



Diego Leonardo Silva Scoca

Influência do Ambiente Químico na Fotoluminescência de Oxi-Nitreto de Titânio Dopado com Érbio

Campinas

2013



Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Física "Gleb Wataghin" - IFGW

Diego Leonardo Silva Scoca

Influência do Ambiente Químico na Fotoluminescência de Filmes Finos de TiN_xO_y Dopados com Érbio

Dissertação de mestrado apresentada ao *Instituto de Física "Gleb Wataghin" - IFGW* da *Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP* como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Álvarez

Este exemplar corresponde à versão final da dissertação defendida pelo aluno Diego Leonardo Silva Scoca, e orientada pelo Prof. Dr. Fernando Álvarez

A handwritten signature in blue ink, reading "Fernando Álvarez", is positioned above a solid black horizontal line.

Fernando Álvarez

Campinas,

2013

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Física Gleb Wataghin
Valkíria Succi Vicente - CRB 8/5398

Sco16i Scoca, Diego Leonardo Silva, 1987-
Influência do ambiente químico na fotoluminescência em filmes finos de
TiNxOy dopados com érbio / Diego Leonardo Silva Scoca. – Campinas, SP : [s.n.],
2013.

Orientador: Fernando Álvarez.
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de
Física Gleb Wataghin.

1. Fotoluminescência. 2. Érbio. 3. Oxinitreto de titânio. I. Álvarez,
Fernando, 1946-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física Gleb
Wataghin. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Influence of the chemical environment on the photoluminescence of Er-doped TiNxOy thin films

Palavras-chave em inglês:

Photoluminescence

Erbium

Titanium oxinitride

Área de concentração: Física

Titulação: Mestre em Física

Banca examinadora:

Fernando Álvarez [Orientador]

Patrícia Lustoza de Souza

Flávio Caldas da Cruz

Data de defesa: 10-12-2013

Programa de Pós-Graduação: Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **DIEGO LEONARDO SILVA SCOCA - RA 060155** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 10 / 12 / 2013.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Fernando Alvarez - Orientador do Candidato
DFA/IFGW/UNICAMP

Profa. Dra. Patrícia Lustoza de Souza – CETUC/PUC/RJ

Prof. Dr. Flávio Caldas da Cruz – DEQ/IFGW/UNICAMP

RESUMO

Neste trabalho foi investigado a influência do ambiente químico na fotoluminescência de filmes finos de Oxi-nitreto de titânio dopados com érbio ($TiN_xO_y : Er$). Os filmes finos foram crescidos utilizando a técnica de Deposição por Feixe de Íons (IBD - Ion Beam Deposition) e, a fim de modificar o ambiente químico ao qual os íons de Er^{3+} estão submetidos para controlar as características da fotoluminescência dos íons de érbio, foi realizado tratamento térmico sequencial sob atmosfera de oxigênio, durante 30 minutos em cada uma das seguintes temperaturas: $250^\circ C$, $500^\circ C$, $750^\circ C$ e $1000^\circ C$.

A investigação do estado atômico e da concentração relativa de cada elemento presente nos filmes foi analisada através da técnica de XPS, para as amostras antes (AD) de passarem pelo tratamento térmico e após todos os tratamentos serem realizados (TA). A estrutura cristalina dos filmes foi investigada por Difração de Raio-X à Baixo Ângulo (1°) antes (AD) e após (TA) o tratamento térmico, enquanto que, através de espectroscopia Raman, foi acompanhada cada etapa (temperatura) do tratamento térmico, possibilitando a identificação de duas fases distintas do TiO_2 , onde a $750^\circ C$ foram detectados modos vibracionais referentes a fase anatásio e, a $1000^\circ C$, modos vibracionais relacionados a fase rutilo. Os resultados de XRD à Baixo Ângulo após o tratamento térmico corroboram com os resultados obtidos por espectroscopia Raman a mesma temperatura.

