Universidade de Aveiro Departamento de Física
2007

Marco António Baptista Peres

Caracterização óptica de amostras de ZnO

Universidade de Aveiro Departamento de Física
2007

Marco António Baptista Peres

Caracterização óptica de amostras de ZnO

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Física, realizada sob a orientação científica da Doutora Teresa Maria Fernandes Rodrigues cabral Monteiro, Professora Associada do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

o júri

presidente

Doutor João Lemos Pinto
Professor Catedrático da Universidade de Aveiro

Doutora Teresa Maria Fernandes Rodrigues Cabral Monteiro
Professora Associada da Universidade de Aveiro

Doutor Eduardo Jorge da Costa Alves
Investigador Principal Centro de Física Nuclear, Universidade de Lisboa

Doutora Maria Fátima Guimarães Cerqueira
Professora Auxiliar da Universidade do Minho

Doutor Armando José Trindade das Neves
Professor Associado da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Em primeiro lugar quero agradecer à Professora Doutora Teresa Monteiro que supervisionou todo este trabalho, pela possibilidade que me deu em realizar o mesmo e pelo seu apoio incondicional. Por ouvir com interesse e ânimo todas as questões, dúvidas e problemas que surgiam, por ter feito deste um trabalho entusiasmante e enriquecedor a nível pessoal e científico.

Ao Professor Doutor Jorge Soares pela disponibilidade para discutir problemas e sugerir soluções. Tendo sido uma pessoa essencial a nível do trabalho experimental.

Á Professora Doutora Maria Rosário igualmente pela sua disponibilidade em discutir os problemas que surgiram bem como pelo apoio nas discussões científicas.

Ao Professor Doutor Armando Neves pelas suas sugestões na análise e interpretação, à completa disponibilidade na partilha do seu conhecimento.

A Professora Maria Celeste do Carmo fundamental no âmbito da minha formação e que sempre me encorajou e contribuiu de um modo muito particular para a minha autonomia, acreditando sempre nas minhas potencialidades. Uma professora que contribuiu para o meu entusiasmo.

Ao Professor Doutor Tito Trindade e à Ângela Pereira pela preparação de amostras de nanocristais de ZnO, fundamentais para a realização desta Tese.

Ao Professor Doutor Eduardo Alves por toda a contribuição dada na preparação de amostras implantadas bem como no tratamento térmico e análise estrutural das mesmas.

Ao Professor Doutor Armando Lourenço e ao Doutor David Rogers pela cedência de filmes finos de óxido de Zinco.

À Professora Rute e à Sónia pela sua disponibilidade. em realizarem alguns estudos de fotoluminescência de excitação apresentados nesta tese.

Ao Sr. Ivo Mateus e ao Miguel na idealização e criação de soluções para problemas que foram surgindo a nível experimental, revelando-se essenciais para quem trabalha no laboratório.

Ao Sr. Reis pela sua inteira disponibilidade sempre que solicitado e bom ambiente que cria.

À Universidade de Aveiro, ao Departamento de Física e à Unidade de Investigação Física dos Semicondutores em Camadas, Optoelectrónica e Sistemas Desordenados (FSCOSD) por possibilitarem a realização experimental desta dissertação.

À Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) pela bolsa de investigação concedida no âmbito do projecto POCTI/FAT/48822/2002 e ao trabalho desenvolvido enquadrado no projecto POCTI/CTM/45236/2002.

À Fundação Calouste Gulbenkian, pela concessão de uma bolsa para apresentação de trabalho científico.

Por último, mas não menos importante, gostaria de agradecer à minha família nomeadamente à minha Mãe, ao meu Pai, ao meu irmão e aos meus tios São e Amorim. Aos meus amigos que sempre tiveram presentes, nas más e boas alturas e em especial à Ana Margarida.

palavras-chave

ZnO, Monocristais, Filmes Finos, Nanocristais, fotoluminescência, iões lantanídeos

resumo

Neste trabalho procedeu-se à caracterização óptica de amostras monocristalinas, filmes finos e nanoestruturas de óxido de zinco (ZnO). Neste estudo utilizou-se fundamentalmente a técnica de fotoluminescência sob condições de estado estacionário. A identificação e análise dos centros opticamente activos em amostras não dopadas e intencionalmente dopadas com iões lantanídeos (quer por implantação iónica, quer durante a síntese) constituíram os objectivos fundamentais do trabalho realizado. Para estabelecer os mecanismos de recombinação radiativa e analisar os processos de extinção térmica da luminescência foram realizados estudos de fotoluminescência em função da temperatura, energia e densidade de excitação. Nalgumas situações são também apresentadas análises de espectroscopia resolvida no tempo, ou seja, da dependência da evolução temporal da luminescência.

O trabalho foi desenvolvido em amostras provenientes de várias fontes resultado de diversas cooperações nacionais e internacionais entre as quais: o *ITN*, (cedência de amostras monocristalinas não dopadas e intencionalmente dopadas por implantação iónica com iões lantanídeos), *Nanovation* (cedência de amostras monocristalinas e filmes finos de ZnO crescidos por PLD em diferentes substratos), Universidade de Valência e CNRS/CHREA (cedência de filmes finos de ZnO crescidos por MOCVD e MBE), IST (filmes finos de ZnO crescidos por PLD), CENIMAT//UNL (filmes finos de ZnO crescidos por RF e amostra monocristalina Tokyo Dempa), Departamento de Física/Ciceco (filmes finos de ZnO crescidos por RF) e Departamento de Química/Ciceco da UA (síntese química de nanocristais de ZnO não dopados e intencionalmente dopados com iões lantanídeos).

A utilização de diferentes amostras revelou-se crucial para a identificação dos centros opticamente activos nas amostras monocristalinas. Como se pode constatar ao longo do trabalho as diferentes metodologias de crescimento utilizadas na produção das amostras é responsável pela presença de diferentes contaminantes (ex. H, Al, Ga, N) e diferentes defeitos intrínsecos que estão na origem das recombinações observadas quer próximo do limiar de absorção do material (transições correspondentes à recombinação de excitões ligados) quer devido à presença de níveis electrónicos profundos no hiato do material (tipicamente responsáveis pelo aparecimento de bandas largas não estruturadas).

De modo análogo, os parâmetros de crescimento e dopagem, os efeitos da implantação, dos subsequentes tratamentos térmicos induzem alterações significativas nos espectros ópticos que são explorados e analisados ao longo deste trabalho

Deste modo, esta tese apresenta-se como uma contribuição para esclarecer algumas das questões pertinentes relativamente às propriedades ópticas do ZnO, nomeadamente no âmbito da caracterização das emissões observadas em amostras não dopadas e intencionalmente dopadas com iões terras raras.

keywords ZnO, Bulk, Thin Films, Nanoparticles, Photoluminecence, Rare-earth ions.

abstract

In this work it has been done the optical characterization of monocrystalline, thin films and nanostructures of ZnO. It was mainly used photoluminescence technique in stationary state. The identification and analyse of the optical active centres in doped (by ion implantation and in growth) and undoped samples was the main purpose of this work. Studies of photoluminescence with temperature, excitation energy and density have been done to establish the radiative recombination mechanisms and analyse the different processes involved in the luminescence thermal quenching. Studies of time resolved spectroscopy have also been done for some cases.

This work has been developed using samples from different sources, resulting from different international and national cooperations, like ITN(monocrystalline samples undoped and doped by ion implantation with different lanthanides), Nanovation (thin film samples growth by PLD in different samples and same monocrystalline samples), Universidade Valência (thin films growth by MOCVD and MBE), IST (thin films growth by PLD), CENIMAT/UNL (thin films growth by RF and a monocrystalline sample from Tokio Dempa), Departamento Fisica/CICECO (doped and undoped nanocrystalline samples with different lanthanides growth by chemical synthesis).

The use of different samples was shown to be crucial for the identification of optical active centres in monocrystalline samples.

During this work it will be shown that different growth methodologies can induce different contaminations (eg. H,Al,Ga,N) and different intrinsic defects, that are responsible for the different recombinations observed near the band edge (transitions from free and bound excitons) and recombinations due to deep electronic levels inside the gap (typically this kind of recombinations are responsible for the presence of unstructured large bands).

In a similar way, the growth parameters, the dopants, the implantation effects and the annealing, induce significant changes in the optical spectra that will be explored and analyzed in this work.

This thesis appears like a contribution to clarify some pertinent questions relatively to the ZnO optical properties, namely the characterization of the observed emissions in undoped samples and in intentionally doped samples with rare earth ions.

Publicações Resultantes desta Tese:

1. RT optical studies in PLD grown ZnO layers on MgO and $SrTiO_3$ substrates, M. Peres, A. J. Neves, T. Monteiro, F. H. Teherani, D. J. Rogers.(submetido para Trans. Tech. Publications).

2. ZnO homoepitaxy on the O polar face of hydrothermal and melt-grown substrates by pulsed laser deposition, D. J. Rogers, F. H. Teherani, A. Largeteau, G. Demazeau, C. Moisson, D. Turover, J. NAUSE, G. Garry, R. Kling, T. Gruber, A. Waag, F. Jomard, P. Galtier, A. Lusson, T. Monteiro, M. J. Soares, A. Neves, M. C. Carmo, M. Peres, G. Lerondel, C. Hubert, Appl. Phys. A –Materials Science & Processing 88, 2007, 49.

3. Optical studies of ZnO nanocrystals doped with Eu^{3+} ions, M. Peres, A. Cruz, S. Pereira, M. R. Correia, M. J. Soares, A. Neves, M. C. Carmo, T. Monteiro, E. Alves,S.S. Nobre,R.Sá Ferreira, A. S. Pereira, M. A. Martins, T. Trindade , Appl. Phys. A –Materials Science & Processing 88,2007,129.

4. Optical active centres in ZnO samples, T. Monteiro, M.J. Soares, A. Neves, M.C. Carmo, S. Pereira, M.R. Correia, M. Peres, E. Alves, D. Rogers, F. Teherani, V. Munoz-SanJose, T. Trindade, A. Pereira, J. Non-Cryst. Solids, accepted,352,2006,1453.

5. Synthesis, surface modification and optical properties of Tb^{3+}-doped ZnO nanocrystals, A S Pereira, M Peres, M J Soares, E Alves, A. Neves, T Monteiro, T Trindade, Nanotechnology 17, 2006, 834.

6. Stability and luminescence studies of Tm and Er implanted ZnO single crystals, E. Rita, E. Alves, U. Wahl, J.G. Correia, T. Monteiro, M.J. Soares, A. Neves, M. Peres, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Volume 242, 2006, 580.

7. Luminescence and structural properties of defects in ion implanted ZnO T. Monteiro M. J. Soares A. J. Neves, M. Peres, A. Cruz, E. Alves, U. Wahl, E. Rita, V. Munoz-SanJose, J. Zuniga-Perez, pss (c) 3, 4, 2006, 968.

8. Optical and structural analysis of bulk ZnO samples undoped and rare earth doped by ion implantion, T. Monteiro, A. J Neves, M.C. Carmo, M. J. Soares, M. Peres, E. Alves, E. Rita, U. Wahl, Superlattices and Microstructures,39,2006,202.

9. Layer-by-layer deposition of organically capped quantum dots, Márcia C. Neves, Angela S.

Publicações Resultantes desta Tese:

Pereira, Marco Peres, Andréi Kholkin, Teresa Monteiro, Tito Trindade Adv. Mat. Forum II – Trans. Tech. Publ. Inc., Mat. Sci. Forum 514-516, 2006, 1111.

10. Up conversion from visible to ultraviolet in bulk ZnO implanted with Tm ions, T. Monteiro, A. J. Neves , M. J. Soares , M. Peres , E. Rita , U. Wahl , E. Alves, Appl. Phys. Lett., 87 (19), 2005, 192108.

11. Near the band edge slow luminescence in nominally undoped bulk ZnO, T. Monteiro, A. J. Neves, M. C. Carmo, M. J. Soares, M. Peres, J. Wang, E. Alves, E. Rita, U. Wahl, J. Appl. Phys., 98, 2005, 13502.

12. Photoluminescence of zinc oxide supported on submicron silica particles, Márcia C. Neves, Tito Trindade, M. Peres, J. Wang, M. J. Soares, A. Neves, T. Monteiro Materials Science and Engineering C; 25, 2005, 654.

13. PL studies on ZnO single crystals implanted with Thulium ions, M. Peres, J. Wang, M. J. Soares, A. Neves, T. Monteiro, E. Rita, U. Wahl, J.G. Correia, E. Alves, Superlattices and Microstructures, 36 ,2004,747.

Comunicações resultantes desta Tese

1.Optical and structural analysis of bulk and ZnO films doped with Pr using ion implantation Marco Peres, M. Macatrão, A.J. Neves, M. J. Soares, T. Monteiro, E. Alves, V. Munoz SanJose, F.Hosseini Teherani, D. J. Rogers, E-MRS 2007, Sping Meeting, 28Maio-1Junho, 2007

2. RT optical studies in PLD grown ZnO layers on MgO and $SrTiO_3$ substrates, M. Peres, A. J. Neves, T. Monteiro, F. H. Teherani, D. J. Rogers, Materiais 2007, Porto, 1-4 Abril 2007.

3. Visible emission from Sm^{3+} and Er^{3+} in ZnO doped nanocrystals, M. Peres, A. S. Pereira, S. Pereira, A. J. Neves, T. Trindade, T. Monteiro, Materiais 2007, Porto, 1-4 Abril 2007

4. The influence of As and In implantation on the PLproperties of bulk ZnO, M. Peres , A. J. Neves, M. J. Soares, T. Monteiro, E. Rita, U.Wahl, E. Alves, Materiais 2007, Porto, 1-4 Abril 2007.

5. Photoluminescence studies of Lanthanides doped ZnO, M. Peres, A. S. Pereira, M. Macatrão, A. Cruz, M. A. Martins, M. J. Soares, A. J. Neves, T. Trindade, E. Alves, S. Magalhães, C. Pedro, T. Monteiro – 4th Nanospain Workshop, Sevilha, Espanha, 12-15 Março 2007.

6. Structural characterization of rf-sputtered ZnO thin films deposited on different substrates, A.C. Lourenço, S. Pereira, V.S. Amaral, J. Vieira, M. Peres, T. Monteiro, M.R. Correia, A.J. Neves, S. Magalhães, E. Alves, International School on Structural Characterization of Nanostructures, Aveiro, Portugal, 25-27 Janeiro, 2007.

7. Top-down and Bottom-up Nanostructures based on ZnO grown by Pulsed Laser Deposition, D. J. Rogers, F. Hosseini Teherani, L. Divay, G. Lerondel, J-J Delaunay, A. Lusson, C. Collet5, G. Garry, M. Peres, A. Neves and T. Monteiro, International School on Structural Characterization of Nanostructures, Aveiro, Portugal, 25-27 Janeiro, 2007.

8. Lanthanide doped ZnO nanocrystals: synthesis, surface modification and optical behaviour, Angela Sofia Pereira, Marco Peres, Sérgio Pereira, Teresa Monteiro, Tito Trindade, International School on Structural Characterization of Nanostructures, Aveiro, Portugal, 25-27 Janeiro, 2007

9. Optical characterization of rare earth doped nano-ZnO, M. Peres, A. Cruz, M. J. Soares , M. C. Carmo, A. J. Neves, T. Monteiro, E. Alves, A. S. Pereira, M. Silva, T. Trindade, Instituto de Microelectrónica de Madrid, Junho 2006, Invited

10. Mechanisms of visible light emission in ZnO:Sm nanostructures, T. Monteiro, T.Trindade, M. Peres, A.S. Pereira, A. Neves, M. J. Soares, A. Cruz, 3-6 Oct, Giessen, 2006

11. Películas finas de ZnO depositadas por pulverização catódica com RF-magnetrão, A.a.C.S. Lourenço, M. Peres, T. Monteiro, A. J. Neves, S. Pereira, E. Alves, V. S. Amaral, J. M. Vieira, 15ª Conferência Nacional de Física, 4-7 Setembro, Aveiro, 2006

12. Nanocristais de ZnO dopados com lantanídeos: Síntese, modificação de superfície e comportamento óptico, A. S. Pereira, M. Peres, S. Pereira, T. Monteiro, T. Trindade, 15ª Conferência Nacional de Física, 4-7 Setembro, Aveiro, 2006

13. Estudos de caracterização estrutural e óptica de amostras de ZnO monocristalinas não dopadas intencionalmente, M. Peres, A. Cruz, M. J. Soares, M. C. Carmo, A. J. Neves, T. Monteiro, U. Wahl, E. Alves, 15ª Conferência Nacional de Física, 4-7 Setembro, Aveiro, 2006

14. Estudo da qualidade cristalina e actividade óptica de monocristais de ZnO intencionalemnte implantados com iões terras raras e metais de transição, E. Rita, U. Wahl, E. Alves, M. Peres, T. Monteiro, 15ª Conferência Nacional de Física, 4-7 Setembro, Aveiro, 2006.

15. Lanthanide doped ZnO nanocrystals, Synthesis, surface modification and optical behaviour, A. S. Pereira, M. Peres, S. Pereira, T. Monteiro, T. Trindade, TNT 2006, Grenoble, Sep 2006.

16. ZnO Films Grown by Laser Ablation with and without Oxygen CVD, L. Bentes, R. Schwarz, P. Sanguino, O. Conde, M. Peres, T. Monteiro, O. Teodoro, E-MRS, Strasbourg, NICE, 2006

17. Optical studies in Er3+- doped ZnO nanocrystals, M. Peres, A. Cruz, M. J. Soares, A. Neves, T. Monteiro, A. S. Pereira, M. A. Martins, T. Trindade, E. Alves, E-MRS, Strasbourg, NICE, 2006.

18. Structure, composition and optical properties of rare earth doped ZnO nanocrystals., S. Pereira, T. Trindade, A. S. Pereira, MR Soares , T. Monteiro, M. Peres , E-MRS, Strasbourg, NICE, 2006.

19. Optical studies on ZnO nanocrystals doped with Eu^{3+}ions, M. Peres, A. Cruz, S. Pereira, M. R. Correia, M. J. Soares, A. Neves, M. C. Carmo, T. Monteiro, A. S. Pereira, M. A. Martins, T.

Trindade, E. Alves, S. S. Nobre, R. A. Sá Ferreira, Workshop on Low Dimensional Semiconductor Structures, Aveiro, Janeiro 2006.

20. Doped ZnO quantum dots: synthesis, surface modification and optical Behaviour, Angela Sofia Pereira, Marco Peres, Manuel A. Martins, Teresa Monteiro, TitoTrindade, Workshop on Low Dimensional Semiconductor Structures, Aveiro, Janeiro 2006.

21. Optical characterization of rare earth doped nano ZnO, M. Peres, T. Monteiro, M. J. Soares , A. Neves, S. Pereira, M. R. Correia, A. Cruz,T. Trindade, A. Pereira, M. Silva Workshop on Low Dimensional Semiconductor Structures, Aveiro, Janeiro 2006.

22. Chemical, structural and optical properties of ZnO nanocrystals doped with Eu
M. Peres, T. Monteiro, M. J. Soares , A. Neves, S. Pereira, M. R. Correia, A. Cruz,T. Trindade, A. Pereira, M. Silva 2nd Workshop on Optics of Self-Assembled semiconductor Nanostructures for new Devices in photonics and Electronics (SANDIE), Berlin, Jan 2006.

23. Doped ZnO quantum dots, A. S. Pereira, M. Peres, M. A. Martins, T. Monteiro, T. Trindade, Trends in nanoscience: Structure and functions, Kloster, Irsee, Germany 8-12 Oct. 2005.

24. Synthetic and photoluminescence studies on lanthanides doped ZnO nanostructures, A. C. Esteves, A. Neves, M. J. Soares, T. Monteiro, T. Trindade, Nanotecnología: la nueva revolución tecnológica, Pontevedra, Spain (September 05 a September 09) 2005.

25. A structural and photoluminescence study of self-assembled ZnO nanoparticles on Si, K. Giannakopoulos, N. Boukos, A. Travlos, T. Monteiro, M.J. Soares, M. Peres, A. Neves, M.C. Carmo, 3nd European Workshop on ZnO-based materials (Soxess) Gallipoli, Italy, 2005 (28 Sep -1 October)

26. ZnO Homoepitaxy on hydrothermal and melt-grown substrates by pulsed laser deposition, D. J. Rogers, F. Hosseini Teherani, A. Largeteau, G. Demazeau, J. Nause, C. Moisson, D. Turover, G. Garry, R. Kling, F. Reuss, C. Kirchner, T. Gruber, A. Waag, F. Jomard, P. Galtier, A. Lusson, T. Monteiro, M. J. Soares, A. Neves, M. Peres, M. C. Carmo, N. Barradas, E. Alves, 3nd European Workshop on ZnO-based materials (Soxess) Gallipoli, Italy, 2005 (28 Sep -1 October).

27. Optical and structural properties of ZnO crystals implanted with nitrogen, T. Monteiro, M. J. Soares, A. Neves, M. Peres, M. R. Correia, A. Cruz, M. C. Carmo, E. Alves, K. Lorenz, E. Wendler, W. Wesch, 3nd European Workshop on ZnO-based materials (Soxess) Gallipoli, Italy, 2005 (28 Sep -1 October).

28. Chemical, structural and optical properties of ZnO nanocrystals doped with Eu and Tb M. Peres, T. Monteiro, M. J. Soares , A. Neves, S. Pereira, M. R. Correia, A. Cruz,T. Trindade, A. Pereira, M. Silva 3nd European Workshop on ZnO-based materials (Soxess) Gallipoli, Italy, 2005 (28 Sep -1 October).

29. Investigations of ZnO thin films grown on GaAs substrates, D.J. Rogers , F. Hosseini Teherani, T. Monteiro, M. Soares, A. Neves, M. Carmo, S. Pereira, A. Lusson 3, E. Alves, N.P. Barradas, J. K. Morrod, K. A. Prior, P. Kung, A. Yasan & M. Razeghi, II-VI Conference, Poland 2005.

30. Luminescence and structural properties of defects in ion implanted ZnO T. Monteiro M. J. Soares A. J. Neves, M. Peres, A. Cruz, E. Alves, U. Wahl, E. Rita, II-VI Conference, Poland 2005.

31. Properties of ZnO films films grown under different O/Zn ratio in the precursors of diethyl zinc and tertiary butanol, J. Z. Wang, M. Peres, J. Soares, O. Gorochov, N. P. Barradas, E. Alves, J. E. Lewis, E. Fortunato, R. Martins, A. Neves, T. Monteiro, ICANS21, Lisboa 5-9 Set 05.

32. Optical active centres in ZnO samples, T. Monteiro, M.J. Soares, A. Neves, M.C. Carmo, S. Pereira, M.R. Correia, M. Peres, E. Alves, D. Rogers, F. Teherani, V. Munoz-SanJose, T. Trindade, A. Pereira ICANS21, Lisboa 5-9 Set 05.

33. MOCVD growth of ZnO layers and optical and structural analysis, M. J. Soares, T. Monteiro, A. J. Neves, M. C. Carmo, M. Peres E. Alves, E. Rita, U. Wahl, V. Munoz., ICEEEM Portalegre 2005.

34. Synthetic and photoluminescence studies on RE doped ZnO nanostructures, M. Peres, A. Neves, M. J. Soares, T. Monteiro, A. Pereira, A. C. Esteves, T. Trindade, E-MRS, Strasbourg, Maio 2005.

35. Optical and structural analysis of undoped and RE doped by ion implantation bulk ZnO samples, T. Monteiro, A. J Neves, M.C. Carmo, M. J. Soares, M. Peres, E. Alves, E. Rita, U. Wahl, E-MRS 2005, Strasbourg, Maio 2005.

36. Synthetic and photoluminescence studies on lanthanide doped ZnO structures, A. Pereira, A. Neves, T. Trindade, M. Soares, T. Monteiro, C. Esteves, M. Peres, Materiais 2005, 20-23 Março 2005, Aveiro.

37. Structural studies and influence on the photoluminescence of erbium doped nanocrystalline silicon thin films, F. Cerqueira, A. Neves, M. Peres, M. Soares, T. Monteiro, M. Stepikova, M. Losurdo, Materiais 2005, 20-23 Março 2005,Aveiro.

38. Optical and structural analysis of undoped and RE doped by ion implantation bulk ZnO samples, T. Monteiro, E. Alves, A. Neves, M.C. Carmo, M. Peres, U. Wahl, M. J. Soares, E. Rita, Materiais 2005, 20-23 Março 2005,Aveiro.

39. Layer-by-layer assembly of organically capped quantum dots, T. Trindade, A. Kholkin, A. Pereira, M. Neves, T. Monteiro, M. Peres, Materiais 2005, 20-23 Março 2005,Aveiro.

40. 1st Workshop on Optics of Self-Assembled semiconductor Nanostructures for new Devices in photonics and Electronics (SANDIE) – Optical and structural analysis of II/VI quantum dots - T. Monteiro, A. J. Neves, M. J. Soares, M.R.Correia, S.Pereira, M. Peres, M.C. Carmo, T. Trindade, A. Barros-Timmons, A.C.C. Esteves, M. C. Neves, A. Pereira, E. Alves, Berlin, Germany, 2005, (13-15 January).

41. Optical emissions of the ZnO films grown under different O/Zn ratio in precursors, J. Wang, T. Monteiro, A.J. Neves, M.J. Soares, M. Peres, O. Gorochov, 2nd European Workshop on ZnO-based materials (Soxess) Caernarfon, Bangor-Wales UK, 2004 (27-31 October).

42. Development of ZnO substrates from bulk hydrothermal crystals, D.Rogers, F. Teherani, A. Largeteau, G. Demazeau, C. Moisson, D. Turover, G. Garry, R. Kling, F. Reuss, C. Kirchner, T. Gruber, A. Waag, F. Jomard, P. Galtier, A. Lusson, T. Monteiro, M. Soares, A. Neves, M. Carmo, N. Barradas, E. Alves, 2nd European Workshop on ZnO-based materials (Soxess) Caernarfon, Bangor-Wales UK, 2004 (27-31 October).

43. Investigations of Arsenic doping ZnO thin films grown on GaAs substrates by pulsed laser deposition, D.Rogers, F. Teherani, A. Lusson, T. Monteiro, M. Soares, A. Neves, M. Carmo, N. Barradas, E. Alves, 2nd European Workshop on ZnO-based materials (Soxess) Caernarfon, Bangor-Wales UK, 2004 (27-31 October).

44. 2nd European Workshop on ZnO-based materials (Soxess) – Up conversion of luminescence in Tm doped ZnO T. Monteiro, A. J. Neves, M. J. Soares, M. Peres, J. Wang, E. Rita, E. Alves, Caernarfon, Bangor-Wales UK, 2004 (27-31 October).

45. 2nd European Workshop on ZnO-based materials (Soxess) - Time resolved PL ZnO bulk samples T. Monteiro, A. J. Neves, M. J. Soares, M. Peres, J. Wang, E. Rita, U. Wahl E. Alves, Caernarfon, Bangor-Wales UK, 2004 (27-31 October).

46. Stability and luminescence studies of Tm and Er implanted ZnO single crystals, E. Rita, E. Alves, U. Wahl, J.G. Correia, T. Monteiro, M.J. Soares, A. Neves, M. Peres, 14th International Conference on Ion Beam Modification of Materials (IBMM 2004), California, USA, September 5-10, 2004.

47. Synthetic and photoluminescence studies on ZnO particles, Angela Pereira, Marco Peres, Jorge Soares, Teresa Monteiro, Tito Trindade, ICCC36 (XXXVIth International Conference on Coordination Chemistry), México Agosto 2004.

48. Preparation and properties of semiconductor nanocrystals supported on submicron silica, Márcia Neves, Olinda Monteiro, Jorge Soares, Teresa Monteiro, Tito Trindade, ICCC36 (XXXVIth International Conference on Coordination Chemistry), México Agosto 2004.

49. PL studies on ZnO single crystals implanted with Thulium ions, M. Peres, J. Wang, M. J. Soares, A. Neves, T. Monteiro, E. Rita, U. Wahl, J.G. Correia, E. Alves , E-MRS 2004, Strasbourg, Maio 2004.

Índice

Publicações Resultantes desta Tese: VII
Comunicações resultantes desta Tese IX
Índice XV
Lista de Abreviaturas 1
Introdução 3
Referências 6
Capítulo 1: Propriedades do ZnO 9
1.1 Estrutura cristalina 9
1.2 Estrutura de bandas electrónicas (em $\vec{k} = \vec{0}$) e excitões livres do ZnO 14
1.3 Dinâmica da rede 18
Referências 20
Capítulo 2: Fundamentos teóricos e procedimento experimental 23
2.1 Fotoluminescência no ZnO 23
2.2 Análise espectral 31
2.2.1 Dependência com a temperatura 31
2.2.2 Dinâmica da recombinação 35
2.2.3 Efeito da intensidade de excitação 37
2.2.4 Efeito da energia de excitação 38
2.2.5 Transições ópticas e acoplamento vibrónico 40
2.2.5.1 – Interacção estática e probabilidade de transição 40
2.2.5.2 – Interacção dinâmica 44
2.3 Procedimento experimental 52
2.3.1. Fotoluminescência sob condições de estado estacionário 52
2.3.1.1 – Sistema dispersivo 52
2.3.1.2 – FTIR 54
2.3.2 – Excitação da luminescência 54
2.3.4 – Espectroscopia Resolvida no Tempo 55
2.3.5 – Desenvolvimento de software 55
2.4 Conclusões 55
Referências 56
Capítulo 3: Amostras de ZnO não dopadas intencionalmente 59
3.1 Introdução 59
3.2 Amostras monocristalinas 59
3.2.1 Caracterização a baixa temperatura 59
3.2.1 Efeito da temperatura 68
3.2.3 Espectroscopia resolvida no tempo 75
3.3 Filmes finos 81
3.3.1 – Filmes de ZnO/Al_2O_3 crescidos por MBE 81
3.3.2 – Filmes de ZnO/Al_2O_3 crescidos por MOCVD 82
3.3.3 – Filmes de ZnO crescidos por PLD (cortesia, Nanovation) 84
3.3.3.1 - ZnO/Al_2O_3 84
3.3.3.1 - ZnO/MgO e $ZnO/SrTiO_3$(STO) 86
3.3.4 – Filmes ZnO crescidos por RF (cortesia, CENIMAT & A.Lourenço/CICECO) 90
3.3.4.1 - ZnO/Al_2O_3 91
3.3.4.2 - ZnO/MgO 95
3.3.4.3 - ZnO/GaN 96
3.4 Nano ZnO 98
3.4.1 – Nanofios de ZnO crescidos por MOCVD (cortesia, Pohang University of Science and Technology) ... 98
3.4.2. – Nanocristais de ZnO sintetizados por via coloidal (cortesia, A.S.Pereira, T.Trindade/CICECO, Universidade de Aveiro) 102
3.5 Conclusões 105
Referências 106
Capítulo 4: Amostras de ZnO intencionalmente dopadas com iões lantanídeos 109
4.1 Introdução 109
4.2 Parâmetros fundamentais dos iões terras raras 109
4.3 Propriedades ópticas dos iões Pr^{3+} ($4f^2$) em amostras de ZnO 117

4.4 Propriedades ópticas dos iões Sm^{3+} ($4f^5$) em amostras de ZnO *123*
4.5 Propriedades ópticas dos iões Eu^{3+} ($4f^6$) em amostras de ZnO *126*
4.6 Propriedades ópticas dos iões Tb^{3+} ($4f^8$) em amostras de ZnO *132*
4.7 Propriedades ópticas dos iões Er^{3+} ($4f^{11}$) em amostras de ZnO *136*
4.8 Propriedades ópticas dos iões Tm^{3+} ($4f^{12}$) em amostras de ZnO *138*
4.9 Conclusões *143*
Referências *144*
Capítulo 5: Conclusões e trabalho futuro **147**
5.1 Conclusões *147*
5.2 Trabalho Futuro *148*
Lista de Tabelas **151**
Lista de Figuras **153**
Anexos **161**

Lista de Abreviaturas

A^0X	Excitão ligado a um aceitador neutro
CVD	Deposição química na fase de vapor
D^0X	Excitão ligado a um dador neutro
D^+	Dador ionizado
D^+X	Excitão ligado a um dador ionizado
DAP	Pares dador aceitador
e^-	Electrão
E_A	Energia de ligação do aceitador
Ea	Energia de activação térmica
e-A	Electrão-aceitador
eV	Electrão volt
E_D	Energia de ligação do dador
FCC	Rede cúbica de faces centradas
FX	Excitão livre
h^+	Buraco
HCP	Empacotamento hexagonal compacto
k	Constante de Boltzman
LO	Fonão longitudinal óptico
MBE	Epitaxia de feixe molecular
meV	Mili electrão volt
m_e	Massa efectiva do electrão
m_h	Massa efectiva do buraco
MOCVD	Deposição química de organo-metálicos na fase de vapor
ODMR	ressonância magnética detectada ópticamente
O_i	Oxigénio intersticial
PLE	Excitação da luminescência
PLD	Deposição por laser pulsado
RF	*Sputtering* por radiofrequência
RBS	Retrodispersão de rutherford
SCVT	(*seeded chemical vapour transport*)
TA	Fonão transversal acústico
TES	Estado excitado do excitão
τ_{rad}	Tempo de vida radiativo
τ_{nrad}	Tempo de vida não radiativo
UV	Ultravioleta
V_o	lacuna de oxigénio
V_{zn}	lacuna de zinco
w_{rad}	Probabilidade de transição radiativa
w_{nrad}	Pobabilidade transição não radiativa
Zn_i	Zinco intersticial

Introdução

O ZnO encontra-se incluído na família dos semicondutores do grupo II-VI formados a partir dos elementos dos grupos II e VI da tabela periódica. A maior parte destes semicondutores possuem elevada mobilidade de carga e são bons fotocondutores, sendo que o seu hiato energético cobre a gama espectral do ultravioleta até ao infravermelho. Dada a evolução das técnicas de crescimento a que se assistiu nas últimas décadas, este tipo de materiais é actualmente crescido com elevado grau de pureza e qualidade, diminuindo o seu custo de produção, o que os torna bastante competitivos para potenciais aplicações, nomeadamente no âmbito de dispositivos de interesse para a optoelectrónica. De modo análogo, as diferentes metodologias de síntese de nanoestruturas têm permitido um avanço significativo do conhecimento das propriedades fundamentais das mesmas e suas aplicações (entre as quais se incluem as biológicas). Refira-se por exemplo, que grande parte da actividade em nanoestruturas de semicondutores começou com estes compostos II-VI, nomeadamente o CdS e o CdSe.

No caso do ZnO, um semicondutor de elevado hiato directo (~3.3 eV à temperatura ambiente e cristaliza na fase hexagonal da wurtzite) conhecido desde 1935, os recentes progressos no desenvolvimento do crescimento de monocristais de elevada qualidade, e a possibilidade de o dopar tipo-p, fez renascer o interesse da comunidade científica sobre as potencialidades de aplicação em optoelectrónica deste óxido semicondutor. Uma das suas maiores características relaciona-se com o facto do mesmo possuir uma grande energia de ligação do excitão livre (~60 meV quando comparada com os ~26 meV do GaN - semicondutor da família III-V com um hiato energético de ~3.4 eV à temperatura ambiente, cristaliza na fase wurtzite e é actualmente vastamente utilizado como emissor de luz) que permite criar expectativas no âmbito de que o ZnO possa ser a base para dispositivos que funcionem por acção laser à temperatura ambiente ou mesmo acima desta. Simultaneamente, este material fornece oportunidades únicas para o fabrico de dispositivos de emissores de radiação sintonizáveis para aplicações optoelectrónicas, electrónica transparente, sensores, aplicações aeroespaciais (visto ser uma material extremamente estável aos efeitos da radiação), actuador mecânico, dispositivos piezoeléctricos e piroeléctricos e aplicações baseadas em spin (*spintronics*).

Os primeiros trabalhos sobre este *velho* semicondutor agora reciclado e renovado datam, como referido previamente, de 1935. Foi nas décadas de 30 a 70 que surgiram os primeiros resultados referentes às propriedades estruturais [1], e vibracionais [2]. Foi também nesta altura que vários autores contribuíram para um maior conhecimento dos centros opticamente activos neste material [3]. Em 1967 [4] foi realizado pela primeira vez um emissor de luz (com muito baixa eficiência) baseado em ZnO utilizando uma heteroestrutura em que o Cu_2O foi usado como material do tipo p. Passados cerca de meio século, ainda nos dias de hoje, o maior problema relacionado com este material está relacionado com a dificuldade de,

de uma forma reprodutível e controlada, se obter a dopagem tipo-p imprescindível para a realização de dispositivos emissores de luz no azul/ultravioleta e díodos laser. Recentemente vários grupos de investigação atingiram resultados promissores quanto à dopagem p em filmes finos de ZnO crescidos em diferentes substratos. Contudo, e tal como referido previamente, tais resultados são questionáveis uma vez que existe grande dificuldade na reprodução dos mesmos, assim como esclarecer a importância da influência do substrato nas medidas de efeito de Hall. De um modo genérico as tentativas de dopagem p do ZnO têm-se baseado na incorporação de elementos do grupo I (Li, Na e K) [5, 6] como substituinte do Zn elementos do grupo V (ex. As, N) como substituintes do O sendo que todos estes tem uma baixa solubilidade [7]. As razões apontadas para as dificuldades da dopagem p prendem-se com o facto deste material de largo hiato possuir uma massa do polarão para a lacuna de $m_h^* \sim 0.7\ m_0$ e constante dieléctrica estática de $\varepsilon \sim 7$ [8] sendo então esperadas energias de ligação para os aceitadores da ordem dos 200-300 meV. O que significa que à temperatura ambiente só uma pequena concentração destes aceitadores contribuem para a formação de buracos livres, e como se sabe para a realização de dispositivos é necessária uma concentração de buracos livres da ordem dos 10^{17}-10^{18} buracos/cm^{-3} [9-12].Um outro factor a realçar e não menos importante inerente à dificuldade da dopagem p corresponde ao papel dos defeitos intrínsecos do ZnO (ex. V_{Zn}, $V_{O,}$ O_{int}, Zn_{int}, etc) que podem criar complexos com os diferentes dopantes [13, 14] e assim influenciarem a condutividade do material.

Para a construção de dispositivos é pois óbvia a necessidade de um conhecimento detalhado dos defeitos e impurezas comummente presentes no material. Nesta perspectiva as técnicas ópticas e em particular a fotoluminescência são particularmente relevantes para a caracterização de defeitos e/ou impurezas opticamente activas. A correlação dos espectros ópticos com medidas complementares (tais como as que caracterizam as propriedades estruturais, eléctricas e magnéticas) é particularmente relevante na prossecução de estudos que mostrem, de forma não ambígua, o papel dos defeitos neste óxido semicondutor. A título de exemplo, refira-se a controvérsia existente na literatura, de há 50 anos para cá, sobre a origem dos defeitos intrínsecos (ou não) que estão na origem da banda larga não estruturada observada na região verde/laranja do espectro electromagnético quando se excitam amostras de ZnO com fotões com energia superior à do hiato. Esta será uma das bandas de luminescência abordadas no decorrer desta tese e espera-se que o trabalho realizado sobre a mesma permita contribuir para a clarificação dos seus mecanismos de povoamento e extinção térmica. Para além desta contribuição, abordar-se-ão também as transições de excitões ligados a impurezas e será efectuada uma comparação entre várias amostras monocristalinas crescidas por diferentes técnicas e que apresentam transições excitónicas dominantes distintas e que eventualmente colocam em causa que a condutividade tipo n do ZnO se deva exclusivamente ao H como referido por alguns autores actuando como um dador superficial [15, 16].

Para além da importância do conhecimento dos defeitos para o controlo e fabrico de dispositivos ópticos uma outra abordagem não menos importante consiste na tentativa de

realizar emissores de luz baseados na incorporação de iões terras raras. Em particular é vastamente conhecido que as emissões no azul (ex. Tm^{3+}), verde (ex.Tb^{3+}, Er^{3+}) e vermelho (ex. Eu^{3+}, Sm^{3+}) poderão contribuir para a obtenção de luz branca baseada em tecnologia de semicondutores (a título de exemplo citam-se alguns dos trabalhos nesta temática realizados em GaN [17]). Embora as aplicações optoelectrónicas sejam provavelmente as que mais impulsionam os mercados, é óbvio que não podemos deixar de referir a importância da obtenção de tais fontes de radiação à escala nanométrica, nomeadamente para potenciais aplicações em biologia e medicina (diagnóstico e marcadores biológicos). Deste modo, desenvolvemos estudos em amostras monocristalinas intencionalmente dopadas com iões lantanídeos e estendemos a análise a filmes finos e nanocristais de ZnO sintetizados por via química.

Este trabalho inicia-se com um primeiro capítulo relativo às propriedades do ZnO onde se apresentarão algumas das propriedades relevantes do mesmo, assim como o estado do conhecimento sobre o material. Simultaneamente serão já introduzidas algumas das questões em aberto sobre o ZnO e que ao longo desta dissertação se pretendem discutir e contribuir para a sua clarificação. No segundo capítulo apresentam-se e descrevem-se as técnicas experimentais utilizadas no âmbito dos objectivos do trabalho, nomeadamente as técnicas de caracterização óptica. De um modo sintético são ainda referidas algumas das técnicas complementares utilizadas na caracterização das amostras de ZnO em estudo. No terceiro e quarto capítulo serão apresentados, analisados e discutidos os resultados experimentais obtidos para amostras monocristalinas, filmes e nanocristais (não dopados e intencionalmente dopados), respectivamente. Optou-se ao longo deste trabalho por apresentar conclusões sumárias no final de cada capítulo assim como a respectiva bibliografia. No entanto último capítulo desta tese apresenta-se de forma consolidada e sistemática as conclusões do trabalho e as perspectivas de trabalho futuro nesta área. A dissertação consta ainda com alguns apêndices que são apresentados pós conclusões finais e são mencionados ao longo do texto.

Referências

[1] C. W. Bunn, "The lattice-dimensions of zinc oxide," *Proceedings of the Physical Society*, vol. 47, pp. 835-842, 1935.

[2] T. C. Damen, S. P. S. Porto, e B. Tell, "Raman Effect in Zinc Oxide," *Physical Review*, vol. 142, pp. 570-574, 1966.

[3] Mollwo E, *Z. Angew. Phys.*, vol. 6, pp. 257,1954.

[4] I. T. Drapak, "Visible Luminescence of a Zno-Cu_2O Heterojunction," *Soviet Physics Semiconductors-Ussr*, vol. 2, 1968.

[5] O. F. Schirmer, "Structure of Paramagnetic Lithium Center in Zinc Oxide and Beryllium Oxide," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 29, pp. 1407-1412, 1968.

[6] O. F. Schirmer e D. Zwingel, "Yellow Luminescence of Zinc Oxide," *Solid State Communications*, vol. 8, pp. 1559-1563, 1970.

[7] G. F. Neumark, "Achievement of Well Conducting Wide-Band-Gap Semiconductors - Role of Solubility and Nonequilibrium Impurity Incorporation," *Physical Review Letters*, vol. 62, pp. 1800-1803, 1989.

[8] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Strassburg, M. Dworzak, U. Haboeck, e A. V. Rodina, "Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO," *Physica Status Solidi B-Basic Research*, vol. 241, pp. 231-260, 2004.

[9] M. Joseph, H. Tabata, e T. Kawai, "p-type electrical conduction in ZnO thin films by Ga and N codoping," *Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters*, vol. 38, pp. L1205-L1207, 1999.

[10] M. Joseph, H. Tabata, H. Saeki, K. Ueda, e T. Kawai, "Fabrication of the low-resistive p-type ZnO by codoping method," *Physica B*, vol. 302, pp. 140-148, 2001.

[11] D. C. Look, D. C. Reynolds, C. W. Litton, R. L. Jones, D. B. Eason, e G. Cantwell, "Characterization of homoepitaxial p-type ZnO grown by molecular beam epitaxy," *Applied Physics Letters*, vol. 81, pp. 1830-1832, 2002.

[12] Y. R. Ryu, S. Zhu, D. C. Look, J. M. Wrobel, H. M. Jeong, e H. W. White, "Synthesis of p-type ZnO films," *Journal of Crystal Growth*, vol. 216, pp. 330-334, 2000.

[13] A. Garcia e J. E. Northrup, "Compensation of P-Type Doping in ZnSe - the Role of Impurity-Native Defect Complexes," *Physical Review Letters*, vol. 74, pp. 1131-1134, 1995.

[14] D. B. Laks, C. G. Vandewalle, G. F. Neumark, e S. T. Pantelides, "Role of Native Defects in Wide-Band-Gap Semiconductors," *Physical Review Letters*, vol. 66, pp. 648-651, 1991.

[15] A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, e C. G. Van de Walle, "First-principles study of native point defects in ZnO," *Physical Review B*, vol. 61, pp. 15019-15027, 2000.

[16] Y. M. Strzhemechny, H. L. Mosbacker, D. C. Look, D. C. Reynolds, C. W. Litton, N. Y. Garces, N. C. Giles, L. E. Halliburton, S. Niki, e L. J. Brillson, "Remote hydrogen plasma doping of single crystal ZnO," *Applied Physics Letters*, vol. 84, pp. 2545-2547, 2004.

[17] A. J. Steckl, J. C. Heikenfeld, D. S. Lee, M. J. Garter, C. C. Baker, Y. Q. Wang, e R. Jones, "Rare-earth-doped GaN: Growth, properties, and fabrication of electroluminescent devices," *Ieee Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 8, pp. 749-766, 2002.

Capítulo 1: Propriedades do ZnO

1.1 Estrutura cristalina

A maioria dos semicondutores II-VI de largo hiato cristaliza na estrutura cristalina hexagonal modificada (wurtzite) ou na estrutura cúbica da blenda de zinco. Nestas estruturas semelhantes, cada catião é rodeado por quatro aniões em coordenação tetraédrica típica de ligações covalentes sp^3, embora estes materiais possuam um substancial carácter iónico. Para além destas, os compostos II-VI podem também cristalizar na estrutura cúbica do cloreto de sódio. Os arranjos atómicos correspondentes às estruturas mencionadas estão representados na Figura 1.1.

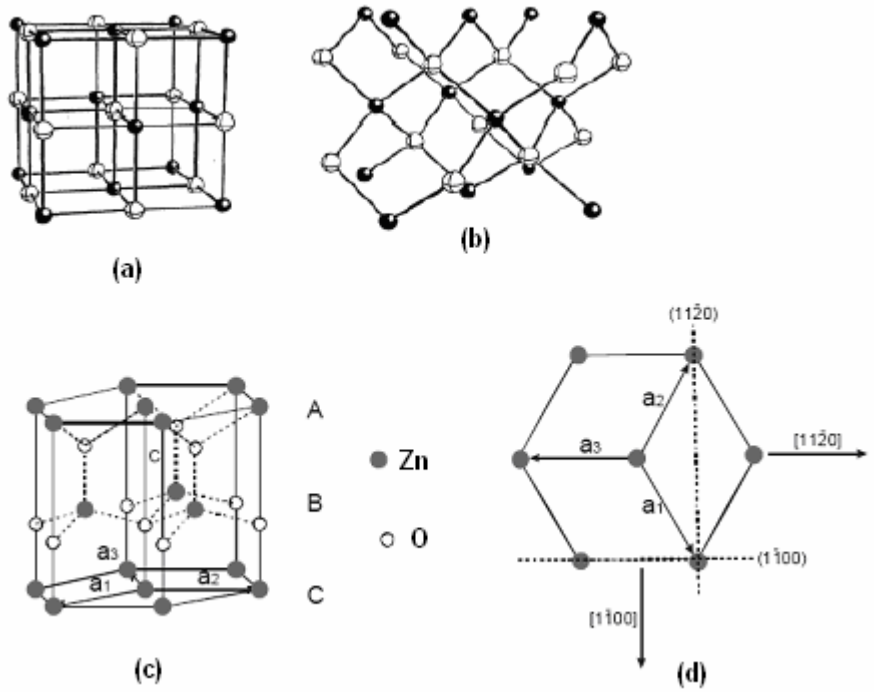


Figura 1. 1– Estruturas cristalinas frequentemente observadas nos materiais II-VI de largo hiato. (a) NaCl, (b) blenda de zinco, (c) wurtzite, (d) vista segundo o eixo-c do plano (0001) indicando as direcções cristalográficas e respectivos planos. Os índices de Miller para a rede hexagonal são os comummente utilizados na literatura. (Figura adaptada [1])

A estrutura da blenda de zinco pode ser descrita como duas redes cúbicas de faces centradas (fcc) interpenetradas (uma correspondente aos elementos do grupo II e outra do grupo VI), com uma das redes deslocada ao longo do eixo [111] por ¼ do parâmetro de rede. Existem quatro átomos por célula unitária e cada átomo do grupo II encontra-se em coordenação tetraédrica com átomos do grupo VI e vice-versa. O grupo espacial da estrutura corresponde a

$F\bar{4}3m$ (T_d^2). No caso da estrutura cúbica tipo-NaCl (grupo espacial Fm3m (O_h^5)) a rede é descrita como uma rede de Bravais fcc, sendo a base constituída por um ião de um dos tipos em (000) e o outro ião do tipo oposto em (1/2,1/2,1/2), separados por metade da diagonal de corpo do cubo unitário. O número de coordenação na estrutura é seis. A estrutura wurtzite (grupo espacial $P6_3mc$ (C^4_{6v})) pode ser simplesmente descrita como duas sub redes hexagonais (empacotamento hexagonal compacto (hcp)) cada com um tipo de átomos deslocados segundo o eixo-c de 3/8 da altura da célula. Cada átomo do grupo II é coordenado por quatro do grupo VI e, vice-versa. A estrutura cristalina hexagonal dos semicondutores II-VI pode ser descrita pelo comprimento da aresta do hexágono basal, *a*, a altura *c* do prisma hexagonal e pelo parâmetro interno *u* definido como o comprimento da ligação anião-catião segundo o eixo (0001). A estrutura termodinamicamente mais estável para o ZnO corresponde à estrutura wurtzite. Nesta, as quatro ligações tetraédricas (ver Figura 1.2) em torno de um átomo não são equivalentes, em particular a paralela ao eixo-*c* é distinta das outras três. Tal é evidenciado pela razão axial c/a e pelo parâmetro interno da célula *u* que se desviam dos valores correspondentes para a estrutura ideal, $c/a = \sqrt{8/3} = 1.633$ e 3/8, respectivamente.

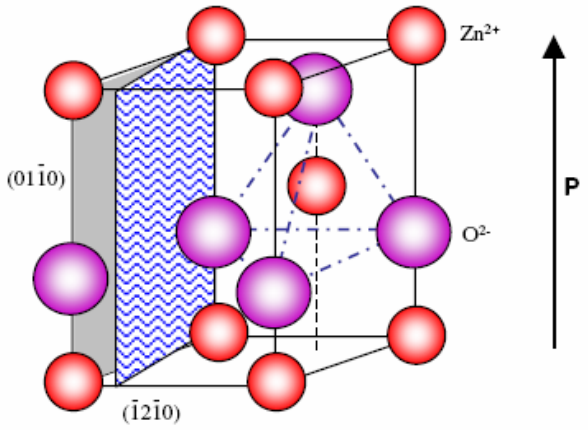


Figura 1. 2– Orientação dos tetraedros na estrutura wurtzite do ZnO [2].

Dada a coordenação tetraédrica das estruturas da blenda de zinco e wurtzite os quatro próximos vizinhos e os doze segundo próximo vizinhos possuem as mesmas distâncias de ligação em ambas as estruturas. As principais diferenças residem na sequência de empacotamento dos planos diatómicos adjacentes. Nenhuma das estruturas mencionadas possui simetria de inversão e, consequentemente, o ZnO exibe polaridade cristalográfica, ou seja, os planos (111) nas estruturas da blenda de zinco e NaCl e os planos basal (0001) na estrutura wurtzite diferem dos ($\bar{1}\bar{1}\bar{1}$) e (000$\bar{1}$), respectivamente. De acordo com o convencionalmente aceite o eixo [0001] aponta da face do plano O para o plano de Zn e corresponde à direcção positiva de z, ou seja, quando as ligações segundo a direcção *c* são do catião para o anião a polaridade é designada como polaridade - Zn e por polaridade - O quando as ligações ocorrem do anião para o catião. Os iões de cargas opostas produzem

superfícies (0001), terminadas em Zn, positivamente carregadas e superfícies $(000\bar{1})$, terminadas O, negativamente carregadas. A Figura 1.3 representa uma ilustração esquemática das diferentes polaridades no ZnO com a estrutura wurtzite.

Muitas das propriedades do ZnO dependem também da sua polaridade, entre as quais o crescimento e rugosidade da superfície, polimento químico e mecânico, geração de defeitos e plasticidade, polarização espontânea (piroelectricidade) e piezoelectricidade. Torna-se óbvio que para os objectivos de caracterização óptica do ZnO tal facto seja também relevante. A Tabela 1.1 apresenta uma compilação de um conjunto de propriedades fundamentais do ZnO na estrutura wurtzite.

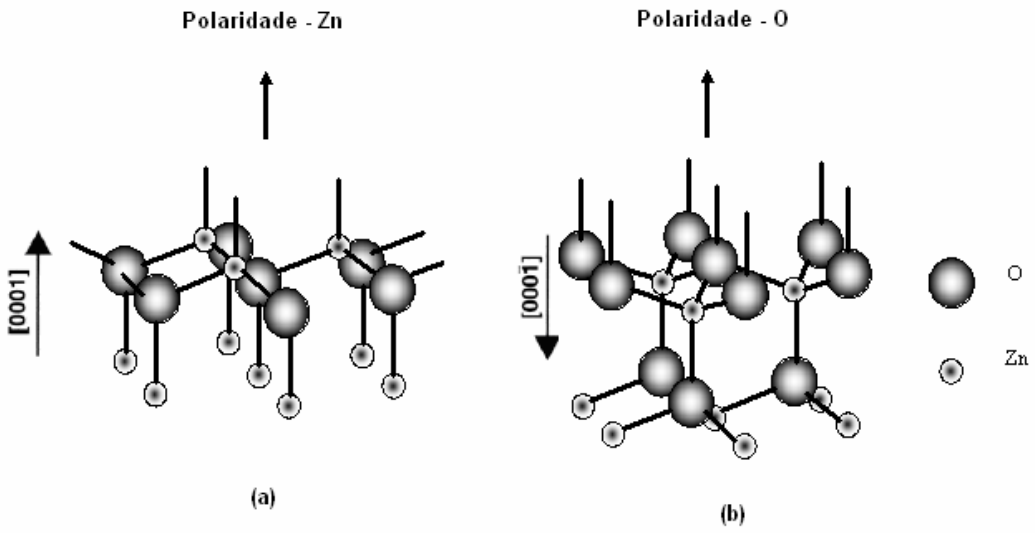


Figura 1. 3– Diferentes polaridades (terminação em Zn e O) do ZnO wurtzite [3].

Tabela 1. 1– Propriedades do ZnO com a estrutura wurtzite [4].

Propriedade	Valor
Parâmetros de rede a 300K	
a_0	0.32495 nm
b_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 300K	wurtzite
Ponto de fusão	1975 ºC
Condutividade térmica	0.6, 1-1.2
Coeficiente linear de expansão térmica	a_0: 6.5x10^{-6} C_0: 6.5x10^{-6}
Constante dieléctrica	8.656
Índice de refracção	2.008, 2.029
Energia de *gap*	3.4 eV gap directo
Concentração de cargas intrínsecas	>10^6 cm^{-3} (máximo tipo n>10^{20}cm^{-3} electrões; máximo tipo p>10^{17}cm^{-3} buracos
Energia de ligação do excitão	60 meV
Massa efectiva do electrão	0.24
Mobilidade de Hall do electrão a 300K para baixa condutividade do tipo n	200 cm^{2}V/s
Massa efectiva do buraco	0.59
Mobilidade do buraco a 300K para baixa condutividade do tipo p	5-50 cm^{2}V/s

As amostras analisadas neste trabalho correspondem a monocristais de ZnO crescidos por diferentes metodologias (*vapor phase*, *melt growth* e *hydrothermal*), filmes finos crescidos em diferentes substratos (ZnO, Al_2O_3, MgO e GaN) por técnicas distintas (MBE, MOCVD, PLD e RF) e nanoestruturas de ZnO produzidas por MOCVD e por síntese coloidal. Independentemente dos substratos e métodos de crescimento utilizados os filmes de ZnO tem tendência para o crescer com orientação (0001) de modo a minimizar a energia livre de superfície. Contudo, a maioria dos filmes são policristalinos. Embora entre a safira e o ZnO não se verifique uma grande compatibilidade entre os parâmetros estruturais e coeficientes de expansão térmica (ver Tabela 1.2) a Al_2O_3 tem sido vastamente utilizada como substrato para o crescimento heteroepitaxial, dado ao seu baixo custo e disponibilidade de *wafers* com grandes áreas.

Tabela 1. 2– Parâmetros de rede e coeficientes de expansão térmica de materiais vulgarmente utilizados como substratos para o ZnO [1].

Material	**Estrutura cristalina**	**Parâmetros de rede a , c (Å)**	**Compatibilidade (*mismatch*) %**	**Coeficientes de expansão térmica α ($\alpha_a.10^6$ $\alpha_c.10^6$), K^{-1}**
ZnO	Hexagonal	3.252 5.213	----------	2.9 4.75
GaN	Hexagonal	3.189 5.185	1.8	5.17 4.55
AlN	Hexagonal	3.112 4.980	4.5	5.3 4.2
α-Al_2O_3	Hexagonal	4.757 12.983	32 18.4 % no plano com rotação de 30º	7.3 8.1
6H-SiC	Hexagonal	3.080 15.117	3.5	4.2 4.68
Si	Cúbica	5.430	40.1	3.59
$ScAlMg_4$	Hexagonal	3.246 25.195	0.09	
GaAs	Cúbica	5.652	42.4	6
$SrTiO_3$	Cúbica	3.905	20	
MgO	Cúbica	4.203	9	10.5

Nos substratos (0001) de safira os filmes de ZnO crescem normalmente com a orientação (0001). O parâmetro de rede *a* (plano basal) dos filmes de ZnO crescido deste modo possui uma incompatibilidade de rede de cerca de 31.6% com o da safira, sendo que a mesma é defenida por (*lattice mismatch)* é definida por $\varepsilon = (a_{sub} - a_{ZnO})/a_{sub}$. O sinal positivo ou negativo para ε reflecte uma tensão tênsil ou compressiva, respectivamente. De modo a acomodar a rede do ZnO na safira, ocorre uma rotação de 30° no plano basal como se ilustra na Figura 1.4, presumivelmente devido à ligação preferencial dos átomos de Zn com os de O da safira (constante de rede da sub rede do oxigénio, 2.75Å), conduzindo à redução da incompatibilidade de rede para -18.4% (compressivo).

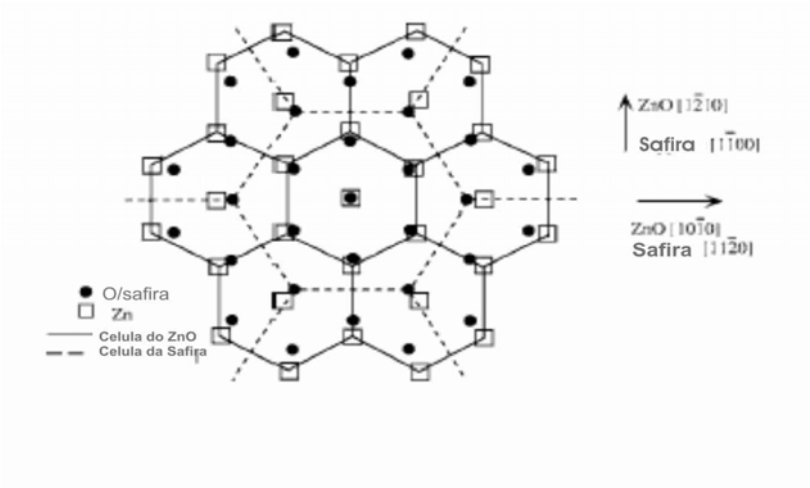


Figura 1. 4– Representação esquemática das relações epitaxiais do ZnO (0001) crescido sobre safira (0001) [1].

.A ligação química dos átomos de superfície das duas polaridades conduz a diferentes impactos na preparação das superfícies e resultados finais dos filmes. Sob fornecimento excessivo de Zn a superfície é menos rugosa no substrato de ZnO orientado segundo –*c* ou $\left[000\bar{1}\right]$ (face O) do que quando o substrato está orientado segundo +*c* ou $\left[0001\right]$ (face Zn). Nesta última, observa-se que a superfície é totalmente recoberta por elevações [5] daí que se admita que a face O é favorável para o crescimento.

1.2 Estrutura de bandas electrónicas (em $\vec{k}=\vec{0}$) e excitões livres do ZnO

A estrutura de bandas electrónicas de um dado semicondutor é determinante na identificação das suas potencialidades de aplicação. O ZnO é um forte candidato para aplicações em dispositivos optoelectrónicos a operarem na região de pequenos comprimentos de onda (ultravioleta). Uma das propriedades que conduzem a este efeito, relaciona-se com o facto do mesmo corresponder a um semicondutor de hiato energético directo, isto é, o nível de energia mínimo da banda de condução, e o nível de energia máximo da banda de valência ocorrem no mesmo valor $\vec{k}=\vec{0}$ do espaço dos momentos. Daqui resulta uma eficiente emissão de radiação no ultravioleta, tendo em consideração que a separação entre as bandas de energia é ~3.4 eV a temperaturas criogénicas [6].Quando fotões com energia superior à energia de hiato iluminam o semicondutor, são opticamente excitados electrões da banda de valência para a banda de condução deixando buracos (*holes*) na banda de valência. Estes portadores atraem-se mutuamente através de forças de Coulomb, influenciados apenas pela constante dieléctrica do material e constituem a excitação elementar do cristal designada por *excitão*.
Por acção do campo cristalino e interacção spin-órbita a banda de valência do ZnO (construída a partir dos estados 2p dos átomos de O e 3d dos átomos de Zn) é desdobrada em três sub-bandas denotadas por A $\left(\Gamma_7^v\right)$, B $\left(\Gamma_9^v\right)$ e C $\left(\Gamma_7^v\right)$ [6, 7]. A banda de condução, é originada a partir dos estados 4s dos átomos de Zn e possui simetria $\left(\Gamma_7^c\right)$. A Figura 1.5 ilustra a estrutura de bandas electrónicas do ZnO próxima de $\vec{k}=\vec{0}$ (ponto Γ). Informação mais detalhada sobre a estrutura de bandas de energia calculadas teoricamente em função do vector de onda pode ser consultada por exemplo em [1, 7].

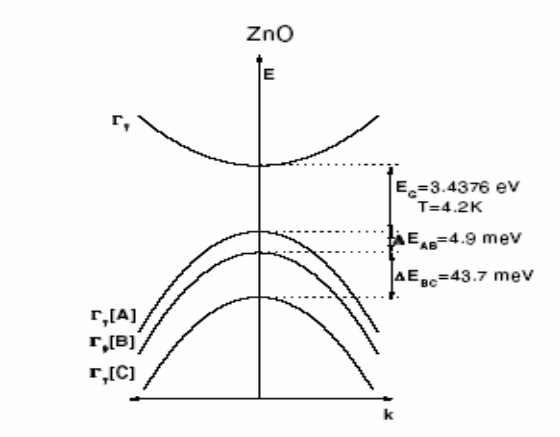


Figura 1. 5– Estrutura de bandas electrónicas do ZnO com a estrutura wurtzite, próximo do ponto Γ [6].

Após a excitação óptica de electrões da banda de valência para a de condução, o processo de relaxação mais simples corresponde à aniquilação do excitão, ou seja, à recombinação electrão-buraco, sendo as ressonâncias correspondentes comummente designadas por excitões livres A, B e C. Este sistema electrão-buraco é livre de se movimentar pelo cristal e constitui um sistema análogo ao do átomo de hidrogénio. Consequentemente, podemos determinar de forma aproximada, os níveis de energia destes excitões utilizando para o efeito os níveis de energia de Rydberg do átomo de hidrogénio, modificados pela massa reduzida do sistema electrão-buraco e pela constante dieléctrica relativa do cristal. A energia de ligação do excitão é então expressa por [8].

$$E_{ligação}(n) = \frac{e^4 \mu}{2\left(4\pi\hbar\varepsilon_r\right)^2 n^2} = \frac{\mu}{m_0 \varepsilon_r^2} \frac{R_H}{n^2} \; com \; n = 1,2,3... \tag{1.1}$$

onde R_H é a constante de Rydberg para o átomo de hidrogénio (13.6 eV), m_0 a massa do electrão livre, μ a massa reduzida efectiva do sistema electrão-buraco ($1/\mu = 1/m_e^* + 1/m_h^*$; as massas efectivas do electrão e buraco em unidades de m_0 estão indicadas na Tabela 1.1) e *n* o número quântico principal. O raio do sistema electrão-buraco para excitões de Mott-Wanier pode ser também calculado à luz do modelo Bohr, $r_n = \left(m_0 \varepsilon_r a_B / \mu\right) \times n^2$ onde a_B=5.29x10^{-11}m corresponde ao raio de Bohr. Valores de 1.4 nm e 2.4 nm estão documentados na literatura [9, 10], para o raio do excitão livre no ZnO.

