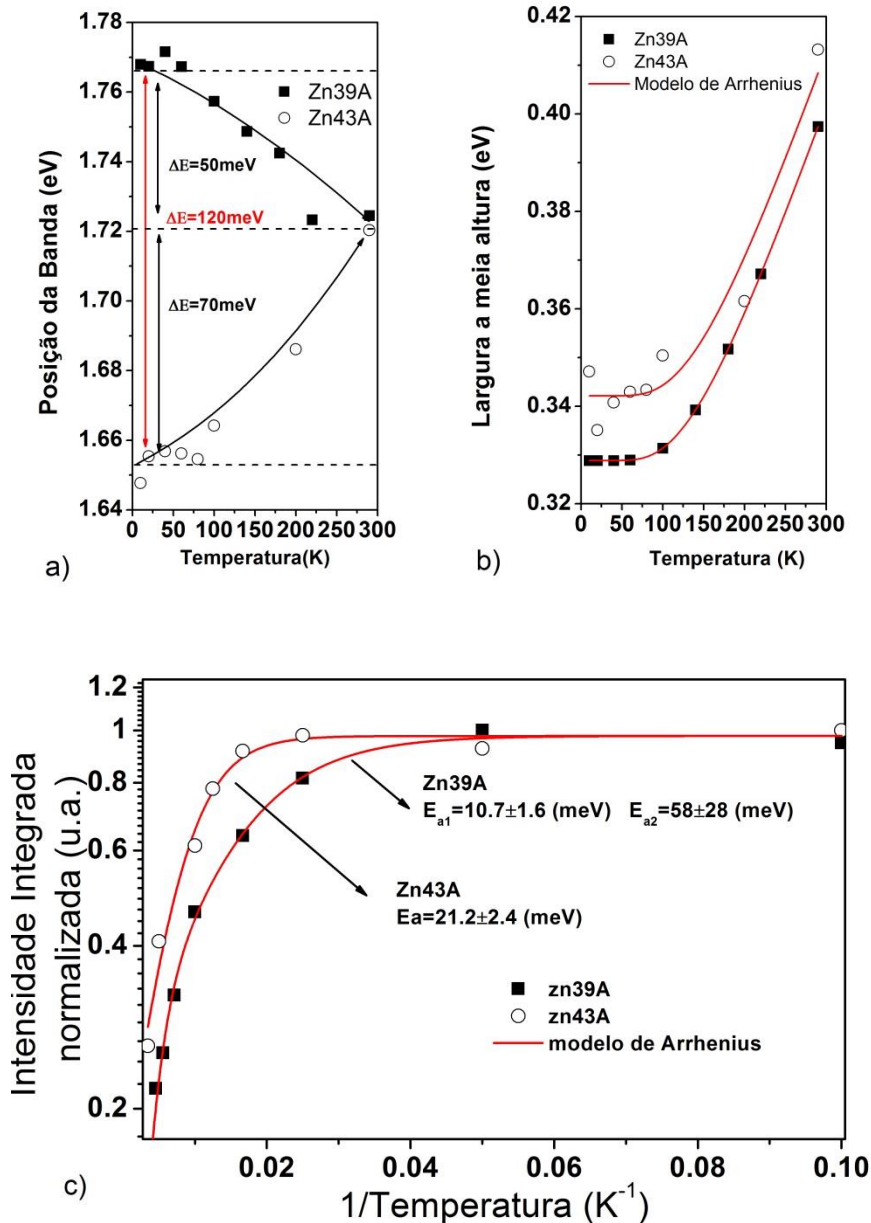


Figura 6-16 Evolução da posição do máximo de emissão (a), largura a meia altura (b) e intensidade integrada (c) com a temperatura das bandas vermelhas observadas nas amostras Zn39A e Zn43A. As linhas a cheio apresentadas nos gráficos (b) e (c) correspondem aos ajustes teóricos com base nas equações (3.29) e (3.19), respectivamente, descritas no capítulo 3. No gráfico (a) a linha a preto corresponde a uma linha de tendência do máximo de emissão da banda.

O aumento da temperatura favorece o alargamento da largura a meia altura das bandas, tendência ajustada segundo a equação (3.29) à semelhança do realizado no capítulo 5. Com o objetivo de se inferir quanto aos modelos de recombinação destas bandas, foi estimada a energia de ativação para os processos de extinção térmica da luminescência (Tabela 6.6) considerando a equação (3.19). No caso da amostra Zn43A, o comportamento da banda centrada a 1.65 eV é análogo ao descrito no capítulo 5 para as bandas vermelhas das amostras Zn33D e Zn30A, no que concerne ao desvio do máximo de emissão, sugerindo a ionização de uma impureza

superficial. De facto, se a energia de ativação de ~ 20 meV corresponder à deslocalização térmica de excitações ligados a dadores superficiais envolvidos numa recombinação de natureza DAP com aceitadores profundos, de acordo com a regra de Haynes (equação (3.6)) pode estar envolvido um dador superficial cuja energia de ionização se localiza entre 60 a 70 meV. Dadores com esta energia de ionização foram previamente reportados no ZnO [1, 19, 20]. O envolvimento destes dadores justificaria o desvio para maiores energias de cerca de ~ 70 meV observado nesta amostra. Paralelamente, implicaria que o aceitador profundo se localizasse a ~ 1.7 eV abaixo da banda de condução. De acordo com o esquema apresentado na Figura 6-1 o oxigénio em lugar de zinco (O_{Zn}) constitui um potencial candidato para esta recombinação. Contudo, relembra-se que de entre os defeitos intrínsecos estes defeitos *antisite* possuem elevadas energias de formação e são improváveis em condições de equilíbrio, embora prováveis em amostras com baixa estequiometria. A confirmação do modelo de recombinação poderia ter sido realizada com base em medidas da dependência da luminescência em função da intensidade de excitação e do tempo que não puderam ser concretizadas durante o decorrer deste trabalho.

No caso da amostra Zn39A, cujo máximo de emissão ocorre a 1.77 eV a 10 K desviando-se progressivamente para menores energias com o aumento da temperatura, a evolução da intensidade integrada é bem ajustada com o modelo de Arrhenius (equação (3.19)) considerando duas energias de ativação para a descrição dos processos não radiativos. Esta banda, também vastamente reportada na literatura (ver capítulo 5), tem sido associada a modelos de recombinação que envolvem defeitos intrínsecos, nomeadamente os aceitadores profundos relacionados com a lacuna de zinco, V_{Zn} [1, 46, 47] ou oxigénio localizado em posições intersticiais, O_i , [1, 48], embora este último possua uma maior energia de formação. À semelhança do descrito no capítulo 5, se admitirmos que as V_{Zn} possam estar envolvidas nesta recombinação é plausível assumir um modelo de recombinação DAP implicando a intervenção de um dador superficial na transição. Se tal for o caso, a primeira energia de ativação (~ 11 meV) sugere um possível envolvimento de deslocalização térmica de excitações ligados a dadores superficiais envolvidos na transição radiativa com os aceitadores profundos relacionados com as V_{Zn} . A localização energética de tais estados superficiais pode ser estimada através da regra de Haynes (equação (3.6)), dando lugar à energia de ionização do dador de 37 meV, que é precisamente o valor reportado para a energia de ionização do dador de Zn_i [49] um dos defeitos intrínsecos com menor energia de formação no ZnO e que é por muitos considerado como sendo o dador dominante no óxido semiconductor [1, 18], estando bem estabelecido que estes dadores não são estáveis à temperatura ambiente [17], justificando a ionização dos mesmos. Embora não se tenham realizado medidas da dependência da intensidade de excitação e medidas com dependência temporal que justifiquem assumir a validade do modelo DAP colocado como

hipótese, os estudos com temperatura indiciam que este modelo pode ser o adequado na descrição da banda 1.77 eV. Importa ainda mencionar que para esta amostra (Zn39A) foi observado um desvio do máximo de emissão para menores energias em função da temperatura, localizando-se o máximo a 1.72 eV à temperatura ambiente (Figura 6-16 a)). Com base no modelo considerado na discussão, este comportamento pode ser justificado através do favorecimento de uma transição e-A com o aumento da temperatura, em detrimento da recombinação DAP. Se tal for o caso, e considerando a energia de hiato energético do material à temperatura ambiente de 3.334 eV [18, 20] o nível de energia do aceitador profundo localizar-se-ia ~1.6 eV abaixo da banda de condução em concordância com o descrito no capítulo 5 para o caso de pequenos agregados de V_{Zn} ou V_{Zn} isoladas.

Relativamente ao modelo assumido é importante efetuar considerações adicionais quanto ao desvio do máximo de emissão. Frequentemente, a passagem de uma transição DAP para uma transição e-A é acompanhada de um desvio inicial do máximo de emissão para maiores energias, sendo que posteriormente o máximo de emissão acompanha o desvio para menores energias do hiato energético do material com a temperatura (~100 meV). Tais situações não foram observadas na totalidade nesta emissão. Nesse sentido, e atendendo à concordância de valores discutida acima, coloca-se como hipótese que estes factos possam estar relacionados com deformações das bandas (flutuações de potencial) geradas pela presença de defeitos de superfície que estão presentes nesta amostra como evidenciado na seção 6.4 e que de algum modo mascarem os efeitos mencionados.

Tabela 3.6 Resumo das energias de ativação estimadas considerando o modelo de Arrhenius (equação (3.19)) e parâmetros que justificam o alargamento das bandas com base na equação (3.29) para as amostras Zn39A e Zn43A.

	E_{a_1} (meV)	E_{a_2} (meV)	S	E _{fonão} (meV)	ΔE (meV)
Zn39A	10.7 ± 1.6	58 ± 28	10.5 ± 0.4	40.7 ± 0.4	50
Zn43A	21.2 ± 2.4	–	11.0 ± 3.2	43.5 ± 2.2	70

6.3 Caracterização morfológica por microscopia de força atômica

Ao longo dos subcapítulos anteriores dedicados ao estudo das propriedades óticas ficou evidente a necessidade de informação adicional sobre a morfologia e propriedades estruturais das amostras, como discutido no capítulo 5. Em particular, no caso das amostras em estudo neste capítulo, as transições óticas na região de maiores energias (próxima do limiar de absorção

do ZnO), revelaram estar relacionadas com a presença de defeitos de superfície. Neste subcapítulo foi feita uma análise da superfície das amostras Zn39A, Zn45C e Zn46A por microscopia de força atômica ilustrada na Figura 6-17, por forma a tentar a verificar uma possível correlação da morfologia com as propriedades óticas. Refira-se que existem diferentes trabalhos reportados na literatura que correlacionam a morfologia com diversos centros óticamente ativos, em particular o papel das fronteiras de grão e dos defeitos de superfície na formação de regiões de depleção [50, 51] e o modo como estas afetam o estado de carga dos diferentes defeitos.

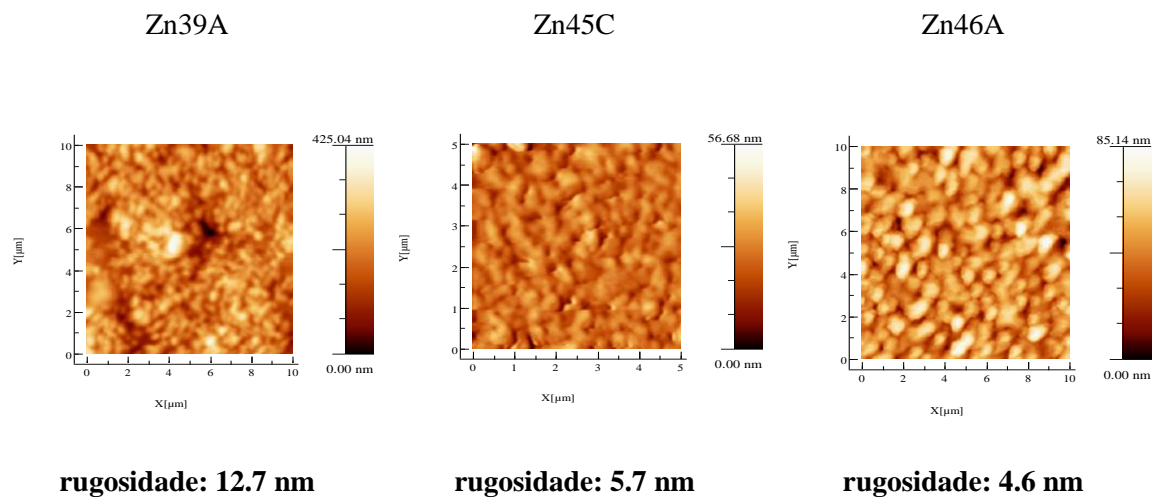


Figura 6-17 Imagens de microscopia de força atômica das amostras Zn39A, Zn45C e Zn46A.

As imagens de AFM (Figura 6-17) evidenciam que as amostras que apresentam uma superfície com grãos de maior dimensão e mais bem definidos correspondem às amostras crescidas a maior temperatura, como é o caso da amostra Zn46A. Esta corresponde também à amostra que exibe menor rugosidade, que do ponto de vista ótico, é a amostra que possui maior intensidade relativa da emissão 3.33 eV (excitação ligado a defeitos de superfície) e maior intensidade da banda verde. A amostra Zn39A depositada a menores temperaturas e na ausência de PPO₂, corresponde à amostra com maior rugosidade de superfície. Do ponto de vista ótico esta amostra exibe também a emissão 3.33 eV (das três amostras a de menor intensidade relativa) e apresenta a menores energias uma banda dominante a 1.77 eV. A amostra Zn45C, crescida a uma temperatura intermédia e na presença de oxigénio, apresenta uma rugosidade intermédia. Esta amostra exibe uma intensidade relativa intermédia para a linha 3.33 eV, e apresenta a menores energias como recombinação radiativa dominante a banda verde, embora

sobreposta a uma emissão amarela. As imagens de AFM sugerem que ocorre um aumento de grão com o aumento da temperatura de deposição e com a presença de oxigênio. Na situação de maiores tamanhos de grão e menor rugosidade a banda verde parece dominar entre as bandas largas. De igual modo, e como se ilustra na Figura 6-18 a análise parece sugerir uma tendência para a linha 3.33 eV sendo a intensidade relativa desta maior nas amostras com menor rugosidade e maior tamanho de grão.

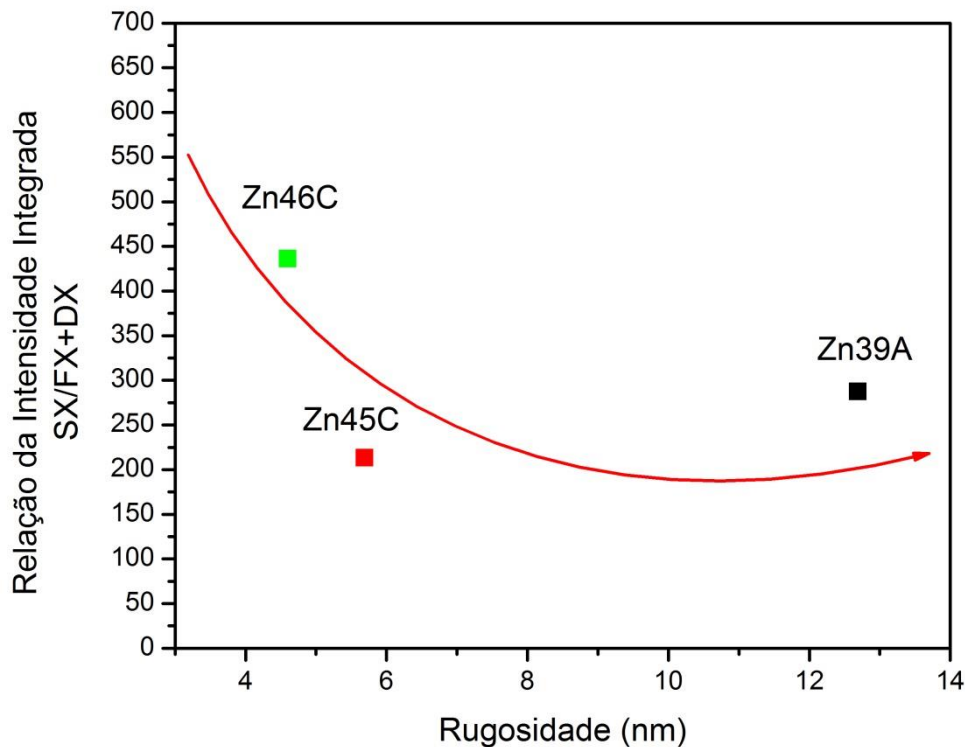


Figura 6-18 Relação de áreas das emissões excitônica com a rugosidade. A linha a vermelho corresponde uma linha de tendência.

6.4 Caracterização composicional e estrutural por retrodispersão de Rutherford

A análise composicional e estrutural das amostras Zn38C e Zn43A foi efetuada de forma semelhante à descrita no capítulo 5. A razão para a escolha destas duas amostras relaciona-se com o facto da amostra Zn38C ter sido crescida a baixa temperatura e na ausência de PPO₂, tendo como banda dominante a banda verde, e no caso da amostra Zn43A, crescida a maior temperatura e na presença de PPO₂, para além da banda verde observa-se também a

contribuição da banda vermelha centrada a 1.65 eV. Ambas as amostras possuem emissões de excitões ligados, incluindo a linha 3.33 eV. Nas Figuras 6-19 e 6-20 podemos ver que, tal como para as amostras estudadas no capítulo 5, os espectros de RBS obtidos com um feixe de partículas de 2 MeV de energia, é caracterizado por diferentes barreiras associadas ao Zinco e Oxigénio presentes no filme e ao Alumínio e Oxigénio presentes no substrato.

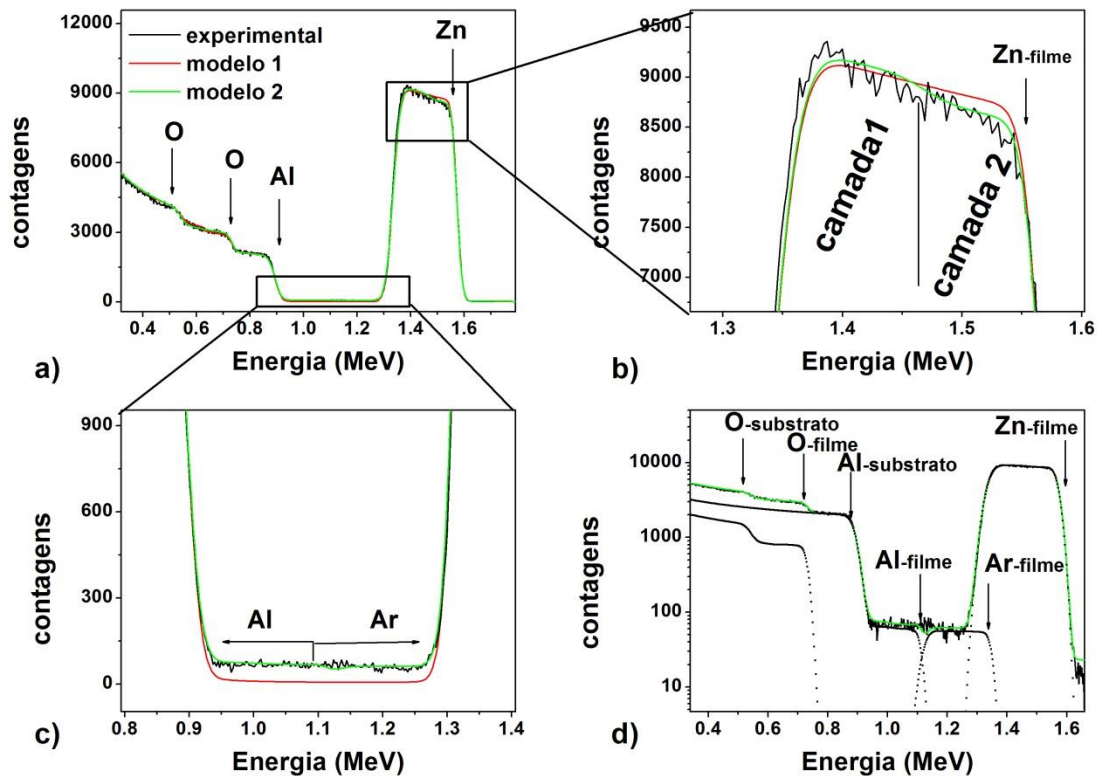


Figura 6-19 Resultados de RBS da amostra Zn38C. a) linha a preto, espectro de RBS obtido com um energia de feixe incidente de 2 MeV, linha vermelha e verde ajustes considerando dois modelos obtidos com o programa NDF, b) comparação dos diferentes modelos na região associada à barreira do Zinco, c) comparação dos resultados obtidos com os modelos distintos na região associada ao Alumínio e Árgon, d) diferentes contribuições consideradas no modelo representado a verde.

De modo a estimar a composição destes filmes com resolução em profundidade foram utilizados dois modelos. Um dos modelos assume a presença de um filme homogéneo em profundidade sem contaminantes, o segundo modelo assume a presença de contaminantes tais como o Árgon e o Alumínio. A consideração destas contaminações é justificada pelas mesmas razões já descritas no capítulo 5, e tal como no capítulo 5 deveremos ter em atenção os diferentes efeitos que poderão afetar a sua correta estimativa e identificação.

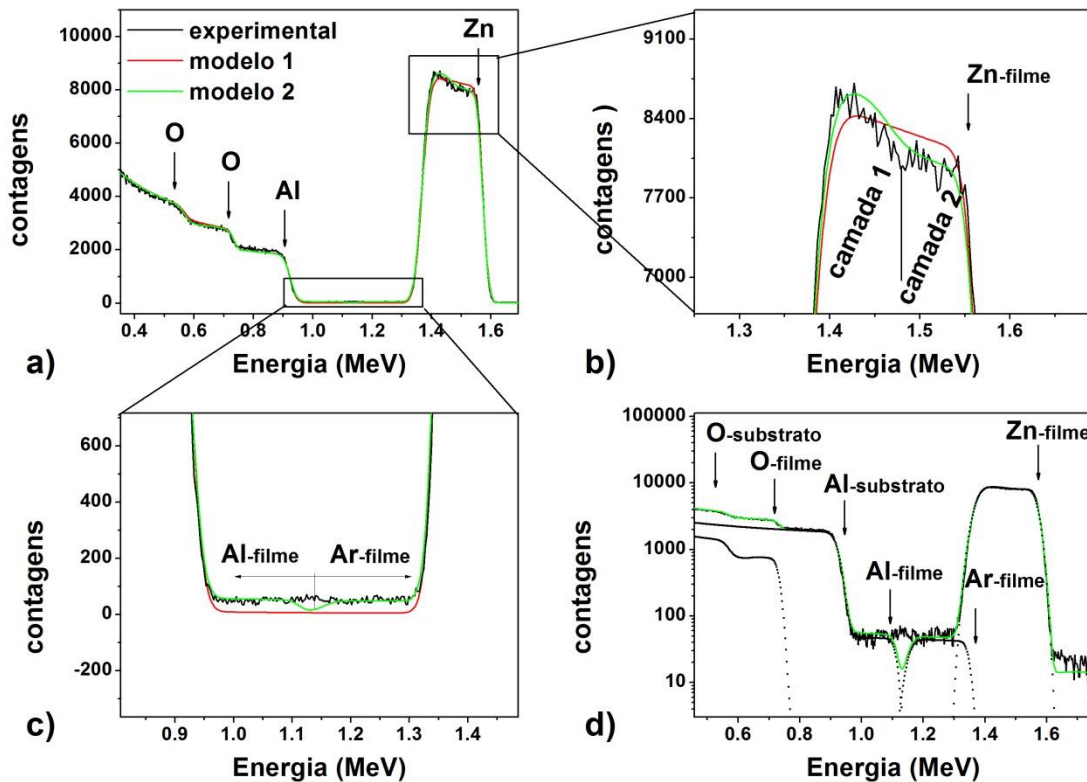


Figura 6-20 Resultados de RBS da amostra Zn43A. a) linha a preto, espetro de RBS obtido com um energia de feixe incidente de 2 MeV, linha vermelha e verde ajustes considerando dois modelos obtidos com o programa NDF, b) comparação dos diferentes modelos na região associada à barreira do Zinco, c) comparação dos resultados obtidos com os modelos distintos na região associada ao Alumínio e Árgon, d) diferentes contribuições consideradas no modelo representado a verde.

Como podemos ver para ambas as amostras o modelo com o qual se obtém o melhor ajuste é o modelo de duas camadas que considera heterogeneidade em profundidade e a presença de Árgon e Alumínio. Nas Figuras 6-20 a) e c) vê-se claramente a melhoria do ajuste quando se considera um modelo que tem em conta a heterogeneidade de composição em profundidade e a presença de contaminantes. Na Figura 6-21 ilustra-se o perfil dos contaminantes em profundidade e a composição dos filmes, estimada de acordo com o descrito no capítulo 4.

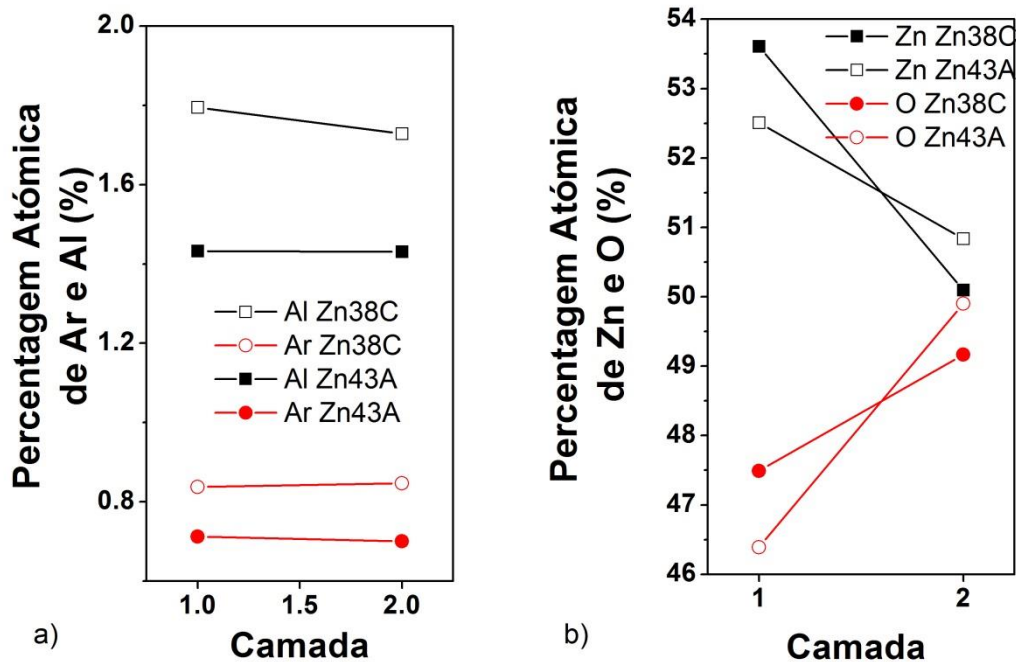


Figura 6-21 a) Percentagem atômica dos contaminantes (Al e Ar) considerados no modelo que melhor reproduz o espectro experimental de RBS, b) estequiometria dos filmes estimada a partir do modelo que melhor reproduz o espectro experimental de RBS.

Nas duas amostras estudadas por RBS podemos ver que junto à superfície a estequiometria aproxima-se da ideal, 50% Oxigénio, 50% de Zinco, enquanto junto à interface, há um desvio da estequiometria ideal, sendo os filmes nesta região mais ricos em Zinco e à semelhança do discutido no capítulo 5, sugere que junto à interface podem existir mais lacunas de oxigénio. Este efeito é mais visível na amostra Zn43A (depositada na presença de PPO₂), sendo que é ao mesmo tempo nesta amostra que a estequiometria se aproxima mais do valor ideal junto à superfície. Este resultado revela que o arrefecimento em atmosfera de Oxigénio poderá ter um papel importante na otimização da estequiometria do filme. Por outro lado, a amostra Zn38C foi depositada sem PPO₂, a uma menor temperatura e sujeita a um arrefecimento natural, parâmetros que podem estar na origem de uma não estequiometria à superfície do filme.

A amostra Zn43A é também a amostra que apresenta menor concentração de contaminantes tanto de Alumínio como de Árgon. Contrariamente, a amostra Zn38C exibe o maior valor de concentração de Alumínio embora a sua presença não seja justificada pela temperatura de deposição que, sendo menor, deveria conduzir a uma menor difusão do contaminante no filme. Entre as hipóteses mais aceitáveis para justificar este resultado encontra-

se a estequiometria do ZnO na interface com o substrato que pode constituir uma barreira de difusão. Tomando como exemplo o caso do filme Zn43A o facto de ser mais rico em Zinco na interface com o substrato poderá contribuir para uma menor difusão do Alumínio, comportando-se o zinco como uma barreira de difusão. Para além da estequiometria diferenças estruturais como a densidade de deslocações podem justificar uma diferença na difusão de contaminantes [52]. Quanto à presença de maior concentração de Árgon no filme Zn38C esta poderá ser justificada pelo facto da temperatura de deposição desta amostra ser menor, pelo que a energia cinética das partículas adsorvidas deverá ser menor resultando assim numa menor libertação de Árgon.

Na Figura 6-22 a) e b) estão representados, para as duas amostras, os espectros de RBS obtidos com o feixe com uma direção aleatória e canalizada segundo a direção de crescimento [0001]. O facto do rendimento do espectro canalizado ser bastante menor reflete que as amostras estão orientadas. A partir destes dois espectros é possível estimar o rendimento mínimo em profundidade.

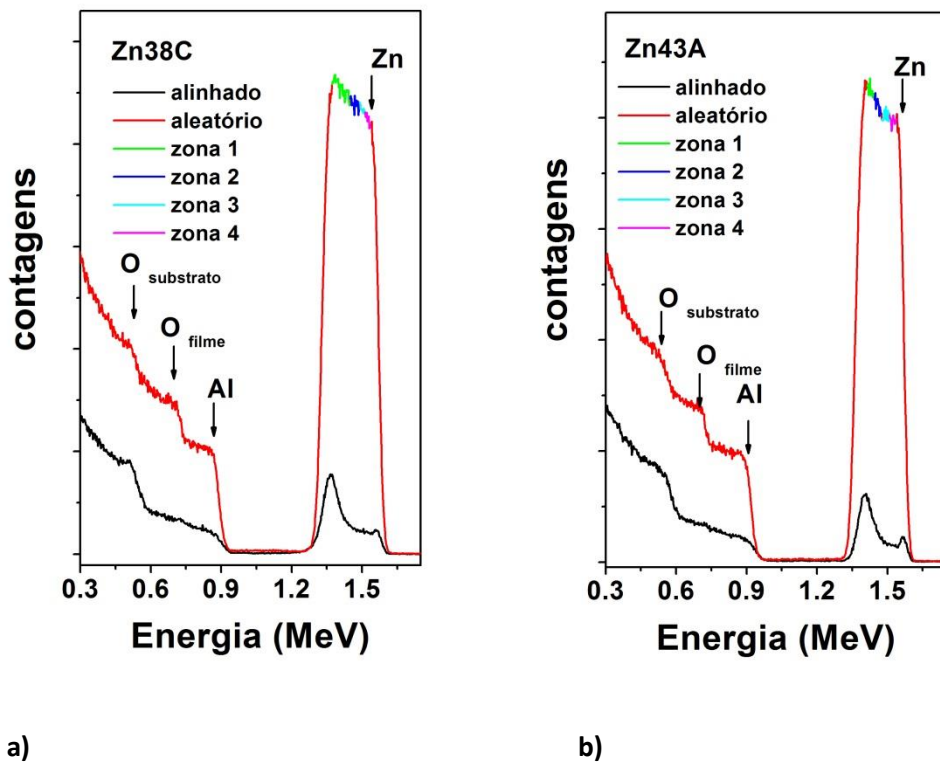


Figura 6-22 Espectros de RBS *random* e canalizado segundo o eixo-*c* a) amostra Zn38C, b) amostra Zn43A.

Na Figura 6-22, estão assinaladas com diferentes cores as regiões consideradas para a estimativa do rendimento mínimo, que correspondem a diferentes regiões em profundidade. Na Figura 6-23 representa-se o rendimento mínimo em função das diferentes zonas. Desta figura ressalta o facto da amostra Zn43A ter um rendimento mínimo consideravelmente menor, nomeadamente junto à superfície, quando se compara com os resultados da amostra Zn38C. Este resultado corrobora os resultados de uma melhor estequiometria para a amostra Zn43A junto à superfície. A título de comparação apresenta-se na mesma figura o resultado obtido para a amostra Zn30A (capítulo 5), que não exibia luminescência na região verde, e que revela uma qualidade estrutural análoga à amostra Zn43A. Estas amostras, crescidas com parâmetros de deposição semelhantes (temperatura, tempo, potência RF, PPO₂, à exceção do arrefecimento) possuem uma melhor qualidade estrutural do que a amostra Zn38C, depositada a menor temperatura e na ausência de PPO₂. Ou seja a presença da banda verde nas amostras Zn38C e Zn43A deverá ser afetada por algum tipo de defeito ao qual o RBS não é sensível, entre os quais contaminantes em baixa concentração (dos quais não podemos excluir o cobre), frequentemente detetados oticamente.

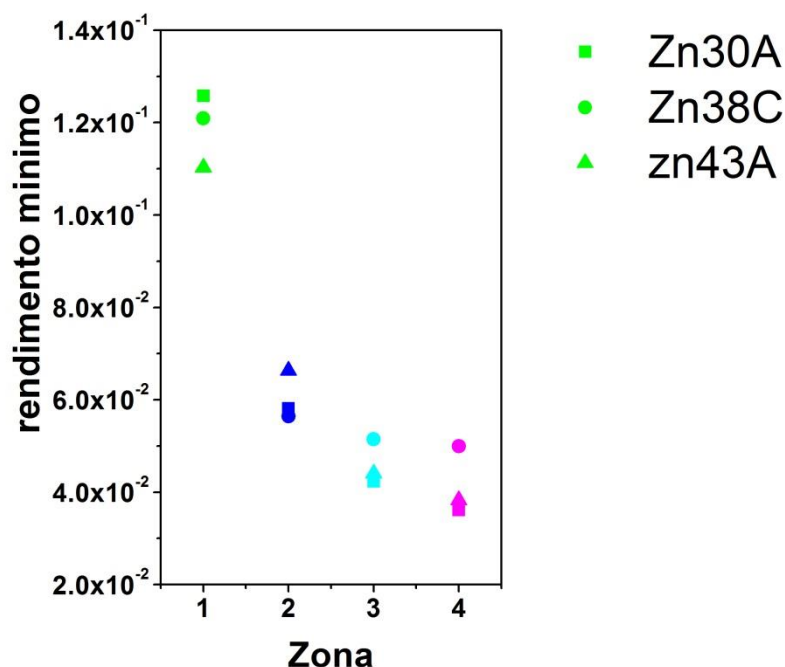


Figura 6-23 Dependência do rendimento mínimo para as amostras Zn38C e Zn43A estimado nas diferentes zonas (a diferentes profundidades) indicadas na figura 6-22. Na figura inclui-se ainda os dados referentes à amostra Zn30A (Figura 5-31).

Seguindo a metodologia apresentada no capítulo 5 foi feito um estudo da dependência da descanalização com a energia do feixe de RBS. Esta metodologia, já descrita no capítulo 4 e aplicada no capítulo 5, permite distinguir o tipo de defeitos dominantes presentes nos diferentes filmes. Na Figura 6-24 a) mostra-se, para a amostra Zn38C, a dependência do espectro de RBS canalizado e aleatório obtido sob diferentes energias do feixe incidente. Na mesma figura também se evidenciam as duas regiões consideradas para o cálculo do rendimento mínimo, que correspondem de forma direta a diferentes regiões em profundidade. As Figura 6-24 b) e c) ilustram as tendências para a região 1 (região próxima da interface com o substrato) e 2 (região mais próxima da superfície). Estas tendências são em tudo semelhantes às obtidas para a amostra Zn30A (Figura 5-32), ou seja, os dados sugerem que junto à interface com o substrato o tipo de defeitos dominantes sejam as deslocações e junto à superfície o tipo de defeitos dominantes sejam os defeitos pontuais.

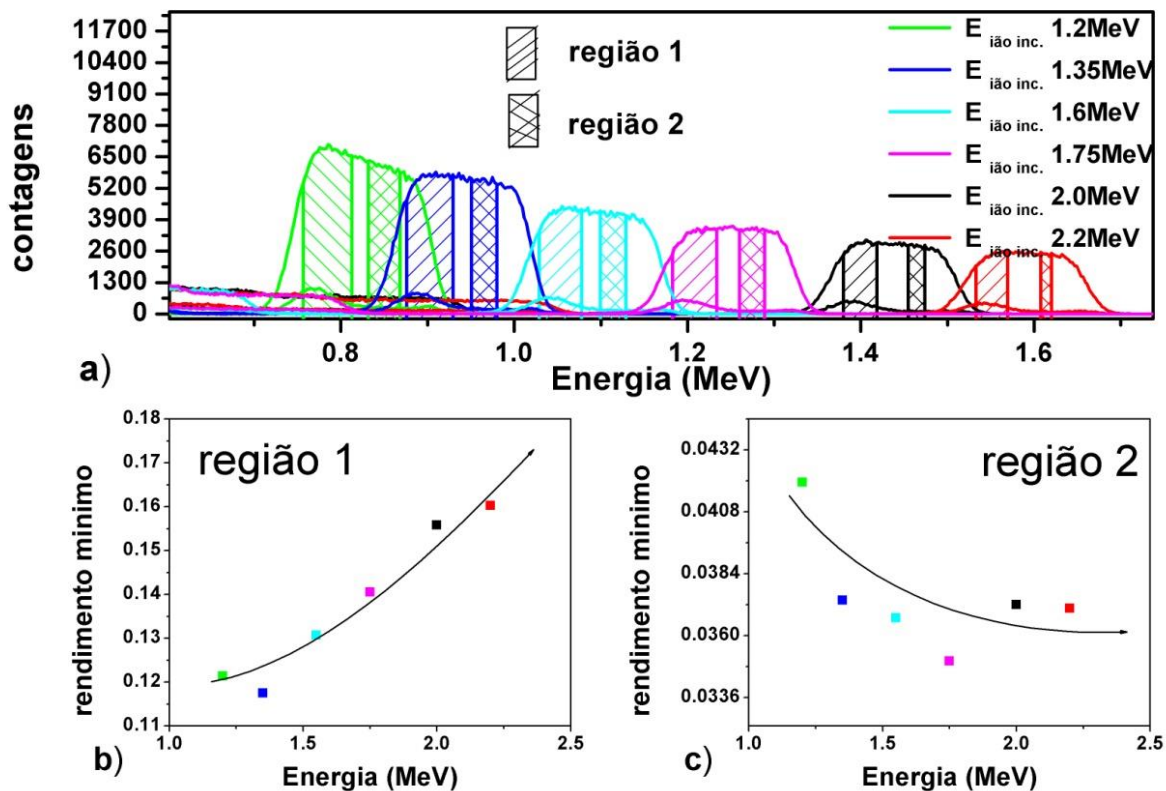


Figura 6-24 a) Espectros de RBS canalizados e *random* obtidos para a amostra Zn38C com diferentes energias de canalização, b) rendimento mínimo estimado na região mais próxima da interface com o substrato para as diferentes energias, c) semelhante à figura b) mas para a região mais próxima da superfície.

A presença de deslocações nas amostras foi corroborada por medidas adicionais de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) no âmbito de uma de uma colaboração externa. Em particular, foram realizadas medidas nas amostras Zn39A e Zn46A que permitiram identificar uma maior densidade de deslocações, na amostra depositada a menor temperatura (Tabela 6.7), tanto do tipo parafuso como do tipo cunha. Desta análise, estimou-se para ambas as amostras a densidade das deslocações parafuso e mistas em função da profundidade, cujos resultados se apresentam na Figura 6-25 e que evidenciam um gradiente de concentração em função da profundidade.

Tabela 6.7 Concentração de deslocações *threading* (TD) estimadas a partir de imagens de TEM

localização	Zn39A cm ⁻²	Zn46A cm ⁻²
Próximo da interface com o substrato TDs	5.52×10^8 (a 50 nm)	2.19×10^8 (a 40 nm)
Meio do Filme TDs	4.08×10^8 (a 170 nm)	1.14×10^8 (a 140 nm)
Próximo da superfície	3.07×10^8 (a 322 nm)	1.08×10^8 (a 195 nm)

*Resultados obtidos por R. Felix e Prof. F. M. Morales (Departamento de Ciencia de los Materiales e I.M. y Q.I., Facultad de Ciencias, Universidad de Cádiz, Spain) no âmbito de uma colaboração externa.