As propriedades de fotoluminescência (PL) dos filmes estudados também foram investigadas em cada etapa do tratamento térmico, evidenciando a influência deste tratamento na fotoluminescência dos filmes. Vale ressaltar a influência do nitrogênio inicial, que por estar em diferentes concentrações em cada amostra, favoreceu diferentes ambientes químicos em função do tratamento térmico, que modificou notadamente as características de fotoluminescência das amostras. Também foi possível notar a influência das fases cristalinas do TiO_2 na PL dos filmes, pois esta apresentou uma emissão estreita em $\sim 550\text{ nm}$ para os filmes estudados quando estes se cristalizaram na fase anatásio, comportamento inexistente quando os filmes se recristalizaram na fase rutilo do TiO_2 .

Medidas de PL em função da temperatura também foram realizadas, de forma que o *quenching* das emissões na região verde do espectro eletromagnético pôde ser observado, fornecendo uma estimativa para a diferença entre os níveis $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$ de $\sim 93\text{ meV}$ (750 cm^{-1}), concordando bem com a separação teórica calculada entre esses níveis.

Portanto, neste trabalho foram observadas cinco emissões dos íons trivalente de

érbio, com comprimentos de onda $\sim 525\text{ nm}$, $\sim 550\text{ nm}$, $\sim 680\text{ nm}$, $\sim 980\text{ nm}$ e $\sim 1540\text{ nm}$ referentes as respectivas transições ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4I_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, sendo que a característica das emissões no visível foram controladas a partir da concentração inicial de nitrogênio e da temperatura do tratamento térmico.

ABSTRACT

In this work was investigated the influence of chemical environment on photoluminescence of Erbium doped Titanium Oxi-Nitride thin films ($TiN_xO_y : Er$). The thin films were grown by Ion Beam Deposition technique and, in order to study the influence of the chemical environment which Er^{3+} ions are subjected, was performed a sequential thermal annealing in an oxygen atmosphere, during 30 minutes in each of the following temperatures: $250^\circ C$, $500^\circ C$, $750^\circ C$ e $1000^\circ C$.

The investigation of binding state and the relative concentration of each element in the films was analyzed by XPS technique for samples "as deposited" (AD) and after the "thermal annealing" (TA). The crystalline structure of the films was investigated by X-Ray Diffraction at Small Angle before (AD) and after thermal annealing (TA), while using Raman spectroscopy, each step of the thermal annealing was monitored. With this procedure was possible to identify two distinct phases of TiO_2 , with vibrational modes emerging at the annealing temperature of $750^\circ C$ referring to anatásio phase and, annealing temperature of $1000^\circ C$ associated with rutile. The results of XRD at Small Angle after thermal annealing corroborate the Raman spectra obtained at the same temperature.

The properties of photoluminescence (PL) of the studied films were investigated in each stage of thermal annealing, showing the influence of this treatment on photoluminescence of the films. It is worth mentioning the influence of initial nitrogen that, being in different concentrations in each sample, favored different chemical environments after the annealing procedure, which markedly changed the characteristics of photoluminescence of the samples. It was also noted the influence of the crystalline phases of TiO_2 in the PL of the films, by displaying a narrow emission at $\sim 550\text{ nm}$ when the thin film crystallized into anatásio phase, behavior absent when the recrystallization of the films took place in the rutile phase TiO_2 .

PL measurements as a function of temperature also were performed, so the quenching of emission in the green region of electromagnetic spectrum can be observed. These experiments provide an estimate of the difference between the levels $^2H_{11/2}$ and $^4S_{3/2}$ of $\sim 93\text{ meV}$ (750 cm^{-1}), results that agree fairly well with the calculated theoretical separation between these levels.

Therefore, in this work were observed five emissions of trivalent erbium ions, with wavelengths $\sim 525\text{ nm}$, $\sim 550\text{ nm}$, $\sim 680\text{ nm}$, $\sim 980\text{ nm}$ and $\sim 1540\text{ nm}$ regarding their transitions $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ and $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, with characteristic of the visible emissions were monitored from the initial concentration of nitrogen and the annealing temperature.