A recombinação excitónica ocorre a energias inferiores à energia de hiato de acordo com

$$E_{recombinação} = E_{hiato} - E_{ligação} \tag{1.2}$$

sendo que, de acordo com o que ficou mencionado anteriormente, a energia de ligação do excitão corresponde à energia necessária para a ionização do sistema electrão-buraco, no

estado fundamental (n=1). Os valores experimentais para a energia de ligação para os excitões livres no ZnO correspondem sensivelmente a 60 meV [6], um dos valores mais altos observados em semicondutores, e que pode conduzir à observação de acção laser mesmo a temperaturas superiores à da temperatura ambiente.

Em 1960 D. G. Thomas [10] apresentou os primeiros estudos sobre a absorção fundamental e estrutura excitónica do ZnO. A temperaturas criogénicas mediu espectros de absorção e reflectância de cristais polidos de ZnO crescidos pela fase vapor. Os espectros de reflexão observados a 4.2 K para orientações do vector campo eléctrico perpendicular e paralelo ao eixo-c estão representados na Figura 1.6. As três ressonâncias observadas a 4.2 K foram atribuídas a transições de excitões livres (n=1) envolvendo buracos em cada uma das três bandas de valência. A esta temperatura, Thomas identificou também transições correspondentes a n=2, permitindo efectuar uma estimativa da energia de ligação do excitão com base no modelo hidrogenóide, utilizando as energias do estado fundamental e excitado ($E_{ligação}$=4/3 ($E_{n=2}$-$E_{n=1}$)).

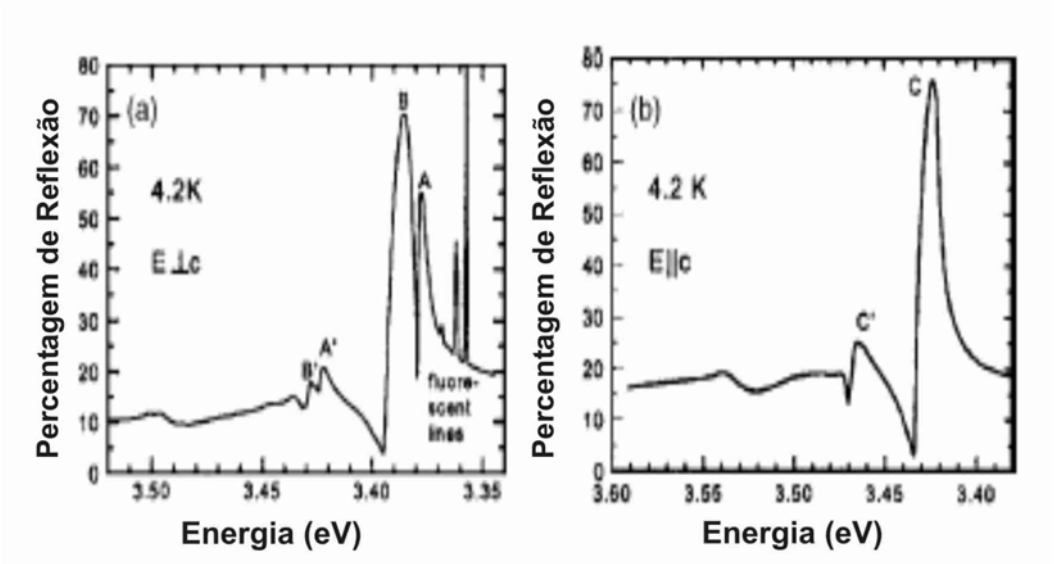


Figura 1. 6–Epectros de reflexão realizados a 4.2k adaptados de [10]. a) Com E perpendicular a *c* b) Com E paralelo a *c*.

O estudo da recombinação excitónica no ZnO tem sido também vastamente explorado utilizando a técnica de fotoluminescência. Nas Figuras 1.7 e 1.8 ilustram-se espectros de fotoluminescência registados a 10 K na região de altas energias, correspondentes à emissão de excitões livres. A estrutura fina observada na Figura 1.7 demonstra a presença de polaritões resultantes do acoplamento de excitões com fotões, típico de materiais polares.

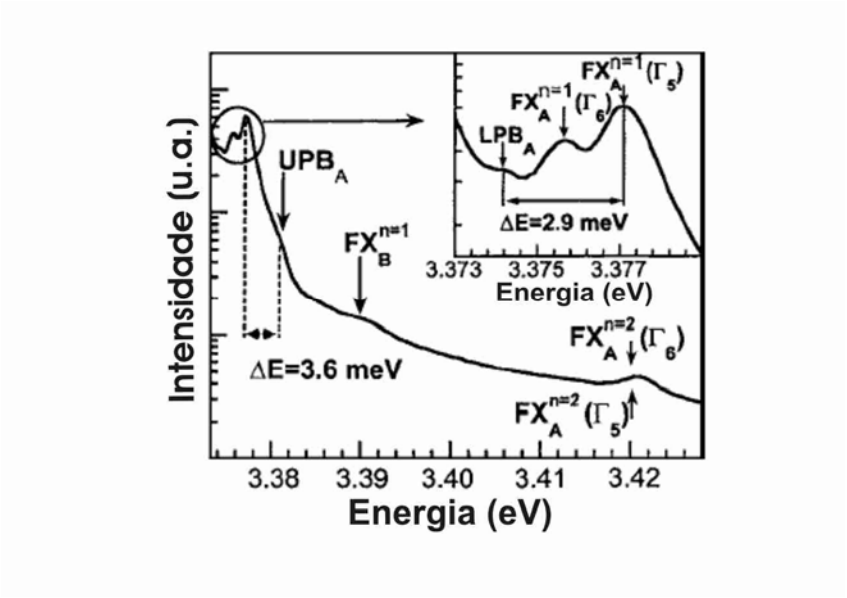


Figura 1. 7–Estrutura fina da zona excitónica numa amostra monocristalina de ZnO, espectros adaptados de [11].

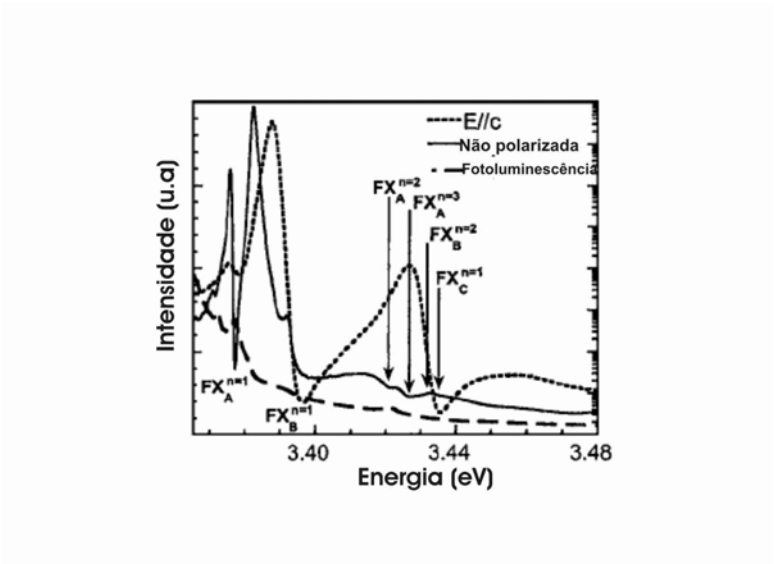


Figura 1. 8–Espectros de reflexão adaptados de [11] em que se pode ver para comparação o espectro de fotoluminescência ambos realizados a 10K.

1.3 Dinâmica da rede

Para a compreensão e análise dos centros opticamente activos no ZnO, é fundamental o reconhecimento dos modos vibracionais do semicondutor. As propriedades vibracionais do ZnO são conhecidas desde 1966 [12-14]. O ZnO com a estrutura wurtzite possui quatro átomos por célula unitária e consequentemente doze modos vibracionais como se indica na Tabela 1.3

Tabela 1. 3– Modos ópticos e acústicos no cristal de ZnO com simetria wurtzite

Tipo de modos	**Número de modos**
Acústico longitudinal (LA)	1
Acústico transversal (TA)	2
Total de modos acústicos	3
Óptico longitudinal (LO)	(4) – 1 = 3
Óptico transversal (TO)	2 (4) – 2 = 6
Total de modos ópticos	3 (4) – 3 = 9
Total de modos	3 (4) = 12

Nas estruturas hexagonais, grupo espacial C_{6v}, a teoria de grupos prevê oito conjuntos de modos normais de vibração no centro de zona (ponto Γ): $2A_1 + 2E_1 + 2B_1 + 2E_2$. Entre estes, um conjunto de modos A_1 e E_1 são acústicos, restando portanto 6 modos ópticos ($A_1 + E_1 + 2B_1 + 2E_2$). Em dispersão Raman todos os modos são opticamente activos à excepção dos modos B_1 que são inactivos. Devido à sua natureza polar, os modos A_1 e E_1 desdobram-se em ópticos longitudinais (A_1-LO, E_1-LO) e ópticos transversais (A_1-TO, E_1-TO). Os modos A_1 e B_1 correspondem a deslocamentos atómicos segundo o eixo-*c*, enquanto que os E_1 e E_2 conduzem a deslocamentos atómicos perpendiculares a c. Consequentemente, os modos A_1 e E_1 tanto são activos em Raman como no infravermelho enquanto que os E_2 são apenas activos em Raman. O modo E_2 de baixa frequência está associado com as vibrações da sub rede de Zn, enquanto que o modo E_2 de alta frequência envolve apenas átomos de O. Na Tabela 1.4 adaptada de [1], fornece-se uma lista de frequências de fonões ópticos e acústicos observados no centro de zona assim como o resultado de alguns cálculos teóricos.

Tabela 1. 4 Modos vibracionais para o ZnO wurtzite no centro da zona de Brillouin obtidos por espectroscopia IR e espectroscopia Raman comparados com valores calculados teoricamente.

Simetria	Espectroscopia Raman	Espectroscopia IR	Valor Teórico Calculado
A_1-TO	380(2),[a] 379(2),[b] 380,[c] 380,[d] 378,[e] 380[f]	380[g]	382,[h] 386[i]
E_1-TO	409(2),[a]410(2),[b] 407,[c] 413,[d] 409.5[e]	409.1(0.9),[a] 408.2(0.3),[b] 412[g]	316,[h] 407[i]
A_1-LO	574,[d] 576,[e] 579,[d] 579[f]	574.5(0.3),[a] 577.1(0.4),[b] 570[g]	548[h]
E_1-LO	587(2),[a] 591(2),[b] 583,[c] 588,[e] 591[d]	588.3(0.7),[a] 592.1(0.2),[b] 591[g]	628[h]
E_2-low	102(1),[a] 102(1),[b] 101,[c] 101,[d] 98,[e] 99[f]		126,[h] 98[i]
E_2-high	438(1),[a] 437(1),[b] 437,[c] 444,[d] 437.5,[e] 438[f]		335,[h] 433[i]
B_1-low			240
B_2-high			540

a) ZnO crescido epitaxialmente sobre safira [15].

b) ZnO monocristalino [15].

c) Espectro de raman de ZnO [14] .

d) Espectro raman de ZnO [16].

e) Espectro raman de ZnO [17].

f) Espectro raman de filme de ZnO [18].

g) Reflexão IR [19].

h) Cálculos teóricos [20].

i) Cálculos teóricos [21].

Referências

[1] U. Ozgur, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. J. Cho, e H. Morkoc, "A comprehensive review of ZnO materials and devices," *Journal of Applied Physics*, vol. 98, 2005.

[2] Z. L. Wang, "Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications," *Journal of Physics-Condensed Matter*, vol. 16, pp. R829-R858, 2004.

[3] O. Ambacher, "Growth and applications of Group III nitrides," *Journal of Physics D-Applied Physics*, vol. 31, pp. 2653-2710, 1998.

[4] S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, and T. Steiner, "Recent progress in processing and properties of ZnO," *Progress in Materials Science*, vol. 50, pp. 293-340, 2005.

[5] K. Sakurai, M. Kanehiro, K. Nakahara, T. Tanabe, S. Fujita, e S. Fujita, "Effects of oxygen plasma condition on MBE growth of ZnO," *Journal of Crystal Growth*, vol. 209, pp. 522-525, 2000.

[6] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Strassburg, M. Dworzak, U. Haboeck, e A. V. Rodina, "Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO," *Physica Status Solidi B-Basic Research*, vol. 241, pp. 231-260, 2004.

[7] Landolt-Bornstein, *Data and Functional Relationships in Science and Technology*, vol. 17. Berlin: K. H. Hellwege 1982.

[8] M. Fox, *Optical properties of Solids*: Oxford University Press, 2001.

[9] Y. S. Park, C. W. Litton, T. C. Collins, and D. C. Reynolds, "Exciton Spectrum of ZnO," *Physical Review*, vol. 143, pp. 512-519, 1966.

[10] D. G. Thomas e J. J. Hopfield, "Direct Observation of Exciton Motion in Cds," *Physical Review Letters*, vol. 5, pp. 505-507, 1960.

[11] A. Teke, U. Ozgur, S. Dogan, X. Gu, H. Morkoc, B. Nemeth, J. Nause, e H. O. Everitt, "Excitonic fine structure and recombination dynamics in single-crystalline ZnO," *Physical Review B*, vol. 70, pp. 1-103, 2004.

[12] J. M. Calleja e M. Cardona, "Resonant Raman-Scattering in Zno," *Physical Review B*, vol. 16, pp. 3753-3761, 1977.

[13] Callende.Rh, S. S. Sussman, M. Selders, e R. K. Chang, "Dispersion of Raman Cross-Section in Cds and ZnO over a Wide Energy Range," *Physical Review B*, vol. 7, pp. 3788-3798, 1973.

[14] T. C. Damen, S. P. S. Porto, e B. Tell, "Raman Effect in Zinc Oxide," *Physical Review*, vol. 142, pp. 570-574, 1966.

[15] 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, e B. Monemar, "Infrared dielectric functions and phonon modes of high-quality ZnO films," *Journal of Applied Physics*, vol. 93, pp. 126-133, 2003.

[16] C. A. Arguello, D. L. Rousseau, e S. P. S. Porto, "First-Order Raman Effect in Wurtzite-Type Crystals," *Physical Review*, vol. 181, pp. 1351-1363, 1969.

[17] B. H. Bairamov, A. Heinrich, G. Irmer, V. V. Toporov, e E. Ziegler, "Raman-Study of the Phonon Halfwidths and the Phonon Plasmon Coupling in ZnO," *Physica Status Solidi B-Basic Research*, vol. 119, pp. 227-234, 1983.

[18] M. Koyano, P. QuocBao, L. T. ThanhBinh, L. HongHa, N. NgocLong, e S. Katayama, "Photoluminescence and Raman spectra of ZnO thin films by charged liquid cluster beam technique," *Physica Status Solidi a-Applied Research*, vol. 193, pp. 125-131, 2002.

[19] E. F. Venger, A. V. Melnichuk, L. Y. Melnichuk, e Y. A. Pasechnik, "Anisotropy of the Zno Single-Crystal Reflectivity in the Region of Residual Rays," *Physica Status Solidi B-Basic Research*, vol. 188, pp. 823-831, 1995.

[20] A. Zaoui e W. Sekkal, "Pressure-induced softening of shear modes in wurtzite ZnO: A theoretical study," *Physical Review B*, vol. 66, pp. 1-6, 2002.

[21] M. Tsuboi e A. Wada, "Optically Active Lattice Vibrations in Wurtzite-Type Crystals of Zinc Oxide and Cadmium Sulfide," *Journal of Chemical Physics*, vol. 48, pp. 2615-2618, 1968.

Capítulo 2: Fundamentos teóricos e procedimento experimental

2.1 Fotoluminescência no ZnO

Uma das propriedades mais relevantes dos semicondutores, em particular dos de hiato directo, corresponde à emissão de luz em resposta à excitação óptica. Tal recombinação resulta na emissão de um fotão cuja energia é igual à diferença de energia entre os estados electrónicos ocupados por electrões e buracos antes da recombinação. A fotoluminescência é uma técnica de caracterização óptica não destrutiva frequentemente utilizada no âmbito da determinação da qualidade dos materiais. Em particular, um espectro de fotoluminescência é vulgarmente rico em informação sobre os processos relacionados com a emissão intrínseca e extrínseca do material em estudo.

Quando absorvidos, fotões com energia superior à separação entre as bandas de valência e condução, excitam electrões da banda de valência para a de condução através de um processo que conserva o momento, uma vez que o momento do fotão é desprezável. Os electrões e buracos termalizam nos estados de menor energia das respectivas bandas, via emissão de fonões antes de efectuarem a recombinação banda a banda, excitónica ou via níveis de defeitos e emitirem fotões de energias correspondentes. Nem todos os processos de recombinação são radiativos. Neste estudo estaremos fundamentalmente interessados na interpretação e análise da emissão espontânea de amostras de ZnO não dopadas e intencionalmente dopadas. Um processo de recombinação que não envolve fotões é dito não radiativo e neste existe uma troca de energia com a rede através da emissão de fonões. O processo de absorção está intrinsecamente relacionado com o processo de emissão (estimulada) de materiais e é também de relevância fundamental no âmbito do estudo de semicondutores com interesse para aplicações em dispositivos ópticos.

Para além das emissões de excitões livres já mencionadas no Capítulo 1, transições associadas com impurezas e defeitos no ZnO (ver representação esquemática na Figura 2.1) podem ser interpretadas com base na análise de espectros de luminescência obtidos sob condições de estado estacionário e transiente (fotoluminescência resolvida no tempo) e espectros de excitação de luminescência. Ao longo deste estudo serão analisados vários centros ópticos utilizando estas técnicas experimentais.

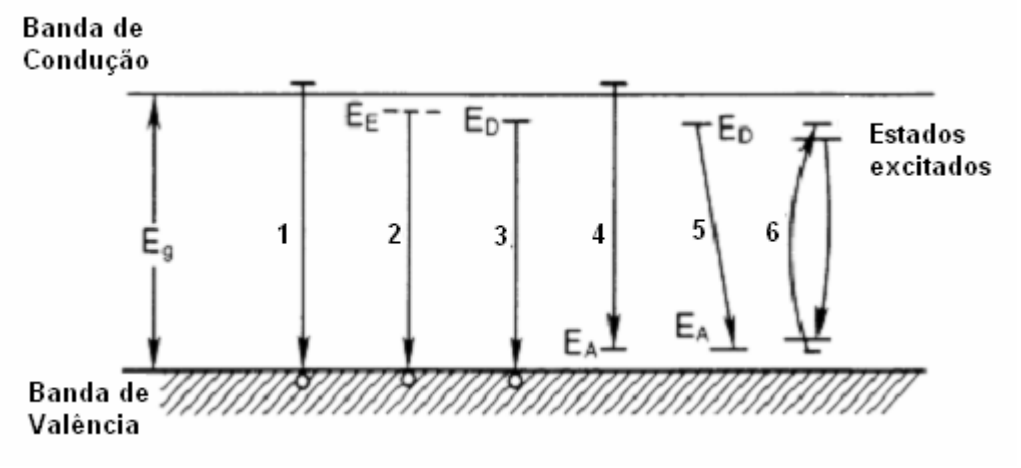


Figura 2. 1-Representação esquemática de diferentes transições radiativas observadas em espectroscopia de fotoluminescência: 1- Transições banda a banda; 2 – Recombinação de excitões livres e ligados; 3 - Transição dador-buraco; 4 – Transição electrão-aceitador; 5 – Recombinação de par dador-aceitador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

Tipicamente, a recombinação óptica observada na região de maiores energias no ZnO não é dominada pela emissão de excitões livres descrita previamente, mas pela recombinação de excitões ligados a impurezas, seguidas por réplicas de fonões LO de 72 meV. Estas são transições extrínsecas relacionadas com dopantes, defeitos nativos ou complexos que originam níveis de energia discretos na banda proibida do material e influenciam os processos de absorção e emissão.

Um defeito pontual pode aumentar a energia de ligação de um excitão livre. A energia de ligação de um excitão ligado é maior se o mesmo estiver ligado a um aceitador neutro (A^0X) do que a um dador neutro (D^0X) ou ionizado (D^+X), isto é, $E_{D^*X}^{ligação} < E_{D^0X}^{ligação} < E_{A^0X}^{ligação}$. Um aceitador ionizado normalmente não é capaz de ligar um excitão uma vez que é energeticamente favorável o aceitador neutro e o electrão livre. Um excitão pode-se ligar a uma impureza se minimizar a energia total do sistema. A energia de recombinação de um excitão ligado a uma impureza ocorre então a [1-3].

$$E_{recombinação} = E_{hiato} - E_{excitão_livre}^{ligação} - E_{excitão_ligado}^{localização} \quad \textbf{(2.1)}$$

onde $E_{localização}$ corresponde à energia necessária para dissociar o excitão da impureza.

Em 1960, Haynes [4] observou no Si uma relação linear entre a energia de localização e a energia de ligação de impurezas dadoras, a designada regra de Haynes. Embora não muito precisa, esta regra tem sido vastamente utilizada na determinação da energia de ligação de portadores (relativamente à banda de condução e de valência, para dadores e aceitadores, respectivamente) a partir do conhecimento da energia de localização do excitão ligado. As energias de ligação das impurezas são então relacionadas com a energia de localização dos excitões ligados às mesmas através de

$$E_{excitão\ ligado}^{localização} = a + bE_{dador\ /\ aceitador}^{ligação}$$

(2.2)

onde $E_{dador/aceitador}$ representa as energias de ligação dos dadores e aceitadores e ***a*** e ***b*** são constantes de proporcionalidade. No ZnO, para a=0, têm sido referidos valores de b=0.3 para dadores [5].

A formação de excitões ligados pode ser analisada através de um paralelismo com a molécula de hidrogénio, H_2 e o ião molecular H_2^+ [1,6,7] Um excitão ligado a um dador ionizado, sistema D^+ e^- h^+, no modelo de bandas simplificado e desprezando a anisotropia cristalina, é descrito pelo hamiltoneano que contém a energia cinética dos portadores livres no cristal, a energia de interacção de Coulomb entre o electrão (buraco) e a impureza e a energia de Coulomb de interacção mútua electrão-buraco. Se a massa efectiva do buraco for muito superior à massa efectiva do electrão, a energia cinética do buraco é desprezável quando comparada com a do electrão. O sistema descrito e o do ião molecular H_2^+ são isomorfos: o dador carregado e o buraco pesado assumem o papel dos dois protões. A estabilidade deste complexo depende do valor da razão das massas efectivas do electrão e do buraco, $\sigma = m_e^* / m_h^*$.Para σ << 1 o complexo (D^+X) é estável. Considerando as massas efectivas indicadas na Tabela 1.1 do Capítulo 1 espera-se pois a observação espectral de excitões ligados a dadores ionizados no ZnO. De modo análogo, o complexo (A^-X) é estável se σ >> 1, e consequentemente esta recombinação não deve ser observada.

O complexo $D^+e^-e^-h^+$ (excitão ligado a um dador neutro, (D^0X)) deve ser estável se $m_h^* >> m_e^*$. Este sistema é isomorfo ao da molécula de H_2. O mesmo se aplica ao excitão ligado a um aceitador neutro (A^0X), sistema A^-h^{+-} h^+e^-. Estes complexos são normalmente observados por fotoluminescência em diversos semicondutores.

Em amostras de ZnO de alta qualidade os excitões ligados a dadores neutros dominam os espectros ópticos a baixa temperatura e devem-se fundamentalmente à presença de impurezas dadoras superficiais, contaminantes dos processos de crescimento. No ZnO, este processo de recombinação dá lugar a linhas estreitas numa pequena gama de energias. Em particular, entre 3.348 eV e 3.374 eV estão documentadas na literatura 11 transições de excitões ligados a impurezas [2,3,8], as linhas I_i (com i de 0 a 11), sendo que a separação entre as linhas é inferior a 1 meV. Contudo, a natureza química e energias de ligação de alguns destes dadores permanece ainda por resolver. A Figura 2.2 ilustra um espectro de fotoluminescência típico de amostras monocristalinas de ZnO obtido por excitação banda a banda.

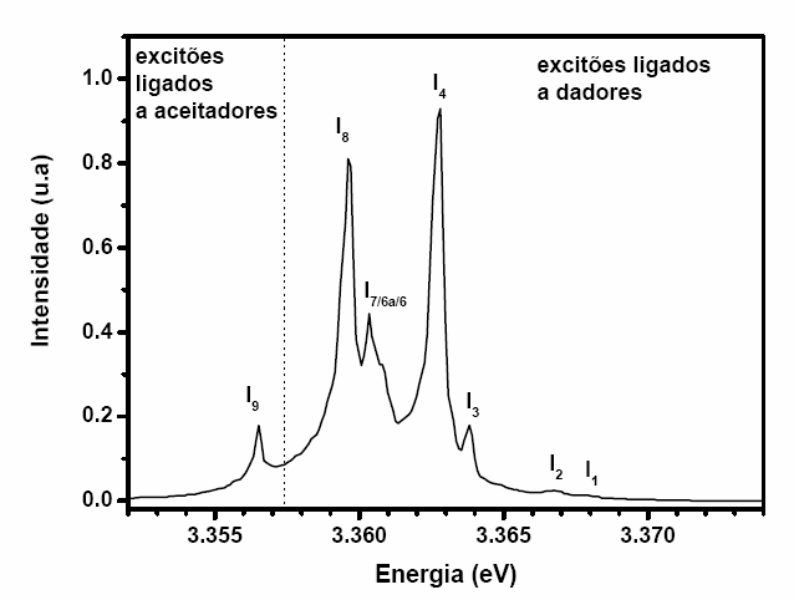


Figura 2. 2– Espectro de fotoluminescência de uma amostra de ZnO (Eagle Picher) obtido por excitação banda a banda a ~14K.

Dada à pequena gama espectral onde co-existem várias transições de excitões ligados a assinatura dos mesmos não tem sido uma tarefa fácil de realizar, principalmente devido às limitações de resolução espectral. Na Tabela 2.1 sintetiza-se algumas das localizações energéticas de excitões ligados a impurezas observadas por fotoluminescência e documentadas na literatura. Os resultados obtidos neste trabalho (Figura 2.2) estão também inseridos na tabela.

As transições I_{11} a I_3 foram recentemente atribuídas à recombinação de excitões ligados a dadores neutros ou ionizados [2] muito embora inicialmente [1] a assinatura das linhas I_{11} a I_9 tenha sido atribuída à recombinação de excitões ligados a aceitadores (em particular envolvendo Na e Li). Em particular, o modelo de recombinação da linha I_9 entendido como uma recombinação de um excitão ligado a um dador neutro foi recentemente estabelecido com base em medidas magneto-ópticas [8].

Embora a natureza química da maior parte das impurezas que estão na origem destas transições de excitões ligados seja ainda uma questão por resolver alguns trabalhos recentes evidenciaram experimentalmente uma correlação entre a intensidade da fotoluminescência com uma dada impureza. Nesta situação encontra-se a linha I_4 tipicamente observada em amostras crescidas por hydrothermal e SCVT (ausente nas amostras crescidas CVD) e que está directamente relacionada com a presença do dador H [2]. A linha I_6, é a transição dominante observada em amostras onde o Al surge como a principal impureza [2],sendo que é também um contaminante omnipresente em amostras crescidas pela fase vapor. Consequentemente a linha I_6 foi identificada como uma transição de um excitão ligado ao dador de Al. A linha I_8 corresponde à transição dominante em amostras intencionalmente dopadas com Ga e tem sido atribuída à recombinação de um excitão ligado ao dador de Ga [2]. Tal assinatura foi também recentemente corroborada através de experiências com implantações de

iões radioactivos [9]. A linha I_9 foi atribuída à recombinação de um excitão ligado ao In [2] fundamentalmente com base em experiências de difusão e ressonância magnética detectada opticamente.

Tabela 2. 1- Energias da recombinação de excitões ligados observadas em ZnO monocristalino

	Excitões ligados a dadores neutros ou ionizados (excitão A)								Estados de rotor		Excitões ligados a dadores neutros (excitão B)
	I_{11}	I_{10}	I_9	$I_{8,\ 8a}$	$I_{7,6a,\ 6}$	I_5	I_4	$I_{3,\ 3a}$	I_2	$I_{1,\ 1a}$	I_0
Teke [5]	3.3481	3.3530	3.3564	3.3598	3.3605	3.3618	3.3634 3.3643	3.365	3.3664	3.3702	3.3724
Meyer [2]	3.3484	3.3531	3.3567	3.3598 3.3593	3.3600 3.3604 3.3608	3.3614	3.3628	3.3665 3.3660	3.3674	3.3718 3.3679	3.3725
Thonke [10]			3.3566	3.3597	3.3606	3.3620	3.3628	3.364			
Boemare [11]				3.359			3.3622 3.3632	3.3653	3.3693	3.3741 3.3754	3.3707 3.3741 3.3754 3.3772
Reynolds [8]			3.3562	3.3594	3.3602	3.3610	3.3624 3.3634	3.3652	3.3670 3.3664		
Presente trabalho			3.3565	3.3596	3.3603 3.3608		3.3628	3.364	3.3668	3.3679	

A aniquilação do excitão ligado ao dador neutro com a emissão de fotões pode ocorrer para o estado fundamental do dador (1s, linha D^0X) ou para um dos seus estados excitados (2s, 2p, …, linha-TES). Se tal for o caso de acordo com o modelo hidrogenóide da teoria da massa efectiva [2], a energia de recombinação reduz-se, para

$$E_{TES(2s)} = E_{D^0X} - \left(E_{D(1s)} - E_{D(2s)}\right)$$

com

$$E_{D(1s)} - E_{D(2s)} = \frac{3}{4} E_{dador}^{ligação} \qquad \textbf{(2.3)}$$

e, consequentemente, identificando a posição da linha-TES a energia de ligação do dador pode ser determinada.

No ZnO as linhas-TES são visíveis no intervalo 3.32 - 3.33 eV como se ilustra no espectro apresentado na Figura 2.3. Nesta região espectral as linhas estão sobrepostas às réplicas LO dos excitões livres.

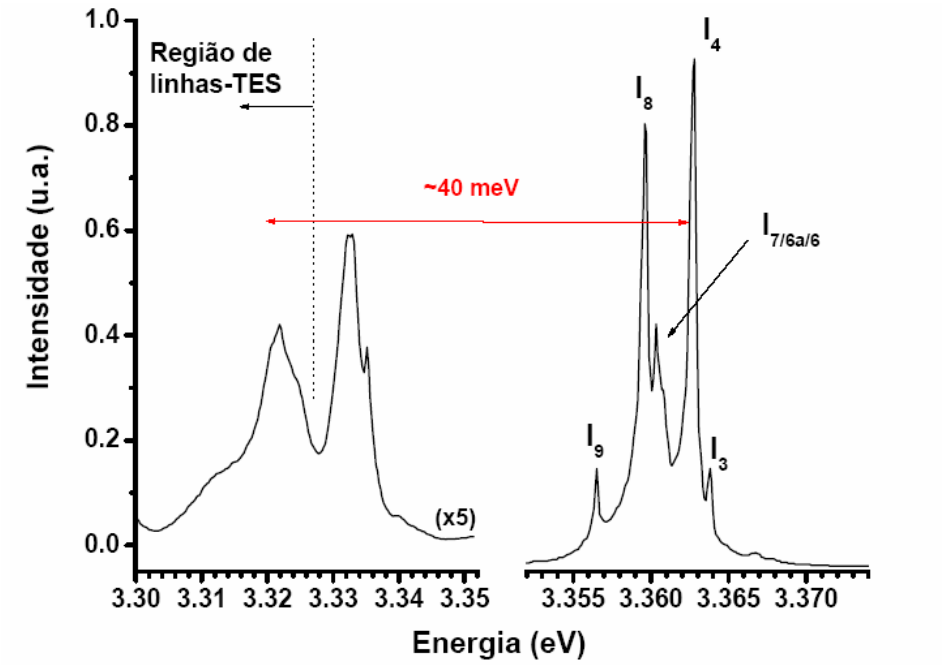


Figura 2. 3– Espectro de fotoluminescência de uma amostra de ZnO (Eagle Picher) obtido por excitação banda a banda a ~14K. No gráfico está indicada a região da emissão correspondente às linhas TES.

A Tabela 2.2 sintetiza as energias de localização dos excitões ligados e as energias de ligação das impurezas quimicamente identificadas com base no referenciado na literatura. A título de comparação são apresentados os resultados obtidos neste trabalho, considerando o valor de 3.3767 eV para a ressonância do excitão livre A observado nos espectros de reflectividade obtidos na mesma amostra e à mesma temperatura [11].

Para além destas transições e na região de menores energias a emissão do ZnO é, nalgumas amostras, caracterizada pela presença da recombinação de pares dador-aceitador (DAP). Se um electrão capturado no dador ionizado e um buraco capturado no aceitador ionizado recombinam, esta designa-se por transição DAP e ocorre a energias expressas de acordo com [1]:

$$E_{recombinação} = E_{hiato} - E_D - E_A + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\varepsilon R} - m\hbar\omega_{LO} \tag{2.4}$$

Tabela 2. 2- Energias de localização de excitões ligados no ZnO e energia de ligação de impurezas.

Identidade química	Linha li	Energia da posição D^0X (eV); energia de localização (E_{D0X}-E_{FX}) (meV); energia de ligação (meV)											
		Meyer [2]			Teke [5]			Reynolds [8]			Presente trabalho		
	I1 I1a	3.3718 3.3679	4.1 8.0		3.3702						3.3679		
	I2	3.3674	8.5		3.3664			3.3670 3.3664			3.3668		
	I3, I3a	3.3665 3.3660	9.4 9.9		3.365	12.1	38	3.3652			3.364		
H	I4	3.3628	13.1	46.1	3.3634 3.3643			3.3624 3.3634		55.5	3.3628	13.9	43.4
	I5	3.3614	14.4		3.3618	15.3	47	3.3610		56.7			
Al	I6, I6a, I7	3.3600 3.3604 3.3608	15.1 15.5 15.9	51.55 53	3.3605	16.6	51	3.3602			3.3603 3.3608	16.4	51.3
Ga	I8 I8a	3.3598 3.3593	16.1 16.6	54.6	3.3598			3.3594			3.3596	17.1	53.4
In	I9	3.3567	19.2	63.2	3.3564			3.3562			3.3565	20.2	63.1
	I10	3.3531	22.8	72.6	3.3530								
	I11	3.3484	27.5		3.3481								

onde E_D e E_A correspondem às energias de ligação do dador e aceitador, respectivamente, o quarto termo do lado direito da igualdade que depende de 1/R (R a distância entre os dadores e aceitadores) representa a contribuição da interacção de Coulomb entre os dadores e aceitadores ionizados e o último termo descreve as réplicas de fonões LO. Na equação (2.4) considera-se que R é muito superior à constante de rede.

No caso do ZnO a emissão DAP ocorre ~3.22 eV como se ilustra na Figura 2.4. As assinaturas das transições observadas no espectro de baixa temperatura foram feitas com base na literatura [2,5,12].

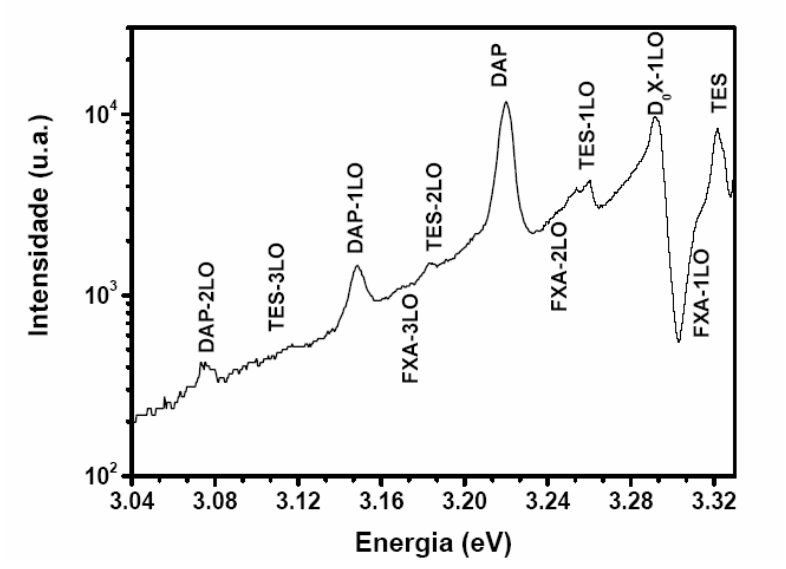


Figura 2. 4– Espectro de fotoluminescência de uma amostra de ZnO (Eagle Picher) obtido por excitação banda a banda a ~14K. No gráfico está indicada a região da emissão correspondente à recombinação de pares dador-aceitador (DAP). FXA refere-se ao excitão livre A e LO à réplica do fonão óptico longitudinal. O gráfico está apresentado em escala logarítmica.

Recombinação óptica de electrões na banda de condução para níveis aceitadores (e-A), buracos na banda de valência para níveis dadores (h-D) e transições internas de um dado defeito são também frequentemente observadas por fotoluminescência em amostras de semicondutores. No caso de amostras monocristalinas de ZnO não dopadas intencionalmente é comum a observação de transições internas entre estados electrónicos de alguns iões metais de transição presentes no material como contaminantes do processo de crescimento utilizado. Paralelamente, é comum a observação de bandas de emissão largas localizadas a menores energias do que a recombinação DAP. Estas têm sido objecto de controvérsia na literatura e têm sido atribuídas à presença de defeitos pontuais de origem nativa, exemplo lacunas de Oxigénio e Zinco, assim como à presença de iões metais de transição tais como por exemplo o Cu [3]. Na Figura 2.5 apresenta-se um espectro de fotoluminescência observado a baixa temperatura onde é visível a presença de uma das designadas bandas verdes.

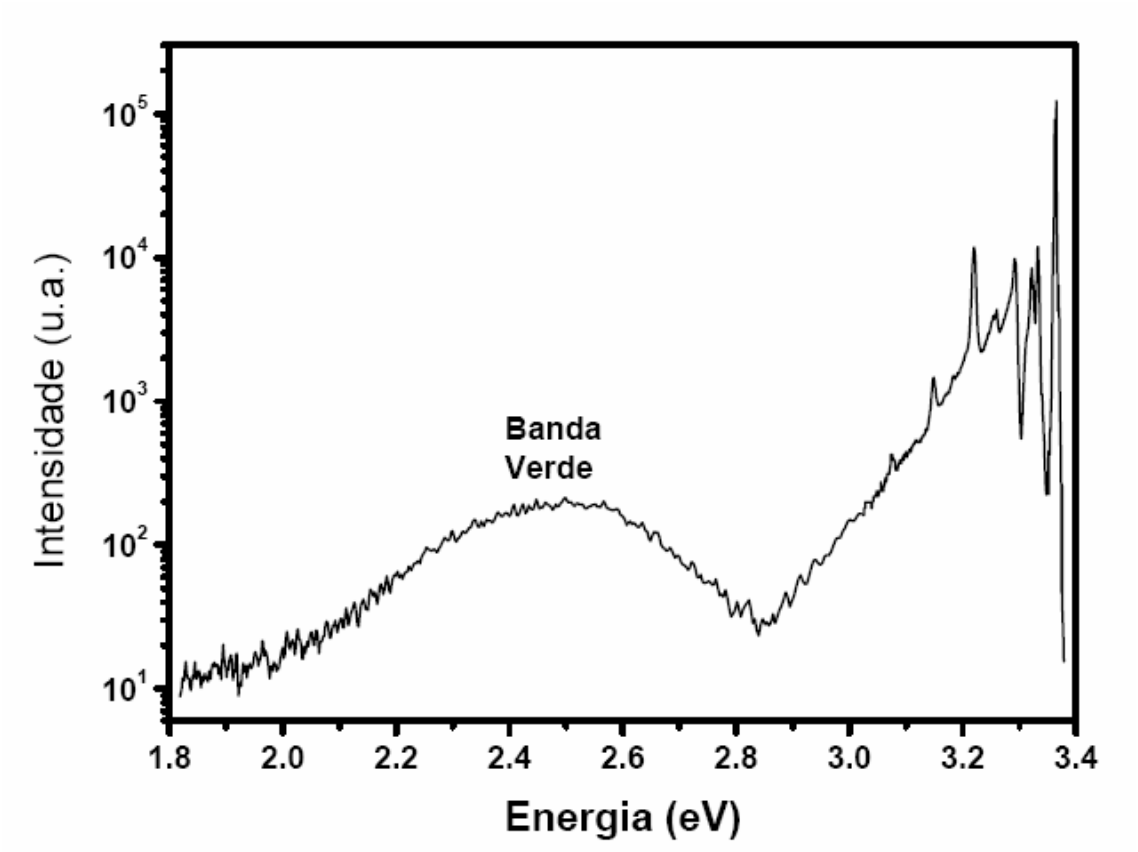


Figura 2. 5– Espectro de fotoluminescência de uma amostra de ZnO (Eagle Picher) obtido por excitação banda a banda a ~14K. No gráfico está indicada a região da emissão correspondente à recombinação da banda verde.

2.2 Análise espectral

2.2.1 Dependência com a temperatura

A análise da dependência com a temperatura da intensidade de fotoluminescência de um centro opticamente activo é frequentemente utilizada para estabelecer a natureza de uma dada transição óptica. 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 o estudo da evolução com a temperatura da intensidade da fotoluminescência de um dado centro óptico.

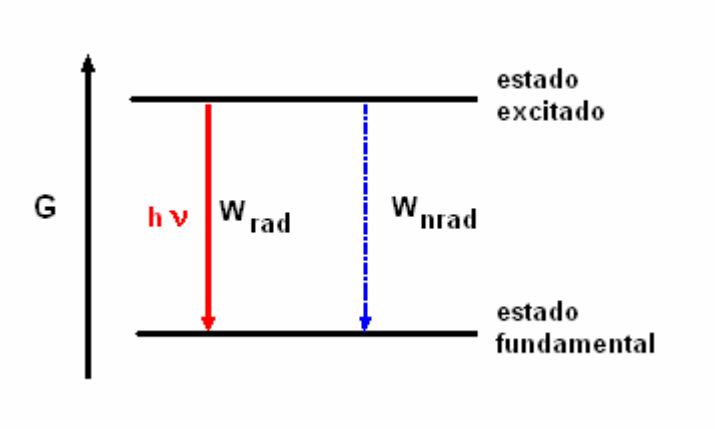


Figura 2. 6– Representação esquemática das transições ópticas observadas entre dois estados electrónicos. As linhas a cheio e a tracejado referem-se a transições radiativas e não radiativas, respectivamente.

Sob injecção de portadores a uma taxa geradora G ($cm^3.s^{-1}$) e considerando o modelo simples de dois níveis electrónicos (excitado e fundamental) ilustrado na Figura 2.6, na descrição da transição óptica, a população que governa uma dada transição óptica é expressa por

$$\frac{dn}{dt} = G - \frac{n}{\tau_{rad}} - \frac{n}{\tau_{nrad}} \tag{2.5}$$

onde n corresponde à população do estado excitado, τ_{rad} e τ_{nrad} são os tempos de vida radiativos e não radiativos, respectivamente. Os processos de recombinação não radiativa são frequentemente activados termicamente, sendo que a probabilidade de ocorrência de um dos canais de recombinação não radiativa, $W_{nrad} = \mathbf{1}/\tau_{nrad}$ (s^{-1}) é proporcional a $\exp\left(-E_A/kT\right)$ onde E_A corresponde à energia de activação térmica para o efeito.

Sob condições de estado estacionário a Equação 2.5 é reescrita de acordo com

$$\frac{dn}{dt} = G - \frac{n}{\tau_{rad}} - \frac{n}{\tau_{nrad}} = 0$$
$$G = \left(\frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{nrad}} \right) n$$
$$I_{abs} = \left(\frac{1}{\tau_{rad}} + \frac{1}{\tau_{nrad}} \right) n$$

(2.6)

A fotoluminescência pode ocorrer após a absorção de radiação. Deste modo, sendo I_{abs} a intensidade de luz absorvida pelo material, a intensidade de emissão é expressa de acordo com

$$I_{em} = \eta I_{abs}$$

(2.7)

onde η corresponde à eficiência da luminescência, ou eficiência quântica, e é definida como a razão do número de fotões emitidos sobre o número de fotões absorvidos. Definida deste modo, η pode variar entre 0 e 1. Numa experiência de fotoluminescência apenas uma fracção da luz total emitida é medida, sendo esta dependente do sistema de focagem, características do sistema de detecção e densidade óptica da amostra. Dado que a intensidade de emissão é descrita por

$$I_{em} = W_{rad}\, n$$

(2.8)

com $W_{rad} = \mathbf{1} / \tau_{rad}$, a probabilidade de transição radiativa, então a eficiência quântica pode ser expressa por

$$\eta(T) = \frac{W_{rad}}{W_{rad} + W_{nrad}} = \frac{W_{rad}}{W_{rad} + W_o \exp\left(-E_A / k_B T\right)} = \frac{\mathbf{1}}{\mathbf{1} + \frac{W_{\mathbf{0}}}{W_{rad}} \exp\left(-E_A / k_B T\right)}$$

(2.9)

No limite de baixas temperaturas, situação para a qual são desprezáveis os processos não radiativos activados termicamente, a eficiência quântica pode ser considerada unitária. Deste modo,

$$\frac{\eta(T)}{\eta(\mathbf{0})} = \frac{I(T)}{I_{\mathbf{0}}} = \frac{W_{rad}}{W_{rad} + W_{nrad}}$$

(2.10)

e consequentemente, sob condições de estado estacionário, o comportamento da intensidade de emissão em função da temperatura pode ser analisada à luz da seguinte equação:

$$I(T) = \frac{I_{\mathbf{0}}}{\mathbf{1} + C\exp\left(-E_A / k_B T\right)}$$

(2.11)

podendo então ser determinada, a partir de um gráfico de Arrhenius, a energia de activação para o processo de extinção térmica da luminescência se apenas um único processo estiver a ser considerado. Se existirem vários canais de desexcitação não radiativa competitivos com a emissão observada em função da temperatura, a equação 2.11 generaliza-se para

$$I(T) = \frac{I_{\mathbf{0}}}{\mathbf{1} + \sum_{i=\mathbf{1}}^{N} C_i \exp\left(-E_{A_i} / k_B T\right)}$$

(2.12)

Para um dado canal de recombinação, a intensidade integrada da luminescência a uma dada temperatura, depende não só do seu processo de extinção térmica, como também dos processos de extinção térmica de outros canais de recombinação existentes numa dada amostra. Em particular, considerando a coexistência de vários centros ópticos é frequentemente observado em gráficos de Arrhenius não uma diminuição da intensidade de emissão em função da temperatura mas o aumento da mesma em certas regiões de temperatura. Tal comportamento pode ser explicado através de um processo de povoamento térmico do nível emissor de um dado centro óptico devido à desexcitação térmica de outro(s) centro(s) óptico(s). Nesta situação, podemos obter informação sobre o mecanismo(s) de povoamento tendo em conta que a intensidade é então descrita por

$$I(T) = I_{\mathbf{0}} \frac{\sum_{j \neq i} C_j \exp\left(-E_{A_j} / k_B T\right)}{\mathbf{1} + \sum_{i=\mathbf{1}}^{N} C_i \exp\left(-E_{A_i} / k_B T\right)}$$

(2.13)

onde o termo do numerador fornece informação acerca do mecanismo de desexcitação de um dado centro óptico que está na origem do povoamento de um outro.

Em estudos de fotoluminescência de diferentes centros ópticos (por exemplo de iões metais de transição e iões terras raras) podem coexistir transições ópticas de diferentes estados excitados para o mesmo estado fundamental. O modelo mais simples de analisar o efeito da temperatura nestes sistemas consiste em considerar a transição de dois estados excitados para um fundamental comum de acordo com o ilustrado na Figura 2.7

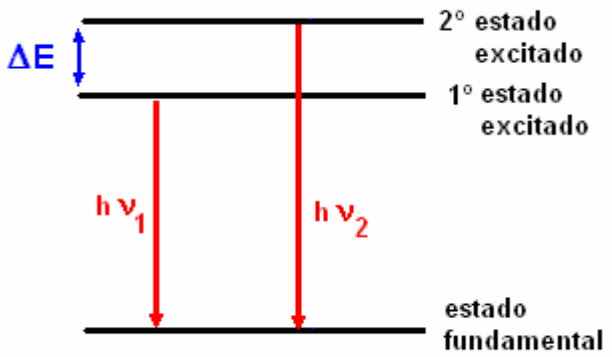


Figura 2. 7– Representação esquemática de um sistema de dois níveis emissores separados por uma distância ΔE.

As equações acopladas que descrevem este sistema correspondem a

$$\frac{d[N_2]}{dt} = -\left(W_{rad,2} + W_{nrad,21}\right)[N_2] + W_{nrad,12}[N_1]$$
$$\frac{d[N_1]}{dt} = -\left(W_{rad,1} + W_{nrad,12}\right)[N_1] + W_{nrad,21}[N_2]$$

(2.14)

onde N_i correspondem às populações dos estados e W_{rad} e W_{nrad} às probabilidades de transição radiativa e não radiativa, respectivamente. Sob condições de estado estacionário as populações dos estados são constantes, ou seja, $\frac{d[N_2]}{dt} = \frac{d[N_1]}{dt} = \mathbf{0}$. Admita-se que $W_{nrad,21}$ é independente da temperatura, e que a baixas temperaturas, apenas está povoado o 1º estado excitado. Assim, à medida que a temperatura aumenta o 2º estado excitado é termicamente povoado conduzindo a um decréscimo da intensidade da transição de menor energia e ao aparecimento e subsequente aumento da intensidade da transição de maior energia associada ao 2º estado excitado. A população deste estado segue uma distribuição de Boltzmann sendo então expressa por

$$\frac{[N_2]}{[N_1]} = g_{21} \exp\left(-\Delta E / k_B T\right)$$

(2.15)

onde g_{21} corresponde à razão de degenerescência entre os níveis. A intensidade de cada transição é proporcional ao produto da população de cada nível pela probabilidade de transição, ou seja,

$$I_2 = W_{rad,2}[N_2]$$
$$I_1 = W_{rad,1}[N_1]$$

(2.16)

pelo que a intensidade da transição do 2º estado excitado para o fundamental pode ser expressa por

$$I_2 = W_{rad,2}[N_2] = g_{21}\, W_{rad,2} \exp\left(-\Delta E / k_B T\right)[N_1]$$

(2.17)

e, consequentemente, a relação de intensidades para as duas transições corresponde a

$$\frac{I_2}{I_1} = g_{21} \frac{W_{rad,2}}{W_{rad,1}} \exp\left(-\Delta E / k_B T\right)$$

(2.18)

2.2.2 Dinâmica da recombinação

O comportamento temporal dos centros ópticos é particularmente importante na análise dos processos de emissão de radiação uma vez que providencia informação sobre a dinâmica dos processos de recombinação. Sob excitação pulsada promove-se uma densidade não estacionária de centros (N) no estado excitado. A população no estado excitado pode então decair para o estado fundamental radiativa ou não radiativamente, originando um uma intensidade que decai no tempo. A evolução temporal da população do estado excitado segue um comportamento geral descrito por

$$\frac{dN(t)}{dt} = -W_{total} N(t)$$

(2.19)

onde $W_{Total} = W_{rad} + W_{nrad}$ corresponde à probabilidade total de decaimento e W_{rad} coincide com o coeficiente de Einstein A para a emissão espontânea. A solução da equação diferencial (2.19) fornece a densidade de centros excitados num dado instante t, ou seja,

$$N(t) = N_0 \exp(-W_{total} t)$$

(2.20)

onde N_0 corresponde à densidade de centros excitados em t=0. A intensidade da radiação emitida num dado instante é proporcional à densidade de centros que se desexcitam por unidade de tempo e consequentemente pode ser expressa por

$$I(t) = I_0 \exp(-t/\tau)$$

(2.21)

Esta equação representa um decaimento exponencial para a intensidade da radiação emitida, com um tempo de vida expresso por $\tau = 1/W_{total}$, sendo este o tempo no qual a intensidade emitida decai I_0/e. Expressa em termos dos tempos de vida, a probabilidade de transição total é escrita como

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{rad}} + W_{nrad}$$

(2.22)

onde $\tau_{rad} = 1/W_{rad}$ corresponde ao tempo de vida radiativo (W_{nrad}=0). Deste modo, a eficiência quântica pode também ser expressa por $\eta = W_{rad}/(W_{rad} + W_{nrad}) = \tau/\tau_{rad}$.

Se o centro óptico possui mais do que um decaimento exponencial a intensidade dependente no tempo é expressa por

$$I(t) = \sum_i I_{0i} \exp(-t/\tau_i)$$

(2.23)

Nem todos os centros ópticos apresentam um decaimento exponencial em função do tempo. Em particular a atribuição de uma recombinação de pares dador aceitador a um dado centro óptico baseia-se, frequentemente, no decaimento não exponencial da luminescência observada após excitação pulsada, descrita no modelo de Thomas-Hopfield [13]. Neste, a probabilidade de recombinação radiativa não é constante e depende exponencialmente da separação R entre o dador e o aceitador envolvidos no par, de acordo com

$$W(R) = W_{\max} \exp(-2R/a_D)$$

(2.24)

onde W_{max} é a probabilidade de transição no limite quando $R \rightarrow 0$ e a_D o raio de Bohr para a partícula fracamente ligada. A equação acima claramente evidencia que o tempo de vida $\tau = W^{-1}$ é muito maior para pares distantes do que próximos. A fotoluminescência de pares dador aceitador observada em estado transiente depende pois dos detalhes da

distribuição espacial de pares e o decaimento da intensidade da luminescência para uma distribuição aleatória de pares é expressa por [13],

$$I(t)\ \alpha\ N\exp\left[\mathbf{4}\pi N\int_{\mathbf{0}}^{\infty}\left(e^{-W(R)\,t}-\mathbf{1}\right)R^{2}dR\right]\int_{\mathbf{0}}^{\infty}W(R)\,e^{-W(R)\,t}R^{2}dR$$

(2.25)

com N a concentração dos constituintes maioritários no DAP.

Este modelo pode ser aplicado para explicar os espectros de emissão de uma transição DAP quando registado a diferentes tempos após o pulso de excitação ter sido absorvido. No caso de uma transição DAP espera-se pois a observação de um desvio do máximo de emissão para menores energias com o aumento no atraso no tempo após o pulso de excitação.

Os espectros de fotoluminescência resolvidos no tempo obtidos com diferentes atrasos no tempo e para diferentes janelas de observação temporal providenciam também informação relevante quando diferentes centros ópticos se sobrepõem na mesma região espectral. Em particular, a utilização deste tipo de registo permite separar as contribuições de centros ópticos com diferentes tempos de vida.

2.2.3 Efeito da intensidade de excitação

Uma metodologia frequentemente utilizada com o intuito de caracterizar os mecanismos de recombinação responsáveis por uma dada transição óptica consiste na análise da dependência das características espectrais em função da intensidade de excitação. Níveis de excitação moderados e elevados podem saturar a luminescência relacionada com defeitos devido ao facto da concentração e tempo de vida dos mesmos ser finita. Simultaneamente, podem ser observados desvios no máximo de emissão das transições ópticas em função do aumento da densidade de excitação.

A intensidade integrada da luminescência relaciona-se com a da potência de excitação de acordo com [14]

$$I = \eta P^{k}$$

(2.26)

onde P é a potência da radiação de excitação, η a eficiência da emissão e o expoente k representa o mecanismo de recombinação radiativa. Para recombinações excitónicas (livres e ligados) é esperado um comportamento supralinear com 1<k<2 enquanto que para transições

envolvendo impurezas, tal como no caso de uma transição DAP ou transição e-A, se espera um comportamento sublinear k<1.

Devido à dependência em R (separação dador-aceitador) as transições DAP são particularmente sensíveis à intensidade de excitação. Sob baixas intensidades de excitação apenas uma pequena fracção de dadores e aceitadores capturam portadores. Tal conduz apenas à recombinação de pares distantes. Sob elevadas intensidades de excitação, todos os dadores e aceitadores são excitados, conduzindo também à emissão de pares próximos. A energia do fotão emitido durante uma transição DAP (equação (2.4)) tem uma contribuição positiva da interacção de Coulomb entre as impurezas ionizadas que aumenta à medida que a separação decresce. Consequentemente, e como mencionado atrás, as probabilidades de transição radiativa para diferentes separações de pares são distintas e decrescem exponencialmente em função da distância do par. A recombinação de pares distantes (que contribuem para a região de menores energias da banda de emissão DAP) possui menor probabilidade de transição e saturam para intensidades de excitação elevadas enquanto que a recombinação de pares próximos possuem uma maior probabilidade de transição e podem acomodar mais portadores. Assim, numa transição DAP espera-se observar um desvio para maiores energias no máximo de emissão à medida que se aumenta a intensidade de excitação. A dependência da posição do máximo da emissão DAP (E_{max}) em função da intensidade de excitação I é dada pela expressão analítica deduzida por [15]

$$I(E_{\max}) = C\frac{(E_{\max} - E_{\infty})^3}{(E_B + E_{\infty} - 2E_{\max})}\exp\left(-\frac{2(E_B - E_{\infty})}{E_{\max} - E_{\infty}}\right) \tag{2.27}$$

onde C é uma constante de proporcionalidade, E_B é a energia do fotão emitido de um par dador-aceitador próximo separado pelo raio de Bohr de uma impureza superficial e E_{∞} é a energia do fotão emitido pelo par dador-aceitador infinitamente separado.

2.2.4 Efeito da energia de excitação

O estudo da dependência da fotoluminescência com a energia de excitação permite obter informação complementar quanto à natureza dos processos de recombinação radiativa. Muitos dos espectros de luminescência apresentados neste trabalho foram obtidos sob condição de excitação banda a banda. Como referido (ver por exemplo Figura 2.5), a luminescência é essencialmente de natureza extrínseca devido à presença de defeitos mesmo nas amostras não dopadas intencionalmente. O conhecimento dos processos de povoamento que estão na origem das transições observadas é de importância crucial no estudo de defeitos

opticamente activos. Neste sentido, a monitorização da intensidade de emissão em função da energia de excitação (vulgarmente designada por excitação da luminescência, PLE) providencia informação sobre a localização dos estados excitados e processos de povoamento de um dado centro óptico.

A título ilustrativo considere-se o sistema com três estados electrónicos ilustrado na Figura 2.8. O gráfico a) da figura corresponde ao espectro de absorção óptica devido às transições entre o estado fundamental e os dois estados excitados. Os gráficos b) e c) correspondem às transições possíveis de serem observadas em luminescência, quando a energia de excitação é mantida fixa, correspondente à separação energética entre o estado fundamental o 1º e o 2º estados excitados, respectivamente. Os gráficos d) e e) reflectem a localização dos estados excitados que estão na origem das transições de luminescência observadas em b) e c).

No caso do ZnO não dopado e intencionalmente dopado é possível, como veremos nos capítulos subsequentes, identificar que algumas das transições ópticas associadas a defeitos são preferencialmente excitadas dentro do hiato energético do material, enquanto que outras só se observam por excitação banda a banda. Em particular, no primeiro caso encontram-se alguns dos centros ópticos relacionados com a presença de iões metais de transição e iões terras raras incorporados na rede quer durante os processos de crescimento ou síntese, quer deliberadamente introduzidos por implantação iónica. Ambos os tipos de iões são de relevância tecnológica e ditos paramagnéticos dadas as camadas 3d e 4f serem incompletas para os iões metais de transição e terras raras, respectivamente. Os iões terras raras são frequentemente incorporados em diferentes matrizes com o intuito da sua aplicação para dispositivos emissores de luz, tal como alguns dos iões metais de transição (cite-se por exemplo o caso do laser de rubi, iões de Cr^{3+} incorporados em cristais de Al_2O_3). Mais recentemente, o interesse da incorporação dos iões metais de transição nas matrizes semicondutoras passa pela obtenção de materiais ferromagnéticos à temperatura ambiente (e acima desta) para potenciais aplicações em electrónica de spin.

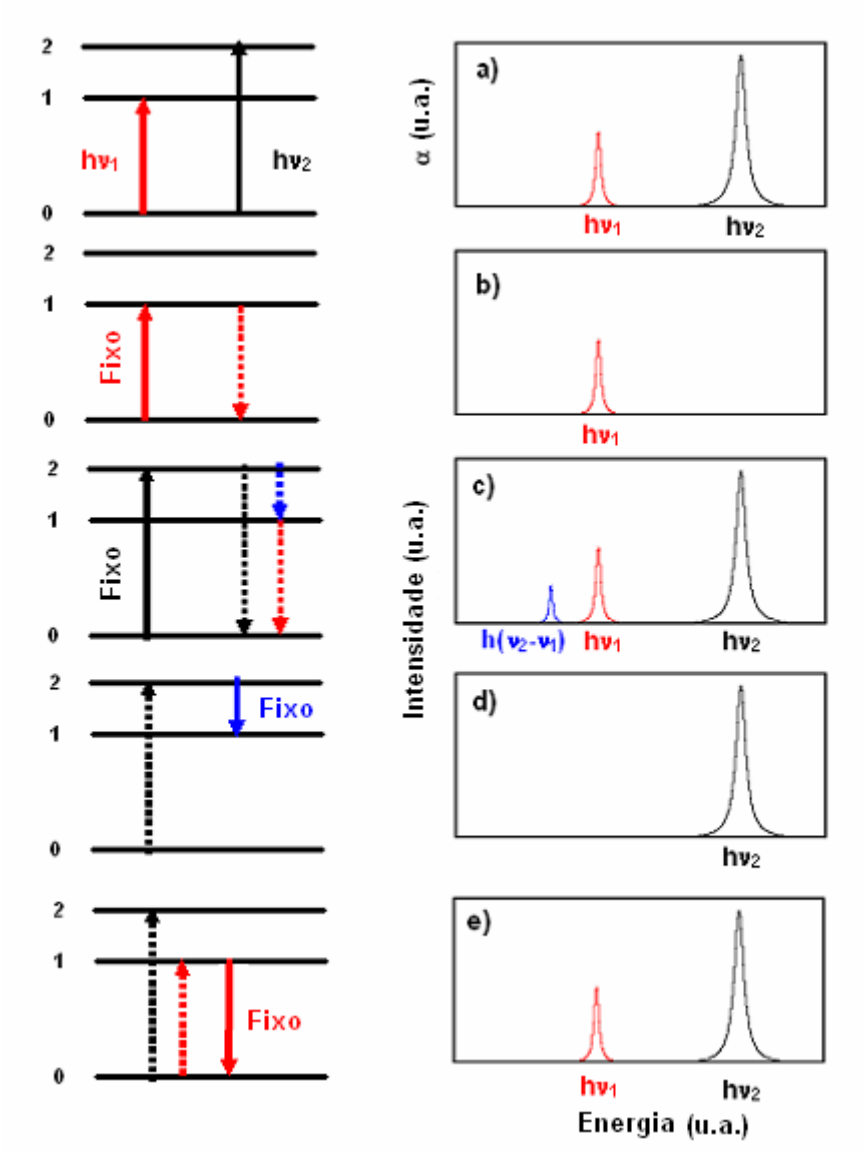


Figura 2. 8– Representação esquemática de um sistema de três níveis: a) espectro de absorção; (b,c) espectros de emissão; (d,e) espectros de excitação de luminescência (Figura adaptada de [16])

2.2.5 Transições ópticas e acoplamento vibrónico

2.2.5.1 – Interacção estática e probabilidade de transição

As características de um dado centro óptico dependem do tipo de centro (defeito/impureza) e da matriz onde é incorporado. Por exemplo podemos ter centros ópticos que originam linhas espectrais estreitas e outros que dão lugar a bandas de emissão largas como previamente identificado no ponto 2.1. De modo a desenvolver a análise das linhas e/ou bandas espectrais correspondentes a um dado centro óptico considere-se a incorporação de

um dado ião no cristal e o efeito do seu meio local nos níveis de energia do ião livre. Assuma-se a aproximação de rede estática de tal modo que a distância do ião aos seus ligandos (próximo-vizinhos) permanece fixa. Sob acção do campo eléctrico estático (campo cristalino) produzido pelos ligandos, os níveis de energia do ião livre são modificados (desviados em energia e desdobrados) quando este é introduzido na rede. Os valores próprios de energia, E_i, são determinados a partir da equação de Schrödinger [6,16-19],

$$\left[H_{il} + H_{cc}\right]\Psi_i = E_i \Psi_i \tag{2.28}$$

onde H_{il} e H_{cc} correspondem ao hamiltoneanos que descrevem o ião livre e a acção de campo cristalino, respectivamente, e Ψ_i representa as funções próprias do centro. De modo a aplicar a teoria das perturbações, o termo correspondente ao hamiltoneano do ião livre é expresso por

$$H_{il} = H_{\mathbf{0}} + H_{ee} + H_{so} \tag{2.29}$$

onde $H_{\mathbf{0}}$ corresponde ao hamiltoneano de campo central (reflectindo a acção do campo eléctrico devido ao núcleo e electrões internos e externos sob os electrões de valência), H_{ee} o termo que tem em consideração a repulsão de Coulomb entre os electrões de valência e H_{so} representa a interacção spin-órbita somada sobre estes electrões de valência. Dependendo da magnitude do campo cristalino quando comparada com os termos do ião livre são assumidas distintas aproximações na resolução da equação (2.28) pela teoria das perturbações. Dizemos pois que temos [6,16-20]:

a) *Campo cristalino fraco se* $H_{cc} << H_{so}, H_{ee}, H_{\mathbf{0}}$. Nesta situação os níveis de energia do ião livre são apenas ligeiramente perturbados (desviados em energia e desdobrados) pelo campo cristalino. As funções de onda do ião livre são então utilizadas como funções de base para a aplicação da teoria das perturbações, onde H_{cc} corresponde ao hamiltoneano da perturbação sob os estados $^{2S+1}L_J$ (onde S e L são os momentos angulares de spin e orbital e J=L+S). Esta aproximação é frequentemente utilizada para descrever os níveis de energia dos iões terras raras trivalentes, uma vez que para os mesmos os electrões de valência 4*f* são protegidos pelos electrões externos $5s^2 5p^6$ e consequentemente, estes blindam parcialmente o campo cristalino gerado pelos ligandos.

b) *Campo cristalino intermédio se* $H_{so} << H_{cc} < H_{ee}$. Nesta situação o campo cristalino é superior à interacção spin-órbita mas é inferior à interacção entre os electrões de valência. J deixa de ser um bom número quântico mas podemos definir L e S do átomo ou ião incorporado. O campo cristalino é então considerado como perturbação aos termos ^{2S+1}L e após a análise dos efeitos do mesmo sobre estes pode-se analisar a perturbação devido ao acoplamento spin-órbita, para uma dada orientação do átomo no cristal. Este aproximação é frequentemente utilizada nos iões metais de transição nalguns cristais (por exemplo em cristais iónicos).

c) *Campo cristalino forte* $H_{so} < H_{ee} < H_{cc}$. Nesta aproximação o termo de campo cristalino domina sobre as outras interacções e apenas a noção de configuração electrónica continua a ter sentido; considera-se que cada electrão se encontra numa órbita cuja orientação é definida relativamente ao cristal (por exemplo um electrão *d* num cristal cúbico, uma órbita *t* ou *e*). Esta aproximação aplica-se a iões metais de transição nalguns cristais.