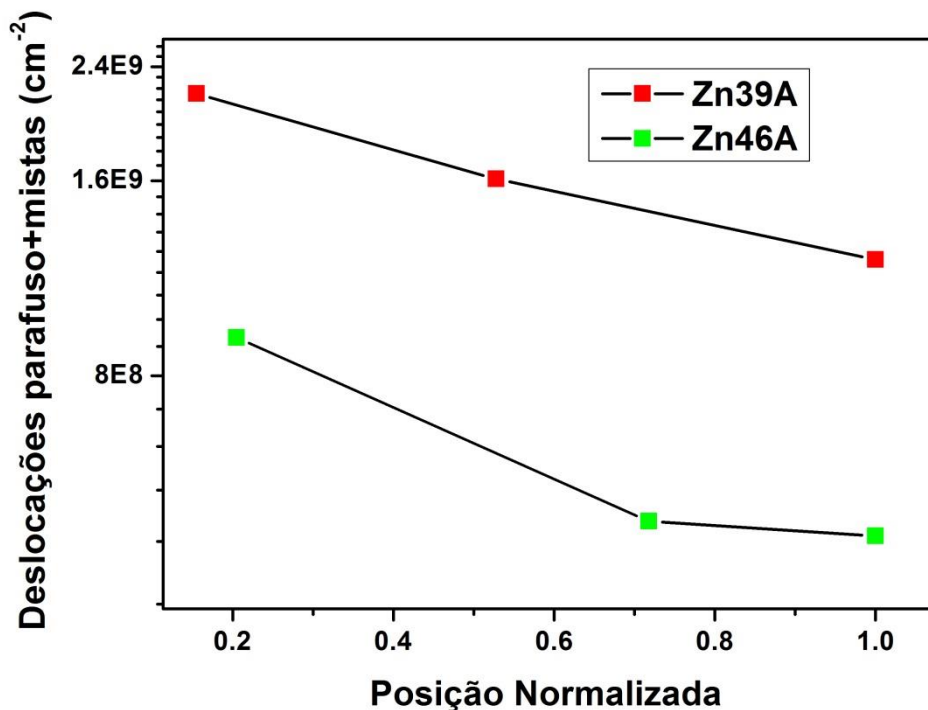


Figura 6-25 Densidade de deslocações (parafuso + mistas) em função da profundidade dos filmes Zn39A e Zn46A. Posição 1 corresponde a 322 nm e 195 nm para as amostras Zn39A e Zn46A respetivamente.

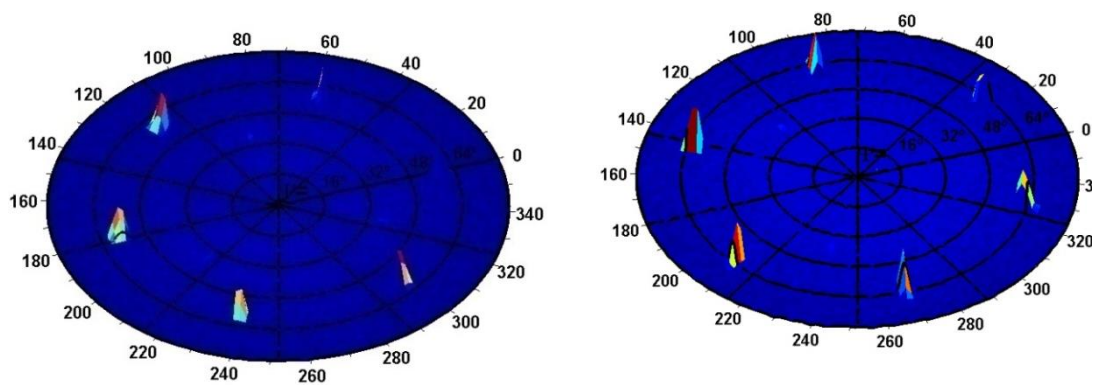
Os resultados apresentados para a evolução da densidade de deslocamentos com a profundidade estão em concordância com as observações dos espectros de RBS. Este resultado é de certo modo esperado, atendendo ao desajuste de parâmetros de rede entre o ZnO e a safira, que como vimos é cerca de 17%. Paralelamente, as condições de deposição (ex. temperatura e taxa de deposição) assumem também um papel importante [53], como se infere a partir da comparação dos resultados para as amostras depositadas a menor e maiores temperaturas, na ausência e presença de PPO₂.

6.5 Caracterização estrutural por XRD

6.5.1 Relação de epitaxia

Com o objetivo de obter informação adicional sobre as amostras que exibem banda verde e estabelecer possíveis correlações dos centros óticamente ativos com a qualidade estrutural dos filmes, procedeu-se, à semelhança do realizado no capítulo 5 a medidas adicionais, utilizando a técnica de difração de raios-X descrita previamente no capítulo 4.

Na Figura 6-26 apresentam-se as figuras de pólos torno do plano (10 $\bar{1}1$) das amostras Zn38C e Zn45C. Estas duas figuras são semelhantes às obtidas para as amostras Zn30A e Zn33D descritas no capítulo 5, sendo da mesma forma indicadoras de que os filmes depositados possuem uma relação de epitaxia com o substrato.



a) b)
 Figura 6-26 Figura de pólos na reflexão (10 $\bar{1}1$) a) amostra Zn38C, b) Zn45C.

Na Figuras 6-27 e 6-28 são apresentados os mapas $2\theta-\omega$ das amostras Zn38C, Zn39A, Zn43A e Zn46A para as reflexões simétricas (0002). Este estudo foi realizado com o intuito de

identificar parâmetros de mosaicidade que possam, de algum modo, estar correlacionados com as propriedades luminescentes das amostras em estudo.

6.5.2 Tensões e mosaicidade

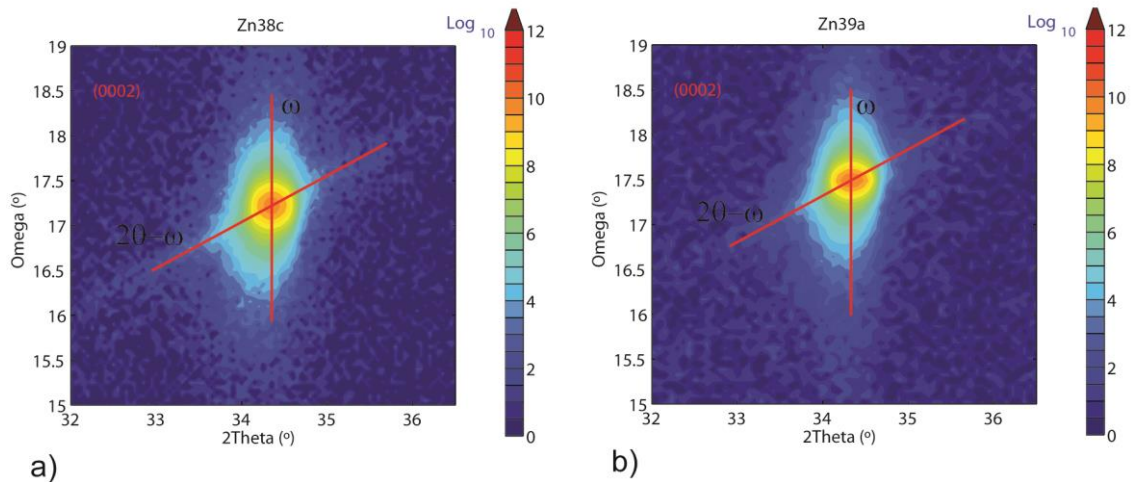


Figura 6-27 Mapas de espaço recíproco da reflexão (0002) das amostras a) Zn38C b) Zn39A.

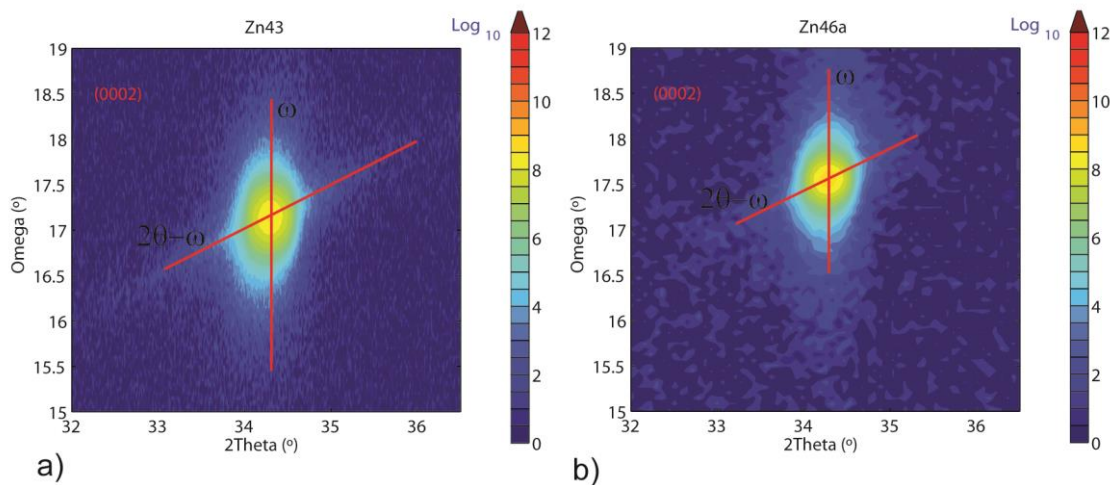


Figura 6-28 Mapas no espaço real da reflexão (0002) das amostras a) Zn43A b) Zn46A. A linha a vermelho indica onde foi efetuado o corte correspondente ao varrimento ω e $2\theta - \omega$.

Comparativamente aos varrimentos simples ω ou $2\theta - \omega$ estes mapas têm a vantagem de mostrarem todo o alargamento associado aos diferentes fenómenos de dispersão [54]. Atendendo a que o mapa obtido é semelhante para todas as amostras em estudo, sugere-se que o tipo de defeitos que provocam alargamento deve ser semelhante. De modo a quantificar o alargamento foram feitos cortes como está ilustrado nas Figuras 6-27 e 6-28 correspondendo aos

varrimentos ω ou $2\theta - \omega$. A partir do ajuste destes varrimentos considerando uma pseudo-Voigt estimou-se a largura integral e a fração Lorentziana de cada uma das amostras, à semelhança do descrito nos capítulos 4 e 5, como se ilustra na Figura 6-29. Verifica-se que, para todas as amostras, a fração Lorentziana tanto para os varrimentos ω ou $2\theta - \omega$ é inferior a 0.1, exceto para a amostra Zn45C em que o valor estimado foi de 0.12. Estes valores baixos indicam que a forma da curva é essencialmente Gaussiana. A largura a meia altura estimada para as diferentes amostras apresenta valores semelhantes, quanto à posição do pico, que está associado à tensão homogénea [54, 55], existe uma clara diferença entre a amostra Zn46A e Zn45C e as restantes amostras Zn38C, Zn39A e Zn43A que se encontram sob tensão ao longo do eixo- c relativamente a estas. Considerando os varrimentos ω , Figura 6-29 b), verifica-se que das amostras estudadas os filmes Zn39A e Zn43A possuem a menor e a maior largura integral, respetivamente. No entanto verificamos também que os fatores Lorentziana que definem a forma da curva são também bastante distintos indicando que no caso da amostra Zn39A o alargamento da linha deverá estar associado à baixa dimensão do grão, proporcional às deslocações tipo cunha [56], enquanto na amostra Zn43A terá uma maior contribuição da micro-inclinação, proporcional às deslocações tipo em parafuso [54, 57]. Para as amostras Zn38C e Zn46A obtiveram-se valores de largura integral e fração Lorentziana compreendidos entre os estimados para as amostras Zn39A e Zn45C, como se indica na Figura 6-29 b).

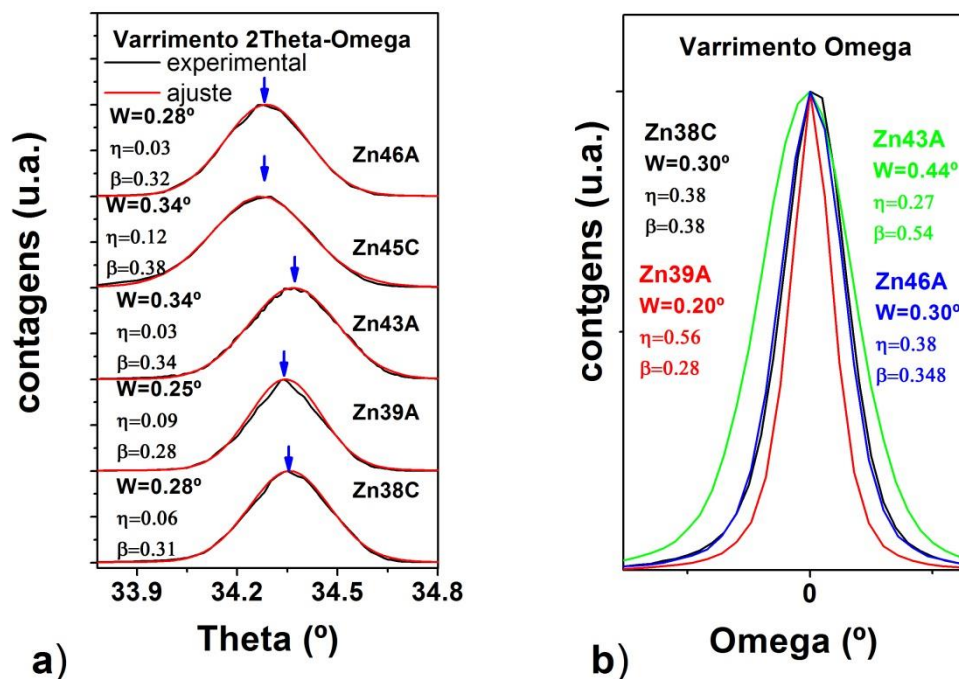


Figura 6-29 a) Cortes $2\theta - \omega$ dos mapas no espaço real para as amostras Zn38C, Zn39A, Zn46A e respetivos ajustes. Varrimento $2\theta - \omega$ da amostra Zn45C e respetivo ajuste. As setas azuis indicam a posição do pico e estão colocados apenas para ajudar a identificar a diferença de amostra para amostra b) varrimentos ω obtidos a partir dos mapas no espaço real para as amostras Zn38C, Zn39A, Zn46A.

À semelhança do descrito no capítulo 5, realizou-se um estudo mais exaustivo nas amostras Zn38C e Zn45C considerando os mapas de espaço recíproco das reflexões assimétricas ($20\bar{2}4$), Figura 6-30, com o intuito de se estimar a coerência lateral e a micro-inclinação [58] [59], cujos resultados se encontram indicados na Tabela 6.8. Das duas amostras analisadas verifica-se que a amostra Zn45C possui a pior coerência lateral e a maior micro-inclinação.

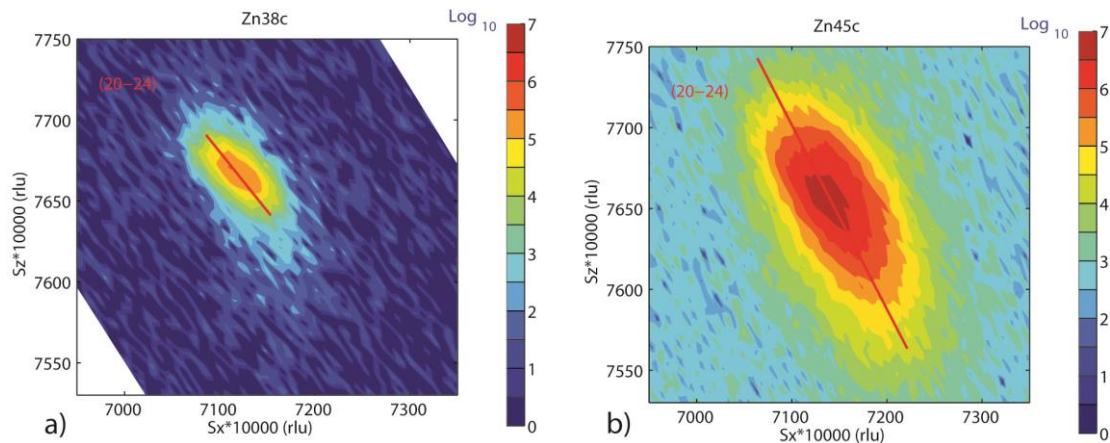


Figura 6-30 Mapas de espaço recíproco da reflexão ($20\bar{2}4$) das amostras a) Zn38C e b) Zn45C.

Tabela 6.8 Parâmetros de rede e mosaicidade estimados a partir dos mapas de espaço recíproco da amostras Zn38C e Zn45C.

ref.	c (nm)	a (nm)	ϵ_{\parallel}	ϵ_{\perp}	coerência lateral L (nm)	Micro-Inclinação ($^{\circ}$)	deslocações $1/L_{\parallel}^2$ (des/cm 2)
Zn38C	5.22	3.24	-0.0017	0.0025	310	0.18	1.04×10^9
Zn45C	5.22	3.23	-0.0044	0.0037	139	0.4	5.15×10^9

Comparativamente com as amostras Zn33D e Zn30A estas amostras evidenciam uma maior coerência lateral, indicando uma possível maior dimensão do grão associado a uma maior coalescência.

6.6 Discussão dos modelos de recombinação

As subsecções anteriores permitiram obter um vasto conjunto de informação sobre as propriedades das amostras Zn38C, Zn39A, Zn43A, Zn45C e Zn46, que exibem para além de emissão de excitões ligados a dadores, a linha 3.33 eV e a banda verde estruturada. As amostras depositadas a maior temperatura na presença de PPO₂ (Zn45C e Zn46C) são as que possuem menos sobreposição espectral com as bandas no vermelho e simultaneamente exibem maior emissão relativa da linha 3.33 eV relacionada com excitões de superfície. Em particular, a amostra Zn46A possui maior tamanho de grão e menor rugosidade e à semelhança da amostra Zn43A, pressupõe-se que possua também melhor estequiometria à superfície do que as amostras depositadas a menor temperatura. Dado que a banda verde estruturada é observada nas amostras com menor e maior qualidade estrutural e, aparentemente, não existe uma correlação entre o aparecimento desta emissão e os parâmetros de deposição das amostras, é plausível assumir que a mesma possa ser associada a contaminantes presentes nos alvos que mesmo em baixas concentrações sejam opticamente ativos. Tal é, por exemplo, o caso do cobre que para ser detetado opticamente necessita de se encontrar no estado de carga 2+. Quanto às amostras que para além da banda verde emitem na região vermelho (1.65 eV para a amostra Zn43A e 1.77 eV para a amostra Zn39A) a análise da luminescência revelou comportamentos distintos nas bandas, embora possam ambas ser justificadas por modelos de recombinação DAP. No caso da amostra Zn43A os dados obtidos permitem sugerir que o aceitador envolvido na recombinação seja O_{Zn} e no caso da Zn39A os dados são consistentes com a emissão DAP associada ao par Zn_i-V_{Zn} que evolui com a temperatura para uma emissão e-A. Estas duas últimas amostras têm em comum o facto de se apresentarem sob tensão e para o caso da amostra Zn39A identificou-se uma maior rugosidade e menor tamanho de grão. Pressupondo um comportamento análogo da amostra Zn39A e Zn38A, ambas depositadas a menor temperatura, então a amostra Zn39A será também não estequiométrica à superfície, zona de onde se espera captar a maior parte da luminescência. Todas as amostras evidenciam ser heterogêneas em profundidade, identificando-se um gradiente de deslocações da interface para a superfície.

6.7 Heterogeneidade lateral nas amostras vs banda verde e vermelha

Ao longo do capítulo 5 ficou clara a presença de heterogeneidade lateral nos filmes depositados por Rf-Sputtering. Nesta subseção toma-se como exemplo uma amostra, Zn41A, com o intuito de tentar relacionar os efeitos da heterogeneidade com as bandas verde e vermelha observadas experimentalmente por fotoluminescência. Os detalhes de deposição desta amostra estão ilustrados na Figura 6-31.

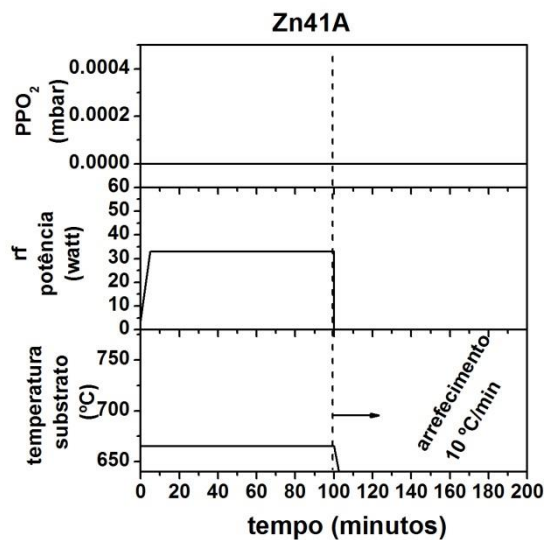


Figura 6-31 Esquema temporal da temperatura do substrato, potência de Rf e pressão parcial de oxigênio durante a deposição da amostra Zn41A.

Nas Figuras 6-32 e 6-33 apresentam-se imagens de AFM que nos permitem discutir a morfologia de superfície da amostra em diferentes regiões. A Figura 6-32 ilustra os extremos da amostra (regiões 1 e 3) e a Figura 6-33 a região entre estas (região 2). A Figura 6-32 revela uma morfologia distinta nas duas regiões da amostra, nomeadamente na região 1 a morfologia assemelha-se à da análise feita para as amostras descritas no capítulo 5 (Figura 5-7), amostras essas com emissão vermelha dominante. Contudo, a superfície da amostra na região 3 assemelha-se à superfície observada na amostra Zn45C, (Figura 6-17), amostra onde foi observada como emissão dominante a banda verde. Na Tabela 6.9 estão resumidos alguns parâmetros que caracterizam a morfologia da amostra nas diferentes regiões.

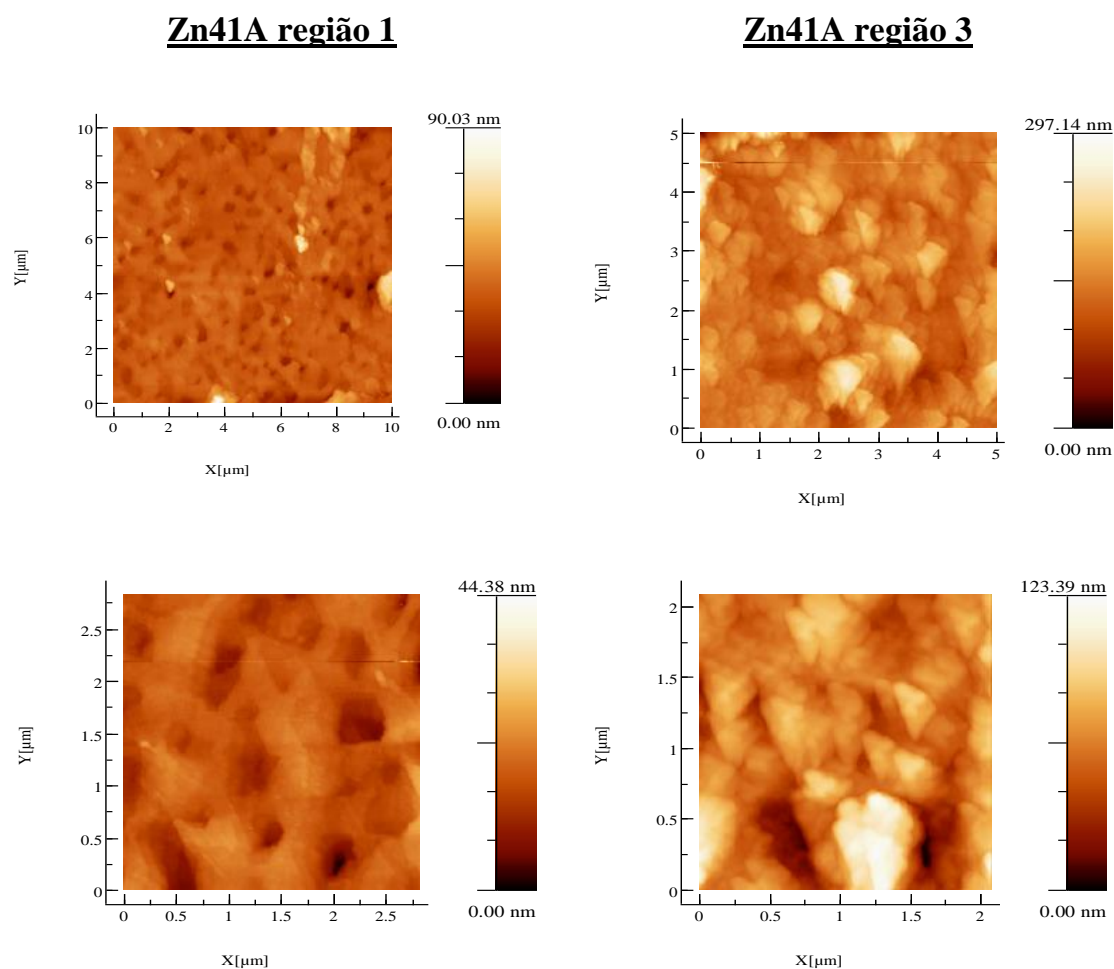


Figura 6-32 Imagens de microscopia de força atômica da amostra Zn41A em diferentes regiões (de acordo com o descrito no texto).

Tabela 6.9 Resumo das propriedades óticas e morfológicas de duas regiões distintas da amostra Zn41A

ref.	banda dominante	PPO ₂ (mbar)	temperatura de deposição (°C)	Rugosidade (nm)
Zn41A (regiões 1)	Vermelha	0	671	3
Zn41A (região 3)	Verde	0	671	19

A região intermédia, identificada como região 2 e apresentada na Figura 6-33, constitui uma zona mista composta por regiões cuja morfologia se assemelha à das regiões 1 e 3, sugerindo que o filme poderá ser formado por duas camadas, uma inicial com uma morfologia semelhante à região 1 e sobre esta uma camada com uma morfologia semelhante à da região 3.

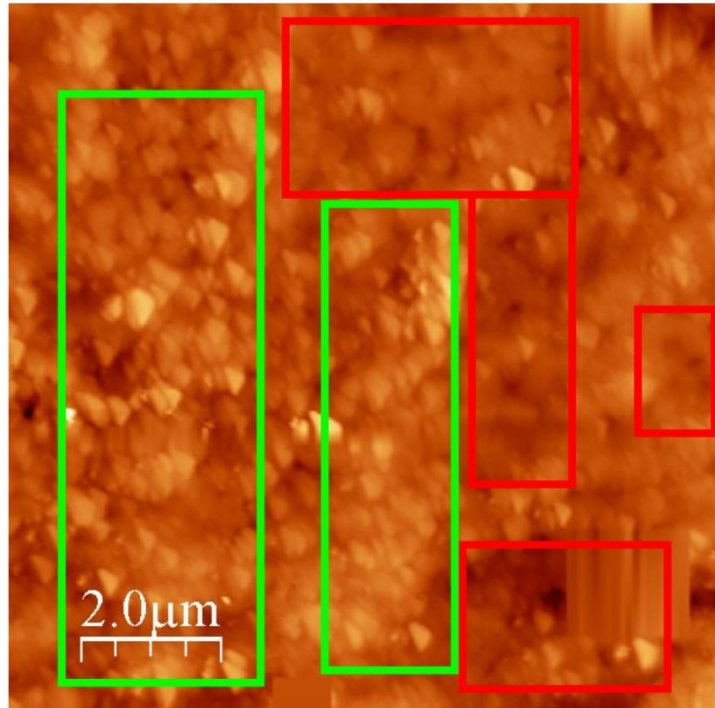


Figura 6-33 Zona intermédia, região 2. Os quadrados vermelhos e verde correspondem às regiões que se assemelham às regiões 1 e 3, respetivamente.

A amostra Zn41A com evidências claras de heterogeneidade de morfologia de superfície, tornou-se particularmente interessante no âmbito da análise da luminescência. A Figura 6-34 ilustra a variação da fotoluminescência ao longo da amostra, correspondendo às diferentes regiões analisadas por AFM. Como se evidencia da figura pela variação das propriedades óticas, existe uma distribuição não homogénea dos defeitos que dão origem às emissões verde e vermelha ao longo da amostra, cuja tendência é acompanhada pelas identificadas alterações de morfologia. Em particular, e à semelhança do observado para as amostras do capítulo 5, a banda vermelha predomina nas regiões com menor tamanho de grão e mais porosas enquanto a verde nas zonas de maior tamanho de grão.

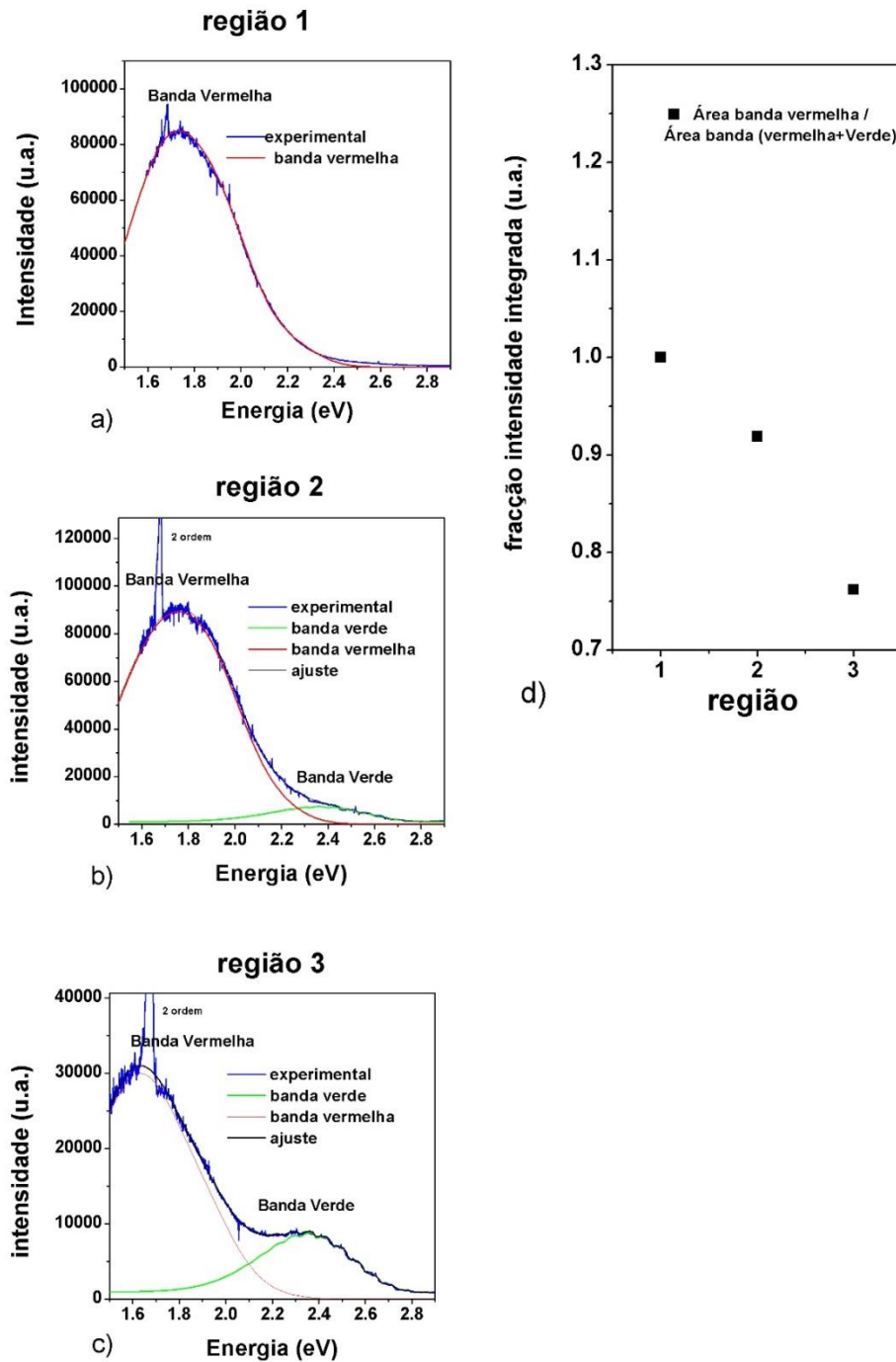


Figura 6-34 a), b), c) Espectros de fotoluminescência obtidos a 10 K sob excitação banda a banda para a amostra Zn41A em três regiões distintas (incluem-se os respetivos ajustes). d) Razão da intensidade integrada da banda vermelha pela soma da intensidade integrada da banda vermelha com a banda verde.

De modo a complementar este estudo da heterogeneidade da amostra Zn41A, foram realizadas medidas de raios-X, com o intuito de correlacionar os aspetos morfológicos com

eventuais diferenças nas propriedades estruturais. Tal advém da sugestão da Figura 6-29 onde se identificou a ocorrência de alterações no parâmetro de rede c nas amostras que apresentam um espectro de fotoluminescência dominado pela banda verde (Zn45C e Zn46A), comparativamente às amostras em que o espectro é dominado pela presença da banda vermelha (Zn38C, Zn39A, Zn43A), sendo que estas últimas se encontram sob tensão compressiva relativamente às primeiras. De igual modo, e como se constata da Figura 6-35, o estado de tensão homogênea na amostra Zn41A difere nas distintas regiões, como se identifica pela evolução do parâmetro de rede c e a do mesmo filme. É possível ver que da região 1 para a região 3 existe um aumento da tensão homogênea ao contrário do que seria de espera considerando os efeitos de tensão induzidos pelo substrato. Considerando que a determinação dos parâmetros de rede foi realizada pelo método de Bond (capítulo 4) que permite eliminar possíveis erros de alinhamento do eixo Z (posição da amostra relativa ao feixe, ver Figura 4-29), que o desvio é real não sendo resultado de erro experimental. Ou seja fica clara a presença de heterogeneidade estrutural que aparentemente é independente dos parâmetros de crescimento.

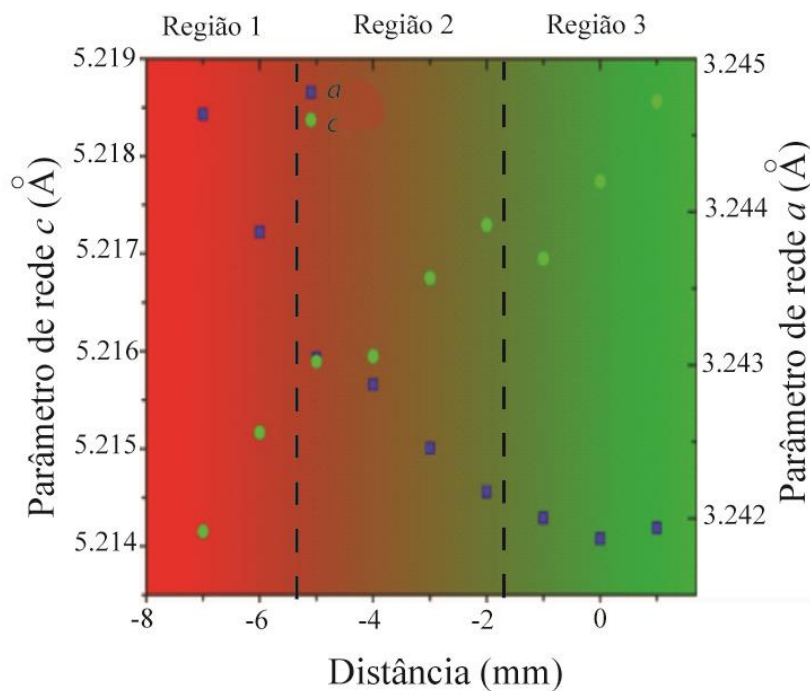


Figura 6-35 Parâmetros de rede c e a estimados a partir do método de Bond [61] ao longo da amostra.

Esta heterogeneidade lateral pode contribuir para os diferentes comportamentos dos centros óticos observados nas diferentes regiões. De facto, e independentemente da heterogeneidade observada os resultados são compatíveis com uma correlação da emissão vermelha com regiões de zonas onde a morfologia das amostras evidencia mais poros, zonas onde os filmes evidenciam piores relações de estequiometria. Tal permite ainda pressupor que nestas regiões ocorra uma maior predominância de defeitos intrínsecos, responsáveis pela

emissão das bandas vermelhas, com diferentes mecanismos de recombinação. À medida que os filmes evidenciam regiões de maior estequiometria, acompanhadas por aumento do tamanho de grão, estas regiões nas proximidades da superfície dos filmes promovem a incorporação (e difusão) de dopantes em posições regulares da rede, contribuindo para a ativação ótica dos defeitos associados à emissão verde, que, no nosso entender, devem estar associados a contaminantes de cobre em concordância com muitos dos trabalhos reportados na literatura [3, 12, 16, 62]. Neste estágio, importa ainda referir que como esta emissão verde domina nas regiões de maior grão e nas amostras depositadas a maior temperatura, questões relacionadas com eventuais gradientes de temperatura no substrato não podem ser desconsideradas tendo em conta o que se referiu no capítulo 2 relativamente à forma como é feito o contato térmico e ao efeito do uso da máscara.

6.8 Sumário

Neste capítulo procedeu-se à discussão e análise das propriedades de filmes depositados por *Rf-Sputtering* que exibem a banda verde estruturada. As amostras em estudo revelaram a presença de recombinação excitónica sendo que todas elas exibiam também emissão relacionada com excitações de superfície a 3.33 eV, sendo esta mais intensa na amostra depositada a maior temperatura, Zn46A. Também é nesta amostra com maior tamanho de grão que a banda verde estruturada surge sem contribuições adicionais de sobreposição de centros óticos localizados a menores energias. Adotou-se o modelo de Reynolds na reconstrução da banda vibrónica e desconvolução dos centros emissores para a caracterização das bandas vermelhas. A emissão verde, apresenta características espectrais análogas às reportadas para o contaminante de cobre no entanto das análises complementares efetuadas não é possível corroborar estes trabalhos. Provou-se que os filmes apresentam heterogeneidades laterais e em profundidade e que as bandas vermelhas surgem de regiões mais próximas do substrato, onde o tamanho de grão é menor e as amostras são mais porosas. O modelo de recombinação envolvendo defeitos pontuais intrínsecos é compatível com as regiões não estequiométricas do filme, mais pronunciadas na região das proximidades do substrato. Paralelamente, a amostra Zn41A colocou em evidência que numa mesma amostra podem coexistir diferentes regiões que assumem diferentes papéis nas propriedades óticas e que estão associadas às características da deposição do filme.

6.9 Bibliografia

- [1] H. Morkoç, U. Ozgur, *Zinc Oxide Fundamentals, Materials and Device Technology*, Wiley-VCH, Germany, 2007.
- [2] F. Leiter, H. Alves, D. Pfisterer, N.G. Romanov, D.M. Hofmann, B.K. Meyer, *Physica B-Condensed Matter*, 340, pág. 201, 2003.
- [3] R. Dingle, *Physical Review Letters*, 23 (11), pág. 579, 1969.
- [4] B.K. Meyer, J. Sann, A. Zeuner, *Superlattices and Microstructures*, 38 (4-6), pág. 344, 2005.
- [5] E.M. Likovich, R. Jaramillo, K.J. Russell, S. Ramanathan, V. Narayanamurti, *Applied Physics Letters*, 99 (15), pág. 151910, 2011.
- [6] K.E. Knutsen, A. Galeckas, A. Zubiaga, F. Tuomisto, G.C. Farlow, B.G. Svensson, A.Y. Kuznetsov, *Physical Review B*, 86 (12), pág. 121203(R), 2012.
- [7] B. Guo, Z.R. Qiu, K.S. Wong, *Applied Physics Letters*, 82 (14), pág. 2290, 2003.
- [8] F.H. Leiter, H.R. Alves, A. Hofstaetter, D.M. Hofmann, B.K. Meyer, *Physica Status Solidi b-Basic Research*, 226 (1), pág. R4, 2001.
- [9] B.Q. Cao, W.P. Cai, H.B. Zeng, *Applied Physics Letters*, 88 (16), pág. 161101, 2006.
- [10] U. Ozgur, D. Hofstetter, H. Morkoç, *Proceedings of the Ieee*, 98 (7), pág. 1255, 2010.
- [11] R. Dingle, *Bulletin of the American Physical Society*, 13 (11), pág. 1476, 1968.
- [12] R. Kuhnert, R. Helbig, *Journal of Luminescence*, 26 (1-2), pág. 203, 1981.
- [13] N.Y. Garces, L. Wang, L. Bai, N.C. Giles, L.E. Halliburton, G. Cantwell, *Applied Physics Letters*, 81 (4), pág. 622, 2002.
- [14] D.C. Reynolds, D.C. Look, B. Jogai, *Journal of Applied Physics*, 89 (11), pág. 6189, 2001.
- [15] H.J. Egelhaaf, D. Oelkrug, *Journal of Crystal Growth*, 161 (1-4), pág. 190, 1996.
- [16] M.A. Reshchikov, H. Morkoç, B. Nemeth, J. Nause, J. Xie, B. Hertog, A. Osinsky, *Physica B-Condensed Matter*, 401, pág. 358, 2007.
- [17] M.D. McCluskey, S.J. Jokela, *Journal of Applied Physics*, 106 (7), pág. 071101, 2009.
- [18] U. Ozgur, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M.A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S.J. Cho, H. Morkoç, *Journal of Applied Physics*, 98 (4), pág. 41301, 2005.
- [19] Y. Ma, G.T. Du, T.P. Yang, D.L. Qiu, Z. X, H.J. Yang, Y.T. Zhang, B.J. Zhao, X.T. Yang, D.L. Liu, *Journal of Crystal Growth*, 255 (3-4), pág. 303, 2003.
- [20] B.K. Meyer, H. Alves, D.M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Strassburg, M. Dworzak, U. Haboek, A.V. Rodina, *Physica Status Solidi b - Basic Solid State Physics*, 241 (2), pág. 231, 2004.