Sumário

1	Apresentação	1
1.1	Introdução	1
1.2	Íons Er^{+3}	4
1.3	Propriedades do TiO_2	6
2	Métodos Experimentais	8
2.1	Sistema de Deposição	8
2.2	Parâmetros de Deposição	10
2.3	Tratamento Térmico	11
3	Resultados e Discussão	13
3.1	Concentração Atômica e Estado Eletrônico (XPS)	13
3.2	Estrutura Cristalina (XRD e Espectroscopia Raman)	20
3.3	Fotoluminescência (PL)	23
4	Conclusões e Perspectivas	28
A	Aproximação de Campo Central e Acoplamento Intermediário	38
B	Regras de Seleção em Transições Eletrônicas	43
C	Teoria de Judd-Ofelt	47
D	Espectroscopia de Fotoelétrons Emitidos (XPS)	50
E	Difração de Raio-X à Baixo Ângulo (XRD)	55
F	Espectroscopia Raman	59
G	Fotoluminescência (PL)	64

Aos meus pais Donizete Scoca e Adalcina Barbosa da Silva Scoca.

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Dr. Fernando Álvarez pela oportunidade e confiança em mim depositada, por seus conselhos, que fizeram com que me apaixonasse pela ciência, e por sua orientação, paciência e amizade nestes anos.

Ao Professor Dr. Ricardo Zanatta, pela co-orientação e pela atenção e paciência despendidas neste trabalho.

Aos técnicos de Rafael Merlo e Piacenti, pela amizade, dicas e grande suporte na parte experimental deste projeto, sem as quais este não seria concluído, além do Sales, que forneceu os cilindros de titânio para a adaptação do alvo.

Aos professores Marcus Aguiar, Daniel Ugarte e Luiz Oliveira, pelos excelentes cursos ministrados na pós-graduação, que foram muito importante para minha formação acadêmica.

Ao professor Luis Fernando Zagonel, que chegou a pouco em nosso grupo com muita disposição e trabalho, sendo responsável por ótimas contribuições para este trabalho.

A minha família maravilhosa, que apesar de nunca entender o que faço, com exceção do meu irmão Leon, sempre me apoiaram e incentivaram muito.

A Melissa de Lucena (Mel), pelo apoio primordial no início do meu mestrado.

A minha amada gatinha Tatiane Martins Ribeiro, pelo apoio e paciência nesses dois anos de mestrado e aos seus pais Adriana e Carlos pelo carinho e apoio que lembraram os cuidados dos meus próprios pais.

As minhas maravilhosas colegas de grupo Mónica Morales e Silvia Cucatti, por por todo apoio e pelo grande auxílio no laboratório, além das ricas discussões sobre assuntos pertinentes a este trabalho e sobre física em geral.

Aos amigos do curso de física Wendell “Bigato”, Duber, Giácomo, Bacani, Douglas, Herminiane, Deboras Polderman e Príncipe, Danilão, Gustavo Viana, Saci, Eduardo Zavanin, Yovanny, Tales, Veronez, Priscila, Peterson e todos os outros que passei muitos momentos bons e talvez esqueci devido minha memória fraca.

Aos amigos do futebol, do buteco e do rock and roll, como Garden, Rafão, Vini, Paulete, Gilim, Marco Aurélio, Marcola, Auandro, Peixe, Nicolas, Poli, Danilo, Rods, Brasa, Beleza, Tião, Xuxu, a galera da Casa do Caralho e muitos outros responsáveis pelos momentos mais engraçados e marcantes da minha vida universitária.

Aos meus amigos de Cajuru, Eduardo e Matheus Pascoal, Rafael, Piru, Leandrino, Mário, J. P. Salgueiro, Luíz Otávio e João Batista.

Ao meu amigo Elkin Rugeles, pela enorme ajuda com o Latex.

E por fim, as famílias Silva e Scoca, simplesmente por serem as melhores famílias do mundo.