Os espectros de absorção e fotoluminescência observados para um dado centro opticamente activo resultam pois de transições entre os níveis de energia descritos pelas diferentes aproximações.

A probabilidade W_{if} de induzir uma transição óptica entre um estado inicial i e um final f é proporcional a $\left| < \Psi_i \left| H \right| \Psi_f > \right|^2$, onde Ψ_i e Ψ_f correspondem aos estados inicial e final e $H = H^0 sen\, \omega t$ o hamiltoneano de interacção entre a radiação incidente e o sistema (isto é os electrões de valência do centro) [6,16-19]. Se a transição for de natureza dipolar eléctrica o hamiltoneano de interacção pode ser expresso como $H = \vec{p} \cdot \vec{E}$ onde $\vec{p} = \sum_i e\vec{r}_i$ corresponde ao momento dipolar eléctrico e $\vec{E}$ ao campo eléctrico da radiação. Considerando que numa transição óptica apenas um electrão muda de estado então, $\vec{r}_i = \vec{r}$ e $\vec{E} = \vec{E}(\vec{r}, t)$. Como o comprimento de onda da radiação incidente é muito superior às dimensões atómicas, o campo eléctrico não varia no volume atómico e, consequentemente, $\vec{E} \cong \vec{E}(\mathbf{0}, t) = \vec{E}_{\mathbf{0}} sen\, \omega t$. Assim, sendo a probabilidade de transição dada por $W_{if} = \frac{\pi}{2\hbar^2} \left| H_{if}^{\mathbf{0}} \right| g(\omega)$ com $H_{if}^{\mathbf{0}} = < \Psi_i \left| H^{\mathbf{0}} \right| \Psi_f >$ e $g(\omega)$ a forma da linha espectral [6,16-19], $H_{if}^{\mathbf{0}}$ pode ser expresso por $H_{if}^{\mathbf{0}} = \vec{E}_o \cdot \vec{M}_{if}$, com $\vec{M}_{if}$ o elemento de matriz do momento dipolar eléctrico, isto é,

$$\vec{M}_{if} =< \Psi_i | e\vec{r} | \Psi_f >= e\int \Psi_f^* \, \vec{r} \, \Psi_i dV$$

(2.30)

Assumindo vectores $\vec{M}_{if}$ orientados aleatoriamente relativamente a $\vec{E}_0$ (valor no núcleo) prova-se que a probabilidade de absorção do sistema de dois níveis é expressa [6,16-19]

$$W_{if} = \frac{\pi}{3n\varepsilon_0 c_0 \hbar^2} I \left| \vec{M}_{if} \right|^2 g(\omega)$$

(2.31)

com $I = \frac{1}{2} n c_0 \varepsilon_0 E_0^2$ a intensidade da radiação incidente, c_0 a velocidade da luz no vácuo, n o índice de refracção do meio e ε_0 a permitividade no vazio. A probabilidade de absorção depende pois da intensidade da radiação incidente e do elemento de matriz dipolar eléctrico. Esta corresponde também à probabilidade de emissão estimulada entre dois níveis f e i. As transições dipolares eléctricas são permitidas quando $\vec{M} \neq 0$ o que implica necessariamente que de acordo com a equação (2.30) as funções de onda Ψ_i e Ψ_f possuam paridade oposta. A paridade do estado é expressa pela regra de selecção de Laporte $(-1)^l$, com l o número quântico orbital.

Se uma transição óptica for proibida por dípolo eléctrico, pode ainda ocorrer devido à interacção do centro com o campo magnético da radiação incidente, dando lugar a transições dipolares magnéticas. Neste caso o hamiltoneano de interacção é expresso por $H = \vec{\mu}_m \cdot \vec{B}$ com $\vec{\mu}_m$ o momento dipolar magnético e $\vec{B}$ o campo magnético da radiação. Este tipo de transições são muito mais fracas do que as dipolares eléctricas. O momento magnético possui paridade ímpar o que permite a ocorrência de transições entre estados da mesma paridade sendo proibidas entre estados de paridade oposta. Para além das mencionadas regras de selecção entre as configurações electrónicas dos iões livres (s,p, d, …) é importante também reconhecer as subjacentes às interacções electrão-electrão e spin-órbita. Em particular para os termos ^{2S+1}L (estados onde o spin total S e o momento angular orbital total L são bons números quânticos) são permitidas transições para $\Delta S = 0$ e $\Delta L \neq 0$. Para os estados $^{2S+1}L_J$ (estados onde J=L+S é um bom número quântico), a regra de selecção corresponde a $\Delta J = \pm 1, 0$ mas a transição $0 \rightarrow 0$ é proibida.

Determinou-se a probabilidade de transição para o sistema simples de dois níveis (equação (2.31) e mencionou-se que esta é idêntica à probabilidade de emissão estimulada.

Após excitação óptica o sistema no estado excitado pode retornar ao fundamental por emissão espontânea, fundamentalmente aquela que é mensurável nas experiências de fotoluminescência desenvolvidas neste trabalho. A probabilidade de emissão espontânea relaciona-se com a probabilidade de absorção através dos coeficientes de Einstein, sendo que para um processo dipolar eléctrico é expressa [6,16-19],

$$W_{fi} = A = \frac{n\omega_0^3}{3\pi\hbar\varepsilon_0 c_0^3}\left|\vec{M}_{if}\right|^2 \tag{2.32}$$

com ω_0 a frequência da transição entre os dois estados. Dada a dependência da probabilidade de emissão espontânea com $\left|\vec{M}_{if}\right|^2$ as regras de selecção mencionadas previamente para a absorção e emissão estimulada são válidas também para a emissão espontânea. Simultaneamente, a proporcionalidade directa com ω_0^3 permite prever que, quando a separação energética entre dois níveis é pequena a probabilidade de emissão radiativa entre estes é pequena, o que conduz a que os processos não radiativos possam ser dominantes. Paralelamente, faz-se notar que nesta análise não foram introduzidas correcções de campos eléctricos locais sobre os electrões de valência dos centros ópticos que conduzem a alterações à descrição das probabilidades de transição. Salienta-se ainda, que as funções próprias dos estados envolvidos nos cálculos dos elementos de matriz não correspondem aos estados do ião livre mas sim aos estados do ião no cristal, o que conduz também à relaxação das regras de selecção. Em particular pode ocorrer mistura de estados de diferentes configurações sendo que as funções próprias podem não possuir uma paridade bem definida e consequentemente a regra de Laporte deixa de ser válida.

2.2.5.2 – Interacção dinâmica

Num cristal real a rede não é estática e os centros ópticos (defeitos, impurezas, etc.) fazem parte de uma rede em vibração. Assim, considerando a incorporação de um ião na rede, este pode participar nos modos de vibração colectivos do cristal. Os estados electrónicos deste ião são afectados pelas vibrações dos seus próximo-vizinhos e reciprocamente, o meio pode também ser afectado pelas alterações no estado electrónico do ião. Em particular, esta última situação surge quando o ião altera o seu estado electrónico e os ligandos assumem novas posições médias e a natureza das vibrações em torno destas pode ser distinta das que ocorrem aquando no estado electrónico inicial.

De modo a considerar o efeito deste acoplamento ião-rede o hamiltoneano que descreve o sistema deve então ser expresso por

$$H = H_{il} + H_{cc} + H_{rede}$$

(2.33)

onde, quando comparado com a equação (2.28) foi agora introduzido um termo, H_{rede}, que descreve a rede (energias cinética e potencial) e $H_{cc}\left(\vec{r}_i, \vec{R}_l\right)$ corresponde à perturbação de campo cristalino dependente agora das coordenadas $\vec{r}_i$ dos electrões de valência do ião incorporado e das coordenadas $\vec{R}_l$ dos iões ligandos. Ou seja, quando comparado com a análise de rede estática, o hamiltoneano que descreve o campo cristilanino acopla agora os movimentos electrónicos e iónicos. As funções próprias são agora dependentes das coordenadas electrónicas e iónicas, $\Psi\left(\vec{r}_i, \vec{R}_l\right)$.

A resolução da equação de Schrödinger que nos conduz aos valores próprios e funções próprias é agora mais complexa e devem ser consideradas algumas aproximações:

i) *acoplamento electrão-rede fraco* - neste caso $H_{cc} \approx \mathbf{0}$ de tal modo que os movimentos electrónicos e iónicos podem ser considerados independentes entre si. Nesta situação, para além das transições puramente electrónicas, observam-se espectralmente bandas vibracionais fracas devidas à participação do ião nos modos vibracionais da rede (fonões da rede).

ii) *acoplamento electrão-rede forte* - neste caso a forma da banda de emissão é fortemente afectada sendo observável espectralmente um alargamento da mesma devido ao acoplamento vibracional.

Para a análise deste último modelo invoca-se o diagrama de coordenada configuracional (Figura 2.9), baseado fundamentalmente em duas aproximações [6,16-19]:

a) A *aproximação adiabática ou de Born-Oppenhaimer* – considera que devido ao facto dos núcleos serem muito mais pesados que os electrões, os iões movem-se muito mais lentamente do que os electrões de valência. Consequentemente o movimento electrónico ocorre para uma dada coordenada nuclear (os electrões movimentam-se sem perceber as alterações nas coordenadas nucleares). Esta aproximação permite resolver de forma independente o movimento nuclear e electrónico e consequentemente as funções próprias de energia podem ser factorizadas de acordo com

$$\Psi = \psi\left(\vec{r}_i, \vec{R}_l\right)\chi\left(\vec{R}_l\right)$$

(2.34)

onde $\psi(\vec{r}_i, \vec{R}_l)$ são as funções electrónicas para o caso estático (para as coordenadas $\vec{R}_l$) e $\chi(\vec{R}_l)$ correspondem às funções próprias vibracionais relativas aos movimentos dos iões.

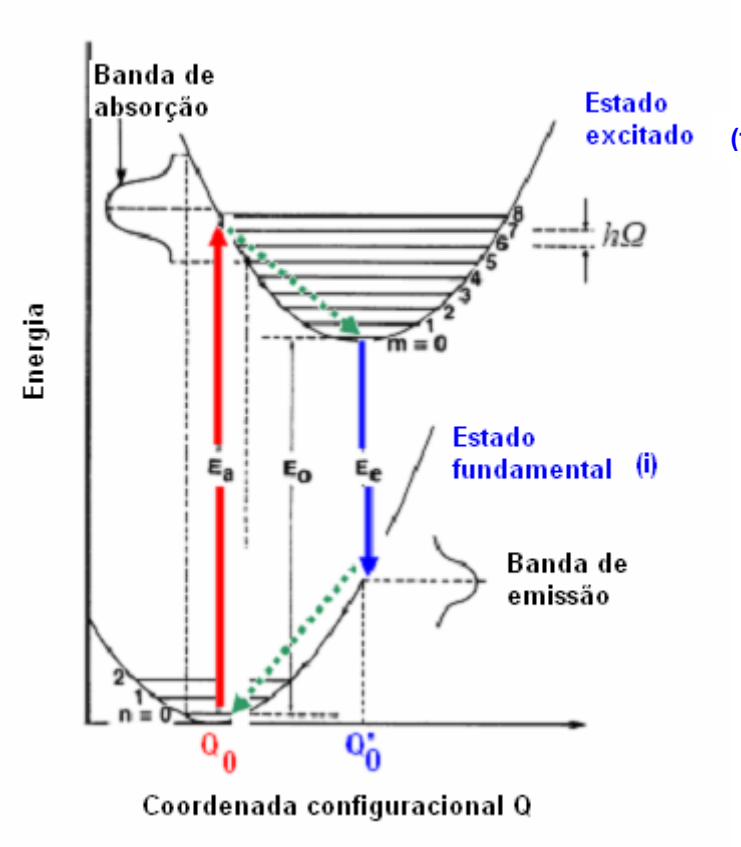


Figura 2. 9– Diagrama de coordenada configuracional.

b) A segunda aproximação consiste em limitar a análise a um modo de vibração representativo, em vez de considerarmos os muitos modos possíveis. É frequente consideramos o *modo respiratório*, no qual os iões ligandos pulsam radialmente para "dentro e para fora" em torno ião central. Neste caso, apenas necessitamos de uma única coordenada, designada por coordenada configuracional, Q .

Com base nas aproximações consideradas as funções próprias são agora expressas como

$$\Psi = \psi(\vec{r}_i, Q)\chi(Q)$$

(2.35)

Nesta aproximação, os ligandos vibram com oscilações harmónicas em torno das posições de equilíbrio e as energias potenciais para os estados fundamental e excitados são dadas por

$$E_i(Q) = E_i + \frac{1}{2} M\Omega_i^2 (Q - Q_0)^2$$
$$E_f(Q) = E_f + \frac{1}{2} M\Omega_f^2 (Q - Q'_0)^2$$

(2.36)

com M a massa efectiva e Ω_i e Ω_f as frequências vibracionais características do estado fundamental e excitado, respectivamente.

Na Figura 2.9 os níveis de energia discretos em cada curva de energia potencial correspondem aos níveis de energia do oscilador harmónico quântico, cujas energias para uma dada frequência Ω correspondem a $E_n = (n + 1/2)\hbar\Omega$, com n=0,1,2… Cada um destes estados é descrito por uma função do oscilador $\chi_n(Q)$ e a probabilidade de encontrar o electrão na coordenada Q no n-ésimo nível vibracional é dada por $|\chi_n(Q)|^2$. A análise da forma das funções probabilidade reflecte que no estado de menor energia, a probabilidade máxima ocorre na posição de equilíbrio, Q_0, enquanto que, para grandes valores de n, a probabilidade máxima ocorre a coordenadas Q tais que a energia vibracional cruza a parábola. Esta análise influencia de forma determinante a forma da banda espectral.

Considere-se o modelo simplificado de dois níveis de energia de um dado centro óptico, descrito na Figura 2.9. Admita-se que ambos os estados (inicial e final) possuem a mesma frequência, Ω. No quadro da aproximação adiabática as transições entre dois estados vibracionais de estados electrónicos distintos, ocorre tão rapidamente que não há alteração da coordenada configuracional Q. Este corresponde ao princípio de Franck Condon e implica que no diagrama da Figura 2.9 as transições sejam representadas por setas verticais. Assuma-se que o sistema se encontra à temperatura do zero absoluto (T=0K), de tal modo que apenas o nível vibracional mais baixo (n=0) do estado fundamental está povoado e que a absorção óptica ocorre a partir deste nível para os níveis vibracionais m=0,1,2,… do estado excitado. A probabilidade de absorção do estado n=0 para os estados m é [6,16-19]:

$$W_{if\,(0\to m)} \alpha \left| < \psi_f(Q) | H_{\text{interacção}} | \psi_i(Q) > \right|^2 \times \left| < \chi_m(Q) | \chi_0(Q) > \right|^2$$

(2.37)

se assumirmos que as funções electrónicas não variam significativamente quando comparadas com os seus valores em Q_0, então a equação reduz-se a

$$W_{if\,(\mathbf{0}\to m)}\alpha\left|<\psi_f(Q_\mathbf{0})\middle|H_{\text{int}\,eracção}\middle|\psi_i(Q_\mathbf{0})>\right|^2\times\left|<\chi_m(Q)\,|\,\chi_\mathbf{0}(Q)>\right|^2$$

(2.38)

onde o termo $\left|<\psi_f(Q_\mathbf{0})\middle|H_{\text{int}\,eracção}\middle|\psi_i(Q_\mathbf{0})>\right|$ corresponde ao elemento de matriz no caso da rede estática (equação (2.30)) e o termo $\left|<\chi_m(Q)\,|\,\chi_\mathbf{0}(Q)>\right|^2$ fornece a probabilidade relativa de absorção devido à sobreposição das funções vibracionais $\chi_\mathbf{0}(Q)$ e $\chi_m(Q)$.

A 0K a probabilidade total para a absorção 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, ou seja,

$$W_{if}\,\alpha\sum_m\left|<\psi_f(Q_\mathbf{0})\middle|H_{\text{int}\,eracção}\middle|\psi_i(Q_\mathbf{0})>\right|^2\times\left|<\chi_m(Q)\,|\,\chi_\mathbf{0}(Q)>\right|^2=$$
$$=\left|<\psi_f(Q_\mathbf{0})\middle|H_{\text{int}\,eracção}\middle|\psi_i(Q_\mathbf{0})>\right|^2$$

(2.39)

onde as funções $\chi_m(Q)$ formam um conjunto de funções ortonormadas para as quais se verifica que $\sum_m\left|<\chi_m(Q)\,|\,\chi_\mathbf{0}(Q)>\right|^2=\mathbf{1}$. Assim, a probabilidade de absorção entre os estados electrónicos inicial e final é idêntica à referida para o caso estático (equação (2.31)). O único efeito da dinâmica da rede que preserva a simetria de inversão, consiste em alterar a forma da banda. A transição n=0 ↔ m=0 é designada por linha de zero fonões, uma vez que ocorre sem a participação dos mesmos. Consequentemente, a linha de zero fonões observada em absorção coincide energeticamente com a linha de zero fonões observada em emissão. O máximo da banda de absorção ocorre a uma energia tal que corresponde ao valor máximo de sobreposição das funções de onda vibracionais e na Figura 2.9 está representado pela seta E_a. De modo análogo, e considerando o mesmo tipo de argumentos, o máximo da intensidade de emissão ocorre a uma energia tal representada pela seta E_e na Figura 2.9. Da figura verifica-se ainda que, como esperado, o máximo de absorção ocorre a maiores energias do que o de emissão, sendo esta diferença denominada por desvio de Stokes. Este é um importante parâmetro uma vez que evita uma forte sobreposição entre os espectros de emissão e absorção, evitando pois que a luz emitida seja re-absorvida pelo centro óptico.

O desvio de Stokes é normalmente medido em termos do deslocamento lateral das parábolas de energia dos estados fundamental e excitado, $\Delta Q=Q'_\mathbf{0}-Q_\mathbf{0}$; um grande desvio de Stokes entre os estados significa uma grande diferença no acoplamento electrão rede para os dois

estados electrónicos. A quantificação deste acoplamento é feita através de um paraâmetro adimensional, o factor de Huang-Rhys, S, definido como [6,16-19]:

$$\frac{1}{2} M\Omega^2 (\Delta Q)^2 = S\hbar\Omega \tag{2.40}$$

e, consequentemente, o factor de Huang-Rhys é uma medida do desvio de Stokes.

A forma das bandas de absorção e emissão pode ser estimada a partir da equação (2.38) desde que o quadrado do integral de sobreposição das funções harmónicas seja conhecido para cada nível m. Usando as funções de onda do oscilador harmónico quântico, podemos expressar esta quantidade em função de S de acordo com [6,16-18]:

$$\left| < \chi_m(Q) | \chi_0(Q) > \right|^2 = e^{-S} \times \frac{S^m}{m!} \tag{2.41}$$

e, consequentemente, podemos prever a intensidade relativa de cada linha de absorção usando esta expressão juntamente com a equação (2.38):

$$I_{0 \to m} = e^{-S} \times \frac{S^m}{m!} \tag{2.42}$$

De acordo com a equação (2.39) a intensidade da banda de absorção (área sob a curva) é independente de S. Assim, o factor e^{-S} (correspondente a $I_{0\to 0}$) representa a fracção da intensidade de absorção na linha de zero fonões, $I_{0\to 1} = e^{-S} \times S$ a intensidade fraccional relacionada com a transição 0→1, etc. Podemos pois, prever a forma das bandas de absorção e emissão a baixa temperatura (0K) no caso de acoplamentos fortes e fracos, como se ilustra na figura seguinte.

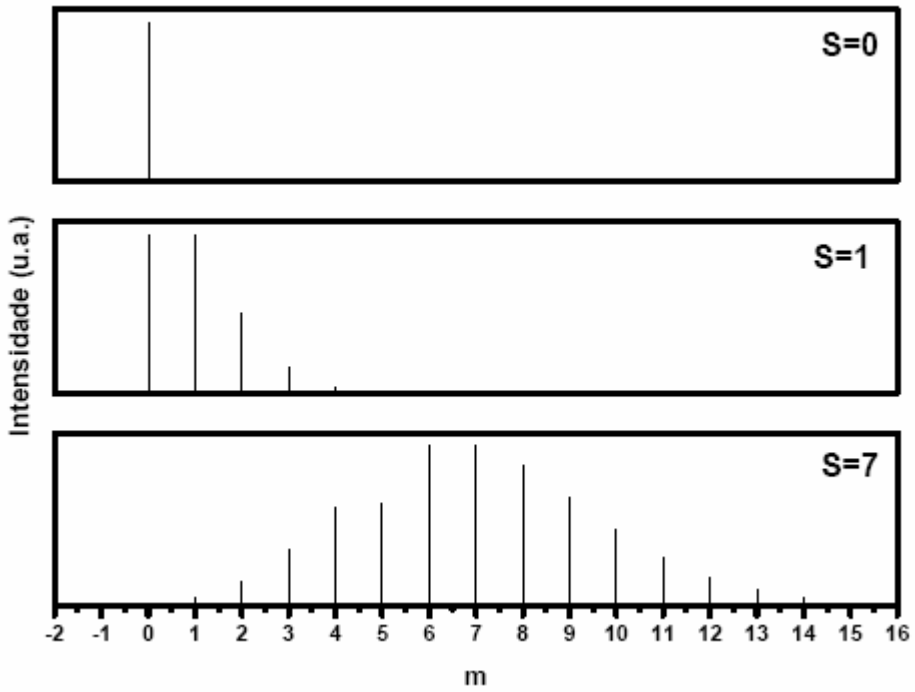


Figura 2. 10– Forma espectral esperada a baixa temperatura, num gráfico de intensidade em função de m (estado final) considerando diferentes factores de Huang Rhys.

As formas das bandas foram discutidas para baixa temperatura, admitindo que apenas o nível de menor energia do estado inicial está povoado. Para T>0K os níveis vibracionais de maior energia são povoados à custa do despovoamento do nível de menor energia, espera-se pois com o aumento da temperatura um decréscimo da intensidade da linha de zero fonões à medida que a absorção ou emissão de fonões se torna mais provável. Simultaneamente, o aumento de temperatura favorece o alargamento da linha de zero fonões e desvio na sua posição assim como a diminuição da estrutura correspondente ao acoplamento electrão-fonão. Na análise dos efeitos da temperatura na posição e largura das linhas espectrais adoptar-se-á o modelo desenvolvido por Imbusch e co-autores [21] para a descrição do comportamento das linhas de luminescência de iões metais de transição no MgO. Neste modelo, o desvio em energia em função da temperatura é expresso por

$$\Delta\omega(T) = \alpha \int_{0}^{\infty} \frac{d\omega}{2\pi} \rho(\omega) n(\omega) \tag{2.43}$$

onde $n(\omega) = \left[\exp(\hbar\omega / kT) - 1\right]^{-1}$, α um parâmetro ajustável proporcional à intensidade da interacção impureza-fonão e $\rho(\omega)$ é a densidade efectiva de estados de fonões expressa por [21].

$$\rho(\omega) = \sum_k |s_k|^2 \, 2\pi\delta(\omega - \omega_k)$$

(2.44)

Nesta equação, s_k representa um parâmetro de acoplamento adimensional que descreve a contribuição do fonão de vector de onda $\vec{k}$ e frequência ω_k para a distorção local da rede. Se este parâmetro fosse unitário, $\rho(\omega)$ corresponderia simplesmente à densidade de estados de fonões. Imbusch e co-autores [21] calcularam valores para $\rho(\omega)$ relacionando a intensidade das bandas vibracionais observadas experimentalmente a baixa temperatura de acordo com a expressão

$$I(\omega) = |C|^2 \rho(\omega)/(\hbar\omega)^2 + (termos\ multifonões)$$

(2.45)

e onde ω é a separação a partir da linha de zero fonões e C uma constante. Utilizando este modelo os autores conseguiram obter um bom ajuste para desvio da posição da linha de zero fonões em função da temperatura.

De modo análogo, o alargamento da linha de zero fonões em função da temperatura é, de acordo com o modelo proposto [21] expressa por:

$$\Gamma(T) = \overline{\alpha} \int_0^\infty \frac{d\omega}{2\pi} [\rho(\omega)]^2 n(\omega)[1 + n(\omega)]$$

(2.46)

com $\overline{\alpha}$ uma constante dependente da interacção impureza-rede. Utilizando este modelo os autores verificaram que o ajuste do alargamento da linha falha ligeiramente na região de menores temperaturas, tendo sido atribuído este desvio aos efeitos das oscilações de baixa frequência de deslocações.

No âmbito deste trabalho considerar-se-á apenas o acoplamento linear a um fonão de energia $\hbar\omega$ pelo que as equações (2.43) e (2.46) se reescrevem como:

$$\Delta\omega(T) = \frac{\alpha |s_k|^2}{\exp(\hbar\omega / kT) - 1}$$

$$\Gamma(T) = \frac{\overline{\alpha} |s_k|^2 \exp(\hbar\omega / kT)}{[\exp(\hbar\omega / kT) - 1]^2}$$

(2.47)

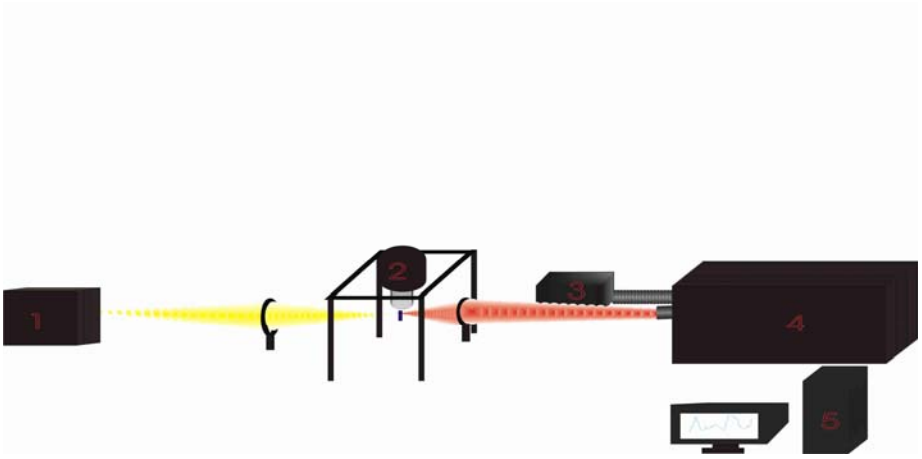
2.3 Procedimento experimental

2.3.1. Fotoluminescência sob condições de estado estacionário

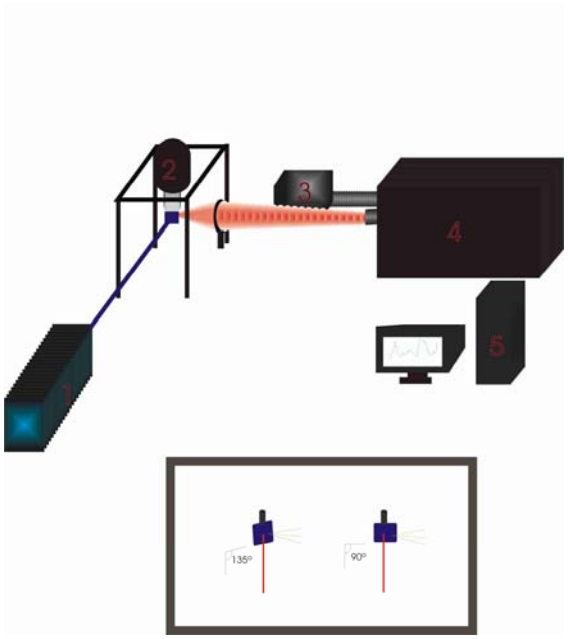
Os espectros de fotoluminescência apresentados neste trabalho foram obtidos usando dois sistemas diferentes: um espectrómetro dispersivo SPEX 1704 e um FTIR (Fourier Transform Infrared) acoplados a detectores apropriados para o registo da fotoluminescência na região visível e infravermelha do espectro electromagnético.

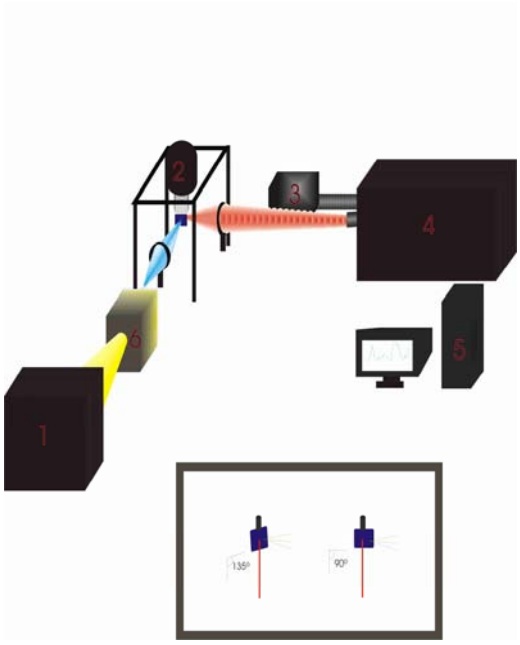
2.3.1.1 – Sistema dispersivo

Para a obtenção dos espectros na região visível utilizaram-se diferentes fontes de excitação, tais como: a) uma lâmpada de Xe acoplada a um monocromador de excitação (Kratos), b) laser de He-Cd Kimmon Corporation (325 nm) para a obtenção dos espectros ópticos por excitação banda a banda e c) linhas 457 nm, 488 nm e 514 nm de um laser de Ar^+ (Spectra-Physics) para a análise da emissão obtida sob excitação selectiva dentro do hiato do material. As amostras foram colocadas na ponta fria de criostatos de ciclo fechado e algumas experiências foram realizadas à temperatura do He líquido, num crisotato de fluxo. Nos sistemas criogénicos o espaço vazio é evacuado, inicialmente bombado com uma bomba rotativa a cerca de 10^{-3} bar decrescendo posteriormente a pressão para 10^{-5} bar com a ajuda da bomba difusora e o sistema criogénico. A temperatura das amostras foi tipicamente variada entre 14K e a temperatura ambiente. O sistema de focagem da radiação incidente na amostra assim como da luz emitida foi feito utilizando um conjunto de lentes apropriado. A luminescência foi dispersa num Spex 1704, montagem Czerny-Turner, com 1m de distância focal, rede de difracção de 1200 linhas/mm e eficiência máxima a 5000 Å. A luminescência foi detectada com um fotomultiplicador Hamamatsu S20 arrefecido. O sinal do fotomultiplicador é transmitido através de uma interface. Todos os espectros obtidos foram corrigidos à resposta (dependente do comprimento de onda) do sistema óptico e à distribuição espectral da intensidade da lâmpada. O diagrama esquemático do equipamento experimental está ilustrado na Figura 2.11.



a)





b) **c) b)**

Figura 2. 11– Representação esquemática do sistema dispersivo utilizado em experiências de a) absorção, b)fotoluminescência c)fotoluminescência de excitação.

1) fonte de excitação (lâmpada ou laser).

2) criostáto de ponta fria.

3) fotomultiplicador

4) monocromador

5) sistema de aquisição e controle.

6) segundo monocromador, utilizado em experiência de excitação de luminescência e acoplado a uma lâmpada.

2.3.1.2 – FTIR

Para a realização de estudos de fotoluminescência foi usado um laser de Argon Spectra Physycs 2016 de 5W como fonte de excitação. Este laser permite a selecção de diferentes linhas: 514.5nm, 496nm, 488nm e 456nm.

Para a aquisição foi usado o interferometro IF66 da Bruker juntamente com um detector de germânio EO817 North Coast com resposta espectral dos 800cm^{-1}aos 1800cm^{-1}. Este sistema permite atingir resoluções da ordem dos 2cm^{-1}.

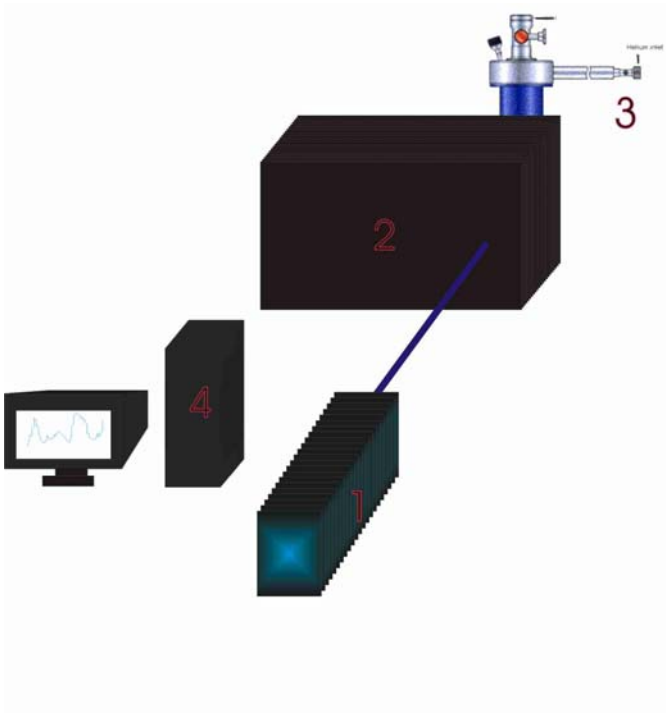


Figura 2. 12– Representação esquemática do sistema de Infravermelho.

1) fonte de excitação
2) interferómetro
3) criostáto de banho
4) sistema de aquisição

2.3.2 – Excitação da luminescência

Nesta técnica experimental, o monocromador de emissão está fixo num dado comprimento de onda enquanto que o monocromador de excitação efectua um varrimento numa gama espectral seleccionada. Fundamentalmente, procura-se assim reconhecer a localização dos estados excitados de defeitos opticamente activos e/ou outros estados electrónicos que estejam na origem da povoamento dos estados que dão lugar à emissão observada. A montagem experimental é análoga à descrita no item anterior e para este tipo de análise foi utilizada uma lâmpada de Xénon acoplada a um monocromador Kratos.

2.3.4 – Espectroscopia Resolvida no Tempo

Foram realizadas algumas medidas de espectroscopia resolvida no tempo e medição de tempos de vida das transições ópticas utilizando uma lâmpada de Xe pulsada acoplada a um monocromador como fonte de excitação. Os sistemas dispersivos utilizados nesta técnica experimental foram os referidos nos pontos 2.3.1 e 2.3.2.

2.3.5 – Desenvolvimento de software

Durante a realização deste trabalho de tese foi desenvolvido software de aquisição e tratamento de dados experimentais para todas as técnicas ópticas descritas anteriormente, passando assim a estar disponível para todos os utilizadores. No Anexo 1 é apresentado o algoritmo do mesmo.

2.4 Conclusões

Neste capítulo efectuou-se uma apresentação genérica da fotoluminescência observada no ZnO assim como os fundamentos teóricos para a interpretação e discussão dos resultados experimentais. Estes, observados em amostras monocristalinas, filmes finos e nanocristais de ZnO (não dopado e intencionalmente dopado), objecto de estudo desta tese, serão apresentados nos capítulos subsequentes. Simultaneamente, foram também apresentadas as técnicas experimentais fundamentais utilizadas na caracterização das amostras e o algoritmo do software desenvolvido para análise e tratamento de dados experimentais.

Referências

[1] C. F. Klinghirn, *Semiconductor optics, Springer*. Germany 1995.

[2] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Strassburg, M. Dworzak, U. Haboeck, e A. V. Rodina, "Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO," *Physica Status Solidi B-Basic Research*, vol. 241, pp. 231-260, 2004.

[3] U. Ozgur, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. J. Cho, e H. Morkoc, "A comprehensive review of ZnO materials and devices," *Journal of Applied Physics*, vol. 98, 2005.

[4] J. R. Haynes, "Experimental Proof of the Existence of a New Electronic Complex in Silicon," *Physical Review Letters*, vol. 4, pp. 361-363, 1960.

[5] A. Teke, U. Ozgur, S. Dogan, X. Gu, H. Morkoc, B. Nemeth, J. Nause, e H. O. Everitt, "Excitonic fine structure and recombination dynamics in single-crystalline ZnO," *Physical Review B*, vol. 70, pp. 1-103, 2004.

[6] M. Brousseau, *Les défauts ponctuels dans les semiconductors*, 1988.

[7] K. Cho, *Excitons*. Berlin: Springer, 1979.

[8] D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, C. W. Litton, T. C. Collins, W. Harsch, e G. Cantwell, "Neutral-donor-bound-exciton complexes in ZnO crystals," *Physical Review B*, vol. 57, pp. 12151-12155, 1998.

[9] D. McCabe, "Photoluminescence of ZnO: Radioactive ion-implantation and transition metal defects," vol. PGD. Dublin, 2007.

[10] K. Thonke, T. Gruber, N. Teofilov, R. Schonfelder, A. Waag, e R. Sauer, "Donor-acceptor pair transitions in ZnO substrate material," *Physica B-Condensed Matter*, vol. 308, pp. 945-948, 2001.

[11] C. Boemare, T. Monteiro, M. J. Soares, J. G. Guilherme, e E. Alves, "Photoluminescence studies in ZnO samples," *Physica B-Condensed Matter*, vol. 308, pp. 985-988, 2001.

[12] T. Monteiro, A. J. Neves, M. C. Carmo, M. J. Soares, M. Peres, J. Wang, E. Alves, E. Rita, e U. Wahl, "Near-band-edge slow luminescence in nominally undoped bulk ZnO," *Journal of Applied Physics*, vol. 98, pp.1-6, 2005.

[13] D. G. Thomas e J. J. Hopfield, "Direct Observation of Exciton Motion in Cds," *Physical Review Letters*, vol. 5, pp. 505-507, 1960.

[14] T. Schmidt, K. Lischka, e W. Zulehner, "Excitation-Power Dependence of the near-Band-Edge Photoluminescence of Semiconductors," *Physical Review B*, vol. 45, pp. 8989-8994, 1992.

[15] E. Zacks e A. Halperin, "Dependence of Peak Energy of Pair-Photoluminescence Band on Excitation Intensity," *Physical Review B*, vol. 6, pp. 3072-&, 1972.

[16] L. E. B. e. D. J. J. Garcia Solé, *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*: Jonh Wiley & Sons, 2005.

[17] B. D. Bartolo, *Luminescence of inorganic solids*. New York: Plenum Press, 1978.

[18] M. Fox, *Optical properties of Solids*: Oxford University Press, 2001.

[19] M. D. Lumb, *Luminescence Spectroscopy*. London: Academic Press, 1978.

[20] Curie, *Champ crystalline et luminescence*: Gauthier-Villars, 1968.

[21] G. F. Imbusch, M. D. Sturge, D. E. Mccumber, A. L. Schawlow, e W. M. Yen, "Temperature Dependence of the Width of the 2E to $^4A_2$ Fluorescence Lines of Cr^{3+} and V^{2+} in Mgo," *Physical Review a-General Physics*, vol. 133, pp. 1029-1034, 1964.

Capítulo 3: Amostras de ZnO não dopadas intencionalmente

3.1 Introdução

A importância do ZnO para a aplicação em dispositivos optoelectrónicos e electrónica de spin requer que as amostras apresentem propriedades reprodutíveis para que, de uma forma controlada, seja possível a realização desses dispositivos. Neste sentido, é necessário um conhecimento profundo da física de defeitos existentes no material de partida. Como previamente mencionado, as técnicas de caracterização óptica aqui utilizadas são técnicas não destrutivas e permitem esclarecer algumas das propriedades do material. Pretende-se pois com este capítulo apresentar a caracterização de diversas amostras de ZnO monocristalinas crescidas por diferentes metodologias (*SCVT, Hidrothermal, Melt-Growth*) e efectuar uma comparação entre a luminescência observada nos diferentes substratos. Far-se-á também neste capítulo a análise da luminescência observada em filmes finos de ZnO crescidos por diferentes métodos (*PLD, RF,MBE e MOCVD*) em diferentes substratos. Por último estender-se-á a análise a amostras nanocristalinas de ZnO sintetizadas pela via coloidal.

3.2 Amostras monocristalinas

3.2.1 Caracterização a baixa temperatura

Embora não dopadas intencionalmente as amostras monocristalinas de ZnO crescidas por diferentes métodos apresentam diferentes tipos e concentrações de contaminantes conduzindo a diferentes espectros ópticos. Nesta secção, iremos apresentar os estudos realizados a baixas temperaturas num diferente conjunto de amostras não dopadas intencionalmente. Estas amostras provenientes de várias colaborações nacionais e internacionais são identificadas de acordo com o mencionado na Tabela 3.1.

Tabela 3. 1– Identificação das amostras de ZnO não dopadas intencionalmente

Amostra	Designação	Método de crescimento	Cortesia
Eagle Picher	EP	SCVT (seeded chemical vapour transport)	ITN
Tokyo Dempa	TD	Hydrothermal growth	CENIMAT
Crystec	Crystec		ITN
Rubicon	Rus		ITN
Xangai sample	Xang	CVD	Xangai University
Cermet	Cermet	Melt growth	Nannovation

Como mencionado no Capítulo 2, quando observada a baixas temperaturas sob excitação banda a banda, a luminescência do ZnO na região de maiores energias é fundamentalmente dominada pela presença das linhas I_i [1-3] originadas por excitões ligados a dadores neutros e ionizados. As Figuras 3.1 a 3.6 ilustram espectros de fotoluminescência obtidos a 14 K sob excitação banda a banda (325 nm) das amostras identificadas na Tabela 3.1. Como se verifica são observadas várias das linhas I_i cuja localização de energia está identificada na Tabela 3.2.

Tabela 3. 2– Energia de recombinação de excitões ligados observados nas amostras de ZnO não dopadas intencionalmente

	Excitões ligados a dadores neutros ou ionizados (excitão A)						Estados de rotor	
	I_9	$I_{8, 8a}$	$I_{7,6a, 6}$	I_5	I_4	$I_{3, 3a}$	I_2	$I_{1, 1a}$
	In	Ga	Al		H			
Amostra EP	3.3565	3.3596	3.3603 3.3608		3.3628	3.364	3.3668	3.3679
Amostra TD		3.3596	3.3604		3.3628	3.3639 3.3635	3.367	3.368
Amostra Crystec				3.3618		3.3655		
Amostra Rubicon					3.3628	3.364	3.3669	
Amostra Xang					3.3628			
Amostra Cermet	3.3566	3.3599	3.3607	3.3619	3.3628	3.3639 3.3651	3.3668	

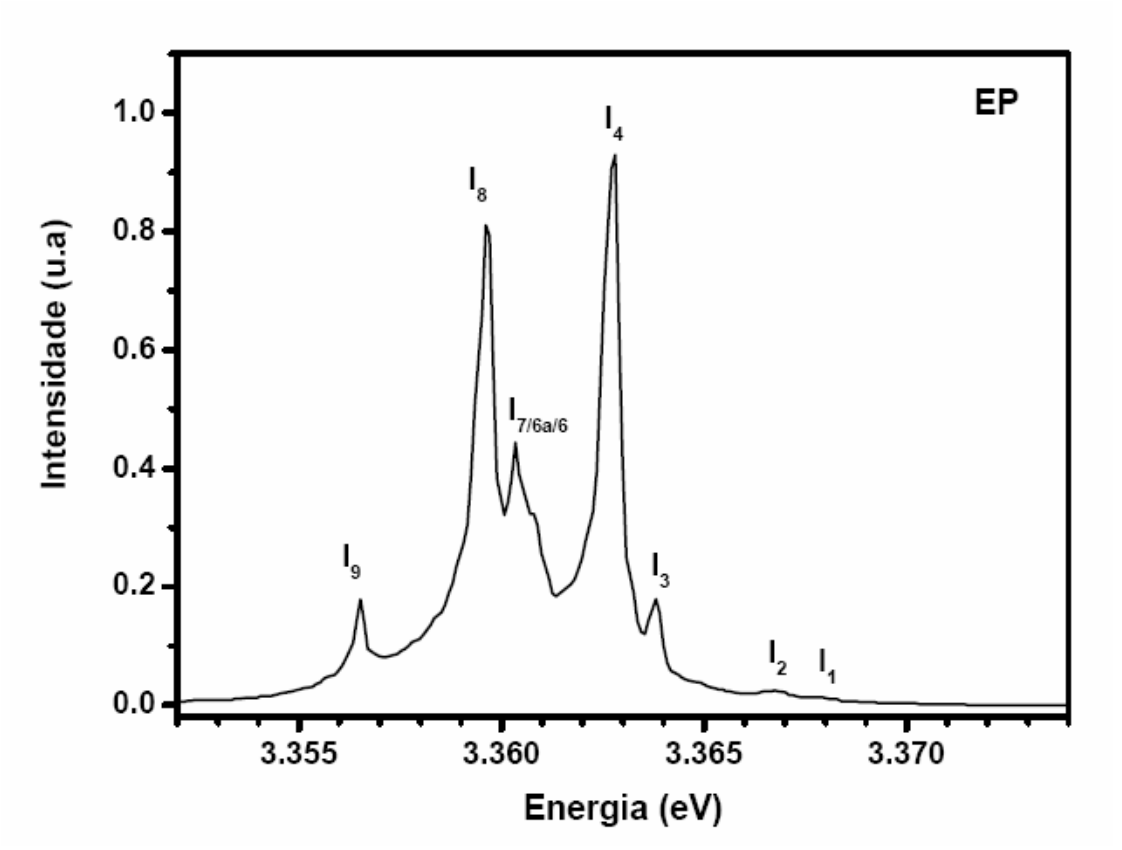


Figura 3. 1– Espectro de fotoluminescência da amostra de ZnO/ Eagle Picher (SCVT).

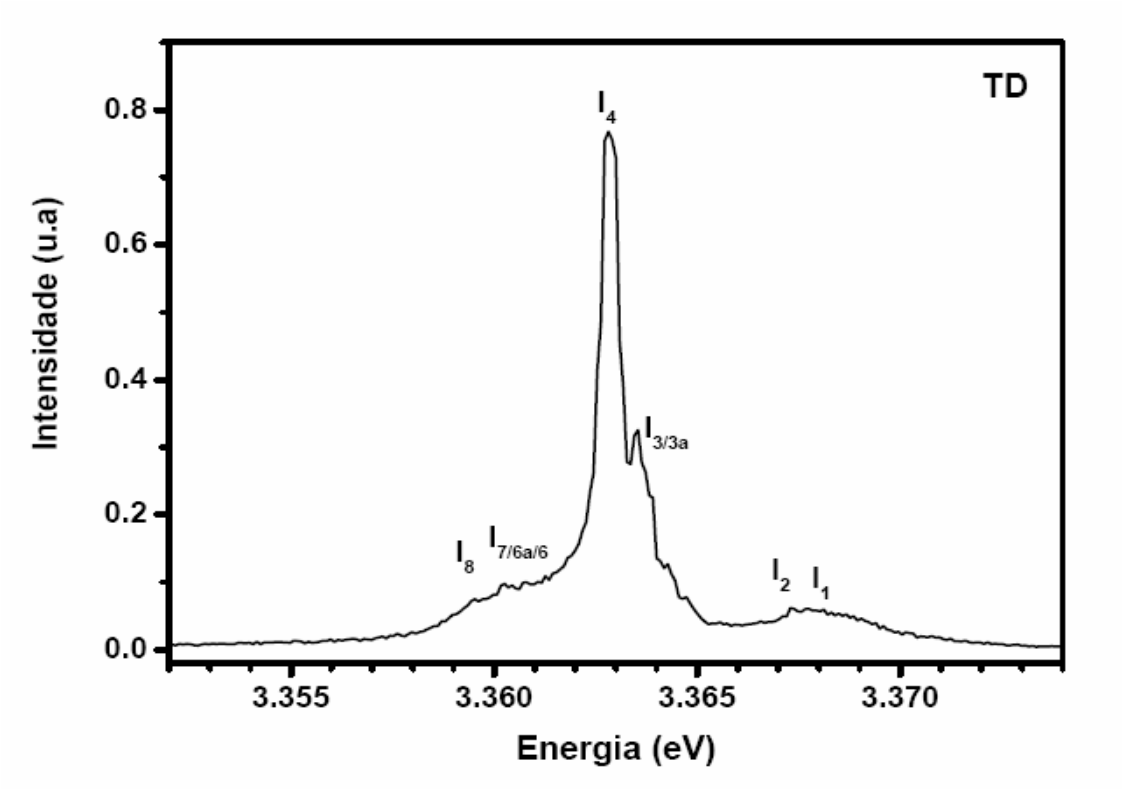


Figura 3. 2– Espectro de fotoluminescência da amostra de ZnO/ Tokyo Dempa (Hydrothermal).

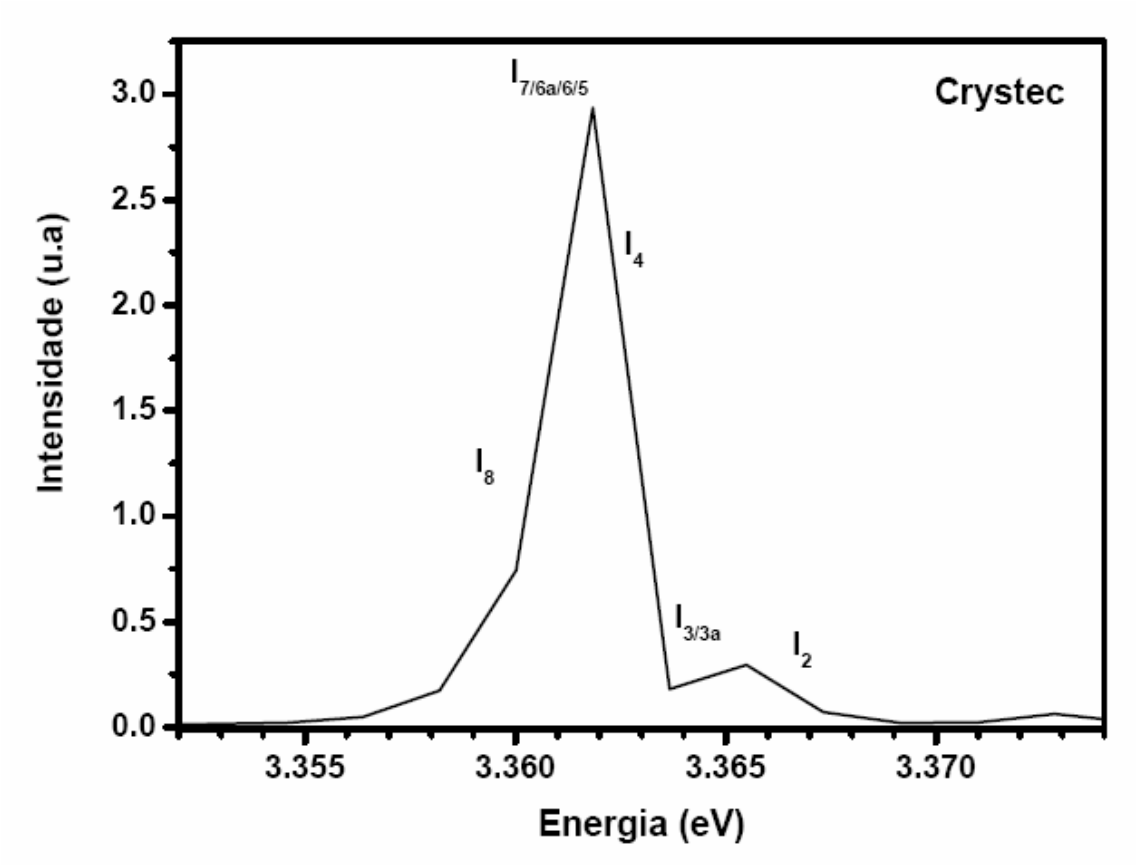


Figura 3. 3– Espectro de fotoluminescência da amostra de ZnO/ Crystec (Hydrothermal).

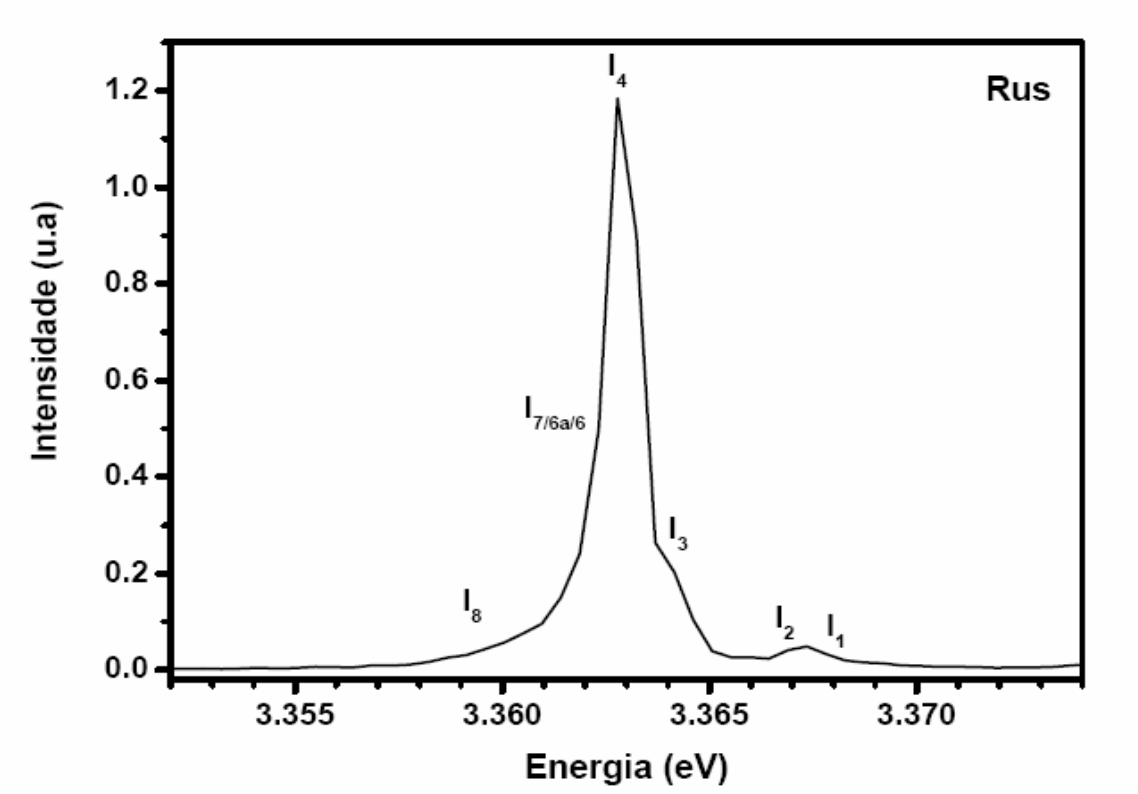


Figura 3. 4– Espectro de fotoluminescência da amostra de ZnO/ Rubicon (Hydrothermal).

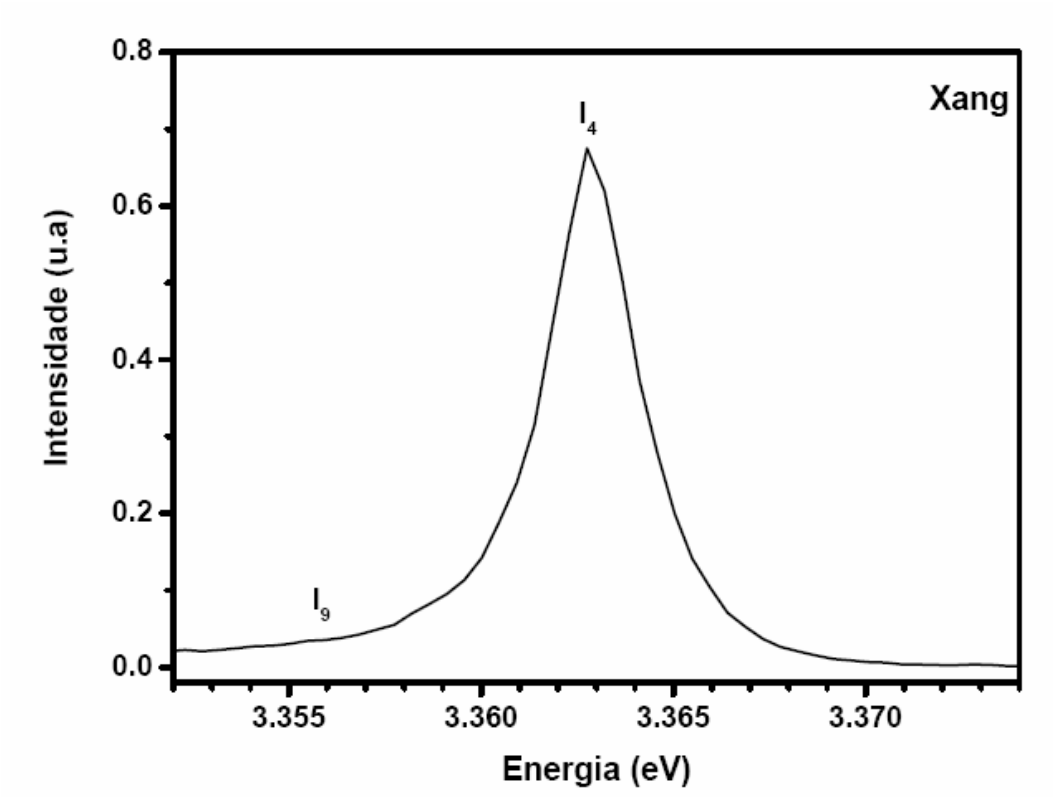


Figura 3. 5– Espectro de fotoluminescência da amostra de ZnO/ Xangai (CVD).

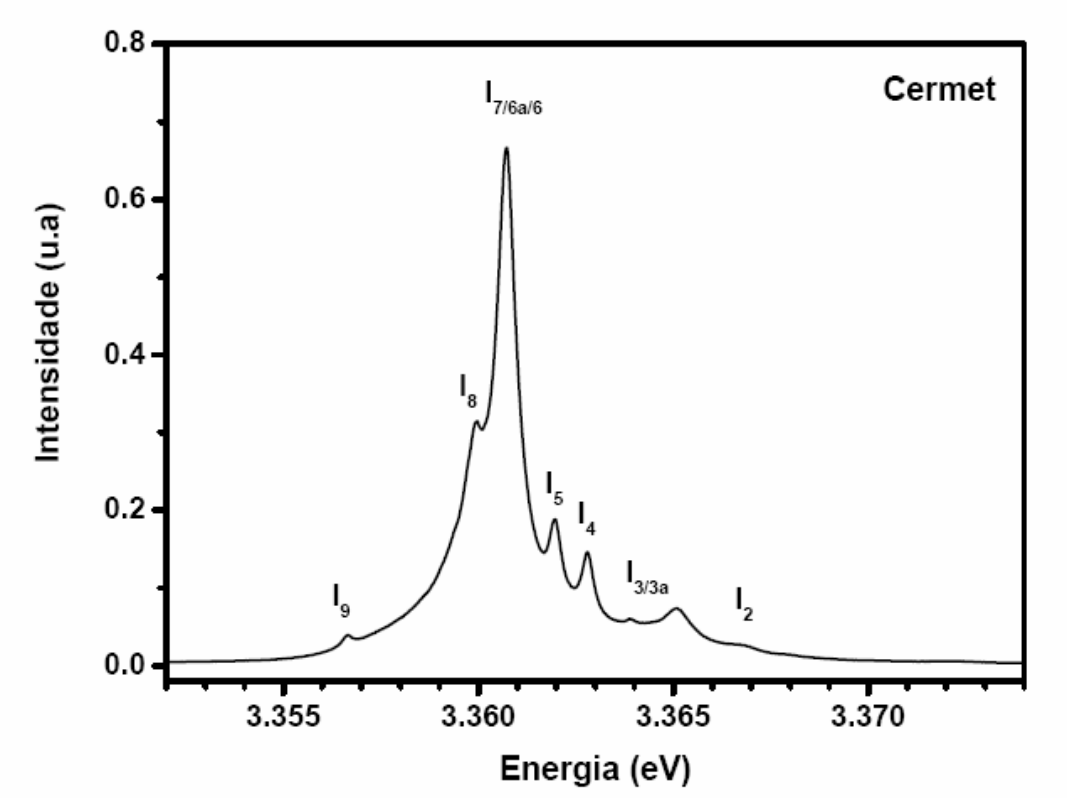


Figura 3. 6– Espectro de fotoluminescência da amostra de ZnO/ Cermet (Bridgeman melt growth),[36].

Embora nem todos os espectros apresentados tenham sido registados com a mesma resolução espectral a relação de intensidades observadas permite, de uma forma clara, afirmar que os métodos de crescimento utilizados introduzem contaminantes nas amostras, sendo que a concentração e natureza química dos mesmos depende de amostra para a amostra. De acordo com o mencionado na literatura [1,2] a presença de H é relevante nas amostras EP, TD, Rus e Xang enquanto que nas amostras Crystec e Cermet o Al surge como impureza dominante. Mesmo utilizando o mesmo método de crescimento (ex. amostras TD, Crystec e Rus) é possível identificar a existência de transições ópticas dominantes não relacionadas com a mesma impureza química. Para além das linhas associadas ao H e Al observa-se também nalgumas amostras as recombinações ópticas de excitões ligados aos dadores de Ga e In [1,2].