- [21] C. Kisielowski, J. Kruger, S. Ruvimov, T. Suski, J.W. Ager, E. Jones, Z. LilientalWeber, M. Rubin, E.R. Weber, M.D. Bremser, R.F. Davis, *Physical Review B*, 54 (24), pág. 17745, 1996.
- [22] S. Savikhin, A. Freiberg, *Journal of Luminescence*, 55 (1), pág. 1, 1993.
- [23] J. Grabowska, A. Meaney, K.K. Nanda, J.P. Mosnier, M.O. Henry, J.R. Duclere, E. McGlynn, *Physical Review B*, 71 (11), pág. 115439, 2005.
- [24] V.S. Yalishev, Y.S. Kim, X.L. Deng, B.H. Park, S.U. Yuldashev, *Journal of Applied Physics*, 112 (1), pág. 013528, 2012.
- [25] C.F. Klingshirn, *Semiconductor Optics*, Springer, Germany, 1995.
- [26] K. Thonke, M. Schirra, R. Schneider, A. Reiser, G.M. Prinz, M. Feneberg, R. Sauer, J. Biskupek, U. Kaiser, *Physica Status Solidi b - Basic Solid State Physics*, 247 (6), pág. 1464, 2010.
- [27] M. Schirra, R. Schneider, A. Reiser, G.M. Prinz, M. Feneberg, J. Biskupek, U. Kaiser, C.E. Krill, K. Thonke, R. Sauer, *Physical Review B*, 77 (12), pág. 125215, 2008.
- [28] W.K. Hong, G. Jo, M. Choe, T. Lee, J.I. Sohn, M.E. Welland, *Applied Physics Letters*, 94 (4), pág. 043103, 2009.
- [29] M.R. Wagner, G. Callsen, J.S. Reparaz, J.H. Schulze, R. Kirste, M. Cobet, I.A. Ostapenko, S. Rodt, C. Nenstiel, M. Kaiser, A. Hoffmann, A.V. Rodina, M.R. Phillips, S. Lautenschlager, S. Eisermann, B.K. Meyer, *Physical Review B*, 84 (3), pág. 035313, 2011.
- [30] M. Lange, J. Kupper, C.P. Dietrich, M. Brandt, M. Stolzel, G. Benndorf, M. Lorenz, M. Grundmann, *Physical Review B*, 86 (4), pág. 045318, 2012.
- [31] J.P. Richters, T. Voss, D.S. Kim, R. Scholz, M. Zacharias, *Nanotechnology*, 19 (30), pág. 305202, 2008.
- [32] S. Guillemin, V. Consonni, B. Masenelli, G. Bremond, *Applied Physics Express*, 6 (11), pág. 111101, 2013.
- [33] L.L. Yang, Q.X. Zhao, M.Q. Israr, J.R. Sadaf, M. Willander, G. Pozina, J.H. Yang, *Journal of Applied Physics*, 108 (10), 2010.
- [34] S.S. Kurbanov, G.N. Panin, T.W. Kim, T.W. Kang, *Physical Review B*, 78 (4), pág. 045311, 2008.
- [35] A. Travlos, N. Boukos, C. Chandrinou, H.S. Kwack, L.S. Dang, *Journal of Applied Physics*, 106 (10), pág. 104307, 2009.
- [36] R. Chen, Y. Tay, J. Ye, Y. Zhao, G.Z. Xing, T. Wu, H.D. Sun, *Journal of Physical Chemistry C*, 114 (41), pág. 17889, 2010.
- [37] T. Monteiro, C. Boemare, M.J. Soares, E. Rita, E. Alves, *Journal of Applied Physics*, 93 (11), pág. 8995, 2003.
- [38] J. Krustok, H. Collan, K. Hjelt, *Journal of Applied Physics*, 81 (3), pág. 1442, 1997.

- [39] T.K. Gupta, W.D. Straub, M.S. Ramanachalam, J.P. Schaffer, A. Rohatgi, *Journal of Applied Physics*, 66 (12), pág. 6132, 1989.
- [40] Y.Y. Tay, T.T. Tan, M.H. Liang, F. Boey, S. Li, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 12 (23), pág. 6008, 2010.
- [41] N.R. Dake Wang, *International Scholarly Research Research Network*, 2012, pág. 6, 2012.
- [42] L.L. Yang, Q.X. Zhao, M.Q. Israr, J.R. Sadaf, M. Willander, G. Pozina, J.H. Yang, *Journal of Applied Physics*, 108 (10), pág. 103513, 2010.
- [43] K. Vanheusden, C.H. Seager, W.L. Warren, D.R. Tallant, J.A. Voigt, *Applied Physics Letters*, 68 (3), pág. 403, 1996.
- [44] X.L. Wu, G.G. Siu, C.L. Fu, H.C. Ong, *Applied Physics Letters*, 78 (16), pág. 2285, 2001.
- [45] S.S. Lin, H.P. He, Z.Z. Ye, B.H. Zhao, J.Y. Huang, *Journal of Applied Physics*, 104 (11), pág. 114307, 2008.
- [46] L.A. Kappers, O.R. Gilliam, S.M. Evans, L.E. Halliburton, N.C. Giles, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, 266 (12-13), pág. 2953, 2008.
- [47] A.K. Das, P. Misra, R. Kumar, T. Ganguli, M.K. Singh, D.M. Phase, L.M. Kukreja, *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 114 (4), pág. 1119, 2014.
- [48] C.H. Ahn, Y.Y. Kim, D.C. Kim, S.K. Mohanta, H.K. Cho, *Journal of Applied Physics*, 105 (1), pág. 013502, 2009.
- [49] J. Sann, J. Stehr, A. Hofstaetter, D.M. Hofmann, A. Neumann, M. Lerch, U. Haboeck, A. Hoffmann, C. Thomsen, *Physical Review B*, 76 (19), pág. 195203, 2007.
- [50] J.D. Ye, S.L. Gu, F. Qin, S.M. Zhu, S.M. Liu, X. Zhou, W. Liu, L.Q. Hu, R. Zhang, Y. Shi, Y.D. Zheng, *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, 81 (4), pág. 759, 2005.
- [51] D. Doust, H.L. Mosbacker, G. Cantwell, J. Zhang, J.J. Song, L.J. Brillson, *Applied Physics Letters*, 94 (4), pág. 042111, 2009.
- [52] D.B. Holt, B.G. Yacobi, *Extended Defects in Semiconductors Electronic Properties, Device Effects and Structures*, Cambridge University Press, U.S.A, 2007.
- [53] P.D. Davidse, L.I. Maissel, *Journal of Applied Physics*, 37 (2), pág. 574, 1966.
- [54] M.A. Moram, M.E. Vickers, *Reports on Progress in Physics*, 72 (3), pág. 036502, 2009.
- [55] M. Birkholz, *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*, Wiley-VCH, Germany, 2006.
- [56] T.H. Dekeijser, E.J. Mittemeijer, H.C.F. Rozendaal, *Journal of Applied Crystallography*, 16 (Jun.), pág. 309, 1983.
- [57] T. Metzger, R. Hople, E. Born, O. Ambacher, M. Stutzmann, R. Stommer, M. Schuster, H. Gobel, S. Christiansen, M. Albrecht, H.P. Strunk, *Philosophical Magazine a-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties*, 77 (4), pág. 1013, 1998.

- [58] R. Chierchia, T. Bottcher, H. Heinke, S. Einfeldt, S. Figge, D. Hommel, *Journal of Applied Physics*, 93 (11), pág. 8918, 2003.
- [59] P.F. Fewster, *Reports on Progress in Physics*, 59 (11), pág. 1339, 1996.
- [60] S.R. Lee, A.M. West, A.A. Allerman, K.E. Waldrip, D.M. Follstaedt, P.P. Provencio, D.D. Koleske, C.R. Abernathy, *Applied Physics Letters*, 86 (24), pág. 241904, 2005.
- [61] W.L. Bond, *Acta Crystallographica*, 13 (10), pág. 814, 1960.
- [62] K.C. Mishra, P.C. Schmidt, K.H. Johnson, B.G. Deboer, J.K. Berkowitz, E.A. Dale, *Physical Review B*, 42 (2), pág. 1423, 1990.

Capítulo 7 – Banda azul em filmes finos depositados por Rf-Sputtering.

7.1 Introdução	264
7.2 Caracterização morfológica por microscopia de força atômica	265
7.3 Caracterização de superfície por refletividade de raios-X	266
7.4 Caracterização estrutural e composicional por retrodispersão de Rutherford	268
7.5 Caracterização estrutural por difração de raios-X	269
7.6 Caracterização ótica por fotoluminescência	275
7.7 Sumário	282
7.8 Bibliografia	282

7.1 Introdução

À semelhança do descrito no capítulo 6 relativamente à observação de bandas de emissão verdes e vermelhas em filmes finos de ZnO, a presença de uma banda azul nas amostras em estudo é dependente das condições de crescimento mas também do substrato utilizado, tendo, neste trabalho, sido identificada em filmes depositados sobre substratos de Si, MgO e vidro. A banda azul não constitui uma novidade em amostras de ZnO tendo sido também observada em monocristais e reportada por vários grupos de investigação [1-3], entre os quais o nosso [4, 5]. Contudo, a natureza dos defeitos que originam esta luminescência é ainda um dos tópicos mais debatidos pela comunidade científica [5-7]. Trabalhos recentes revelaram que esta banda de emissão surge em filmes depositados em diferentes substratos utilizando para o efeito diferentes técnicas de deposição [6]. Entre os possíveis modelos de recombinação para a justificação do comportamento da luminescência encontra-se a associação da emissão à transição de eletrões de um nível dador (atribuído ao Zn_i) para a banda de valência, ou à transição de um buraco do nível aceitador (associado às V_o) para a banda de condução (transições tipo e-A ou h-D) [7]. Para além destes modelos, importa ainda salientar que o modelo baseado na recombinação DAP também não pode ser posto de parte, como se discutirá neste capítulo. Outros modelos que envolvem os potenciais de flutuação devido à elevada densidade de defeitos responsáveis pela criação de intensos campos elétricos [6], são também fortes candidatos para a interpretação do comportamento da banda azul. O facto de esta banda poder estar associada a um aceitador suscita um interesse particular por parte da comunidade científica, nomeadamente com o intuito de se reconhecerem e controlarem as propriedades de potenciais aceitadores no ZnO pelas razões que foram descritas no capítulo 1.

Embora a banda azul ocorra na mesma região espectral em diversos trabalhos reportados na literatura [6] a suscitação de dúvidas relativamente à sua interpretação deve-se, em parte, à ausência de estudos sistemáticos e exaustivos quanto à forma espectral e comportamento da emissão em função de diversos parâmetros, entre os quais se incluem a temperatura, a densidade de excitação e o tempo e sua correlação com outras informações obtidas por técnicas complementares. Neste capítulo iremos mostrar, de forma detalhada, a necessidade deste tipo de análise pormenorizada na interpretação dos processos de recombinação da banda azul, utilizando, à semelhança do realizado em capítulos prévios, a informação obtida por técnicas de caracterização estrutural e óticas que permitem concluir que a emissão tem origem em diferentes defeitos, como se constata pelo diferente comportamento detetado nos diferentes filmes de ZnO.

Os filmes de ZnO estudados neste capítulo foram depositados por *Rf-Sputtering* na câmara descrita no capítulo 2. Os filmes foram depositados em diferentes substratos com diferentes temperaturas de deposição e sob diferentes pressões parciais de oxigênio, a Tabela 7.1 resume os parâmetros mais relevantes para a obtenção destes filmes. De modo a estabelecer uma correlação entre a banda azul e as propriedades morfológicas e estruturais dos filmes em análise, as amostras foram estudadas por várias técnicas experimentais entre as quais o AFM, XRD e RBS, previamente descritas no capítulo 4. Para a caracterização ótica, os filmes finos de ZnO foram estudados por fotoluminescência sob condições de estado estacionário e por fotoluminescência de excitação. Foram realizados estudos da dependência da fotoluminescência com a temperatura na gama dos 14 K até à temperatura ambiente e com a variação da densidade de excitação.

Tabela 7.1 Parâmetros de deposição.

Amostra	Temp. (°C)	PPO ₂ (mbar)	Substrato	Rugosidade (nm)
Zn31A	490	4×10^{-4}	Si (100)	3.8
Zn51C	390	1.6×10^{-3}	Si (100)	2.1
Zn17C	480	5×10^{-4}	MgO (100)	10.4
Zn18G	390	1.5×10^{-3}	vidro	3.1
Zn20G	390	0	vidro	4.4

7.2 Caracterização morfológica por microscopia de força atômica

A morfologia das amostras foi realizada por AFM em modo intermitente e a Figura 7-1 reflete a morfologia de superfície das amostras indicadas na Tabela 7.1. Tanto as amostras depositadas em silício (Zn31A e Zn51C) como a amostra Zn18G depositada em vidro, apresentam uma morfologia análoga. Para o caso das amostras depositadas em Si e independentemente da variação da pressão parcial de oxigênio variar quase uma ordem de grandeza entre as amostras Zn31A e Zn51C, a variação desta e da temperatura na gama dos 390 °C aos 490 °C não parece influenciar a morfologia dos filmes. De modo análogo, a amostra Zn18G depositada em vidro com parâmetros semelhantes aos da amostra Zn51C, exibe uma morfologia similar à das amostras Zn31A e Zn51C. Esta análise morfológica permite inferir que a gama de temperaturas e pressões parciais usadas durante a deposição não afetam a morfologia. Contudo, alterações morfológicas são claramente evidenciadas para a amostra Zn20G que, embora depositada à mesma temperatura que amostra Zn18G, a deposição foi efetuada na ausência de oxigênio. Também a amostra Zn17C, exibe uma morfologia completamente distinta

de todas as outras amostras, independentemente dos parâmetros de deposição serem análogos aos da amostra Zn31A. Para este caso, a morfologia é caracterizada por um conjunto de riscas (do inglês *stripes*) e a rugosidade de superfície é aproximadamente o dobro da observada nas outras amostras (Tabela 7.1). Este tipo de morfologia tem sido reportado em filmes não polares depositados em substratos de MgO [8, 9]. Saliente-se que neste caso a deposição foi feita sobre um substrato cúbico tal como no caso das amostras depositadas sobre silício. Contudo, para o caso das amostras depositadas sobre silício foi demonstrado por refletividade de raios-X que existe um camada amorfa de SiO₂ entre o filme e o substrato. Foram realizadas medidas de RBS na amostra Zn51C com o intuito de verificar a existência desta camada de sílica amorfa. Contudo, esta análise não conduziu à identificação da camada adicional por um lado devido à baixa resolução da técnica na região relativa à barreira de oxigénio e por outro devido à baixa espessura da camada. Esta camada, nem sempre mencionada na literatura em filmes de ZnO/silício, forma-se inevitavelmente, como se identifica para os filmes depositados em silício analisados ao longo desta tese.

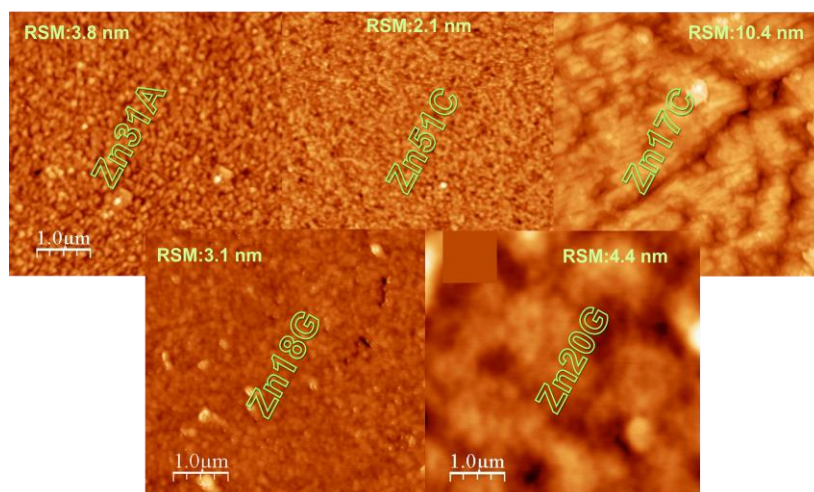
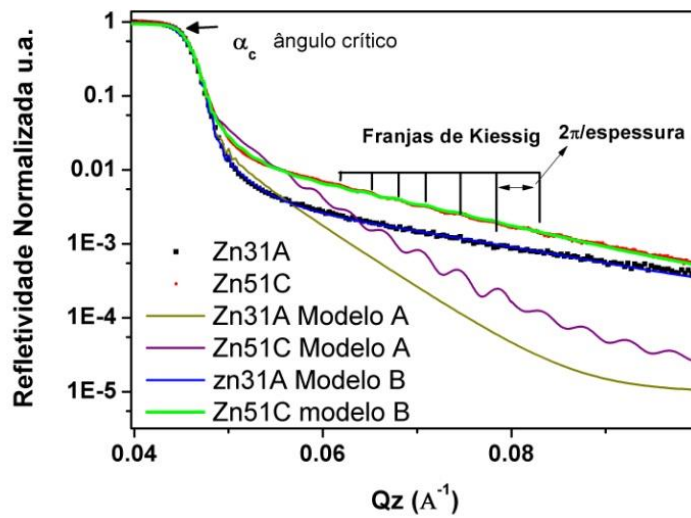


Figura 7-1 Imagens de microscopia de força atômica obtidas para as amostras identificadas na Tabela 7.1.

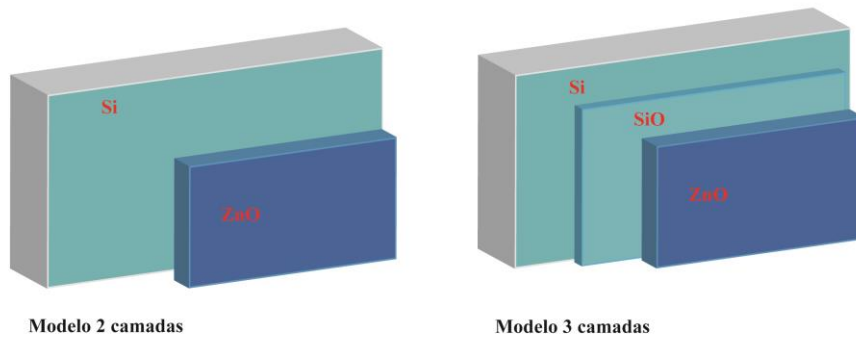
7.3 Caracterização de superfície por refletividade de raios-X

A Figura 7-2 a) ilustra os espectros de refletividade de raios-X (XRR), técnica descrita no capítulo 4, para as amostras depositadas em silício (Zn31A, Zn51C). O ajuste dos pontos experimentais foi realizado com base num modelo de duas e três camadas, nomeadamente considerando ZnO/Si e ZnO/SiO₂/Si, respetivamente e encontra-se também ilustrado na mesma figura. Como se infere da Figura 7-2 a) as medidas de XRR das amostras em análise são perfeitamente ajustáveis ao modelo de três camadas que inclui a camada intermédia de sílica (Figura 7-2 b)). Na Tabela 7.2 apresenta-se as espessuras e a qualidade do ajuste obtidas

considerando o modelo de duas e três camadas, utilizando para o efeito o programa Parratt32 [10].



a)



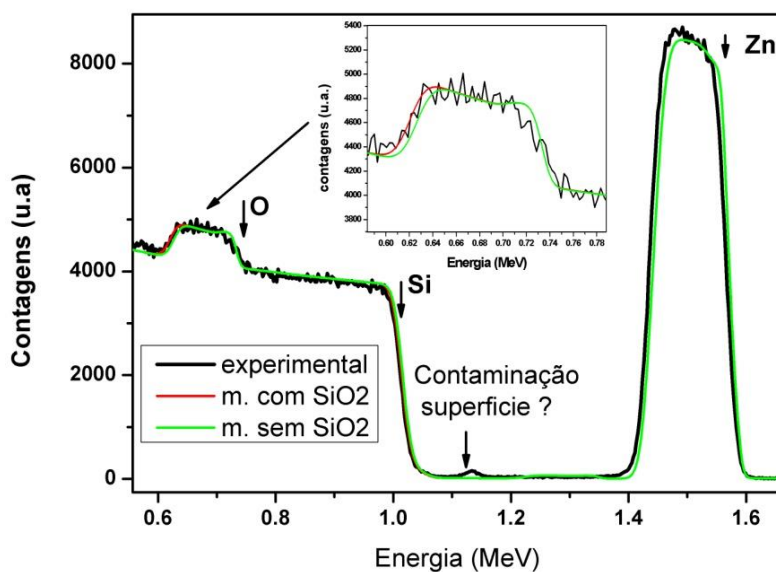
b)

Figura 7-2 a) Refletividade de raios-X para as amostras Zn31A e Zn51C. As linhas a verde e a vermelho representam os ajustes teóricos pela fórmula recursiva desenvolvida por Parratt [11] considerando o modelo de duas (modelo A) e três camadas (modelo B), respectivamente. b)- Representação esquemática dos modelos A e B.

Tabela 7.2 Parâmetros obtidos a partir do ajuste das refletividades de raios-X através do programa Parratt32[10].

		Amostra Zn31A		Amostra Zn51C	
	camada	Modelo A	Modelo B	Modelo A	Modelo B
espessura	ZnO	273.4	272.9	117.6	142.7
(nm)	SiO ₂	-----	5.5	-----	6.3
R ²	Qz<0.06Å	0.9998	0.9998	0.9987	0.9986
R ²	Qz>0.06Å	0.9174	0.9964	0.9538	0.9989

7.4 Caracterização estrutural e composicional por retrodispensão de Rutherford



Modelo com
camada de
SiO₂

$$*R^2 = 0.9696$$

Modelo sem
camada de
SiO₂

$$*R^2 = 0.9615$$

* valores estimados para o intervalo (inter) de energia correspondente à barreira do oxigênio (0.6MeV<inter<0.8MeV)

Figura 7-3 Espectro de RBS obtido para a amostra Zn51C com partículas alfa de 2 MeV. A linha a preto representa o espectro experimental as linhas verde e vermelha representam o ajuste com o programa NDF [12] para os dois modelos assumindo uma camada de SiO₂ (m. com SiO₂) e sem camada de SiO₂ (m. sem SiO₂).

Para a amostra Zn51C foram realizados estudos de estrutura e composição por RBS cujo espectro se apresenta na Figura 7-3. Para além das barreiras associadas ao filme do Zn e O é também evidente a barreira do substrato de silício. Identifica-se ainda uma região de

contaminação superficial. Para o ajuste foram considerados modelos com e sem a camada adicional de sílica sendo aparente da análise a necessidade de introduzir a camada adicional para otimizar o ajuste aos dados experimentais. No entanto, tal como já referido no capítulo 5, a sensibilidade do RBS ao Oxigénio é baixa, pelo que estimativas baseadas nesta barreira podem apresentar elevados erros.

7.5 Caracterização estrutural por difração de raios-X

À semelhança do realizado em capítulos precedentes as amostras identificadas na Tabela 7.1 foram sujeitas a medidas de caracterização estrutural por medidas de difração de raios-X utilizando varrimentos $2\theta - \omega$ e cujos resultados experimentais se ilustram na Figura 7-4. À exceção da amostra Zn17C, todas as outras amostras evidenciam um único máximo de difração a aproximadamente $2\theta = 34.4^\circ$, correspondendo à difração dos planos (0002), indicando que a direção preferencial de crescimento dos filmes de ZnO é paralela ao eixo-*c* da estrutura hexagonal modificada wurtzite. Para o caso da amostra Zn17C, o máximo de difração ocorre a aproximadamente $2\theta = 31.5^\circ$, correspondendo à difração dos planos (10 $\bar{1}$ 0), indicando que o filme de ZnO cresce preferencialmente segundo uma direção paralela ao eixo-*a*, com o eixo polar-*c* paralelo à superfície do substrato. Este resultado está em concordância com a observação por AFM da morfologia de riscas na amostra (Figura 7-1), também identificada por outros autores quando os filmes de ZnO possuem uma direção de crescimento paralela ao eixo-*a* [13]. Em substratos amorfos, e como discutido no capítulo 5, a tendência de crescimento dos filmes de ZnO ocorre preferencialmente segundo a direção paralela ao eixo-*c*, mostrando que a energia de superfície do substrato assume um papel relevante quando comparado com os parâmetros de deposição [14, 15].

Para além da identificação da orientação preferencial de crescimento dos filmes, o difratograma de raios-X indicado na Figura 7-4 permite obter indicações adicionais quanto aos parâmetros de rede e estados de tensão tênsil ou compressiva dos filmes. De acordo com o referido no capítulo 4, as componentes do tensor de deformação perpendicular e paralela à superfície podem ser determinadas pelas equações (4.49), sendo que os valores estimados encontram-se indicados na Tabela 7.3. Refira-se contudo que, tanto os parâmetros de rede como os baixos valores de tensão estimados são apenas indicadores de que os filmes devem estar relaxados, não sendo objeto de discussão a pequena diferença observada nas diferentes amostras pelo facto de nesta medida poder existir um erro associado ao alinhamento do eixo Z.

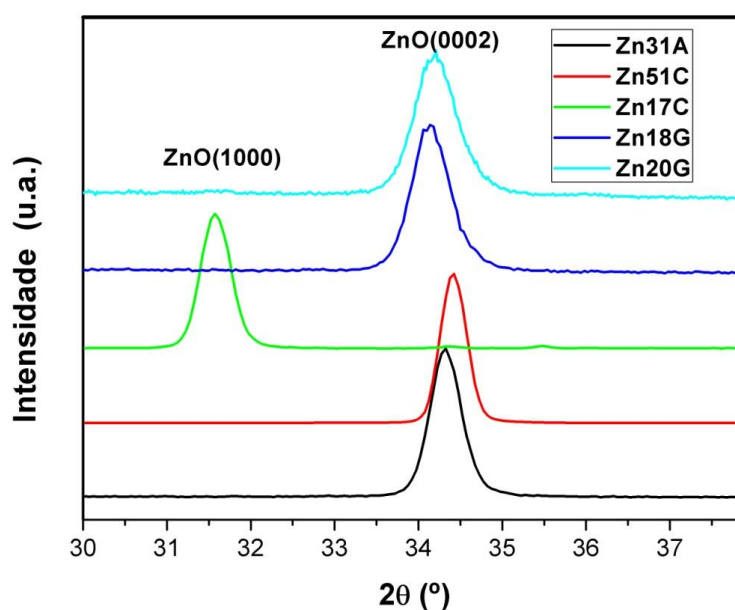


Figura 7-4 Difração de raios-X das amostras indicadas na Tabela 7.1, varrimento $2\theta - \omega$.

Tabela 7.3 Valores dos componentes do tensor de deformação

Amostra	Temp. (°C)	Parâmetro de rede (Å)	Componente do tensor de deformação (%)
Zn31A	490	$c = 5.22$	0.3
Zn51C	390	$c = 5.20$	0
Zn17C	480	$a = 3.27$	0.48
Zn18G	390	$c = 5.25$	0.8
Zn20G	390	$c = 5.24$	0.7

* Para o cálculo de ε_c e ε_a (equações (4.49)) foram utilizados os valores de 5.2042 Å e 3.2495 para o parâmetro c_0 a_0 [16].

Com o objetivo de analisar a orientação e as relações de epitaxia entre os filmes depositados e os substratos, as amostras foram investigadas através de figuras de pólos de difração de raios-X, à semelhança do realizado anteriormente nos capítulos 4 e 5. Deste modo, e para as amostras em análise, foram realizados tais estudos para os planos (0002) e (10 $\bar{1}$ 1). Na Figura 7-5 apresenta-se os resultados obtidos para as amostras depositadas em silício, amostras Zn31A e Zn51C, para o plano (0002). Os resultados corroboram que nestes filmes ocorre uma direção preferencial de crescimento segundo a direção paralela ao eixo- c . Contudo, é também evidente, que a largura a meia altura do máximo de difração é menor na amostra Zn31A, do que na amostra Zn51C, sendo que esta diferença pode residir no facto da amostra Zn51C ter sido

depositada a uma temperatura mais baixa, juntamente com o facto de a sua espessura ser consideravelmente menor. Em concordância com o discutido no capítulo 2, os dados obtidos sugerem uma maior desordem estrutural na amostra Zn51C, associada a uma menor mobilidade das espécies depositadas durante o crescimento, no qual a temperatura assume um papel relevante. Para estas duas amostras foi também feito o mesmo estudo para o plano $(10\bar{1}1)$ obtendo-se o resultado apresentado na Figura 7-6. Contrariamente ao que foi observado para o plano (0002) , as figuras de pólos segundo a direção $[10\bar{1}1]$ perpendicular à família de planos $\{10\bar{1}1\}$ não evidenciam nenhum máximo (ou melhor, os seis máximos expectáveis para a estrutura hexagonal do ZnO), mas sim uma cintura circular.

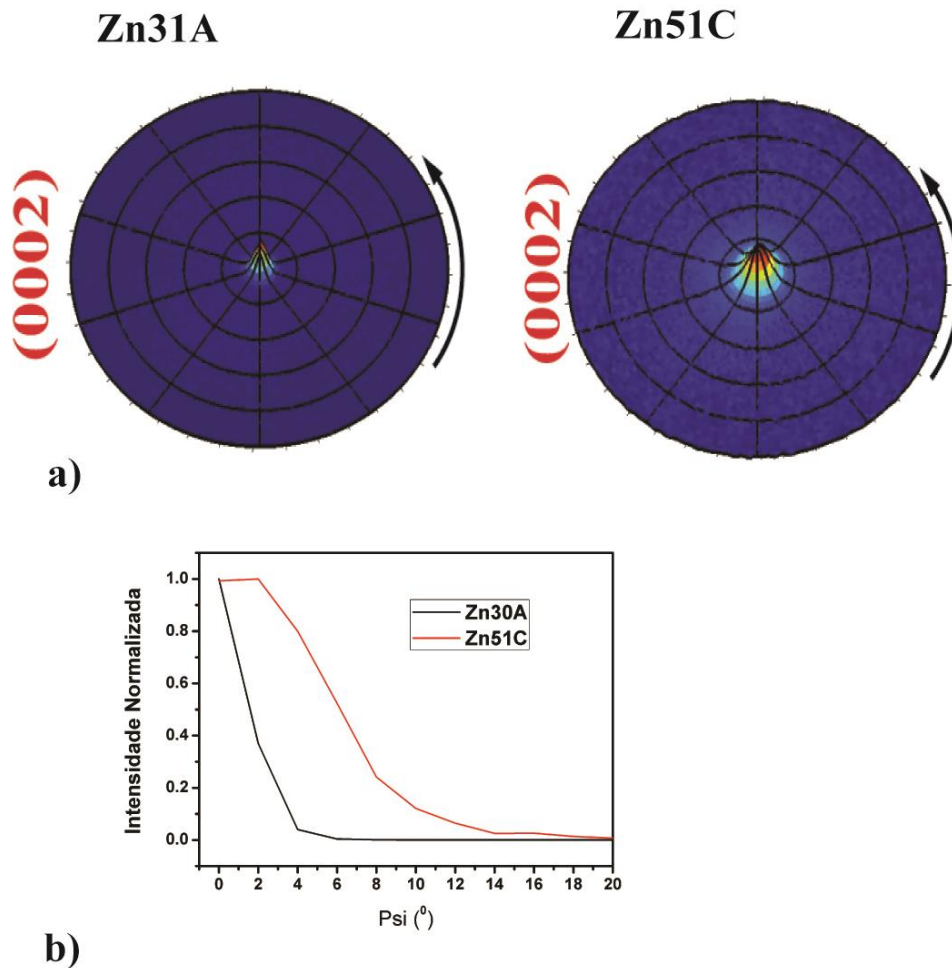


Figura 7-5 a) Figura de pólos para o plano (0002) das amostras Zn31A e Zn51C. b) Corte das figuras de pólos para um ângulo fixo de ϕ

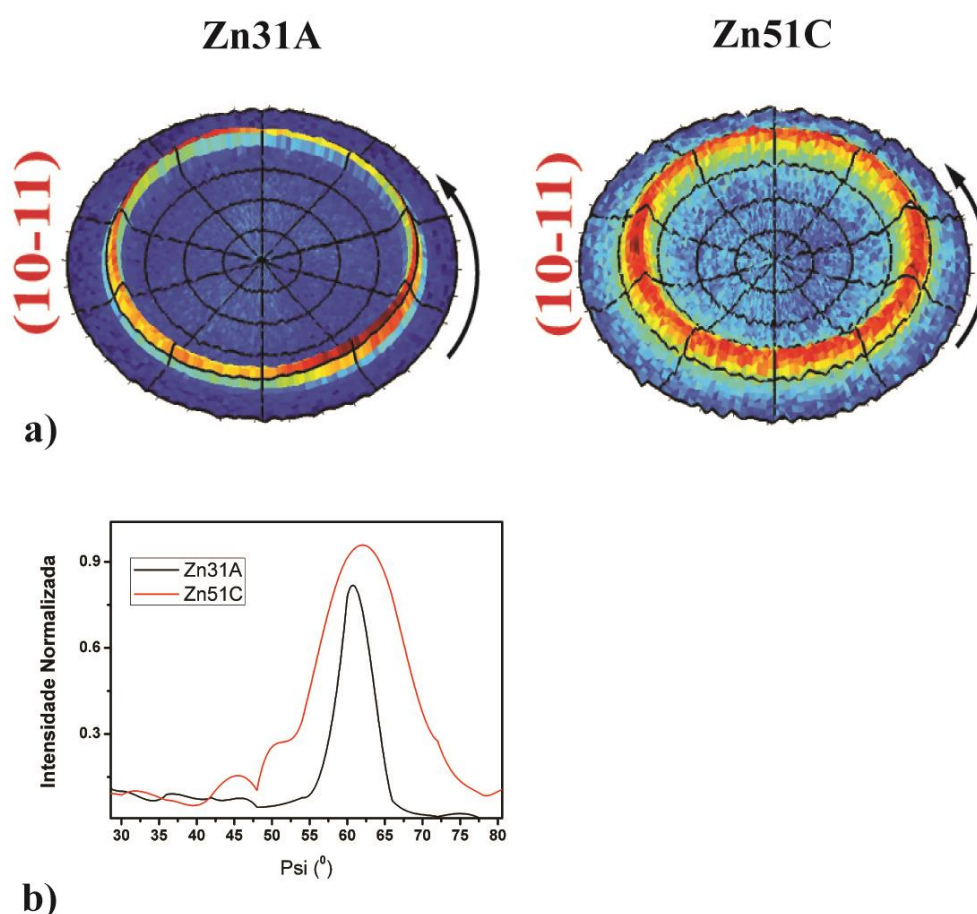


Figura 7-6 a) Figura de pólos para o plano $(10\bar{1}1)$ das amostras Zn31A e Zn51C. b) Corte das figuras de pólos para um ângulo fixo de ϕ

Tal observação permite concluir que estamos perante um crescimento colunar mas sem relação epitaxial com o substrato, resultando assim em colunas rodadas com uma distribuição aleatória como se ilustra esquematicamente na Figura 7-7, contrariamente ao que foi observado para o caso dos filmes depositados em safira (capítulo 6) onde se identificou uma relação epitaxial (Figura 6-27). Esta ausência de relação epitaxial associada à distribuição aleatória das cristalites de ZnO constitui um forte indicador da existência de uma elevada densidade de defeitos associada às fronteiras de grão. À semelhança do observado para o plano (0002), a cintura circular é mais larga para a amostra Zn51C do que para a amostra Zn31A (Figura 7-6 b)), refletindo a pior qualidade estrutural da amostra Zn51C.

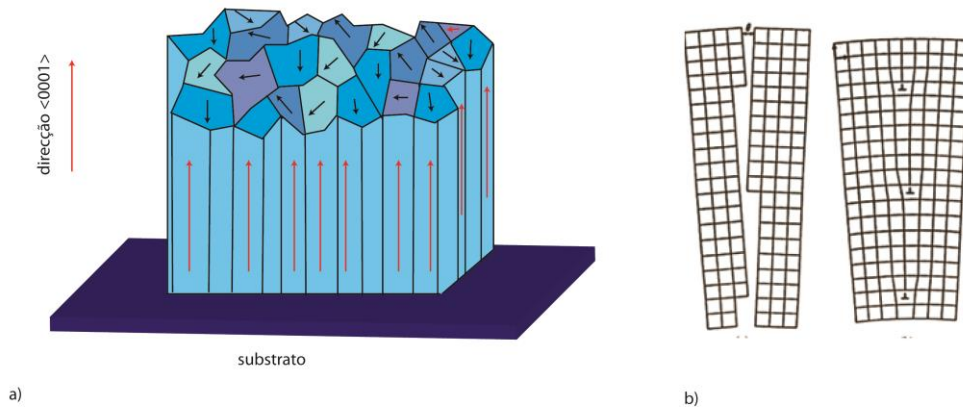


Figura 7-7 a) Esquema da distribuição aleatória de um crescimento colunar orientado segundo o eixo-*c* b) Dois tipos de estruturas de colunas com fronteiras de grão distintas (alto ângulo e baixo ângulo). Figura adaptada de [15].

De igual modo, e para uma das amostras depositadas em vidro, foi obtida a Figura de pólos para o plano (0002), confirmando-se a mesma tendência observada nas amostras depositadas em Si, ou seja, que a direção preferencial de crescimento do filme é também, neste caso, paralela ao eixo-*c* (Figura 7-8). Acresce dizer que, como estes filmes estão a ser depositados num substrato amorfo, não é pois expectável neste caso, qualquer relação de epitaxia.

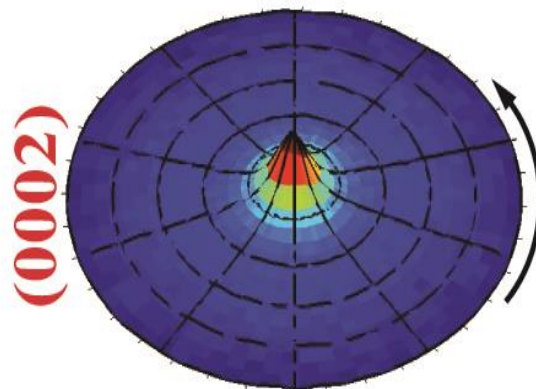


Figura 7-8 Figura de pólos para o plano (0002) para um filme depositado em vidro, amostra Zn18G.

Por último apresenta-se na Figura 7-9 o resultado obtido para a amostra depositada em MgO, onde se identifica um comportamento completamente distinto do das outras amostras em

análise. À semelhança do que já foi mencionado anteriormente, é evidente da Figura 7-9 que o crescimento deste filme se efetua, preferencialmente, segundo uma direção paralela ao eixo-*a*. Contudo, e contrariamente ao discutido para o filme Zn51C, esta amostra Zn17C exibe um crescimento com uma relação epitaxial com o substrato de MgO. Estes resultados estão em concordância com a morfologia observada por AFM e revelam que a mesma está, aparentemente, relacionada com direção de crescimento. À semelhança do discutido para as amostras depositadas em Si, a elevada rugosidade da amostra depositada em MgO sugere uma elevada densidade de defeitos relacionados com as fronteiras de grão. Contudo, a observação de uma relação de epitaxial com o substrato de MgO sugere uma redução significativa de defeitos junto à interface filme-substrato. A Figura 7-9 ilustra que a relação epitaxial induz o aparecimento de dois diferentes domínios rodados de aproximadamente 16°.

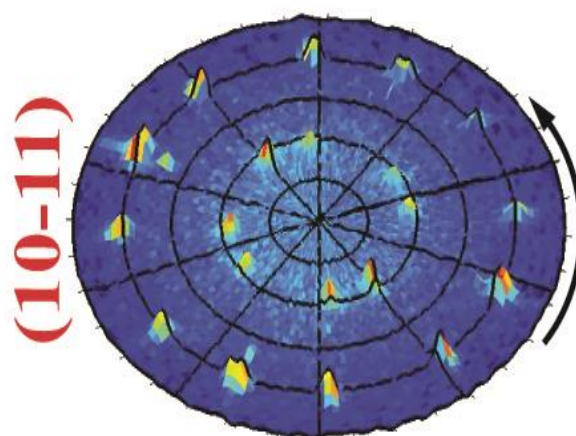


Figura 7-9 Figura de pólos para o plano $(10\bar{1}1)$ para a amostra Zn17C.

A análise precedente permitiu identificar a direção preferencial de crescimento dos filmes e a relação epitaxial com o substrato (à exceção da amostra depositada em vidro). Paralelamente, infere-se dos resultados que a presença de defeitos é distinta nas amostras em estudo. A Figura 7-10 ilustra os mapas de espaço recíproco das reflexões simétricas (0002) para as amostras Zn31A e Zn51C, depositadas em Si. O resultado deste estudo confirma a informação providenciada pelas figuras de pólos. Em particular, a amostra Zn51C apresenta claramente uma maior densidade de defeitos estruturais que, de acordo com o discutido no capítulo 3, podem ser de natureza helicoidal, cunha ou mistos. Tal constatação advém do facto de esta amostra possuir maior alargamento nas coordenadas Q_z e Q_x [5]. O maior alargamento de Q_x e Q_z observado na amostra Zn51C comparativamente ao observado na amostra Zn31A, é indicador de que a amostra Zn51C deverá exibir um menor comprimento de correlação vertical e horizontal [17].

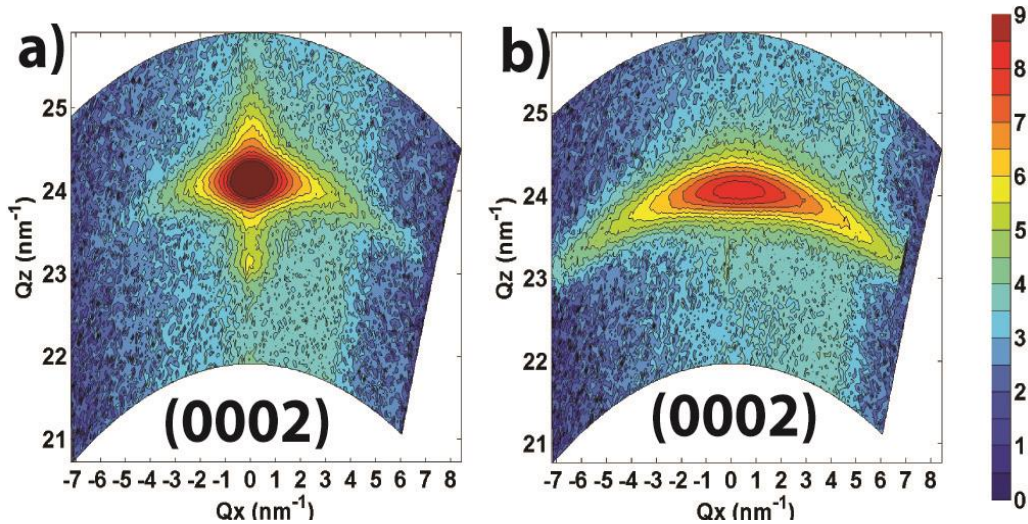


Figura 7-10 a) Mapa de espaço recíproco da reflexão (0002) da amostra Zn31A b) mapa de espaço recíproco da reflexão (0002) da amostra Zn51C. Ambas as amostras foram depositadas em Si, com as condições indicadas na tabela 7.1.