Lista de Figuras

1.1	Função densidade de probabilidade radial para o Gd^{+} , calculado por teoria de Hartree-Fock.	3
1.2	Níveis de energia dos íons de Er^{+3} considerando a interação Coulombiana, o acoplamento spin-órbita e o desdobramento Stark.	4
1.3	Transições eletrônicas entre os níveis de energia do Er^{+3} resultantes do acoplamento spin-órbita.	5
1.4	Estruturas cristalinas das fases: A) Rutilo; B) Anatásio e C) Bruquita.	6
2.1	Representação da câmara de deposição utilizada para o crescimento das amostras.	9
2.2	Desenho esquemático da adaptação realizada no alvo de Ti para acomodação dos pedaços de Er.	9
2.3	Sistema de Deposição e Análise do Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas.	10
3.1	Deslocamento químico para as camadas $4d$ do érbio, $2p$ do titânio e $1s$ oxigênio e nitrogênio, respectivamente.	14
3.2	Deconvolução dos espectros da região $2p$ do titânio e $1s$ do oxigênio e nitrogênio.	15
3.3	Espectros na região $2p$ do titânio comparados para antes e depois do tratamento térmico.	17
3.4	Espectros na região $1s$ do oxigênio comparados para antes e depois do tratamento térmico.	18
3.5	Espectros na região $4d$ do érbio comparados para antes e depois do tratamento térmico.	19
3.6	Espectro da região $1s$ do nitrogênio após o tratamento térmico.	20
3.7	Difratogramas comparando as fases cristalinas das amostras antes e após o tratamento térmico.	21
3.8	Espectros Raman para tratamento térmico à $250^{\circ}C$ e $500^{\circ}C$	21
3.9	Espectros Raman para tratamento térmico à $750^{\circ}C$ e $1000^{\circ}C$	22

3.10	Espectros de fotoluminescência para as amostras tratadas termicamente à $250^{\circ}C$ e $500^{\circ}C$	23
3.11	Espectros de fotoluminescência para as amostras tratadas termicamente à $750^{\circ}C$ e $1000^{\circ}C$	24
3.12	PL após o tratamento térmico medido a $10K$ e a temperatura ambiente, na região visível.	25
3.13	Razão entre as intensidades das transições $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ em função da temperatura.	26
3.14	Espectro de fotoluminescência após o tratamento térmico obtido a $10K$ e a temperatura ambiente, na região do infravermelho próximo.	27
D.1	Esquema dos níveis de energia envolvidos nas medidas por XPS	51
D.2	Esquema do espectrômetro de elétrons	53
E.1	Desenho esquemático para obtenção da lei de Bragg.	55
E.2	Esquema da difração de raio-x com baixo ângulo de incidência, para um material policristalino.	57
E.3	Montagem experimental do equipamento utilizado para as medidas de raio-x à baixo ângulo.	58
F.1	Tipos de espalhamento da luz: Rayleigh, Stokes e Anti-Stokes.	60
F.2	Imagem do equipamento utilizado nas medidas de espectroscopia Raman.	63
G.1	Diagrama esquemático de um processo de fotoluminescência para materiais de <i>gap</i> direto e indireto.	65
G.2	Exemplo de PL intrínseca e extrínseca usando o espectro de PL após TT à $500^{\circ}C$, sem a retirada do <i>background</i>	66
G.3	Montagem experimental para as medidas de fotoluminescência.	67

Lista de Tabelas

2.1	Fluxo de oxigênio durante o crescimento dos filmes.	11
3.1	Concentração relativa em porcentagem atômica dos elementos que compõem os filmes finos e a relação entre a concentração atômica inicial de nitrogênio por oxigênio, $[N_{ad}]/[O_{ad}]$	14

Capítulo 1

Apresentação

Desde o trabalho pioneiro de Ennen et al. [1] na década de 80, a dopagem de semicondutores com íons de terras-raras (TR) tem recebido uma crescente atenção devido a possibilidade de combinar as propriedades eletrônicas dos semicondutores com as ópticas dos íons TR. Íons TR di ou trivalentes são conhecidos por exibirem um espectro de luminescência estreito e bem definido, que provém de transições internas dos níveis $4f$. Além disso, através da combinação apropriada de diferentes íons TR e matrizes hospedeira, é possível obter luminescência em comprimentos de onda que se estendem por quase toda a gama do espectro infravermelho-visível-ultravioleta. Com esta perspectiva, a procura de novas redes cristalinas hospedeiras torna-se interessante para a observação de novos fenômenos de emissão tanto no espectro visível como no infravermelho próximo.

Pelas razões salientadas, o crescimento e caracterização de filmes finos de TiN_xO_y dopados com impurezas de Er representa um material interessante pelo fato de possuir um *gap* relativamente largo e modificável em função de sua estequiometria. Ainda a presença do nitrogênio influencia a fase de cristalização da matriz hospedeira e assim modifica o ambiente químico que atua sobre os átomos de Er diluídos no material.