Se por um lado a recombinação na região de altas energias evidencia a presença de diferentes contaminantes, por outro a análise das amostras em toda gama espectral do ultravioleta ao infravermelho próximo permite-nos inferir quanto à presença de defeitos profundos opticamente activos nas amostras em questão. A Figura 3.7 ilustra os espectros de fotoluminescência observados a baixa temperatura, na gama espectral mencionada, das amostras caracterizadas na Tabela 3.1. Como se identifica, nalgumas das amostras estudadas, diferentes centros opticamente activos dão lugar a bandas de luminescência largas na região verde/amarelo/vermelho. Estas bandas de luminescência têm sido observadas por diferentes autores [1,2,4-8] e a natureza química dos defeitos que as originam não tem sido consensual. Em particular, e como se constata da Figura 3.7, algumas das bandas de emissão observadas são não estruturadas, enquanto que outras, que ocorrem na mesma região espectral, apresentam estrutura vibracional tal como no caso da amostra Crystec. Os centros responsáveis pelas bandas de emissão não estruturadas na região espectral verde/laranja/vermelho têm sido atribuídos à presença de defeitos nativos no ZnO, nomeadamente a lacunas de oxigénio (V_O), de zinco (V_{Zn}), zinco ou oxigénio intersticiais e oxigénio em posição de zinco [1,2,4-9]. Para além da natureza intrínseca dos defeitos, alguns autores referem que a designada banda verde (estruturada) e a banda laranja (não estruturada) se devem à presença de impurezas extrínsecas tais como o Cu e o Li [10-12]. A emissão relacionada com o cobre foi analisada pela primeira vez em 1969 [62] e é uma banda assistida vibronicamente por fonões LO com três linhas de zero fonões (separadas por 0.11 meV) próximo de 2.86 eV. O máximo desta banda ocorre a ~2.43 eV, enquanto que no caso da banda verde não estruturada o máximo ocorre ~2.48 eV. A Figura 3.8 ilustra com maior detalhe as bandas verdes observadas nas amostras EP e Crystec.

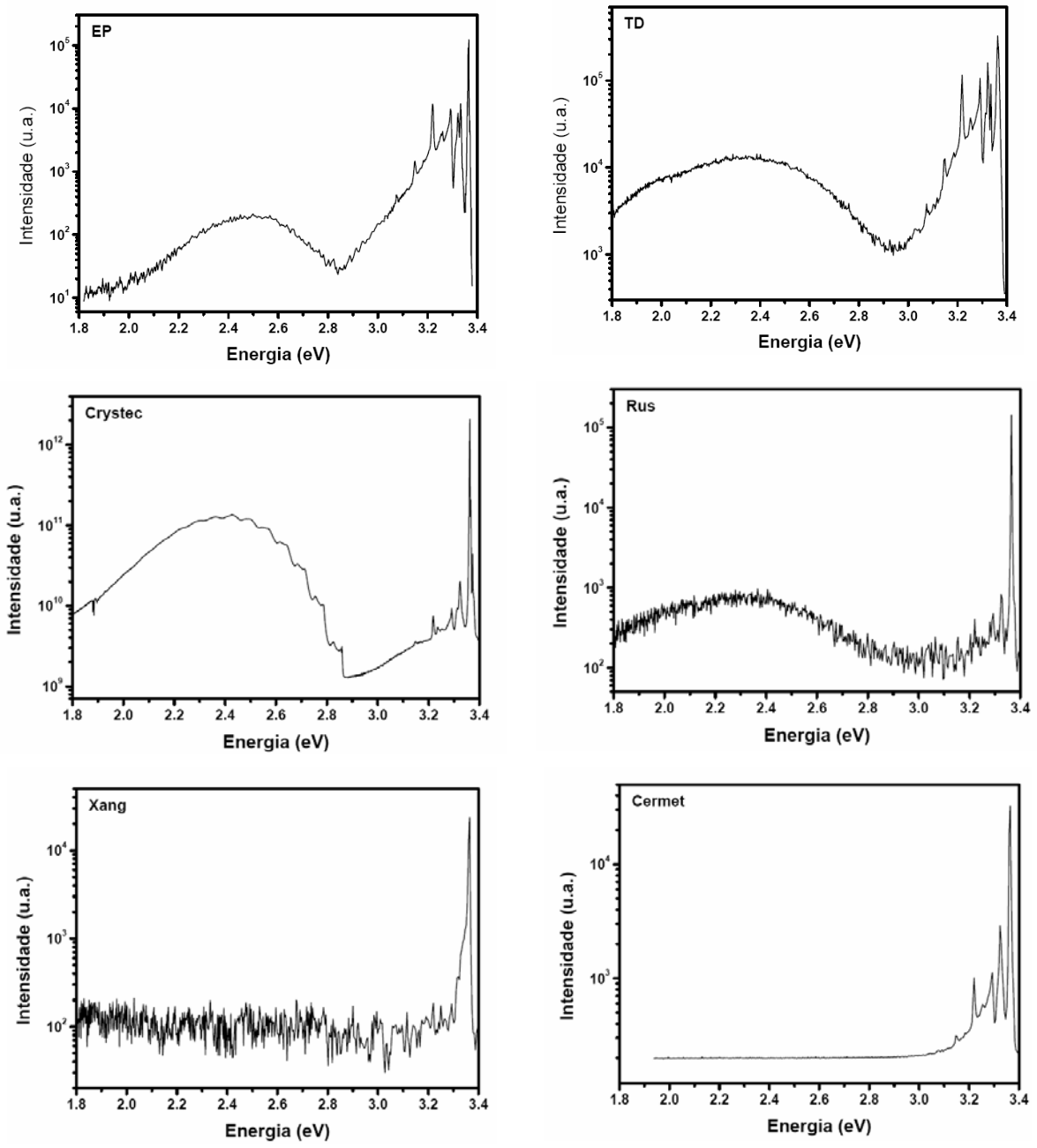


Figura 3. 7– Espectros de fotoluminescência obtidos por excitação banda a banda a 14K das amostras caracterizadas na Tabela 3.1.

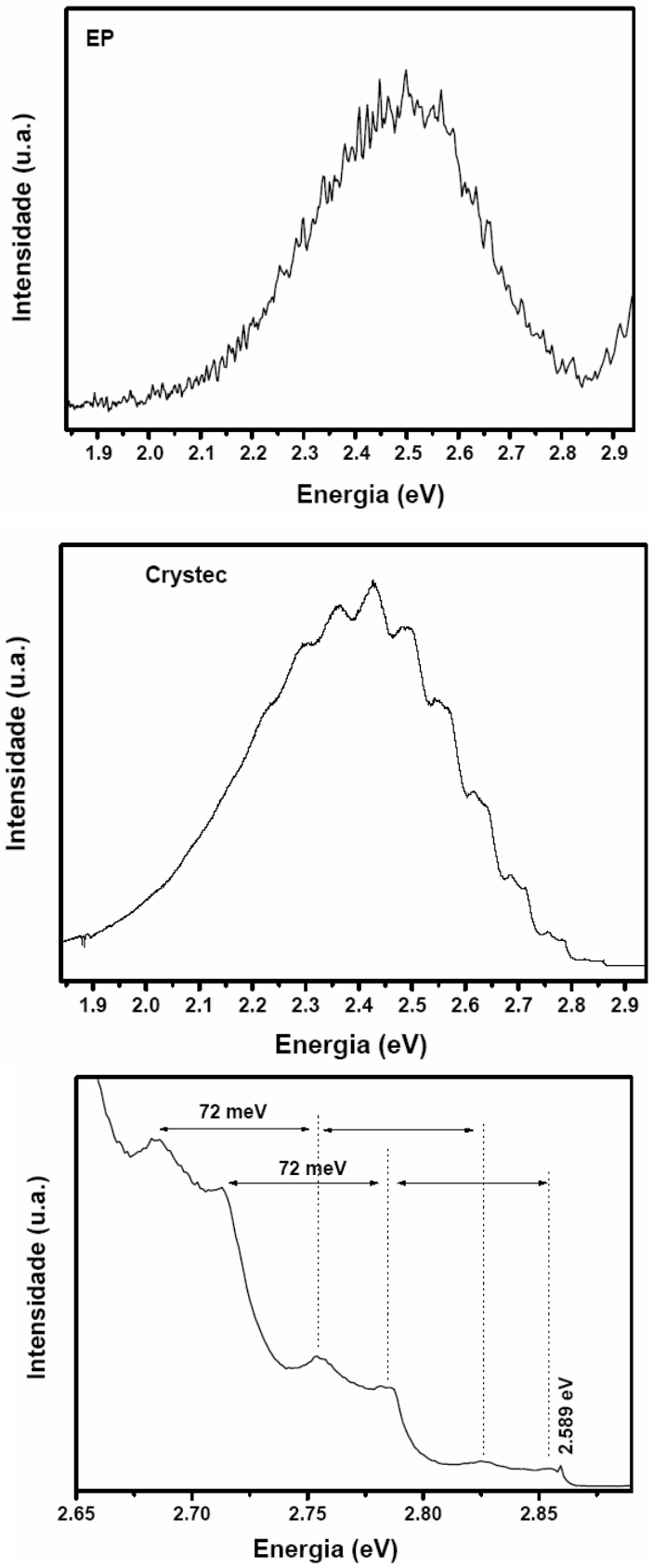


Figura 3. 8– Espectros de fotoluminescência da banda verde obtidos por excitação banda a banda a 14K das amostras EP e Crystec. A figura de baixo corresponde à ampliação da região de maior energias da amostra Crystec.

As Figuras 3.7 e 3.8 evidenciam também que podem coexistir na mesma região espectral centros opticamente activos originados por diferentes tipos de defeitos: alguns de natureza intrínseca e outros de natureza extrínseca devido à presença de contaminantes. A banda verde não estruturada tem sido fundamentalmente atribuída a transições associadas às lacunas de oxigénio. Por um lado, tal deve-se ao facto de independentemente do método de crescimento utilizado existir sempre excesso de Zn nas amostras (como demonstrado através de análises estequiométricas) o que pressupõe a presença de uma quantidade apreciável de V_O. Estudos de ressonância magnética detectada opticamente (ODMR) [4] mostraram que a banda não estruturada é originada a partir de um estado tripleto (S=1) e que a emissão se deve a um mecanismo de transferência de energia dependente de spin entre o dador envolvido e a banda verde. Estes autores [14,15] identificaram a V_O como o defeito responsável pela banda verde não estruturada e estabeleceram uma analogia deste defeito com a lacuna do anião noutros sistemas óxidos, ou seja, com os centros-F. No modelo proposto o estado fundamental com dois electrões da V_O corresponde a um estado singuleto diamagnético. A absorção de um fotão promove o sistema para um estado singuleto excitado que relaxa não radiativamente para o estado emissor paramagnético que é detectado por ODMR.

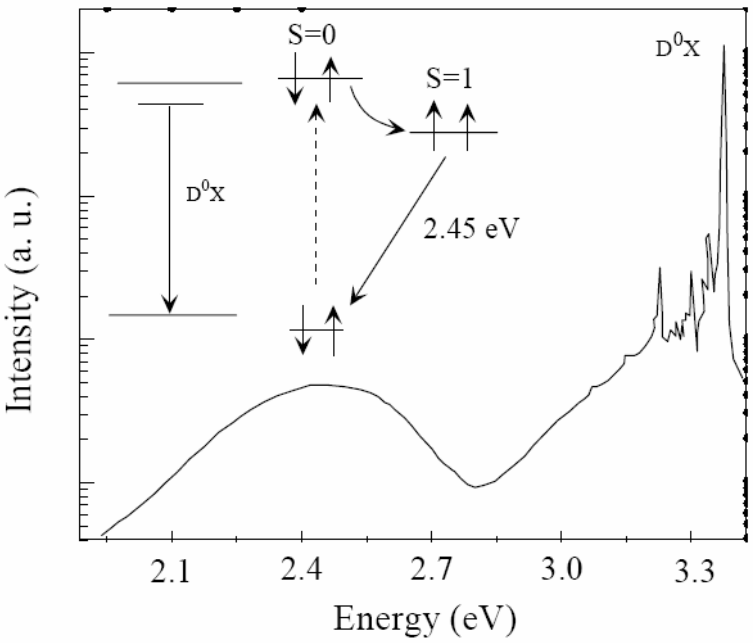


Figura 3. 9– Espectros de fotoluminescência da banda verde obtidos por excitação banda a banda e modelo de recombinação proposto por [14,15].

Embora, os resultados de diversos autores sugiram a atribuição da V_O à recombinação verde não estruturadas, a teoria prevê que as lacunas de Zn são facilmente formadas em ambientes ricos em O_2 [16]. Tal permite pressupor que o recozimento de amostras neste ambiente favoreça este tipo de defeitos. Algumas conclusões relativamente a estas bandas

largas serão retiradas aquando da análise dos espectros ópticos de amostras implantadas e recozidas.

Para além das bandas verdes (estruturada e não estruturadas) as amostras de ZnO apresentam, com alguma frequência, bandas largas no laranja e vermelho, como se infere da largura a meia altura das bandas ilustradas na Figura 3.7, nomeadamente para as amostras TD e Rus. Estas, muito menos estudadas do que as bandas verdes, têm também uma natureza controversa. A banda laranja, centrada sensivelmente a 2.2 eV e com uma largura a meia altura de ~500 meV tem sido atribuída à presença do Li [17] e a banda vermelha centrada a ~1.75 eV e com largura a meia altura análoga [8] tem sido atribuída a defeitos intrínsecos (de novo a V_O e/ou V_{Zn}).

Relativamente às amostras não dopadas intencionalmente acresce ainda referir que vários outros centros ópticos têm sido detectados, resultado da contaminação dos processos de crescimento, entre os quais auto-absorções e/ou emissão de iões metais de transição tais como: Fe^{2+}, Fe^{3+}, N_i^{2+}, N_i^{3+} e Cu^{2+}. Estes ocorrem fundamentalmente na região vermelha e infravermelha do espectro electromagnético e serão referenciados no item seguinte referente a amostras intencionalmente dopadas.

3.2.1 Efeito da temperatura

Sob excitação banda a banda e a baixas temperaturas o espectro de luminescência das amostras monocristalinas não dopadas intencionalmente apresenta várias transições ópticas na região de maiores energias (entre 3.1-3.7 eV) com ilustrado nas Figuras 3.1 a 3.7. De modo a atribuir a assinatura das linhas espectrais foi analisada a dependência das mesmas em função da temperatura para a amostra EP. As Figura 3.10 e 3.11 ilustram a dependência da luminescência com a temperatura para esta amostra. Como se identifica na Figura 3.10 é possível discernir os excitões livres até ~120 K, tal como identificado também por outros autores [18] Para temperaturas mais elevadas, o alargamento espectral torna difícil a separação entre os excitões A e B devido à sobreposição dos mesmos e também das réplicas vibracionais LO. Sendo assim, o máximo de emissão observado a ~3.27 eV à temperatura ambiente (Figura 3.12) corresponde à sobreposição das transições mencionadas.

Das Figuras 3.10 e 3.11 infere-se que as transições relacionadas com excitões ligados a dadores extinguem-se termicamente à medida que a temperatura aumenta. Seguindo a dissociação térmica de alguns dos excitões ligados é possível identificar que algumas das transições ópticas são termicamente activadas resultando num aumento da intensidade dos excitões livres e também de outras linhas correspondentes a transições de excitões ligados. Dada a coexistência de um vasto número de linhas numa gama espectral tão pequena, optou-se por efectuar uma descrição qualitativa dos fenómenos observados em função da temperatura.

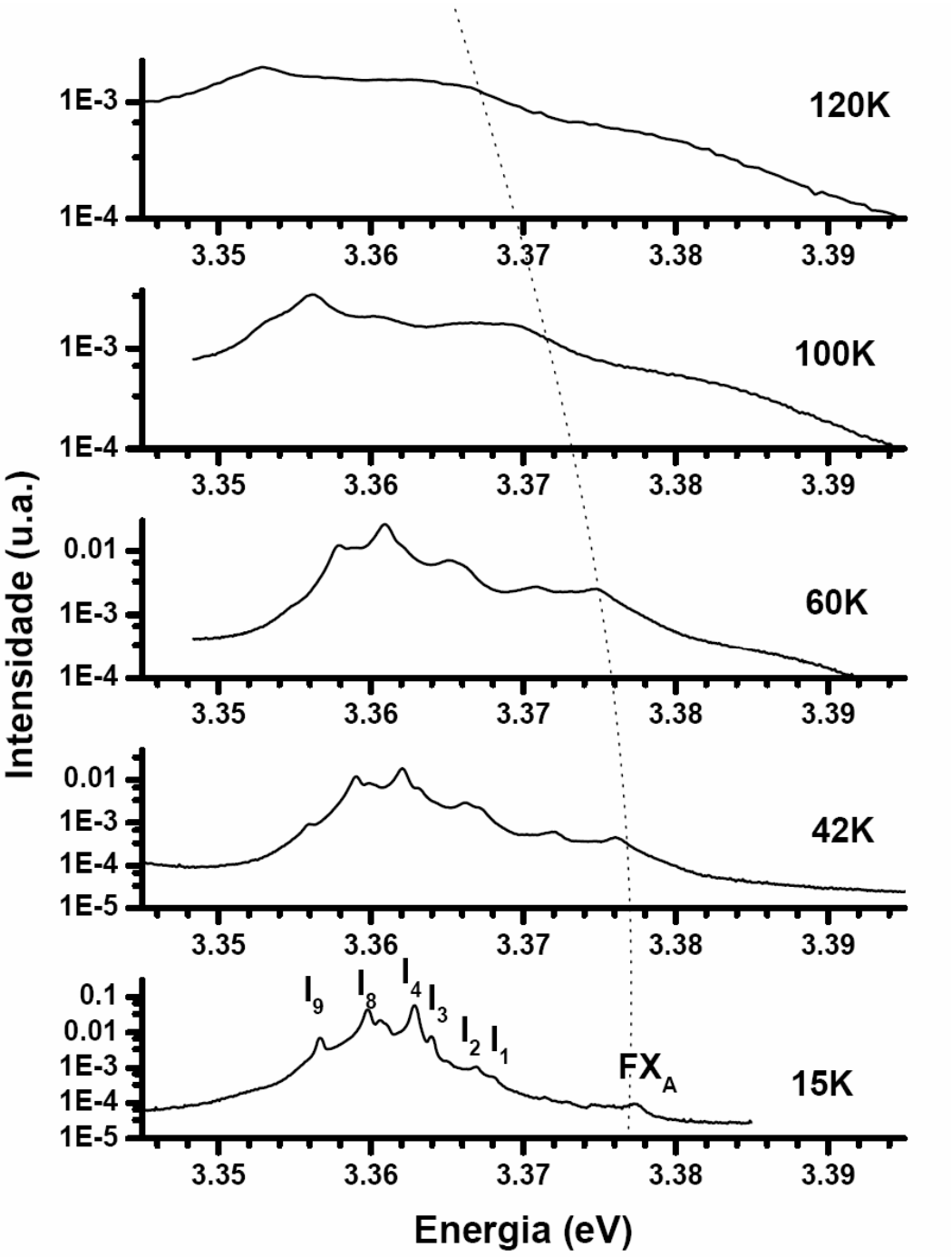


Figura 3. 10–Espectros de fotoluminescência da amostra EP, obtidos sob excitação banda a banda e sua dependência com a temperatura. Na figura estão apenas representadas algumas temperaturas seleccionadas.

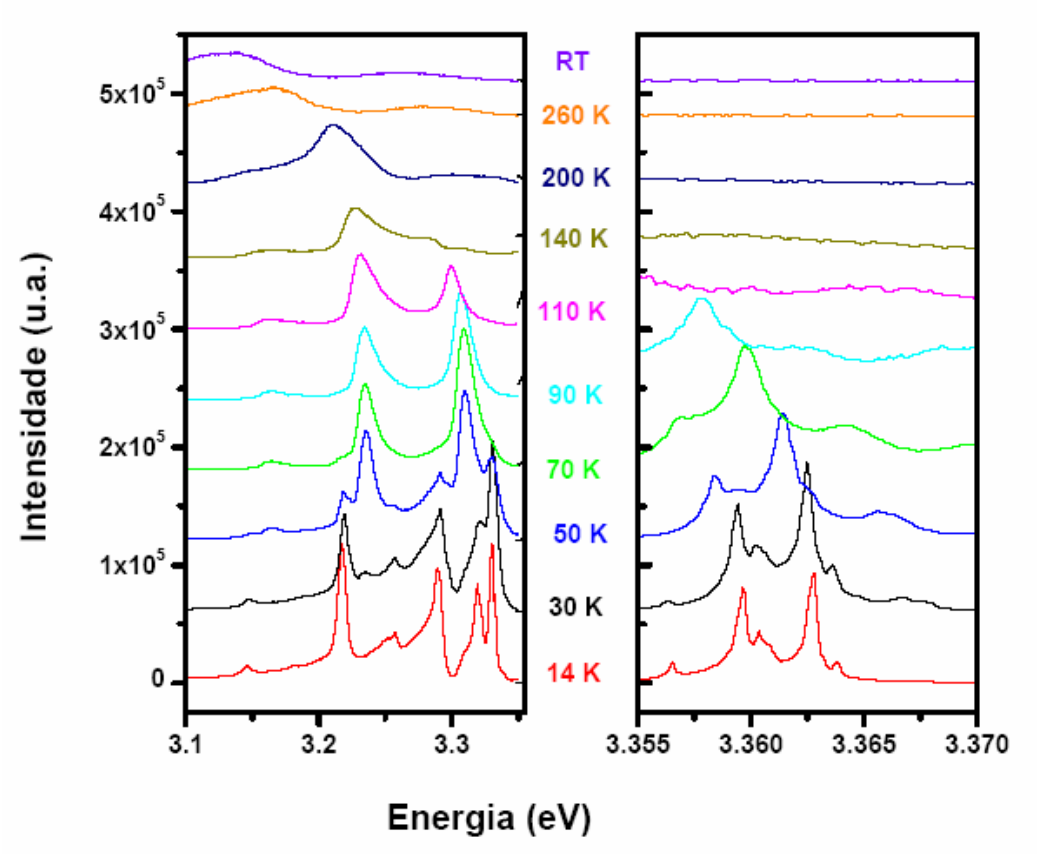


Figura 3. 11– Dependência com a temperatura dos espectros de fotoluminescência obtidos sob excitação banda a banda entre 14K e a temperatura ambiente para a amostra ZnO-EP [19].

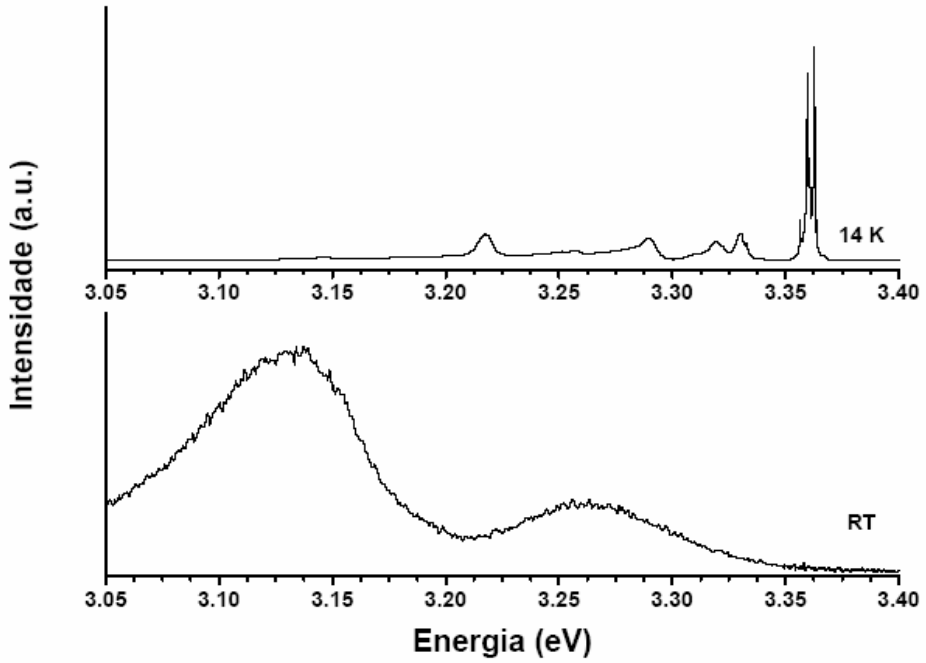


Figura 3. 12– Comparação entre os espectros de fotoluminescência observados a 14K e temperatura ambiente (RT) para a amostra ZnO-EP.

A Figura 3.11 evidencia também a presença, a baixa temperatura, da recombinação de pares dador-aceitador ~3.22 eV. O aumento da temperatura claramente conduz à extinção térmica do mesmo, e, para temperaturas superiores a 40 K duas novas transições a 3.325 eV e 3.31 eV dominam na região espectral descrita. Estas estão separadas por ~1LO e são também visíveis na região de menores energias réplicas vibrónicas separadas sensivelmente por 72 meV. A interpretação destas transições ópticas observadas a maiores temperaturas tem sido motivo de controvérsia na literatura. Alguns autores [20] atribuíram a linha 3.325 eV à recombinação de um electrão na banda de condução com o aceitador neutro (e, A^0), devido à ionização do dador a estas temperaturas. Partindo desta análise, determinaram 195 meV para a energia de ionização do aceitador presente nas amostras não dopadas intencionalmente, sendo que, a origem química do aceitador tem sido atribuída ao N em posição de O. Outros [21], utilizando argumentos análogos, estimaram um valor de 208 meV. A linha 3.325 eV tem sido também associada à segunda réplica LO do excitão livre A [18,22] dada a analogia com a dependência observada com a temperatura para o excitão A, que aumenta até 60K-70K e decresce posteriormente. Também dos espectros da Figura 3.10 é visível o aumento da intensidade das linhas 3.325 eV e 3.31 eV entre 30 e 70 K e o seu posterior decréscimo para temperaturas mais elevadas. Em particular, o decréscimo da linha 3.31 eV é acompanhado pelo aparecimento de uma transição localizada a 20 meV acima desta como se ilustra na Figura 3.13. A natureza de algumas destas transições torna-se particularmente evidente com a utilização de outras técnicas ópticas tais como a espectroscopia resolvida no tempo (ver item 3.2.3).

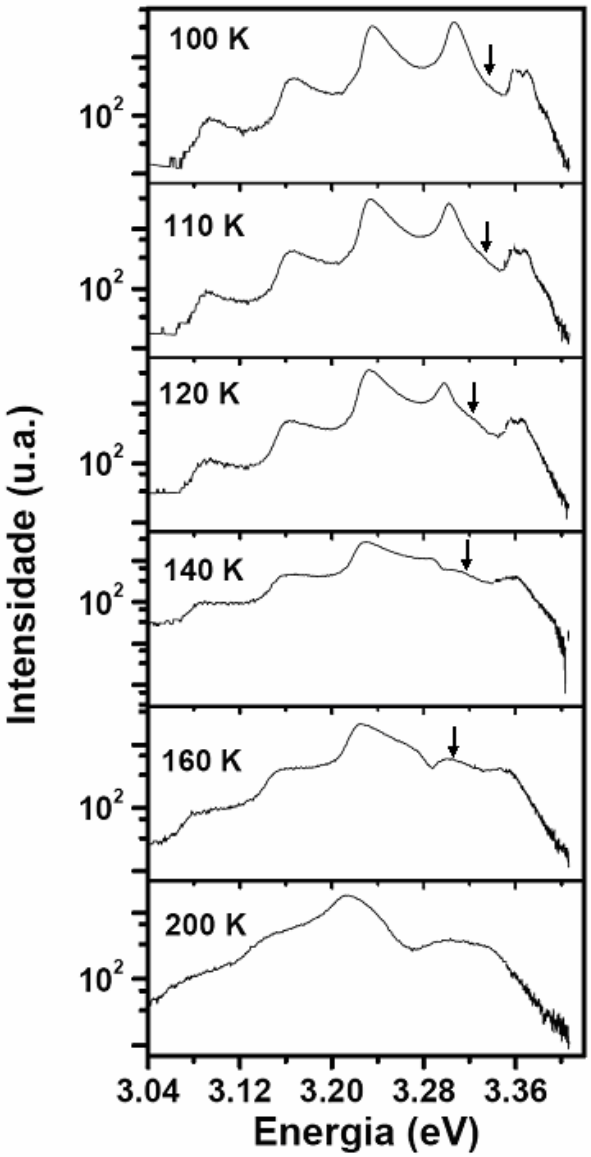


Figura 3. 13– Espectros de fotoluminescência obtidos sob excitação banda a banda da amostra ZnO-EP na região de altas temperaturas.

Para além das emissões registadas na região de maiores energias, a amostra ZnO-EP apresenta também a banda verde não estruturada que tem sido tentativamente atribuída à presença de defeitos intrínsecos (V_O ou V_{Zn}). A Figura 3.14 ilustra a dependência espectral desta emissão com a temperatura.

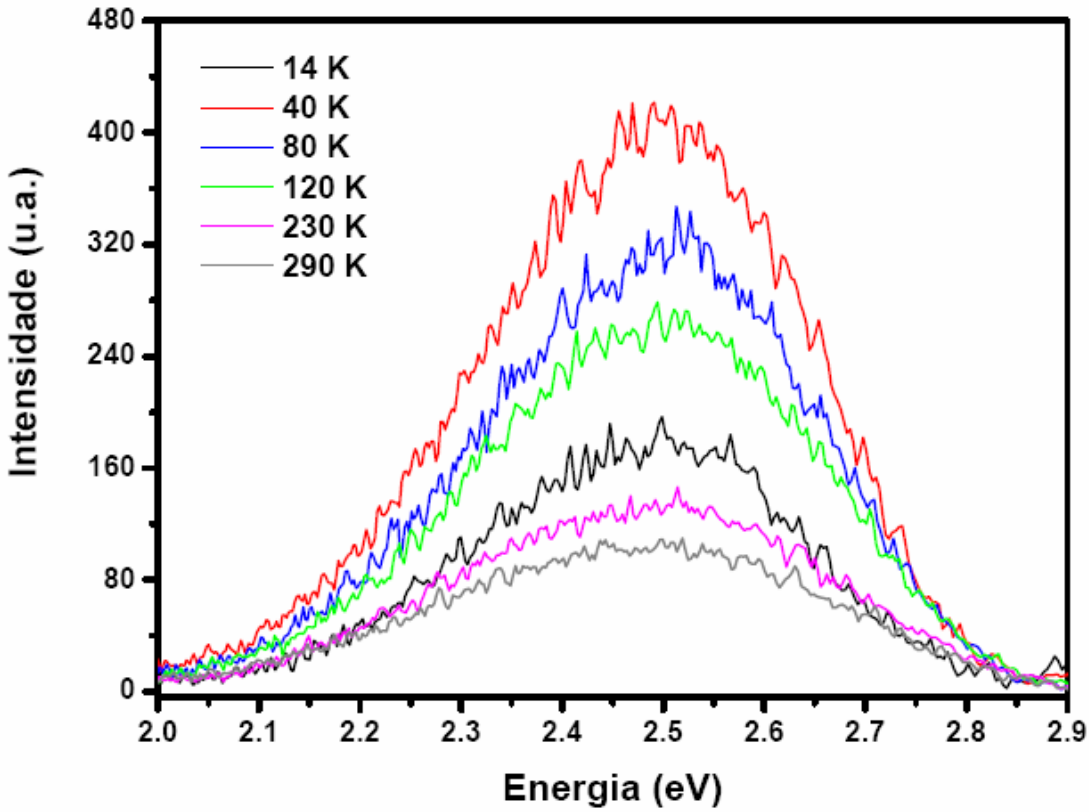


Figura 3. 14– Espectros de fotoluminescência da banda verde e sua dependência com a temperatura. Os espectros foram obtidos sob excitação banda a banda e apenas estão representados os espectros referentes a algumas temperaturas.

A banda verde não estruturada apresenta dois comportamentos distintos em função da temperatura. A intensidade de emissão aumenta na região 14-50 K, reflectindo que o centro óptico é termicamente povoado na gama de temperaturas para as quais ocorre a desexcitação de excitões ligados. Para mais altas temperaturas a intensidade de emissão decresce em toda a gama de temperaturas analisada. Considerando apenas esta segunda região a energia de activação para os processos de desexcitação do centro óptico pode ser estimada utilizando o modelo descrito no Capítulo 2 (eq. 2.11). O resultado do ajuste é apresentado na Figura 3.15.

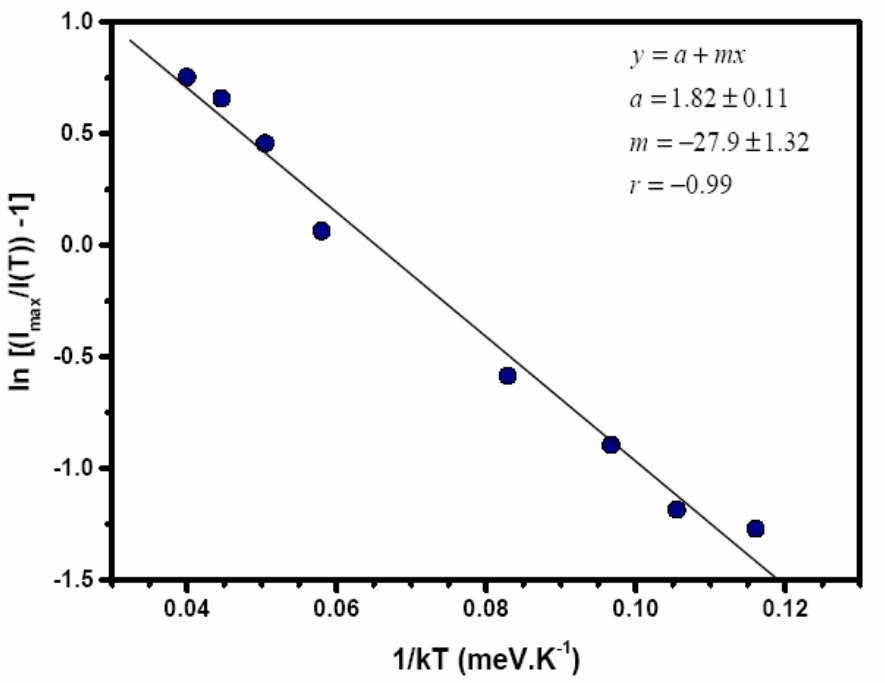


Figura 3. 15– Variação relativa da intensidade integrada da banda verde em função da temperatura: ajuste dos resultados experimentais à equação 2.11.

Com o modelo utilizado a energia de activação para os processos não radiativos foi estimada como 27.9±1.2 meV. As Figuras 3.16 e 3.17 ilustram a dependência com a temperatura para a largura a meia altura e a posição do máximo de emissão determinados a partir do ajuste a uma gaussiana e assumindo o modelo descrito no Capítulo 2 (eq. 2.47).

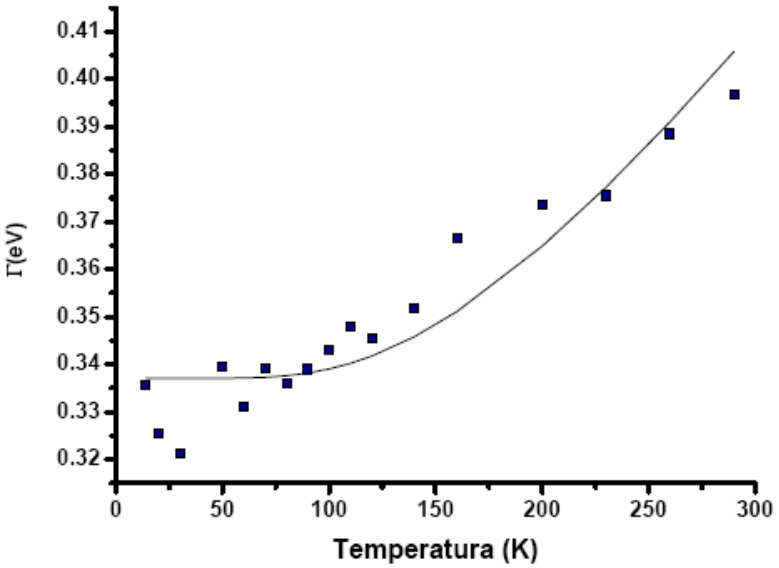


Figura 3. 16– Gráfico da largura a meia altura em função da temperatura para a banda verde. O ajuste foi obtido utilizando a equação 2.47.

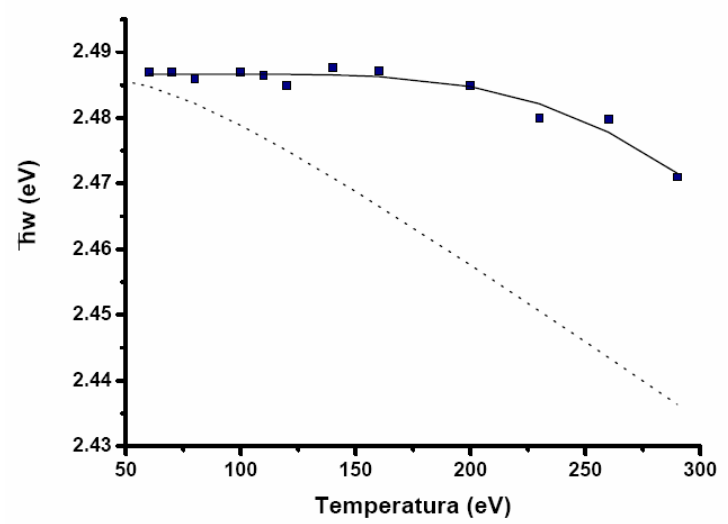


Figura 3. 17– Gráfico da posição do máximo de emissão em função da temperatura para a banda verde. O ajuste foi obtido utilizando a equação 2.47. Inserido no gráfico e a tracejado encontra-se o andamento do hiato energético em função da temperatura.

O melhor ajuste do alargamento espectral da banda verde foi obtido para um fonão de 44.4±2.0 meV, valor este muito próximo dos 39 meV referenciado por outros autores [14]. Faz-se notar que este modo vibracional não corresponde a nenhum modo da rede, mas sim a um modo local. Acresce ainda referir que a largura a meia altura observada a baixa temperatura na amostra estudada é inferior à referenciada na literatura. Em particular, no estudo efectuado foi observada uma largura de 337 meV enquanto que outros autores [23] têm referenciado valores próximos de 500 meV. Esta discrepância de comportamentos sugere que na mesma região espectral possam coexistir diferentes emissões originadas por diferentes centros ópticos o que torna difícil a análise espectral e conduz às controvérsias existentes na literatura. Como se infere da Figura 3.17 o aumento da temperatura conduz a um desvio do máximo de emissão para menores energias, contrariamente ao observado por [14]. Contudo, outros autores [23] observaram exactamente a mesma tendência. O melhor ajuste foi obtido para uma energia vibracional de 115±23.8 meV. Enquanto que alguns autores [23] verificaram que a banda verde seguia o mesmo tipo de desvio do que o hiato energético com a temperatura, na amostra estudada o comportamento é distinto como se ilustra na Figura 3.17.

3.2.3 Espectroscopia resolvida no tempo

A utilização da espectroscopia resolvida no tempo torna-se particularmente vantajosa quando coexistem na mesma região espectral centros ópticos com diferentes tempos de vida. Nesta situação, utilizando diferentes valores para os atrasos no tempo e diferentes janelas de detecção (em tempo) é possível separar espectralmente os centros emissores.

À temperatura ambiente, o decaimento da emissão centrada a ~3.27 eV (sobreposição das linhas excitónicas e contribuições LO) foi medido por vários autores [2] e é descrito por um comportamento bi-exponencial dependente da qualidade das amostras. Constantes de decaimento de $\tau_{rápido}$=0.86 ns e τ_{lento}=2.47 ns foram registados nalgumas amostras.

A Figura 3.18 ilustra a comparação espectral obtida em condições de estado estacionário e transiente, sob excitação banda a banda, na amostra ZnO-EP. Os espectros foram registados a baixa temperatura e evidenciam a presença de emissões lentas na região de maiores energias.

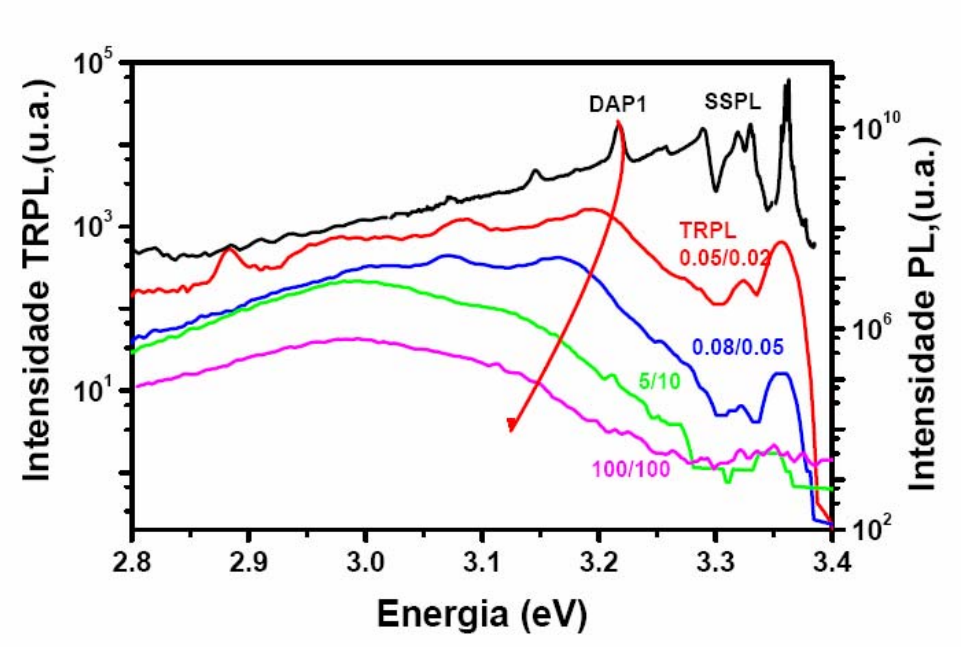


Figura 3. 18– Espectros de fotoluminescência obtidos sob condições de estado estacionário (SSPL) e estado transiente (TRPL) à temperatura de 14K e sob excitação banda a banda. Para os espectros transientes foram utilizados diferentes atrasos no tempo e janelas de observação em ms (referenciados na figura por A/B respectivamente) após o pulso de excitação da lâmpada.

A comparação espectral evidencia o decaimento rápido das transições mais energéticas, nomeadamente as que ocorrem na região FXA, D^0X e TES enquanto que emissões com maiores tempos de vida são visíveis do lado de menores energias. Em particular, torna-se óbvio que a emissão de pares dador-aceitador DAP1 (~3.22 eV) se encontra espectralmente sobreposta sobre uma banda de emissão larga cujo o máximo ocorre ~3.0 eV. A redução da intensidade de emissão da banda 3.0 eV através da utilização de pequenos atrasos permite evidenciar o comportamento de pares dador-aceitador em função do tempo, nomeadamente a observação do desvio do mesmo para menores energias à medida que se aumentam os atrasos no tempo. Para grandes atrasos no tempo e maiores janelas de observação, a emissão dominante corresponde à banda UV (~3.0 eV). Na figura seguinte mostra-se a comparação espectral para diferentes temperaturas entre os espectros registados em estado estacionário e resolvido no tempo (para grandes atrasos (0.1 ms) e janelas de observação (15 ms)). Estes permitem de forma inequívoca estabelecer que a banda UV (~3.0 eV). não corresponde à emissão de pares distantes da transição DAP1, como se infere pelo facto de que a mesma permanece para temperaturas superiores àquelas a que ocorre a extinção térmica destes DAP1, ou seja ~40K.

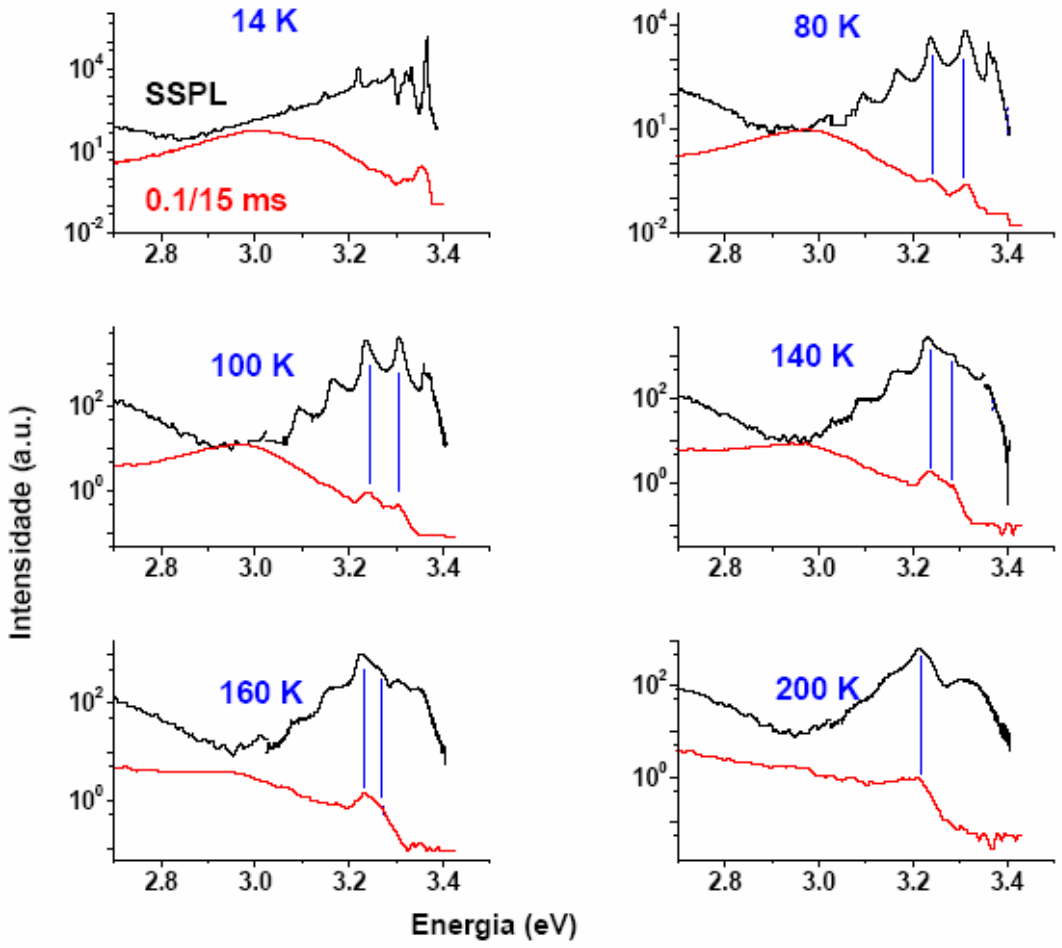


Figura 3. 19– Comparação entre os espectros de estado estacionário (SSPL) e resolvidos no tempo registados para um atraso de 0.1 ms e com uma janela de 15 ms para a amostra ZnO-EP.

A salientar da Figura 3.19 a observação para tempos longos de características espectrais centradas na mesma localização energética das novas linhas que se desenvolvem após a extinção dos DAP1, nomeadamente das linhas 3.325 eV e 3.31 eV, claramente evidenciado no espectro de 80K. Como mencionado no item 3.2.1 alguns autores [18,22] atribuem estas linhas e as outras localizadas a menores energias a réplicas vibracionais LO do excitão livre FXA, dado que se encontram sensivelmente separadas por 72 meV. Sob condições de estado estacionário os autores em questão não identificam a presença da banda UV (~3.0 eV) sobre a qual, e a baixas temperaturas, os pares DAP1 estão sobrepostos. De facto, a identificação desta banda só é possível através da resolução temporal como aqui se apresenta. Tal leva-nos a questionar a atribuição da estrutura aos fonões LO do FXA dado que as linhas observadas não mantêm uma separação energética constante com a temperatura. Tal foi também observado por outros autores [24]. De igual modo é visível que a emissão do FXA+FXB e contribuições LO observada a altas temperaturas ~3.28 eV não é detectada sob as condições transientes mencionadas. A Figura 3.20 ilustra os mesmos espectros numa região espectral mais alargada.

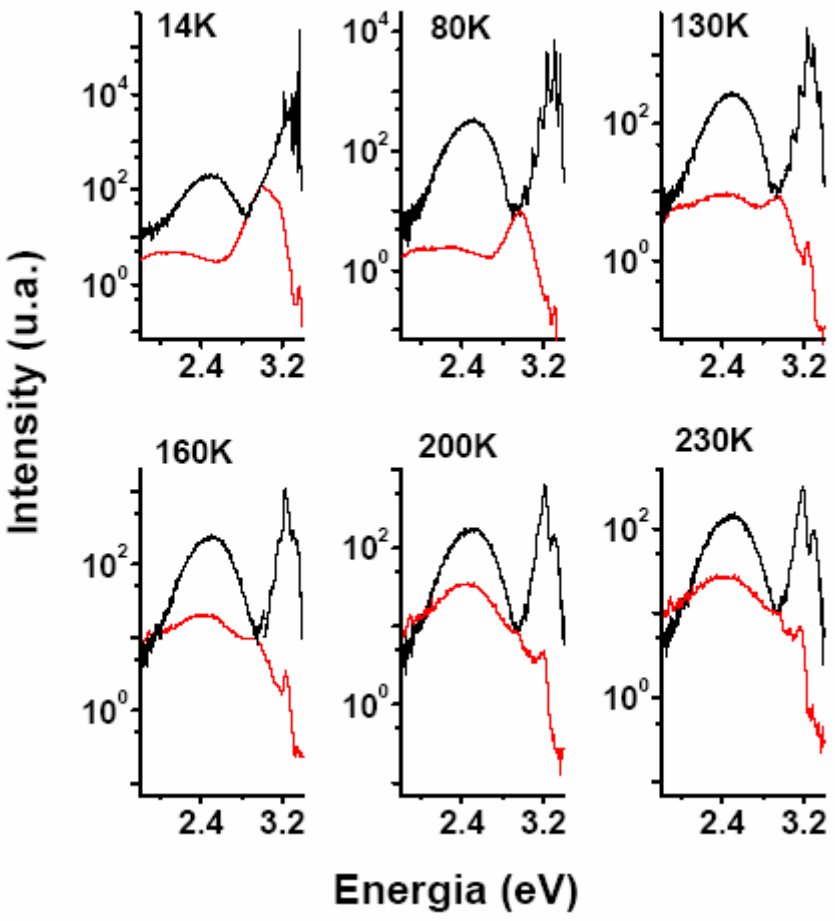


Figura 3. 20– Comparação entre os espectros de estado estacionário (SSPL) e resolvidos no tempo registados para um atraso de 0.1 ms e com uma janela de 15 ms para a amostra ZnO-EP.

A análise comparativa numa região mais alargada permite observar que a baixas temperaturas a emissão lenta resulta da sobreposição da banda UV (~3.0 eV) e de uma banda larga centrada a 2.2 eV. Esta última poderá corresponder a um outro defeito que origina uma banda larga não estruturada na região do amarelo com largura a meia altura de cerca de 500 meV e cuja natureza química está associada à presença de Li ou defeitos intrínsecos nas amostras [2]. De acordo com estes autores a banda amarela decai muito lentamente após o pulso da lâmpada comparativamente à banda verde. Com o aumento da temperatura e à medida que a banda UV (~3.0 eV) deixa de ser detectada nos espectros transiente é possível inferir a presença da banda verde. Esta corresponde à emissão lenta dominante observada à temperatura ambiente.

Uma análoga comparação espectral utilizando agora apenas a região de pequenos atrasos e janelas no tempo está indicada na Figura 3.21.

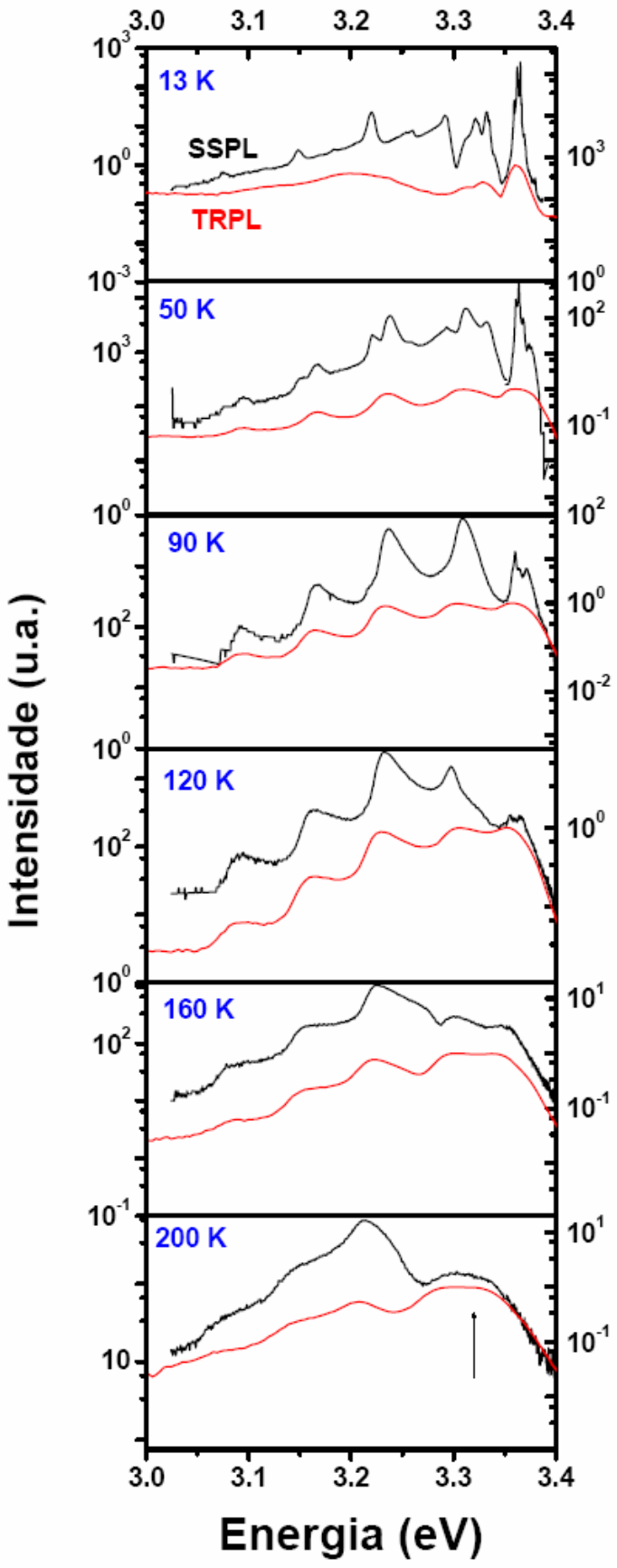


Figura 3. 21– Comparação entre os espectros de estado estacionário (SSPL) e resolvidos no tempo (TRPL) registados para um atraso de 0.02 ms e com uma janela de 0.05 ms após o pulso da lâmpada para a amostra ZnO-EP.

Usando pequenos atrasos no tempo e pequenas janelas de observação para os quais os centros ópticos com decaimento rápido são dominantes, infere-se da figura anterior e tal como referido antes, que os centros de maior energia são rápidos, sendo que o decaimento das transições a 3.36 eV e superiores é mais rápido do que os observados para as linhas 3.31 eV e 3.235 eV. Tal conclusão baseia-se no facto das primeiras não serem detectadas quando se utilizam atrasos superiores a 1μs (ver Figura 3.19). Da Figura 3.21 verifica-se também que após a extinção dos pares DAP1 a separação e a intensidade relativa das linhas 3.31 e 3.235 eV não se mantém constante sugerindo que as mesmas são originadas em diferentes centros ópticos. O mesmo não é observado para o conjunto de linhas localizadas a 3.235, 3.163 e 3.091 eV, sugerindo assim que as mesmas façam parte do mesmo centro óptico. Relativamente a estas últimas é importante salientar também que os espectros em estado transiente encontram-se sempre desviados para menores energias quando comparados com os de estado estacionário o que permite colocar como hipótese que o centro observado a 3.235 eV constitui uma recombinação de pares dador-aceitador (DAP2). Como se ilustra na Figura 3.22, onde se representa o andamento com a temperatura da posição de algumas das transições ópticas observadas quer em estado estacionário quer em resolvido no tempo, a recombinação 3.235 eV não segue o andamento do hiato com a temperatura o que coloca em causa a atribuição feita por outros como sendo uma réplica vibrónica do fonão FXA [18,22] ou uma transição (e,A^0) [20,21].

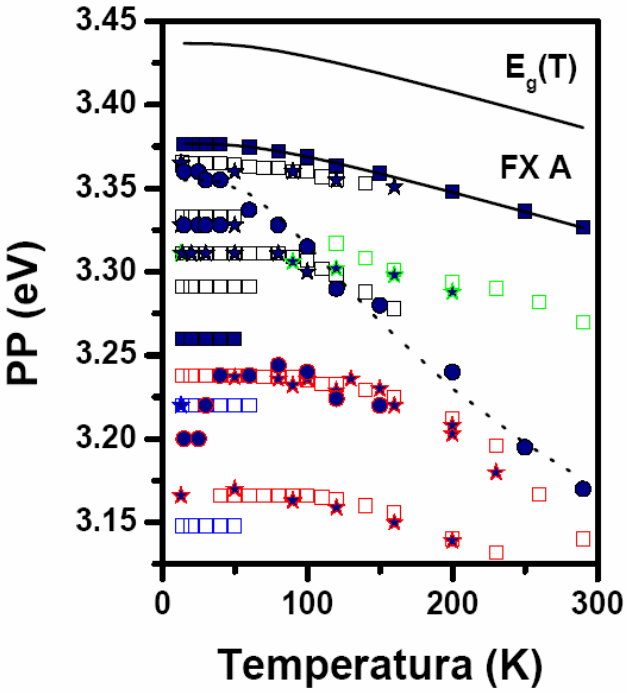


Figura 3. 22– Dependência com a temperatura do máximo de emissão de algumas das transições ópticas observadas.: em estado esatcionário (quadrados), em estado transiente (estrelas) e por excitação de luminescência monitorada no máximo da banda verde (círculos) .

Deste modo, as observações experimentais sugerem a coexistência de duas transições de pares DAP (DAP1 e DAP2) localizadas a 3.22 eV e 3.235 eV. A natureza química dos dadores

e aceitadores envolvidos nas recombinações ópticas é difícil de conhecer através dos dados obtidos contudo e tendo em conta que o azoto constitui uma das impurezas comummente presentes em amostras crescidas por este método (ZnO-EP) é plausível assumir que esta impureza possa ser a impureza aceitadora, seguindo também o sugerido por outros autores [25]. Relativamente ao dador envolvido, é provável que corresponda aquele com energia de ionização de 67 meV que, de acordo com medidas de DLTS [26], existe em concentrações de ~10^{16} cm^{-3} em amostras similares.

3.3 Filmes finos

Para além das amostras monocristalinas foram também estudados por espectroscopia óptica vários filmes finos de ZnO crescidos por diferentes métodos em diferentes substratos.

3.3.1 – Filmes de ZnO/Al_2O_3 crescidos por MBE

Crescido por esta metodologia foi apenas analisada uma amostra, Z176, a baixa temperatura e na região de maiores energias. O espectro de caracterização óptica desta amostra está indicado na Figura 3.23.

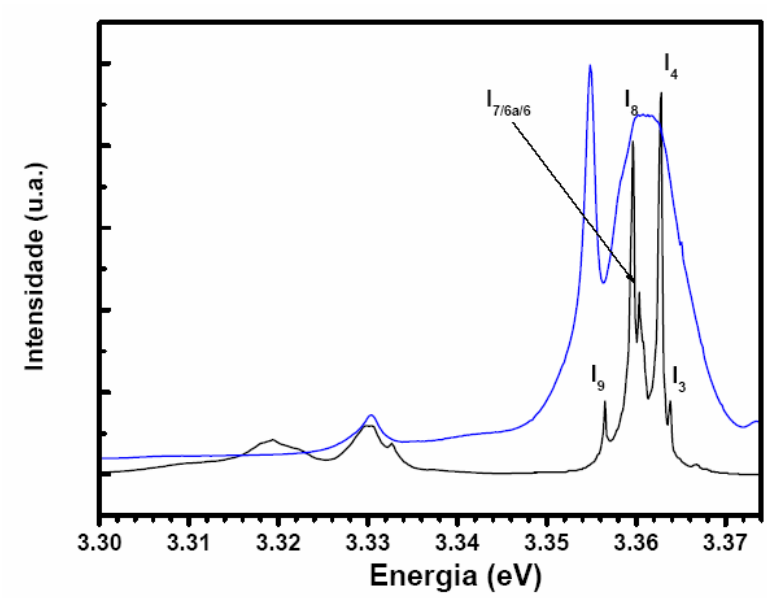


Figura 3. 23– Espectro de fotoluminescência do filme fino de ZnO/Al_2O_3 crescido por MBE, obtido por excitação banda a banda a ~14K (a azul). Para comparação é apresentado o espectro da amostra ZnO-EP (a preto).

Embora se tenha analisado apenas esta amostra crescida por MBE, este trabalho preliminar permitiu antever que tipo de características espectrais se esperaria observar em amostras policristalinas. Em particular, quando comparadas com as monocristalinas, perde-se a resolução espectral das transições de excitões ligados a dadores neutros, sendo notório o alargamento e sobreposição espectral das várias linhas de emissão. No caso desta amostra foi

estimada a largura a meia altura da emissão centrada a 3.362 eV como 8.5 meV e para a transição localizada a 3.356 eV como 1.2 meV.

3.3.2 – Filmes de ZnO/Al_2O_3 crescidos por MOCVD

Crescidas por MOCVD em safira-c foram analisadas três amostras com as seguintes características:

Tabela 3. 3– Características das amostras crescidas por MOCVD (cortesia, ITN).

Amostra	Espessura (nm)	Composição (medida por RBS)
C250	135	300 cm^{-2} $Zn_{0.37}O_{0.43}C_{0.2}$ 600 cm^{-2} $Zn_{0.46}O_{0.54}$ 250 cm^{-2} $Zn_{0.1}O_{0.54}Al_{0.35}$
C500	275	300 cm^{-2} $Zn_{0.34}O_{0.56}C_{0.1}$ 800 cm^{-2} $Zn_{0.43}O_{0.51}C_{0.06}$ 900 cm^{-2} $Zn_{0.44}O_{0.56}$ 200 cm^{-2} $Zn_{0.14}O_{0.58}Al_{0.28}$
C1000	650	450 cm^{-2} $Zn_{0.34}O_{0.56}C_{0.1}$ 1400 cm^{-2} $Zn_{0.43}O_{0.51}C_{0.06}$ 2350 cm^{-2} $Zn_{0.44}O_{0.56}$ 500 cm^{-2} $Zn_{0.39}O_{0.61}$ 650 cm^{-2} $Zn_{0.05}O_{0.59}Al_{0.36}$

Os resultados desta análise indicam que as amostras apresentam contaminação de carbono na superfície dos filmes e contaminação de Al. A estequiometria parece indicar uma deficiência em Zn, ou seja um excesso de oxigénio. Sob estas condições não são esperadas quantidades apreciáveis de V_O. De facto, e contrariamente ao observado no crescimento das amostras monocristalinas, seria plausível assumir uma presença significativa de V_{Zn} e/ou O_i. A Figura 3.24 ilustra os espectros de fotoluminescência das amostras mencionadas na região de altas energias. Tal como esperado, ocorre um significativo alargamento espectral na região das transições de excitões ligados quando comparado com a amostra monocristalina de referência. Por outro lado, é evidente dos espectros de fotoluminescência que no caso das amostras crescidas por esta metodologia as transições excitónicas dominantes correspondem às de menor energia (região atribuída à presença do Al, Ga e In, na literatura [1]), embora na amostra mais espessa se observe também a presença de transições na região de maiores energias (associada ao H). No caso da amostra c-1000 as linhas estão centradas a 3.364 eV e 3.358 eV a 14K.

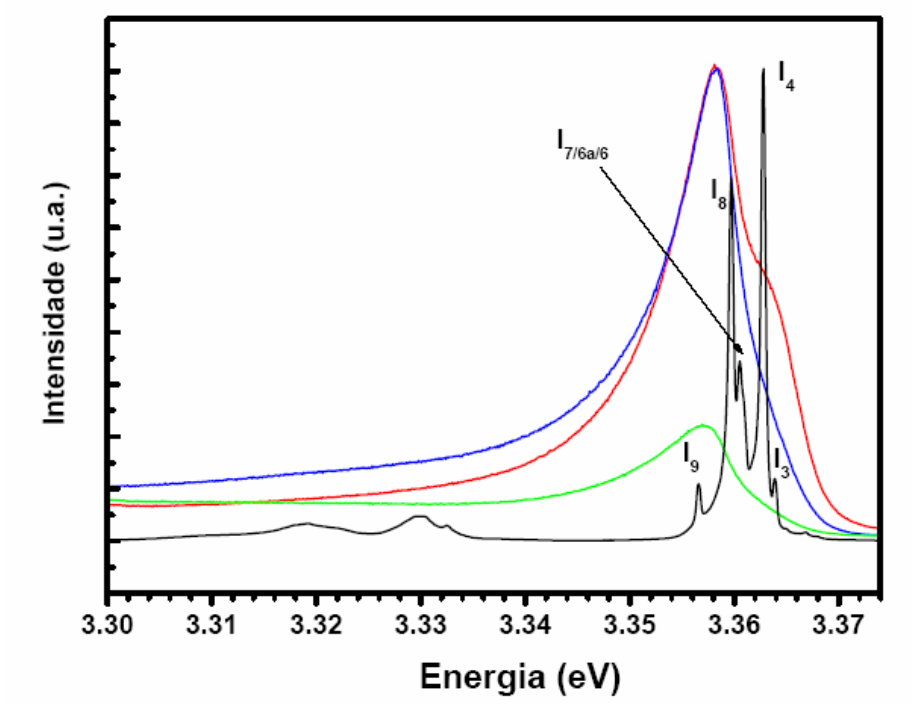


Figura 3. 24– Espectro de fotoluminescência dos filmes de ZnO/Al_2O_3 crescido por MOCVD, obtido por excitação banda a banda a ~14K (vermelho, amostra c-1000, azul amostra c-500, verde, amostra c-250). Para comparação é apresentado o espectro da amostra ZnO-EP (a preto).