Este preâmbulo de caracterização morfológica e estrutural das diferentes amostras permite, por um lado reconhecer as suas diferentes características e por outro enriquecer a discussão e interpretação das propriedades luminescentes dos filmes finos, nomeadamente no que à banda de emissão azul diz respeito.

7.6 Caracterização ótica por fotoluminescência

A Figura 7-11 ilustra os espectros de fotoluminescência das diferentes amostras, obtidos à temperatura de 10 K e sob excitação com fótons ultravioleta de energia superior ao hiato energético do ZnO. Para além das transições de natureza excitónica (excitões ligados a impurezas dadoras; capítulo 3, ou defeitos de superfície, capítulo 6 que ocorrem na região de maiores energias, as amostras evidenciam a presença de bandas de emissão largas e não estruturadas, a menores energias. Para além das bandas verdes, laranja, amarela e vermelha (já mencionadas em capítulos 5 e 6, a luminescência de todas as amostras é caracterizada pela presença de uma banda de emissão azul, centrada sensivelmente aos 3.0 eV.

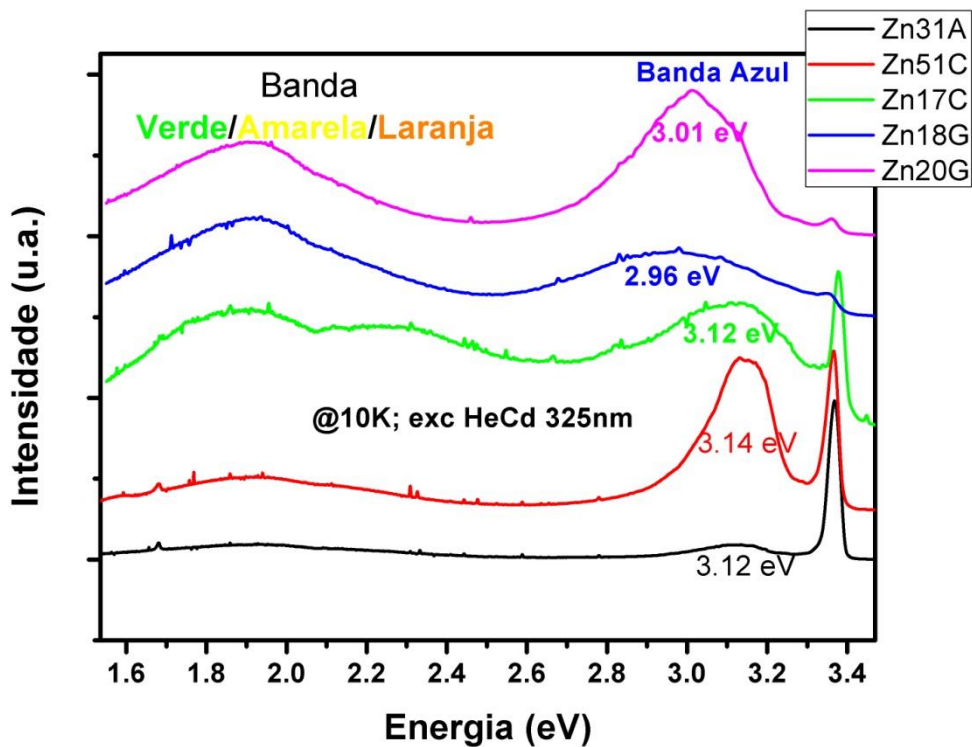


Figura 7-11 Espectros de fotoluminescência das diferentes amostras indicadas na Tabela 7.1. A luminescência das amostras foi obtida a 10 K sob excitação com fótons de 3.8 eV.

Embora se observe a banda azul em todos os filmes em estudo uma inspeção rápida dos espectros apresentados na Figura 7-11 reflete que, para diferentes amostras, a banda possui máximos de emissão a diferentes energias e formas espectrais distintas. Esta primeira constatação sugere que diferentes defeitos possam estar na origem da recombinação observada. Para verificar tal hipótese efetuou-se um trabalho sistemático sobre as características espectroscópicas destas amostras.

Para o caso das amostras Zn31A e Zn51C, e tendo em conta que a deposição neste substrato favorece o aparecimento de uma camada de SiO₂ amorfa, testou-se a hipótese desta banda de emissão ser proveniente da matriz de sílica. De facto, e para o caso da sílica ($E_g \sim 8.9$ eV [18]), têm sido reportados centros opticamente ativos nesta região espectral [19]. Inferir se a emissão azul é proveniente do ZnO ou da camada amorfa constitui assim um primeiro passo para a sua interpretação/discussão. Nesse sentido, realizou-se um estudo de fotoluminescência de excitação a baixa temperatura monitorada no máximo de emissão da banda. Este tipo de experiência permite, como mencionado nos capítulos 3 e 4, identificar quais os mecanismos preferenciais de povoamento dos centros emissores. Como se ilustra na Figura 7-12 para um espectro representativo das amostras ZnO/Si, a banda de excitação responsável pelo povoamento

da banda azul coincide com o limiar de absorção do ZnO, traduzindo que o povoamento do centro advém da rede do ZnO, por excitação banda a banda.

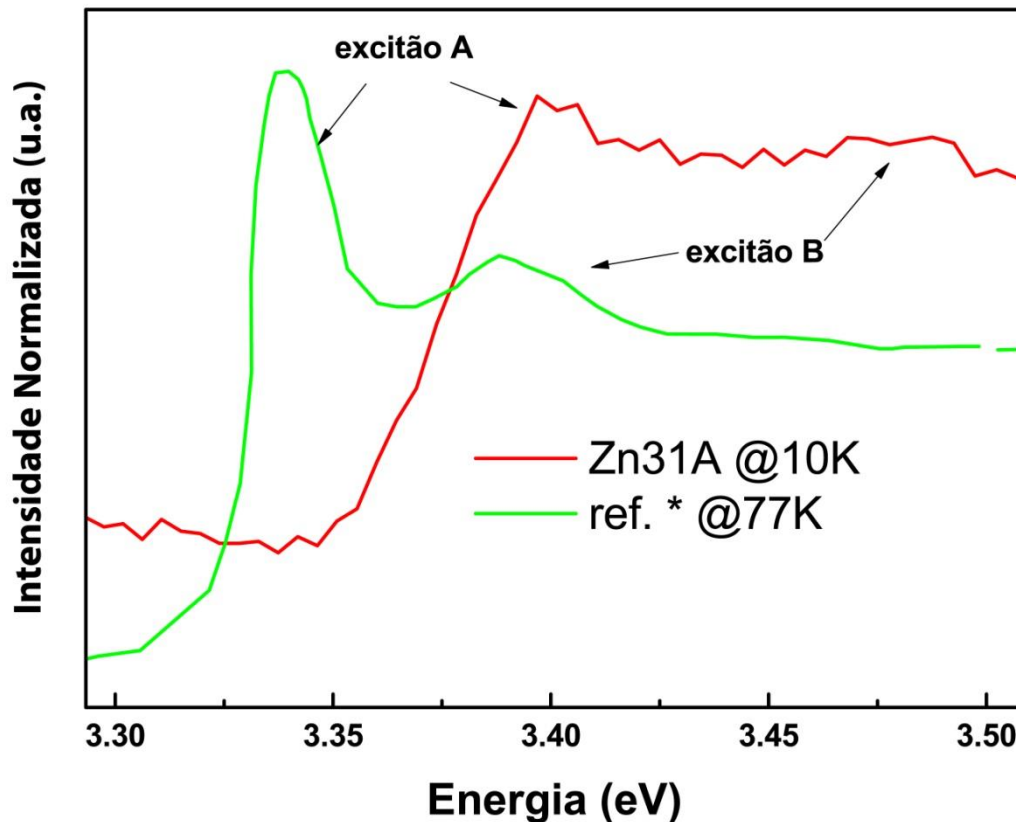


Figura 7-12 Espectro de fotoluminescência de excitação representativo dos filmes de ZnO/Si monitorado no máximo de emissão banda azul obtido a 10 K. O espectro ref* corresponde a um espectro de um filme fino de ZnO obtido a 77 K adaptado de [20]. Nesta figura estão assinalados os dois máximos relativos aos excitões A e B.

Tendo clarificado que a emissão é proveniente da rede do ZnO, torna-se relevante efetuar outro tipo de comparações. Da Figura 7-11, e da comparação espectral entre as bandas das amostras Zn31A e Zn51C, infere-se uma nítida diferença da relação de intensidades banda excitónica/banda azul, sendo que o decréscimo desta razão parece ser sensível não só à temperatura de deposição como também à pressão parcial de oxigénio e densidade de defeitos estruturais discutida anteriormente. Em particular, para estas duas amostras a intensidade da banda azul é claramente superior na amostra Zn51C. A comparação da banda azul observada nas amostras ZnO/Si com a identificada nas amostras ZnO/vidro revela também um comportamento em que a intensidade da banda azul é superior à da emissão de excitões ligados.

Contudo, e como referido previamente, o máximo de emissão da banda azul presente nas amostras depositadas em vidro está desviado para menores energias e a forma espectral da

recombinação é do tipo gaussiana, quando comparada com a forma assimétrica identificada nas amostras de ZnO/Si. Como foi discutido no capítulo 3 a forma espectral de um centro ótico está diretamente relacionada com o acoplamento elétron-fonão e, tipicamente, as bandas largas não estruturadas associadas a defeitos profundos evidenciam um forte acoplamento vibracional, descrito por elevados fatores de Huang-Rhys. O facto das bandas azuis nas amostras de ZnO/Si e ZnO/vidro exibirem diferentes máximos de emissão e diferentes formas espectrais permite associar a sua origem a diferentes tipos de defeitos. Mencione-se ainda que, à semelhança da amostra Zn51C (ZnO/Si) as figuras de pólos da amostra depositada em vidro (Zn18G) sugerem uma elevada densidade de defeitos, permitindo estabelecer desde já uma correlação da observação da banda azul com a qualidade estrutural das amostras. De igual modo, de acordo com o reportado na literatura [21, 22], é expectável um decréscimo da emissão de natureza excitónica com o aumento de defeitos estruturais.

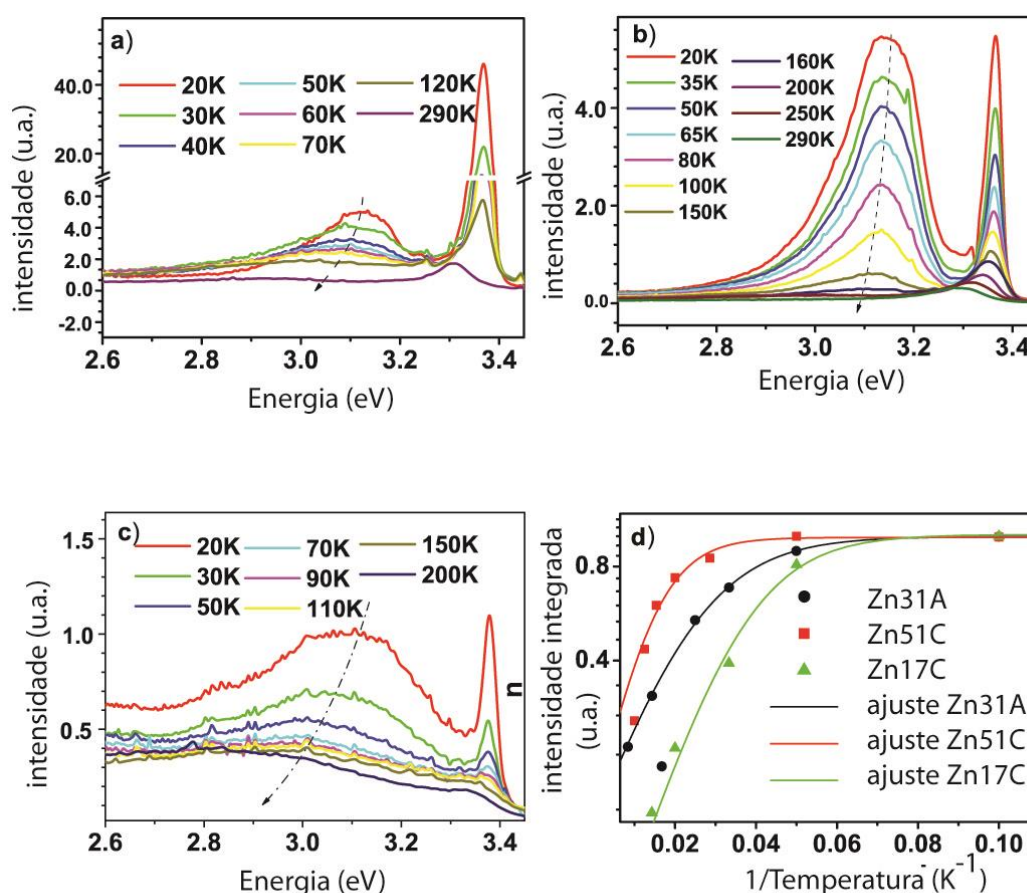


Figura 7-13 a), b) e c) evolução da fotoluminescência com a temperatura para as amostras Zn31A, Zn51C e Zn17C respetivamente. d) intensidade integrada da banda azul (pontos) e respetivo ajuste (linha) assumindo o equação de Arrhenius (equação (3.18)).

Até ao momento centrou-se a discussão nas bandas azuis observadas nas amostras ZnO/Si e ZnO/vidro. Contudo, e como se identifica das Figuras 7-11 e 7-13 a amostra

ZnO/MgO também evidencia uma banda larga não estruturada na mesma região espectral, possuindo no entanto, uma forma espectral gaussiana. Embora a forma espectral seja análoga à observada para as amostras depositadas em vidro, a banda azul na amostra Zn17C (ZnO/MgO) está claramente desviada para maiores energias, comparativamente às primeiras. Esta evidência, sugere então diferentes naturezas para as bandas azuis observadas nas amostras em estudo. Com o objetivo de se construírem modelos para a recombinação dos centros óticos, efetuaram-se estudos da dependência da fotoluminescência com a temperatura e com a densidade de excitação. No primeiro caso, o estudo foi realizado entre 14 K e 80 K, para as amostras Zn31A, Zn51C e Zn17C, como se evidencia na Figuras 7-13 a) a c). De acordo com os espectros indicados na respetiva figura a banda azul observada nas diferentes amostras decresce em intensidade em toda a gama de temperaturas estudadas. A evolução da intensidade integrada da emissão está representada na Figura 7-13 d) onde as linhas a cheio representam o melhor ajuste aos pontos experimentais utilizando a equação de (3.19) mencionada no capítulo 3. Para as três amostras referidas os processos de extinção térmica da luminescência azul são descritos por baixas energias de ativação com a mesma ordem de grandeza (7.9 ± 0.2 meV, 7.2 ± 2.2 meV e 12 ± 1 meV, para as amostras Zn31A, Zn51C e Zn17C, respetivamente). Atendendo aos valores estimados poderia colocar-se como hipótese que o mesmo defeito seria responsável pela luminescência observada, dado que a extinção térmica da luminescência é análoga nas diferentes amostras. Contudo, a forma espectral das bandas e o máximo de posição são distintos sugerindo diferentes naturezas para a recombinação. Adicionalmente, o modelo de recombinação pode ser estabelecido recorrendo a medidas adicionais sobre o comportamento da emissão em função da intensidade de excitação, cujos resultados experimentais para as amostras Zn51C e Zn17C estão ilustrados na Figura 7-14.

Torna-se evidente que para as amostras ZnO/Si (Zn51C) e ZnO/MgO (Zn17C), o decréscimo da intensidade de excitação promove um desvio do máximo de emissão das correspondentes bandas azuis para menores energias. Refira-se contudo que estes desvios são diferentes para a amostra Zn51C e Zn17C. No primeiro observa-se desvio de cerca de 26 meV enquanto no segundo caso o desvio é cerca de seis vezes superior (~ 160 meV), reduzindo a intensidade de excitação de I_0 para $I_0/10$. Um desvio do máximo de emissão para menores energias em função do decréscimo da intensidade de energia de excitação é esperado quando o defeito responsável pela emissão corresponde a um modelo de pares DAP (capítulo 3). De facto, a recombinação de um eletrão capturado por um dador com um buraco capturado por um aceitador resulta em radiação eletromagnética que depende da separação entre a localização dos dadores e aceitadores na rede, sendo que para pares distantes a sobreposição das funções de onda dos portadores de carga capturados é baixa, conduzindo a uma baixa probabilidade de

emissão conduzindo a uma saturação dos pares distantes [23]. Os efeitos de saturação podem também ser identificados variando a intensidade de excitação. Tipicamente os pares distantes saturam com o aumento da intensidades de excitação, permitindo a observação do desvio do máximo de emissão para maiores energias com o aumento da intensidade de excitação [23], comportamento ilustrado nas Figuras 7-14a) e b). Contudo, para além deste tipo de modelo de recombinação, transições que envolvam portadores nas bandas de condução ou valência com portadores capturados por aceitadores ou dadores (transições e-A ou h-D, respetivamente) podem também exibir um comportamento análogo com a intensidade de excitação desde que ocorram flutuações no potencial cristalino periódico [6, 24, 25] que descreve, em conjunto com os termos da energia cinética, as propriedades dinâmicas do cristal (capítulo 3). Em particular, esta última situação permite a observação de largos desvios espectrais, superiores aos da energia de ativação estimada, como se identificou para a amostra Zn17C (Figuras 7-14 b) e c)). Torna-se então relevante diferenciar os dois modelos que justificam o comportamento detetado experimentalmente. Tal análise pode ser efetuada tendo por base a tendência do comportamento da intensidade integrada em função da intensidade de excitação que, como mencionado no capítulo 3, permite identificar se no processo de recombinação estão envolvidos estados eletrónicos das bandas (ex. e-A, h-D) ou estados eletrónicos de defeitos extrínsecos (ex. DAP) [6, 23]. No primeiro caso espera-se uma dependência supralinear e no segundo uma dependência linear ou sublinear [26]. A Figura 7-14 d) ilustra o andamento da intensidade integrada de ambas as bandas com a intensidade de excitação.

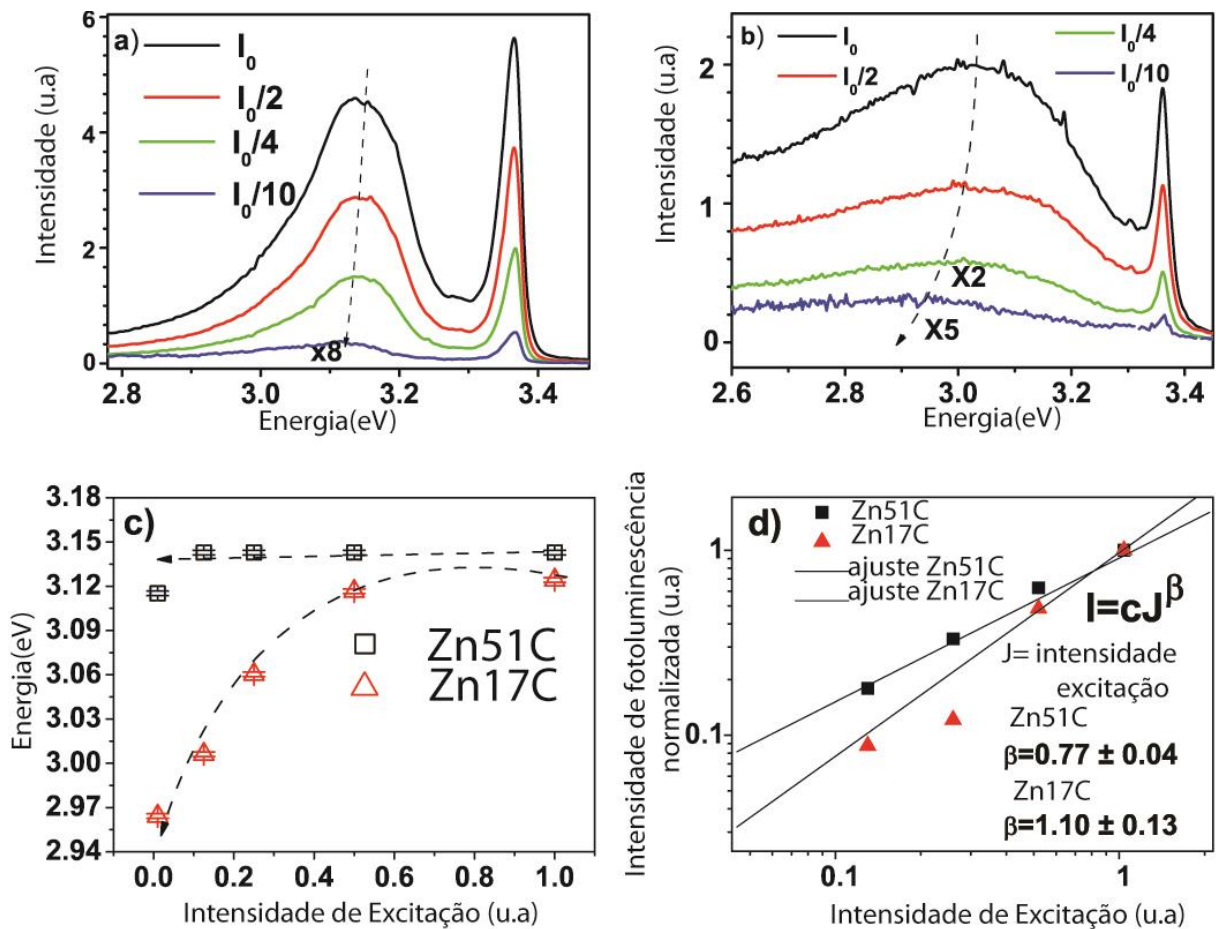


Figura 7-14 a) b) Espectros de fotoluminescência obtidos com diferentes intensidades de excitação para as amostras Zn51C e Zn17C, respectivamente c) dependência do máximo de emissão para as amostras Zn51C e Zn17C com a intensidade de excitação d) dependência da intensidade integrada da banda azul com a intensidade de excitação (pontos), ajuste considerando a equação (3.21) (linha a preto).

A intensidade integrada da banda azul, ajustada de acordo com uma lei de potências (equação (3.21) permite identificar um comportamento sublinear e supralinear da banda para as amostras Zn51C e Zn17C com valores de β de 0.77 ± 0.04 e 1.10 ± 0.13 , respectivamente. Tal análise permite concluir que para o caso da amostra de ZnO/MgO (e eventualmente para as amostras ZnO/vidro, cuja banda azul apresenta uma forma espectral análoga) a banda azul está associada a um modelo que envolve flutuações de potencial enquanto que, no caso das amostras ZnO/Si a emissão poderá ser associada a um modelo de recombinação de pares dador-aceitador.

7.7 Sumário

Neste capítulo diferentes amostras intencionalmente depositadas com diferentes condições e em diferentes substratos apresentam relações de epitaxia distintas. A estas relações de epitaxia distintas estão associadas à formação de diferentes defeitos estruturais e pontuais. Do ponto de vista estrutural a forma como o filme cresce reflete-se no tipo de fronteiras de grão e concentração e tipo de deslocações. Ficou claro que para além do substrato a temperatura tem um papel importante na mosaicidade dos filmes depositados em Si, em que os filmes depositados a mais alta temperatura apresentam uma melhor mosaicidade refletindo-se num menor alargamento em Q_x e Q_z observado nos mapas de espaço recíproco. Apesar das propriedades estruturais distintas, estas amostras apresentam em comum a presença de uma banda na região do azul/violeta. Ficou demonstrado neste capítulo que a origem destas bandas pode ser distinta, um pouco à semelhança do observado anteriormente para as bandas vermelhas (capítulo 5). A correta assinatura da emissão que ocorre na mesma região espectral requer um estudo exaustivo com diferentes técnicas espectroscópicas dado que, em função do tipo de defeito presentes nas amostras a luminescência pode apresentar comportamentos distintos com a temperatura e com a densidade de excitação. O comportamento anómalo observado, nomeadamente o elevado desvio do máximo de emissão da banda azul/violeta com a densidade de excitação para as amostras depositadas sobre MgO (~160 meV) sugere claramente que para além dos processos habitualmente considerados (transições DAP e e-A) que justificam o desvio para menor energia com a temperatura se devem considerar efeitos adicionais gerados pela deformação das bandas de condução e de valência, associados às flutuações de potencial oriundos da presença de defeitos.

7.8 Bibliografia

- [1] X.M. Teng, H.T. Fan, S.S. Pan, C. Ye, G.H. Li, *Materials Letters*, 61 (1), pág. 201, 2007.
- [2] Z.Y. Xue, D.H. Zhang, Q.P. Wang, J.H. Wang, *Applied Surface Science*, 195 (1-4), pág. 126, 2002.
- [3] D.H. Zhang, Z.Y. Xue, Q.P. Wang, *Journal of Physics D-Applied Physics*, 35 (21), pág. 2837, 2002.
- [4] T. Monteiro, A.J. Neves, M.C. Carmo, M.J. Soares, M. Peres, J. Wang, E. Alves, E. Rita, U. Wahl, *Journal of Applied Physics*, 98 (1), pág. 013502, 2005.

- [5] M. Peres, S. Magalhães, M.R. Soares, M.J. Soares, L. Rino, E. Alves, K. Lorenz, M.R. Correia, A.C. Lourenco, T. Monteiro, *Physica Status Solidi c - Current Topics in Solid State Physics*, 10 (4), pág. 662, 2013.
- [6] M.A. Reshchikov, V. Avrutin, N. Izyumskaya, R. Shimada, H. Morkoç, *Physica B-Condensed Matter*, 401, pág. 374, 2007.
- [7] Z.B. Fang, Y.Y. Wang, D.Y. Xu, Y.S. Tan, X.Q. Liu, *Optical Materials*, 26 (3), pág. 239, 2004.
- [8] S.H. Seo, H.C. Kang, *Journal of Crystal Growth*, 326 (1), pág. 166, 2011.
- [9] K. Liu, J.M. Pierce, Y.S. Ali, A. Krahnert, B.T. Adekore, *Journal of Applied Physics*, 109 (8), pág. 083524, 2011.
- [10] C. Braun, Parratt32, in, HMI Berlin, 1997.
- [11] L.G. Parratt, *Physical Review*, 95 (2), pág. 359, 1954.
- [12] N.P. Barradas, C. Jeynes, R.P. Webb, *Applied Physics Letters*, 71 (2), pág. 291, 1997.
- [13] E. Cagin, J. Yang, W. Wang, J.D. Phillips, S.K. Hong, J.W. Lee, J.Y. Lee, *Applied Physics Letters*, 92 (23), pág. 233505, 2008.
- [14] J.H. Choi, H. Tabata, T. Kawai, *Journal of Crystal Growth*, 226 (4), pág. 493, 2001.
- [15] S.V. Prasad, S.D. Walck, J.S. Zabinski, *Thin Solid Films*, 360 (1-2), pág. 107, 2000.
- [16] H. Morkoç, U. Ozgur, *Zinc Oxide Fundamentals, Materials and Device Technology*, Wiley-VCH, Germany, 2007.
- [17] M.A. Moram, M.E. Vickers, *Reports on Progress in Physics*, 72 (3), pág. 036502, 2009.
- [18] Z.A. Weinberg, G.W. Rubloff, E. Bassous, *Physical Review B*, 19 (6), pág. 3107, 1979.
- [19] M. Cannas, *Point Defects in Amorphous SiO₂: Optical Activity in the Visible, UV and Vacuum-UV Spectral Regions*, Università Degli Studi Di Palermo, 1998.
- [20] J.F. Muth, R.M. Kolbas, A.K. Sharma, S. Oktyabrsky, J. Narayan, *Journal of Applied Physics*, 85 (11), pág. 7884, 1999.
- [21] M. Gomi, N. Oohira, K. Ozaki, M. Koyano, *Japanese Journal of Applied Physics Part 1- Regular Papers Short Notes & Review Papers*, 42 (2A), pág. 481, 2003.
- [22] W.R. Liu, Y.H. Li, W.F. Hsieh, C.H. Hsu, W.C. Lee, M. Hong, J. Kwo, *Journal of Physics D-Applied Physics*, 41 (6), pág. 065105, 2008.
- [23] P.J. Dean, *Progress in Solid State Chemistry*, 8, pág. 1, 1973.
- [24] A.P. Levanyuk, V.V. Osipov, *Soviet Physics Uspekhi*, 133 (3), pág. 427, 1981.
- [25] M.A. Reshchikov, H. Morkoç, *Journal of Applied Physics*, 97 (6), pág. 061301, 2005.
- [26] M. Smith, G.D. Chen, J.Y. Lin, H.X. Jiang, M.A. Khan, Q. Chen, *Applied Physics Letters*, 69 (19), pág. 2837, 1996.

Capítulo 8 – Conclusões

8 Conclusões

Pretendeu-se com este trabalho contribuir para a clarificação da natureza dos diferentes defeitos intrínsecos e extrínsecos responsáveis pelas propriedades luminescentes observadas em filmes finos depositados por *Rf-Sputtering* e relacionar a alteração das propriedades óticas com as estruturais e morfológicas, tal como foi definido nos objetivos desta tese (capítulo 1, subseção 1.2). Com este estudo pretendeu-se compreender o efeito complexo de interação entre diferentes defeitos e estabelecer modelos de recombinação baseados na análise das propriedades estruturais, óticas e morfológicas.

Mais do que uma assinatura química da natureza dos defeitos óticamente ativos, este trabalho pôs em evidência as dificuldades de caracterização dos centros óticos em diferentes filmes crescidos por *Rf-Sputtering* justificando alguma da controvérsia que ocorre na literatura. De facto, ficou patente que o estabelecimento de modelos de recombinação é dependente de amostra para amostra, mesmo quando as bandas de emissão ocorrem na mesma região espectral. Simultaneamente, demonstrou-se também, que uma caracterização apropriada dos filmes requer a utilização de várias técnicas experimentais avançadas, que permitam extrair o máximo de informação das amostras de modo a estabelecer (se possível) algumas correlações entre os parâmetros de deposição, morfologia, propriedades estruturais e óticas. Foi este o caminho seguido neste trabalho onde se utilizaram técnicas de caracterização tais como: AFM, XRD, XRR, RBS, PL, PLE, Raman, entre outras.

A análise centrou-se essencialmente em três objetivos: identificação dos mecanismos e propriedades em filmes que exibem bandas de emissão no vermelho, verde e azul. Paralelamente também se explorou, em algumas amostras, as emissões de excitações de superfície. Entre as maiores dificuldades do trabalho aqui apresentado encontra-se a identificação da heterogeneidade lateral e em profundidade dos filmes depositados, dependente dos parâmetros e condições de crescimento. Contudo, foi também esta situação que abriu a possibilidade de uma discussão alargada da distribuição dos centros óticamente ativos ao longo de uma dada amostra, da associação dos mesmos com regiões mais próximas da interface e da superfície e respetiva correlação com a morfologia e tamanho de grão das camadas. Para além destas, e das análises estruturais, o reconhecimento de regiões não estequiométricas na região próxima da interface, zonas de maior estado de tensão, serviu também de discussão para os modelos de recombinação dos centros óticos que envolvem transições DAP ou e-A relacionados com defeitos pontuais intrínsecos.

Em particular, no capítulo 5, dedicado ao estudo da banda vermelha, mostrou-se que embora as bandas de emissão ocorram na mesma região espectral, com máximos de emissão a 1.546 e 1.556 eV e formas espectrais análogas, os defeitos que as originam variam de amostra para amostra, depositadas em condições análogas. A complementaridade dos resultados obtidos pelas diversas técnicas experimentais sugere que o modelo de recombinação da banda vermelha observada na amostra Zn33D seja associado a uma transição DAP envolvendo o dador superficial de Al e como aceitador profundo as V_{Zn} . De igual modo, a dependência da luminescência em função da temperatura e intensidade de excitação sugere também que a emissão vermelha nesta amostra possa ser associada a uma recombinação DAP onde se propõe que esteja envolvido o mesmo aceitador mas um outro dador superficial. Os resultados obtidos sugerem que o dador envolvido possa ser associado ao H. Os filmes estudados no âmbito deste capítulo são heterogêneos em profundidade tanto na sua composição como na sua mosaicidade, resultando num gradiente de defeitos tanto pontuais como extensos. Com este estudo tornaram-se claras as fragilidades dos modelos clássicos de análise e estimativa da mosaicidade por XRD, tais como o modelo de Williamson-Hall e Scherrer.

As amostras selecionadas para o estudo da banda verde estruturada revelaram a presença de recombinação excitónica (excitões livres e ligados a dadores neutros) sendo que todas elas exibiam também emissão relacionada com excitões de superfície a 3.33 eV. Esta última possui a particularidade de possuir baixas energias de ativação para a descrição dos processos não radiativos que competem com a luminescência, sendo dependentes de amostra para amostra. Mais ainda, o facto da energia de localização corresponder a um valor muito superior à da energia de ativação, permitiu discutir a influência de outros mecanismos de desexcitação não radiativa, nomeadamente os diretamente relacionados com os efeitos de alterações da barreira de interface (região de depleção) geradas pela presença de fronteiras de grão e/ou espécies adsorvidas à superfície dos filmes (incluindo efeitos de envelhecimento). A banda verde estruturada foi discutida à luz do modelo de Reynolds, nomeadamente no âmbito da reconstrução vibrónica o que permitiu efetuar a desconvolução de centros emissores sobrepostos, nomeadamente permitiu identificar o comportamento das bandas vermelhas nestas amostras. Os resultados para a emissão verde estão em concordância com o reportado na literatura sugerindo a sua associação à presença do cobre como contaminante. Provou-se que os filmes em análise são heterogêneos em profundidade e lateralmente e que as bandas vermelhas surgem de regiões próximas da interface com o substrato região que, entre outras propriedades, envolvem as regiões de baixa estequiometria dos filmes. Foram estabelecidos modelos de recombinação para as bandas 1.65 eV e 1.77 eV ambas de natureza DAP, sendo que no caso da emissão 1.77 eV os resultados sugerem uma evolução para uma emissão e-A à medida que

ocorre um aumento de temperatura. Dos dados experimentais, sugere-se que a banda 1.65 eV seja associada a um dador superficial e ao O_{Zn} como aceitador profundo, enquanto a 1.77 eV os dados são compatíveis com o envolvimento do Zn_i e V_{Zn} como dador e aceitador, respetivamente. Uma das amostras utilizadas neste estudo (Zn41A) evidenciou que a distribuição de defeitos responsáveis pelas emissões verde e vermelha não é homogénea ao longo da amostra, permitindo a observação do favorecimento de um dos centros óticos em diferentes regiões da amostra em conformidade com a identificação dos fenómenos de heterogeneidade do filme.

Por último, a ênfase foi colocada na análise da banda azul identificada nos filmes que exibem estrutura colunar e baixa qualidade cristalina. Fazendo uso de diferentes modelos, os resultados experimentais sugerem que a banda deve estar associada à presença de deformação das bandas de condução e de valência, associados às flutuações de potencial oriundas da presença de defeitos.

De uma forma geral esta tese contribuiu para a discussão e clarificação dos modelos de recombinação de centros óticos em filmes heterogéneos de ZnO depositados por *Rf-Sputtering*, embora se reconheça que o trabalho seria bastante valorizado se tivesse sido possível utilizar técnicas óticas com resolução espacial, nomeadamente, catodoluminescência associada a SEM. Também de interesse, seria utilizar esta última técnica (CL) com resolução temporal para permitir informação adicional sobre os mecanismos de recombinação.

Como sugestão de trabalhos futuros inclui-se ainda, como referido no capítulo 5, uma análise detalhada dos centros óticos em função de tratamentos térmicos isocrónicos em atmosferas controladas, de modo a inferir quais os efeitos dos mesmos quer na evolução dos centros óticos, quer na promoção de alteração das propriedades morfológicas e estruturais dos filmes. Este tipo de estudo sistematizado permitirá estreitar a correlação entre a luminescência das amostras e os defeitos que as originam, incidindo nomeadamente no comportamento dos defeitos intrínsecos.

Considerando as vantagens da técnica de deposição por *Rf-Sputtering* na obtenção de amostras em largas áreas, o controlo destes defeitos pode abrir uma enorme janela de oportunidade no desenvolvimento de novos dispositivos com novas funcionalidades e de fácil aplicação industrial.

ANEXOS

Anexo A – Metodologia para a análise da mosaicidade em amostras heterogêneas

A.1 Introdução

Descrição do modelo apresentado no capítulo 5 para a estimativa dos quatro parâmetros de mosaicidade, coerência vertical, coerência lateral, inclinação e tensão heterogênea em amostras heterogêneas.

Este modelo considera que os varrimentos simétricos são bem ajustados por uma função *pseudo-Voigt* (PV) pelas razões já descritas no capítulo 4. Esta função é definida como a convolução de uma função Gaussiana com uma função Lorentziana e é definida como:

$$PV(\theta) = I_0 \left[\eta \frac{1}{1 + \frac{(\theta - \theta_0)^2 * \pi^2}{\pi^2 * w^2}} + (1 - \eta) \exp \left(\frac{(-(\theta - \theta_0)^2 \pi)}{\left(\sqrt{\frac{\pi}{\ln(2)}} w \right)^2} \right) \right] \quad (\text{A.1})$$

em que η é designado como fração de Lorentziana e é proporcional à percentagem de componente Lorentziana que compõe a *pseudo-Voigt*, estando o seu valor compreendido entre 0 e 1. A largura a meia altura é definida como $2w$. Considerando a definição de largura integral, β_{PV} , de uma distribuição PV como sendo a relação da área pela intensidade do centro I_0 , pode-se escrever como:

$$\beta_{PV} = \frac{1}{I_0} \int_{-\infty}^{\infty} PV(\theta) d\theta \quad (\text{A.2})$$

Para o caso das distribuições *pseudo-Voigt* a largura integral pode ser reescrita em função da largura integral da componente Gaussiana $(1 - \eta)\beta_G$ e da componente Lorentziana $\eta\beta_L$ como:

$$\beta_{PV} = \eta\beta_L + (1 - \eta)\beta_G \quad (\text{A.3})$$

onde a largura integral da distribuição Lorentziana β_L e Gaussiana β_G é dada por:

$$a) \beta_L = \pi w \quad e \quad b) \beta_G = \sqrt{\pi/\ln(2)}w \quad (\text{A.4})$$

a partir das equações (A.3) e (A.4) a) e b) podemos escrever a largura integral da *pseudo-Voigt* como:

$$\beta_{PV} = (\eta\pi + (1 - \eta)\sqrt{\pi/\ln(2)})w \quad (\text{A.5})$$

Dois parâmetros importantes a definir são o que passaremos a designar por fator de forma-Lorentziana β_{fL} e fator de forma-Gaussiana β_{fG} definidos como:

$$\beta_{fL} = \frac{\eta\beta_L}{\beta_{PV}} \quad (\text{A.6})$$

$$\beta_{fG} = \frac{(\eta-1)\beta_G}{\beta_{PV}} \quad (\text{A.7})$$

Na Figura A-1 estão representados estes fatores em função da fração de Lorentziana, η . Estes dois parâmetros têm particular importância, pois são a base do modelo de DeKeijser apresentado no capítulo 4 e que suporta toda a metodologia que será apresentada neste anexo.

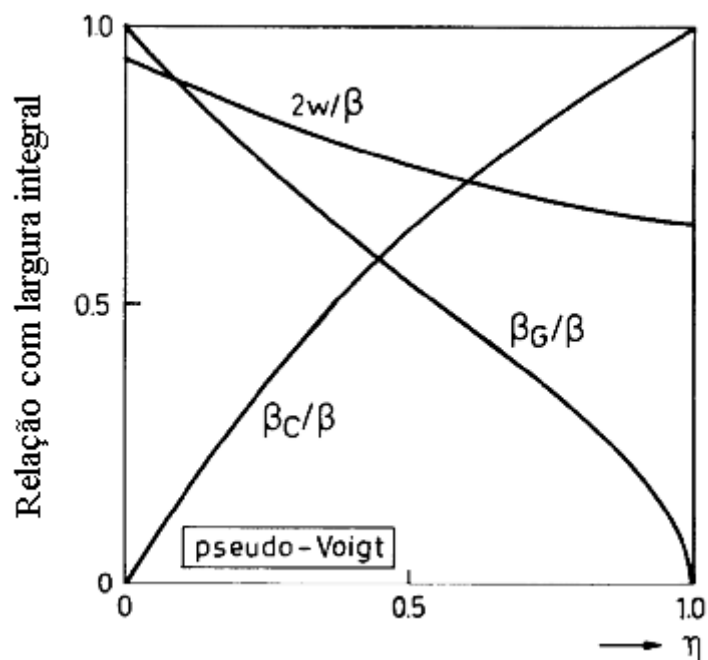


Figura A-1 Dependência dos fatores de forma-Lorentziana e do fator de forma-Gaussiana em função da fração de Lorentziana η . [1]

Como já foi descrito ao longo dos diferentes capítulos, os modelos frequentemente usados para a estimativa dos diferentes parâmetros de mosaicidade assentam sobre a condição de homogeneidade estrutural, o que os torna bastante limitados, nomeadamente na análise de filmes finos, por diferentes razões já apresentadas nos capítulos 5 a 7.