1.1 Introdução

Devido as propriedades eletrônicas dos íons de Er^{+3} , muitos materiais semicondutores são dopados com Er com diferentes objetivos. As aplicações desses tipos de materiais incluem áreas da microeletrônica e telecomunicações. Como a base da microeletrônica atual é o Si , existem muitos estudos envolvendo a dopagem de silício cristalino [2, 3, 4] e amorfo [5, 6, 7, 8] com átomos de érbio. Outros semicondutores do tipo III-V, devido ao potencial optoeletrônico para construção de LED's e lasers foram dopados com terras-raras [9, 10]. Também são frequentes os estudos envolvendo outros materiais de *gap*

grande, tais como TiO_2 , na fabricação de guias de onda planar dopado com érbio [11, 12]. Este último possui uma energia de dispersão de fônons menor que o SiO_2 , o que diminui a taxa de transições não-radiativas, aumentando assim a eficiência da fotoluminescência.

Os elementos chamados terra-rara são caracterizados por serem os primeiros que começam a preencher os orbitais d , constituindo um subgrupo da coluna 3 da tabela periódica. Assim o Escândio (Sc) tem um elétron no orbital $3d$, o Ítrio (Y) no $4d$, o Lantânio (La) no $5d$ e finalmente o Actínio (Ac) no orbital $6d$. Depois do Sc e do Y, os elétrons continuam ocupando os orbitais d disponíveis.

Quando inseridos numa matriz isolante ou semicondutora, todos os elementos TR se ionizam no estado trivalente (TR^{3+}), com elétrons opticamente ativos na camada $4f$, que não participam diretamente das ligações químicas por estarem blindados de campos elétricos externos pelas camadas eletrônicas mais externas $5s$ e $5p$. Alguns elementos também podem assumir outro estado de valência (TR^{2+} para os elementos Sm, Eu e Yb ou TR^{4+} para os elementos Ce, Pr e Tb), sendo um exemplo surpreendente das regras de Hund¹, que nos diz que os níveis eletrônicos com camada totalmente preenchida, semi preenchida ou totalmente vazia possuem maior estabilidade.

Como os elétrons da camada $4f$ não participam das ligações químicas (chamados então de elétrons de caroço), a estrutura dos níveis eletrônicos de um íon TR inserido numa matriz hospedeira pode ser modelada como um sistema composto por um íon TR isolado com a adição de interações mais fracas (repulsão Coulombiana intereletrônica e acoplamento spin-órbita, ambas para os elétrons da camada $4f$) de forma a cada vez mais se aproximar do caso real.

Outro aspecto importante que ocorre quando íons TR são incorporados em uma matriz sólida (cristalina ou não), são os campos elétricos provenientes dos átomos ligados quimicamente aos íons, que produzem um campo efetivo, denominado campo cristalino, responsável por quebrar a simetria esférica do sistema livre, causando um desdobramento nos níveis de energia dos átomos (chamados níveis Stark, devido ao efeito que leva esse nome [14]). A forma do desdobramento desses níveis é consequência da intensidade do campo e da simetria do sítio ocupado pelo íon TR. A presença do

¹As regras de Hund são usadas para determinar o estado fundamental de um átomo multieletrônico. A primeira delas diz que para uma determinada configuração eletrônica, o termo com multiplicidade máxima possui a menor energia, onde a multiplicidade é igual a $2S + 1$ (S é o momento angular de spin total). A segunda afirma que, para uma dada multiplicidade, o termo com o maior valor do momento angular orbital total L é o que possui a menor energia. E finalmente, a terceira regra nos diz que, para um determinado termo, se o átomo tiver metade ou menos da subcamada externa preenchida, o nível com o menor valor do momento angular total J (onde $J = L + S$) terá a menor energia. E se o átomo tiver mais da metade da subcamada externa preenchida, o nível com o maior valor de J será o de menor energia [13].

campo gerado pela matriz sólida causa um desdobramento da ordem de centésimos de eV , podendo ser consideradas perturbações independente do tempo na Hamiltoniana atômica.