Para esta região de maiores energias, comportamento da luminescência da amostra c-1000 em função da temperatura está representado na Figura 3.25. Como se identifica, o aumento da temperatura favorece a extinção das transições de excitões ligados a dadores neutros sendo visível para altas temperaturas a presença do excitão livre A.

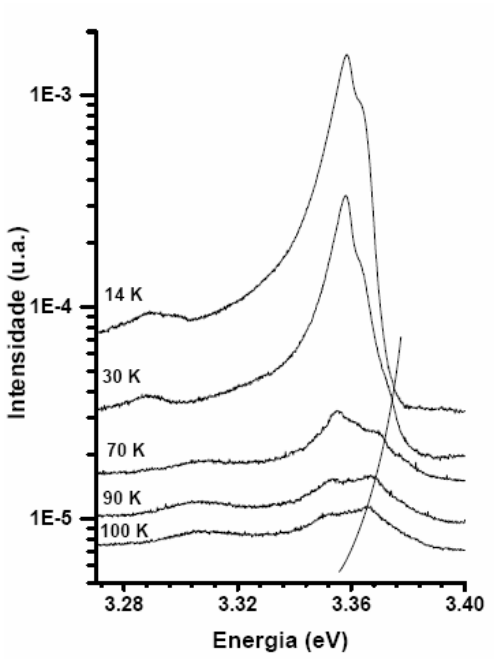


Figura 3. 25– Espectros de fotoluminescência da amostra c-1000 para algumas temperaturas seleccionadas.

A Figura 3.26 corresponde ao espectro de luminescência observado a baixas temperaturas em toda a gama do ultravioleta ao infravermelho próximo. Para além da recombinação na região de altas energias é também observável a presença da banda verde não estruturada. A observação da mesma em amostras com deficiência de Zn permite questionar a assinatura da V_O [14,15] ao defeito que a origina e estudos recentes sugerem que a mesma se deva à V_{Zn} [27].

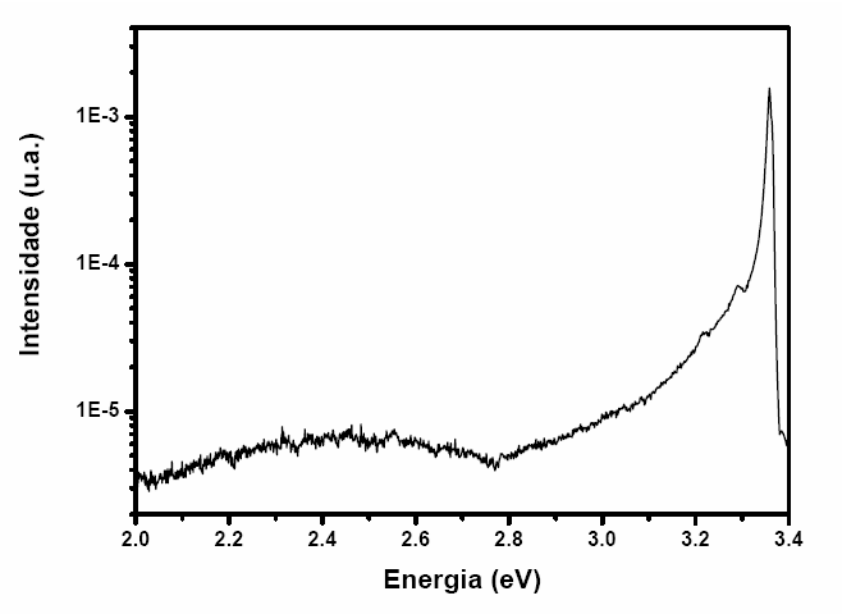


Figura 3. 26– Espectro de fotoluminescência da amostra c-1000 observado a 14 K sob excitação banda a banda.

3.3.3 – Filmes de ZnO crescidos por PLD (cortesia, Nanovation)

3.3.3.1 - ZnO/Al_2O_3

Tal como para as amostras anteriores, os filmes de ZnO crescidos por PLD em safira foram caracterizados a baixas temperaturas por fotoluminescência. A 14 K e sob excitação banda a banda as amostras analisadas apresentam, na região de altas energias, máximos a 3.359 eV e 3.358 eV com largura a meia de 7 meV e 11 meV, como se ilustra na Figura 3.27 e 3.28, respectivamente. A Figura 3.29 ilustra a luminescência das amostras crescidas por este método desde o ultravioleta ao infravermelho próximo. Como se infere, numa das amostras é observável a banda verde estruturada enquanto que na outra não há praticamente vestígios de emissão profunda.

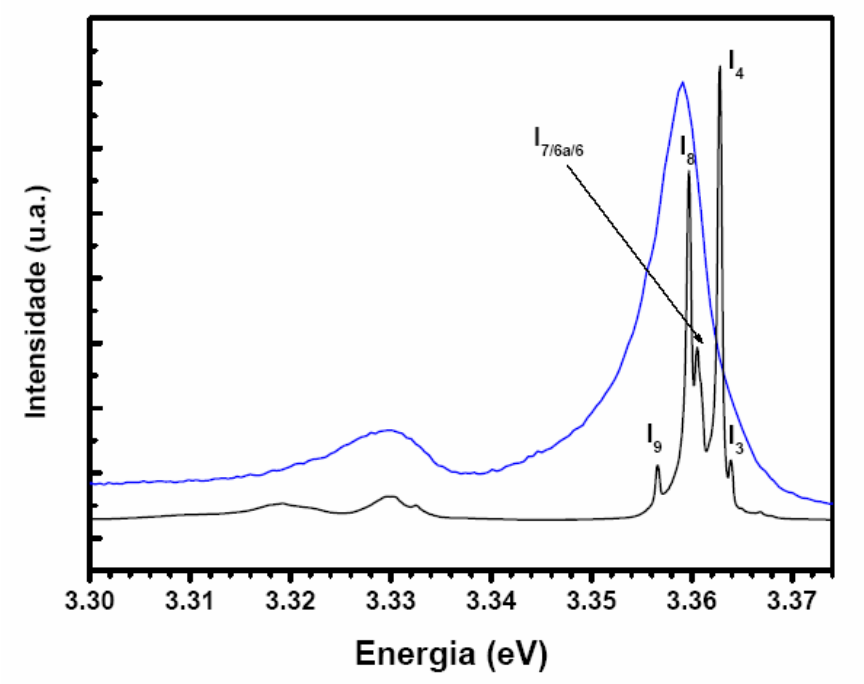


Figura 3. 27– Espectro de fotoluminescência do filme fino de ZnO/Al_2O_3 (V61) crescido por PLD, obtido por excitação banda a banda a ~14K (a azul). Para comparação é apresentado o espectro da amostra ZnO-EP (a preto).

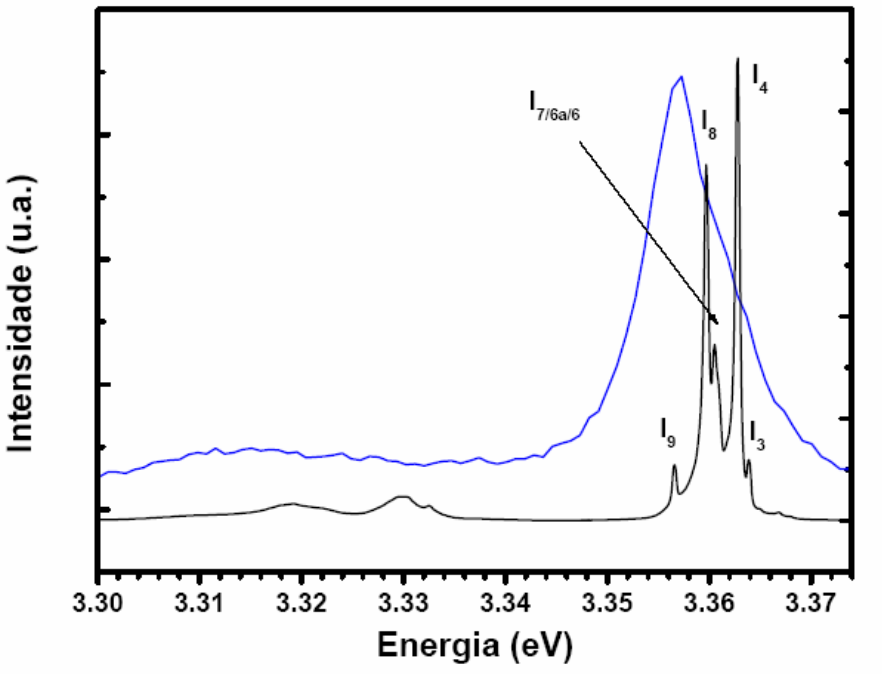


Figura 3. 28– Espectro de fotoluminescência do filme fino de ZnO/Al_2O_3 (P72) crescido por PLD, obtido por excitação banda a banda a ~14K (a azul). Para comparação é apresentado o espectro da amostra ZnO-EP (a preto).

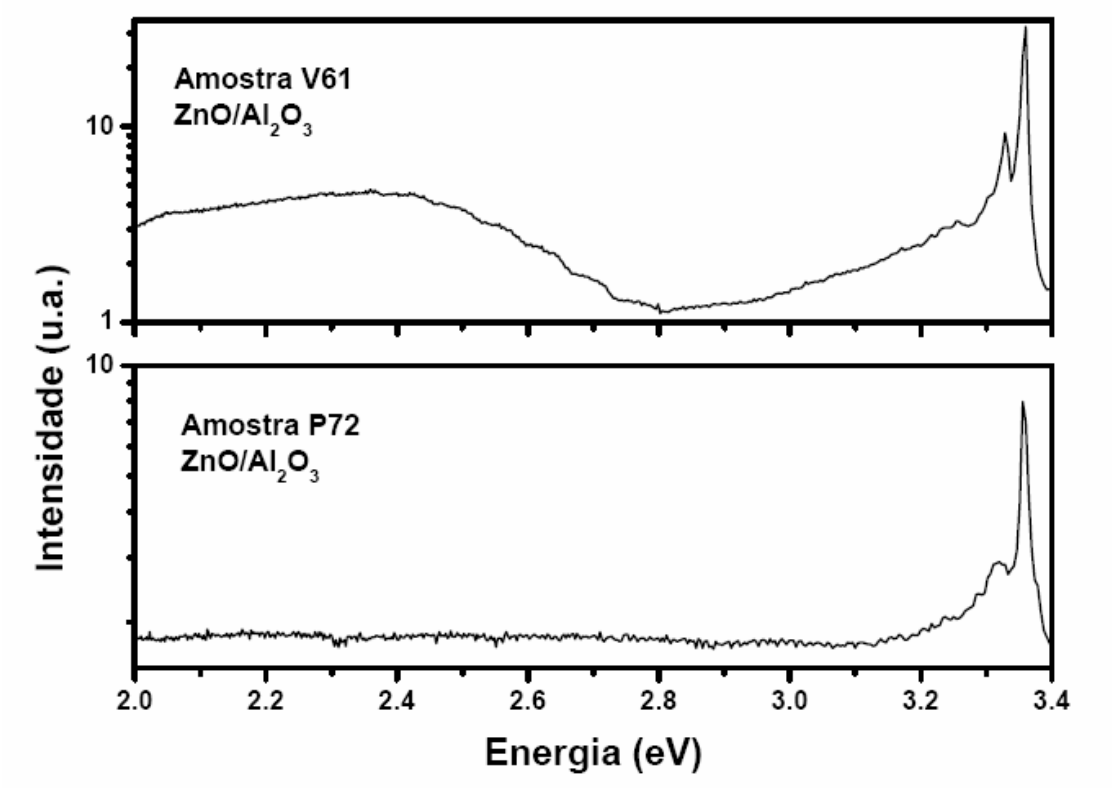


Figura 3. 29– Espectro de fotoluminescência das amostras V61 e P72 observados a 14 K sob excitação banda a banda.

3.3.3.1 - ZnO/MgO e ZnO/$SrTiO_3$(STO)

Foram também estudadas por técnicas ópticas amostras de ZnO crescidas por PLD em diferentes substratos, nomeadamente MgO e STO. Estas amostras foram fundamentalmente caracterizadas à temperatura ambiente utilizando espectroscopia de Raman sob excitação ressonante. Na Figura 3.30 representa-se alguns espectros de Raman e fotoluminescência representativos das amostras de ZnO/MgO crescidos por PLD. No total foram analisadas seis amostras e os resultados obtidos permitiram identificar um desvio para maiores frequências na posição do fonão A_1 LO quando comparado com o seu valor em amostras relaxadas (574 cm^{-1}, Tabela 1.4). Este desvio sugere que as camadas de ZnO estão sujeitas a um estado de tensão compressiva. Verifica-se ainda que o desvio é mais acentuado com a diminuição da rugosidade de superfície, como se caracteriza na Figura 3.31. O estado de tensão faz-se também sentir nos espectros de fotoluminescência como se identifica pelos desvios do máximo de emissão nas amostras indicados nas Figuras 3.31 e 3.32.

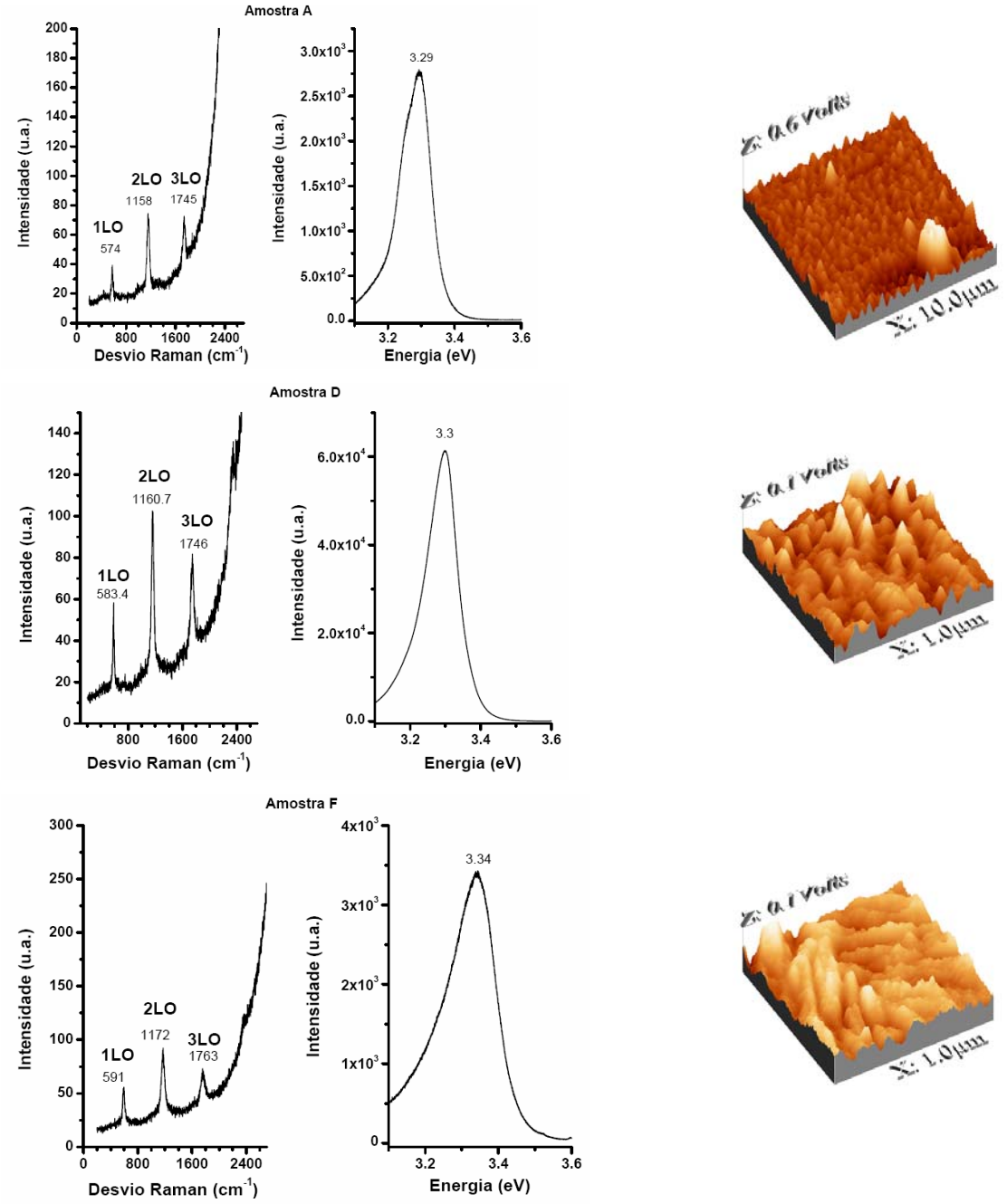


Figura 3. 30– Espectros de Raman e fotoluminescência obtidos à temperatura ambiente sob excitação com a linha 325 nm de um laser de He-Cd, para algumas amostras de ZnO crescidas por PLD em substratos de MgO.

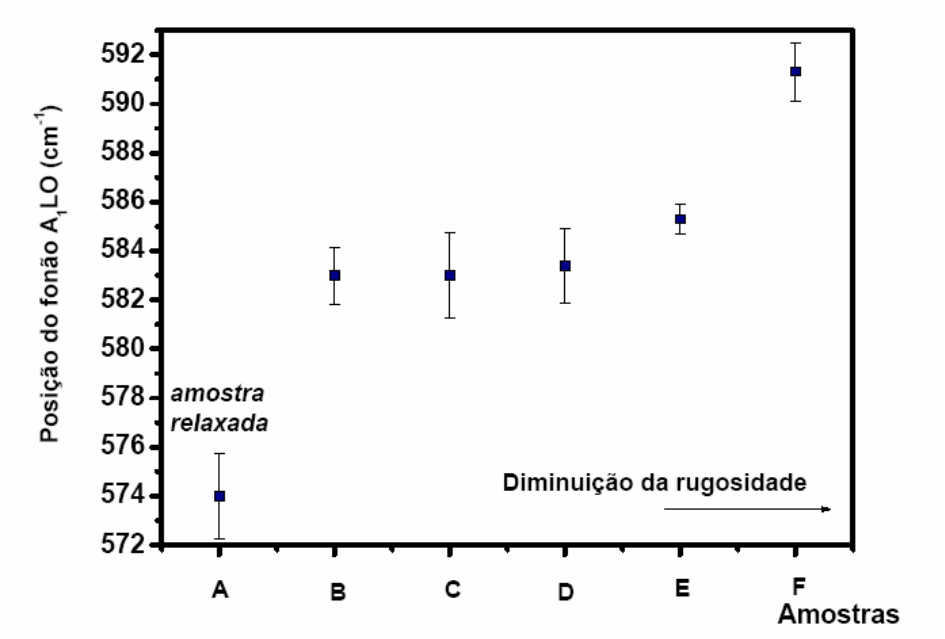


Figura 3. 31– Posição do fonão A_1 LO em função da rugosidade das amostras de ZnO/MgO.

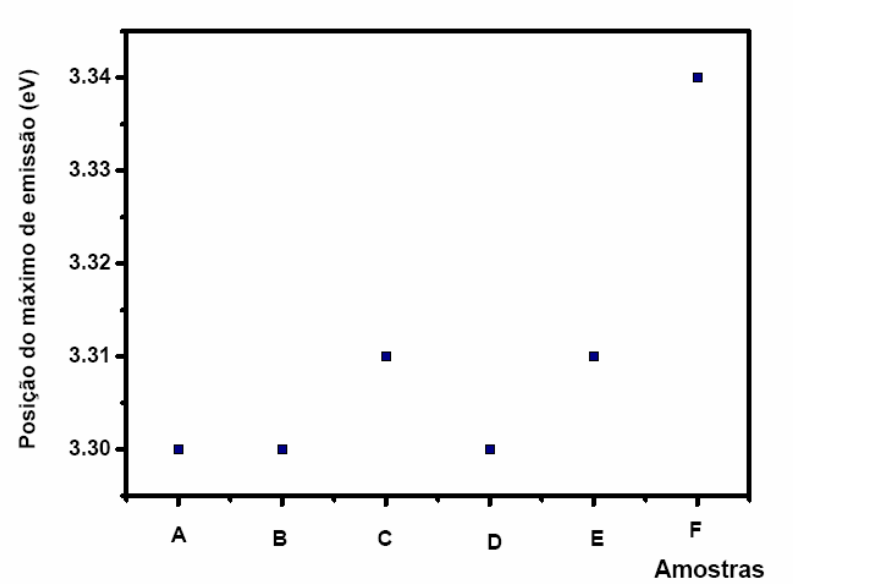


Figura 3. 32– Posição do máximo de emissão observado à temperatura ambiente em função da rugosidade das amostras de ZnO/MgO.

De modo análogo, foram efectuadas medidas de Raman e fotoluminescência à temperatura ambiente em amostras de ZnO/STO. Estas últimas foram crescidas por PLD utilizando diferentes purezas de alvo: umas puro ZnO e outras ZnO:Er. A maior parte destas amostras evidencia nos espectros de Raman para além dos modos vibracionais do ZnO modos do substrato. Também aqui foi possível observar desvios na frequência vibracional do fonão A_1LO e do máximo de emissão observado à temperatura ambiente. Em particular, a fotoluminescência das amostras mostrou-se particularmente sensível à pureza do alvo. Quando

se utilizou no crescimento um alvo puro de ZnO a emissão observada possui menor largura a meia altura e a posição do máximo de emissão está desviado para maiores energias. O comportamento oposto é observado para as amostras crescidas com o alvo de ZnO:Er.

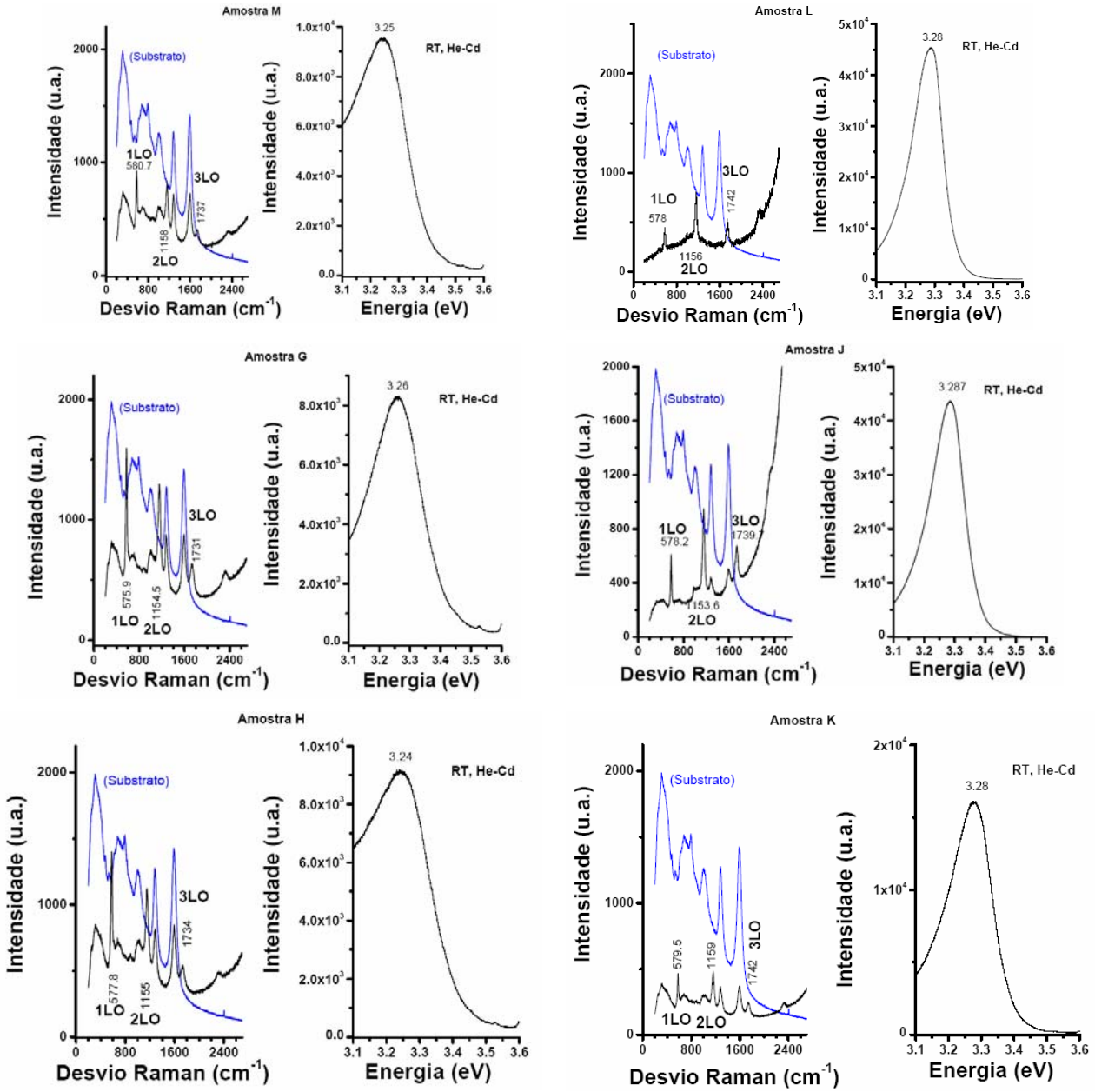


Figura 3. 33– Espectros de Raman e fotoluminescência obtidos à temperatura ambiente sob excitação com a linha 325 nm de um laser de He-Cd, para algumas amostras de ZnO crescidas por PLD em substratos de STO.

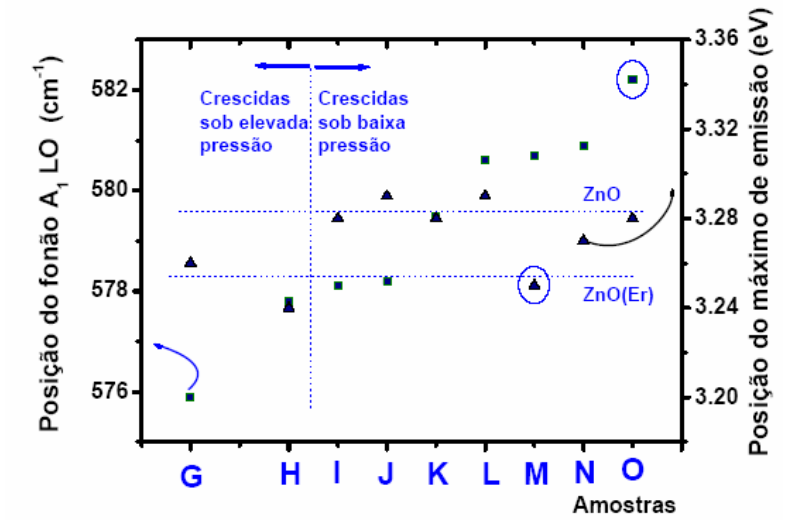


Figura 3. 34– Posição do fonão A_1LO e máximo de emissão observado à temperatura ambiente nas amostras de ZnO/STO e ZnO(Er)/STO.

3.3.4 – Filmes ZnO crescidos por RF (cortesia, CENIMAT & A.Lourenço/CICECO)

No âmbito do trabalho sequencial de caracterização óptica de amostras de ZnO foram também, em jeito de trabalho preliminar, caracterizados vários filmes finos de ZnO crescidos por RF em diferentes substratos. Os estudos consistiram fundamentalmente na caracterização da fotoluminescência observada a baixas temperaturas (~14 K) sob excitação banda a banda utilizando um laser cw de He-Cd (325 nm). Na tabelas 3.4 a 3.7 estão indicadas as características de crescimento das amostras analisadas.

Tabela 3. 4– Parâmetros de crescimento das amostras de ZnO/Al_2O_3

	RF power (W)	DC bias (V)	Tempo de deposição (min)	Pressão total (mbar)	O_2/Ar	Pressão base@T_s (mbar)	T_S (°C)	Arefecimento P O_2 (mbar)
ZnO-2	57	280	90	9.2E-03	10	3.5E-07	320	400
ZnO-3a	50	250	90	7.2E-03	5	8.5E-08	210	420
ZnO-4a ZnO-4b	50	255	90	8.4E-03	10	3.4E-07	390	500
ZnO-5a ZnO-5b	50	250	90	8.4E-03	15	3.4E-07	400	500
ZnO-6c ZnO-6d	50	250	90	9.0E-03	25	5.6E-07	670	360
ZnO-7c	51	250	90	1.6E-02	25	3.1E-07	670	0.2

Tabela 3. 5– Parâmetros de crescimento das amostras de ZnO/MgO

	RF power (W)	DC bias (V)	Tempo de deposição (min)	Pressão total (mbar)	O_2/Ar	Pressão base@T_s (mbar)	T_S (^oC)	Arefecimento P O_2 (mbar)
ZnO-5c ZnO-5d	50		90		15		400	500
ZnO-6a ZnO-6b	50		90	9.0E-03	25	5.6E-07	670	360
ZnO-7b	51	250	90	1.6E-02	25	3.1E-07	670	0.2

Tabela 3. 6-Parâmetros de crescimento das amostras de ZnO/GaN

	RF power (W)	DC bias (V)	Tempo de deposição (min)	Pressão total (mbar)	O_2/Ar	Pressão base@T_s (mbar)	T_S (^oC)	Arefecimento P O_2 (mbar)
ZnO-7d	51	250	90	1.6E-02	25	3.1E-07	670	0.2

3.3.4.1 - ZnO/Al_2O_3

A comparação entre as Figuras 3.35, 3.36 e 3.37 evidencia que para um tempo de deposição constante, uma potência RF de ~ 50W e uma tensão de ~250 V os factores como a temperatura do substrato, razão O_2/Ar e pressão são determinantes na qualidade óptica das amostras de ZnO/Al_2O_3 crescidas por RF.

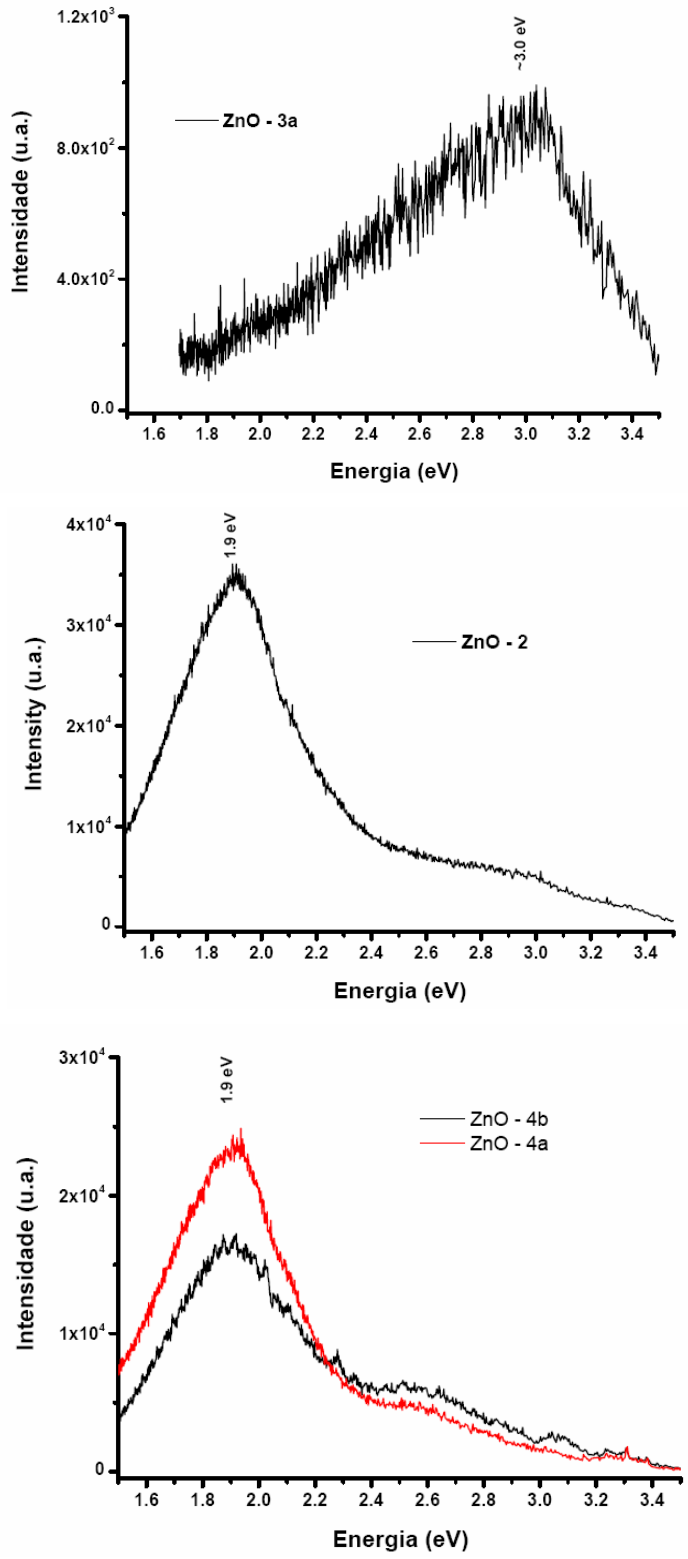


Figura 3. 35– Espectros de fotoluminescência das amostras 3-a, 2, 4-a e 4b obtidos por excitação banda a banda a ~14K.

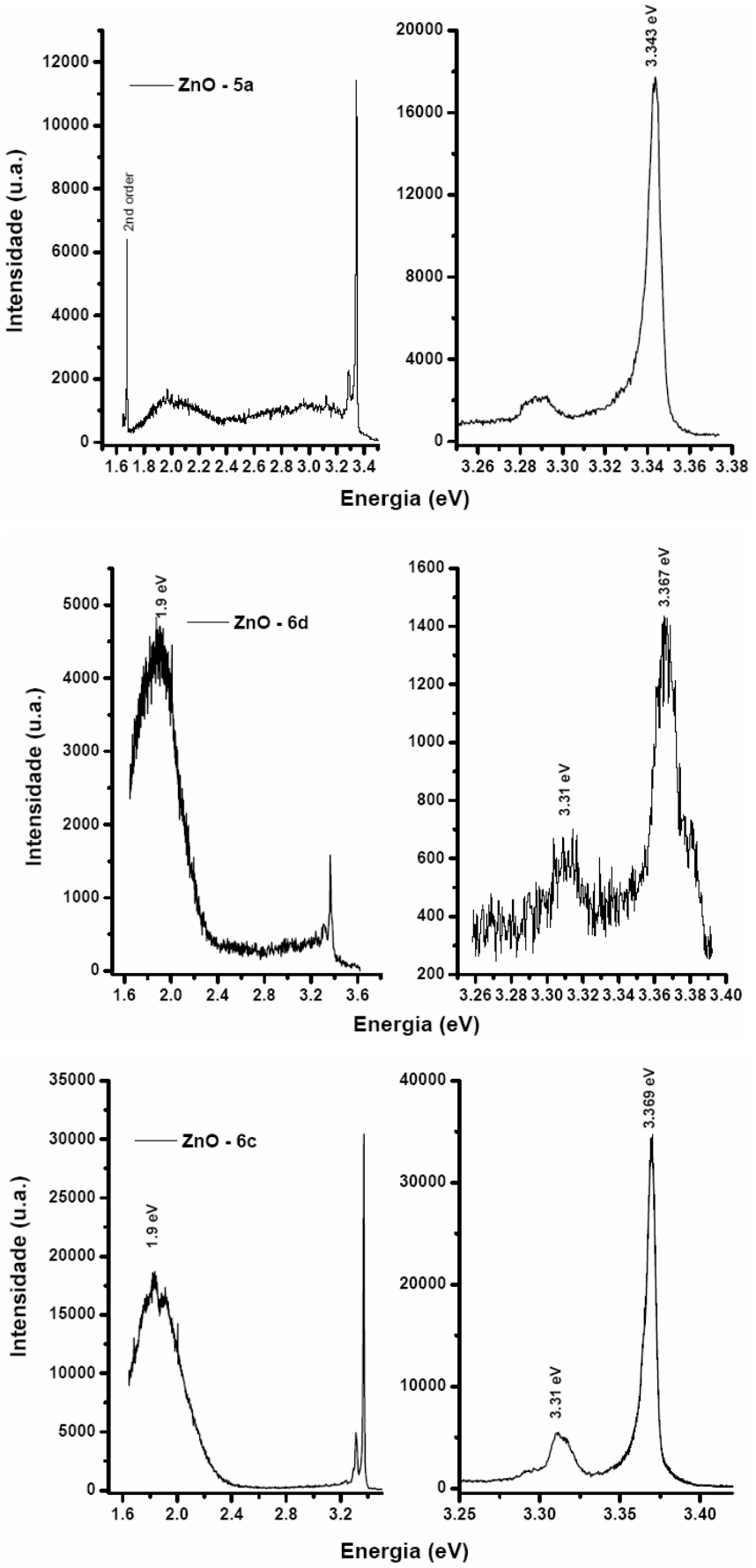


Figura 3. 36– Espectros de fotoluminescência das amostras 5a, 6-d e 6c obtidos por excitação banda a banda a ~14K.

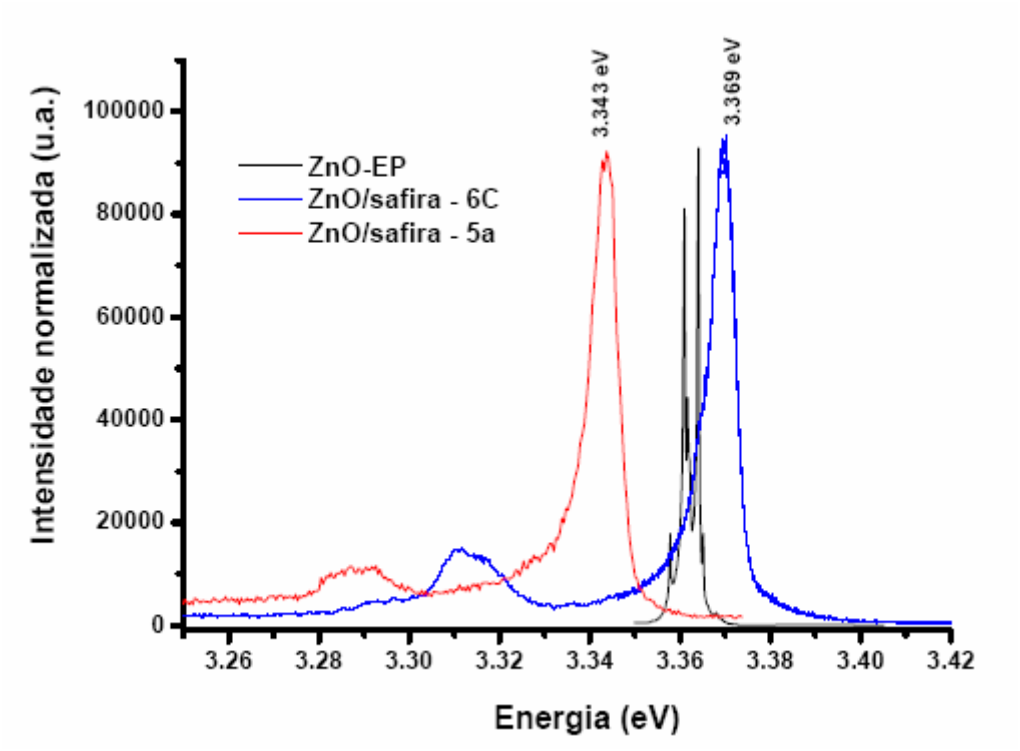


Figura 3. 37– Comparação dos espectros de fotoluminescência das amostras ZnO-5a, ZnO-6c e monocristalinas obtido por excitação banda a banda a ~14K.

Tipicamente para temperaturas superiores a 300°C as amostras de ZnO apresentam luminescência sob excitação banda a banda sendo que para amostras crescidas entre 300 e 400 °C a emissão é essencialmente dominada pela banda laranja centrada sensivelmente a ~1.9 eV. Como previamente mencionado, esta tem sido atribuída à presença de defeitos nativos, nomeadamente V_{Zn} ou Zn intersticial. Para amostras crescidas a temperaturas acima de 400 ºC é visível luminescência de excitões ligados a dadores neutros. A salientar que a grande diferença entre as amostras ZnO-4 e ZnO-5 reside essencialmente na razão O_2/Ar já que ambas foram crescidas e arrefecidas com parâmetros análogos. É preciso referir também que embora na amostra 5a a emissão excitónica está desviada para menores energias. A forma espectral sugere que a amostra esteja sujeita a uma tensão tênsil.

O aumento da temperatura de crescimento favorece a diminuição da largura a meia altura da recombinação excitónica (que ocorre agora quase na mesma localização das amostras monocristalinas) traduzindo um aumento da qualidade óptica do material. Contudo, é observável uma alteração nas razões entre a emissão excitónica/banda larga. o que pode sugerir que os parâmetros de crescimento não são adequados. Em particular, seria interessante verificar se tal se deve ao aumento da razão O_2/Ar ou à pressão de arrefecimento. Para a amostra ZnO-6c parece existir uma tensão compressiva quando se compara o espectro de fotoluminescência com o da amostra monocristalina.

3.3.4.2 - ZnO/MgO

Foram também analisadas a baixa temperatura duas amostras de ZnO crescidas por RF em substrato cúbico de MgO como se ilustra nas Figura 3.38.

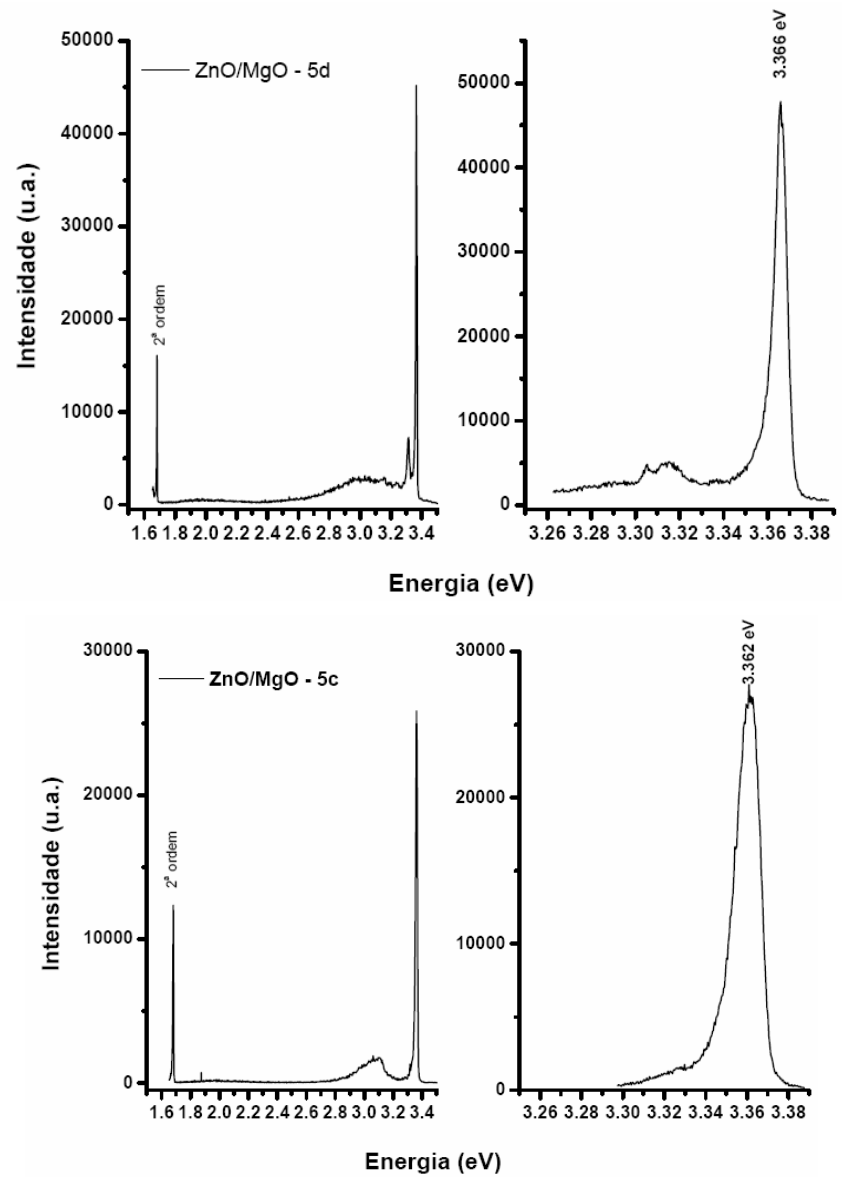


Figura 3. 38– Espectros de fotoluminescência das amostras 5d e 5c obtidos por excitação banda a banda a ~14K.

O facto mais relevante destas amostras consiste praticamente na ausência da emissão profunda. A comparação espectral entre as amostras de ZnO/safira e ZnO/MgO crescidas à mesma e a diferentes temperaturas é ilustrada na Figura 3.39. Para as amostras crescidas à mesma temperatura identifica-se diferentes estados de tensão originados pela deposição em diferentes substratos.

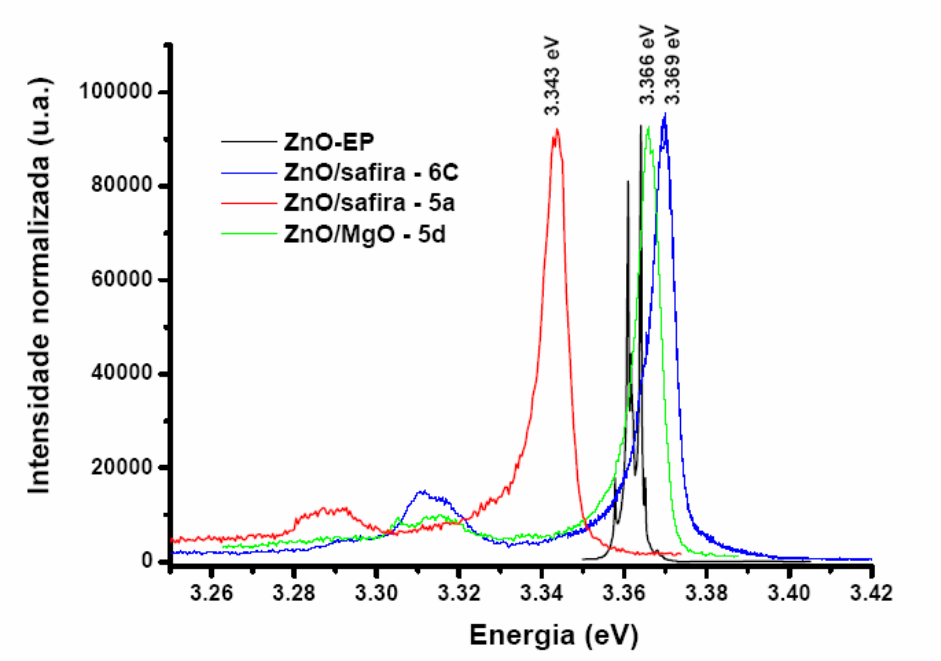


Figura 3. 39– Comparação dos espectros de fotoluminescência das amostras ZnO-5a, ZnO-6c, ZnO-5d e monocristalinas obtido por excitação banda a banda a ~14K.

3.3.4.3 - ZnO/GaN

Neste estudo preliminar apenas foi analisada uma amostra crescida em GaN (ZnO – 7d) como se ilustra na Figura 3.39. De todas as amostras, esta corresponde àquela onde se observa estrutura na recombinação de altas energias, incluindo a presença de excitões livres. A Figura 3.40 mostra uma comparação da fotoluminescência das amostras crescidas em diferentes substratos e a diferentes temperaturas. Sob as condições analisadas até ao momento esta amostra é também aquela onde os efeitos de tensão são menos evidentes quando comprada com as monocristalinas. Tal deve-se certamente a uma maior compatibilidade entre as constantes de rede do substrato e coeficiente de expansão térmica (ver Tabela 8, Capítulo 1).

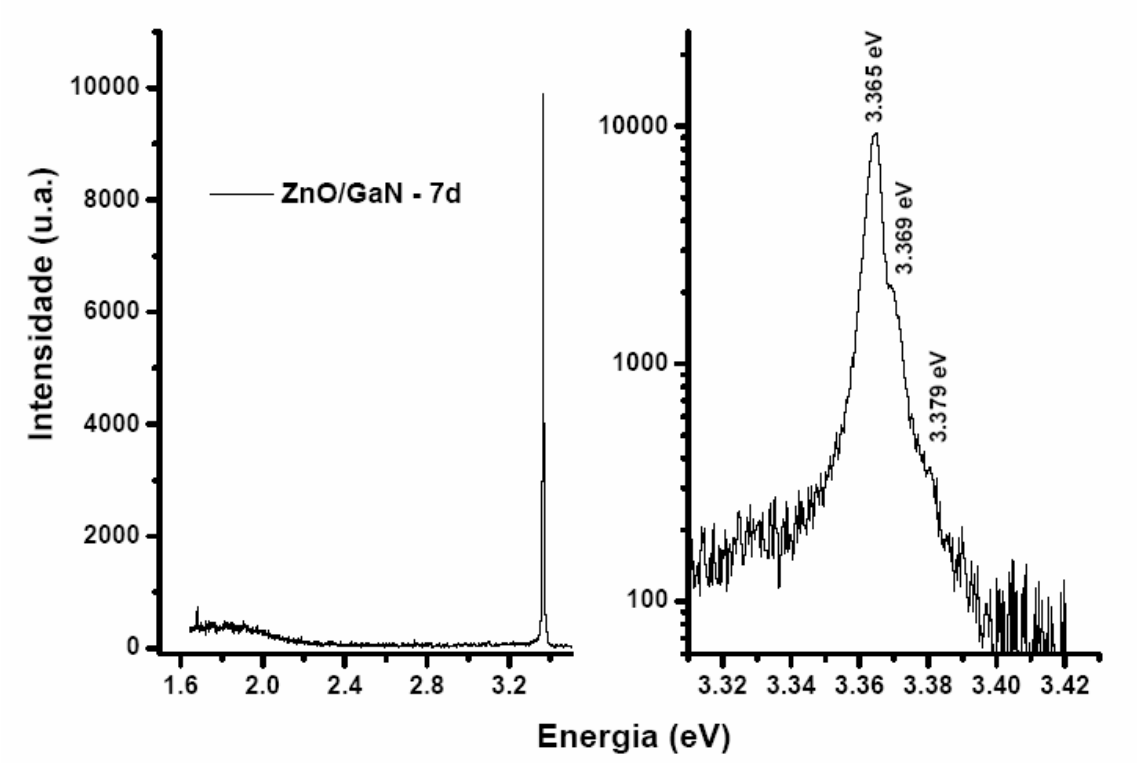


Figura 3. 40– Espectros de fotoluminescência das amostra 7d obtido por excitação banda a banda a ~14K.

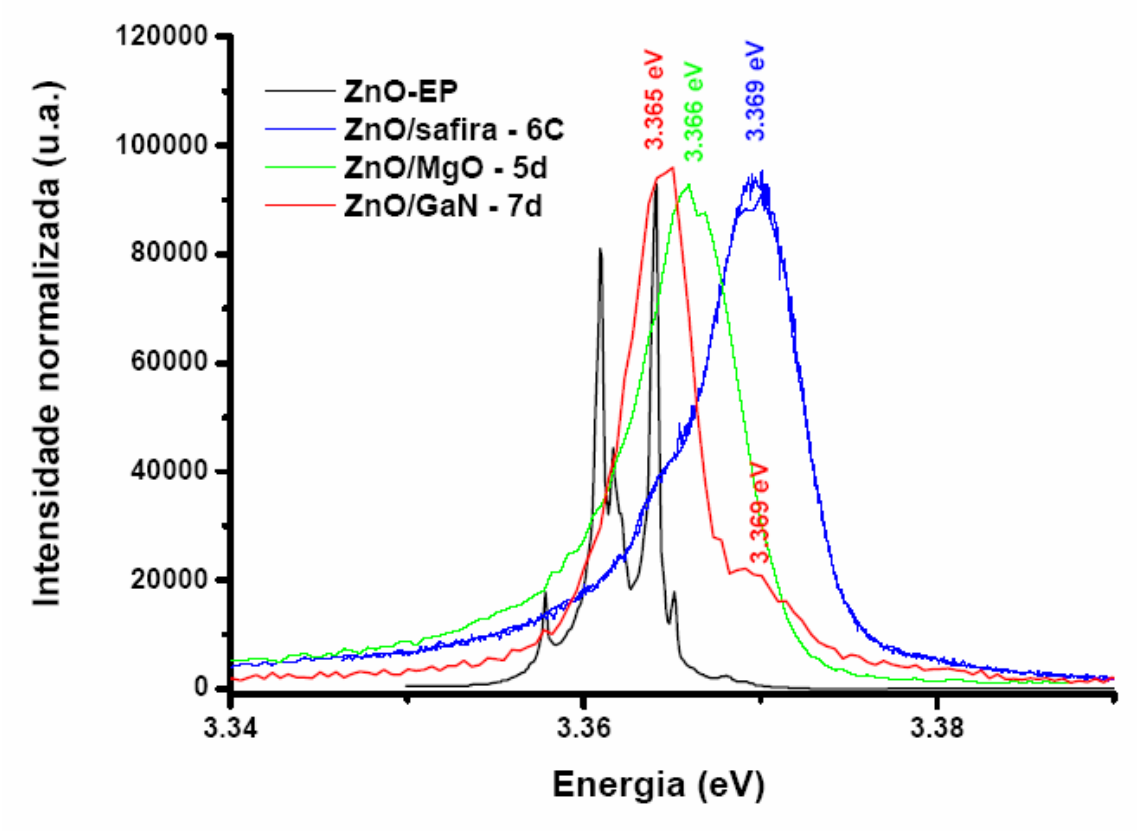


Figura 3. 41– Comparação dos espectros de PL das amostras ZnO/safira, ZnO/MgO, ZnO/GaN e monocristalinas obtido por excitação banda a banda a ~14K.

3.4 Nano ZnO

3.4.1 – Nanofios de ZnO crescidos por MOCVD (cortesia, Pohang University of Science and Technology)

Nanofios de ZnO crescidos por MOCVD foram analisados por fotoluminescência, sob excitação banda a banda a 6K e à temperatura ambiente. As amostras foram também caracterizadas por espectroscopia de Raman. Na Tabela 3.8 indica-se as características das amostras estudadas.

Tabela 3. 7– Características das amostras

Amostra	Descrição
71z	Nanofios de ZnO alinhados verticalmente: n-Si 100, 1hr
183z	Nanofios de ZnO alinhados verticalmente: c-sapphire, 2hr
367z	Nanofios de ZnO alinhados verticalmente: c-sapphire, 1hr
As amostras foram crescidas na ausência de catalisadores metálicos.	

Na Figura 3.42 apresenta-se os espectros de Raman e fotoluminescência da amostra 71z e 367z. Sob condições de Raman ressonante são claramente identificados o modo A_1(LO) e suas réplicas, sendo que o valor observado para o A_1 (LO) é, dentro do erro experimental, coincidente com o observável em amostras monocristalinas.

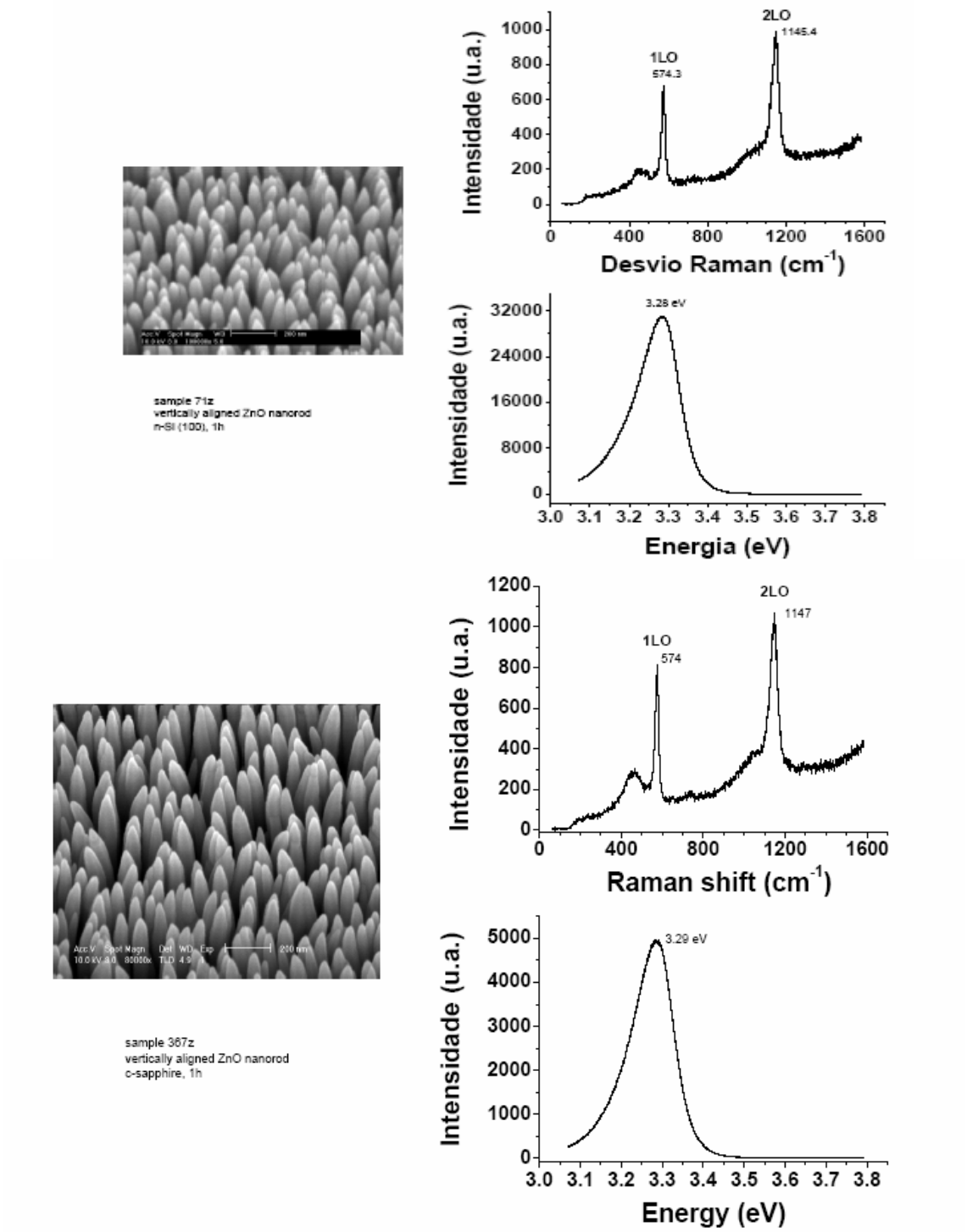


Figura 3. 42– Espectros de Raman e fotoluminescência obtidos à temperatura ambiente sob excitação com a linha 325 nm de um laser de He-Cd para a amostra 71z e 367z.

A posição do máximo de emissão a ~3.28 eV corresponde ao valor esperado para a recombinação do excitão livre em amostras cujas dimensões sejam superiores ao raio de Bohr do excitão que no ZnO corresponde ~2.3 nm [1]. A baixa temperatura a emissão nas três amostras analisadas é dominada pela recombinação de excitões ligados a dadores neutros sendo que o máximo de emissão ocorre a ~3.37 eV.

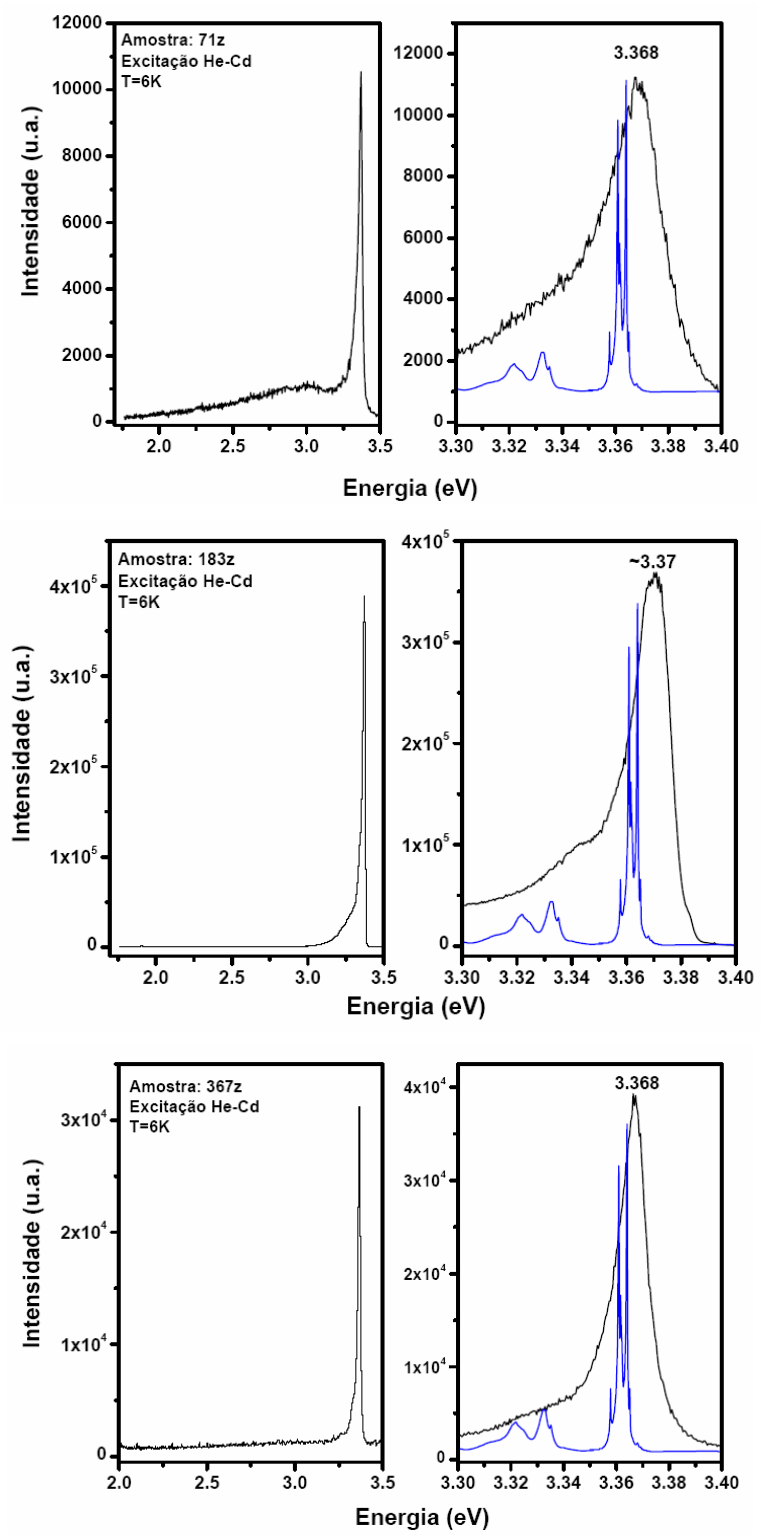


Figura 3. 43– Espectros de fotoluminescência a 6K registado sob excitação banda a banda para as amostras 71z, 183z e 367z. Inserido para comparação (a azul) o espectro da amostra ZnO-EP observado a 14K.

A amostra 71z foi submetida a tratamento térmico durante 1h ao ar a 800°C e, como se ilustra na Figura 3.43 foram registadas alterações significativas no espectro de fotoluminescência. Em particular, quando comparada com a amostra não tratada termicamente, observa-se um decréscimo da largura a meia altura da emissão excitónica, sendo identificados máximos de emissão bem resolvidos a 3.375 eV, 3.364 eV, 3.335 eV e 3.316 eV, que correspondem a um acréscimo da qualidade óptica das amostras na região de maiores energias após o tratamento térmico. Acresce no entanto referir que o tratamento térmico favoreceu também a presença de emissões profundas.