A.2 Descrição

Para ultrapassar estas limitações foi desenvolvido um modelo/metodologia baseado nas considerações do modelo de DeKeijser, mas adaptado de forma a considerar as diferentes ordens. Para isso foram feitas as seguintes considerações.

A.2.1. Considerações:

1. O modelo de DeKeijser é válido para as diferentes reflexões dos planos da mesma família.
2. O modelo de Williamson-Hall, é válido apenas quando os ajustes com *pseudo-Voigt* para os diferentes varrimentos das diferentes reflexões obedecem à consideração anterior.

São estas duas condições a base do modelo/metodologia que se propõe para análise de amostras heterogêneas e que será descrito em seguida. Este modelo parte da condição de que a heterogeneidade se pode dividir em dois grupos, heterogeneidade em profundidade e lateral ou mista. A estes dois grupos designamos por casos particulares do modelo geral, considerando que o modelo geral é o modelo para amostras homogêneas.

A.2.2. Casos Particulares:

1. A amostra não é homogênea em profundidade
Para o ajuste é considerada mais do que uma função *pseudo-Voigt*. Modelo de camadas em que a cada camada é associada uma *pseudo-Voigt*.
2. A amostra não é homogênea lateralmente.
A relação de intensidade das diferentes *pseudo-Voigt* consideradas no caso particular 1 não se mantém constante para todas as ordens de reflexão. Esta exceção considera que a área iluminada por raios-X depende do ângulo de incidência, ou seja, a área que está a ser analisada varia em função da reflexão, podendo resultar numa variação da intensidade relativa dos máximos.
 - i) Esta heterogeneidade pode revelar-se como um aumento/diminuição da relação dos máximos em função do ângulo de incidência (seguindo uma tendência monótona não decrescente ou tendência monótona não crescente), ou pode ser arbitrária, dependendo se existir uma tendência no gradiente de propriedades estruturais ou se a heterogeneidade da amostra está distribuída de forma arbitrária.

A partir destas considerações é possível obter uma expressão que permite o ajuste de todas as reflexões considerando apenas a largura a meia altura e a fração de Lorentziana de uma das reflexões. Todo o formalismo apresentado em seguida foi desenvolvido para o caso particular do ZnO para as reflexões simétricas (0002), (0004) e (0006). No entanto é válido para qualquer material com qualquer orientação, o único requisito é que as diferentes ordens de reflexão sejam referentes a planos da mesma família, devido à diferença de contraste de reflexões de planos de diferentes famílias.

A.3 Varrimentos $2\theta - \theta$

Nestes anexo todo o formalismo proposto foi descrito para varrimentos $2\theta - \theta$, este é um tipo particular correspondente a reflexões simétricas em que $\omega = \theta$. Pelo que todas as referências a varrimentos $2\theta - \theta$ são equivalentes a varrimentos $2\theta - \omega$.

A.3.1. Consequências das considerações 1 e 2

Considerando as expressões de DeKeijser que relacionam a coerência vertical e a tensão heterogénea a partir do fator-forma Gaussiano e Lorentziana como:

$$L_{\perp} = \frac{0.9\lambda}{\beta_{2\theta-\theta}\beta_{fL}\cos(\theta)} \quad (\text{A.8})$$

$$\varepsilon_{\perp} = \frac{\beta_{2\theta-\theta}\beta_{fG}}{4\tang(\theta)} \quad (\text{A.9})$$

Considerando o caso particular do ZnO e a consideração 1 podemos escrever que:

$$L_{\perp 0002} = L_{\perp 0004} = L_{\perp 0006} \quad (\text{A.10})$$

e

$$\varepsilon_{\perp 0002} = \varepsilon_{\perp 0004} = \varepsilon_{\perp 0006} \quad (\text{A.11})$$

combinado as expressões (A.8-11) podemos escrever que:

$$\begin{cases} \beta_{2\theta-\theta_{0006}}\beta_{fG0006} \cos(\theta_{0006}) = \beta_{2\theta-\theta_{0002}}\beta_{fG0002} \cos(\theta_{0002}) \\ \beta_{2\theta-\theta_{0006}}\beta_{fG0006} \cos(\theta_{0006}) = \beta_{2\theta-\theta_{0004}}\beta_{fG0004} \cos(\theta_{0004}) \end{cases} \quad (\text{A.12})$$

$$\begin{cases} \frac{\beta_{2\theta-\theta_{0006}}\beta_{fL0006}}{\text{tang}(\theta_{0006})} = \frac{\beta_{2\theta-\theta_{0004}}\beta_{fL0004}}{\text{tang}(\theta_{0004})} \\ \frac{\beta_{2\theta-\theta_{0006}}\beta_{fL0006}}{\text{tang}(\theta_{0006})} = \frac{\beta_{2\theta-\theta_{0002}}\beta_{fL0002}}{\text{tang}(\theta_{0002})} \end{cases} \quad (\text{A.13})$$

substituindo as expressões (A4-7) em (A.12) e (A.13) resulta:

$$\begin{cases} \eta_{0004} = \frac{\eta_{0006}w_{0006}\cos(\theta_{0006})}{w_{0004}\cos(\theta_{0004})} \\ \eta_{0002} = \frac{\eta_{0006}w_{0006}\cos(\theta_{0006})}{w_{0002}\cos(\theta_{0002})} \end{cases} \quad (\text{A.14})$$

$$\begin{cases} w_{0004} = \frac{\text{tang}(\theta_{0004})(1-\eta_{0006})}{\text{tang}(\theta_{0006})} + \frac{\eta_{0006}w_{0006}\cos(\theta_{0006})}{\cos(\theta_{0004})} \\ w_{0002} = \frac{\text{tang}(\theta_{0002})(1-\eta_{0006})}{\text{tang}(\theta_{0006})} + \frac{\eta_{0006}w_{0006}\cos(\theta_{0006})}{\cos(\theta_{0002})} \end{cases} \quad (\text{A.15})$$

A razão porque se apresentaram as expressões (A.14) e (A.15) em função dos parâmetros da reflexão (0006) deve-se ao facto de esta ter maior resolução. No entanto estas equações podem ser reescritas em função dos parâmetros de qualquer outra reflexão.

O modelo proposto considera que o filme é composto por N camadas que podem estar distribuídas vertical ou horizontalmente dependendo do caso particular, heterogeneidade em profundidade ou heterogeneidade lateral, respetivamente, ver Figura A-2.

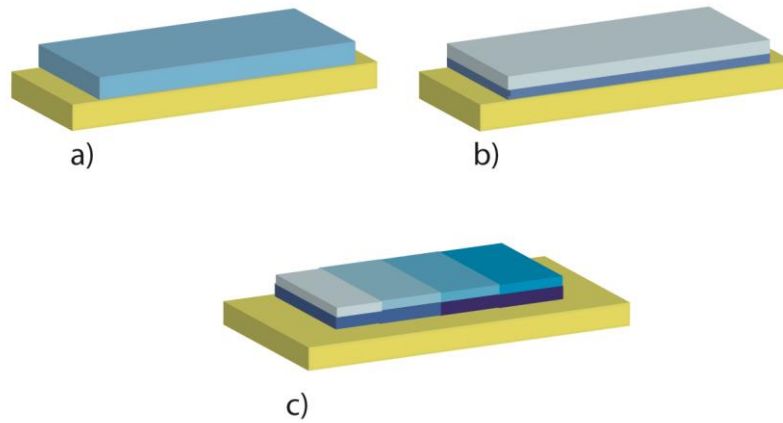


Figura A-2 representação de um filme a) homogêneo b) com heterogeneidade em profundidade c) com heterogeneidade em profundidade e lateralmente.

Caso 1, amostra homogênea.

Considerando que a equação geral de ajuste (EA) para o caso de uma amostra homogênea resulta da soma de três *pseudo-Voigt* relativas às três reflexões simétricas (0002), (0004), (0006), podemos escrever a equação:

$$EA = PV_{0002} + PV_{0004} + PV_{0006} \quad (A.16)$$

substituindo (A.1) em (A.16) resulta:

$$\begin{aligned}
EA = I_{00002} & \left[\eta_{00002} \frac{1}{1 + \frac{(\theta - \theta_{00002})^2 * \pi^2}{\pi^2 * w_{00002}^2}} + (1 - \eta_{00002}) \exp \left(\frac{(-(\theta - \theta_{00002})^2 \pi)}{\left(\sqrt{\frac{\pi}{\ln(2)}} w_{00002} \right)^2} \right) \right] \\
& + I_{00004} \left[\eta_{00004} \frac{1}{1 + \frac{(\theta - \theta_{00004})^2 * \pi^2}{\pi^2 * w_{00004}^2}} \right. \\
& \left. + (1 - \eta_{00004}) \exp \left(\frac{(-(\theta - \theta_{00004})^2 \pi)}{\left(\sqrt{\frac{\pi}{\ln(2)}} w_{00004} \right)^2} \right) \right] \\
& + I_{00006} \left[\eta_{00006} \frac{1}{1 + \frac{(\theta - \theta_{00006})^2 * \pi^2}{\pi^2 * w_{00006}^2}} \right. \\
& \left. + (1 - \eta_{00006}) \exp \left(\frac{(-(\theta - \theta_{00006})^2 \pi)}{\left(\sqrt{\frac{\pi}{\ln(2)}} w_{00006} \right)^2} \right) \right]
\end{aligned}
\tag{A.17}$$

Substituindo as expressões (A.14) e (A.15) em (A.17) resulta uma equação geral para as três reflexões dependendo apenas de w_{00006} , η_{00006} , θ_{00006} , θ_{00004} , θ_{00002} , I_{00006} , I_{00004} e I_{00002} .

O resultado do ajuste das diferentes ordens de uma família de planos com esta equação permite distinguir se a amostra é homogénea ou não. Um mau resultado de ajuste é indicativo de que a amostra é heterogénea. A forma de medir a qualidade do ajuste é a partir do valor de R^2 , em que este valor de erro resulta da contribuição do erro do ajuste das diferentes reflexões,

$$\text{Erro } EA = \text{erro } PV_{00002} + \text{erro } PV_{00004} + \text{erro } PV_{00006} \tag{A.18}$$

Esta é a grande particularidade do modelo que aqui se apresenta e o distingue do modelo de DeKeijser, ou seja, os parâmetros de ajuste são obtidos considerando as diferentes reflexões. Pelo facto de ter em conta as considerações de DeKeijser este modelo distingue-se também dos modelos de análise baseados em diferentes reflexões, como o de Williamson-Hall, pois estes não têm em conta a forma, mas apenas o alargamento em função do ângulo de difração.

Seguidamente apresenta-se como é que o modelo considera os casos particulares descritos anteriormente, ou seja, que alterações são necessárias fazer à equação (A.17) para ter em conta a heterogeneidade.

Sendo cada camada ajustada a uma equação geral do tipo (A.17), ou seja, a equação geral de ajuste neste caso (*EA Hetero*) é do tipo:

$$EA\ Hetero = EA_1 + \sum_{n=2}^{N-1} EA_n \quad (A.19)$$

em que n é o índice da camada extra associada à presença de heterogeneidade e em que EA_1 é a equação geral de ajuste da camada 1.

Iremos mostrar em seguida as considerações que são feitas em função do tipo de heterogeneidade e de como é descrita a função de ajuste para cada uma das camadas extras EA_n .

Caso 2, amostra heterogénea em profundidade.

Neste caso particular de heterogeneidade em profundidade e de homogeneidade lateral impõe-se a condição (A.20) que consiste na relação de intensidade dos diferentes máximos que compõem cada ordem de reflexão dos diferentes planos da mesma família. Esta relação de intensidade é descrita como:

$$Ik_{n.m} = \frac{I_{0m_{0006}}}{I_{0n_{0006}}} = \frac{I_{0m_{0004}}}{I_{0n_{0004}}} = \frac{I_{0m_{0002}}}{I_{0n_{0002}}} \quad m \neq n \quad (A.20)$$

com n e m compreendido de 1 até ao número de camadas N .

Esta consideração é suportada pela expressão da dependência da intensidade em função do ângulo de difração, ver capítulo 4.

Para além desta condição existe uma outra que se relaciona com a separação angular dos diferentes máximos que compõem uma determinada ordem de reflexão. Esta condição baseia-se na *lei de Bragg* e consiste em forçar que a relação de posição $\theta k_{n.m}$ dos diferentes máximos que

compõem uma ordem de difração se mantenha constante para todas as ordens. Esta relação é dada por:

$$\theta k_{n.m} = \frac{\text{sen}(\theta_{n0006})}{\text{sen}(\theta_{m0006})} = \frac{\text{sen}(\theta_{n0004})}{\text{sen}(\theta_{m0004})} = \frac{\text{sen}(\theta_{n0002})}{\text{sen}(\theta_{m0002})} \quad (\text{A.21})$$

$$m \neq n$$

resultando que para cada reflexão a posição do pico n pode ser dada em função do pico m como

$$\theta_{n000l} = \text{asin}(\theta k_{n.m} * \text{sen}(\theta_{m000l})) \quad (\text{A.22})$$

Ao considerar a expressão (A.21) diminuámos o número de parâmetros de ajuste em $2 \times (N - 1)$. O facto de se ter optado por considerar uma relação de separação entre os máximos e não aplicar diretamente a *lei de Bragg*, ou seja, descrever as diferentes posições para as diferentes ordens a partir da posição de uma das ordens, está relacionada com dois factos:

1. a gama angular das diferentes reflexões é bastante larga, pelo que existe alguma possibilidade de erro na posição do goniómetro ao percorrer a gama que cobre as diferentes reflexões:
2. eliminação do erro associado a má calibração do goniómetro, particularmente importante quando se pretendem analisar varrimentos obtidos em dias distintos.

De referir que esta última condição é também considerada no segundo caso particular. Podemos então escrever a equação geral de ajuste das camadas extra como:

$$\begin{aligned}
EA_n = I_{00002} I k_{n1} & \left[\eta_{0002n} \frac{1}{1 + \frac{(\theta - \text{asin}(\theta k_{n.1} * \sin(\theta_{10002})))^2 * \pi^2}{\pi^2 * W_{n0002}^2}} \right. \\
& \left. + (1 - \eta_{n0002}) \exp \left(\frac{(-(\theta - \text{asin}(\theta k_{n.1} * \sin(\theta_{10002})))^2 \pi)}{\left(\sqrt{\frac{\pi}{\ln(2)}} W_{n0002} \right)^2} \right) \right] \\
& + I_{00004} I k_{n1} \left[\eta_{n0004} \frac{1}{1 + \frac{(\theta - \text{asin}(\theta k_{n.1} * \sin(\theta_{10004})))^2 * \pi^2}{\pi^2 * W_{n0004}^2}} \right. \\
& \left. + (1 - \eta_{n0004}) \exp \left(\frac{(-(\theta - \text{asin}(\theta k_{n.1} * \sin(\theta_{10004})))^2 \pi)}{\left(\sqrt{\frac{\pi}{\ln(2)}} W_{n0004} \right)^2} \right) \right] \\
& + I_{00006} I k_{n1} \left[\eta_{n0006} \frac{1}{1 + \frac{(\theta - \text{asin}(\theta k_{n.1} * \sin(\theta_{10006})))^2 * \pi^2}{\pi^2 * W_{n0006}^2}} \right. \\
& \left. + (1 - \eta_{n0006}) \exp \left(\frac{(-(\theta - \text{asin}(\theta k_{n.1} * \sin(\theta_{10006})))^2 \pi)}{\left(\sqrt{\frac{\pi}{\ln(2)}} W_{n0006} \right)^2} \right) \right]
\end{aligned}
\tag{A.23}$$

nesta expressão por simplicidade de escrita, foi considerado que tanto a posição como a relação de intensidade foi estimada em relação ao máximo 1 ($m=1$) embora, na realidade poderia ser em relação a qualquer outro pertencente à mesma reflexão.

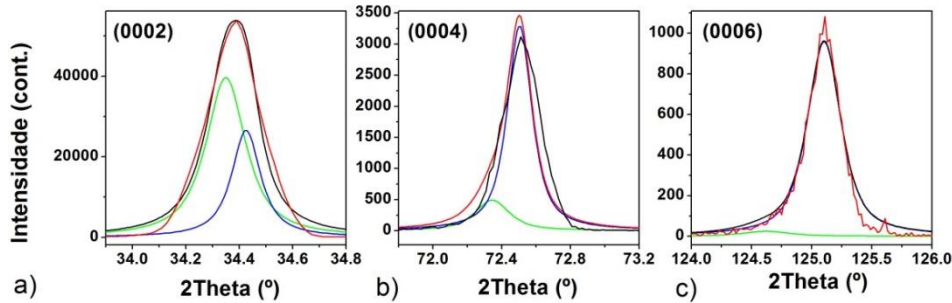


Figura A-3- Varrimentos típicos $2\theta - \theta$ de uma amostra de ZnO (linha preta) das reflexões a) (0002), b) (0004) e c) (0006). As linhas azul e verde representam as duas curvas consideradas no ajuste, considerando a condição de heterogeneidade. A linha vermelha representa o ajuste final.

As larguras a meia altura w_{n000l} e as frações de Lorentziana η_{n000l} das diferentes reflexões podem agora ser substituídas pelas expressões (A.14) e (A.15) resultando numa expressão para todas as reflexões que depende apenas dos parâmetros de fração Lorentziana e largura a meia altura dos máximos de uma das reflexões. Usualmente a equação é expressa em função da reflexão (0006) por esta ser a que tem maior resolução, sendo assim mais fácil detetar as diferentes contribuições. Este passo é semelhante ao descrito para o caso de uma camada homogénea, equação (A.17).

Caso 3, amostra heterogénea em profundidade e lateralmente.

A expressão geral de ajuste para este caso é em tudo semelhante ao caso 2, sendo que neste as relações de intensidade (A.20) não se aplicam.

$$EA_{Hetero} = EA_1 + \sum_{n=2}^{N-1} EA_n \quad (A.24)$$

Neste caso na expressão (A.24) o parâmetro EA_n é diferente porque Ik_{n1} (A.23) é substituído por Ik_{000l} sendo l o índice da reflexão (2, 4 e 6)

A.4 Varrimentos θ

Como foi feito para os varrimentos $2\theta - \theta$, para escrever a equação partimos das expressões de DeKeijser, que relacionam as larguras integrais destes varrimentos com a inclinação e com a coerência lateral.

Pelas mesmas razões referidas para os varrimentos $2\theta - \theta$, a referência a varrimentos θ é totalmente equivalente a varrimentos ω .

$$L_{\parallel} = \frac{0.9\lambda}{\beta_{\omega}\beta_{fL}\sin(\theta)} \quad (A.26)$$

$$tilt = \beta_{\omega} \beta_{fG} \quad (A.27)$$

tendo em conta as considerações 1 e 2. De forma semelhante às expressões (A.10) e (A.11) podemos escrever:

$$L_{\parallel 0002} = L_{\parallel 0004} = L_{\parallel 0006} \quad (A.28)$$

e

$$tilt_{0002} = tilt_{0004} = tilt_{0006} \quad (A.29)$$

resultando assim,

$$\begin{cases} \eta_{0004} = \frac{\eta_{0006} - 1}{\left(\eta_{0006} \frac{\sin(\theta_{0006})}{\sin(\theta_{0004})} - \eta_{0006} + 1 \right)} \\ \eta_{0002} = \frac{\eta_{0006} - 1}{\left(\eta_{0006} \frac{\sin(\theta_{0006})}{\sin(\theta_{0002})} - \eta_{0006} + 1 \right)} \end{cases} \quad (A.30)$$

$$\begin{cases} w_{0004} = \frac{\eta_{0006} w_{0006} \sin(\theta_{0006})}{\sin(\theta_{0004})} - \eta_{0006} w_{0006} + \eta_{0006} \\ w_{0002} = \frac{\eta_{0006} w_{0006} \sin(\theta_{0006})}{\sin(\theta_{0004})} - \eta_{0006} w_{0006} + \eta_{0006} \end{cases} \quad (A.31)$$

considerando agora a expressão geral de ajuste (EA) descrita para os varrimentos $2\theta - \omega$, (A.17), podemos de forma semelhante escrever a expressão de ajuste para os varrimentos em ω considerando agora as equações (A.30) e (A.31) .

No entanto para o ajuste dos varrimentos ω considera-se dois dos parâmetros obtidos nos ajustes $2\theta - \omega$.

1. as posições das diferentes *pseudo-Voigt* associadas aos máximos que compõem as diferentes reflexões da mesma família de planos.
2. as relações de intensidade das diferentes *pseudo-Voigt* associadas aos máximos que compõem as diferentes reflexões da mesma família de planos.

Estas duas limitações são aplicadas para os casos particulares 2 e 3.

Para os casos particulares o procedimento para obter a expressão geral de ajuste é semelhante ao descrito para os varrimentos $2\theta - \omega$ tendo no entanto em conta os parâmetros obtidos dos ajustes aos varrimentos $2\theta - \omega$ com a expressão (A.23).

No anexo B são apresentados diferentes casos de estudo onde foi aplicado este modelo considerando os diferentes casos particulares.

A.5 Bibliografia

- [1] T.H. Dekeijser, E.J. Mittemeijer, H.C.F. Rozendaal, *Journal of Applied Crystallography*, 16 (Jun.), pág. 309, 1983.

Anexo B – Aplicação da metodologia apresentada no Anexo A em filmes finos e nano-fios

B.1. Introdução

Neste anexo é apresentada a análise da mosaicidade de três amostras: um filme de GaN de alta qualidade, um filme de ZnO depositados em safira orientada segundo o eixo-*c*, e nanofios de GaN depositados em substrato de silício seguindo a metodologia descrita no Anexo A. Na Tabela B.1 estão apresentadas as características gerais das três amostras consideradas.

Tabela B.1: Descrição das amostras consideradas para demonstrar a metodologia de análise descrita no Anexo A.

referência	Espessura	Método de crescimento
filme de ZnO	300 nm	<i>Rf-Sputtering</i>
nanofios GaN	400 nm	MBE
filme de GaN	3 μm	HVPE

B.2. Varrimentos ω e $2\theta - \omega$.

A assimetria dos máximos de difração de uma forma simplista pode ser associada à existência de mais do que uma camada com parâmetros de rede distintos. Estas diferentes camadas podem apresentar características de mosaicidade distintas, isto é, cada uma destas camadas pode apresentar uma coerência vertical e lateral, uma tensão heterogênea e uma micro-inclinação própria.

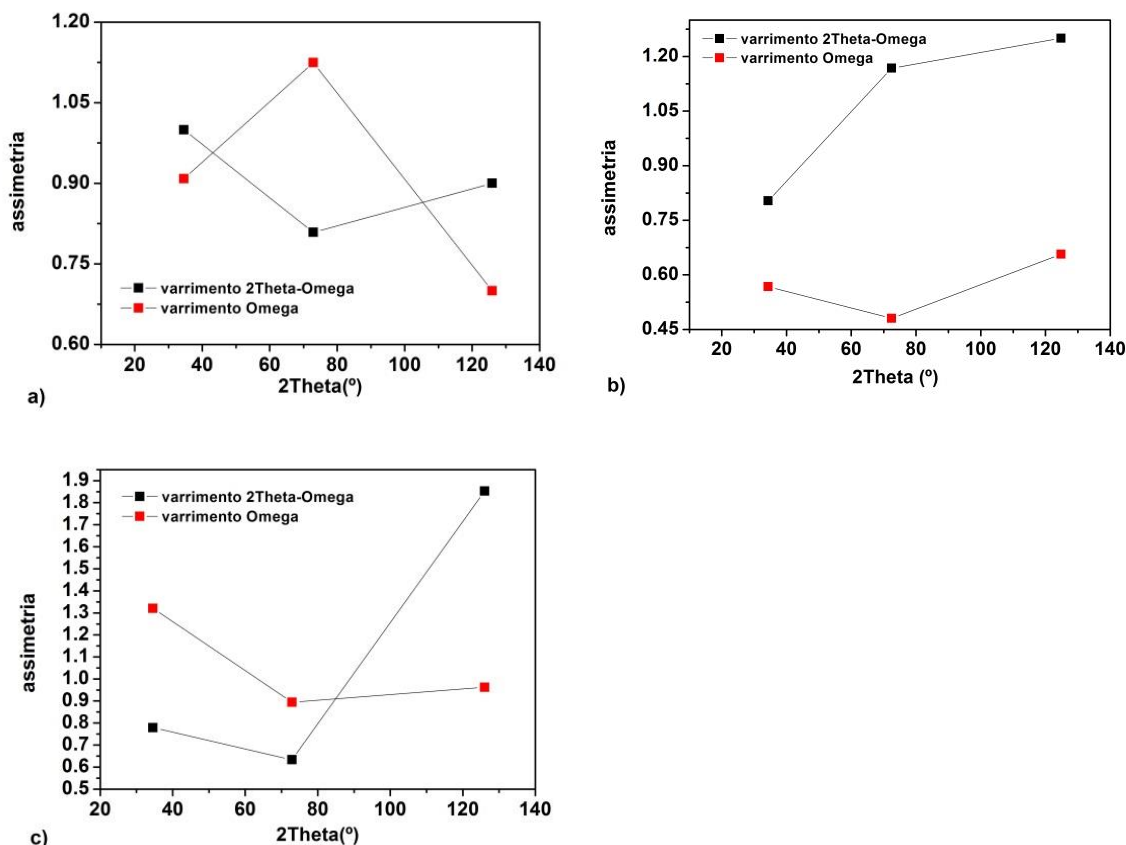


Figura B-1 Assimetria dos varrimentos $2\theta - \omega$ para as diferentes ordens de reflexão das diferentes amostras. a) filme de GaN, b) filme de ZnO e c) nanofios de GaN.

A Figura B-1 mostra que a assimetria não se mantém constante em função da ordem de reflexão tanto para os varrimentos ω como para os varrimentos $2\theta - \omega$. Verifica-se ainda que o grau de assimetria em função da ordem é menos evidente no caso do filme de GaN e mais evidente para o caso das amostras de nanofios de GaN e do filme de ZnO. A observação de uma diferente assimetria em função da ordem de difração pode ser atribuída a:

1. falta de resolução dos máximos relativos das ordens de difração mais baixas, fazendo com que a sobreposição de diferentes componentes seja menos evidente;
2. regiões de análise distintas associadas aos diferentes ângulos de incidência relativos às diferentes reflexões.

A análise da assimetria dos máximos em função da reflexão é frequentemente desconsiderada, fazendo com que por vezes os modelos considerados na análise, modelos que não têm em conta a heterogeneidade estrutural, sejam adotados de forma incorreta conduzindo por vezes a interpretações erradas. Pelo facto de estas amostras apresentarem variação da assimetria dos máximos de difração em função da ordem de reflexão, foram selecionadas para discutir esta

temática relacionada com a limitação de vários modelos para a análise de amostras heterogêneas e demonstrar a aplicabilidade do modelo de análise alternativo proposto no Anexo A.

B.3. Algoritmo

O algoritmo usado na procura da solução ótima é baseado no modelo Levenberg-Marquardt [1] em que para cada iteração n , há um reajuste dos parâmetros iniciais de entrada. Estes novos parâmetros iniciais e os seus intervalos permitidos para a iteração $n+1$, são estimados a partir dos parâmetros de ajuste obtidos na iteração n em que os intervalos permitidos, superior e inferior, correspondem aos intervalos de confiança de 95% estimados pela função *fit.m* desenvolvida pela MathWorks [1]. Para as várias N iterações a qualidade do ajuste foi monitorizada através do coeficiente de determinação R^2 .

O número de iterações é definido pelo utilizador, no entanto como se pode ver, à medida que o intervalo dos parâmetros iniciais de ajuste vai sendo refinado a qualidade de ajuste vai melhorando (ver Figura B-5). Para o melhor ajuste obtido são estimados os parâmetros resultantes do mesmo, tais como a largura integral e a fração Lorentziana, de modo a estimar a mosaicidade considerando os dois modelos, DeKeijser e Williamson-Hall [2, 3].

Uma particularidade da metodologia de análise proposta no Anexo A e discutida neste Anexo é que a partir da qualidade do ajuste, podemos ter indicação da presença de heterogeneidade estrutural. Inclusivamente, no caso em que não exista assimetria, este modelo pode evidenciar a existência de heterogeneidade, pois como foi descrito no Anexo A este modelo é bastante sensível à mudança de forma em função da ordem, sendo esta mudança associada aos parâmetros de mosaicidade.

Diferentes passos seguidos na análise aplicando a metodologia descrita no

Anexo A

A partir dos diferentes varrimentos relativos às diferentes reflexões (0002), (0004) e (0006) é feito um ajuste considerando as seguintes condições (ver anexo A):

1. uma *PV* (*pseudo-Voigt*): a consideração de apenas uma *pseudo-Voigt* pressupõe que o filme é homogêneo verticalmente e lateralmente;
2. duas *PV* em que as suas intensidades relativas são mantidas constantes: neste caso pressupõe-se a existência de uma composição heterogênea. Esta heterogeneidade pode ser vertical ou lateral;
3. duas *PV* em que as intensidades relativas não são constantes mas apresentam uma dependência não monótona crescente ou não monótona decrescente: neste caso assume-se que existe heterogeneidade com uma tendência crescente ou decrescente lateralmente. Esta consideração é suportada pela diferença de volume de amostra iluminada por raios-X para as diferentes ordens de difração.

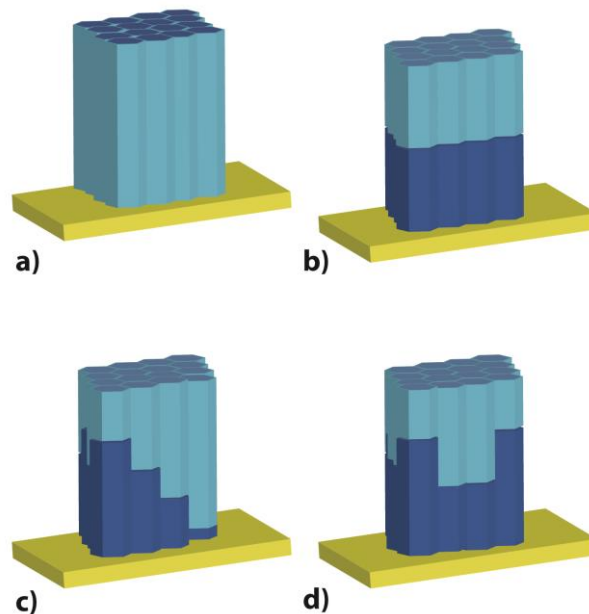


Figura B-2 As três condições consideradas para a estimativa da mosaicidade. a) Condição 1: filme homogêneo. b) Condição 2: filme heterogêneo em profundidade. c) e d) Condição 3: filme heterogêneo em profundidade e com diferentes gradientes laterais.

A comparação dos diferentes modelos é feita considerando a qualidade do ajuste a partir do coeficiente de determinação R^2 . Ao longo deste trabalho foram apenas consideradas duas contribuições para o ajuste da curva de difração (nas condições 2 e 3), no entanto não existe um limite superior. A razão por que não foi explorado a otimização do numero de contribuições, deveu-se ao facto de se ter verificado que as condições iniciais de ajuste têm um forte impacto na qualidade de ajuste, e não ser fácil discriminar se a melhoria do ajuste, resulta de um aumento do número de contribuições ou se das diferentes condições iniciais. Outra razão que levou a não considerar mais de duas contribuições relacionou-se com o facto de que em alguns testes efetuados, apesar de se obter uma melhoria na qualidade do ajuste, os parâmetros obtidos não apresentavam qualquer significado físico.

B.4. Aplicação do Modelo

B.4.1. GaN filme

O filme de GaN aparenta ter um maior grau de homogeneidade estrutural (menor assimetria (Figura B-1 a)). Por esta razão, foi feito um ajuste dos varrimentos $2\theta - \omega$ e ω considerando a condição 1 descrita no Anexo A. Como foi referido no Anexo A, a ausência de assimetria não é condição essencial para que não exista heterogeneidade. Em particular, a forma da curva e a forma como esta varia para as diferentes ordens de reflexão é igualmente um indicador da presença de heterogeneidade.

Condição 1

Ajuste das diferentes reflexões (0002), (0004) e (0006)

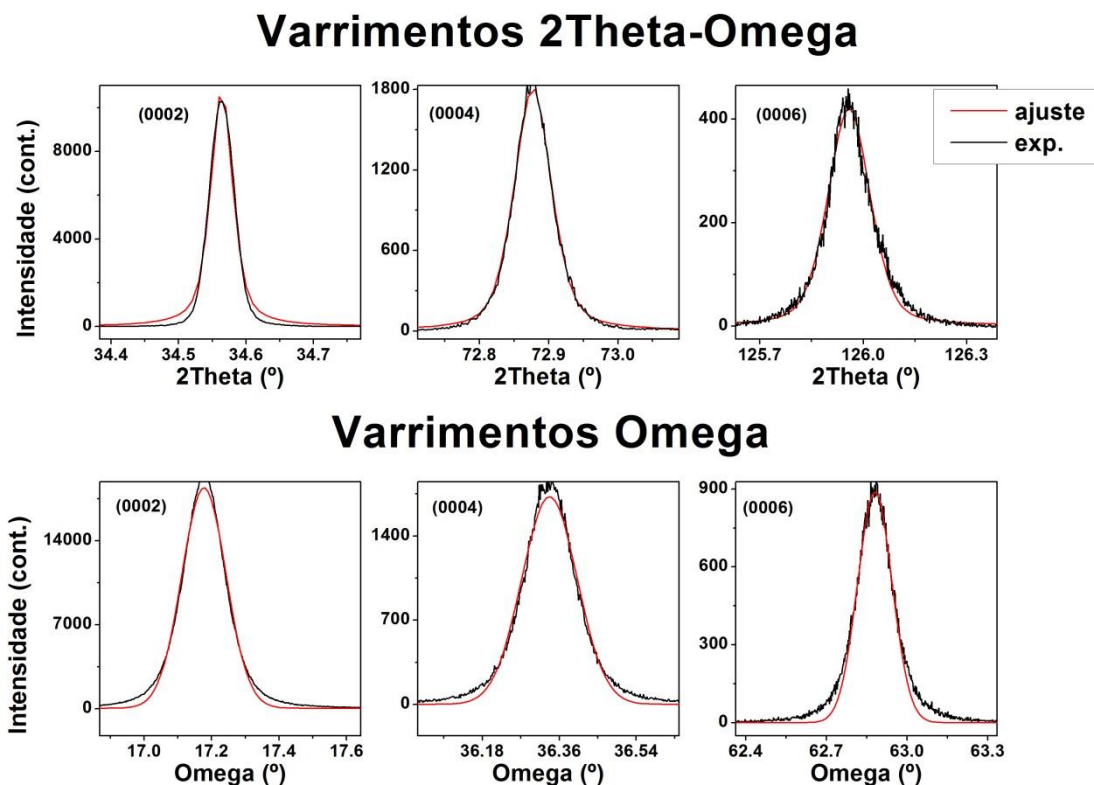


Figura B-3 Ajuste considerando a condição 1 para as diferentes reflexões (0002), (0004) e (0006).

A Figura B-3 mostra o resultado dos ajustes considerando a condição 1. Com estes ajustes foi possível obter todos os parâmetros das *pseudo-Voigt*: intensidade, posição angular, largura a meia altura e fração de Lorentziana. A qualidade deste ajuste em função da iteração está representada na Figura B-4, tendo-se atingido um valor de R^2 acima dos 0.99 para os varrimentos $2\theta - \omega$ e para os varrimentos ω .

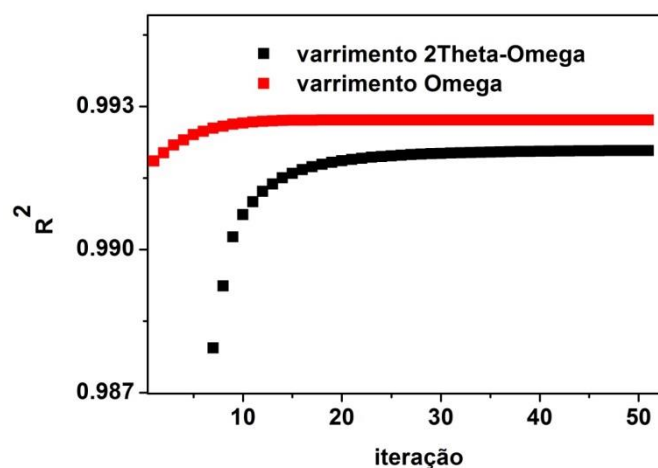


Figura B-4 Dependência do R^2 em função da iteração.

Na Tabela B.2 estão apresentados os valores da largura integral da *PV* e da relação desta com as componentes individuais Gaussiana e Lorentziana.

Tabela B.2 Resumo dos parâmetros obtidos com o ajuste: a) varrimentos $2\theta - \omega$, b) varrimentos ω .

a)

Máximo	reflexão	β_{total} (rad) $\times 10^{-4}$	$B_{lor.}/\beta_{total}$	$B_{gaus.}/\beta_{total}$	W (°)	η
máximo 1	(0002)	4.59	0.687	0.312	0.010	0.599
	(0004)	7.14	0.524	0.475	0.016	0.427
	(0006)	0.16	0.423	0.576	0.036	0.332

b)

	reflexão	β_{total} (rad) $\times 10^{-3}$	$B_{lor.}/\beta_{total}$	$B_{gaus.}/\beta_{total}$	W (°)	η
máximo 1	(0002)	1.45	0.0399	0.961	0.039	0.027
	(0004)	1.43	0.0204	0.979	0.038	0.014
	(0006)	1.42	0.0137	0.986	0.038	0.009

Do ajuste dos varrimentos $2\theta - \omega$ conclui-se que a largura integral destes tem um peso maior da componente Gaussiana comparativamente à componente Lorentziana. Esta é uma indicação de que o fator que mais pode afetar a mosaicidade deve estar associado à dimensão vertical. Em relação aos varrimentos ω pelo facto de terem uma forte componente Gaussiana, leva a concluir que o alargamento deste varrimento deve estar associado à micro-inclinação

(*tilt*). Para a estimativa dos parâmetros de mosaicidade foram aplicados os dois modelos: DeKeijser e Williamson-Hall representado na Figura B-5. Os parâmetros estimados estão resumidos na Tabela B.3.

Modelo Williamson-Hall

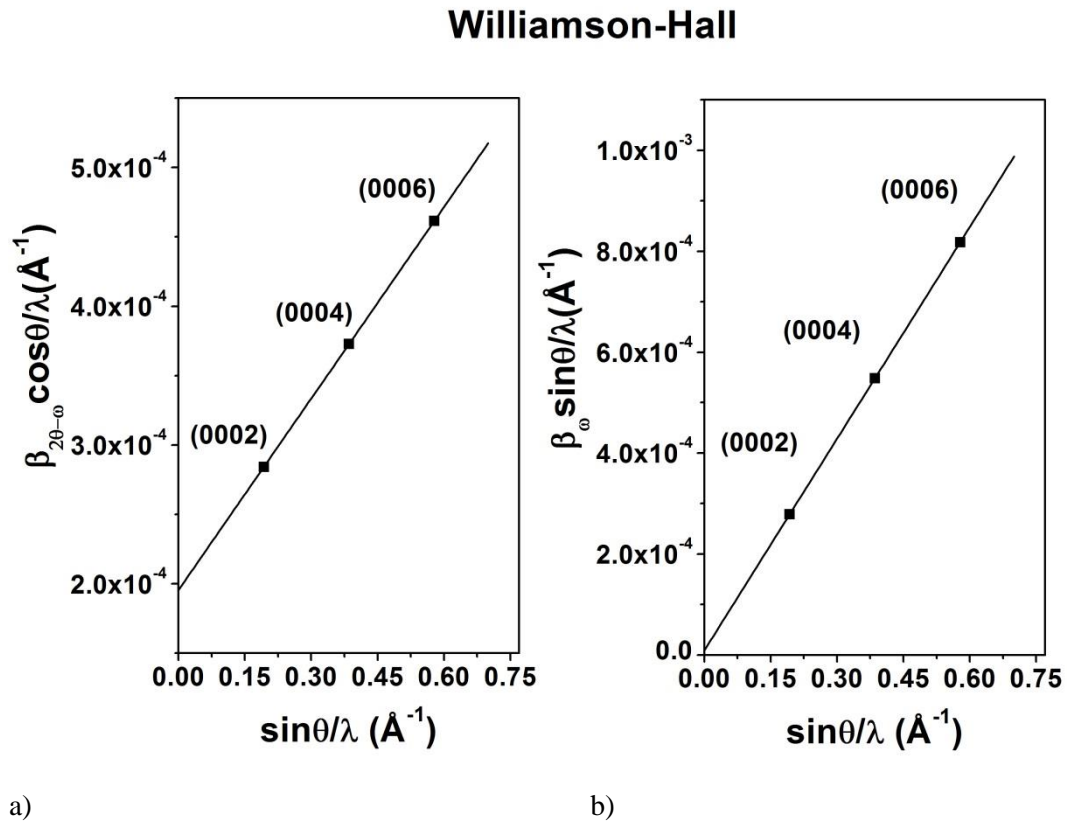


Figura B-5 Representação Williamson-Hall para as reflexões (0002), (0004) e (0006). A) varrimentos $2\theta - \omega$. b) varrimentos ω .