Um tratamento mais detalhado da teoria envolvendo esses conceitos pode ser encontrada no Apêndice A, que aborda a aproximação do campo central e os tipos de interações (consideradas perturbações), sobretudo o acoplamento intermediário, regime que descreve a interação dos íons TR com seu ambiente químico (ou campo cristalino).

Deste modo, íons TR apresentam emissão radiativa (luminescência) quando estão incorporados em matrizes sólidas devido as transições eletrônicas intra camada $4f$, que são observadas em uma grande variedade de materiais. Devida a blindagem parcial das camadas mais externas $5s^2$ e $5p^2$, o comprimento de onda envolvido nessas transições intra- $4f$ são insensíveis a temperatura e fracamente dependente da matriz hospedeira, apesar do formato do pico e sua intensidade sofrerem influência direta do ambiente químico ao qual os íons estão sujeitos. A blindagem dos níveis $4f$ pelos níveis $5s^2$ e $5p^2$, calculados por teoria de Hartree-Fock para o Gd^{+} [15], pode ser observado na Fig. 1.1.

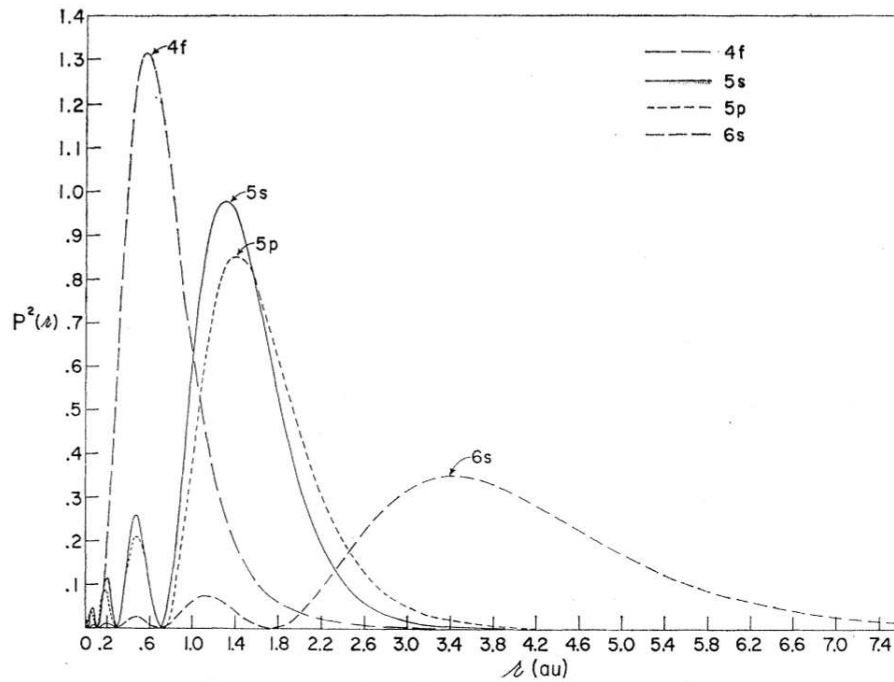


Figura 1.1: Função de distribuição radial para o Gd^{+} , calculado por teoria de Hartree-Fock. Ela mostra a blindagem causada pelas camadas $5s^2 5p^6$ completas aos elétrons da camada $4f$.

Devido a concorrência entre blindagem das camadas mais externas e a influência do ambiente químico no qual os íons TR estão inseridos, existem muitas possibilidades

para o formato e a intensidade dos picos de fotoluminescência, além da possibilidade de mudança na probabilidade de transição entre os elétrons da camada $4f$, que podem ser escolhidas conforme a aplicação desejada. Neste sentido, este trabalho foi concebido com o objetivo de variar o ambiente químico ao qual os íons de Er^{+3} estão sujeitos, através de tratamento térmico sequencial em atmosfera de oxigênio, e então verificar como suas modificações influenciam na fotoluminescência dos filmes finos de TiN_xO_y .