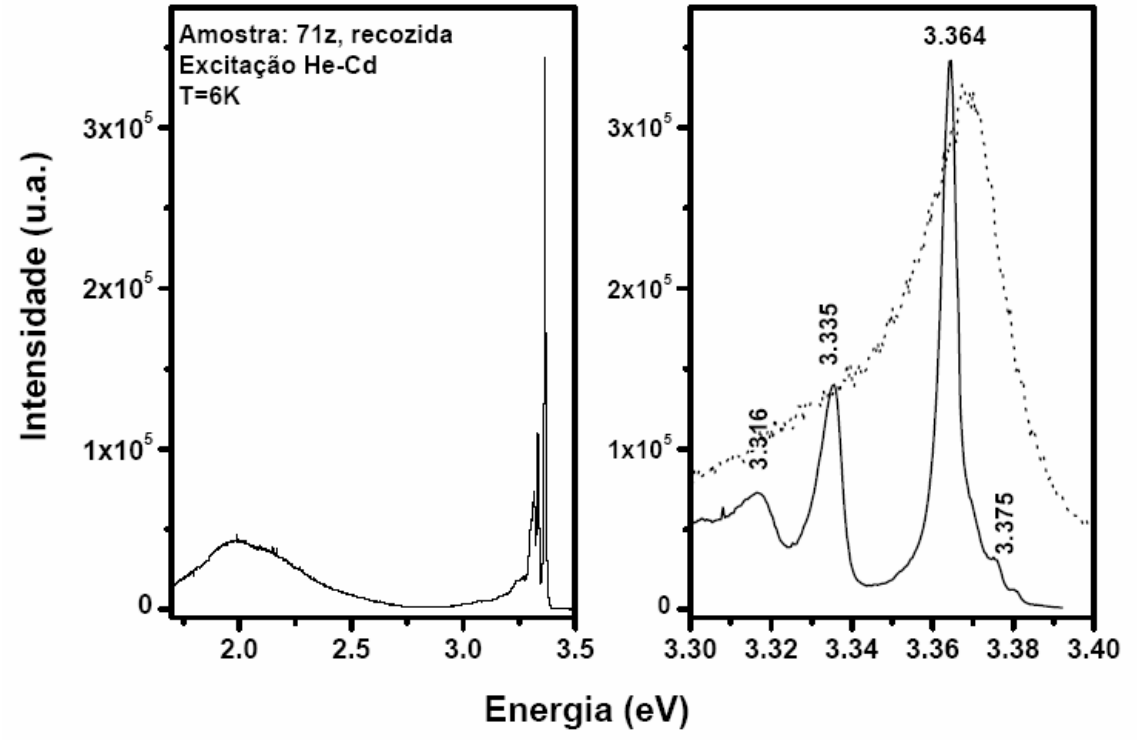


Figura 3. 44– Espectros de fotoluminescência a 6K registado sob excitação banda a banda para a amostra 71z tratada termicamente.

A Figura 3.44 evidencia que os defeitos opticamente activos criados após o tratamento térmico estão distribuídos de forma não homogénea nos nanofios. Em particular, quando a emissão é maximizada na banda larga verifica-se que esta resulta da sobreposição espectral da banda laranja e verde estruturada e observa-se também diferentes transições dominantes na região de maiores energias. Embora estes resultados sejam ainda preliminares, o tratamento térmico das amostras permite antever a possibilidade da modificação das propriedades dos nanofios de ZnO por incorporação de impurezas. Embora a dopagem não tenha sido intencional, a presença da banda verde estruturada atribuída ao cobre é um indicador da incorporação de cobre durante o tratamento térmico. Tal facto é relevante, para a utilização destes sistemas 1-D em potenciais aplicações em optoelectrónica e/ou electrónica baseada em spin.

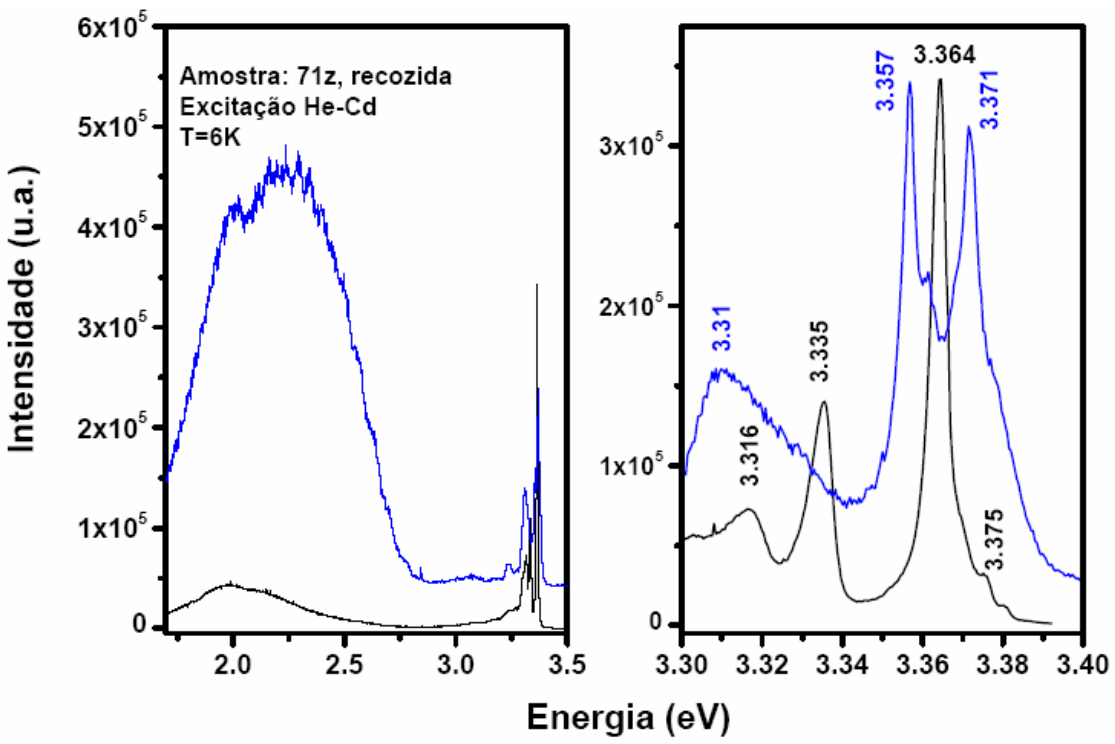


Figura 3. 45– Espectros de fotoluminescência a 6K registado sob excitação banda a banda para a amostra 71z tratada termicamente obtidos em dois pontos distintos.

3.4.2. – Nanocristais de ZnO sintetizados por via coloidal (cortesia, A.S.Pereira, T.Trindade/CICECO, Universidade de Aveiro)

Um dos importantes ramos da nano-tecnologia é a nano-biotecnologia, em particular uma das aplicações realistas consiste em sintetizar pela via coloidal nanocristais de semicondutores para serem utilizados como sondas fluorescentes em meios biológicos. Nanocristais correspondem a agregados cristalinos de algumas centenas ou milhares de átomos com tamanhos de alguns nanómetros. Embora mais complexos do que os átomos individuais, as suas propriedades são muito distintas dos materiais monocristalinos. Devido ao seu pequeno tamanho, as suas propriedades químicas e físicas, são dominadas pelas suas superfícies. Fundamentalmente, são três as propriedades importantes para a qualidade dos nanocristais sintetizados por via coloidal: os nanocristais devem ser cristalinos e preferencialmente constituídos por um domínio, a distribuição de tamanhos deve ser o mais estreita possível e, numa dada amostra, devem possuir uma forma única e uniforme. Os nanocristais sintetizados pela via coloidal são dispersos num solvente e devem ser estabilizados de modo a evitar a aglomeração.

Devido ao facto de possuírem apenas alguns nanometros, sendo o seu tamanho da mesma ordem de grandeza do comprimento de onda de De Broglie para electrões e buracos à temperatura ambiente, num nanocristal os estados dos portadores de carga livres estão quantificados. Para nanocristais esféricos, nos quais os electrões e buracos estão confinados em todas as três direcções, o movimento dos portadores de carga é completamente

determinado pela mecânica quântica. Em particular, estes nanocristais (também designados por pontos quânticos) podem ser modelados pelo sistema da partícula numa caixa, resultando em níveis discretos de energia, cujo espaçamento depende do tamanho do nanocristal [28-34]. Quanto menor o nanocristal, maior a separação entre os níveis de energia. Para nanocristais de semicondutores tal implica um hiato energético sintonizável expresso [29-34]

$$\Delta E \cong \frac{h^2\pi^2}{2eR^2}\left[\frac{1}{m_e^*}+\frac{1}{m_h^*}\right]-\frac{1.8e}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 R}-\frac{0.124e^3}{h^2(4\pi\varepsilon\varepsilon_0)^2}\left[\frac{1}{m_e^*}+\frac{1}{m_h^*}\right]^{-1} \quad \textbf{(3.1)}$$

onde ΔE corresponde ao desvio do hiato observado no nanocristal quando comparado com o do material monocristalino, *R* o raio da partícula, m_e^* e m_h^* as massas efectivas do electrão e buraco, ε_0 e ε_r a permitividade do espaço livre e relativa, *h* a constante de Planck e *e* a carga do electrão.

A Figura 3.46 ilustra os espectros de absorvância de suspensões coloidais de ZnO realizados à temperatura ambiente. Claramente se evidencia que o tempo de síntese influencia o tamanho dos nanocristais permitindo observar um desvio do hiato energético para maiores energias com a diminuição do tamanho. O mesmo tipo de conclusões pode ser obtido com o decréscimo da temperatura.

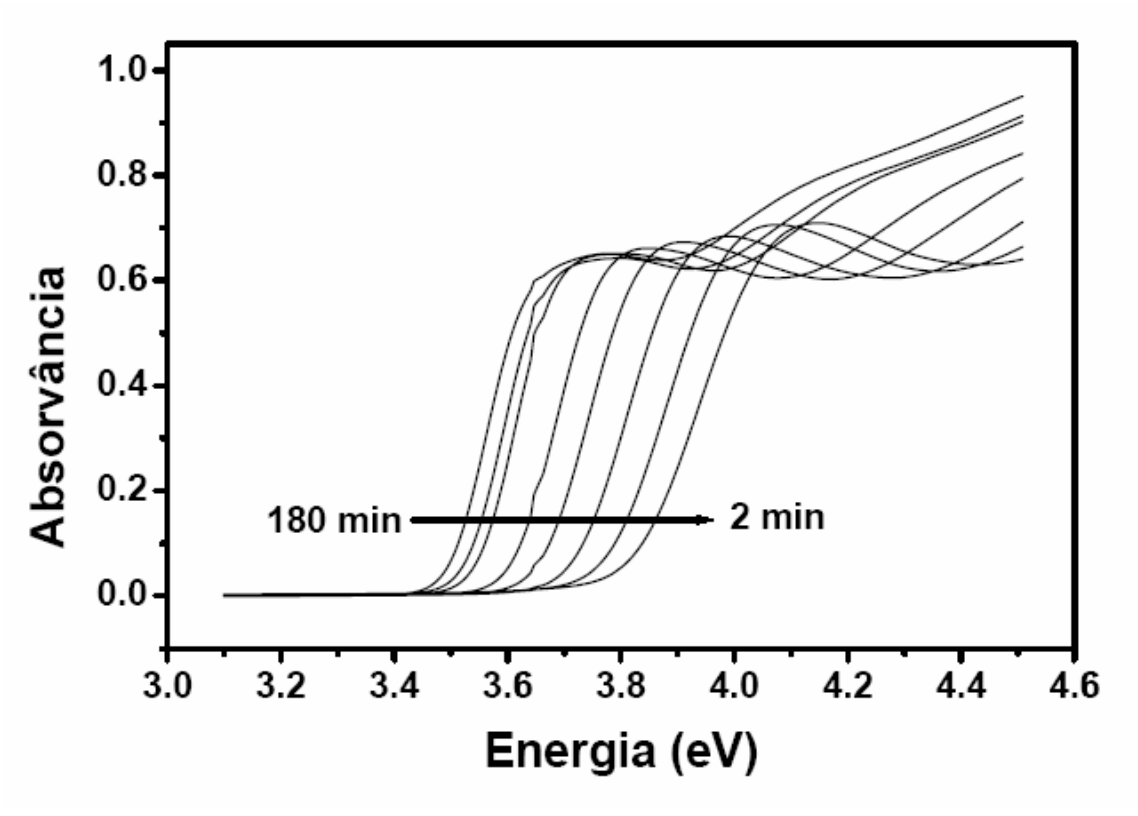


Figura 3. 46– Espectros de absorvância de suspensões coloidais de ZnO realizados à temperatura ambiente (cortesia, A.S.Pereira, T.Trindade/CICECO, Universidade de Aveiro).

Embora sejam observados efeitos de confinamento quântico nas suspensões a análise de fotoluminescência realizada sobre pós não releva este tipo de comportamento, como se ilustra na Figura 3.47.

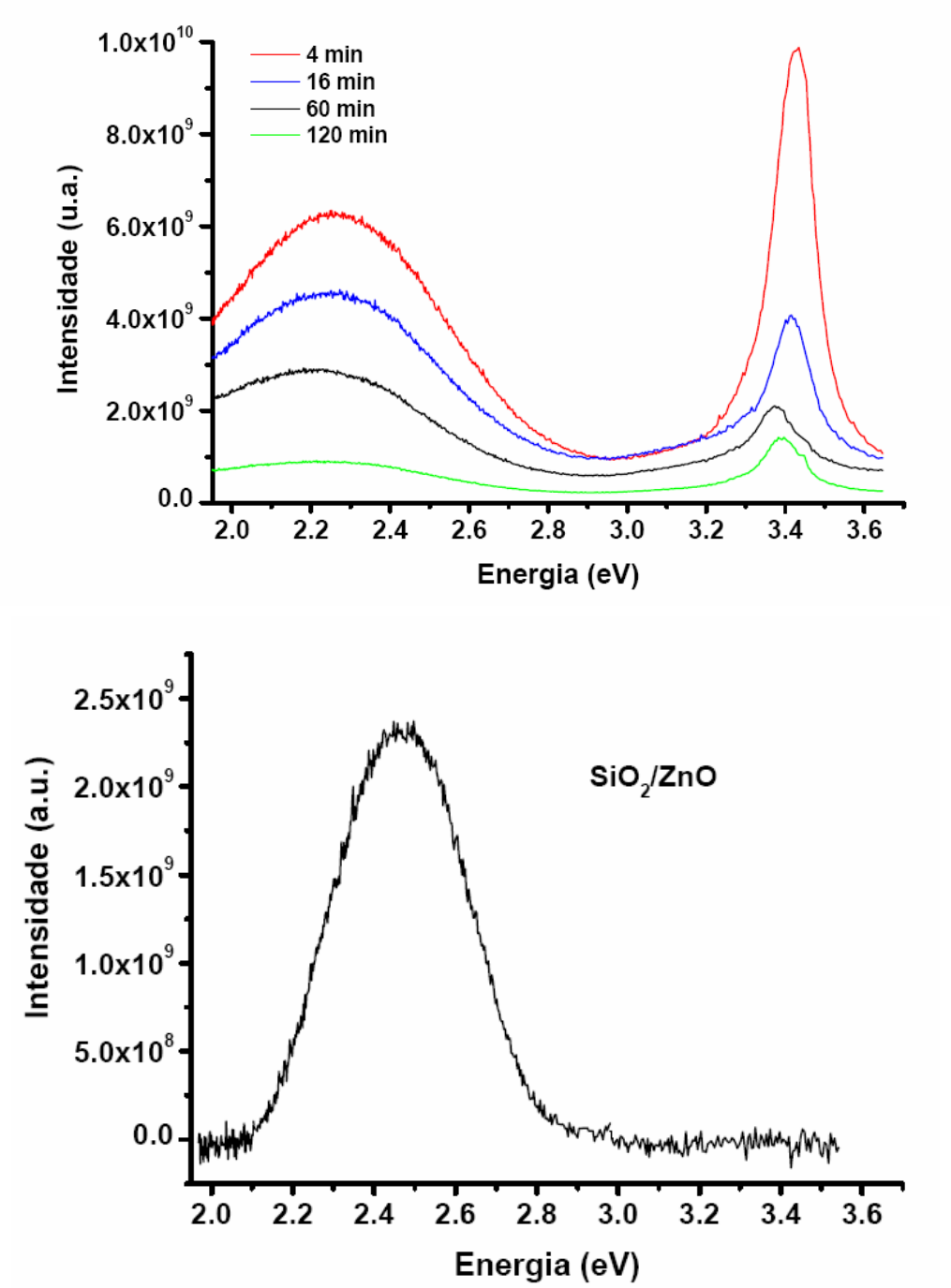


Figura 3. 47– Espectros de fotoluminescência a 14K obtidos por excitação banda a banda.

Como se infere da figura a emissão é dominada pela presença da recombinação associada a excitões ligados a dadores neutros e por uma banda larga não estruturada observada na região laranja. Dependendo das condições de síntese, as amostras nanocristalinas apresentam por vezes a banda verde não estruturada, como se ilustra para o caso de nanopartículas de ZnO crescidas na superfície de sílica [37]. Para além dos defeitos intrínsecos previamente mencionados que poderão estar na origem da recombinação no verde e laranja alguns autores mencionam que no caso das nanoestruturas de ZnO produzidas por síntese química, a banda verde poderá ser devida a estados de superfície, enquanto que a laranja não é sensível a alterações de superfície[35].

3.5 Conclusões

Neste capítulo apresentaram-se os estudos de fotoluminescência das amostras de ZnO não dopadas intencionalmente analisadas neste trabalho. Foram descritos os resultados observados em amostras monocristalinas, filmes finos e nanoestruturas. A emissão observada nas amostras monocristalinas revelou que fundamentalmente a recombinação óptica do ZnO é dominada pela presença de emissões de excitões ligados a dadores neutros e pela presença de bandas largas estruturadas ou não na região verde/laranja e vermelho do espectro electromagnético. Dependendo dos processos de crescimento a contaminação das amostras é distinta como se identificou na primeira parte deste capítulo. O estudo do comportamento da luminescência em função do tempo e temperatura permitiu identificar recombinação de pares dadores e aceitador e estimar as energias de activação para os processos não radiativos para a banda verde não estruturada. Esta, tal como a laranja/vermelha têm sido atribuídas à presença de defeitos intrínsecos e são também visíveis em estruturas de menor dimensão. Foram também caracterizadas opticamente vários filmes finos de ZnO crescidos por diferentes metodologias e, nalguns casos, foi possível estabelecer padrões entre os parâmetros de crescimento e os resultados espectrais. Por último, foram caracterizados nanofios e nanocristais de ZnO sintetizados por via coloidal, sendo que nestes últimos os efeitos de confinamento foram apenas visíveis em suspensão.

Referências

[1] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Strassburg, M. Dworzak, U. Haboeck, e A. V. Rodina, "Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO," *Physica Status Solidi B-Basic Research*, vol. 241, pp. 231-260, 2004.

[2] U. Ozgur, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. J. Cho, e H. Morkoc, "A comprehensive review of ZnO materials and devices," *Journal of Applied Physics*, vol. 98,pp. 1-103 2005.

[3] D. C. Reynolds, D. C. Look, B. Jogai, C. W. Litton, T. C. Collins, W. Harsch, e G. Cantwell, "Neutral-donor-bound-exciton complexes in ZnO crystals," *Physical Review B*, vol. 57, pp. 12151-12155, 1998.

[4] F. Leiter, H. Zhou, F. Henecker, A. Hofstaetter, D. M. Hofmann, e B. K. Meyer, "Magnetic resonance experiments on the green emission in undoped ZnO crystals," *Physica B-Condensed Matter*, vol. 308, pp. 908-911, 2001.

[5] B. X. Lin, Z. X. Fu, Y. B. Jia, e G. H. Liao, "Defect photoluminescence of undoping ZnO films and its dependence on annealing conditions," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 148, pp. G110-G113, 2001.

[6] S. A. Studenikin, N. Golego, e M. Cocivera, "Density of band-gap traps in polycrystalline films from photoconductivity transients using an improved Laplace transform method," *Journal of Applied Physics*, vol. 84, pp. 5001-5004, 1998.

[7] S. Takata, T. Minami, H. Nanto, e T. Kawamura, "Temperature-Dependence of Electro-Luminescence and Photo-Luminescence in Zno Single-Crystals," *Physica Status Solidi a-Applied Research*, vol. 65, pp. K83-K86, 1981.

[8] K. Vanheusden, W. L. Warren, C. H. Seager, D. R. Tallant, J. A. Voigt, e B. E. Gnade, "Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders," *Journal of Applied Physics*, vol. 79, pp. 7983-7990, 1996.

[9] S. B. Zhang, S. H. Wei, e A. Zunger, "Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO," *Physical Review B*, vol. 6307, pp. 1-7, 2001.

[10] I. J. Broser, R. K. F. Germer, H. J. E. Schulz, e K. P. Wisznewski, "Fine-Structure e Zeeman Effect of the Excited-State of the Green Emitting Copper Center in Zinc-Oxide," *Solid-State Electronics*, vol. 21, pp. 1597-1602, 1978.

[11] N. Y. Garces, L. Wang, L. Bai, N. C. Giles, L. E. Halliburton, e G. Cantwell, "Role of copper in the green luminescence from ZnO crystals," *Applied Physics Letters*, vol. 81, pp. 622-624, 2002.

[12] D. J. Robbins, "Luminescence of Deep Transition-Metal Centers in Solids," *Journal of Luminescence*, vol. 24-5, pp. 137-144, 1981.

[13] R. Dingle, "Luminescent Transitions Associated with Divalent Copper Impurities and Green Emission from Semiconducting Zinc Oxide," *Physical Review Letters*, vol. 23, pp. 579-581, 1969.

[14] F. Leiter, H. Alves, D. Pfisterer, N. G. Romanov, D. M. Hofmann, e B. K. Meyer, "Oxygen vacancies in ZnO," *Physica B-Condensed Matter*, vol. 340, pp. 201-204, 2003.

[15] F. H. Leiter, H. R. Alves, A. Hofstaetter, D. M. Hofmann, e B. K. Meyer, "The oxygen vacancy as the origin of a green emission in undoped ZnO," *Physica Status Solidi B-Basic Research*, vol. 226, pp. R4-R5, 2001.

[16] A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan e C. G. Van de Walle, "First-principles study of native point defects in ZnO," *Physical Review B*, vol. 61, pp. 15019-15027, 2000.

[17] O. F. Schirmer e D. Zwingel, "Yellow Luminescence of Zinc Oxide," *Solid State Communications*, vol. 8, pp. 1559-1563, 1970.

[18] A. Teke, U. Ozgur, S. Dogan, X. Gu, H. Morkoc, B. Nemeth, J. Nause, e H. O. Everitt, "Excitonic fine structure and recombination dynamics in single-crystalline ZnO," *Physical Review B*, vol. 70, pp. 1-103, 2004.

[19] T. Monteiro, A. J. Neves, M. C. Carmo, M. J. Soares, M. Peres, J. Wang, E. Alves, E. Rita, e U. Wahl, "Near-band-edge slow luminescence in nominally undoped bulk ZnO," *Journal of Applied Physics*, vol. 98, pp.1 -6, 2005.

[20] K. Thonke, T. Gruber, N. Teofilov, R. Schonfelder, A. Waag, e R. Sauer, "Donor-acceptor pair transitions in ZnO substrate material," *Physica B-Condensed Matter*, vol. 308, pp. 945-948, 2001.

[21] Z. L. Wang, "Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications," *Journal of Physics-Condensed Matter*, vol. 16, pp. R829-R858, 2004.

[22] D. W. Hamby, D. A. Lucca, M. J. Klopfstein, e G. Cantwell, "Temperature dependent exciton photoluminescence of bulk ZnO," *Journal of Applied Physics*, vol. 93, pp. 3214-3217, 2003.

[23] F. H. Su, Y. F. Liu, W. Chen, W. J. Wang, K. Ding, G. H. Li, A. G. Joly, e D. E. McCready, "Temperature and pressure dependences of the copper-related green emission in ZnO microrods," *Journal of Applied Physics*, vol. 100, pp.1-6, 2006.

[24] N. Ohashi, T. Sekiguchi, K. Aoyama, T. Ohgaki, Y. Terada, I. Sakaguchi, T. Tsurumi, e H. Haneda, "Band-edge emission of undoped and doped ZnO single crystals at room temperature," *Journal of Applied Physics*, vol. 91, pp. 3658-3663, 2002.

[25] N. Y. Garces, L. J. Wang, N. C. Giles, L. E. Halliburton, G. Cantwell, e D. B. Eason, "Molecular nitrogen (N-2(-)) acceptors and isolated nitrogen (N-) acceptors in ZnO crystals," *Journal of Applied Physics*, vol. 94, pp. 519-524, 2003.

[26] A. Y. Polyakov, N. B. Smirnov, A. V. Govorkov, K. Ip, M. E. Overberg, Y. W. Heo, D. P. Norton, S. J. Pearton, B. Luo, F. Ren, e J. M. Zavada, "Hydrogen plasma treatment effects on electrical and optical properties of n-ZnO," *Journal of Applied Physics*, vol. 94, pp. 400-406, 2003.

[27] Y. W. Heo, D. P. Norton, e S. J. Pearton, "Origin of green luminescence in ZnO thin film grown by molecular-beam epitaxy," *Journal of Applied Physics*, vol. 98, pp. 1-6, 2005.

[28] M. G. Bawendi, M. L. Steigerwald, e L. E. Brus, "The Quantum-Mechanics of Larger Semiconductor Clusters (Quantum Dots)," *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 41, pp. 477-496, 1990.

[29] L. Brus, "Electronic Wave-Functions in Semiconductor Clusters - Experiment and Theory," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 90, pp. 2555-2560, 1986.

[30] L. E. Brus, "A Simple-Model for the Ionization-Potential, Electron-Affinity, and Aqueous Redox Potentials of Small Semiconductor Crystallites," *Journal of Chemical Physics*, vol. 79, pp. 5566-5571, 1983.

[31] L. E. Brus, "Electron Electron and Electron-Hole Interactions in Small Semiconductor Crystallites - the Size Dependence of the Lowest Excited Electronic State," *Journal of Chemical Physics*, vol. 80, pp. 4403-4409, 1984.

[32] A. L. Efros e M. Rosen, "Quantum size level structure of narrow-gap semiconductor nanocrystals: Effect of band coupling," *Physical Review B*, vol. 58, pp. 7120-7135, 1998.

[33] A. L. Efros e M. Rosen, "The electronic structure of semiconductor nanocrystals," *Annual Review of Materials Science*, vol. 30, pp. 475-521, 2000.

[34] A. D. Yoffe, "Semiconductor quantum dots and related systems: electronic, optical, luminescence and related properties of low dimensional systems," *Advances in Physics*, vol. 50, pp. 1-208, 2001.

[35] D. Li, Y. H. Leung, A. B. Djurisic, Z. T. Liu, M. H. Xie, S. L. Shi, S. J. Xu, e W. K. Chan, "Different origins of visible luminescence in ZnO nanostructures fabricated by the chemical and evaporation methods," *Applied Physics Letters*, vol. 85, pp. 1601-1603, 2004.

[36] D. J. Rogers, F. H. Teherani, A. Largeteau, G. Demazeau, C. Moisson, D. Turover, J. Nause, G. Garry, R. Kling, T. Gruber, A. Waag, F. Jomard, P. Galtier, A. Lusson, T. Monteiro, M. J. Soares, A. Neves, M. C. Carmo, M. Peres, G. Lerondel, e C. Hubert, "ZnO homoepitaxy on the O polar face of hydrothermal and melt-grown substrates by pulsed laser deposition," *Applied Physics a-Materials Science & Processing*, vol. 88, pp. 49-56, 2007.

[37] M. C. Neves, T. Trindade, M. Peres, J. Wang, M. J. Soares, A. Neves, e T. Monteiro, "Photoluminescence of zinc oxide supported on submicron silica particles," *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems*, vol. 25, pp. 654-657, 2005.

Capítulo 4: Amostras de ZnO intencionalmente dopadas com iões lantanídeos

4.1 Introdução

Um dos principais objectivos deste trabalho consistiu na análise e interpretação dos espectros ópticos de amostras de ZnO intencionalmente dopadas com iões terras raras. Fundamentalmente, a dopagem intencional de materiais de largo hiato energético com estes elementos permite pressupor que poderão ser construídos dispositivos emissores de luz eficientes baseados nas transições intraiónicas. Em particular, a vantagem de tais dispositivos reside no facto da emissão intraiónica possuir uma pequena largura a meia altura e não se esperar uma forte dependência da mesma com a temperatura. Por outro lado, as propriedades luminescentes de uma camada *4f* incompleta, blindada electricamente pela rede hospedeira, são praticamente insensíveis à rede onde o ião é incorporado. A integração das cores primárias num único substrato pode permitir o desenvolvimento futuro de painéis planos e deste modo o estudo da emissão intraiónica de iões terras raras que emitam no azul, verde e vermelho, assume uma relevância preponderante. Paralelamente, deve também ser dada primazia a estudos que incrementem as aplicações nas comunicações por fibra óptica pelo que o ião de Er^{3+} constitui uma referência.

4.2 Parâmetros fundamentais dos iões terras raras

No seu estado neutro, os iões lantanídeos aqui estudados apresentam como características comuns a estrutura electrónica baseada no Xe ($1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 3d^{10}\ 4s^2\ 4p^6\ 4d^{10}\ 5s^2\ 5p^6$) com dois electrões externos ($6s^2$). O estado de oxidação dominante corresponde ao estado trivalente (+3) e é obtido após remoção sucessiva dos electrões 6s (1º e 2º estágio de ionização) e 4f (3º estágio de ionização). A estrutura electrónica destes iões difere apenas no número de electrões *4f* o que lhes confere propriedades físicas análogas. Uma das características comuns reside no facto da função radial *4f* possuir um máximo mais próximo do núcleo quando comparada com as funções *5s* e *5p*, correspondendo à designada contracção dos lantanídeos e traduz-se pela diminuição do raio iónico à medida que o número atómico aumenta [1].

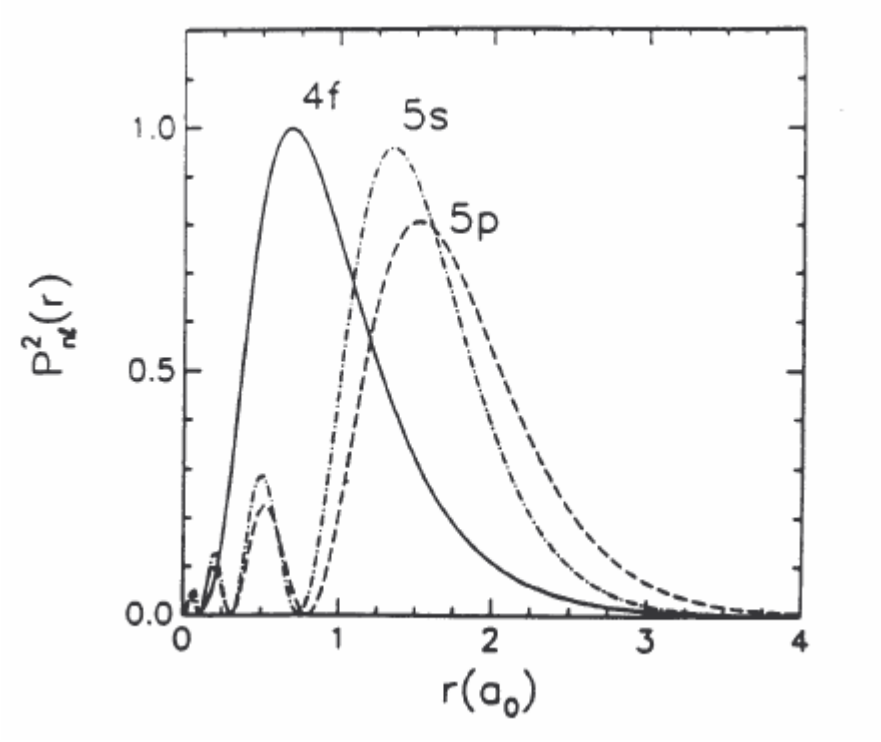


Figura 4. 1– Dependências radiais das densidades de probabilidade das orbitais 4f, 5s e 5p do ião Pr^{3+} obtidas pelo cálculo ab-initio Hartree-Fock [2]

Na Tabela 4.1 ilustra-se as configurações electrónicas dos elementos e iões terras raras analisados neste trabalho.

Tabela 4. 1- Configurações electrónicas dos elementos e iões terras raras estudados [1].

Z	Símbolo	Ln	Ln^{3+}
59	Pr	$4f^3\ 6s^2$	$4f^2$
62	Sm	$4f^6\ 6s^2$	$4f^5$
63	Eu	$4f^7\ 6s^2$	$4f^6$
65	Tb	$4f^9\ 6s^2$	$4f^8$
68	Er	$4f^{12}\ 6s^2$	$4f^{11}$
69	Tm	$4f^{13}\ 6s^2$	$4f^{12}$

Devido ao facto da camada *4f* ser blindada pelos electrões $5s^2$ e $5p^6$ os níveis do ião livre são apenas fracamente perturbados pelo meio onde o ião está inserido e, consequentemente, as transições ópticas intra-*4f* retêm o seu carácter atómico (pequena largura a meia altura e tempos de vida da ordem dos ms). Tais linhas estreitas constituem autênticos sensores a fracas perturbações. Por exemplo, em espectros de emissão, o desdobramento dos níveis de Stark sob acção de campo cristalino e a intensidade relativa das diferentes transições são indicadores da simetria do centro emissor. Para além da estreita

largura a meia altura das transições intra-4f (particularmente importantes no âmbito do desenvolvimento de dispositivos emissores de radiação) a independência da localização energética das transições face à rede hospedeira (ou seja, à acção de campo cristalino) permitiu a compilação [2] de um esquema de níveis universal para a descrição dos fenómenos de absorção e emissão de tais iões.

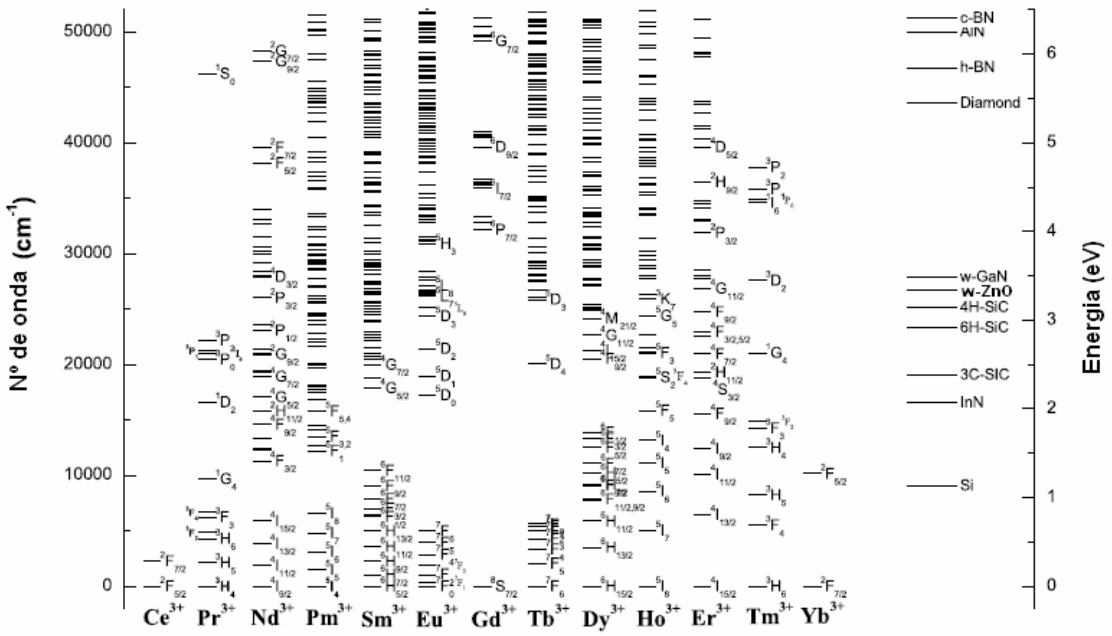


Figura 4. 2– Diagrama de níveis de energia [2].

Como mencionado no Capítulo 2 os efeitos de campo cristalino podem ser entendidos como uma pequena perturbação que meramente induz desvios e desdobramentos nos níveis do ião livre. As transições intraiónicas apresentam também um fraco acoplamento electrão-rede e, consequentemente, transições vibronicamente assistidas estão praticamente ausentes.
Na análise de átomos com muitos electrões é frequente a utilização da aproximação de campo central, como descrita no Capítulo 2. Sob esta aproximação, cada estado quântico do átomo com N electrões é descrito por uma configuração electrónica $(nl)_1\ (nl)_2 \ldots (nl)_N$ com n o número quântico principal (da camada) e l o número quântico orbital (sub camada). O número quântico principal varia entre 0 e n-1 e, por razões históricas, as correspondentes orbitais são designadas por s, p, d, f. A sub camada com o número quântico orbital l contém 2l+1 orbitais, cada das quais pode acomodar dois electrões de spins opostos. Deste modo a sub camada 4f pode acomodar um total de 14 electrões. Subsequentemente à aproximação de campo central todas as interacções mais fracas, tais como, a interacção spin-órbita são tratadas como perturbações. Existem duas aproximações fundamentais para a classificação dos estados quânticos de uma dada configuração electrónica de acordo com as interacções remanescentes. No esquema de acoplamento LS (ou de Russell Saunders) assume-se que a

interacção spin-órbita é muito mais fraca do que as interacções spin-spin e órbita-órbita entre os electrões individuais [1] e consequentemente o estado quântico é descrito pelo spin total $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$ e pelo momento angular total $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$. Estes momentos angulares acoplam e fornecem o momento angular total $\vec{J}$. No acoplamento LS designa-se o estado quântico (termo, multipleto) por $^{2S+1}L_J$. A projecção J_z de $\vec{J}$ segundo o eixo dos zz pode adquirir valores entre $-J...J$ ou seja o estado $^{2S+1}L_J$ é $2J+1$ degenerado. Num meio cristalino e dependendo da simetria local, esta degenerescência pode ser parcialmente levantada. De acordo com o Teorema de Kramers [1,2] se o ião possui um número ímpar de electrões, as componentes de Stark do estado fundamental permanecem duplamente degeneradas sob qualquer campo cristalino. No outro extremo, quando o acoplamento spin-órbita dos átomos individuais é mais forte emprega-se o esquema de acoplamento jj. Tem sido demonstrado que o acoplamento LS descreve de forma adequada os elementos mais leves, para os quais a interacção electrostática é relativamente forte, enquanto que nos átomos pesados o acoplamento jj é mais apropriado. Os estados quânticos dos átomos e iões terras raras podem ser descritos como estados de acoplamento intermédio, ou seja, uma combinação linear (mistura de estados) de vários estados LS. Contudo, para a classificação dos estados electrónicos é frequente a utilização da notação LS. Neste caso, $^{2S+1}L_J$ caracteriza a contribuição predominante para um dado estado quântico. É relativamente pequeno o efeito da mistura de estados nos níveis de energia, contudo, tal mistura pode ser determinante no âmbito das probabilidades de transição óptica entre os estados.

No acoplamento LS o estado fundamental pode ser obtido a partir da regra de Hund. Esta estabelece que no estado fundamental os electrões são distribuídos de modo a maximizar $\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$ e, dentro dos termos com o mesmo $\vec{S}$ aquele com o maior valor de $\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$ corresponde ao de menor energia. Por último, para os níveis com o mesmo $\vec{S}$ e $\vec{L}$ o nível de menor energia corresponde aquele com o menor valor de $\vec{J}$ (aplicável quando a camada possui menos de metade dos electrões). A tabela 4.2 ilustra esta previsão para os iões analisados ao longo deste trabalho.

Tabela 4. 2– Preenchimento das camadas *4f*

		m ℓ	-3	-2	-1	0	1	2	3	$S=\left\lvert\sum m_s\right\rvert$ $m_s=\pm 1/2$	$L=\left\lvert\sum m_\ell\right\rvert$	$J=\lvert L-S\rvert$ *ou* $J=L+S$	$^{2S+1}L_J$
Pr^{3+}	$4f^2$		↓	↓						1	5	4	$^3H_4$
Sm^{3+}	$4f^5$		↓	↓	↓	↓	↓			5/2	5	5/2	$^6H_{5/2}$
Eu^{3+}	$4f^6$		↓	↓	↓	↓	↓	↓		3	3	0	$^7F_0$
Tb^{3+}	$4f^8$		↓↑	↓	↓	↓	↓	↓	↓	3	3	6	$^7F_6$
Er^{3+}	$4f^{11}$		↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓	↓	↓	3/2	6	15/2	$^4I_{15/2}$
Tm^{3+}	$4f^{12}$		↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓↑	↓	↓	1	5	6	$^3H_6$

Cada ião terra rara é caracterizado pelo seu diagrama de energias. A resolução da equação de Schrödinger $H\Psi = E\Psi$ permite determinar a posição dos níveis de energia. Para o ião livre contendo N electrões e um núcleo de carga Ze o hamiltoneano, descrito no Capítulo 2 é expresso pela equação (2.29), ou seja,

$$H_{il} = H_{\mathbf{0}} + H_{ee} + H_{so}$$

com

$$H_0 = \sum_{i=1}^{N}\left\{-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 - \frac{Ze^2}{r_i}\right\}$$
$$H_{ee} = e^2\sum_{i>j}^{N}\frac{1}{\left|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right|}$$
$$H_{so} = \lambda_i\sum_i \vec{\ell}_i \cdot \vec{s}_i$$

(4.1)

onde H_0 corresponde ao hamiltoneano de campo central, ou seja, em simetria esférica, este termo corresponde à soma das energias cinética e potencial dos electrões e permite obter as localizações energéticas das configurações electrónicas, H_{ee} tem em consideração a interacção electrostática entre os electrões e conduz ao levantamento da degenerescência dos níveis electrónicos 4f nos termos espectroscópicos ^{2S+1}L , H_{so} corresponde à interacção spin-órbita e levanta a degenerescência dos níveis ^{2S+1}L em J níveis com $\left|L-S\right| \le J \le L+S$. Para um ião livre em simetria esférica os níveis de energia são

totalmente degenerados (níveis J, degenerescência 2J+1). Quando o ião é incorporado num meio cristalino a simetria esférica é destruída e cada nível desdobra-se sob influência do campo cristalino. Deve-se pois considerar o efeito do campo cristalino criado pela rede hospedeira sobre os electrões *4f* do ião terra rara. De facto, a simetria esférica é reduzida à simetria pontual na posição do ião. O grau com que a degenerescência 2J+1 é removida depende da simetria pontual do ião. O hamiltoneano que descreve esta perturbação é expresso pela equação (2.28), ou seja,

$$H = H_{il} + H_{cc} \tag{4.2}$$

com H_{cc} a perturbação devido ao potencial criado pelo meio envolvente ao ião. Como as funções próprias do hamiltoneano do ião livre possuem simetria esférica completa e são expressas em função das harmónicas esféricas é natural parametrizar o campo cristalino em termos das harmónicas esféricas ou operadores que se transformam como as harmónicas esféricas. Deste modo, H_{cc} é expandido em termos dos operadores tensoriais C_{kq} [1-3]

$$H_{cc} = \sum_{k,q,i} B_{kq} C_{kq}\left(\vartheta_i, \varphi_i\right) \tag{4.3}$$

onde o somatório em i envolve todos os electrões do ião de interesse. Os termos B_{kq} são os coeficientes da expansão e são designados por parâmetros de campo cristalino. Esta perturbação é fraca e apenas conduz, como mencionado previamente, ao levantamento parcial da degenerescência dos níveis de energia. A degenerescência dos níveis J é então levantada em M_J níveis, designados por níveis de Stark.

Os 32 grupos pontuais cristalográficos podem ser divididos em quatro classes de simetria de acordo com [1,4].

Tabela 4. 3- Divisão dos grupos pontuais cristalográficos nas quarto classes de simetria.

Cúbico	O_h, O, T_d, T_h, T
Hexagonal	D_{6h}, D_6, C_{6v}, C_{6h}, C_6, D_{3h}, C_{3h}, D_{3d}, D_3, C_{3v}, S_6, C_3
Tetragonal	D_{4h}, D_4, C_{4v}, C_4, D_{2d}, S_4
Simetria inferior	D_{2h}, D_2, C_{2v}, C_{2h}, C_2, C_s, S_2, C_1

Pode mostrar-se que o conhecimento da classe de simetria na posição do ião pode ser utilizada para prever o número de níveis em que é desdobrado um dado estado [1,3]. Nas Tabelas 4.4 e 4.5 ilustra-se o número de níveis em que um dado estado J se desdobra sob uma dada simetria pontual. Alternativamente, os iões terras raras podem ser utilizados para identificar a simetria cristalina desde que o número de níveis do ião possa ser determinado.

Tabela 4. 4– Desdobramento sob simetria pontual para J inteiros [1]

Grupo de simetria	Valor de J								
	0	1	2	3	4	5	6	7	8
Cúbico	1	1	2	3	4	4	6	6	7
Hexagonal	1	2	3	5	6	7	9	10	11
Tetragonal	1	2	4	5	7	8	10	11	13
Simetria mais baixa	1	3	5	7	9	11	13	15	17

Tabela 4. 5– Desdobramento sob simetria pontual para J semi-inteiros[1].

Grupo de simetria	Valor de J							
	1/2	3/2	5/2	7/2	9/2	11/2	13/2	15/2
Cúbico	1	1	2	3	3	4	5	5
Todas as outras simetrias mais baixas	1	2	3	4	5	6	7	8

Considere-se como exemplo, um estado com J=2. Sem o efeito de campo cristalino o estado é 2J+1=5 vezes degenerado. Sob acção de campo cristalino cúbico este estado é desdobrado em dois níveis: um duplamente degenerado e um triplamente degenerado. Em simetria hexagonal o estado J=2 decompõem-se em dois níveis duplamente degenerados e um não degenerado (3 níveis no total). Sob acção de campo tetragonal obtêm-se três níveis não degenerados e um duplamente degenerado, perfazendo um total de 4 níveis. A degenerescência do estado é totalmente levantada sob condições de simetria mais baixa (5 níveis não degenerados).

Como previamente mencionado, a localização dos níveis energéticos resulta da combinação das interacções de Coulomb, spin-órbita e campo cristalino. A Figura 4.3 ilustra os desdobramentos produzidos por estas interacções sob as configurações $4f^N$. O caso particular de um dos iões analisados ao longo deste trabalho é ilustrado na Figura 4.4.

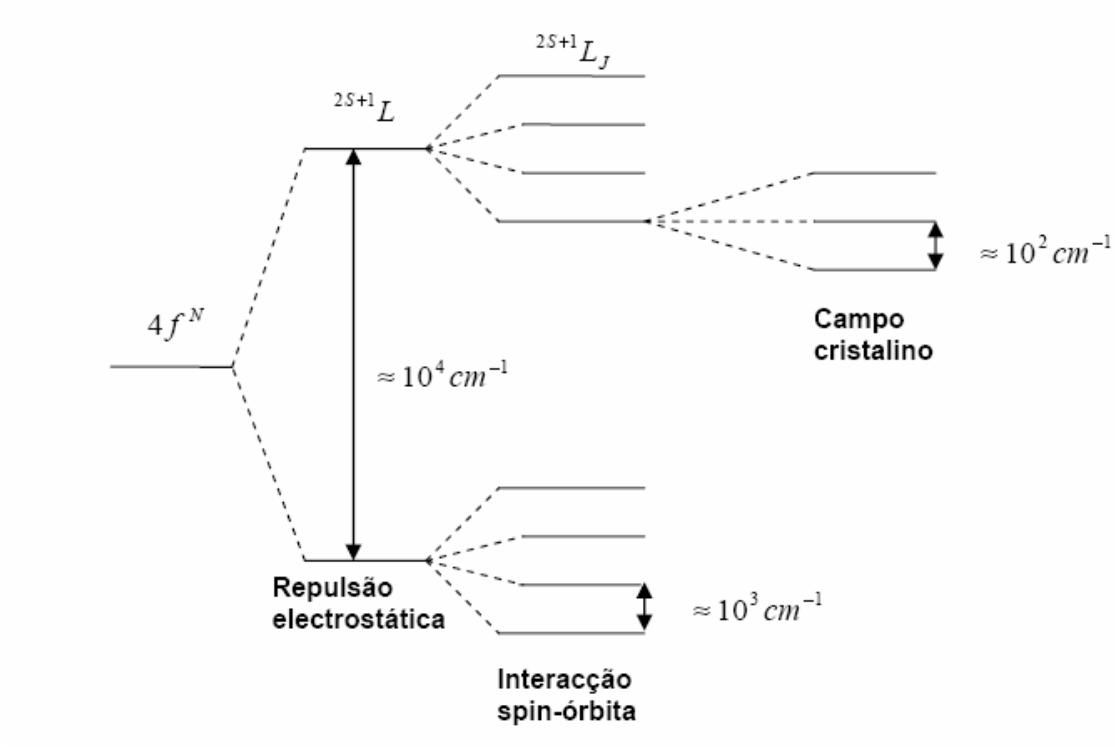


Figura 4. 3– Desdobramento dos níveis de energia de um ião terra rara sob as várias interacções [5].

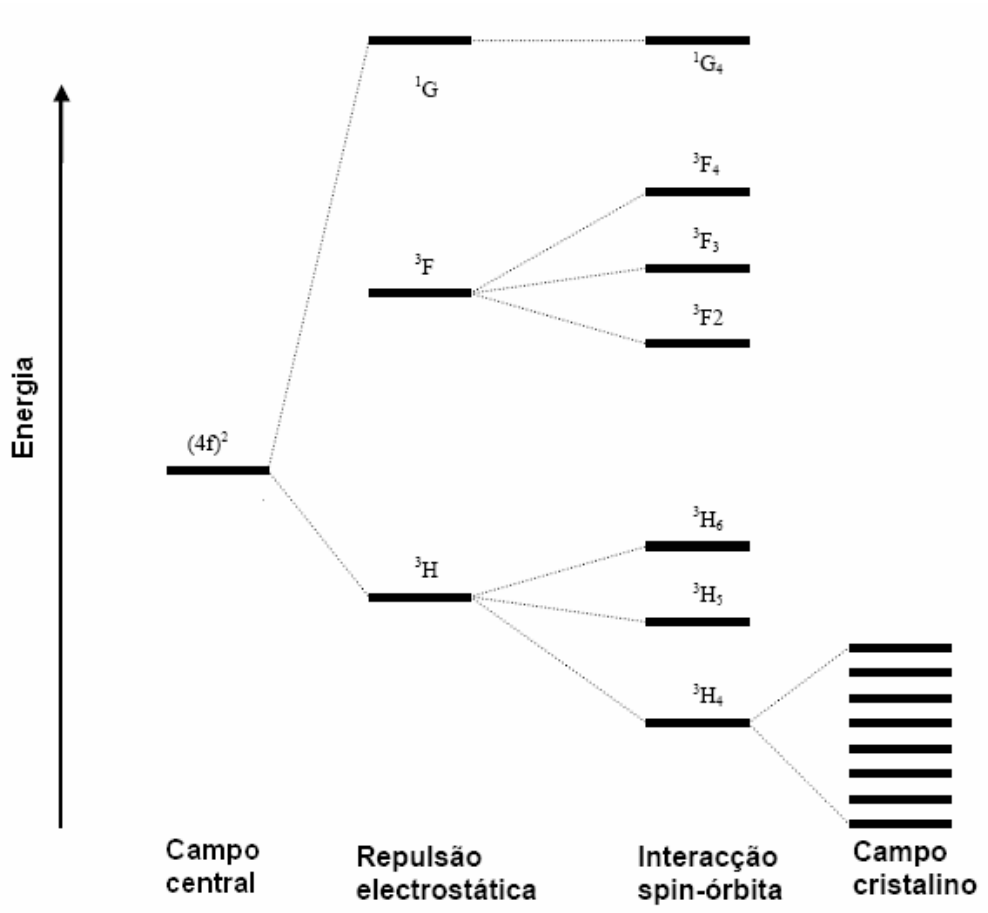


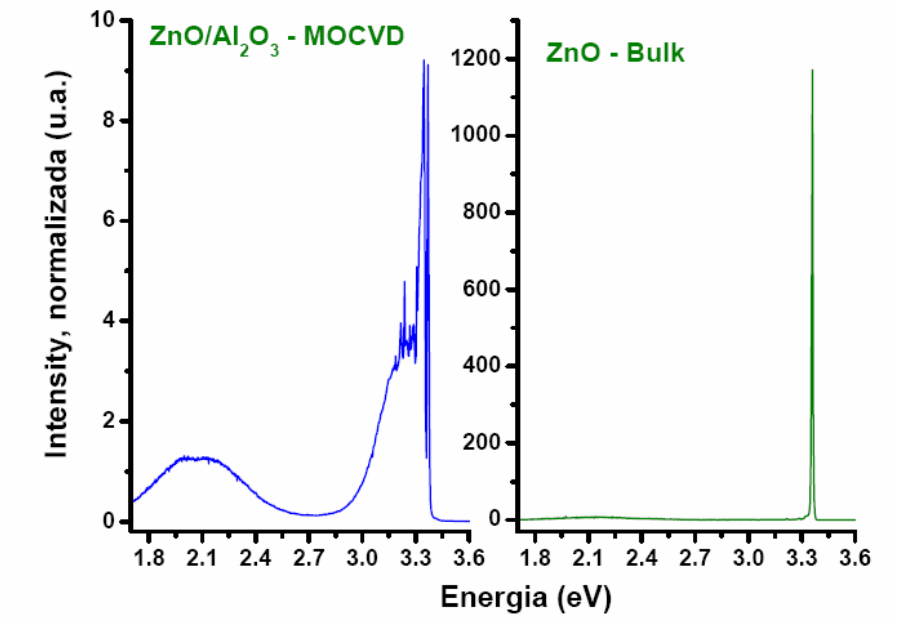
Figura 4. 4– Desdobramento dos níveis de energia do Pr^{3+}.

Os espectros ópticos dos iões terras raras em sólidos devem-se fundamentalmente a transições dipolares eléctricas e magnéticas entre os níveis de Stark desdobrados da configuração electrónica $4f^N$. As transições intra configuracionais (estados da mesma paridade) são proibidas por dípolo eléctrico (regra de Laporte). Com efeito, dado que o momento dipolar eléctrico é um operador ímpar não pode acoplar estados da mesma paridade. Por seu lado, as transições induzidas por momento dipolar magnético são permitidas. Do trabalho experimental realizado sobre estes iões é reconhecido que uma grande contribuição para a intensidade das transições ópticas tem origem em transições dipolares eléctricas [8,6]. Tal deve-se fundamentalmente à mistura das funções de onda electrónicas $4f^N$ e $4f^{N-1}$ 5d (principalmente sentida quando o hamiltoneano de campo cristalino contém termos ímpares) de paridade oposta, de tal modo que que os estados do ião terra rara não têm uma paridade bem definida. Nesta situação são observadas experimentalmente transições dipolares eléctricas forçadas. Judd e Ofelt [5,6] mostraram que a intensidade de uma transição óptica entre um multipleto inicial ${}^{2S+1}L_J$ e um multipleto final ${}^{2S'+1}L_{J'}$ pode ser expressa em termos de operadores tensoriais e parâmetros fenomenológicos para o caso das transições dipolares eléctricas e dipolares magnéticas, que se relacionam com a probabilidade de emissão espontânea. As transições dipolares eléctricas forçadas entre dois multipletos são apenas permitidas se obedecerem às seguintes regras de selecção: $|L-L'| \leq 6, \quad S'=S \quad e \quad |J-J'| \leq 6$. No caso de uma transição dipolar magnética, muito menos intensas que as dipolares eléctricas, as correspondentes regras de selecção são: $L=L', \quad S'=S \quad e \quad |J-J' \leq 1|$. Uma transição óptica entre dois multipletos com J=0 é proibida quer por dípolo eléctrico quer magnético. De facto, e como previamente referido, os únicos bons números quânticos para o ião terra rara em ambiente cristalino são aqueles correspondentes às classes das representações irredutíveis associadas aos níveis de energia. A interacção spin-órbita mistura os estados dos multipletos ${}^{2S+1}L_J$ e ${}^{2S'+1}L_{J'}$ para $|S'-S| \leq 1$ e $|L'-L| \leq 1$. Para além desta, os termos pares do hamiltoneano de campo cristalino mistura os estados ${}^{2S+1}L_J$ e ${}^{2S'+1}L_{J'}$ para $|J'-J| \leq 6$.

4.3 Propriedades ópticas dos iões Pr^{3+} ($4f^2$) em amostras de ZnO

O Pr^{3+} é um excelente activador óptico em várias redes dado que o seu esquema de níveis de energia apresenta vários multipletos metaestáveis que oferecem a possibilidade de emissão no ultravioleta, azul, verde, laranja, vermelho e infravermelho. Embora a emissão do Pr^{3+} esteja bem documentada para o caso de outros semicondutores entre os quais se destaca o GaN [7-10] no caso do ZnO o comportamento do ião na rede não está totalmente explorado. De facto, devido à baixa solubilidade dos iões terras raras no ZnO existem muito poucos trabalhos de análise dos efeitos da dopagem destes iões nesta matriz. No sentido de

aprofundar o conhecimento sobre o comportamento óptico do Pr^{3+} no ZnO foram intencionalmente implantadas com Pr^{3+} (cortesia, ITN) amostras monocristalinas e filmes de ZnO (crescidos por MOCVD, PLD e RF) com diferentes fluências ($5x10^{15}$ iões.cm^{-2} e $1x10^{16}$ iões.cm^{-2}). Após a implantação as amostras foram submetidas a tratamento térmico ao ar a 800°C durante 1h, de modo a recuperar a rede.



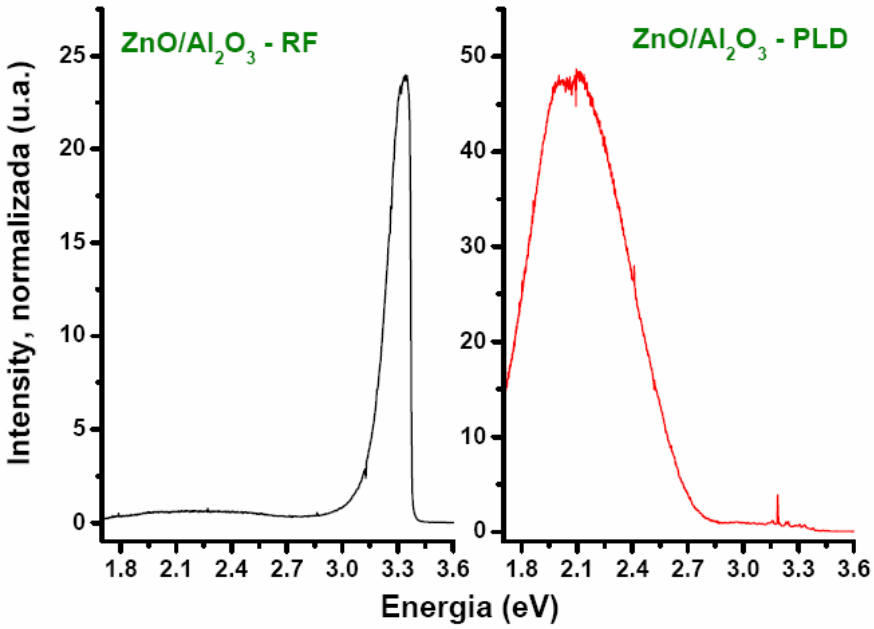


Figura 4. 5– Espectros de fotoluminescência a ~14K das amostras implantadas e recozidas obtidos por excitação banda a banda.

A Figura 4.5 ilustra espectros representativos das amostras de ZnO implantadas e recozidas obtidos por excitação banda a banda a ~14K. Sob esta condição de excitação a emissão das amostras é fundamentalmente devida à recombinação de excitões ligados a

dadores neutros e a defeitos profundos, tal como previamente referido no capítulo precedente. Sob estas condições de excitação, não são observadas transições intraiónicas do ião lantanídeo. Contudo, sob excitação com fotões de energia inferior ao hiato e ressonantes com os níveis do ião livre (Figura 4.6) identificam-se transições intra-4*f* ^{2}, como se ilustra na Figura 4.7.

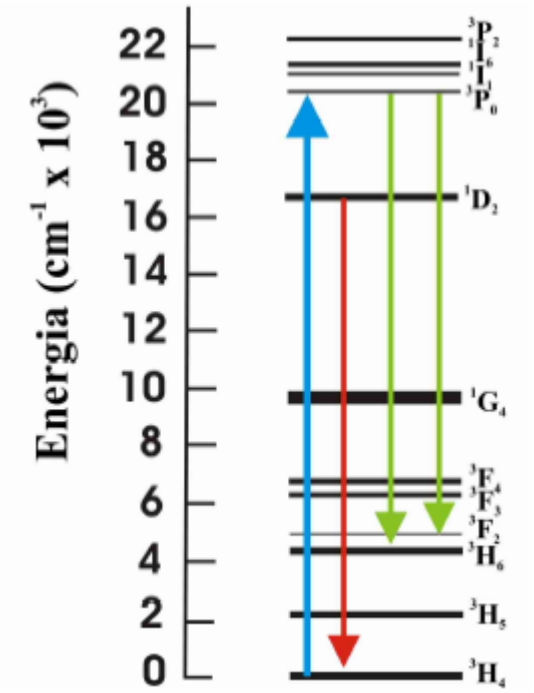


Figura 4. 6– Esquema de níveis de energia para o ião Pr^{3+}.

Quando as amostras são excitadas ressonantemente ($^3H_4 \rightarrow {}^3P_0$), o espectro de fotoluminescência das amostras, observado a 14K, consiste em diferentes transições dominantes, nomeadamente a $^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ no caso dos filmes finos crescidos por PLD e RF (amostras finas) e a $^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$ para o caso das amostras monocristalinas e filme crescido por MOCVD (amostra espessa). Este comportamento inesperado, tem no entanto surgido numa série de outras redes hospedeiras [11], sendo que, sob excitação para o nível P_0 a emissão pode, preferencialmente, ser proveniente do mesmo estado. Por outro lado, noutras matrizes, têm sido identificados [12,13] canais de desexcitação não radiativa através do nível D_2 (Figura 4.8), tornando eficiente a emissão a partir deste estado. Tal implica a presença de um estado metaestável (*trap*) que contribui de forma activa para a dinâmica do estado excitado do material. A presença de *traps* em materiais dopados com iões terras raras é comummente observada em semicondutores III-V e II-VI [14].

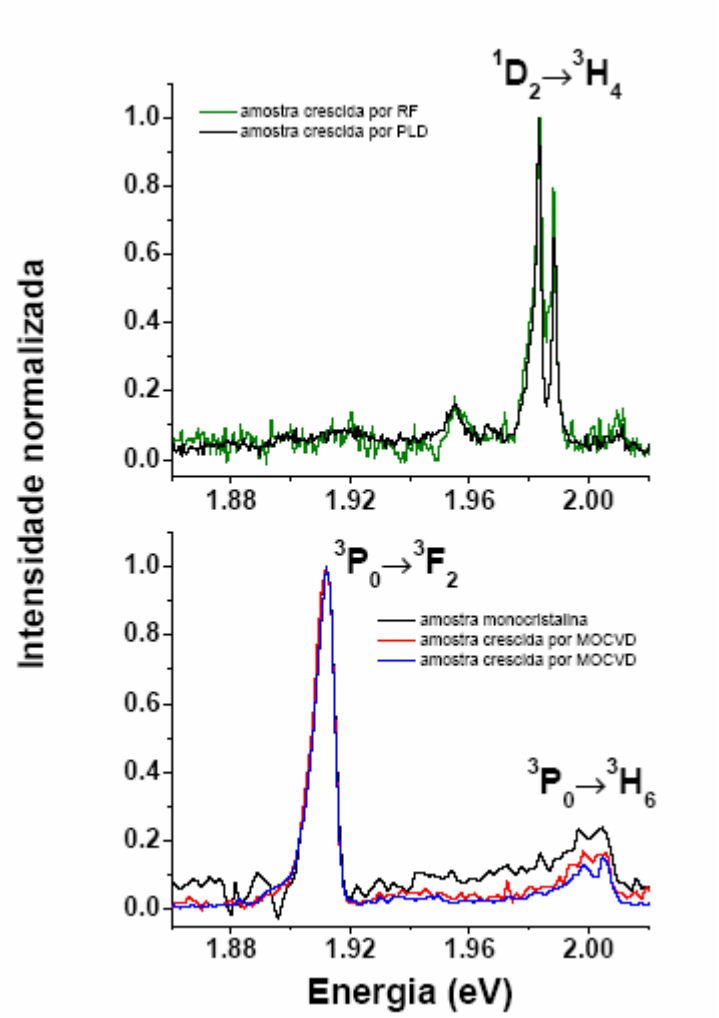


Figura 4. 7– Espectros de fotoluminescência obtidos a 14K para as amostras de ZnO intencionalmente dopadas com Pr^{3+}. Em cima, os resultados obtidos em filmes finos crescidos por RF e PLD, em baixo os resultados das amostras crescidas por MOCVD e amostra monocristalina implantada com maior dose. Tais espectros são obtidos sob excitação com as linhas 465 e 488nm de um laser de Ar^+.