Tabela B.3 Resumo dos parâmetros de mosaicidade obtidos a partir dos parâmetros de ajuste. a) resultante dos varrimentos $2\theta - \omega$ b) resultante dos varrimentos ω

a)

Condição	Máximo	DeKeijser, Metzger [2, 4]		Williamson-Hall	
		tensão heterogénea	Coerência vertical (nm)	tensão heterogénea	coerência vertical (nm)
cond.1	máximo 1	1.71×10^{-4}	485	2.29×10^{-4}	460

b)

Condição	Máximo	DeKeijser, Metzger [2, 4]		Williamson-Hall	
		micro-inclinação (°)	Coerência lateral (nm)	micro-inclinação (°)	coerência lateral (nm)
cond.1	máximo 1	0.08	5548	0.08	9955

Destaca-se a similaridade dos parâmetros obtidos considerando os dois modelos, facto que reforça a ideia de que, para o caso de amostras homogéneas, tanto o modelo de DeKeijser como o de Williamson-Hall são adequados à estimativa dos diferentes parâmetros. Estes resultados demonstram também que a metodologia de ajuste considerada no Anexo A para este caso particular da condição 1, está de acordo com o esperado para uma amostra homogénea.

B.4.2. ZnO filme (amostra Zn39A)

Da análise preliminar das assimetrias dos máximos de difração para as diferentes ordens esta é a amostra que apresenta maior assimetria, sendo mais acentuada nos varrimentos ω . Deste modo, esta constitui uma boa amostra para testar as condições de heterogeneidade (condição 2 e 3). Inicialmente, iremos aplicar uma análise semelhante à aplicada à amostra anterior, ou seja assumindo a condição 1. No entanto, como já foi discutido anteriormente, pelo facto de esta amostra apresentar evidências de uma maior heterogeneidade, serão consideradas todas condições de heterogeneidade apresentadas no Anexo A. Na figura B-15 está a representação do erro estimado em função das diferentes iterações, sendo o valor deste erro uma das formas de avaliar, qual das condições se aproxima melhor da realidade.

Condição 1

Ajuste das diferentes reflexões (0002), (0004) e (0006)

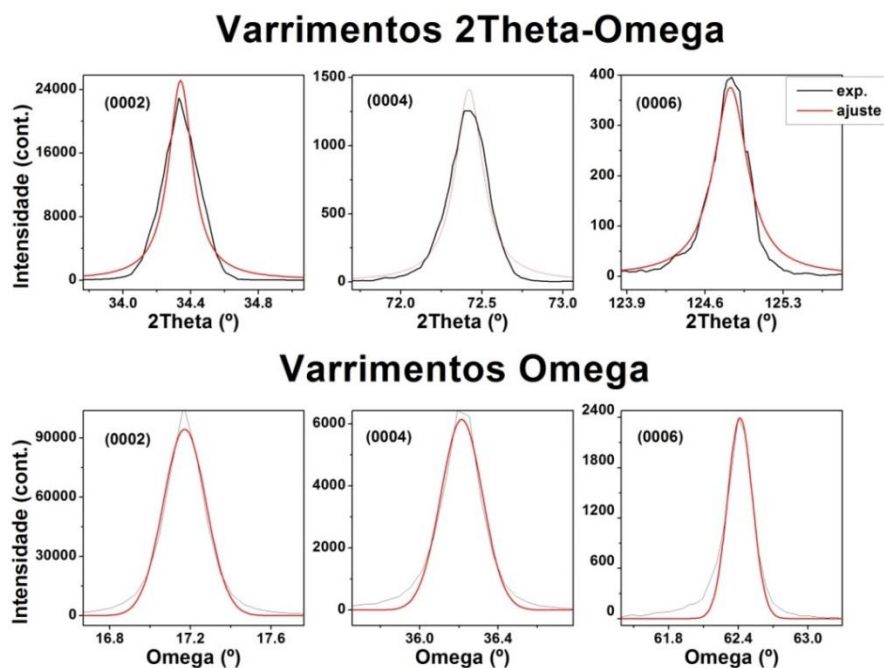


Figura B-6 Ajuste considerando a condição 1 para as diferentes reflexões (0002), (0004) e (0006).

Na Figura B-6 apresenta-se os ajustes considerando a condição 1, condição de homogeneidade. Verifica-se que tanto para os varrimentos ω como para os $2\theta - \omega$ os ajustes têm um R^2 menor que 0.98 sendo mais baixo para os varrimentos $2\theta - \omega$ (menor que 0.97). Estes resultados são indicadores de que este não deve de ser o modelo mais adequado para o ajuste destes resultados.

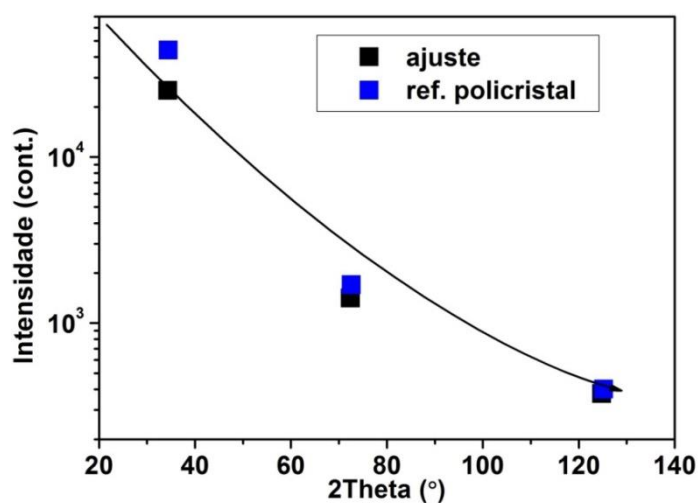


Figura B-7 Intensidade do máximo1 resultante do ajuste do máximo de difração em função das reflexões (0002), (0004) e (0006). Comparação com uma amostra policristalina de referência (ref.poli) [JC].

A Figura B-7 ilustra o andamento da intensidade resultante dos ajustes em função das diferentes reflexões. O facto de a tendência ser semelhante à observada para um material policristalino tomado como referência, está de acordo com o esperado considerando a expressão da intensidade da difração em função da ordem, equação (4.31).

Tabela B.4 Resumo dos parâmetros obtidos com o ajuste a) varrimentos $2\theta - \omega$, b) varrimentos ω

a)

Máximo	reflexão	β_{total} (rad)	$B_{lor.}/\beta_{total}$	$B_{gaus.}/\beta_{total}$	w (°)	η
máximo 1	(0002)	0.0023	0.984	0.016	0.043	0.977
	(0004)	0.0028	0.969	0.031	0.052	0.955
	(0006)	0.0049	0.953	0.046	0.092	0.934

b)

Máximo	reflexão	β_{total} (rad)	$B_{lor.}/\beta_{total}$	$B_{gaus.}/\beta_{total}$	w (°)	η
máximo 1	(0002)	0.00232	0.0011	0.999	0.0625	7.73×10^{-4}
	(0004)	0.00232	5.70×10^{-4}	0.999	0.0625	3.86×10^{-4}
	(0006)	0.00232	3.80×10^{-4}	0.999	0.0625	2.58×10^{-4}

A Tabela B.4 a) e b) resume as larguras integrais obtidas com os ajustes considerando a condição de uma amostra homogénea. Destes resultados fica claro que os varrimentos $2\theta - \omega$ são dominados pela componente Lorentziana, enquanto os varrimentos ω são dominados pela contribuição Gaussiana.

Modelo Williamson-Hall

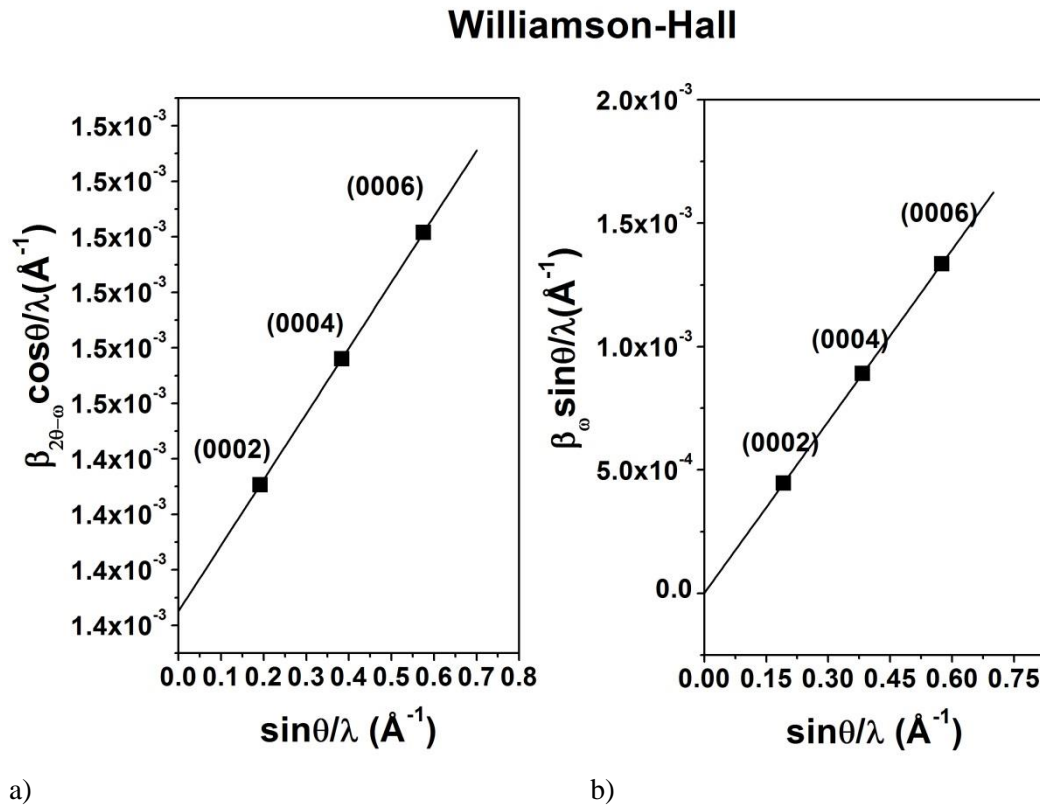


Figura B-8 Representação Williamson-Hall para as reflexões (0002), (0004) e (0006). a) varrimentos $2\theta - \omega$, b) varrimentos ω .

A partir da representação Williamson-Hall das larguras integrais (Figura B-8) foram estimados os parâmetros de mosaicidade, apresentados na Tabela B.7.

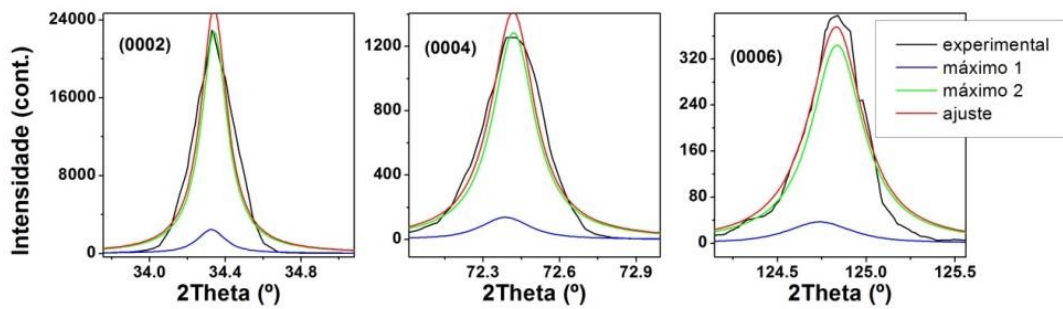
Condição 2

Ajuste das diferentes reflexões (0002), (0004) e (0006)

De modo a inferir quanto à possibilidade da heterogeneidade ser responsável pela forma assimétrica das linhas e com o objetivo de melhorar o ajuste obtido com a condição 1 foi considerada a condição 2.

Na Figura B-9 estão representados os resultados obtidos para os ajustes considerando a presença de heterogeneidade vertical. Se considerarmos o valor associado à qualidade do ajuste, R^2 , Figura B-15 fica claro que não houve uma melhoria significativa no ajuste global, sendo que apenas se registra uma pequena melhoria no ajuste dos varrimentos ω .

Varrimentos 2Theta-Omega



Varrimentos Omega

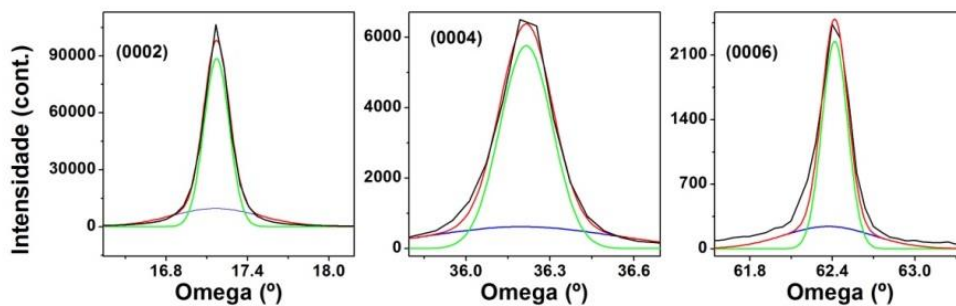
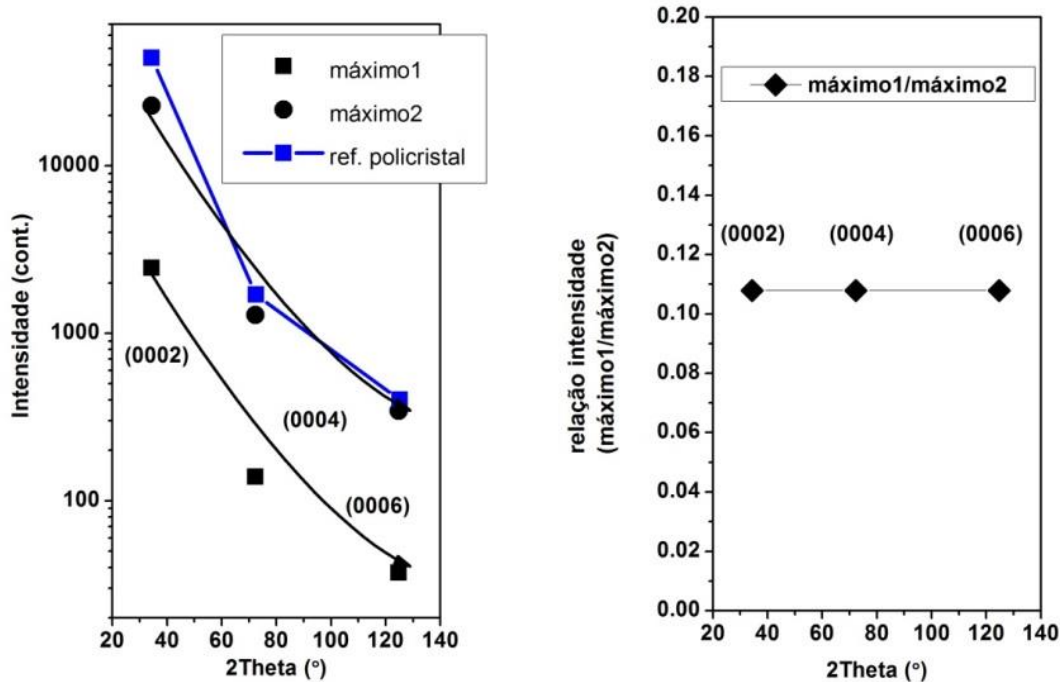


Figura B-9 Ajuste considerando a condição 2 para as diferentes reflexões (0002) (0004) e (0006). A linha azul e verde correspondem aos máximos correspondentes a duas camadas.

Na Figura B-10 a) é apresentada a evolução da intensidade em função da reflexão onde se identificam três andamentos, um associado a uma amostra policristalina de referência e os outros dois associados aos dois máximos relativos às duas camadas consideradas pela condição 2 de ajuste (condição 2, heterogeneidade em profundidade). Na Figura B-10 b) podemos ver a relação de intensidades destes dois máximos que se mantém constante para as diferentes ordens (condição do ajuste para amostras heterogêneas com distribuição homogênea lateralmente, como se mencionou no Anexo A).



a)

b)

Figura B-10 a) Intensidade resultante do ajuste dos máximos de difração em função da reflexão. Comparação com uma amostra policristalina de referência [5] b) relação de intensidades dos dois máximos.

Nas Tabelas B.5 a) e b) estão resumidos as larguras integrais da componente Lorentziana e Gaussiana bem como a largura a meia altura e o fator Lorentziana estimados considerando a condição 2.

Tabela B.5 Resumo alguns dos parâmetros obtidos com o ajuste a) varrimentos $2\theta - \omega$, b) varrimentos ω

a)

Máximo	reflexão	β_{total} (rad)	$B_{lor.}/\beta_{total}$	$B_{gaus.}/\beta_{total}$	w (°)	η
máximo1	(0002)	0.0024	0.9354	0.0646	0.0444	0.9075
	(0004)	0.0030	0.8785	0.1214	0.0574	0.8306
	(0006)	0.0055	0.82824	0.1718	0.1084	0.7657
máximo2	(0002)	0.0023	0.9923	0.0077	0.0419	0.9886
	(0004)	0.0027	0.9846	0.0154	0.0502	0.9775
	(0006)	0.0048	0.9771	0.0229	0.0884	0.9666

b)

Máximo	reflexão	β_{total} (rad)	$B_{\text{lor.}} / \beta_{\text{total}}$	$B_{\text{gaus.}} / \beta_{\text{total}}$	w ($^{\circ}$)	η
máximo1	(0002)	0.0071	11.4×10^{-4}	0.9989	0.1909	7.73×10^{-4}
	(0004)	0.0071	5.7×10^{-4}	0.9994	0.1908	3.86×10^{-4}
	(0006)	0.0071	3.8×10^{-4}	0.9996	0.1908	2.58×10^{-4}
máximo2	(0002)	0.0020	11.4×10^{-4}	0.9989	0.0549	7.73×10^{-4}
	(0004)	0.0020	5.7×10^{-4}	0.9994	0.0549	3.86×10^{-4}
	(0006)	0.0020	3.8×10^{-4}	0.9996	0.0549	2.58×10^{-4}

De forma semelhante ao observado para os ajuste obtidos considerando a condição 1, os alargamentos $2\theta - \omega$ e ω têm, essencialmente, componentes Lorentziana e Gaussiana, respectivamente.

Modelo Williamson-Hall

A representação Williamson-Hall considerando os parâmetros de ajuste obtidos assumindo a condição 2, Figura B-11, evidencia que assumindo a condição de heterogeneidade em profundidade os parâmetros de mosaicidade extraídos dos parâmetros de ajuste de cada um dos máximos são bastante distintos, nomeadamente no que diz respeito à tensão heterogênea e à micro-inclinação. Os parâmetros obtidos a partir dos dois modelos, DeKeijser e Williamson-Hall, apresentam maior concordância com os resultados considerando a amostra homogênea (condição 1). Este é um indicador de que o modelo que considera a presença de heterogeneidade em profundidade reproduz melhor as características estruturais desta amostra. Em seguida será considerado o caso de existência de heterogeneidade lateral.

Williamson-Hall

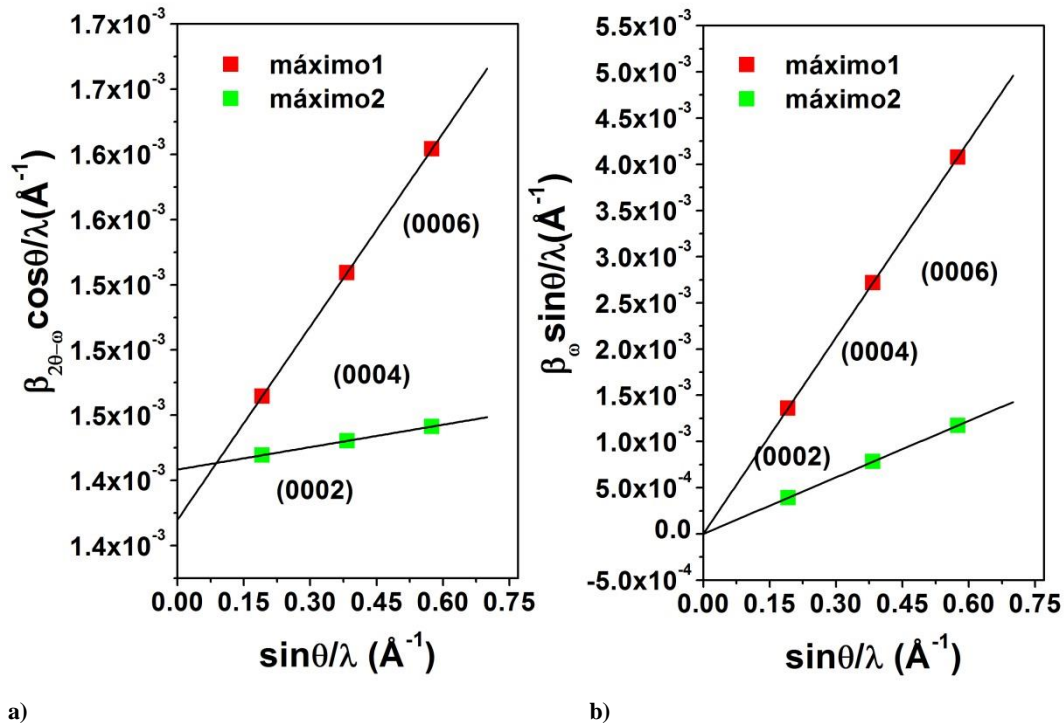


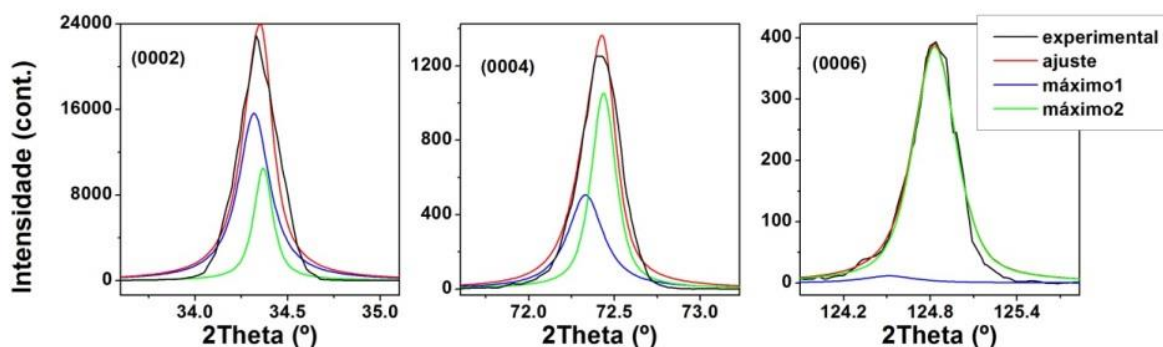
Figura B-11 Representação Williamson-Hall para as reflexões (0002), (0004) e (0006). a) varrimentos $2\theta - \omega$, b) varrimentos ω .

Condição 3

Na Figura B-12 estão apresentados os resultados dos ajustes considerando a condição 3 (amostra heterogênea lateralmente). É claramente esta a condição que fornece os melhores resultados de ajuste, como se identifica pelo valor do coeficiente de determinação, R^2 , obtido para a última iteração (50), ver Figura B-15.

Ajuste das diferentes reflexões (0002), (0004) e (0006)

Varrimentos 2Theta-Omega



Varrimentos Omega

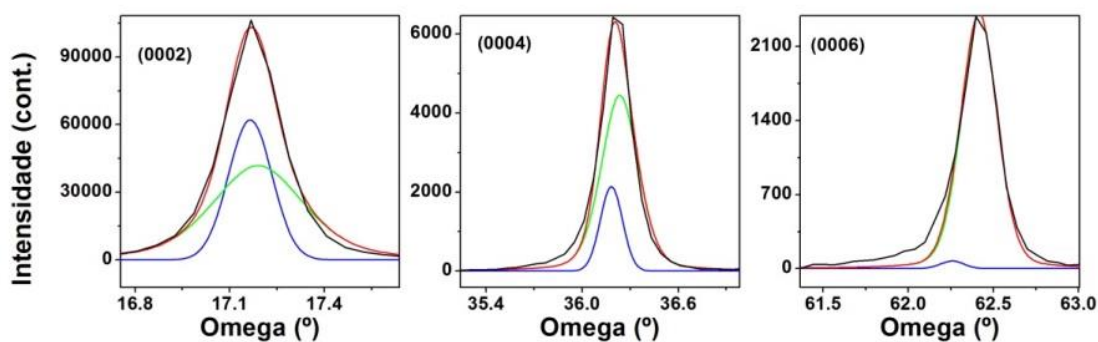
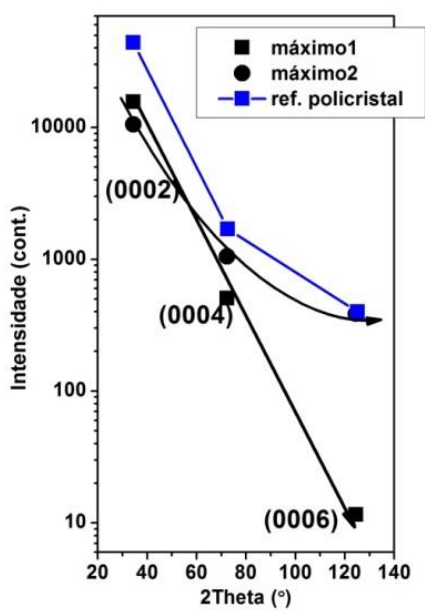
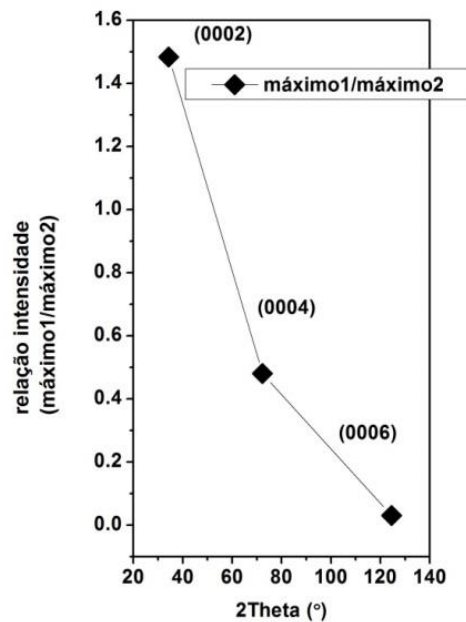


Figura B-12 Ajuste considerando a condição 3 para as diferentes reflexões (0002), (0004) e (0006).

A Figura B-13 a) que representa a intensidade para os dois máximos considerados para o ajuste em função da ordem da reflexão e mostra que um dos máximos tem a tendência esperada para o ZnO, embora um dos máximos apresente uma dependência não expectável para o ZnO. Esta tendência pode estar relacionada com o facto da intensidade deste máximo ser maior para ângulos de incidência menores, ou seja, com ordens de reflexão menores onde a área de iluminação por raios-X é maior como confirma a Figura B-13 b), podendo este resultado ser um forte indicador da presença de heterogeneidade lateral.



a)



b)

Figura B-13 a) Intensidade resultante do ajuste dos máximos de difração em função da ordem da reflexão. Comparação com uma amostra policristalina de referência [5] b) relação de intensidades.

Na Tabela B.6 estão apresentados os fatores Lorentziana e Gaussiana para estes dois máximos. Tal como nos dois casos anteriores os varrimentos $2\theta - \omega$ e ω têm uma forte componente Gaussiana e Lorentziana. Este resultado é semelhante ao observado para as condições anteriores (1 e 2) indicando, mais uma vez, que o alargamento se deve essencialmente à micro-inclinação e à coerência vertical.

Tabela B.6 Resumo alguns dos parâmetros obtidos com o ajuste a) varrimentos $2\theta - \omega$, b) varrimentos ω

a)

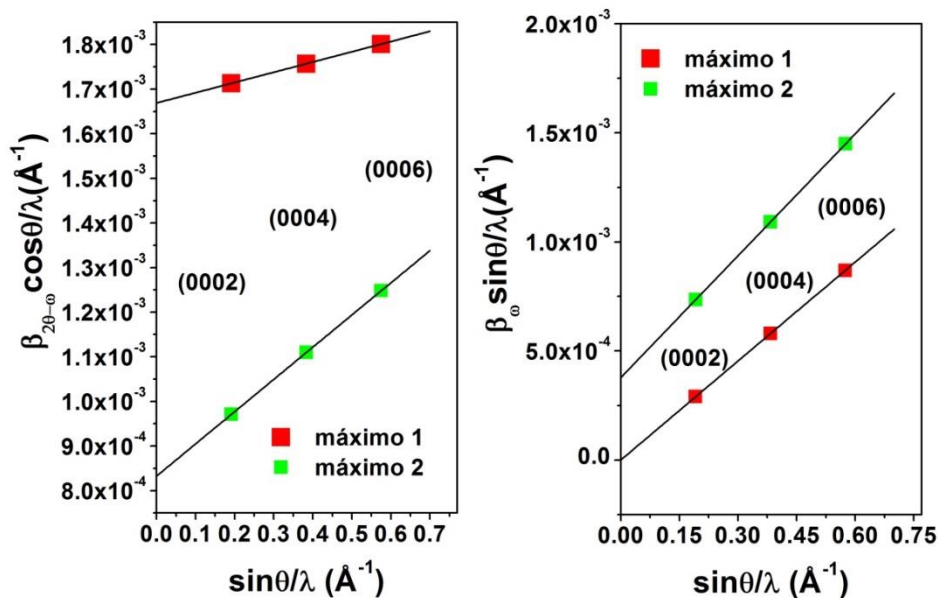
Máximo	reflexão	β_{total} (rad)	$B_{\text{lor.}}/\beta_{\text{total}}$	$B_{\text{gaus.}}/\beta_{\text{total}}$	W ($^{\circ}$)	η
máximo1	(0002)	0.0028	0.9744	0.0257	0.0510	0.9626
	(0004)	0.0034	0.9500	0.0500	0.0626	0.9279
	(0006)	0.0060	0.9268	0.0732	0.1125	0.8956
máximo2	(0002)	0.0016	0.8574	0.1426	0.0305	0.8029
	(0004)	0.0021	0.7504	0.2496	0.0432	0.6708
	(0006)	0.0041	0.6671	0.3329	0.0877	0.5759

b)

Máximo	reflexão	β_{total} (rad)	$B_{\text{lor.}}/\beta_{\text{total}}$	$B_{\text{gaus.}}/\beta_{\text{total}}$	W ($^{\circ}$)	η
máximo1	(0002)	0.0015	0.0011	0.9989	0.1908	7.7×10^{-4}
	(0004)	0.0015	6×10^{-4}	0.9994	0.1907	3.9×10^{-4}
	(0006)	0.0015	4×10^{-4}	0.9996	0.1907	2.6×10^{-4}
máximo2	(0002)	0.0020	0.0011	0.9989	0.0549	7.7×10^{-4}
	(0004)	0.0020	6×10^{-4}	0.9994	0.0548	3.9×10^{-4}
	(0006)	0.0020	4×10^{-4}	0.9996	0.0548	2.6×10^{-4}

Modelo Williamson-Hall

Williamson-Hall



a)

b)

Figura B-14 Representação Williamson-Hall para as reflexões (0002), (0004) e (0006). a) para os varrimentos $2\theta - \omega$, b) para os varrimentos ω .

A partir da representação Williamson-Hall (Figura B-14), e de forma semelhante ao descrito anteriormente, foram estimados os parâmetros de mosaicidade resumidos na Tabela B.7.

Resumo dos resultados considerando as 3 condições

Tabela B.7 Resumo dos parâmetros de mosaicidade obtidos a partir dos parâmetros de ajuste. a) resultante dos varrimentos $2\theta - \omega$ b) resultante dos varrimentos ω .

a)

Condição		DeKeijser, Metzger [2, 4]		Williamson-Hall	
		tensão heterogênea	coerência vertical (nm)	tensão heterogênea	coerência vertical (nm)
cond.1	máximo1	1.73×10^{-4}	71.5	5.92×10^{-5}	63.7
	máximo2	1.10×10^{-4}	71.9	2.86×10^{-5}	63.9
cond.2	máximo1	3.85×10^{-4}	72.7	2.47×10^{-4}	65.7
	máximo2	1.10×10^{-4}	71.9	2.86×10^{-5}	63.9
cond.3	máximo1	2.73×10^{-4}	60.3	1.14×10^{-4}	53.9
	máximo2	3.84×10^{-4}	117.3	3.6×10^{-4}	108.1

b)

Condição		DeKeijser, Metzger [2, 4]		Williamson-Hall	
		micro- inclinação ($^{\circ}$)	coerência lateral (nm)	micro- inclinação ($^{\circ}$)	coerência lateral (nm)
cond.1	máximo1	0.13	10846	0.133	1.56×10^5
cond.2	máximo1	0.40	3554	0.405	4.84×10^4
	máximo2	0.12	12350	0.11	1.68×10^5
cond.3	máximo1	0.11	3254	0.08	1.70×10^5
	máximo2	0.40	12350	0.10	2.341×10^3

Na Tabela B.7 a) e b) estão as estimativas para os parâmetros de mosaicidade obtidas considerando os dois modelos, de DeKeijser e Williamson-Hall, e os parâmetros obtidos com os ajustes considerando as 3 condições. Estes resultados confirmam que a condição 3 é a condição mais adequada para o ajuste das três reflexões, correspondendo àquela onde existe menor discrepância entre os dois modelos. Na realidade, onde existe uma discrepância maior é nos varrimentos ω , nomeadamente no parâmetro de coerência lateral. Esta discrepância, referida previamente por Chierchia [6], está associada ao facto de pequenas alterações na interseção com o eixo das ordenadas resultar em grandes variações na estimativa da coerência lateral, pelo que este método a partir das reflexões simétricas poderá não ser o mais adequado [6].

Comparação dos erros considerando as 3 condições

Na figura B-15 estão representados a tendência do valor coeficiente de determinação R^2 em função da ordem da iteração.

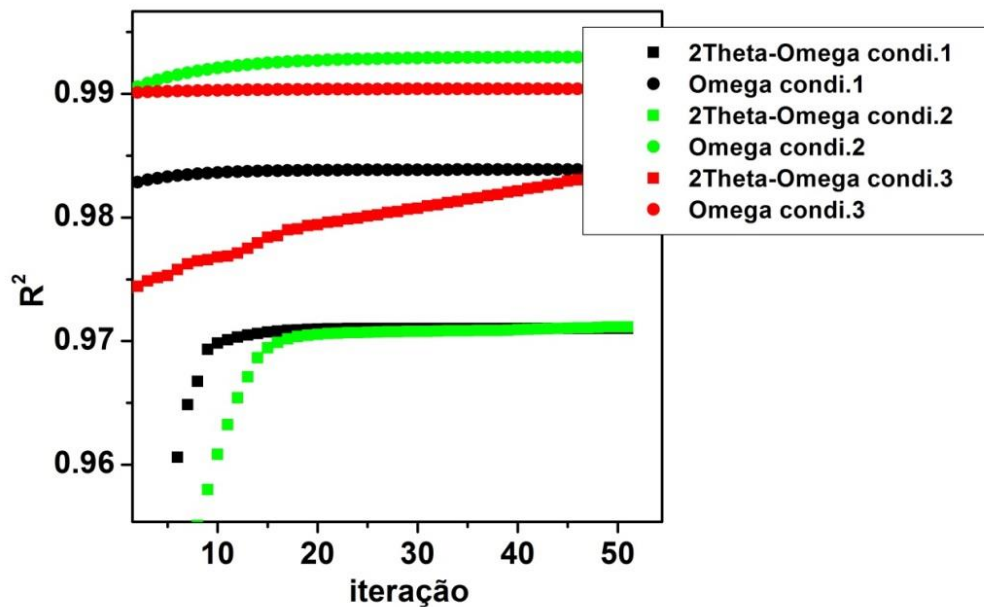


Figura B-15 Dependência do R^2 em função da iteração para as diferentes condições consideradas, 1,2 e 3.

B.4.3. Nanofios

Na Figura B-16 apresenta-se uma imagem de microscopia eletrônica de varrimento que caracteriza a morfologia de nanofios de GaN. A partir desta imagem foi possível fazer uma estimativa da dimensão lateral e vertical dos nanofios. Tendo em conta a elevada profundidade de campo desta técnica a estimativa do valor de dimensão vertical é a uma estimativa por defeito.

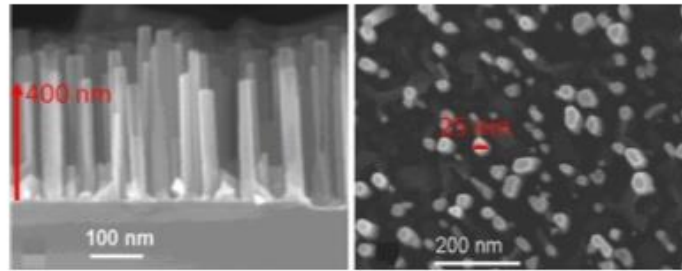


Figura B-16 Imagem de microscopia eletrônica de varrimento (SEM). Imagem adaptada de [7].

Neste caso de estudo temos como principal objetivo comparar a coerência vertical com o valor de dimensão vertical estimado a partir das imagens de SEM.

Condição 1

Considerando condição de homogeneidade foi feito o ajuste ao resultado das três reflexões.

Ajuste das diferentes reflexões (0002), (0004) e (0006)

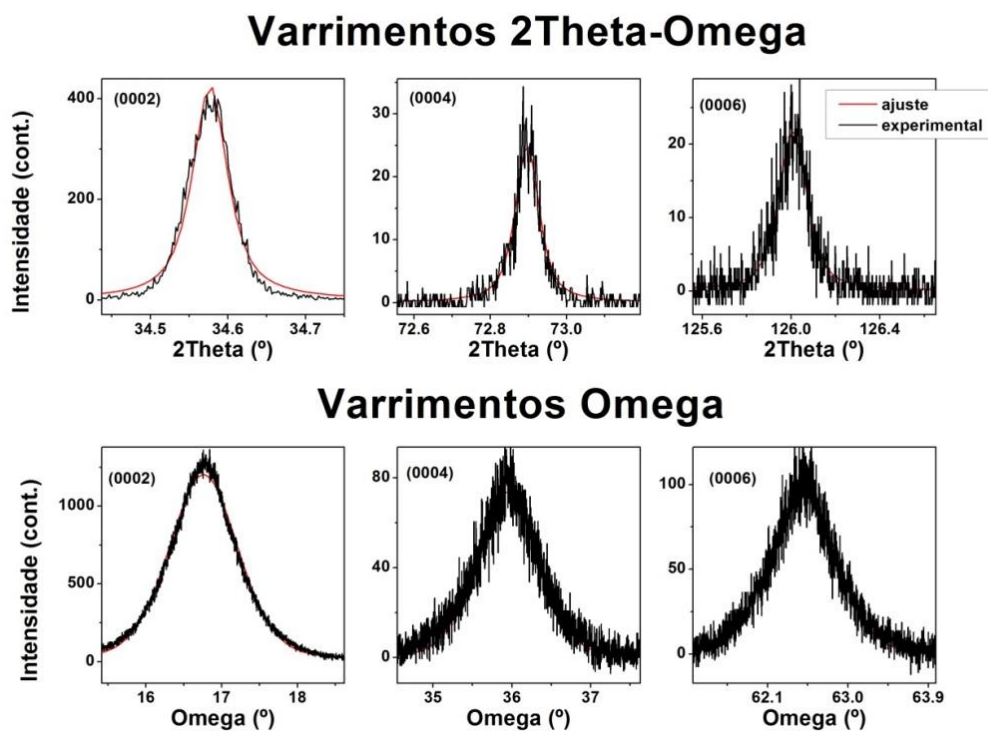


Figura B-17 Ajuste considerando a condição1 para as diferentes reflexões (0002), (0004) e (0006).

O resultado do ajuste está representado na Figura B-17 com um valor de R^2 inferior a 0.9 (Figura B-26). Este valor de R^2 é no entanto indicativo de um mau ajuste, que pode estar

associado ao facto de a condição 1 não ser a mais adequada, sendo que no caso desta amostras devemos também ter em conta a baixa estatística dos varrimentos $2\theta - \omega$.

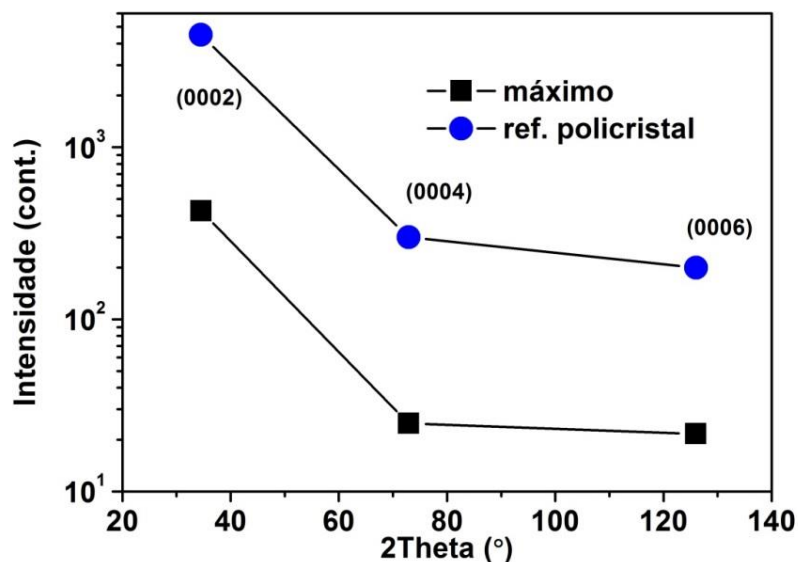


Figura B-18 Intensidade resultante do ajuste do máximo de difração em função da reflexão (máximo1). Comparação com uma amostra policristalina de referência [5].