1.2 Íons Er^{+3}

O érbio, símbolo químico Er , é um elemento da família dos lantanídeos de número atômico 68, cuja configuração eletrônica é dada por $[Xe] 4f^{12} 6s^2$. Porém, quando diluído em matrizes isolantes ou semicondutoras, adquire oxidação trivalente, e a configuração eletrônica torna-se $[Xe] 4f^{11}$. Seguindo a notação espectroscópica dada por $^{2S+1}L_J$ e respeitando as regras de Hund para preenchimento de orbitais atômicos, o estado fundamental para o Er^{+3} é denotado pelo símbolo $^4I_{15/2}$.

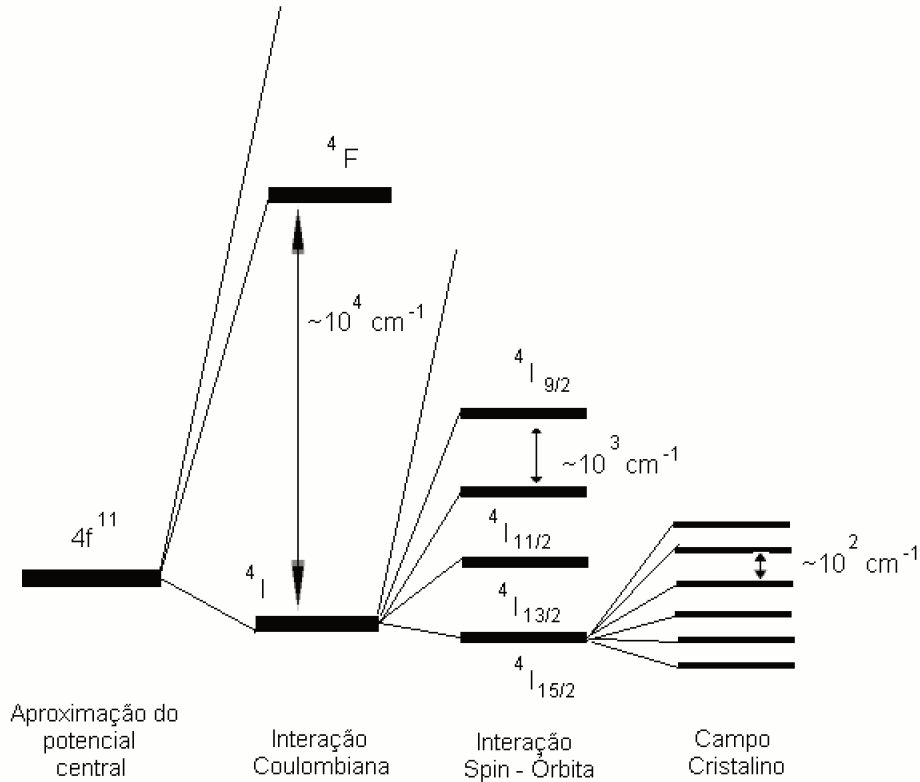


Figura 1.2: Níveis de energia dos íons de Er^{+3} considerando a interação Coulombiana, o acoplamento spin-órbita e o desdobramento Stark.

A Fig. 1.2 indica os níveis de energia para os íons de Er^{+3} considerando to-

das as interações, ou seja, a configuração eletrônica sob a ação do campo nuclear, o desdobramento destes devido a repulsão eletrônica, além do desdobramento causado pelo acoplamento spin-órbita, interação de onde surgem os níveis de energia que originam as transições eletrônicas de nosso interesse, e o desdobramento Stark, causado pela influência do campo cristalino (ou ambiente químico). A figura também mostra aproximadamente a ordem da diferença entre cada um dos níveis, lembrando que $1 \text{ eV} = 8065,5 \text{ cm}^{-1} \sim 10^4 \text{ cm}^{-1}$.

Um esquema dos níveis de energia dos íons trivalentes do *Er* considerando apenas o acoplamento spin-órbita pode ser visto na Fig. 1.3. Aqui pode-se ver mais claramente o estado fundamental e alguns dos estados excitados do Er^{+3} , assim como o comprimento de onda envolvido em cada transição. Note aqui que as transições devido ao íons de Er^{+3} ocorrem na região do infravermelho próximo (NIR, sigla em inglês para Near InfraRed) e visível do espectro eletromagnético. As emissões no infravermelho devem-se as transições ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e as emissões no visível provêm das transições ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$. Vale notar que a transição do primeiro estado excitado para o estado fundamental, ${}^4I_{13/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, corresponde a uma emissão de comprimento de onda $\sim 1540 \text{ nm}$, valor que equivale justamente a terceira janela de mínimo de perda de energia em fibras ópticas a base de sílica [16], possuindo um grande interesse da área de comunicação óptica.