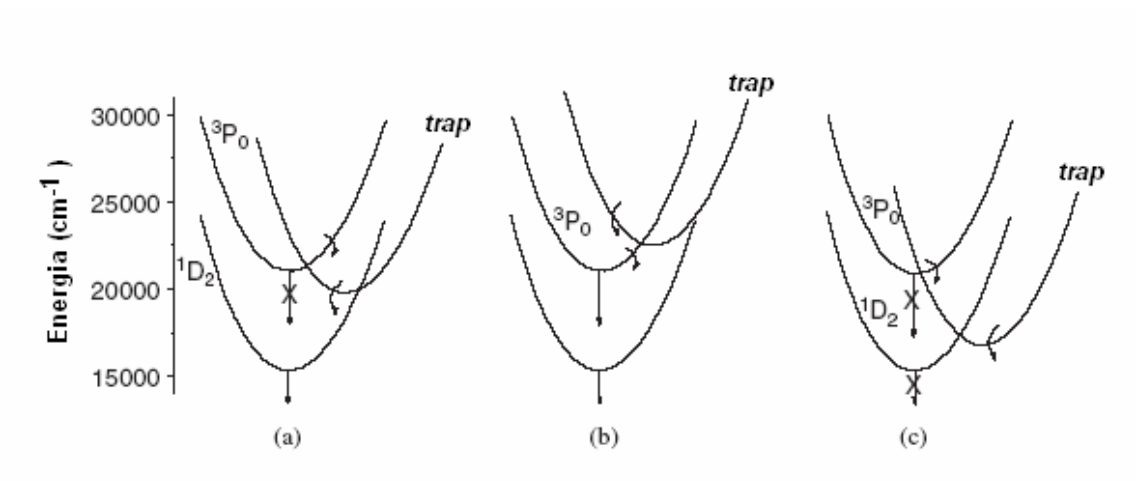


Figura 4. 8– Diagrama de coordenada configuracional ilustrando o efeito da localização de uma *trap* na população dos estados emissores $^3P_0$ e $^1D_2$ [13].

De modo a progredirmos na análise da emissão intraiónica do Pr^{3+} observada nas amostras em estudo procedeu-se à caracterização das transições intra-4*f* ^{2} em função da temperatura nas amostras monocristalinas e filmes finos crescidos por MOCVD. A Figura 4.9 ilustra estes andamentos para a transição $^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$.

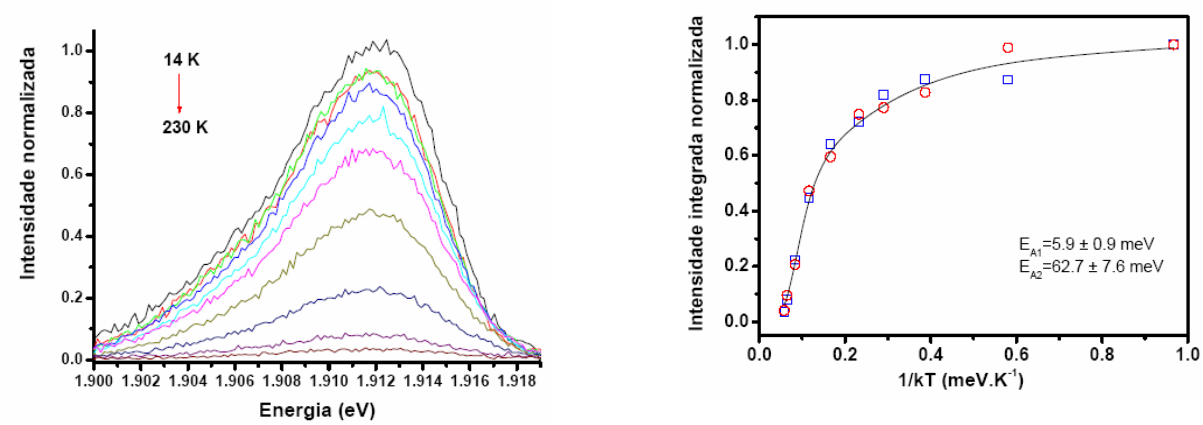


Figura 4. 9– Evolução com a temperatura da transição $^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$ obtida por excitação com a linha 488 nm de um laser de Ar^+. Intensidade integrada da emissão em função da temperatura: ajuste dos resultados experimentais à equação 2.11.

Da análise da intensidade integrada em função da temperatura estimaram-se duas energias de activação para os processos de extinção térmica de cerca de 6.0 e 60 meV. Contrariamente, no caso da amostra filme (MOCVD) implantada com menor dose, a análise da intensidade integrada da linha $^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$ é descrita por um único processo de extinção térmica como se evidencia na Figura 4.10.

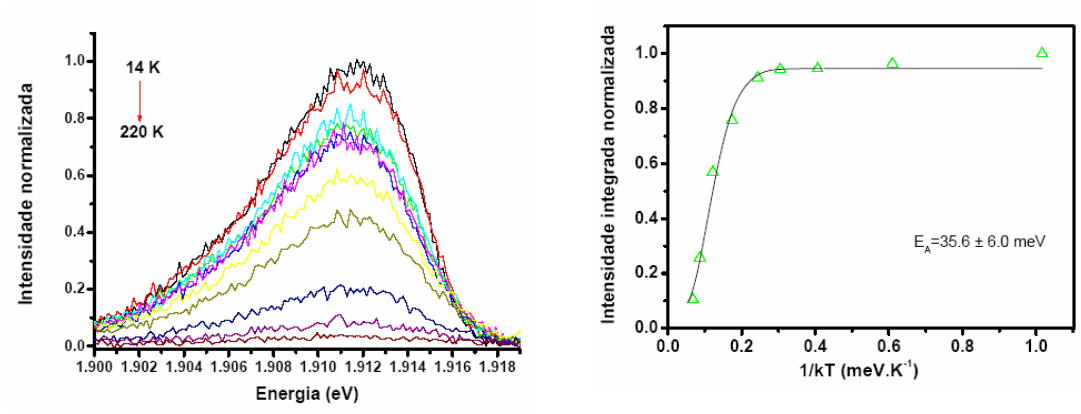


Figura 4. 10– Evolução com a temperatura da transição $^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$ (obtida por excitação com a linha 488 nm de um laser de Ar^+) para o filme fino crescido por MOCVD implantado com menor dose. Intensidade integrada da emissão em função da temperatura: ajuste dos resultados experimentais à equação 2.11.

Se por um lado, a Figura 4.7 é elucidativa da ocorrência de diferentes processos responsáveis pela emissão dominante nas amostras de ZnO, confrontando-nos com a hipótese da existência

de diferentes *traps* envolvidas nos mecanismos de povoamento do ião (eventualmente devido a defeitos de natureza intrínseca e/ou defeitos complexos induzidos pela presença do ião lantanídeo) por outro, a distinta energia de activação observada para os processos de extinção térmica nas amostras implantadas com maior e menor dose, reflecte também diferentes processos de desexcitação não radiativa. Em particular, uma das hipóteses a considerar nas amostras de maior dose de implantação corresponde ao facto de existir um maior número de iões terra rara favorecendo a transição de energia ião-ião, conduzindo assim a diferentes mecanismos de desexcitação.

Uma das questões prementes a resolver relativamente a estas e outras amostras em estudo, intencionalmente dopadas com este tipo de iões, prende-se com a identificação da localização do ião, isto é, se se encontra dentro da matriz hospedeira ou fronteiras de grão. Para o caso do ião em estudo (um dos últimos trabalhos a ser desenvolvido nesta tese) alguns dos resultados experimentais observados até ao momento, não são totalmente esclarecedores quanto a este efeito. Em particular, a análise da relação de intensidades entre as transições $^3P_0 \rightarrow {}^3H_6$/ $^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$ das amostras monocristalinas e filmes crescidos por MOCVD em função da temperatura não apresenta o mesmo andamento, sugerindo que a localização do ião não é idêntica nas diferentes amostras. Assim, não podemos excluir a hipótese de que, nalgumas destas amostras (e em particular nos filmes), os iões possam estar nas fronteiras de grão. Por outro lado, outra hipótese igualmente viável e por analisar consiste na possibilidade de se ter formado uma camada óxida à superfície (ex. Pr_2O_3) sendo que a emissão intraiónica seja proveniente desta. Esta segunda hipótese é reforçada pelo facto de se terem observado modos vibracionais adicionais e/ou transições intraiónicas nos espectros de Raman de todas as amostras, como se ilustra para o caso da amostra monocristalina de ZnO:Pr implantada com maior dose (Figura 4.10).

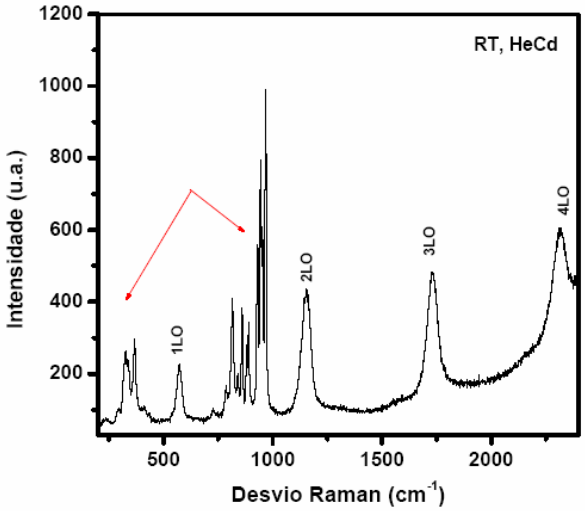


Figura 4. 11– Espectro de Raman obtido à temperatura ambiente sob excitação com a linha 325 nm de um laser de He-Cd, para a amostra monocristalina ZnO:Pr implantada com maior dose.

Deste modo, fica evidente que qualquer conclusão relativamente à incorporação deste ião na matriz de ZnO requer estudos adicionais como os indicados no Capítulo das conclusões e trabalhos futuros. No caso particular do ião Pr^{3+} apenas foram efectuadas medidas nas amostras monocristalinas e filmes finos, não tendo estendida a análise aos nanocristais.

4.4 Propriedades ópticas dos iões Sm^{3+} ($4f^5$) em amostras de ZnO

Contrariamente ao efectuado no item anterior, a dopagem de ZnO com Sm apenas foi realizada nas amostras nanocristalinas sintetizadas por via coloidal. No Departamento de Química da UA foram preparadas amostras com diferentes concentrações do ião lantanídeo que foram utilizadas para a caracterização óptica. Sob excitação banda a banda as amostras com diferentes concentrações nominais apresentam tipicamente recombinação de excitões ligados a dadores neutros e a banda amarela centrada sensivelmente a 2.2 eV, como se ilustra na Figura 4.13 para o caso particular da amostra com 10% de concentração nominal. Contudo, a intensidade relativa da emissão de maior energia comparada com a emissão profunda altera-se em função da concentração nominal da dopagem. Em particular, observa-se um decréscimo da intensidade da emissão de maiores energias e um aumento da emissão profunda com o aumento da concentração de dopagem. Uma das possíveis explicações para este efeito nos nanocristais reside no papel dos estados de superfície. Alguns autores [15] observaram o mesmo tipo de emissão profunda em nanofios de ZnO e atribuíram a recombinação a 2.2 eV a estados de superfície tais como $Zn(OH)_2$ ou grupos hidroxilos [16]. Contudo, e como previamente mencionado no Capítulo 3 estão em aberto outras explicações possíveis para a recombinação a 2.2 eV, entre as quais, a mesma ter origem em defeitos intrínsecos.

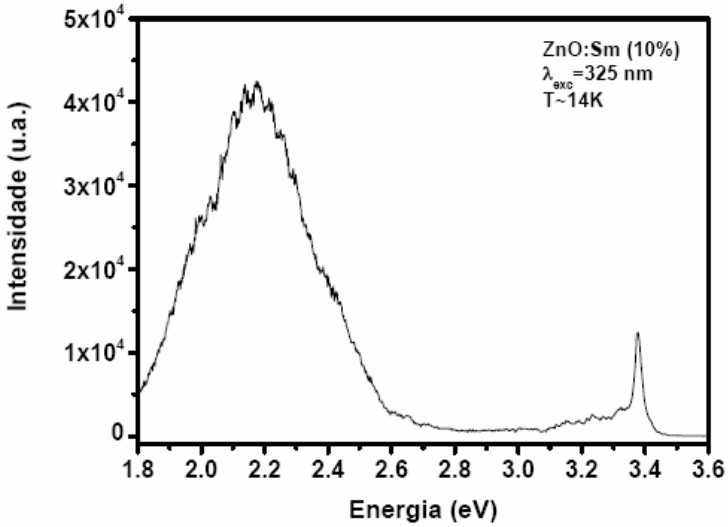


Figura 4. 12– Espectro de fotoluminescência a 14K obtidos por excitação banda a banda.

Face a este cenário podem ocorrer as seguintes situações: o aumento da concentração nominal promove a introdução de um maior número de estados de superfície; o aumento da

concentração nominal promove a introdução de mais defeitos intrínsecos; ou a emissão amarela tem proveniência num defeito complexo envolvendo o ião terra rara. Esta última hipótese, não deve ser excluída atendendo às diferenças visíveis quando se efectua uma comparação com os espectros das amostras não dopadas intencionalmente (ver Figura 3.47).

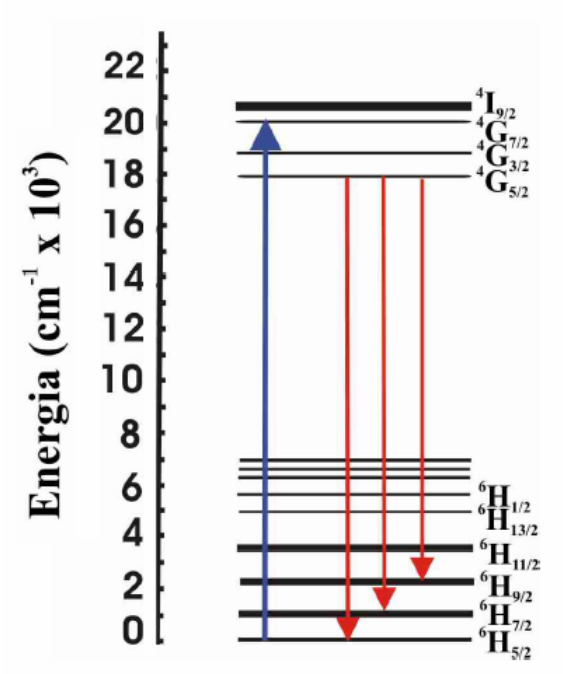


Figura 4. 13– Esquema de níveis de energia para o ião Sm^{3+}.

Sob excitação ressonante, as amostras evidenciam, como se ilustra na Figura 4.14, transições intra- $4f^5$.

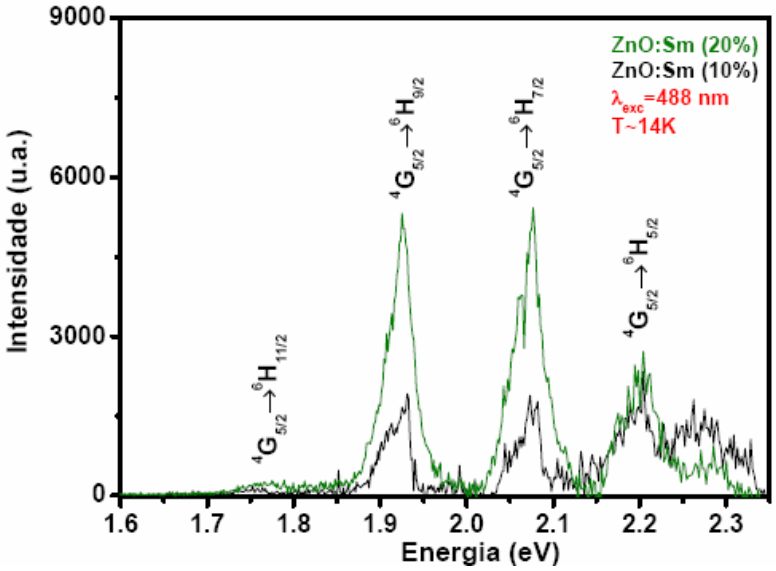


Figura 4. 14– Espectros de fotoluminescência obtidos a 14K para as amostras de ZnO intencionalmente dopadas com diferentes concentrações nominais de Sm^{3+}. Os espectros foram obtidos com a linha 488 nm de um laser de Ar^+

Sob estas condições de excitação a emissão intraiónica é essencialmente proveniente do estado $^4G_{5/2}$. A assinatura das transições é a comummente utilizada na literatura [17]. Um facto interessante da Figura 4.14 corresponde à identificação das razões das intensidades integradas entre os diferentes multipletos diferir nas duas amostras. Se o ião possuísse o mesmo ambiente, e tendo em conta que as transições são todas provenientes do mesmo estado excitado então seria de esperar que essa razão se mantivesse constante. Assim, a Figura 4.14 evidencia que o ião pode estar em diferentes ambientes nas duas amostras. A tendência apresentada na Figura 4.15 é análoga à observada quando se efectua a razão entre a emissão excitónica e profunda, observadas sob excitação banda a banda. Tais resultados permitem pressupor que ou o ião se encontra à superfície dos nanocristais ou, se incorporado na matriz, possui diferentes ambientes.

O estudo da dependência com a temperatura da fotoluminescência da amostra dopada com 10% está representado na Figura 4.16. Como se identifica, sob excitação ressonante a emissão intraiónica permanece praticamente constante entre 14 K e a temperatura ambiente. Este resultado, permite pressupor que, sob esta excitação, não ocorrem eficientes mecanismos de extinção térmica, sendo indicadores de que provavelmente os iões estarão incorporados na matriz.

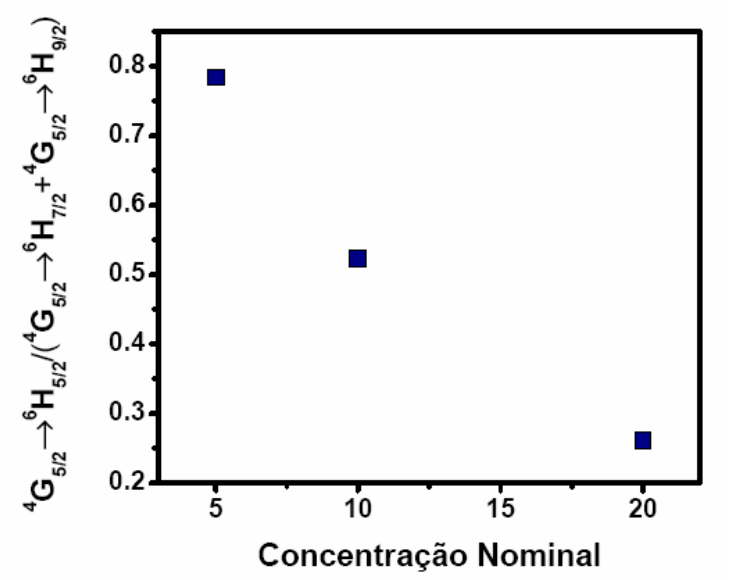


Figura 4. 15– Intensidades relativas das transições intraiónicas em função da concentração nominal.

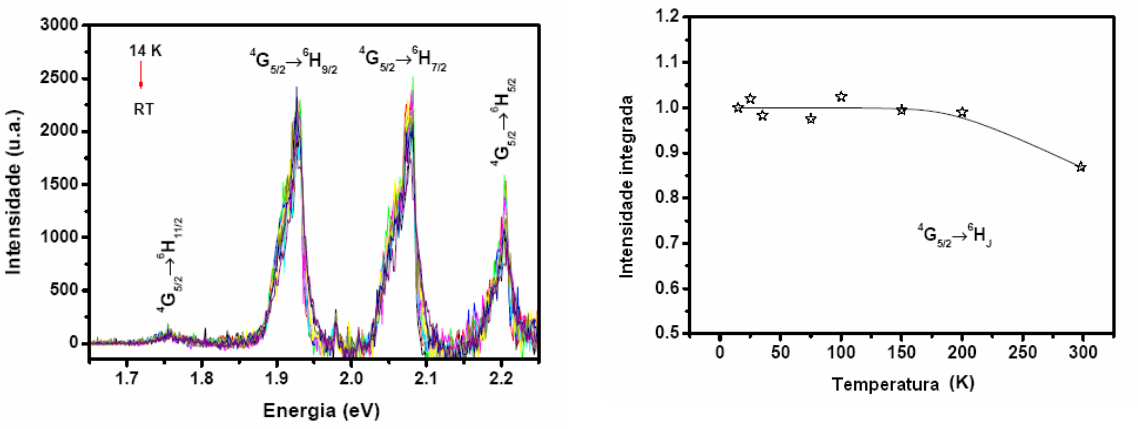


Figura 4. 16– Evolução com a temperatura das transições $^4G_{5/2}\rightarrow{}^6H_J$ obtida por excitação com a linha 488 nm de um laser de Ar^+. Intensidade integrada da emissão em função da temperatura: ajuste dos resultados experimentais à equação 2.11.

4.5 Propriedades ópticas dos iões Eu^{3+} ($4f^6$) em amostras de ZnO

Com o intuito de se analisarem as propriedades ópticas do Eu^{3+} no ZnO foram efectuadas implantações do ião em amostras monocristalinas sujeitas posteriormente a tratamentos térmicos ao ar. Contrariamente ao observado para os iões Pr^{3+}, Er^{3+} e Tm^{3+} (ver 4.3, 4.7 e 4.8) no caso dos iões Eu^{3+} e Tb^{3+} (ver 4.6) não é observada emissão intraiónica nas amostras implantadas e recozidas. Para estas amostras, a baixa temperatura e sob excitação banda a banda, a emissão é dominada pela recombinação excitónica e pela banda verde estruturada previamente discutida. A análise estrutural evidencia que após a implantação a maior parte dos iões estão localizados em regiões altamente danificadas na rede e não revelam fracções substitucionais significativas quando se compara com outros iões, tais como o Er^{3+} e o Tm^{3+}. Por outro lado, os tratamentos térmicos efectuados conduzem a que os iões implantados segreguem para a superfície, justificando assim a ausência de emissão observada.

Contrariamente, nas amostras nanocristalinas sintetizadas por via coloidal os resultados de fotoluminescência são análogos aos já referidos para o Sm^{3+}. Em particular, a baixa temperatura e sob excitação banda a banda a emissão é dominada pela recombinação de excitões ligados e pela banda amarela centrada, sensivelmente a 2.2 eV (ver Figura 4.11). Contudo, sob excitação ressonante foram observadas transições intra-$4f^6$ do Eu^{3+}. Foram analisadas quatro amostras com concentrações de 4, 14 e 23% de Eu estimadas por RBS [18], sendo que, numa das amostras de 14% foi adicionado NaOH no processo de síntese. Esta alteração teve como principal finalidade alterar o pH da solução de modo a promover uma melhor precipitação do ZnO. A Figura 4.17 ilustra os espectros de fotoluminescência observados a baixa temperatura e à temperatura ambiente sob excitação com a linha 465 nm de um laser de Ar^+.

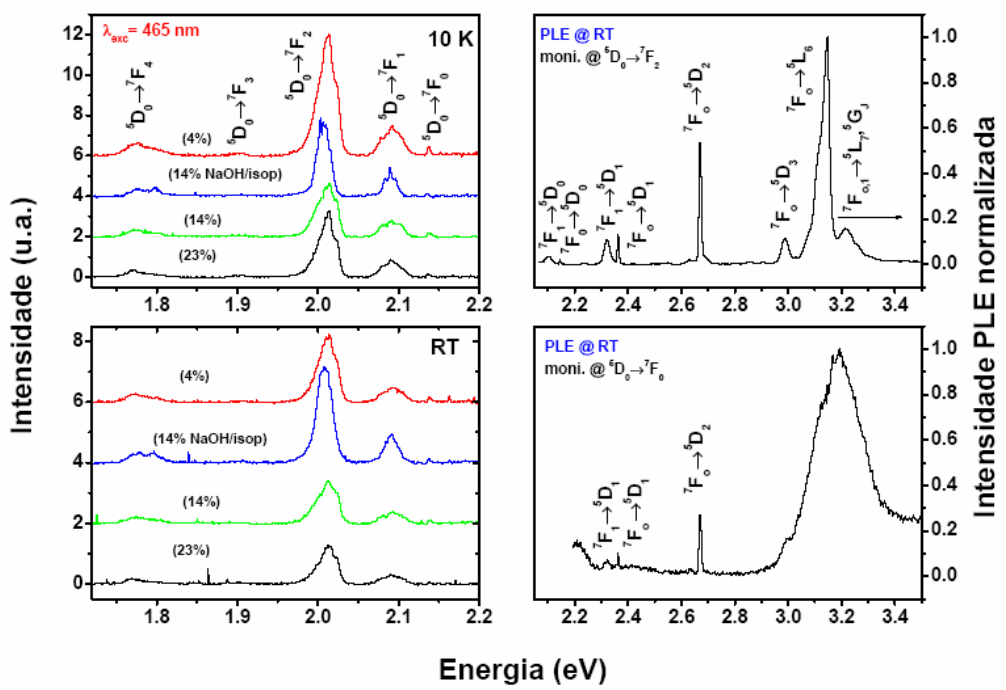


Figura 4. 17– Espectros de luminescência observados a (a) 14 K e (b) temperatura ambiente sob excitação com a linha 465 nm de um laser de Ar^+ para as amostras nc-ZnO:Eu dopadas com 4%, 14% e 20%. Do lado direito da figura estão representados espectros de excitação de luminescência realizados à temperatura ambiente monitorados nas transições(c) $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e (d) $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$.

Sob as condições de excitação utilizadas a luminescência é essencialmente proveniente do estado $^5D_0$, traduzindo a ocorrência de um rápido processo de relaxação entre os estados de maior energia para este nível. A transição mais intensa é observada no vermelho e corresponde à recombinação $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$.

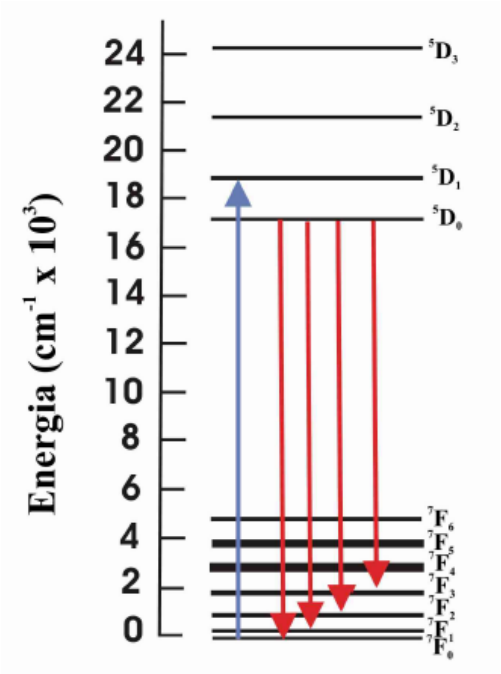


Figura 4. 18– Esquema de níveis de energia para o ião Eu^{3+}.

O Eu^{3+} é entendido como um sensor óptico em muitas investigações espectroscópicas uma vez que fornece indicação sobre a localização do ião em diferentes matrizes. Em particular, o aparecimento da transição proibida $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ apenas activada se o ião se encontrar em posições de simetria inferior à trigonal, constitui uma das transições mais importantes na identificação de diferentes centros ópticos originados por este ião numa dada matriz. Paralelamente, o facto da transição mais intensa corresponder à $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ permite-nos excluir que o ião esteja localizado em posições com simetria de inversão. No caso em estudo, a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ ocorre sensivelmente a 2.138 eV.

As medidas ópticas apresentadas na Figura 4.17 permitem pois pressupor a existência de mais do que um único centro óptico relacionado com o Eu nas amostras em questão. Se o Eu^{3+} estiver localizado em posição de Zn (simetria C_{3v}) o estado J=2 desdobra-se, pela acção de campo cristalino em três níveis: um não degenerado e dois duplamente degenerados. Dos espectros representados na Figura 4.17 observa-se que a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ é composta por três linhas sendo assim consistente assumir que alguns dos iões de Eu se encontrem dentro dos nanocristais. Contudo, tal não exclui que uma fracção dos iões opticamente activos possa estar localizados à superfície e/ou noutros ambientes. A presença de múltiplos centros ópticos relacionados com o Eu é também corroborada pelos espectros de excitação de luminescência monitorizados nas transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ que evidenciam que a emissão pode ser excitada directamente através dos níveis do ião ou mediada via um nível de defeitos cuja banda de absorção possui um máximo a 3.2 eV. Sob excitação no máximo desta banda de absorção a luminescência observada nas amostras consiste em várias transições intra-4*f* [6] sobrepostas numa banda larga não estruturada como se ilustra na Figura 4.19.

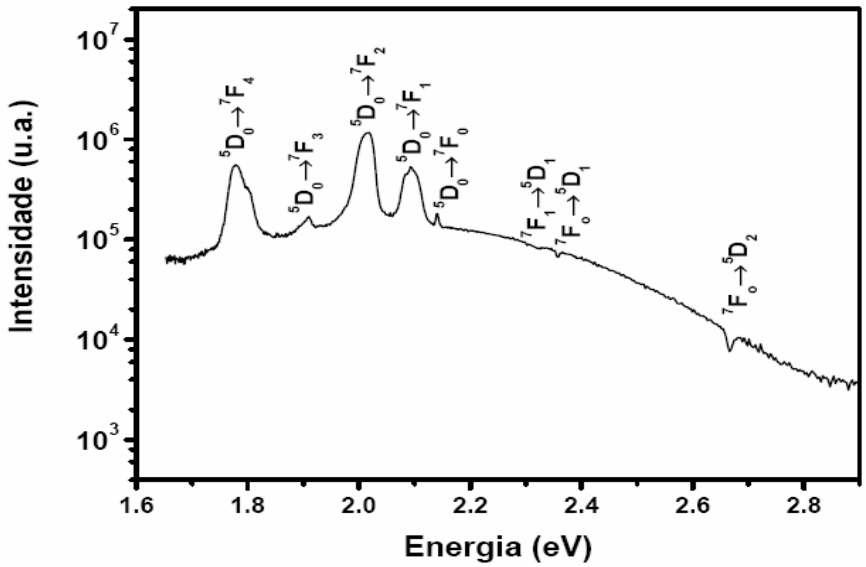


Figura 4. 19– Espectro de fotoluminescência (representativo) observado à temperatura ambiente sob excitação com fotões de energia 3.2 eV.

Como se identifica, são visíveis várias auto-absorções na região de maiores energias do espectro que correspondem às transições do Eu^{3+} $^7F_0 \rightarrow {}^5D_0$, $^7F_0 \rightarrow {}^5D_1$ e $^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$. A observação destas auto-absorções levanta algumas questões relativamente aos mecanismos de excitação que envolvem a banda 3.2 eV. Um dos mecanismos relaciona-se com as absorções $^7F_{0,1} \rightarrow {}^5D_{1,2}$.O estado excitado $^5D_0$ é povoado via absorção a partir dos níveis $^7F_{0,1}$ para os níveis $^5D_{1,2}$ seguido da desexcitação para o $^5D_0$. Os fotões absorvidos são provenientes da banda de emissão a 2.1 eV resultante da excitação com 3.2 eV. Contudo, não podemos excluir que os estados excitados sejam povoados via transições não radiativas da *trap* a 3.2 eV [18]. A natureza desta *trap* volta a ser de natureza controversa sendo possível colocar como hipótese que defeitos de natureza intrínseca estejam envolvidos na mesma.

A Figura 4.20 ilustra os espectros observados a baixa temperatura na região das transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ sob excitação a 3.2 eV e 2.54 eV respectivamente. Para além da prévia identificação dos diferentes centros ópticos relacionados com o európio e dos diferentes mecanismos de povoamento, a Figura 4.20 põe em evidência os efeitos do aumento da concentração de dopante e da utilização do NaOH numa das amostras sintetizadas.

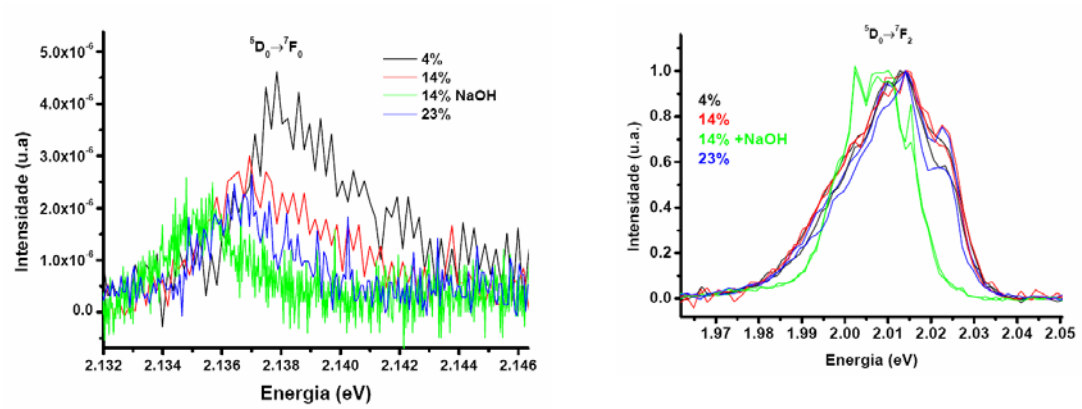


Figura 4. 20– Espectros de fotoluminescência registados a 14 K sob excitação com a linha 488 nm de um laser de Ar^+. Na figura do lado direito incluem-se também os observados com 390 nm.

Nesta última, é visível um desvio para menores energias na localização das transições $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ e $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ acompanhado por uma diminuição da largura a meia altura das transições entre os diferentes multipletos. Tal facto, sugere que, a emissão do Eu nesta amostra tenha uma proveniência distinta da observada nas outras, ou que, nas amostras sem a adição de NaOH coexistam este e outros centros relacionados com o európio. Espera-se que no caso das amostras sintetizadas com NaOH haja mais grupos hidroxilo à superfície e também uma maior apetência para a formação de hidróxidos do ião terra rara, quando comparado com as amostras sintetizadas com DMSO (dimetil sulfóxido) na presença do acetato do ião. Como se

ilustra na Figura 4.20 o aumento da concentração do dopante favorece o desvio e a diminuição de intensidade da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ enquanto que praticamente não se observam alterações na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Tal efeito permite-nos colocar como hipótese que aumentando a concentração de dopante favorecemos a extinção de um dos centros emissores (que está na origem da observação da emissão $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$, proibida sob simetria trigonal). O desvio da linha parece sugerir que esta emissão tende a ficar sobreposta com a observada na amostra sintetizada com NaOH, permitindo colocar como hipótese que o centro(s) envolvido(s) nesta recombinação possuam diferentes ambientes em função do aumento de dopante, sendo que ocorrerá um ambiente dominante para elevadas concentrações, análogo ao produzido aquando da síntese com NaOH. Quanto à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ é óbvia a diferença entre as amostras sintetizadas sem NaOH e com NaOH, permitindo pressupor que nas primeiras coexistem, na mesma região espectral, outros centros de Eu^{3+}. Seguindo esta linha de raciocínio, é de esperar um comportamento distinto da intensidade de emissão ($^5D_0 \rightarrow ^7F_2$) em função da temperatura dos centros relacionados com Eu^{3+} nas diferentes amostras. A Figura 4.21 ilustra estes andamentos nas amostras em estudo. Como se infere, ocorrem diferentes processos de desexcitação não radiativa nas diferentes amostras. As energias de activação estimadas para estes processos foram de 46±10 meV, 13±2.5 meV e 45±4.0 meV para as amostras com concentrações de dopante de 4%, 14% e 23%, respectivamente. No caso da amostra sintetizada com a adição de NaOH a intensidade mantém-se praticamente constante durante todo o intervalo de temperaturas utilizado. Os diferentes mecanismos de extinção térmica corroboram a presença de diferentes centros ópticos responsáveis pela emissão. Simultaneamente, não podemos excluir a hipótese de que nas diferentes amostras sejam constituídos complexos de európio associados a diferentes ligandos. Para o caso da amostra sintetizada com NaOH, a identificação de ausência de extinção térmica poderá sugerir que os iões se encontram nas nanopartículas. Contudo, neste tipo de amostras a probabilidade de formação de complexos à escala nanométrica de hidróxidos de európio é elevada, sendo assim de considerar a possibilidade dos mesmos estarem encapsulados e presentes na matriz, conduzindo a resultados análogos.

Em suma, nas amostras nanocristalinas de ZnO dopadas com Eu os resultados experimentais evidenciam que existem múltiplos centros ópticos relacionados com o ião lantanídeo na matriz formada, sendo que o mesmo tem necessariamente que estar presente em diferentes ambientes.

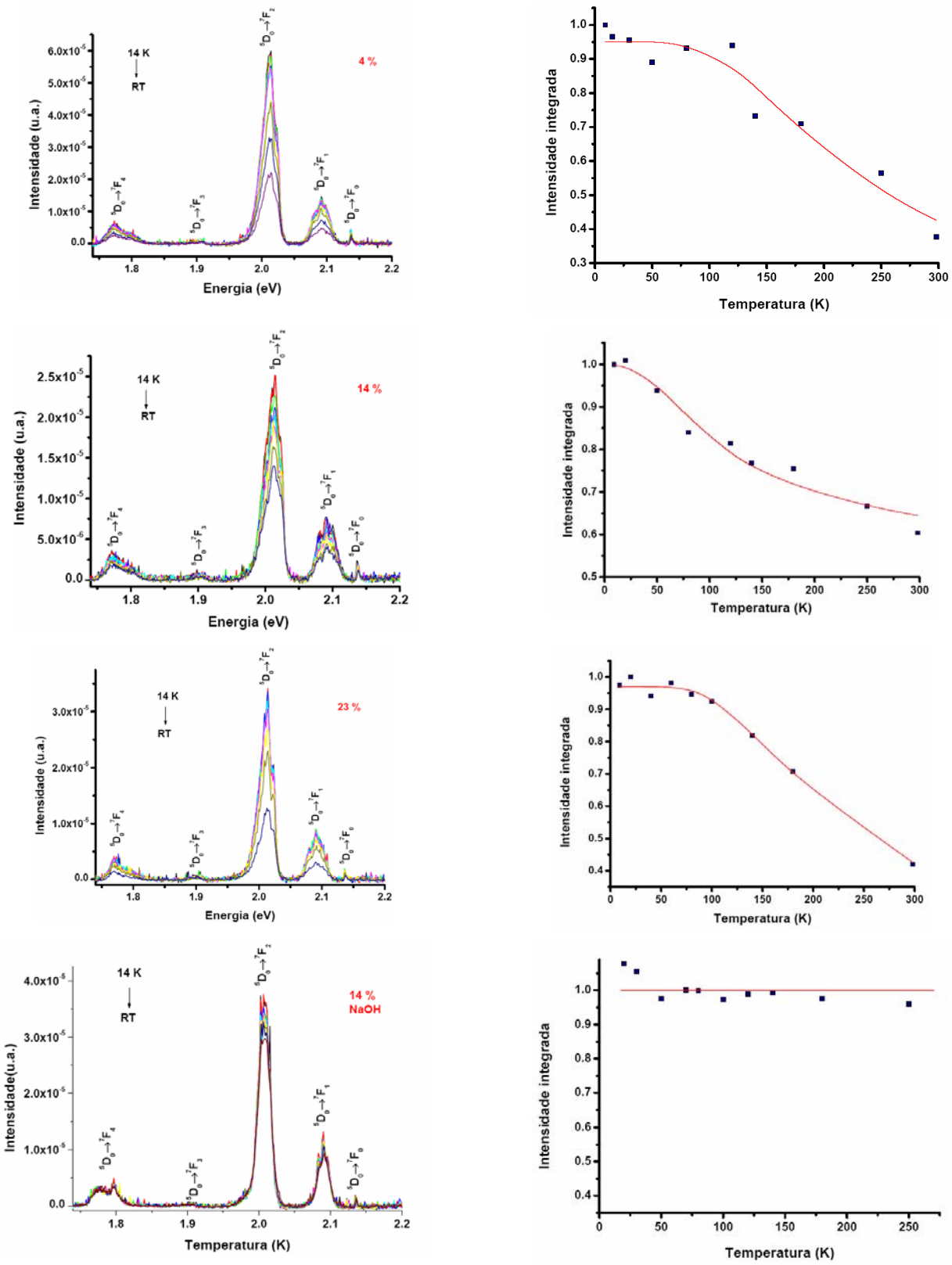


Figura 4. 21– Evolução da emissão intraiónica em função da temperatura. Do lado direito da figura apresenta-se os andamentos da intensidade integrada para a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Os ajustes dos resultados experimentais foram efectuados de acordo com a equação 2.11.

4.6 Propriedades ópticas dos iões Tb^{3+} ($4f^8$) em amostras de ZnO

No caso do ião de térbio, e como referido no item precedente, não foi possível observar emissão intraiónica nas amostras monocristalinas intencionalmente implantadas com este ião e submetidas a posterior tratamento térmico. À semelhança do ião de európio, após a implantação as medidas de caracterização estrutural permitiram identificar que este ião se localiza em regiões fortemente danificadas e, o tratamento térmico posterior conduz à segregação do ião para a superfície.

Amostras nanocristalinas de ZnO sintetizadas por via coloidal foram dopadas com concentrações de 2%, 4% e 10% (medidas por RBS [20]) do ião Tb^{3+}. Sob excitação banda a banda o conjunto das amostras mencionadas apresenta, para além da recombinação de excitões ligados e emissão profunda, transições intra-$4f^8$ correspondentes à emissão do Tb^{3+}, como se ilustra na Figura 4.22. A assinatura das transições foi efectuada de acordo com o convencionalmente adoptado na literatura e tendo por base o esquema de níveis do ião livre representado na Figura 4.23.

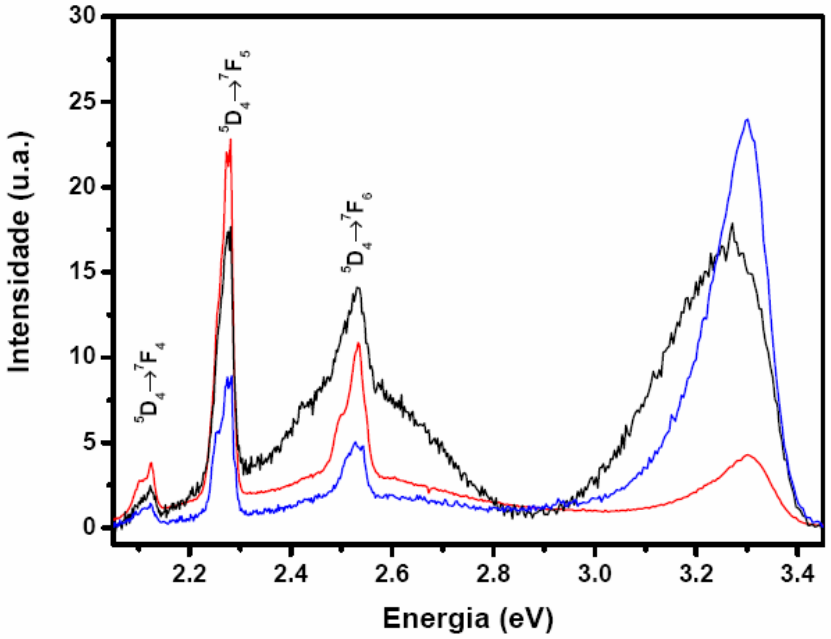


Figura 4. 22– Espectros de fotoluminescência obtidos a 14K para as amostras de ZnO intencionalmente dopadas com diferentes concentrações de Tb^{3+}: 2% (azul), 4% (preto) e 10% (vermelho) Os espectros foram obtidos com a linha 325 nm de um laser de He-Cd.

Contrariamente ao observado na dopagem com o ião de Eu^{3+}, nestas amostras a emissão do ião lantanídeo é também observada sob excitação banda a banda. A figura anterior evidencia também que nestas amostras a emissão profunda dominante corresponde à emissão verde não estruturada observada também nas amostras monocristalinas e não a emissão laranja

detectada nas amostras dopadas com európio. A realçar também o efeito do aumento da concentração de dopante na diminuição da intensidade relativa da emissão de maiores energias quando comparada com a emissão profunda.

A emissão intraiónica é também observada sob excitação ressonante como se ilustra na Figura 4.24 para o caso representativo da amostra dopada com uma concentração de 10%. Independentemente do processo de excitação, e para esta amostra, observa-se um decréscimo de cerca de 50% da intensidade da emissão entre 14 K e a temperatura ambiente, como se ilustra nas Figuras 4.25 e 4.26. Contudo, os caminhos de desexcitação para os processos não radiativos são claramente distintos quando a excitação é feita acima e abaixo da energia de hiato, sendo o melhor ajuste para os resultados experimentais obtido (segundo a equação 2.11) para energias de activação de 81±8 meV e 31±6 meV sob excitação banda a banda e excitação com a linha 488 nm de um laser de Ar^+, respectivamente. À semelhança do observado anteriormente, as duas energias de activação sugerem a presença de diferentes mecanismos de extinção térmica para a emissão intraiónica sob diferentes condições de excitação.

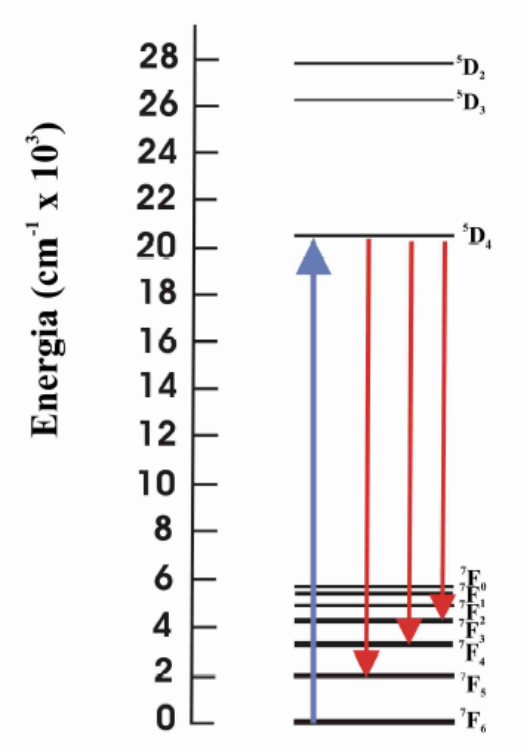


Figura 4. 23– Esquema de níveis de energia para o ião Tb^{3+}.

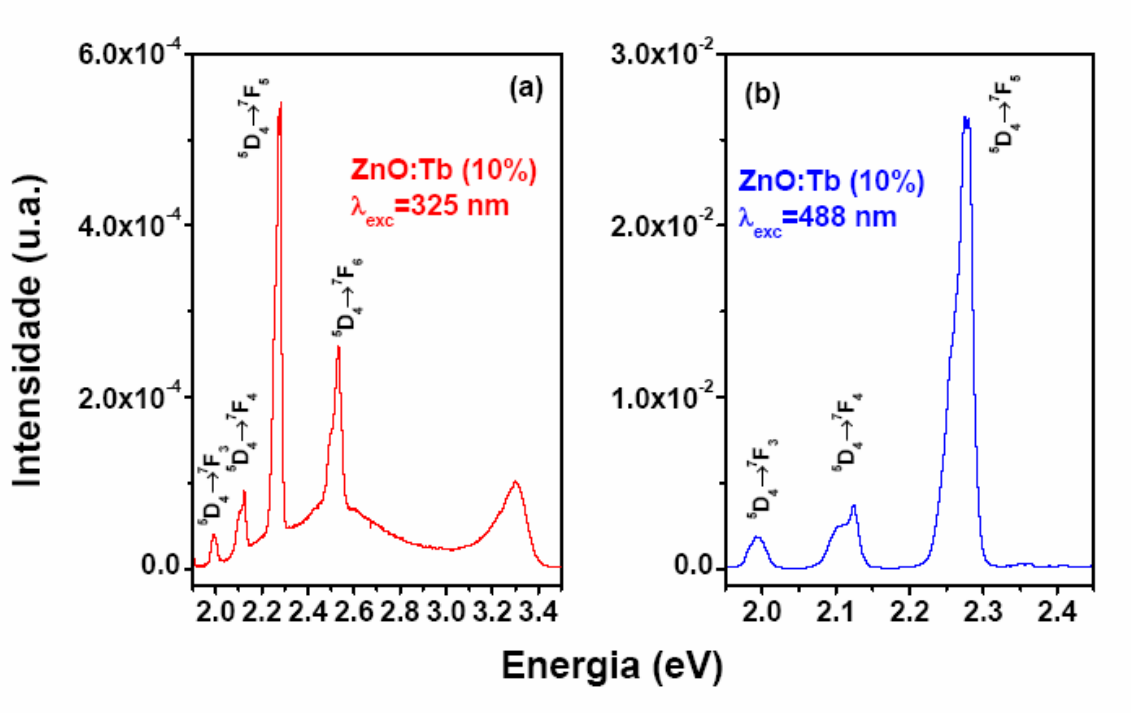


Figura 4. 24– Espectros de fotoluminescência obtidos a 14K para as amostras de ZnO intencionalmente dopadas com 10% de Tb^{3+}. Os espectros foram obtidos sob excitação banda a banda e ressonante.

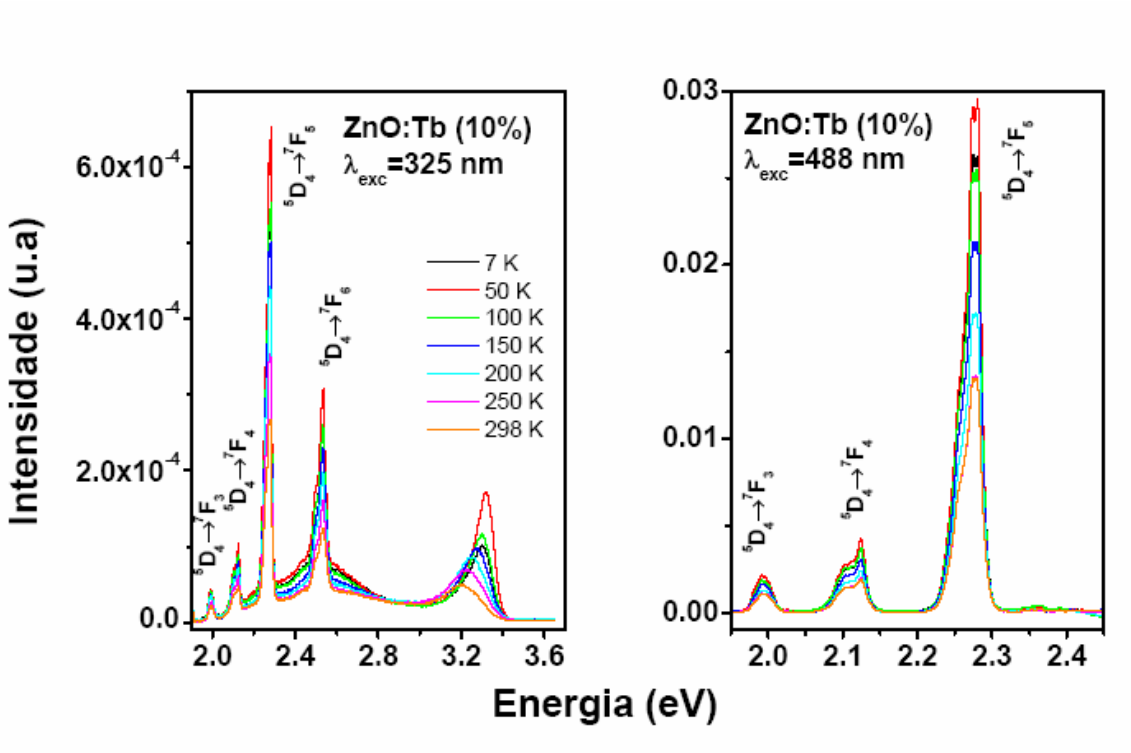


Figura 4. 25– Evolução com a temperatura da emissão observada na amostra nc-ZnO:Tb (10%) sob excitação banda a banda e ressonante.

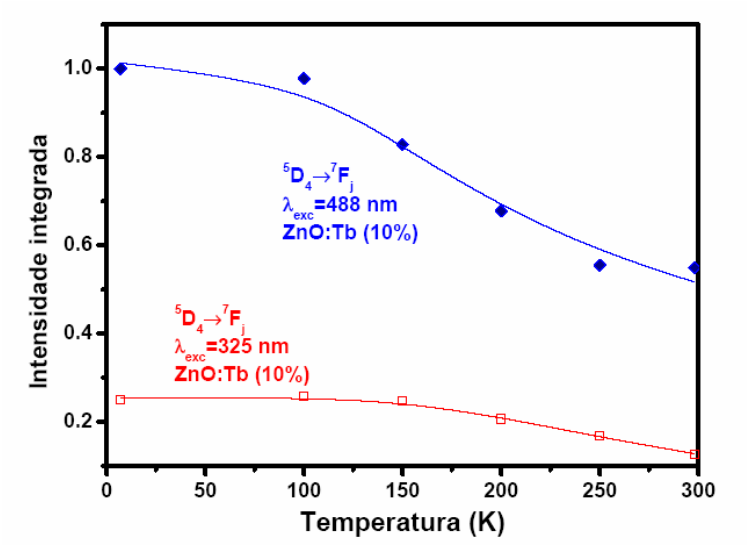


Figura 4. 26– Evolução da intensidade integrada $^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ na amostra nc-ZnO:Tb (10%) obtida por excitação banda a banda e ressonante.

No caso da amostra dopada com 4% e sob excitação ressonante, a intensidade da emissão intraiónica permanece constante, como se ilustra na Figura 4.27. Tal resultado é análogo ao identificado nas amostras nc-ZnO:Eu sintetizadas na presença de NaOH. Os dados experimentais evidenciam diferentes comportamentos para o ião de Tb^{3+} nas amostras de diferentes concentrações. Tal como para o caso do Európio, embora os resultados sugiram a presença do ião lantanídeo na matriz é difícil garantir, de forma exacta, qual a localização e ambiente do ião na matriz nanométrica. Por um lado, pode ocorrer adsorção dos iões à superfície, ficando estabilizados por diferentes ligandos, como por exemplo, grupos acetato [20]. Por outro lado, e em particular nestas amostras dopadas com térbio, a observação da emissão excitónica sugere que parte dos iões esteja efectivamente incorporada nos nanocristais de ZnO.

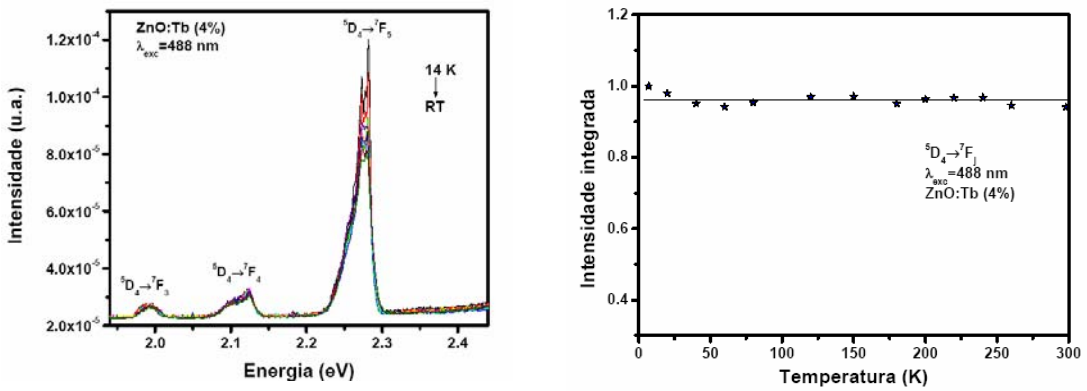


Figura 4. 27– Evolução com a temperatura da emissão e da intensidade integrada observada na amostra nc-ZnO:Tb (4%) sob excitação ressonante.

4.7 Propriedades ópticas dos iões Er^{3+} ($4f^{11}$) em amostras de ZnO

O estudo de caracterização óptica dos iões terras raras na rede do ZnO prosseguiu com a dopagem das amostras com o Érbio. Neste caso, foram apenas realizadas análises em amostras monocristalinas, intencionalmente implantadas com diferentes doses ($5x10^{14}$, $5x10^{15}$ e $5x10^{16}$ Er^{+}/cm^{2}) e submetidas a posterior tratamento térmico. Após a implantação identificou-se, a baixa temperatura que, sob excitação ressonante todas as amostras apresentavam emissão do Er^{3+} a 1.54μm ($^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$). Contudo, após tratamento térmico das amostras a 800°C apenas foi observável activação óptica do ião, na amostra implantada com maior dose, como se ilustra na Figura 4.29. Corroborando o que foi discutido no Capítulo 2, verifica-se na figura, que a emissão intraiónica do Er^{3+} não é a recombinação dominante destas amostras. De facto, a presença de iões metais de transição, contaminantes do processo de crescimento, é perfeitamente identificável nesta amostra. Sob excitação banda a banda, e na região visível do espectro electromagnético, esta amostra evidencia também, emissão no verde correspondente à transição entre os multipletos $^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, como se identifica na Figura 4.30. Nestas amostras foram apenas analisados os resultados a baixa temperatura.

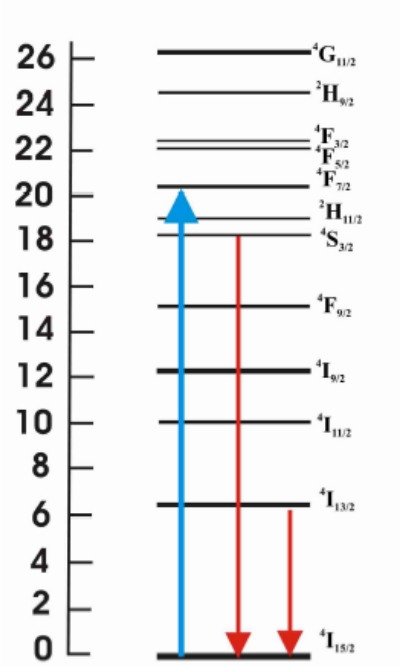


Figura 4. 28– Esquema de níveis de energia para o ião Er^{3+}.

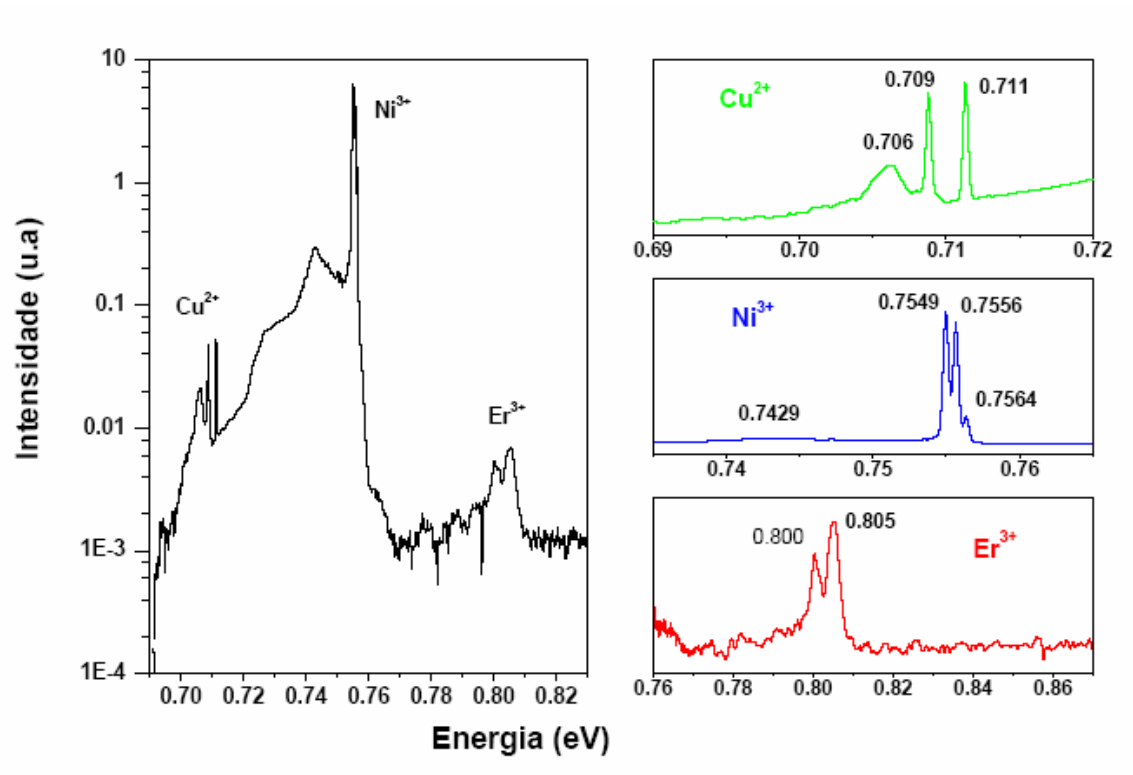


Figura 4. 29– Espectros de luminescência observados a 7K sob excitação com a linha 514.5 nm de um laser de Ar^+, para a amostra implantada com maior dose e sujeita a tratamento térmico ao ar a 800°C [19].

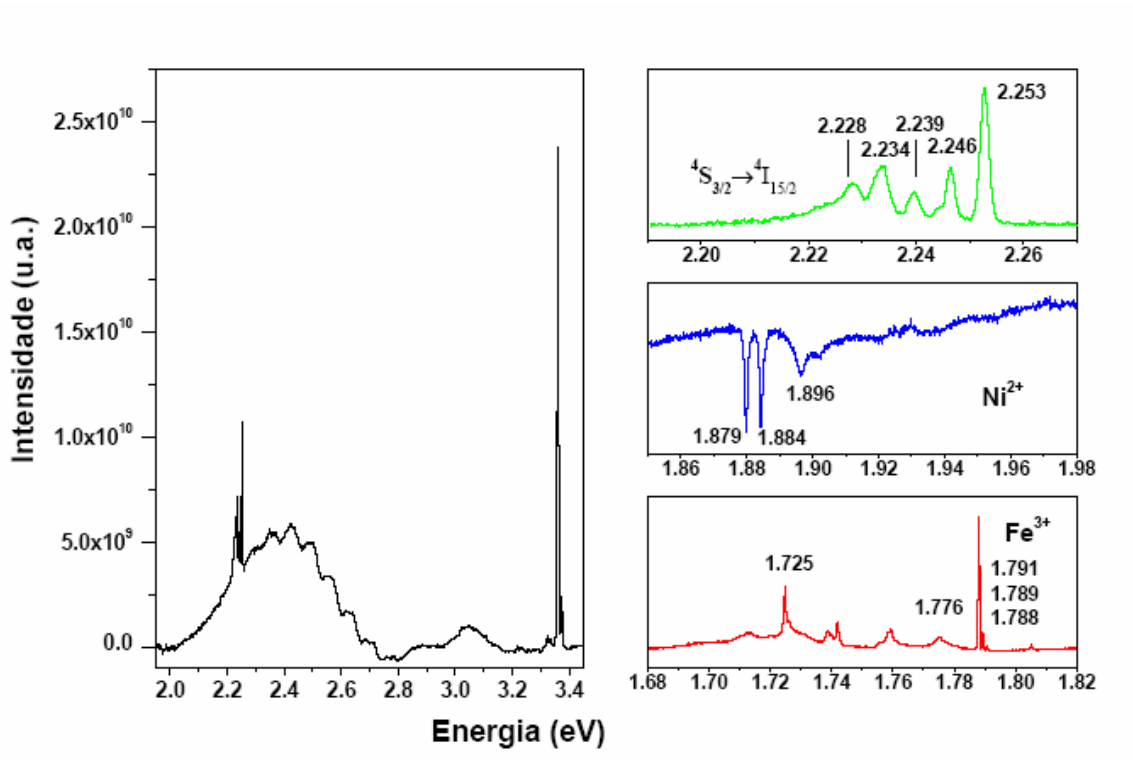


Figura 4. 30– Espectros de luminescência observados a 7K sob excitação banda a banda, para a amostra implantada com maior dose e sujeita a tratamento térmico ao ar a 800°C.