A intensidade dos máximos de difração em função do ângulo estão de acordo com o esperado para o GaN, como revela a comparação apresentada na Figura B-18.

Tabela B.8 Resumo alguns dos parâmetros obtidos com o ajuste a) varrimentos $2\theta - \omega$, b) varrimentos ω

a)

	reflexão	β_{total} (rad)	$B_{lor.}/\beta_{total}$	$B_{gaus.}/\beta_{total}$	w (°)	η
máximo1	(0002)	0.0014	0.8690	0.1310	0.0271	0.8180
	(0004)	0.0019	0.7684	0.2316	0.0380	0.6921
	(0006)	0.0037	0.6887	0.3113	0.0776	0.5998

b)

	reflexão	β_{total} (rad)	$B_{lor.}/\beta_{total}$	$B_{gaus.}/\beta_{total}$	w (°)	η
máximo1	(0002)	0.0225	0.3515	0.6485	0.5376	0.2686
	(0004)	0.0186	0.2133	0.7867	0.4655	0.1552
	(0006)	0.01725	0.1531	0.8469	0.44138	0.10914

Os valores do fator Lorentziana e Gaussiana para estes ajustes são indicadores de que o alargamento destes varrimentos $2\theta - \omega$ e ω deverá estar maioritariamente associado à coerência vertical e à micro-inclinação, respetivamente (ver Tabela B.8).

Modelo Williamson-Hall

Da representação Williamson-Hall das larguras integrais em função do vetor dispersão (Figura B-19) foram estimados os parâmetros de mosaicidade apresentados na Tabela B.12.

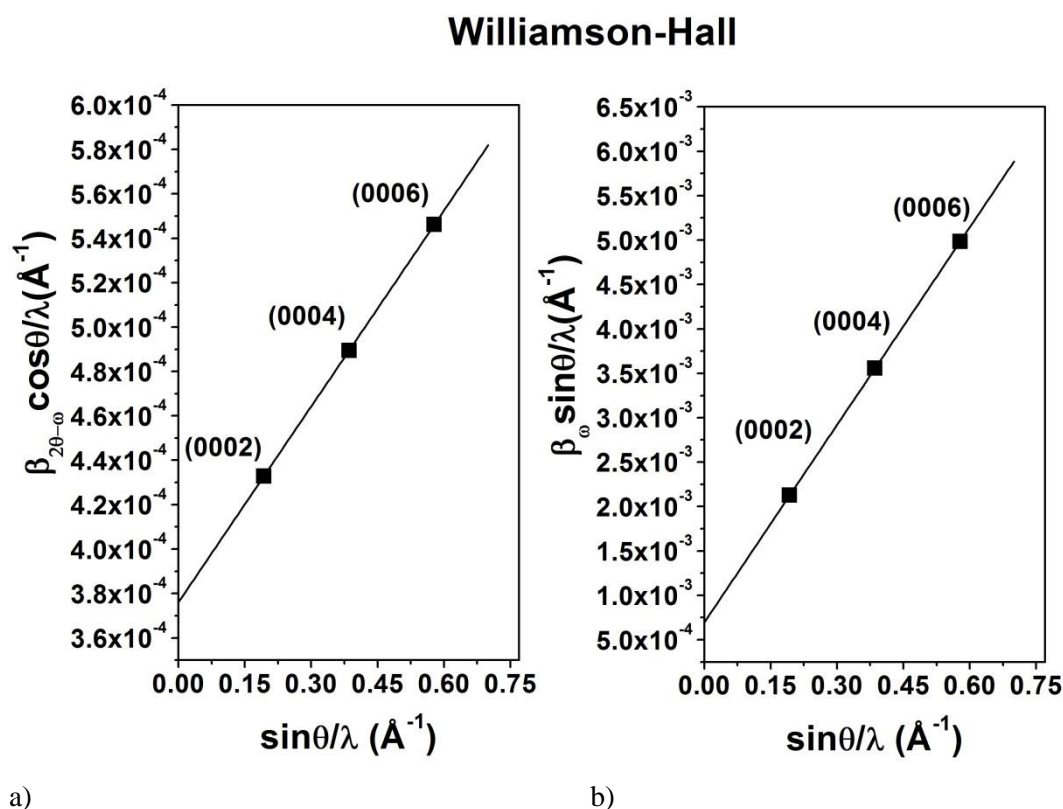


Figura B-19 Representação Williamson-Hall para as reflexões (0002), (0004) e (0006). a) para os varrimentos $2\theta - \omega$, b) para os varrimentos ω .

Condição 2

A condição de heterogeneidade é completamente justificável assumindo a assimetria dos máximos de difração das diferentes ordens (Figura B-1 c)). A qualidade do ajuste melhora quando se compara com a obtida com a condição de homogeneidade (Figura B-26). Não sendo uma melhoria significativa, reforça a ideia de que o modelo de homogeneidade não deve estar

longe da realidade, sendo que esta condição se torna mais realista considerando a assimetria dos máximos, pelo que este deve ser o modelo mais adequado.

Ajuste das diferentes reflexões (0002), (0004) e (0006)

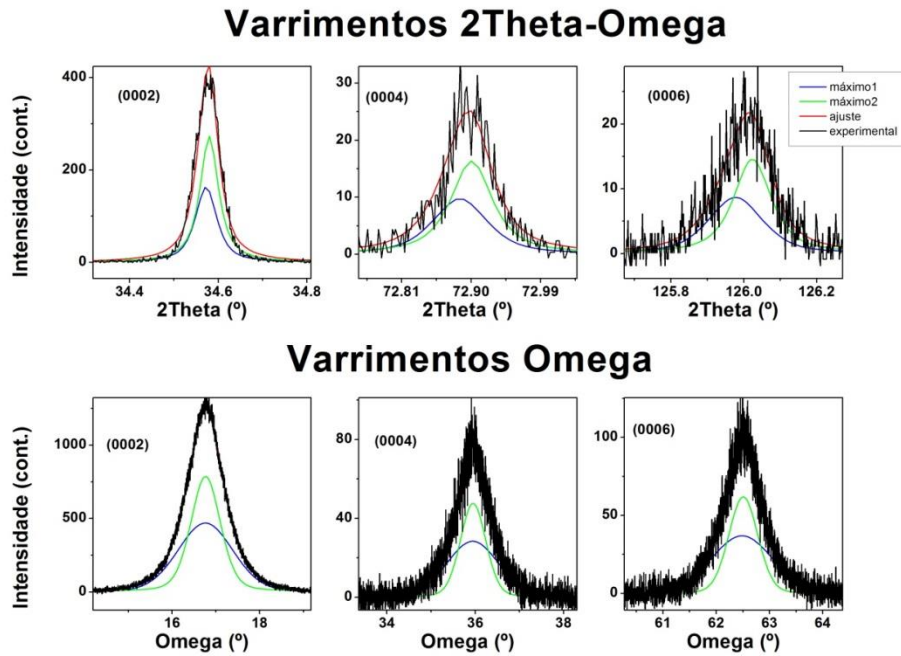
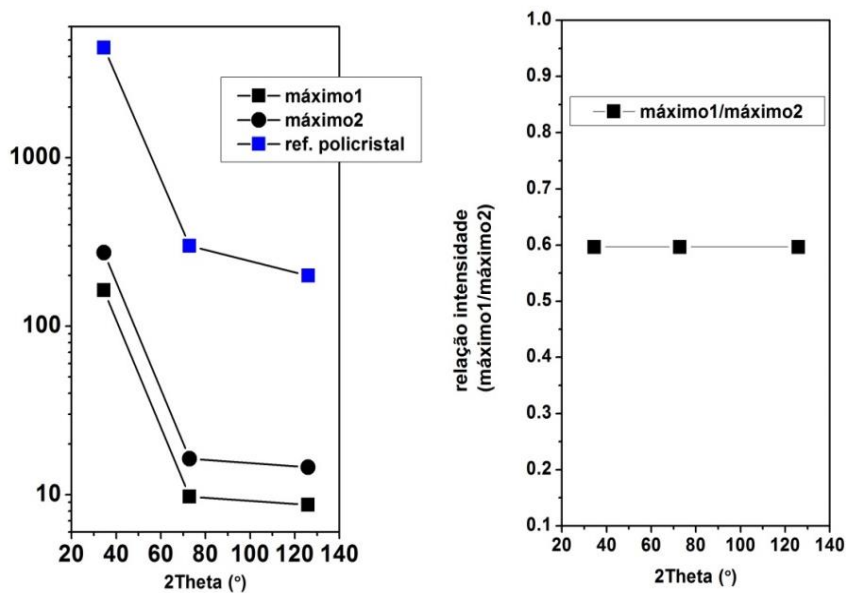


Figura B-20 Ajuste considerando a condição 2 para as diferentes reflexões (0002), (0004) e (0006).



a)

b)

Figura B-21 a) Intensidade resultante do ajuste dos máximos de difração em função da ordem da reflexão. Comparação com uma amostra policristalina de referência [5] b) relação de intensidades com o máximo 1.

Na Figura B-21 verifica-se que, de forma semelhante ao observado para a condição de homogeneidade, o comportamento da intensidade dos máximos que compõem as reflexões das diferentes ordens, possuem tendências que seguem o comportamento esperado para uma amostra de GaN. Este resultado é indicador de que apesar de haver alguma heterogeneidade na vertical poderá não haver heterogeneidade lateral. Na tabela B.9 estão resumidos os diferentes parâmetros obtidos com o ajuste obtido considerando esta condição de heterogeneidade em profundidade.

Modelo Williamson-Hall

Tabela B.9 Resumo dos parâmetros obtidos com o ajuste a) varrimentos $2\theta - \omega$, b) varrimentos ω

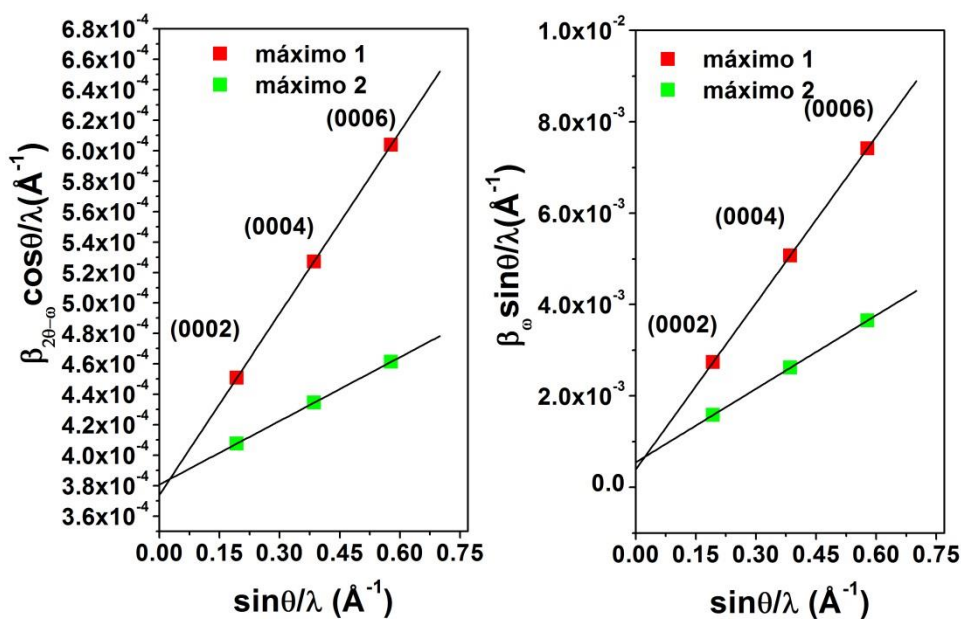
a)

	reflexão	β_{total}	$B_{lor.}/\beta_{total}$	$B_{gaus.}/\beta_{total}$	w	η
Máximo		(rad)			(°)	
máximo1	(0002)	0.0015	0.8300	0.16996	0.0287	0.7679
	(0004)	0.0020	0.7096	0.29045	0.0419	0.6234
	(0006)	0.0041	0.6196	0.3804	0.0882	0.5247
máximo2	(0002)	0.0013	0.9341	0.0660	0.0247	0.9056
	(0004)	0.0017	0.8763	0.1237	0.0321	0.8276
	(0006)	0.0031	0.8253	0.17471	0.0619	0.7620

b)

	reflexão	β_{total}	$B_{lor.}/\beta_{total}$	$B_{gaus.}/\beta_{total}$	w	η
		(rad)			(°)	
máximo1	(0002)	0.0292	0.1783	0.8217	0.7418	0.1282
	(0004)	0.0266	0.0979	0.9021	0.6943	0.0685
	(0006)	0.0258	0.0675	0.9325	0.6784	0.0467
máximo2	(0002)	0.0169	0.3752	0.6248	0.4000	0.2892
	(0004)	0.0137	0.2310	0.7690	0.3421	0.1691
	(0006)	0.0127	0.1669	0.8331	0.3229	0.1195

Williamson-Hall



a)

b)

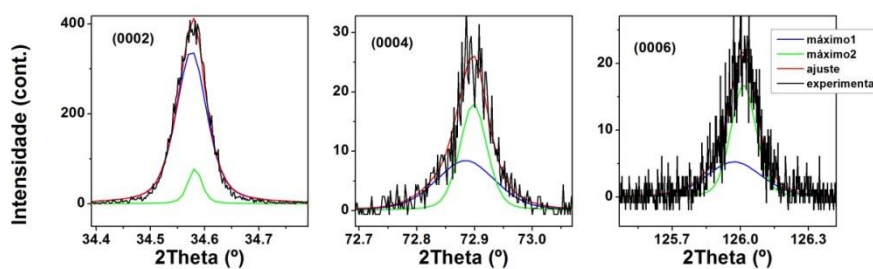
Figura B-22 Representação Williamson-Hall para as reflexões (0002), (0004) e (0006). a) para os varrimentos $2\theta - \omega$, b) para os varrimentos ω .

Da representação Williamson-Hall, apresentada na Figura B-22 e de forma semelhante à realizada considerando a condição 1, foram estimados os parâmetros de mosaicidade apresentados na Tabela B.12.

Condição 3

A partir da Figura B-16 verifica-se que a consideração de um modelo com heterogeneidade lateral não melhora o ajuste de forma significativa. Inclusive, considerando os varrimentos ω , a qualidade deste piora. Este facto permite pressupor que esta amostra apresenta algum grau de heterogeneidade vertical, mas não há indícios fortes de heterogeneidade lateral. Na figura B-23 estão representados os ajustes obtidos considerando esta condição.

Varrimentos 2Theta-Omega



Varrimentos Omega

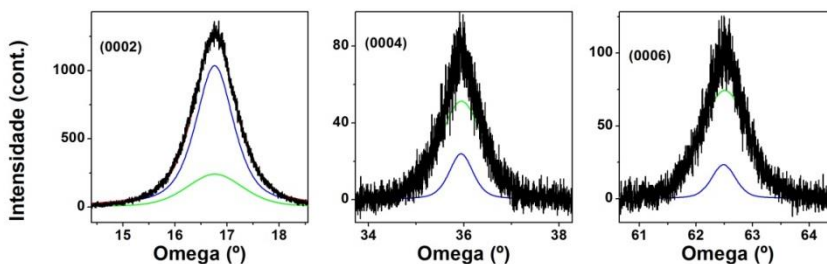


Figura B-23 Ajuste considerando a condição 3 para as diferentes reflexões (0002), (0004) e (0006).

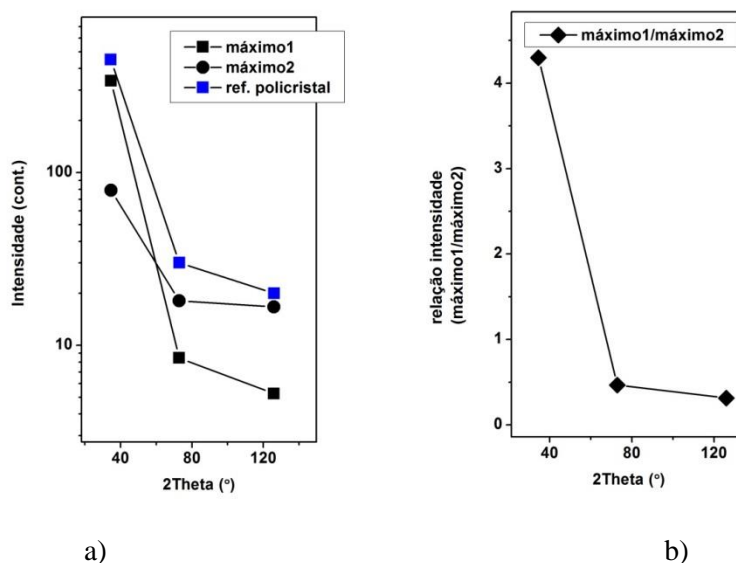


Figura B-24 a) Intensidade resultante do ajuste dos máximos de difração em função da reflexão. Comparação com uma amostra policristalina de referência [5] b) relação de intensidades com o máximo1.

Na Figura B-24 a) está representada o comportamento da intensidade dos diferentes máximos de difração não se afastando muito da tendência esperada para um material policristalino. Dos resultados da relação dos dois máximos considerados para o ajuste, há fortes indícios de que um dos máximos apenas se torna dominante para as reflexões de menor ângulo de incidência

(Figura B-24 b)). Na Tabela B.11 estão os resultados obtidos para esta condição de heterogeneidade lateral e em profundidade.

Tabela B.11 Resumo dos parâmetros obtidos com o ajuste a) varrimentos $2\theta - \omega$, b) varrimentos ω .

a)

	reflexão	β_{total}	$B_{lor./} \beta_{total}$	$B_{gaus./} \beta_{total}$	w	η
Máximo						
		(rad)			(°)	
máximo1	(0002)	0.0015	0.5782	0.4218	0.0337	0.4815
	(0004)	0.0026	0.4068	0.5932	0.0606	0.3172
	(0006)	0.0060	0.3137	0.6863	0.1440	0.2365
máximo2	(0002)	0.0007	0.5501	0.4450	0.0150	0.4531
	(0004)	0.0012	0.3795	0.6205	0.0275	0.2930
	(0006)	0.0027	0.2897	0.7103	0.0660	0.2165

b)

	reflexão	β_{total}	$B_{lor./} \beta_{total}$	$B_{gaus./} \beta_{total}$	w	η
		(rad)			(°)	
máximo1	(0002)	0.0212	0.7207	0.2793	0.4379	0.6362
	(0004)	0.0136	0.5635	0.4365	0.2986	0.4667
	(0006)	0.0110	0.4626	0.5374	0.2522	0.3684
máximo2	(0002)	0.0278	0.4268	0.5732	0.6453	0.3354
	(0004)	0.0219	0.2714	0.7286	0.5371	0.2016
	(0006)	0.0199	0.1990	0.8010	0.5010	0.14408

Modelo Williamson-Hall

Williamson-Hall

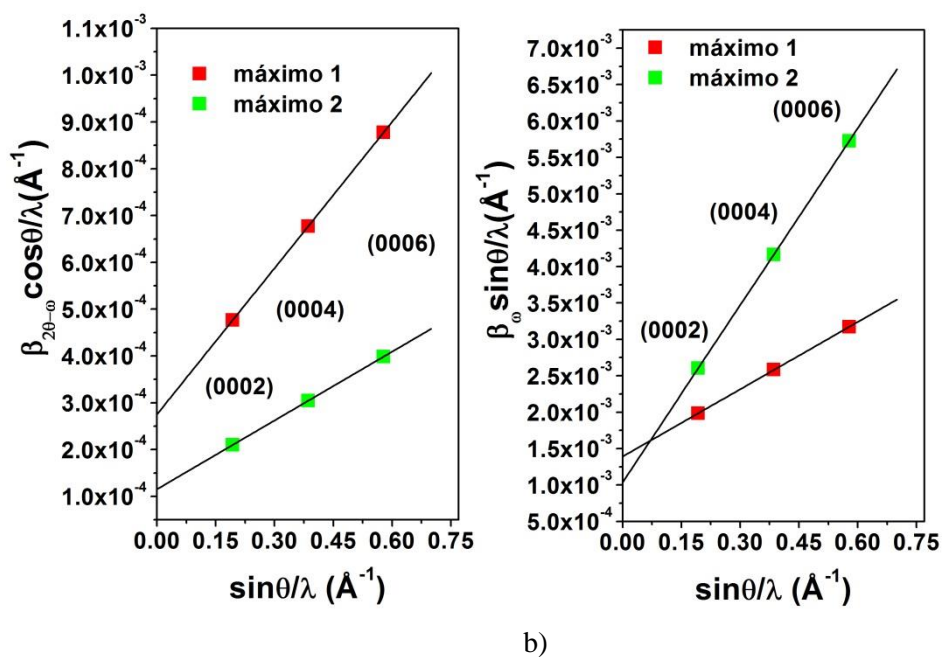


Figura B-25 Representação Williamson-Hall para as reflexões (0002), (0004) e (0006). a) para os varrimentos $2\theta - \omega$, b) para os varrimentos ω .

Comparação dos erros considerando as 3 condições

Na figura B-36 está representado o andamento do coeficiente de determinação em função da iteração.

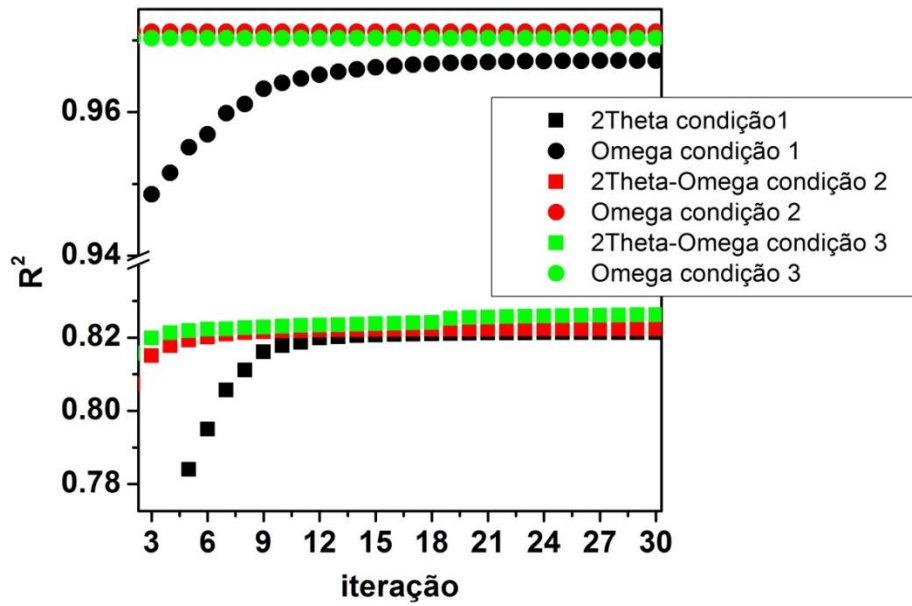


Figura B-26 Dependência do R^2 em função da iteração.

Resumo dos resultados considerando as 3 condições

A Tabela B.12 resume os resultados para os diferentes modelos de DeKeijser e Williamson-Hall, considerando as três condições descritas no anexo A para a amostra de nanofios.

Tabela B.12 Resumo dos parâmetros de mosaicidade obtidos a partir dos parâmetros de ajuste. a) resultante dos varrimentos $2\theta - \omega$ b) resultante dos varrimentos ω .

a)

Condição	Máximo	DeKeijser, Metzger [2, 4]		Williamson-Hall	
		tensão heterogênea	coerência vertical (°)	tensão heterogênea	coerência vertical (°)
cond.1	máximo1	3.264×10^{-4}	130	2.93×10^{-5}	120
cond.2	máximo1	3.89×10^{-4}	130	3.97×10^{-4}	120
	máximo2	2.15×10^{-4}	130.7	1.39×10^{-4}	118
cond.3	máximo1	6.86×10^{-4}	170	1.04×10^{-3}	163
	máximo2	3.14×10^{-4}	405	4.89×10^{-4}	389

b)

Condição	Máximo	DeKeijser, Metzger [2, 4]		Williamson-Hall	
		micro-inclinação (°)	coerência lateral (nm)	micro-inclinação (°)	coerência lateral (nm)
cond.1	máximo1	0.92	55.8	0.85	66
cond.2	máximo1	1.43	81.7	1.39	114
	máximo2	0.68	70	0.61	82
cond.3	máximo1	0.51	30	0.35	32
	máximo2	1.03	37.5	0.92	43

Os resultados obtidos considerando os diferentes modelos não são concordantes com o que seria de esperar tendo em conta os valores de dimensão vertical e lateral, estimados a partir da imagem de SEM, sendo que não é garantido que a coerência vertical tenha de ser igual à espessura, deixando em aberto a possibilidade destes resultados estarem corretos. No caso da estimativa da coerência lateral, a discrepância pode ser baseada no facto do alargamento dos varrimentos ω ser essencialmente afetada pelo micro-inclinação (*tilt*), impedindo assim uma boa estimativa da coerência lateral.

B.5. Com este anexo mostrou-se que:

1. O modelo apresentado no anexo A permite estudar amostras heterogéneas ultrapassando os limites dos diferentes modelos baseados na homogeneidade.
2. Este modelo estabelece uma metodologia de análise em que os parâmetros de ajuste dos diferentes máximos deixam de ser independentes.
3. Permite qualificar se a amostra é homogénea ou heterogénea.
4. No caso de se obterem bons ajustes, é possível estimar os diferentes parâmetros de mosaicidade para as diferentes camadas associadas à presença de heterogeneidade.

Contudo, deverão ser realizados estudos posteriores de modo a comparar os parâmetros de mosaicidade obtidos com este modelo, com os obtidos por outras técnicas complementares. O algoritmo de convergência também deve ser melhorado visto que este é baseado apenas no método de Levenberg-Marquardt que depende fortemente das condições iniciais.

B.6. Bibliografia

- [1] <http://www.mathworks.com/help/optim/ug/least-squares-model-fitting-algorithms.html#f204>.
- [2] T.H. Dekeijser, E.J. Mittemeijer, H.C.F. Rozendaal, *Journal of Applied Crystallography*, 16 (Jun.), pág. 309, 1983.
- [3] G.K. Williamson, W.H. Hall, *Acta Metallurgica*, 1 (1), pág. 22, 1953.
- [4] T. Metzger, R. Hopler, E. Born, O. Ambacher, M. Stutzmann, R. Stommer, M. Schuster, H. Gobel, S. Christiansen, M. Albrecht, H.P. Strunk, *Philosophical Magazine a-Physics of Condensed Matter Structure Defects and Mechanical Properties*, 77 (4), pág. 1013, 1998.
- [5] *The International Centre for Diffraction Data*, <http://www.icdd.com/>.
- [6] R. Chierchia, T. Bottcher, S. Figge, M. Diesselberg, H. Heinke, D. Hommel, *Physica Status Solidi b-Basic Research*, 228 (2), pág. 403, 2001.
- [7] S. Magalhães, *Caracterização e Modificação de Heteroestruturas de Nitretos do Grupo III*, Universidade Aveiro, 2013.

Anexo C – Aplicação da metodologia apresentada no Anexo A nas amostras estudadas no capítulo 5

Na Figura C-1 e C-2 estão representados os varrimentos $2\theta - \omega$ e ω das reflexões simétricas (0002), (0004) e (0006) das amostras Zn30A e Zn33D.

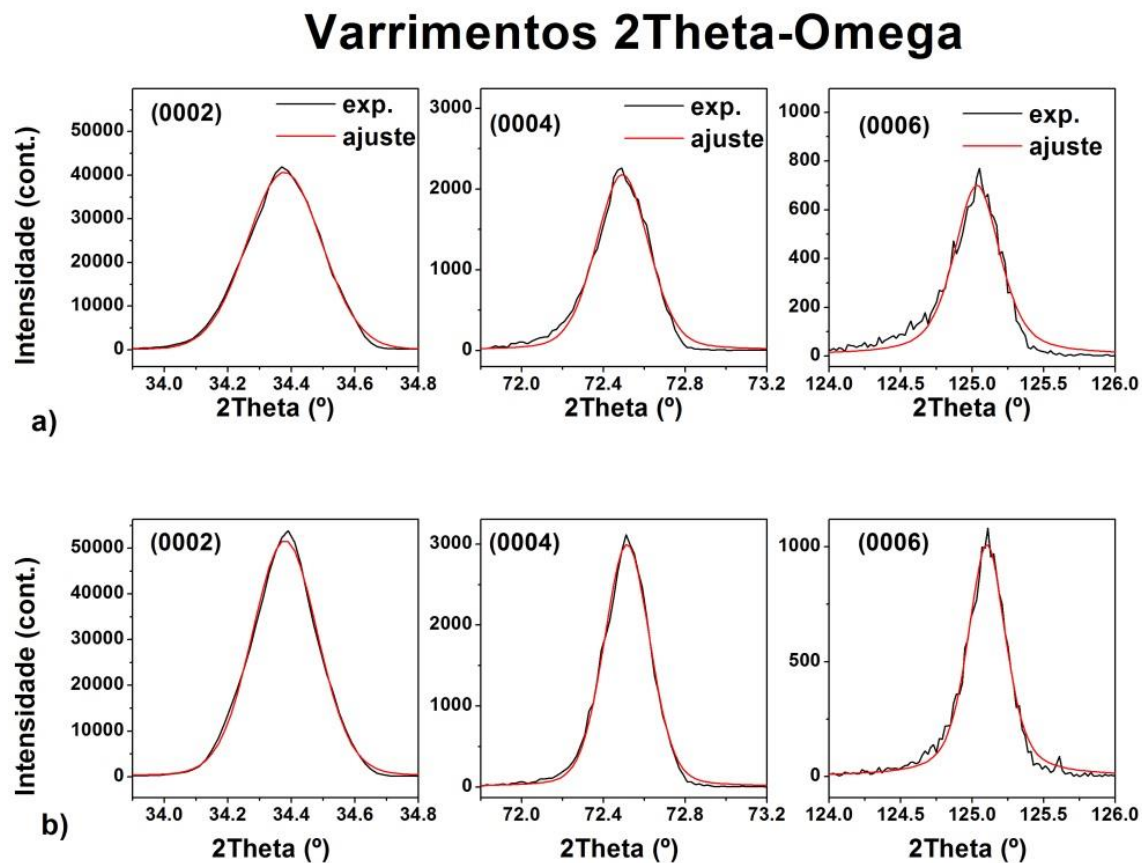


Figura C-1 Varrimentos $2\theta - \omega$ a) obtidos na amostra Zn30A, b) obtidos na amostra Zn33D. A linha a preto representa o espectro experimental e a linha a vermelho representa o ajuste com uma *pseudo-Voigt*.

Varrimentos Omega

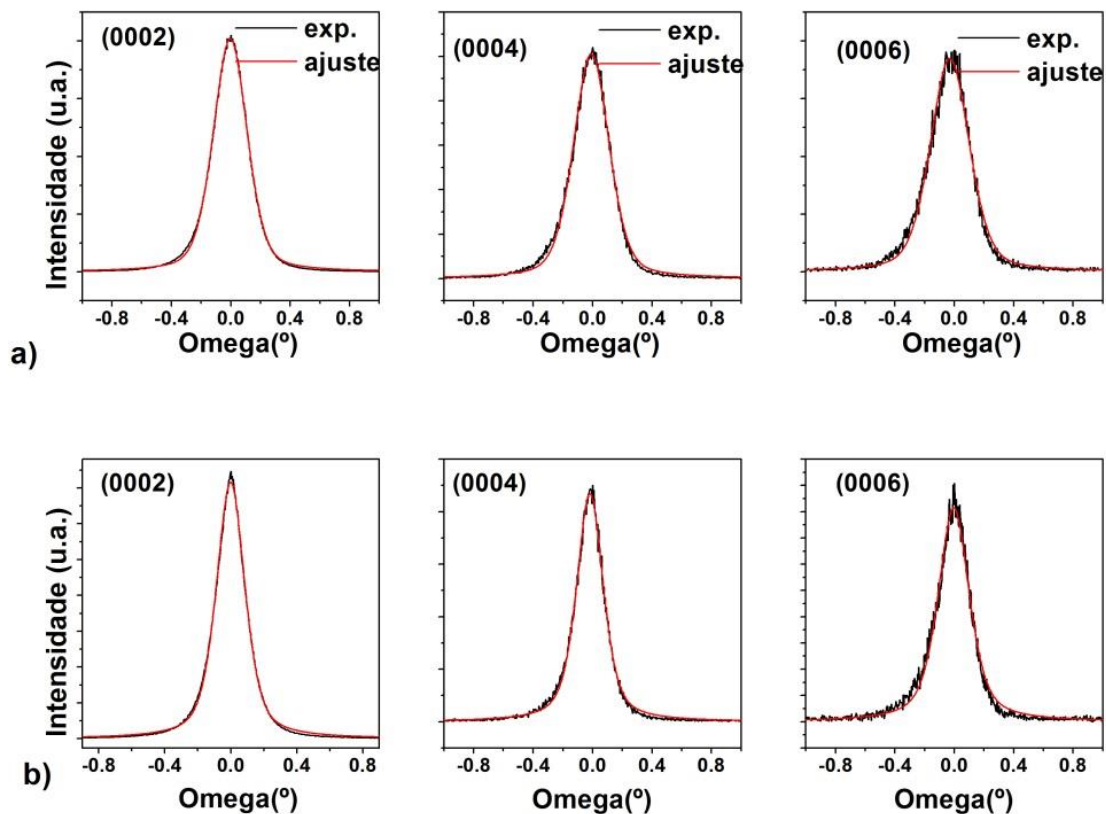


Figura C-2 Varrimentos ω a) obtidos na amostra Zn30A, b) obtidos na amostra Zn33D. A linha a preto representa o espectro experimental e a linha a vermelho representa o ajuste com uma *pseudo-Voigt*.

A partir do ajuste dos varrimentos simétricos ω e $2\theta - \omega$ considerando uma *pseudo-Voigt* foram estimados os diferentes parâmetros de mosaicidade considerando o modelo de Williamson-Hall como ilustra a Figura C-3.

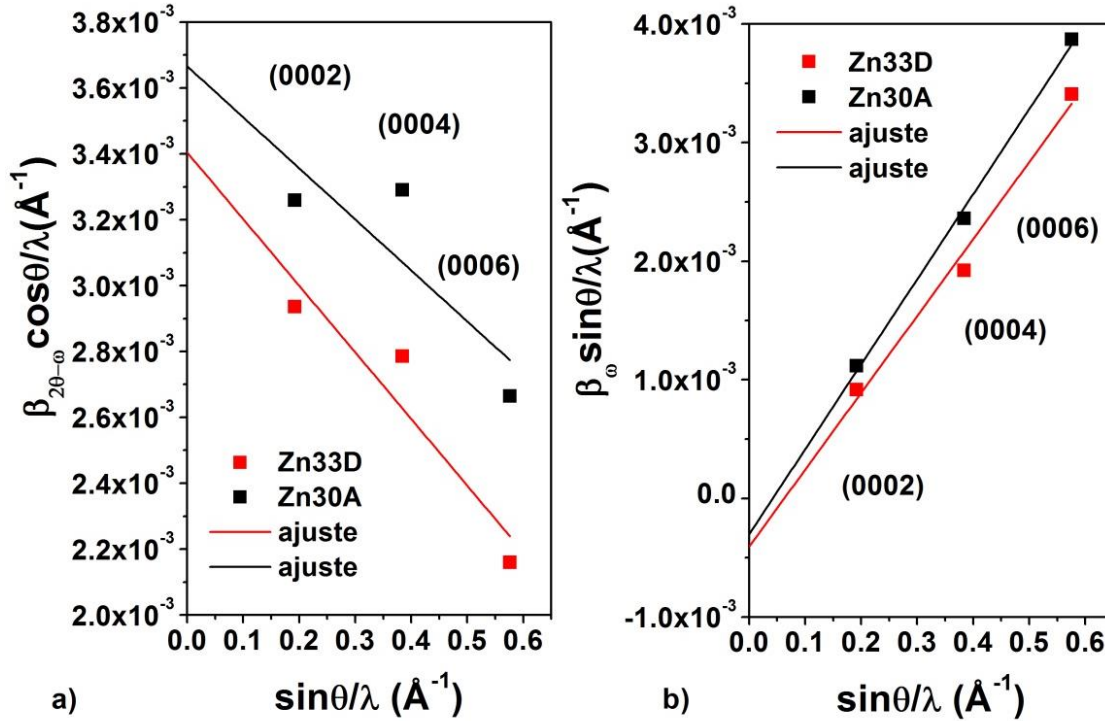


Figura C-3 Representação Williamson-Hall para as amostras Zn33D e Zn30A a) varrimentos $2\theta - \omega$, b) varrimentos ω .

Da representação de Williamson-Hall ressalta o facto de o declive ser negativo para o caso da dependência da largura integral dos varrimentos $2\theta - \omega$ em função da ordem da reflexão. Este resultado conduz à estimativa de uma tensão heterogénea negativa que não tem sentido físico como já foi discutido no capítulo 4. Na Tabela C.1 estão resumidos os diferentes parâmetros de mosaicidade estimados considerando este modelo.

Tabela C.1 Parâmetros obtidos a partir dos ajustes individuais considerando uma *pseudo-Voigt*.

Anexo B	Williamson-Hall			
	L_{\perp}	L_{\parallel}	ϵ	micro-inclinação
	(nm)	(nm)		($^{\circ}$)
Zn30A	12	-149*	-3.8×10^{-3}	0.41
Zn33D	13	-110*	-5×10^{-4}	0.37

*sem significado físico [31].

Este resultado é uma clara evidência de que no caso destas amostras, Zn30A e Zn33D, o modelo de Williamson-Hall não é adequado. Uma das principais razões à qual atribuímos a impossibilidade de aplicar o modelo de Williamson-Hall na análise dos varrimentos $2\theta - \omega$ resume-se ao facto das amostras serem heterogêneas em profundidade e lateralmente. O facto da assimetria dos máximos de difração não ser independente da ordem de difração corrobora a presença de heterogeneidade (Figura C-4).

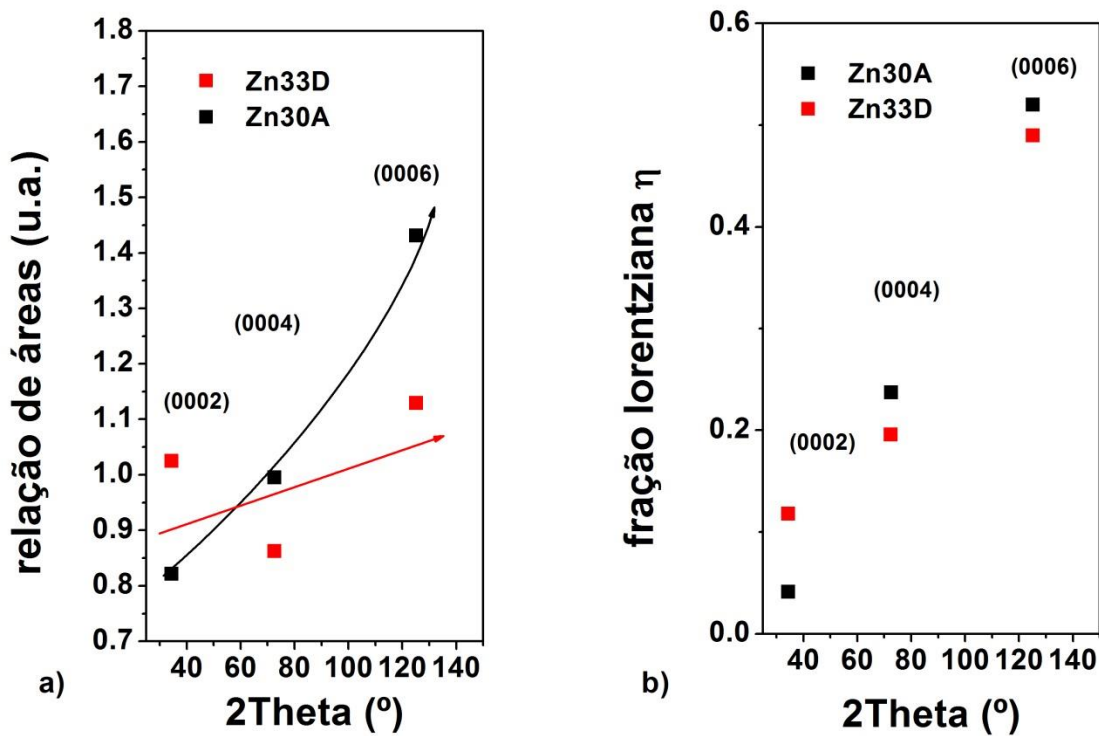


Figura C-4 a) Assimetria dos máximos de difração $2\theta - \omega$ b) fração Lorentziana dos máximos de difração $2\theta - \omega$. As linhas a vermelho e preto são linhas de tendência.

Com vista a estudar a mosaicidade destes filmes tendo em conta a presença de heterogeneidade, foi aplicado o modelo descrito no Anexo A. Para as diferentes condições são apresentados os resultados do ajuste, a representação gráfica do modelo de Williamson-Hall e uma tabela com o resumo dos diferentes parâmetros estimados.

Condição 1

Os varrimentos $2\theta - \omega$ e ω e os respectivos ajustes considerando a condição 1, estão representados nas Figuras C-4 e C-5. Na Figura C-7 é apresentada a representação de Williamson-Hall dos parâmetros estimados pelo ajuste. Na Tabela C.2 estão resumidos os parâmetros de mosaicidade estimados considerando o modelo de Williamson-Hall.