4.8 Propriedades ópticas dos iões Tm^{3+} ($4f^{12}$) em amostras de ZnO

O ião de túlio foi também incorporado na rede do ZnO por implantação iónica e, tal como no caso do érbio, apenas foram estudadas amostras monocristalinas. As amostras foram implantadas com diferentes fluências ($5x10^{15}$ e $5x10^{16}$ iões.cm^{-2}) e submetidas a tratamentos térmicos ao ar efectuados a diferentes temperaturas (800 ºC aos 1050 ºC). No primeiro conjunto de amostras estudadas a activação óptica do ião foi apenas conseguida após tratamento térmico. Contudo, com o aumento da temperatura de recozimento observou-se a diminuição da intensidade da emissão intraiónica $^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$ fundamentalmente devido aos processos de segregação do ião para a superfície. A Figura 4.31 ilustra os espectros de luminescência obtidos sob excitação banda a banda para a amostra implantada com maior fluência e sujeita a diferentes temperaturas de recozimento.

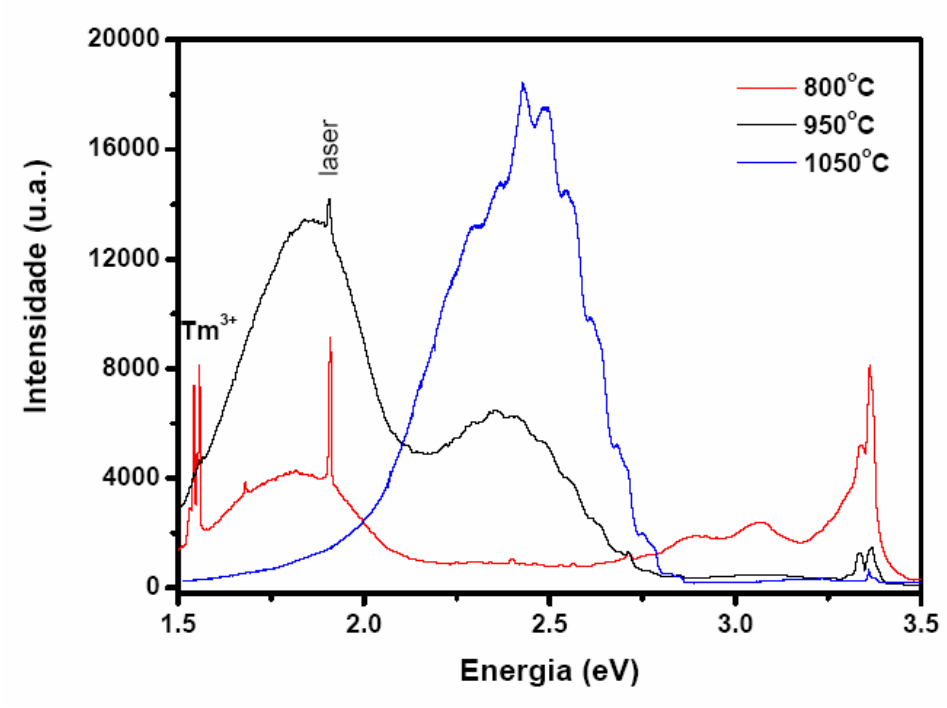


Figura 4. 31– Espectros de fotoluminescência obtidos sob excitação banda a banda para as amostras de ZnO implantadas com maior dose e sujeitas a diferentes temperaturas de recozimento.

Uma particularidade deste estudo óptico consistiu também na identificação dos efeitos da implantação do tratamento térmico e sua influência na presença de bandas largas não estruturadas frequentemente associadas aos defeitos intrínsecos e/ou impurezas decorrentes do processo de crescimento. Da figura anterior é visível que na amostra com maiores danos na rede a banda verde está praticamente ausente, enquanto que se promove o aparecimento da mesma à medida que se reconstrói a rede do ZnO. Paralelamente, o aumento da qualidade

cristalina é acompanhado pela segregação do ião, sugerindo que a activação óptica do mesmo dá-se quando defeitos mais complexos estão presentes.

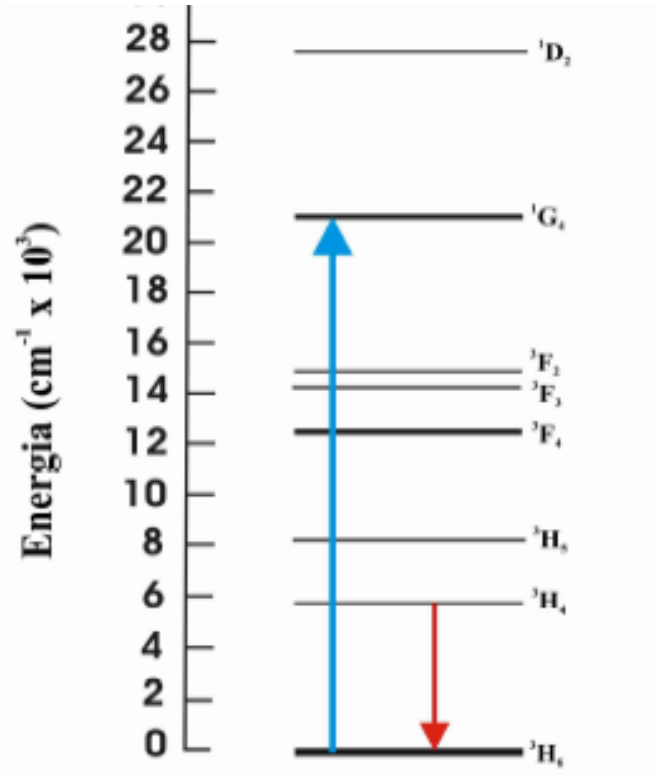


Figura 4. 32– Esquema de níveis de energia para o ião Tm^{3+}.

Um dos resultados mais significativos deste trabalho com as amostras dopadas com túlio consistiu na observação inequívoca da presença de diferentes centros ópticos relacionados com este ião, como se ilustra na Figura 4.33.

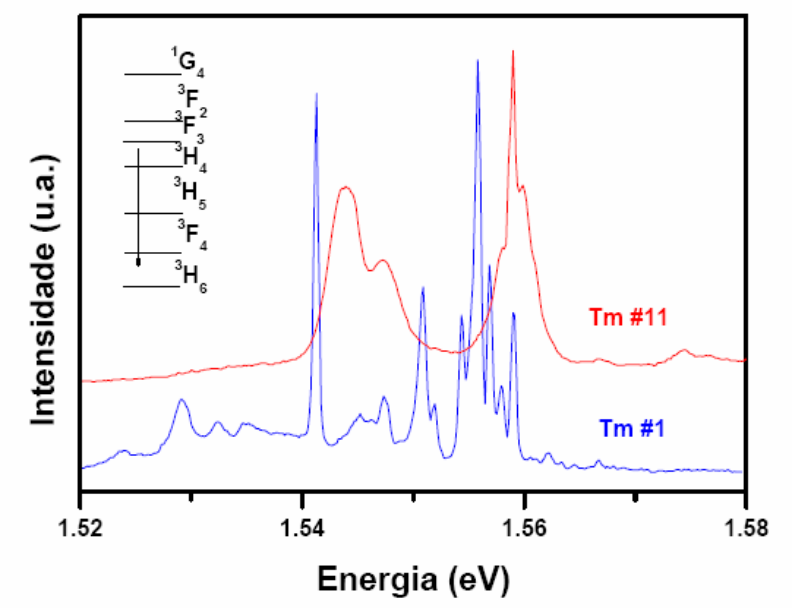


Figura 4. 33– Espectros de fotoluminescência obtidos sob excitação banda a banda a 14 K para as amostras de ZnO implantadas com maior dose e sujeitas à mesma temperatura de recozimento (800°C). As amostras Tm#1 e Tm#11 foram implantadas à temperatura ambiente e a 450°C, respectivamente.

Tal observação pôs em evidência o papel da formação de defeitos complexos associados ao Tm, e em particular, o ambiente local em torno do ião associado à observação do desdobramento das transições ópticos. Claramente, a Figura 4.33 permite pressupor a existência de mais do que um centro óptico relacionado com o Tm^{3+} a emitir na mesma região espectral. Embora não apresentados aqui, a dependência da luminescência em função da temperatura permitiu também observar diferentes mecanismos de extinção térmica, num vasto conjunto de amostras analisadas [22].

Por último, menciona-se os resultados observados na amostra de ZnO:Tm (Tm#1) aquando da excitação com fotões de energia inferior à energia de hiato. Em particular, a Figura 4.34 ilustra uma comparação entre as amostras de ZnO não dopadas intencionalmente e intencionalmente dopadas com Tm sob diferentes condições de excitação.

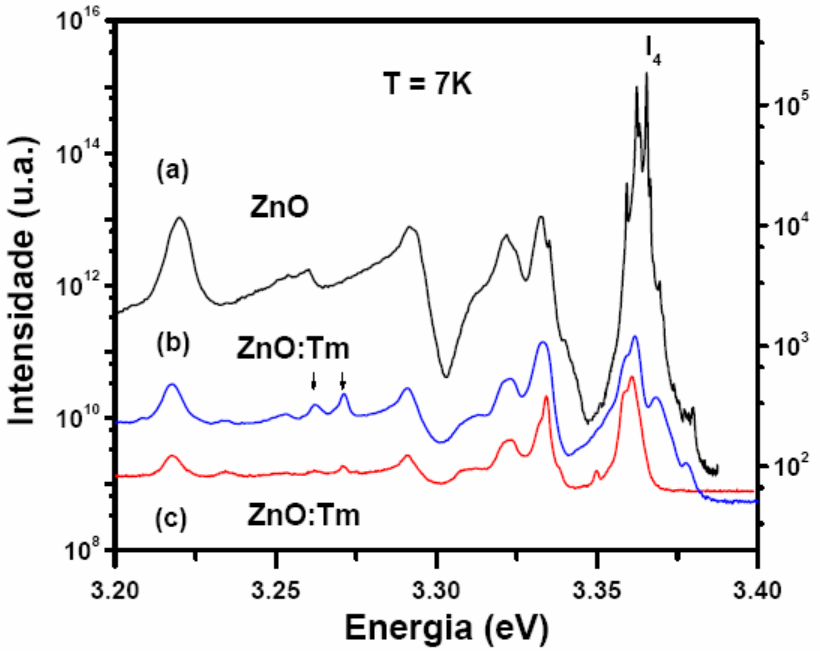


Figura 4. 34– Espectros de fotoluminescência de amostras de ZnO: (a) não dopada, excitada banda a banda, (b) dopada, excitada banda a banda, (c) dopada, excitada com a linha 457.9 nm de um laser de Ar^+.

Como se identifica, as amostras não dopada e intencionalmente dopadas apresentam praticamente os mesmos centros ópticos sob excitação banda a banda, à excepção das transições observadas a 3.27 eV e 3.26 eV que são detectadas nas amostras ZnO:Tm. A excitação efectuada com energia inferior à energia de hiato, permite identificar as mesmas transições de alta energia e resolver uma linha a 3.35 eV que, noutras matrizes de elevado hiato, tem sido identificada como a recombinação $^1D_2 \rightarrow {}^3H_6$ do ião Tm^{3+} [23]. Contudo, e como nesta região espectral coexistem várias emissões de excitões ligados, não podemos excluir que a mesma tenha origem neste tipo de defeito.

A intensidade da luminescência (*up conversion*) observada sob excitação com fotões de baixa energia (inferior à do hiato) decresce por mais do que uma ordem de grandeza quando a excitação passa do violeta para o verde, como se identifica na Figura 4.35, revelando que o processo é mais eficiente sob excitação no violeta.

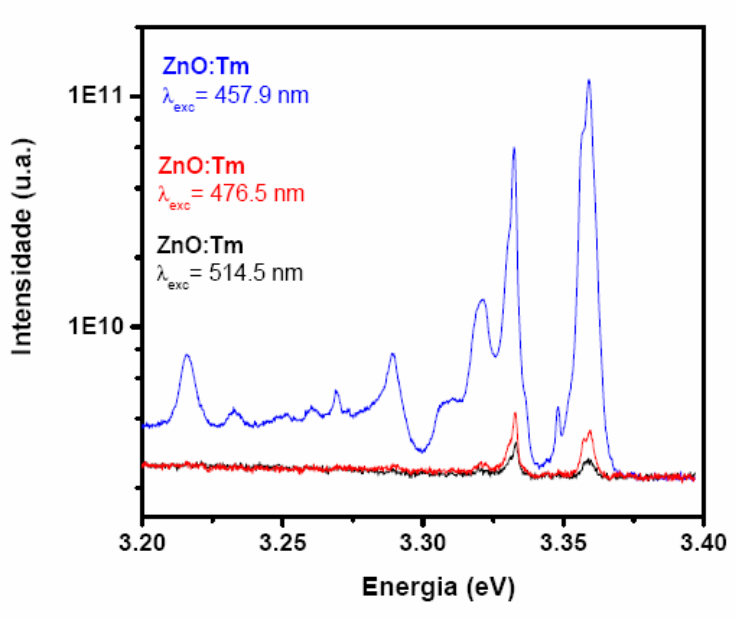


Figura 4. 35– Espectros de fotoluminescência de amostras de ZnO:Tm, obtido a 14 K com diferentes linhas de um laser de Ar^+.

A luminescência observada por *up-conversion* é justificada através de um processo de dois passos uma vez que a análise da dependência da emissão em função da densidade de excitação permite verificar um comportamento não linear descrito por um declive de aproximadamente igual a 2.

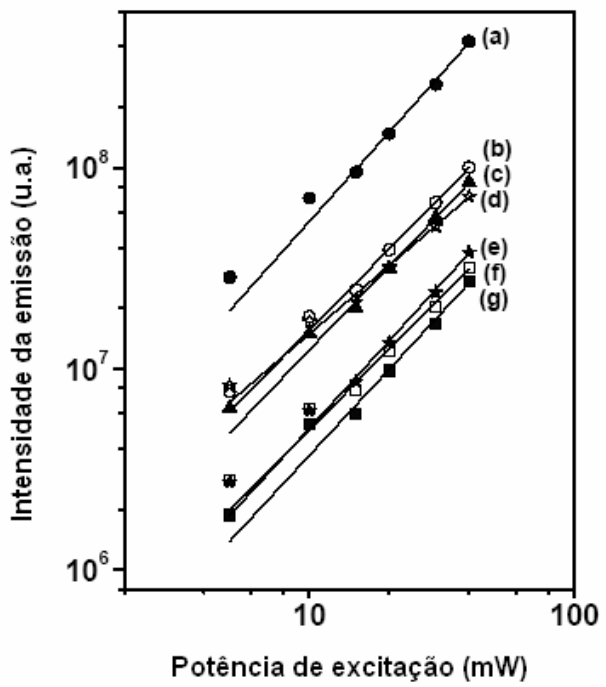


Figura 4. 36– Intensidade da luminescência em função da potência de excitação da linha 457.9 nm de um laser de Ar^+. Os resultados indicam a variação das várias transições observadas: (a) 3.36 eV, (b) 3.35 eV), (c) 3.323 eV, (d) 3.33 eV, (e) 3.29, (f) 3.27 eV e (g) 3.22 eV.

Os resultados experimentais sugerem que para a ocorrência do processo de dois passos exista pelo menos um nível localizado sensivelmente 1.1 eV abaixo da banda de condução. Num primeiro passo o electrão é excitado da banda de valência para o nível profundo, e o segundo envolve a transferência do electrão deste nível para a banda de condução.

4.9 Conclusões

Neste capítulo apresentaram-se os estudos de fotoluminescência das amostras de ZnO intencionalmente dopadas com iões lantanídeos. De um modo geral, provou-se que nas amostras monocristalinas a activação óptica do ião requer que as mesmas sejam submetidas a tratamentos térmicos de modo a reparar alguns dos danos da implantação. Simultaneamente, o recozimento a altas temperaturas promove por um lado a recuperação da rede e por outro a segregação do ião para a superfície. Nalgumas situações, tais como o Eu^{3+} e o Tb^{3+} não foi possível sequer observar activação óptica, neste tipo de amostras. Para o caso particular do Tm^{3+} identificaram-se, de forma inequívoca, a presença de diferentes centros ópticos relacionados com o ião e, identificámos processo de up-conversion. Simultaneamente, inferiu-se com este estudo, sobre a importância dos defeitos nativos e contaminantes no processo de crescimento, sobre a luminescência intraiónica dos iões lantanídeos.

No caso da implantação de filmes finos, o estudo resumiu-se às amostras dopadas com Pr tendo sido observado que as emissões intraiónicas dominantes são fortemente dependentes dos processos de relaxação entre os estados excitados do ião.

Quanto às amostras sintetizadas pela via coloidal, e embora seja conhecida a baixa solubilidade destes iões, os resultados experimentais sugerem que alguns destes iões foram incorporados nas matrizes sintetizadas, embora a análise dos processos de relaxação necessite de ser mais elaborada. Por outro lado, face aos resultados, não podemos excluir que alguns destes iões estejam coordenados à superfície das nanopartículas.

Referências

[1] B. G. Wybourne, Spectroscopic Proprieties of Rare Earths: J.Wiley songs Inc., 1965.

[2] G.D.Dieke, Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals: J. Willey & Songs, 1968.

[3] S. Hufner, Optical spectra of transparent rare earth compounds: Academic Press Inc. , 1978.

[4] M. Tinkham, theory and quantum mechanics: Mc-Graw-Hill Book Company, 1964.

[5] B. R. Judd, "Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions," Physical Review, vol. 127, pp. 750-761, 1962.

[6] G. S. Ofelt, "Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions," Journal of Chemical Physics, vol. 37, pp. 511-520, 1962.

[7] R. Birkhahn, M. Garter, e A. J. Steckl, "Red light emission by photoluminescence and electroluminescence from Pr-doped GaN on Si substrates," Applied Physics Letters, vol. 74, pp. 2161-2163, 1999.

[8] H. J. Lozykowski, W. M. Jadwisienczak, e I. Brown, "Photoluminescence and cathodoluminescence of GaN doped with Pr," Journal of Applied Physics, vol. 88, pp. 210-222, 2000.

[9] T. Monteiro, J. Soares, M. R. Correia, e E. Alves, "Green, red and infrared Er-related emission in implanted GaN : Er and GaN : Er,O samples," Journal of Applied Physics, vol. 89, pp. 6183-6188, 2001.

[10] J. M. Zavada, R. A. Mair, C. J. Ellis, J. Y. Lin, H. X. Jiang, R. G. Wilson, P. A. Grudowski, e R. D. Dupuis, "Optical transitions in Pr-implanted GaN," Applied Physics Letters, vol. 75, pp. 790-792, 1999.

[11] R. Balda, J. Fernandez, I. S. de Ocariz, M. Voda, A. J. Garcia, and N. Khaidukov, "Laser spectroscopy of Pr3+ ions in LiKY1-xPrxF5 single crystals," Physical Review B, vol. 59, pp. 9972-9980, 1999.

[12] P. Boutinaud, R. Mahiou, E. Cavalli, e M. Bettinelli, "Excited state dynamics of Pr3+ in YVO4 crystals," Journal of Applied Physics, vol. 96, pp. 4923-4929, 2004.

[13] P. Boutinaud, R. Mahiou, E. Cavalli, e M. Bettinelli, "Red luminescence induced by intervalence charge transfer in Pr3+ doped compounds," Journal of Luminescence, vol. 122, pp. 430-433, 2007.

[14] H. J. Lozykowski, "Kinetics of Luminescence of Isoelectronic Rare-Earth Ions in III-V Semiconductors," Physical Review B, vol. 48, pp. 17758-17769, 1993.

[15] I. Shalish, H. Temkin, e V. Narayanamurti, "Size-dependent surface luminescence in ZnO nanowires," Physical Review B, vol. 69, pp. 1-4, 2004.

[16] A. B. Djurisic, 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, and D. L. Phillips, "Defect emissions in ZnO nanostructures," Nanotechnology, vol. 18, pp. 1-8, 2007.

[17] J. B. Gruber, B. Zandi, H. J. Lozykowski, and W. M. Jadwisienczak, "Spectra and energy levels of Tb3+ (4f(8)) in GaN," Journal of Applied Physics, vol. 92, pp. 5127-5132, 2002.

[18] M. Peres, A. Cruz, S. Pereira, M. R. Correia, M. J. Soares, A. Neves, M. C. Carmo, T. Monteiro, A. S. Pereira, M. A. Martins, T. Trindade, E. Alves, S. S. Nobre, e R. A. S. Ferreira, "Optical studies of ZnO nanocrystals doped with Eu3+ ions," Applied Physics a-Materials Science & Processing, vol. 88, pp. 129-133, 2007.

[19] E. Rita, E. Alves, U. Wahl, J. G. Correia, T. Monteiro, M. J. Soares, A. Neves, e M. Peres, "Stability and luminescence studies of Tm and Er implanted ZnO single crystals," *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B-Beam Interactions with Materials and Atoms*, vol. 242, pp. 580-584, 2006.

[20] A. S. Pereira, M. Peres, M. J. Soares, E. Alves, A. Neves, T. Monteiro, e T. Trindade, "Synthesis, surface modification and optical properties of Tb3+-doped ZnO nanocrystals," *Nanotechnology*, vol. 17, pp. 834-839, 2006.

[21] T. Monteiro, A. J. Neves, M. C. Carmo, M. J. Soares, M. Peres, E. Alves, E. Rita, e U. Wahl, "Optical and structural analysis of bulk ZnO samples undoped and rare earth doped by ion implantation," *Superlattices and Microstructures*, vol. 39, pp. 202-210, 2006.

[22] M. Peres, J. Wang, M. J. Soares, A. Neves, T. Monteiro, E. Rita, U. Wahl, J. G. Correia, e E. Alves, "PL studies on ZnO single crystals implanted with thulium ions," *Superlattices and Microstructures*, vol. 36, pp. 747-753, 2004.

[23] T. Monteiro, A. J. Neves, M. J. Soares, M. C. Carmo, M. Peres, E. Alves, e E. Rita, "Up conversion from visible to ultraviolet in bulk ZnO implanted with Tm ions," *Applied Physics Letters*, vol. 87, pp. 1-2, 2005.

Capítulo 5: Conclusões e trabalho futuro

5.1 Conclusões

Nesta tese, foram analisadas várias amostras não dopadas de ZnO (monocristalinas, filmes finos e nanocristais) de modo a investigar as propriedades fotoluminescentes das mesmas. Em particular centrou-se a caracterização no âmbito da emissão observada na região de altas energias, região de excitões ligados e pares dador aceitador, e na região sensivelmente a meio do hiato energético onde se observam diferentes tipos de bandas largas. Embora não tendo sido possível atribuir de forma objectiva a natureza química do defeito que origina os diferentes tipos de emissões largas, pretendeu-se com esta análise contribuir para uma compreensão da física de defeitos observados neste tipo de amostras e foram apresentados alguns modelos de recombinação óptica. A caracterização dos diferentes tipos de amostras monocristalinas pôs em evidência que os processos de crescimento utilizados introduzem diferentes concentrações de defeitos, sendo então de notar a dominância de diferentes excitões ligados a dadores neutros nas diferentes amostras. Simultaneamente, a ocorrência das bandas verde (estruturada e não estruturada) e vermelha em diferentes amostras, permite inferir que podem coexistir na mesma região espectral diferentes centros ópticos originados, em princípio, por diferentes defeitos de natureza intrínseca e também por iões metais de transição.

O trabalho desenvolvido no âmbito da caracterização dos filmes finos de ZnO crescidos por diferentes técnicas experimentais e em diferentes substratos foi particularmente útil na identificação da influência dos parâmetros de crescimento na fotoluminescência observada. A qualidade óptica dos diferentes filmes é essencialmente dependente destes. Tipicamente, neste tipo de amostras, a fotoluminescência é dominada pela recombinação de excitões ligados a dadores neutros e pela presença de bandas largas não estruturadas eventualmente devidas a defeitos intrínsecos.

Opticamente, foi possível identificar efeitos de confinamento quântico nas amostras sintetizadas pela via coloidal (por absorção óptica) embora a precipitação promova efeitos de aglomeração e na análise por fotoluminescência, nenhuma das amostras estudadas possui dimensões inferiores ao raio de Bohr do excitão livre no ZnO. Os resultados experimentais de fotoluminescência observados nas nanopartículas evidenciam a presença da recombinação excitónica e de bandas largas não estruturadas. Estas ocorrem na região verde e laranja permitindo pressupor, à semelhança do observado nas amostras cristalinas e filmes que os defeitos que as originam sejam de natureza intrínseca. Contudo, e uma vez que estamos a analisar nanopartículas encapsuladas não podemos excluir os efeitos de superfície, que influenciam de forma dramática as propriedades de luminescência, devido à elevada razão superfície/volume.

A dopagem intencional das amostras com iões lantanídeos, permitiu, nalguns casos, observar transições intra-4f^n. Discutiu-se o efeito de diferentes concentrações de dopante (nas amostras monocristalinas, filmes e nanopartículas) na activação óptica do ião terra rara, a formação de complexos e a contribuição de defeitos de natureza intrínseca e extrínseca. Salientou-se ainda o papel dos tartamentos térmicos na recristalização das amostras implantadas e na promoção dos iões implantados para a superfície. O papel da superfície tem especial relevo no caso das nanopartículas intencionalmente dopadas, sendo que, para estas amostras os resultados experimentais sugerem que alguns dos iões podem estar incorporados na matriz de ZnO sob diferentes ambientes. Diferentes ambientes foram também identificados nas amostras monocristalinas, em particular na intencionalmente dopada com túlio, nas quais se identificou também fenómeno de *up conversion*.

Ao longo deste trabalho, foram utilizadas várias técnicas espectroscópicas (tais como, a fotoluminescência em estado estacionário e transiente, excitação de luminescência e dependências com a temperatura) com o intuito de se identificarem centros opticamente activos nas diferentes amostras de ZnO. Alguns dos trabalhos foram desenvolvidos a baixa temperatura, enquanto que noutros houve um estudo mais exaustivo com o intuito de se estabelecerem modelos de recombinação dos centros ópticos. Ao longo dos diferentes capítulos, evidenciou-se que a atribuição da natureza química a um dado defeito responsável por uma dada emissão não é uma tarefa fácil neste tipo de amostras, sendo que muito há ainda por esclarecer no ZnO.

5.2 Trabalho Futuro

No âmbito de esclarecer alguns dos mecanismos que suscitam dúvidas na interpretação, quer nas amostras monocristalinas, filmes e nanocristais, parece-nos premente a realização de medidas de tempos de vida das recombinações observadas, e em particular, nas amostras nanocristalinas intencionalmente dopadas com os iões terras raras. Tal permitirá inferir não só relativamente aos diferentes centros ópticos mas distinguir também se os iões possuem diferentes coordenações de ligandos. Ainda nestas amostras, é evidente a necessidade de medidas espectroscópicas no infravermelho, de modo a possuir uma maior sensibilidade relativamente ao papel dos iões acetato e grupos OH. Também aqui, o estudo da influência de tratamentos térmicos nas propriedades ópticas das amostras surge como relevante. A complementação destas experiências com medidas de SEM e EXAFS seria uma mais valia para o estabelecimento de modelos de localização dos iões nas nanopartículas.

Em relação às amostras de ZnO uma das maiores dificuldades está na identificação da natureza química dos defeitos que estão na origem nas bandas largas não estruturadas. De

facto, e como foi mencionado ao longo deste trabalho, o papel das lacunas de zinco e oxigénio, intersticiais e antisítios tem sido debatido por vários autores e até aos dias de hoje ainda não existe consenso na literatura sobre qual (ou quais) os defeitos que originam as bandas de emissão verde e laranja. O desenvolvimento nesta área, tem que passar pelo aumento da qualidade cristalina dos materiais, e por um estudo sistemático de um vasto conjunto de amostras crescidas sob diferentes tipos de ambientes e parâmetros de crescimento que favoreçam a introdução deste tipo de defeitos na rede.

Relativamente a um dos objectivos fundamentais da investigação nestes materiais, produção de dispositivos electroluminescentes, passa pela obtenção de forma reprodutível e controlada da dopagem tipo-p. Neste sentido, é também necessária a disponibilidade de materiais intencionalmente dopados com potenciais aceitadores, resolver o problema dos estados de superfície e integrar a realização de diversas medidas experimentais (estruturais, ópticas e eléctricas) que permitam desenvolver tais aplicações.

Lista de Tabelas

Tabela 1. 1– Propriedades do ZnO com a estrutura wurtzite [4]. 12
Tabela 1. 2– Parâmetros de rede e coeficientes de expansão térmica de materiais vulgarmente utilizados como substratos para o ZnO [1]..... 13
Tabela 1. 3– Modos ópticos e acústicos no cristal de ZnO com simetria wurtzite 18
Tabela 1. 4 Modos vibracionais para o ZnO wurtzite no centro da zona de Brillouin obtidos por espectroscopia IR e espectroscopia Raman comparados com valores calculados teoricamente. 19

Tabela 2. 1- Energias da recombinação de excitões ligados observadas em ZnO monocristalino 27
Tabela 2. 2- Energias de localização de excitões ligados no ZnO e energia de ligação de impurezas. 29

Tabela 3. 1– Identificação das amostras de ZnO não dopadas intencionalmente 59
Tabela 3. 2– Energia de recombinação de excitões ligados observados nas amostras de ZnO não dopadas intencionalmente 60
Tabela 3. 3– Características das amostras crescidas por MOCVD (cortesia, ITN)..... 82
Tabela 3. 4– Parâmetros de crescimento das amostras de ZnO/Al2O3 90
Tabela 3. 5– Parâmetros de crescimento das amostras de ZnO/MgO..... 91
Tabela 3. 6-Parâmetros de crescimento das amostras de ZnO/GaN..... 91
Tabela 3. 7– Características das amostras..... 98

Tabela 4. 1- Configurações electrónicas dos elementos e iões terras raras estudados [1]. 110
Tabela 4. 2– Preenchimento das camadas 4f..... 113
Tabela 4. 3- Divisão dos grupos pontuais cristalográficos nas quarto classes de simetria..... 114
Tabela 4. 4– Desdobramento sob simetria pontual para J inteiros [1]..... 115
Tabela 4. 5– Desdobramento sob simetria pontual para J semi-inteiros[1]..... 115

Lista de Figuras

Figura 1. 1– Estruturas cristalinas frequentemente observadas nos materiais II-VI de largo hiato. (a) NaCl, (b) blenda de zinco, (c) wurtzite, (d) vista segundo o eixo-c do plano (0001) indicando as direcções cristalográficas e respectivos planos. Os índices de Miller para a rede hexagonal são os comummente utilizados na literatura. (Figura adaptada [1]) 9
Figura 1. 2– Orientação dos tetraedros na estrutura wurtzite do ZnO [2]. 10
Figura 1. 3– Diferentes polaridades (terminação em Zn e O) do ZnO wurtzite [3]. 11
Figura 1. 4– Representação esquemática das relações epitaxiais do ZnO (0001) crescido sobre safira (0001) [1]. 13
Figura 1. 5– Estrutura de bandas electrónicas do ZnO com a estrutura wurtzite, próximo do ponto Γ [6]. 15
Figura 1. 6–Epectros de reflexão realizados a 4.2k adaptados de [10]. a) Com E perpendicular a *c* b) Com E paralelo a *c*. 16
Figura 1. 7–Estrutura fina da zona excitónica numa amostra monocristalina de ZnO, espectros adaptados de [11]. 17
Figura 1. 8–Espectros de reflexão adaptados de [11] em que se pode ver para comparação o espectro de fotoluminescência ambos realizados a 10K. 17

Figura 2. 1-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 electrão-aceitador; 5 – Recombinação de par dador-aceitador e 6 – Transições internas em defeitos e/ou impurezas (ex. iões metal de transição e iões terras raras). 24
Figura 2. 2– Espectro de fotoluminescência de uma amostra de ZnO (Eagle Picher) obtido por excitação banda a banda a ~14K. 26
Figura 2. 3– Espectro de fotoluminescência de uma amostra de ZnO (Eagle Picher) obtido por excitação banda a banda a ~14K. No gráfico está indicada a região da emissão correspondente às linhas TES. 28
Figura 2. 4– Espectro de fotoluminescência de uma amostra de ZnO (Eagle Picher) obtido por excitação banda a banda a ~14K. No gráfico está indicada a região da emissão correspondente à recombinação de pares dador-aceitador (DAP). FXA refere-se ao excitão livre A e LO à réplica do fonão óptico longitudinal. O gráfico está apresentado em escala logarítmica. 29
Figura 2. 5– Espectro de fotoluminescência de uma amostra de ZnO (Eagle Picher) obtido por excitação banda a banda a ~14K. No gráfico está indicada a região da emissão correspondente à recombinação da banda verde. 30
Figura 2. 6– Representação esquemática das transições ópticas observadas entre dois estados electrónicos. As linhas a cheio e a tracejado referem-se a transições radiativas e não radiativas, respectivamente. 31

Figura 2. 7– Representação esquemática de um sistema de dois níveis emissores separados por uma distância ΔE. 34
Figura 2. 8– Representação esquemática de um sistema de três níveis: a) espectro de absorção; (b,c) espectros de emissão; (d,e) espectros de excitação de luminescência (Figura adaptada de [16]) 40
Figura 2. 9– Diagrama de coordenada configuracional. 46
Figura 2. 10– Forma espectral esperada a baixa temperatura, num gráfico de intensidade em função de m (estado final) considerando diferentes factores de Huang Rhys. 50
Figura 2. 11– Representação esquemática do sistema dispersivo utilizado em experiências de a) absorção, b)fotoluminescência c)fotoluminescência de excitação. 53
Figura 2. 12– Representação esquemática do sistema de Infravermelho. 54

Figura 3. 1– Espectro de fotoluminescência da amostra de ZnO/ Eagle Picher (SCVT). 61
Figura 3. 2– Espectro de fotoluminescência da amostra de ZnO/ Tokyo Dempa (Hydrothermal). 61
Figura 3. 3– Espectro de fotoluminescência da amostra de ZnO/ Crystec (Hydrothermal). 62
Figura 3. 4– Espectro de fotoluminescência da amostra de ZnO/ Rubicon (Hydrothermal). 62
Figura 3. 5– Espectro de fotoluminescência da amostra de ZnO/ Xangai (CVD). 63
Figura 3. 6– Espectro de fotoluminescência da amostra de ZnO/ Cermet (Bridgeman melt growth)..... 63
Figura 3. 7– Espectros de fotoluminescência obtidos por excitação banda a banda a 14K das amostras caracterizadas na Tabela 3.1. 65
Figura 3. 8– Espectros de fotoluminescência da banda verde obtidos por excitação banda a banda a 14K das amostras EP e Crystec. A figura de baixo corresponde à ampliação da região de maior energias da amostra Crystec. 66
Figura 3. 9– Espectros de fotoluminescência da banda verde obtidos por excitação banda a banda e modelo de recombinação proposto por [14,15]. 67
Figura 3. 10–Espectros de fotoluminescência da amostra EP, obtidos sob excitação banda a banda e sua dependência com a temperatura. Na figura estão apenas representadas algumas temperaturas seleccionadas. 69
Figura 3. 11– Dependência com a temperatura dos espectros de fotoluminescência obtidos sob excitação banda a banda entre 14K e a temperatura ambiente para a amostra ZnO-EP [19]. . 70
Figura 3. 12– Comparação entre os espectros de fotoluminescência observados a 14K e temperatura ambiente (RT) para a amostra ZnO-EP..... 70
Figura 3. 13– Espectros de fotoluminescência obtidos sob excitação banda a banda da amostra ZnO-EP na região de altas temperaturas. 72
Figura 3. 14– Espectros de fotoluminescência da banda verde e sua dependência com a temperatura. Os espectros foram obtidos sob excitação banda a banda e apenas estão representados os espectros referentes a algumas temperaturas..... 73

Figura 3. 15– Variação relativa da intensidade integrada da banda verde em função da temperatura: ajuste dos resultados experimentais à equação 2.11. 74
Figura 3. 16– Gráfico da largura a meia altura em função da temperatura para a banda verde. O ajuste foi obtido utilizando a equação 2.47. 74
Figura 3. 17– Gráfico da posição do máximo de emissão em função da temperatura para a banda verde. O ajuste foi obtido utilizando a equação 2.47. Inserido no gráfico e a tracejado encontra-se o andamento do hiato energético em função da temperatura. 75
Figura 3. 18– Espectros de fotoluminescência obtidos sob condições de estado estacionário (SSPL) e estado transiente (TRPL) à temperatura de 14K e sob excitação banda a banda. Para os espectros transientes foram utilizados diferentes atrasos no tempo e janelas de observação em ms (referenciados na figura por A/B respectivamente) após o pulso de excitação da lâmpada. 76
Figura 3. 19– Comparação entre os espectros de estado estacionário (SSPL) e resolvidos no tempo registados para um atraso de 0.1 ms e com uma janela de 15 ms para a amostra ZnO-EP. 77
Figura 3. 20– Comparação entre os espectros de estado estacionário (SSPL) e resolvidos no tempo registados para um atraso de 0.1 ms e com uma janela de 15 ms para a amostra ZnO-EP. 78
Figura 3. 21– Comparação entre os espectros de estado estacionário (SSPL) e resolvidos no tempo (TRPL) registados para um atraso de 0.02 ms e com uma janela de 0.05 ms após o pulso da lâmpada para a amostra ZnO-EP. 79
Figura 3. 22– Dependência com a temperatura do máximo de emissão de algumas das transições ópticas observadas.: em estado esatcionário (quadrados), em estado transiente (estrelas) e por excitação de luminescência monitorada no máximo da banda verde (círculos) 80
Figura 3. 23– Espectro de fotoluminescência do filme fino de ZnO/Al_2O_3 crescido por MBE, obtido por excitação banda a banda a ~14K (a azul). Para comparação é apresentado o espectro da amostra ZnO-EP (a preto). 81
Figura 3. 24– Espectro de fotoluminescência dos filmes de ZnO/Al_2O_3 crescido por MOCVD, obtido por excitação banda a banda a ~14K (vermelho, amostra c-1000, azul amostra c-500, verde, amostra c-250). Para comparação é apresentado o espectro da amostra ZnO-EP (a preto). 83
Figura 3. 25– Espectros de fotoluminescência da amostra c-1000 para algumas temperaturas seleccionadas. 83
Figura 3. 26– Espectro de fotoluminescência da amostra c-1000 observado a 14 K sob excitação banda a banda. 84
Figura 3. 27– Espectro de fotoluminescência do filme fino de ZnO/Al_2O_3 (V61) crescido por PLD, obtido por excitação banda a banda a ~14K (a azul). Para comparação é apresentado o espectro da amostra ZnO-EP (a preto). 85

Figura 3. 28– Espectro de fotoluminescência do filme fino de ZnO/Al_2O_3 (P72) crescido por PLD, obtido por excitação banda a banda a ~14K (a azul). Para comparação é apresentado o espectro da amostra ZnO-EP (a preto). 85
Figura 3. 29– Espectro de fotoluminescência das amostras V61 e P72 observados a 14 K sob excitação banda a banda. 86
Figura 3. 30– Espectros de Raman e fotoluminescência obtidos à temperatura ambiente sob excitação com a linha 325 nm de um laser de He-Cd, para algumas amostras de ZnO crescidas por PLD em substratos de MgO. 87
Figura 3. 31– Posição do fonão A_1 LO em função da rugosidade das amostras de ZnO/MgO. 88
Figura 3. 32– Posição do máximo de emissão observado à temperatura ambiente em função da rugosidade das amostras de ZnO/MgO. 88
Figura 3. 33– Espectros de Raman e fotoluminescência obtidos à temperatura ambiente sob excitação com a linha 325 nm de um laser de He-Cd, para algumas amostras de ZnO crescidas por PLD em substratos de STO. 89
Figura 3. 34– Posição do fonão A_1LO e máximo de emissão observado à temperatura ambiente nas amostras de ZnO/STO e ZnO(Er)/STO. 90
Figura 3. 35– Espectros de fotoluminescência das amostras 3-a, 2, 4-a e 4b obtidos por excitação banda a banda a ~14K. 92
Figura 3. 36– Espectros de fotoluminescência das amostras 5a, 6-d e 6c obtidos por excitação banda a banda a ~14K. 93
Figura 3. 37– Comparação dos espectros de fotoluminescência das amostras ZnO-5a, ZnO-6c e monocristalinas obtido por excitação banda a banda a ~14K. 94
Figura 3. 38– Espectros de fotoluminescência das amostras 5d e 5c obtidos por excitação banda a banda a ~14K. 95
Figura 3. 39– Comparação dos espectros de fotoluminescência das amostras ZnO-5a, ZnO-6c, ZnO-5d e monocristalinas obtido por excitação banda a banda a ~14K. 96
Figura 3. 40– Espectros de fotoluminescência das amostra 7d obtido por excitação banda a banda a ~14K. 97
Figura 3. 41– Comparação dos espectros de PL das amostras ZnO/safira, ZnO/MgO, ZnO/GaN e monocristalinas obtido por excitação banda a banda a ~14K. 97
Figura 3. 42– Espectros de Raman e fotoluminescência obtidos à temperatura ambiente sob excitação com a linha 325 nm de um laser de He-Cd para a amostra 71z e 367z. 99
Figura 3. 43– Espectros de fotoluminescência a 6K registado sob excitação banda a banda para as amostras 71z, 183z e 367z. Inserido para comparação (a azul) o espectro da amostra ZnO-EP observado a 14K. 100
Figura 3. 44– Espectros de fotoluminescência a 6K registado sob excitação banda a banda para a amostra 71z tratada termicamente. 101
Figura 3. 45– Espectros de fotoluminescência a 6K registado sob excitação banda a banda para a amostra 71z tratada termicamente obtidos em dois pontos distintos. 102

Figura 3. 46– Espectros de absorvância de suspensões coloidais de ZnO realizados à temperatura ambiente (cortesia, A.S.Pereira, T.Trindade/CICECO, Universidade de Aveiro). 103
Figura 3. 47– Espectros de fotoluminescência a 14K obtidos por excitação banda a banda. . 104

Figura 4. 1– Dependências radiais das densidades de probabilidade das orbitais 4f, 5s e 5p do ião Pr^{3+} obtidas pelo cálculo ab-initio Hartree-Fock [2]. 110
Figura 4. 2– Diagrama de níveis de energia [2]. 111
Figura 4. 3– Desdobramento dos níveis de energia de um ião terra rara sob as várias interacções [5]. 116
Figura 4. 4– Desdobramento dos níveis de energia do Pr^{3+}. 116
Figura 4. 5– Espectros de fotoluminescência a ~14K das amostras implantadas e recozidas obtidos por excitação banda a banda. 118
Figura 4. 6– Esquema de níveis de energia para o ião Pr^{3+}. 119
Figura 4. 7– Espectros de fotoluminescência obtidos a 14K para as amostras de ZnO intencionalmente dopadas com Pr^{3+}. Em cima, os resultados obtidos em filmes finos crescidos por RF e PLD, em baixo os resultados das amostras crescidas por MOCVD e amostra monocristalina implantada com maior dose. Tais espectros são obtidos sob excitação com as linhas 465 e 488nm de um laser de Ar^{+}. 120
Figura 4. 8– Diagrama de coordenada configuracional ilustrando o efeito da localização de uma *trap* na população dos estados emissores $^3P_0$ e $^1D_2$ [13]. 120
Figura 4. 9– Evolução com a temperatura da transição $^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$ obtida por excitação com a linha 488 nm de um laser de Ar^{+}. Intensidade integrada da emissão em função da temperatura: ajuste dos resultados experimentais à equação 2.11. 121
Figura 4. 10– Evolução com a temperatura da transição $^3P_0 \rightarrow {}^3F_2$ (obtida por excitação com a linha 488 nm de um laser de Ar^{+}) para o filme fino crescido por MOCVD implantado com menor dose. Intensidade integrada da emissão em função da temperatura: ajuste dos resultados experimentais à equação 2.11. 121
Figura 4. 11– Espectro de Raman obtido à temperatura ambiente sob excitação com a linha 325 nm de um laser de He-Cd, para a amostra monocristalina ZnO:Pr implantada com maior dose. 122
Figura 4. 12– Espectro de fotoluminescência a 14K obtidos por excitação banda a banda. ... 123
Figura 4. 13– Esquema de níveis de energia para o ião Sm^{3+}. 124
Figura 4. 14– Espectros de fotoluminescência obtidos a 14K para as amostras de ZnO intencionalmente dopadas com diferentes concentrações nominais de Sm^{3+}. Os espectros foram obtidos com a linha 488 nm de um laser de Ar^{+} 124
Figura 4. 15– Intensidades relativas das transições intraiónicas em função da concentração nominal. 125
Figura 4. 16– Evolução com a temperatura das transições $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$ obtida por excitação com a linha 488 nm de um laser de Ar^{+}. Intensidade integrada da emissão em função da temperatura: ajuste dos resultados experimentais à equação 2.11. 126

Figura 4. 17– Espectros de luminescência observados a (a) 14 K e (b) temperatura ambiente sob excitação com a linha 465 nm de um laser de Ar^+ para as amostras nc-ZnO:Eu dopadas com 4%, 14% e 20%. Do lado direito da figura estão representados espectros de excitação de luminescência realizados à temperatura ambiente monitorados nas transições(c) $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ e (d) $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$. 127
Figura 4. 18– Esquema de níveis de energia para o ião Eu^{3+}. 127
Figura 4. 19– Espectro de fotoluminescência (representativo) observado à temperatura ambiente sob excitação com fotões de energia 3.2 eV. 128
Figura 4. 20– Espectros de fotoluminescência registados a 14 K sob excitação com a linha 488 nm de um laser de Ar^+. Na figura do lado direito incluem-se também os observados com 390 nm. 129
Figura 4. 21– Evolução da emissão intraiónica em função da temperatura. Do lado direito da figura apresenta-se os andamentos da intensidade integrada para a transição $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Os ajustes dos resultados experimentais foram efectuados de acordo com a equação 2.11. 131
Figura 4. 22– Espectros de fotoluminescência obtidos a 14K para as amostras de ZnO intencionalmente dopadas com diferentes concentrações de Tb^{3+}: 2% (azul), 4% (preto) e 10% (vermelho) Os espectros foram obtidos com a linha 325 nm de um laser de He-Cd. 132
Figura 4. 23– Esquema de níveis de energia para o ião Tb^{3+}. 133
Figura 4. 24– Espectros de fotoluminescência obtidos a 14K para as amostras de ZnO intencionalmente dopadas com 10% de Tb^{3+}. Os espectros foram obtidos sob excitação banda a banda e ressonante. 134
Figura 4. 25– Evolução com a temperatura da emissão observada na amostra nc-ZnO:Tb (10%) sob excitação banda a banda e ressonante. 134
Figura 4. 26– Evolução da intensidade integrada $^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ na amostra nc-ZnO:Tb (10%) obtida por excitação banda a banda e ressonante. 135
Figura 4. 27– Evolução com a temperatura da emissão e da intensidade integrada observada na amostra nc-ZnO:Tb (4%) sob excitação ressonante. 135
Figura 4. 28– Esquema de níveis de energia para o ião Er^{3+}. 136
Figura 4. 29– Espectros de luminescência observados a 7K sob excitação com a linha 514.5 nm de um laser de Ar^+, para a amostra implantada com maior dose e sujeita a tratamento térmico ao ar a 800°C. 137
Figura 4. 30– Espectros de luminescência observados a 7K sob excitação banda a banda, para a amostra implantada com maior dose e sujeita a tratamento térmico ao ar a 800°C. 137
Figura 4. 31– Espectros de fotoluminescência obtidos sob excitação banda a banda para as amostras de ZnO implantadas com maior dose e sujeitas a diferentes temperaturas de recozimento. 138
Figura 4. 32– Esquema de níveis de energia para o ião Tm^{3+}. 139
Figura 4. 33– Espectros de fotoluminescência obtidos sob excitação banda a banda a 14 K para as amostras de ZnO implantadas com maior dose e sujeitas à mesma temperatura de

recozimento (800°C). As amostras Tm#1 e Tm#11 foram implantadas à temperatura ambiente e a 450°C, respectivamente. 140
Figura 4. 34– Espectros de fotoluminescência de amostras de ZnO: (a) não dopada, excitada banda a banda, (b) dopada, excitada banda a banda, (c) dopada, excitada com a linha 457.9 nm de um laser de Ar^{+}. 141
Figura 4. 35– Espectros de fotoluminescência de amostras de ZnO:Tm, obtido a 14 K com diferentes linhas de um laser de Ar^{+}. 142
Figura 4. 36– Intensidade da luminescência em função da potência de excitação da linha 457.9 nm de um laser de Ar^{+}. Os resultados indicam a variação das várias transições observadas: (a) 3.36 eV, (b) 3.35 eV), (c) 3.323 eV, (d) 3.33 eV, (e) 3.29, (f) 3.27 eV e (g) 3.22 eV. 142

Anexos

SPEC. É um software de controlo e de aquisição dos sistemas de fotoluminescência existentes nos laboratórios de materiais do Departamento de Física da Universidade de Aveiro. Este software foi desenvolvido no âmbito desta tese tendo sido grande parte dos dados apresentados, obtidos usando este software.

As principais funções deste software são a possibilidade de realizar medidas de fotoluminescência:

1: de emissão em estado estacionário

2: de emissão em estado transiente (em desenvolvimento)

3: de excitação

4:de absorção

5: de reflectividade

O SPEC tem quatro painéis principais designados por: EXPERIÊNCIA, CONFIGURAÇÃO EXPERIÊNCIA, CONFIGURAÇÃO EQUIPAMENTO, VISUALIZAÇÃO.

No painel EXPERIÊNCIA é possível visualizar qual a experiência a realizar, alguns parâmetros definidos para essa experiência bem como o resultado em tempo real que é apresentado sob a forma de gráfico. Para além do que se disse atrás é neste painel que se pode iniciar a experiência.

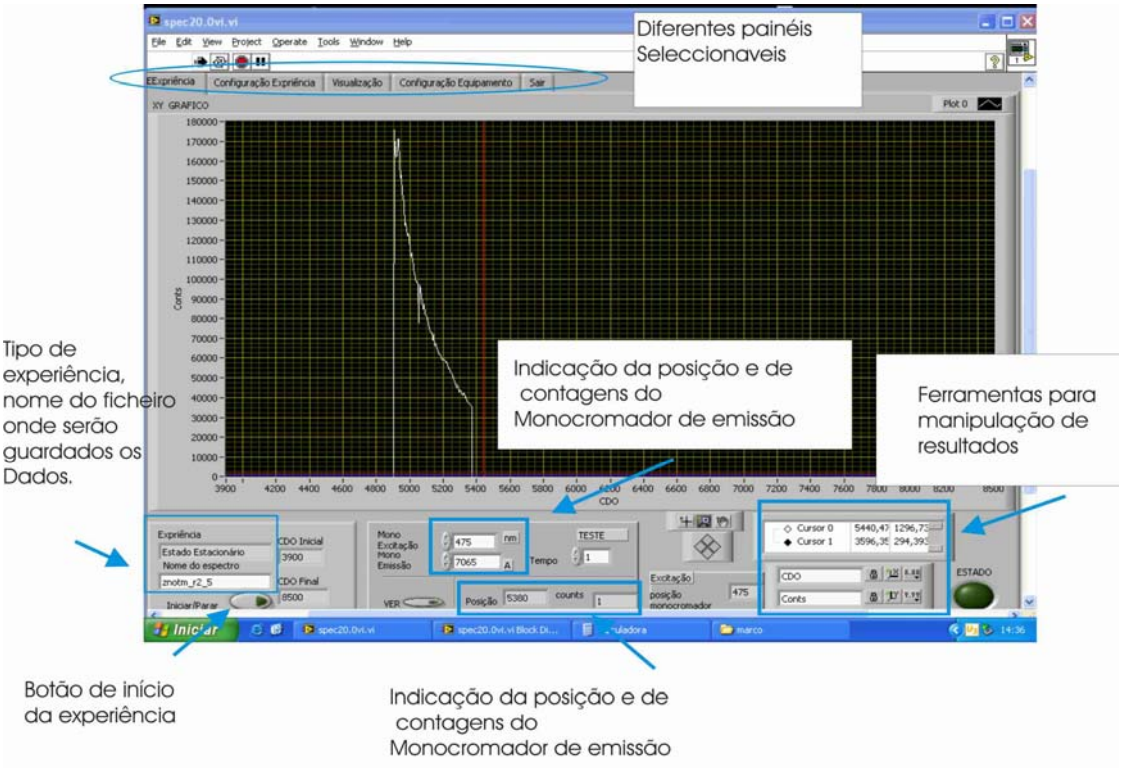


Figura A1-Painel Experiência

No painel CONFIGURAÇÃO EXPRIÊNCIA pode ser definida o tipo de experiência bem como os diferentes parâmetros.

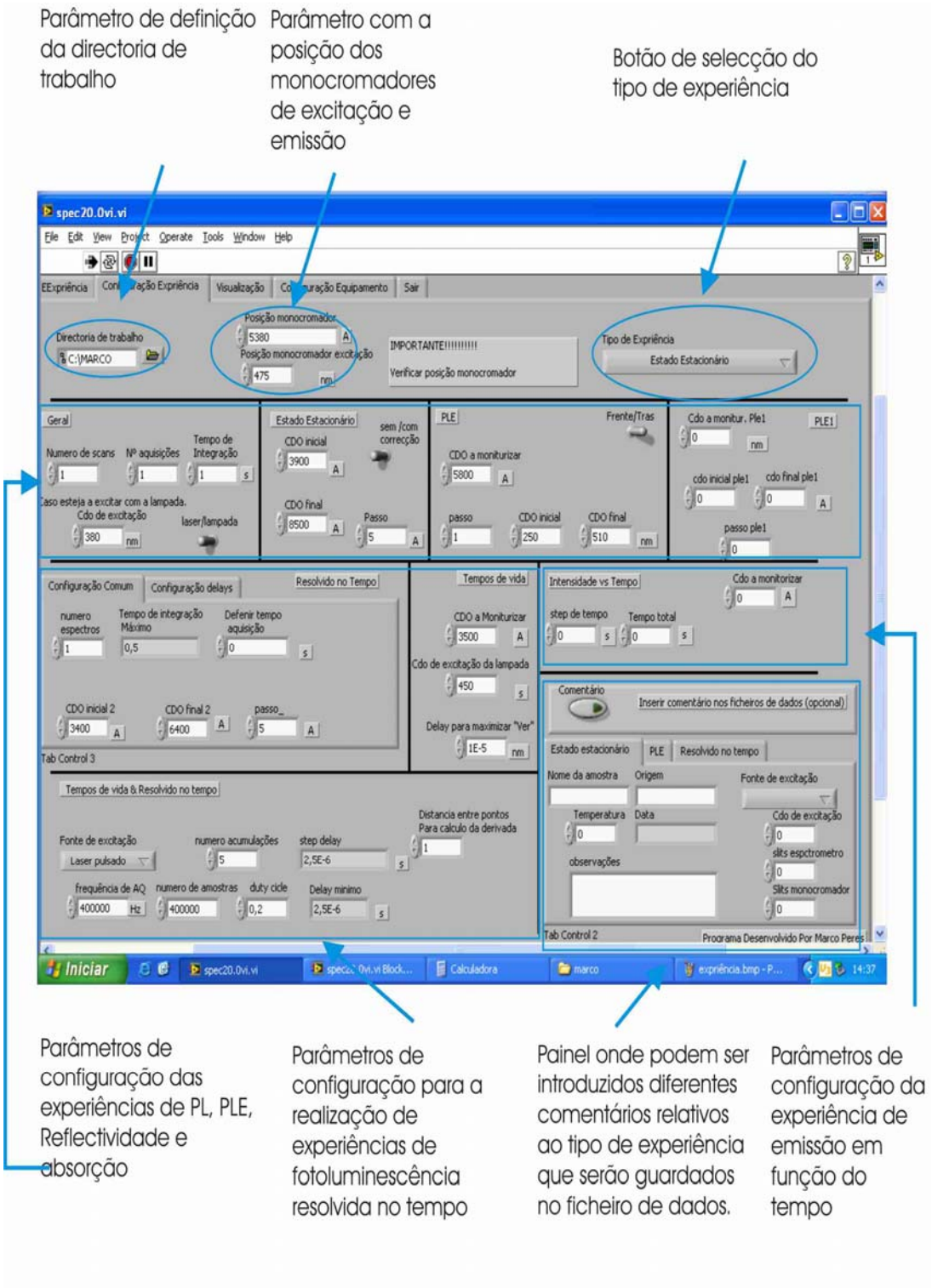


Figura A2-Painel Configuração Experiência

Funções de controlo para as diferentes experiências.

Estado estacionário:

Cdo inicial: comprimento de onda a partir do qual o espectrómetro de emissão inicia o varrimento.
Cdo final: comprimento de onda a partir do qual o espectrómetro de emissão deve terminar. Varrimento.
Step: Passo com que o espectrómetro de emissão se deve movimentar.

PLE:

Cdo inicial: comprimento de onda de onde o espectrómetro de excitação deve começar o espectro.
Cdo final: comprimento de onda de onde o espectrómetro de excitação deve terminar o espectro.
Step: Passo com que o espectrómetro de excitação se deve movimentar.
CDO a monitorizar: posição em que o espectrómetro de emissão se deve localizar.
Frente/Trás: direcção em que o monocromador de excitação se deve movimentar.

Resolvido no tempo:

Esta funcionalidade está em desenvolvimento.

Todos os parâmetros para a calibração do software relativamente ao tipo de espectrómetro usado, frequências de funcionamento dos motores de passo a passo, step dos motores, frequência da lâmpada pulsada etc. São definidos no painel, CONFIGURAÇÃO EQUIPAMENTO.

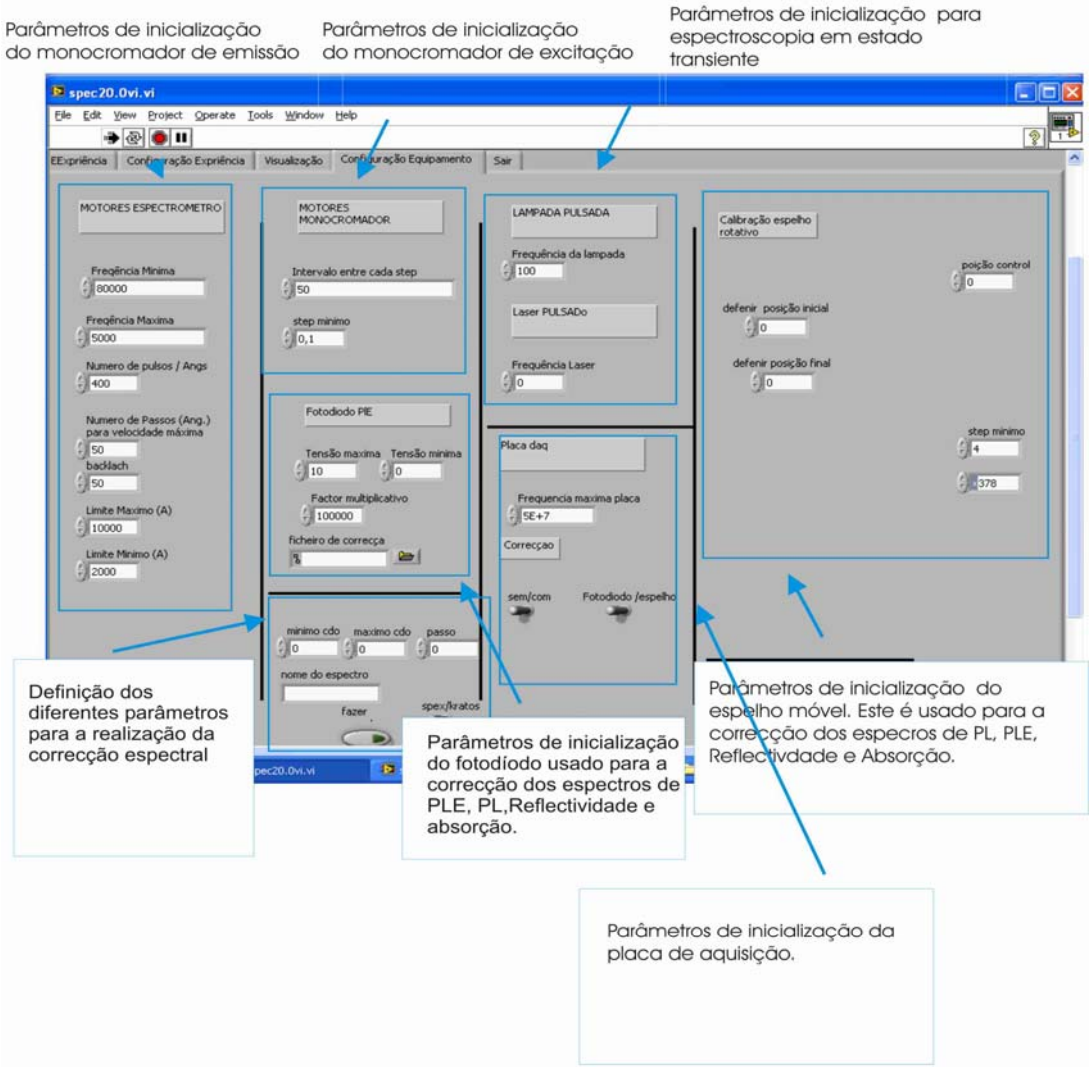


Figura A3-Painel Configuração

Por último temos o painel VISUALIZAÇÃO, neste painel podemos visualizar diferentes espectros, seis no máximo, simultaneamente. Neste painel basta colocar os nomes dos espectros que se querem visualizar nos controles específicos e carregar VER.

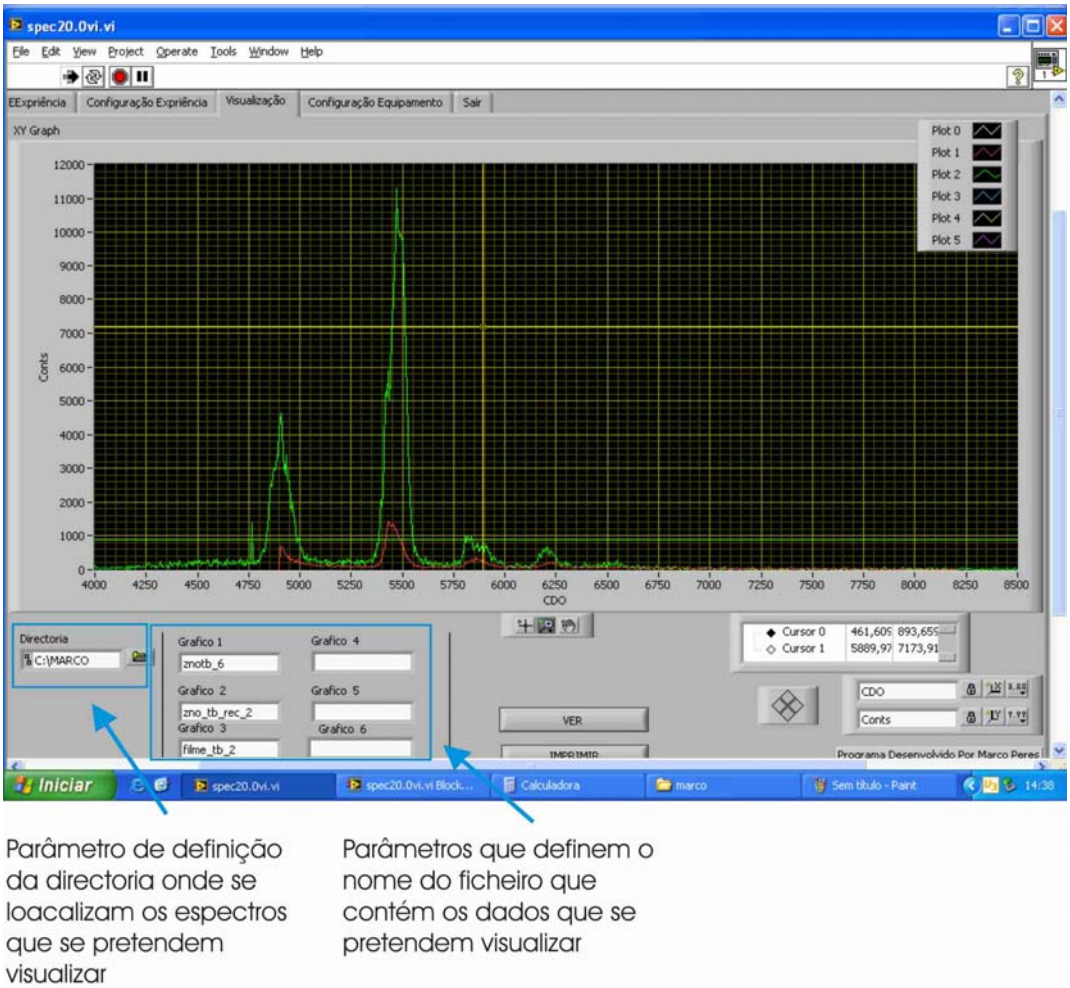


Figura A4-Painel Visualização