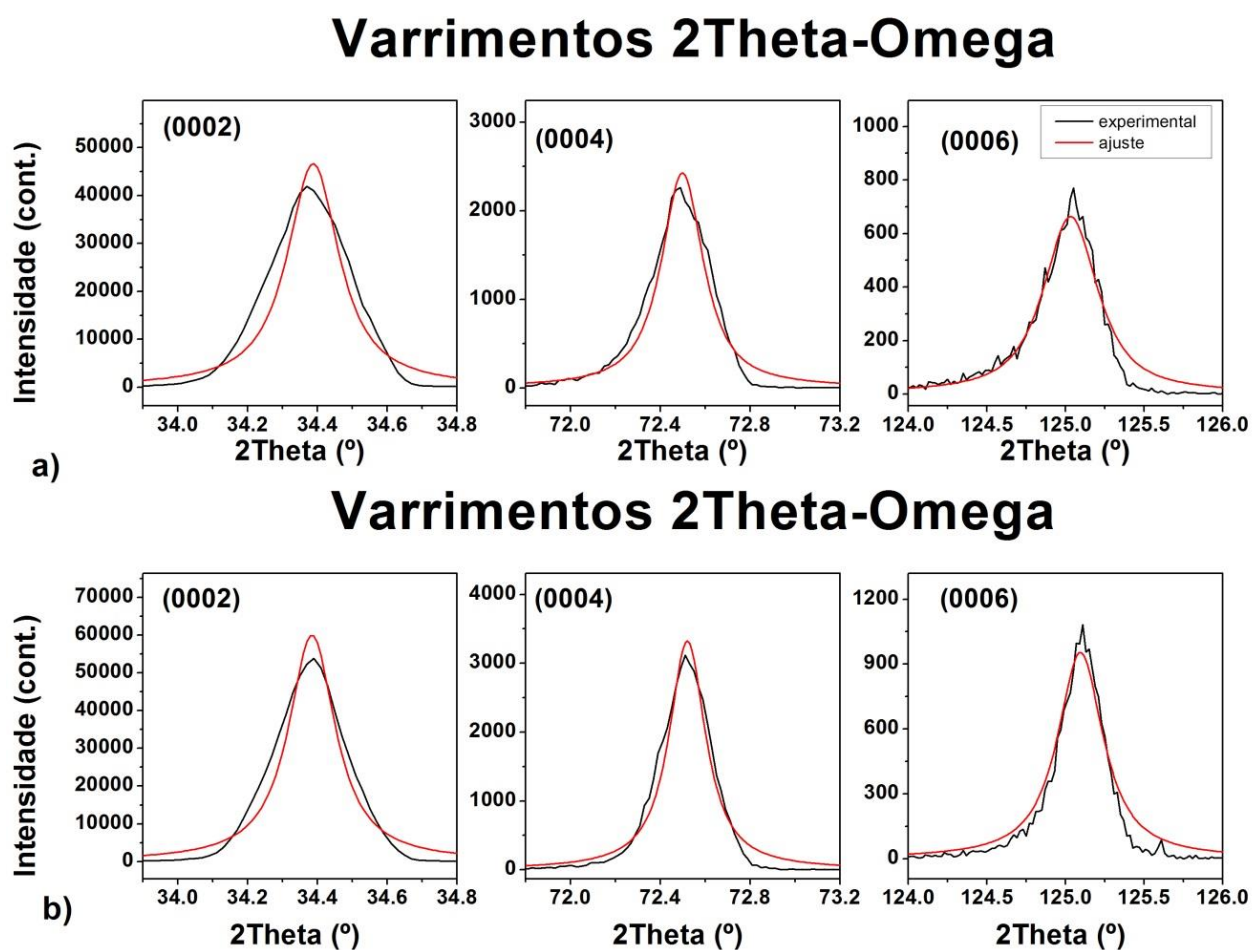
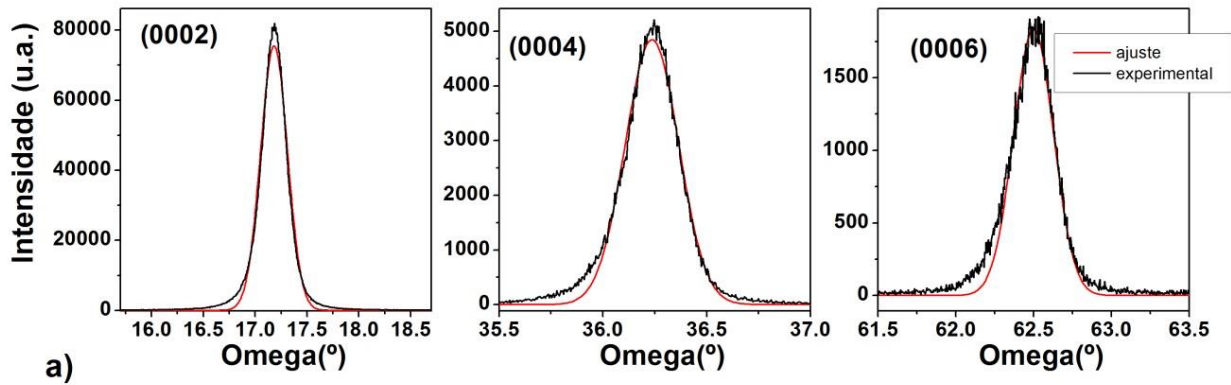


Figura C-5 Varrimentos $2\theta - \omega$ a) obtidos na amostra Zn30A, b) obtidos na amostra Zn33D. A linha a preto representa o espectro experimental e a linha a vermelho representa o ajuste obtido com a condição 1 descrita no Anexo A.

Varrimentos Omega



Varrimentos Omega

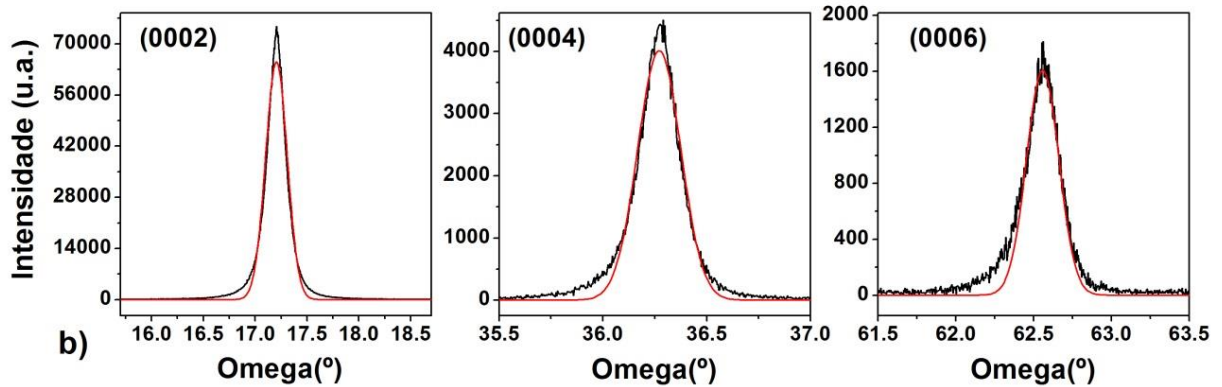


Figura C-6 Varrimentos ω a) obtidos na amostra Zn30A, b) obtidos na amostra Zn33D. A linha a preto representa o espetro experimental e a linha a vermelho representa o ajuste obtido com a condição 1 descrita no Anexo A.

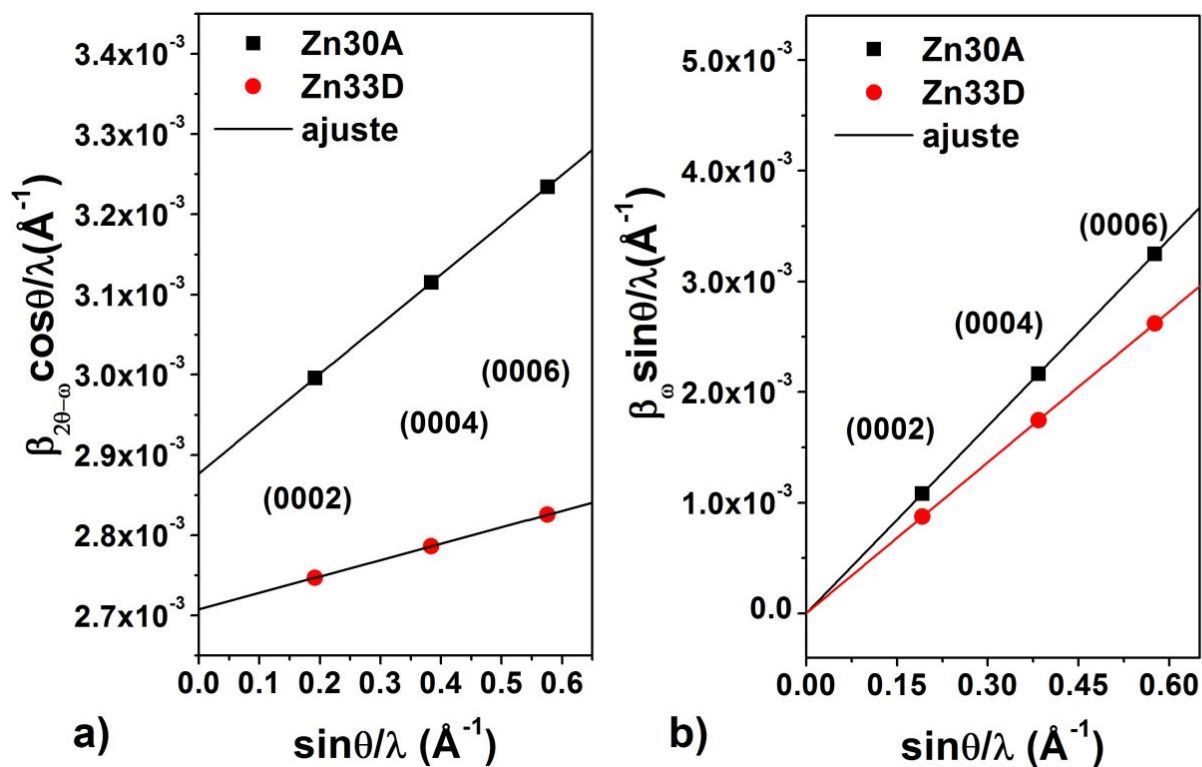


Figura C-7 Representação Williamson-Hall para as amostras Zn33D e Zn30A considerando a condição 1 do modelo definido no Anexo A a) varrimentos $2\theta - \omega$, b) varrimentos ω .

Tabela C.2 Parâmetros de mosaicidade estimados pelo método gráfico, pela representação Williamson-Hall da Figura C-7.

ref.	C.V. (nm)	C.L. (nm)	T.H.	I. (°)	D.P (des/cm ²)
Zn30A	31	2×10^6	3.10×10^{-4}	0.32	2.65×10^7
Zn33D	33	5×10^5	1.02×10^{-4}	0.26	1.75×10^7

D.A. - deslocações aleatórias/cunha

D.P - deslocações em parafuso

T.H. - tensão heterogénea

C.L - coerência lateral

C.V. - coerência vertical

I. - inclinação

Condição 2

Os varrimentos $2\theta - \omega$ e ω e os respectivos ajustes considerando a condição 2, estão representados nas Figuras C-8 e C-9. Na Figura C-10 é apresentada a representação de Williamson-Hall dos parâmetros estimados pelo ajuste. Na Tabela C.3 estão resumidos os parâmetros de mosaicidade estimados considerando o modelo de Williamson-Hall.

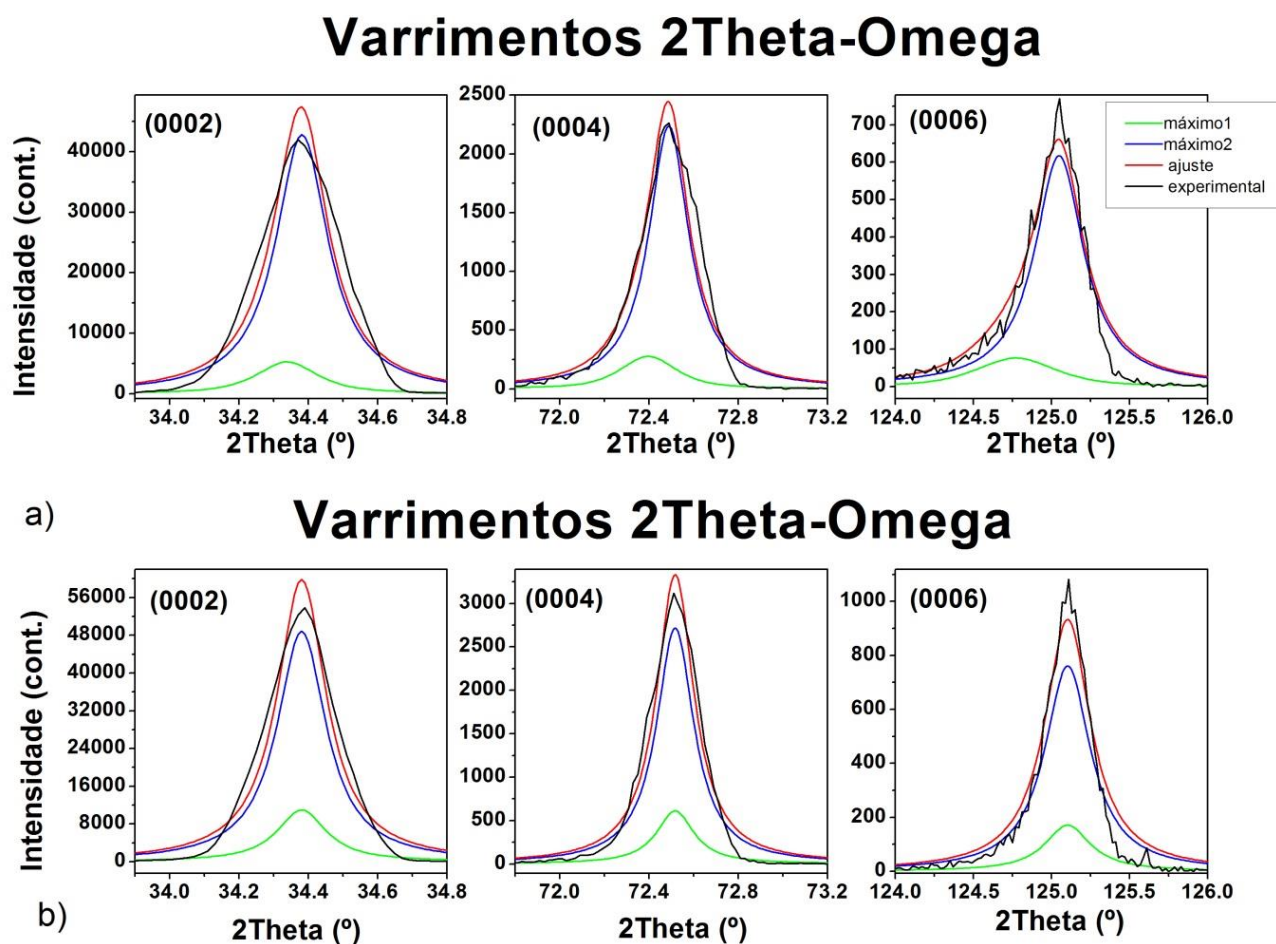
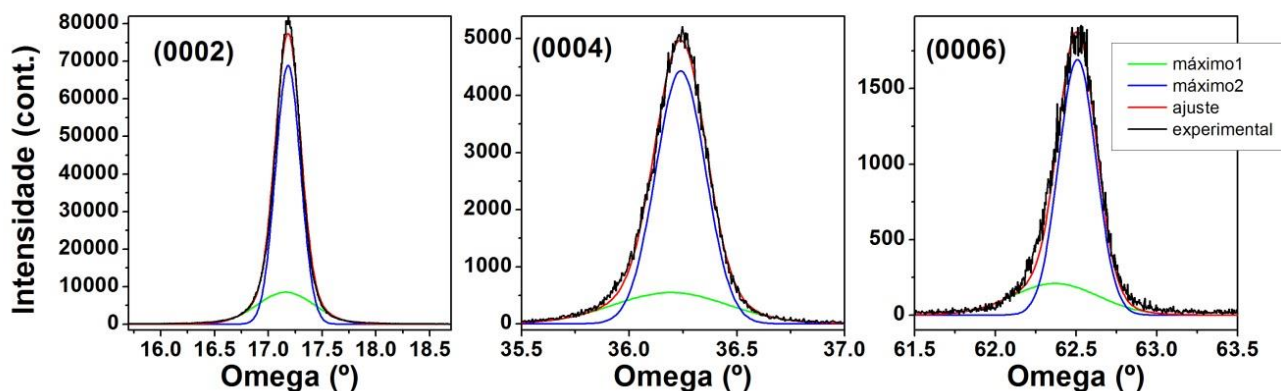


Figura C-8 Varrimentos $2\theta - \omega$ a) obtidos na amostra Zn30A, b) obtidos na amostra Zn33D. A linha a preto representa o espectro experimental, a linha a vermelho representa o ajuste obtido com a condição 2 descrita no Anexo A. As linhas verde e azul representam as duas *pseudo-Voigt* designadas por máximo1 e máximo2.

Varrimentos Omega



Varrimentos Omega

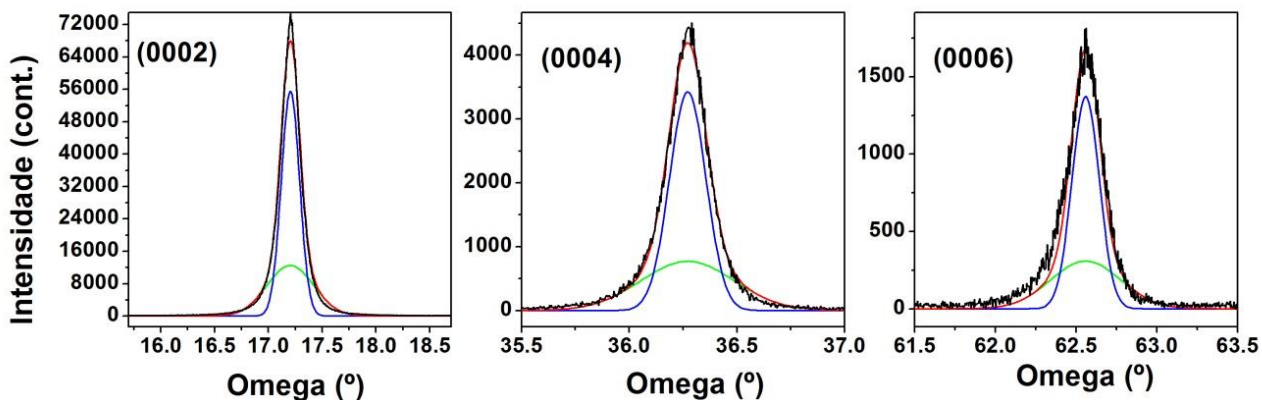


Figura C-9 Varrimentos ω a) obtidos na amostra Zn30A, b) obtidos na amostra Zn33D. A linha a preto representa o espectro experimental, a linha a vermelho representa o ajuste obtido com a condição 2 descrita no Anexo A. As linhas verde e azul representam as duas *pseudo-Voigt* designadas por máximo1 e máximo2.

Williamson-Hall

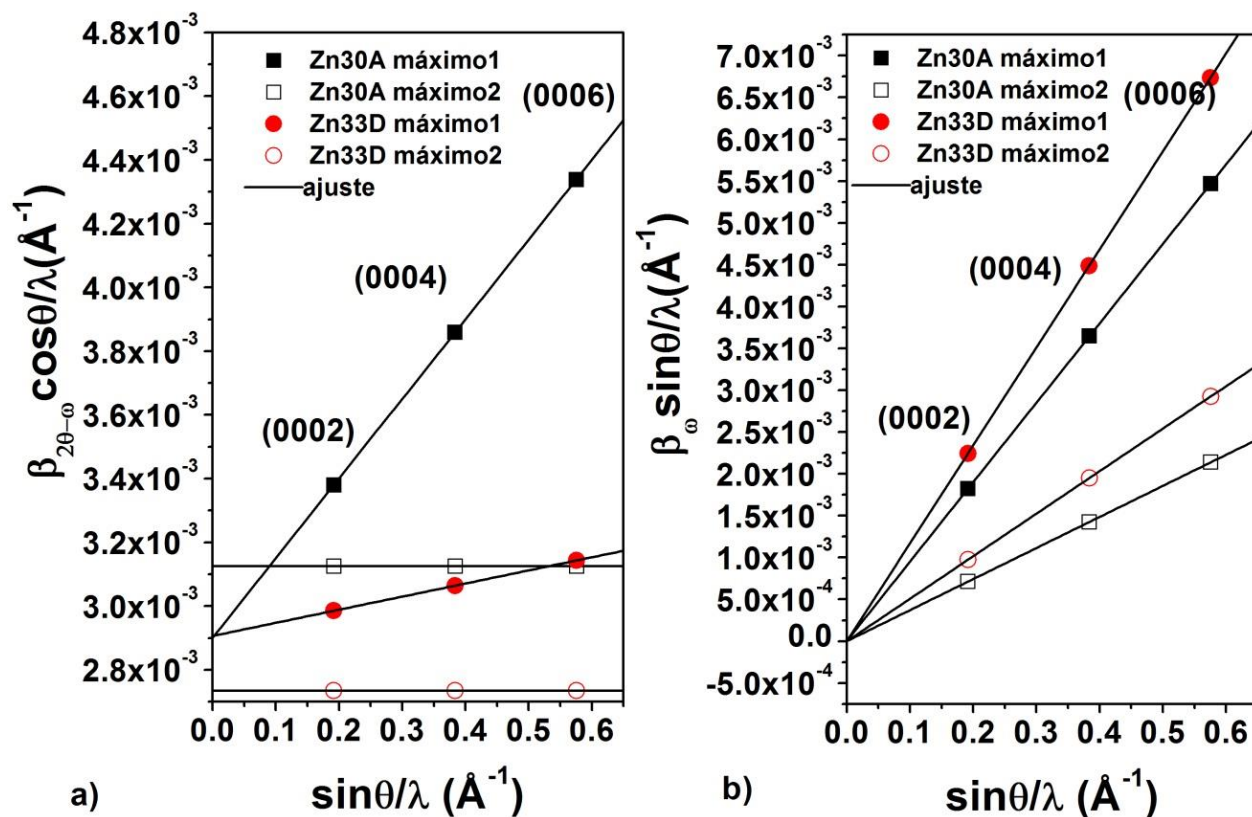


Figura C-10 Representação Williamson-Hall para as amostras Zn33D e Zn30A considerando a condição 2 do modelo definido no Anexo A a) varrimentos $2\theta - \omega$, b) varrimentos ω .

Tabela C.3 Parâmetros de mosaicidade estimados pelo método gráfico, pela representação Williamson-Hall da Figura C-10.

ref.	C.	C.V. (nm)	C.L. (nm)	T.H.	I. (°)	D.P (des/cm ²)
Zn30A	1	31	5.5×10^4	1.3×10^{-3}	0.67	1.8×10^9
	2	29	1.2×10^6	0	0.29	9.9×10^8
Zn33D	1	31	2.1×10^4	0	0.54	8.9×10^8
	2	31	5.5×10^4	0	0.21	1.2×10^9

D.A. - deslocações aleatórias/cunha

D.P - deslocações em parafuso

T.H. - tensão heterogênea

C.L - coerência lateral

C.V. - coerência vertical

I. - inclinação

C. - camada

Condição 3

Os varrimentos $2\theta - \omega$ e ω e os respectivos ajustes considerando a condição 3, estão representados nas Figuras C-11 e C-12. Na Figura C-13 é apresentada a representação de Williamson-Hall dos parâmetros estimados pelo ajuste. Na Tabela C.4 estão resumidos os parâmetros de mosaicidade estimados considerando o modelo de Williamson-Hall.

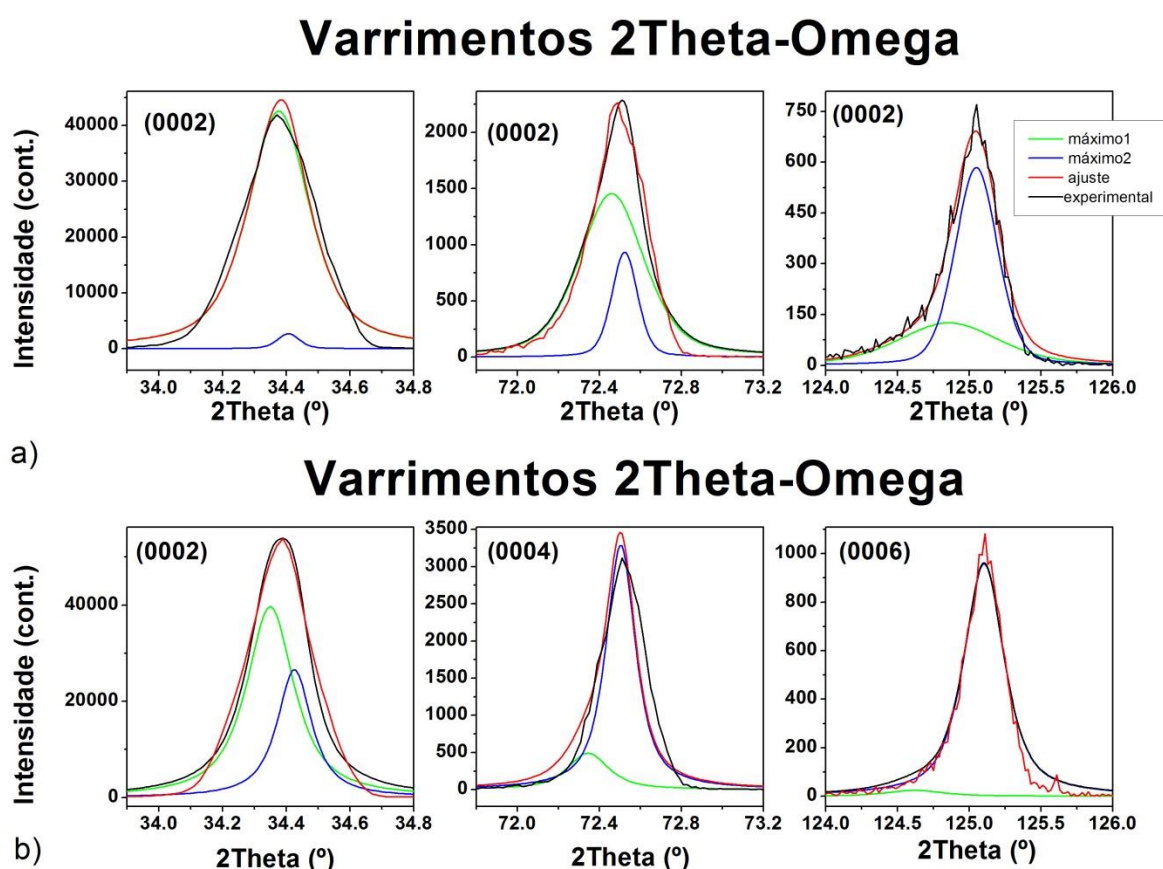
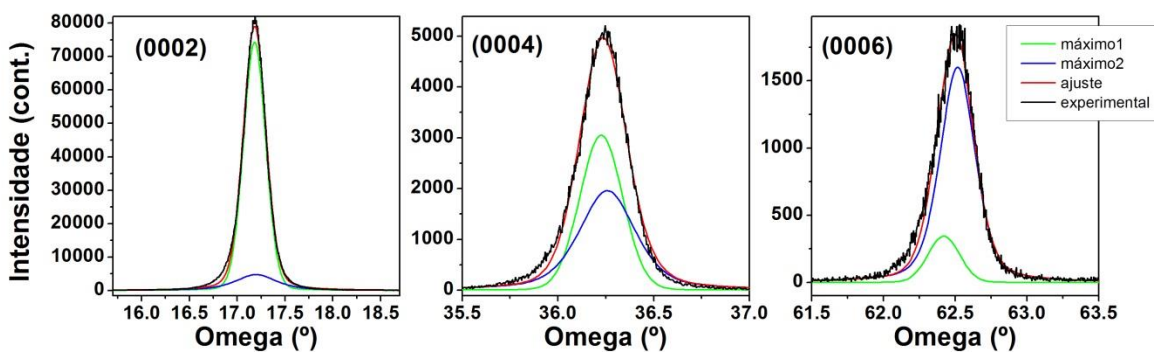


Figura C-11 Varrimentos $2\theta - \omega$ a) obtidos na amostra Zn30A, b) obtidos na amostra Zn33D. A linha a preto representa o espectro experimental, a linha a vermelha representa o ajuste obtido com a condição 3 descrita no Anexo A. As linhas verde e azul representam as duas *pseudo-Voigt* designadas por máximo1 e máximo2.

Varrimentos Omega



Varrimentos Omega

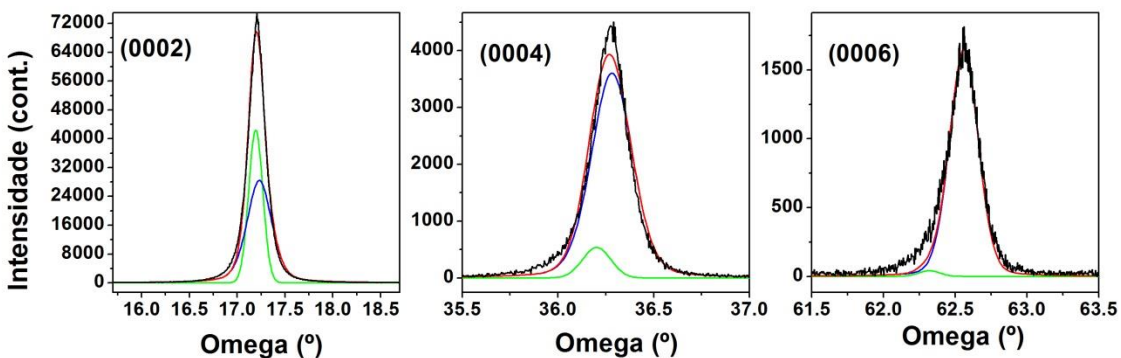


Figura C-12 Varrimentos ω a) obtidos na amostra Zn30A, b) obtidos na amostra Zn33D. A linha a preto representa o espectro experimental, a linha a vermelho representa o ajuste obtido com a condição 3 descrita no Anexo A. As linhas verde e azul representam as duas *pseudo-Voigt* designadas por máximo1 e máximo2.

Williamson-Hall

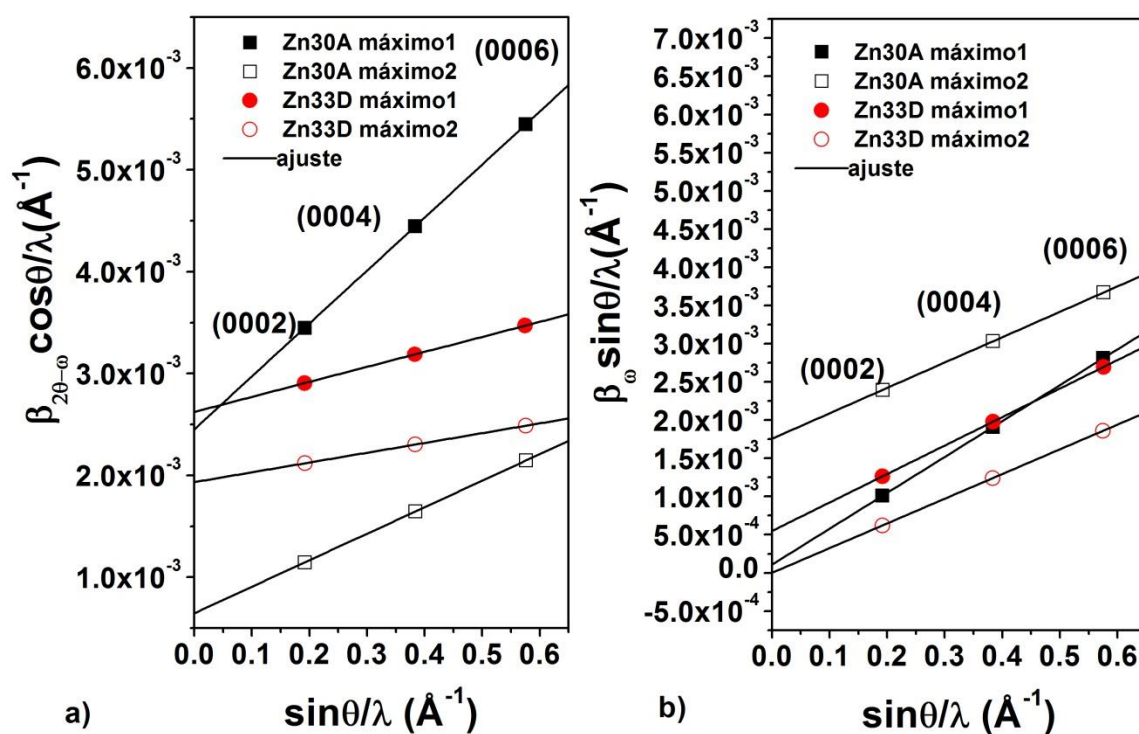


Figura C-13 Representação Williamson-Hall para as amostras Zn33D e Zn30A considerando a condição 3 do modelo definido no Anexo A a) varrimentos $2\theta - \omega$, b) varrimentos ω .

Tabela C.4 Parâmetros de mosaicidade estimados pelo método gráfico, pela representação Williamson-Hall da Figura C-14.

ref.	C.	C.V. (nm)	C.L. (nm)	T.H.	I. ($^{\circ}$)	D.P (des/cm 2)
Zn30A	1	37	820	2.6×10^{-3}	0.26	1.9×10^9
	2	139	51	1.3×10^{-3}	0.19	9.9×10^8
Zn33D	1	34	4.2×10^4	7.3×10^{-4}	0.18	8.9×10^8
	2	46	163	4.8×10^{-4}	0.21	1.2×10^9

D.A. - deslocações aleatórias/cunha

D.P - deslocações em parafuso

T.H. - tensão heterogênea

C.L - coerência lateral

C.V. - coerência vertical

I. - inclinação

C. - camada

Anexo D – Implementação do modelo de coordenada configuracional na análise da banda verde

D.1 Introdução

A partir do modelo de coordenada configuracional a intensidade do acoplamento elétron-fonão é descrita pelo fator de Huang-Rhys (S), sendo este parâmetro proporcional ao número de fonões envolvidos numa transição, como descrito no capítulo 3. A probabilidade de gerar e absorver fonões expressa em função do fator de Huang-Rhys é determinada pelas expressões D.1 e D.2 respetivamente:

$$S(N + 1) \quad (D.1)$$

$$S(N) \quad (D.2)$$

onde N é a distribuição de Bose-Einstein dependente da temperatura descrita como:

$$N = \frac{1}{\left(e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1 \right)} \quad (D.3)$$

onde, $\hbar\omega$ corresponde à energia do fonão, k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura absoluta.

Considerando uma distribuição de Poisson podemos escrever a probabilidade de uma transição envolvendo a emissão de m fonões e a absorção de n fonões como (ver capítulo 3, equações 3.26):

$$W_{emi_{nm}} = \exp(-S(2N + 1)) \frac{(S(N + 1))^m (S(N))^n}{m! n!} \quad (D.4)$$

Substituindo D.3 na equação D.4, a equação da probabilidade de transição por absorção de um número de n fonões locais n_{local} mais um número de n fonões da rede n_{rede} é dada por:

$$W_{emi_{nn}} = \exp(-S_{local}(N) - S_{rede}(N)) \frac{(S(N))^{n_{local}}}{n_{local}!} \frac{(S(N))^{n_{rede}}}{n_{rede}!} \quad D.5$$

A partir da expressão D.5 foi feito um algoritmo de desconvolução da banda verde estruturada, tendo sido considerados os mesmos parâmetros descritos no trabalho de Reynolds [1], ou seja, na modelação da banda verde estruturada foi considerado que as curvas de distribuição de fonões podem ser descritas por uma Gaussiana e as linhas de zero fonões por uma Lorentziana. Foi também considerado o envolvimento de dois fonões, um local e um da rede, em cada uma das transições.

D.2 Algoritmo

1. São construídas duas distribuições de fonões correspondentes aos fonões locais e da rede. No caso dos ajustes realizados para esta tese foram consideradas duas Gaussianas (Figura D-1 b).
2. São construídas duas funções que correspondem às transições LZF com uma separação energética de 30 meV localizadas a 2.86 e 2.83 eV. Na Figura D-1 c) está o exemplo de uma função correspondente a uma linha zero fonões.
3. A partir destas funções iniciais é feita a convolução das curvas de distribuição de fonões com a curva respetiva à transição LZF. Esta curva obtida é normalizada considerando a expressão relativa à sua probabilidade de transição, equação D.5.
4. O passo 3 é repetido mais 19 vezes, cada passo corresponde de forma direta ao envolvimento de mais um fonão. Sendo que a curva com a qual é feita a convolução com a curva de distribuição de fonões passa a ser a curva resultante do passo anterior em vez da curva LZF.
5. A curva final relativa a uma das transições resulta da soma das curvas obtidas em cada uma das 20 convoluções.
6. O processo de 1 a 5 é repetido para obter a segunda curva relativa à segunda transição.
7. A curva final, designada como curva de ajuste, corresponde à soma das duas curvas obtidas nos passos 5 e 6, (Figura D-1 a).

De modo a encontrar os melhores parâmetros de ajuste foi usado o algoritmo de *Procura Aleatória Controlada* [2]. Neste, os passos de 1 a 7 são repetidos um número de ciclos (N_{PAC}) até um máximo de 1000 ciclos, em que em cada um dos ciclos é necessário criar um conjunto de parâmetros de entrada compostos por: largura a meia altura e energia do máximo da curva da distribuição dos fonões, energia do máximo da linha de zero fonões e dois fatores de Huang-Rhys relativos ao acoplamento com o fonão da rede e ao fonão local. Em cada um dos ciclos é preservada a melhor solução, que é estimada a partir do erro (soma dos quadrados das diferença).

Por forma a garantir uma correta modelação desta banda foi tido em conta que esta perde a sua estrutura característica na região de menores energias (zona de diminuição de intensidade $< \sim 2.4$ eV), ou seja o cálculo do erro do ajuste foi feito considerando apenas a região de maiores energias (zona de aumento de intensidade $> \sim 2.4$ eV) onde é clara a presença da estrutura. Este processo diminui a possibilidade da desconvolução divergir para soluções menos corretas devido à sobreposição de diferentes centros óticos.

D.3 Validação

Para validar o programa de ajuste foi feita uma comparação dos parâmetros estimados considerando este algoritmo com os estimados por Reynolds para um monocristal. A amostra usada como referência para testar o algoritmo foi um monocristal crescido pela Crystec [3].

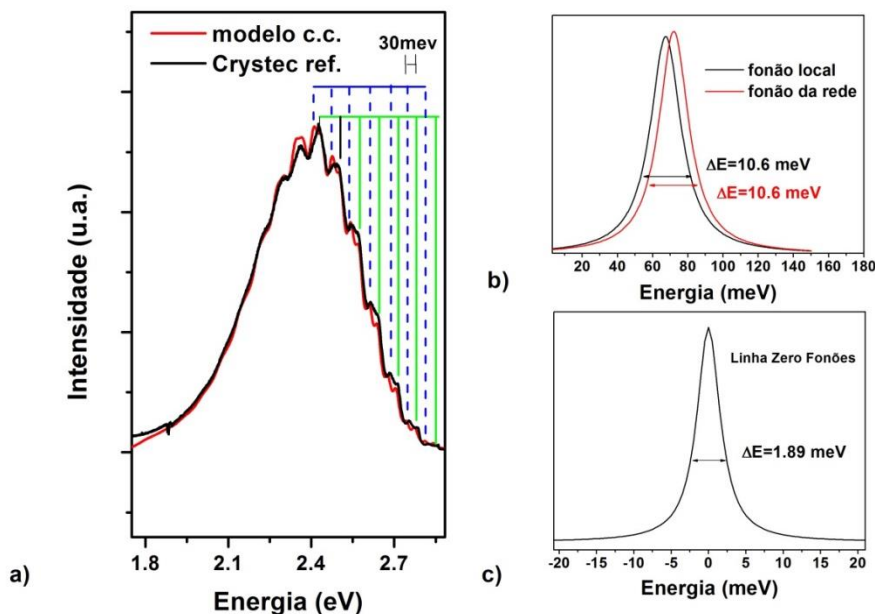


Figura D-1 a) Espectro de fotoluminescência obtido a 10 K do monocristal de ZnO crescido pela Crystec onde é visível a banda verde estruturada. A linha a preto corresponde ao resultado experimental e a linha vermelha corresponde ao ajuste b) duas curvas correspondentes à distribuição de fonões considerada no ajuste. c) Lorentziana representativa da linha de zero fonões considerada para a realização do ajuste.

Tabela D.1 Resultado do ajuste considerando o modelo de Coordenada Configuracional.

Ref:	S1	S2	$\omega 1$ (meV)	$\omega 2$ (meV)
Reynolds[1]	0.9	6.9	72	64
Crystec	1.6	6.93	72	67

Da Tabela D.1, conclui-se que a banda pode ser reconstruída com base no acoplamento elétron-fonão ($S=6.9$) com um fonão local de cerca de 67.38 meV e um acoplamento mais fraco ($S=1.57$) a fonões LO da rede de 72 meV em concordância com o modelo de Reynolds [1]. Independentemente da validade deste modelo, os resultados assim obtidos foram particularmente úteis neste trabalho para a desconvolução espectral, permitindo assim desconvoluir bandas resultantes da sobreposição na mesma região espectral de diferentes centros óticos.

D.4 Bibliografia

- [1] D.C. Reynolds, D.C. Look, B. Jogai, *Journal of Applied Physics*, 89 (11), pág. 6189, 2001.
- [2] W.L. Price, *The Computer Journal*, 20 (4), pág. 367, 1976.
- [3] *CrysTec*, <http://www.crystec.de/zno-e.html>.