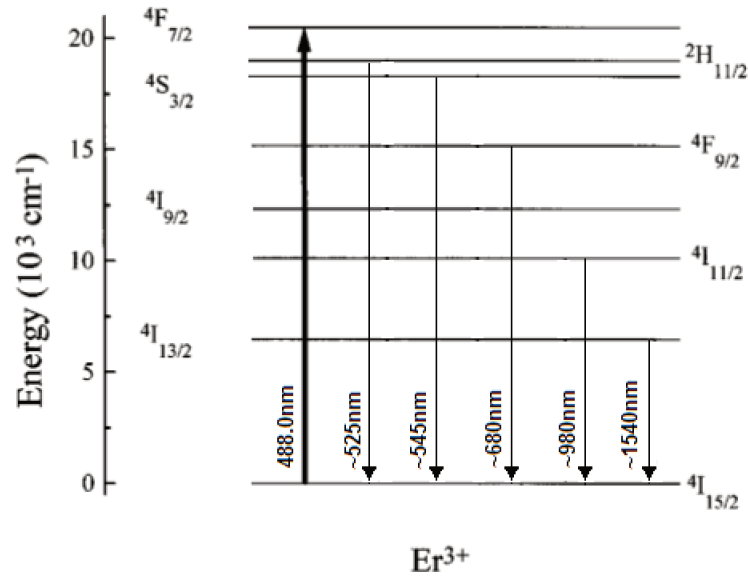


Figura 1.3: Transições eletrônicas entre os níveis de energia do Er^{+3} resultantes do acoplamento spin-órbita (adaptado da referência [5]).

Como veremos na próxima seção, não são todas as transições dos estados excitados

para o estado fundamental que são permitidas, e por isso não observamos a emissão devido a transição $^4I_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, por exemplo. Para saber quais transições são possíveis, é necessário entender as regras de seleção. No caso das transições intra- $4f$, essas regras de seleção foram modificadas pela teoria desenvolvida pelos cientistas Brian Judd e George Ofelt, que fornece não só quais transições são possíveis como também calcula a intensidade de cada uma delas. Maiores informações sobre as regras de seleção e uma visão geral da teoria de Judd-Ofelt podem ser encontrados nos Apêndices [B](#) e [C](#).

1.3 Propriedades do TiO_2

Nesta seção será apresentada algumas propriedades importantes do TiO_2 para os objetivos deste trabalho. Como será discutido ao longo da dissertação, as amostras iniciais contêm nitrogênio, que após o tratamento térmico realizado em atmosfera de oxigênio, evoluem para estruturas cristalinas do TiO_2 como anatásio, bruquita e rutilo sem a presença de nitrogênio, embora este influencia o resultado da cristalização.

Estas últimas fases cristalinas são as formas do TiO_2 mais abundantes na natureza, sendo que a fase rutilo (tetragonal ($4/mmm$) do grupo espacial ($P4_2/mnm - D_{4h}^{14}$)) a anatásio (tetragonal ($4/mmm$) do grupo espacial ($I4_1/amd - D_{4h}^{19}$)) possuem uma maior importância industrial, já que a fase bruquita (ortorrômbico (mmm) do grupo espacial ($Pbca - D_{2h}^{15}$)) é mais rara e de difícil obtenção [\[17\]](#). O *gap* da fase rutilo varia aproximadamente entre $3,0 - 3,1 eV$, da fase anatásio entre $3,2 - 3,3 eV$ [\[18\]](#) e da fase bruquita entre $3,3 - 3,4 eV$ [\[19\]](#). Na Fig. [1.4](#) pode-se ver as estruturas cristalinas das fases rutilo, anatásio e bruquita, respectivamente [\[20\]](#), onde as esferas cinzas representam o titânio e as vermelhas representam o oxigênio. Maiores informações sobre o distância entre as ligação $Ti - O$ e $O - O$ podem ser encontradas em [\[21\]](#).

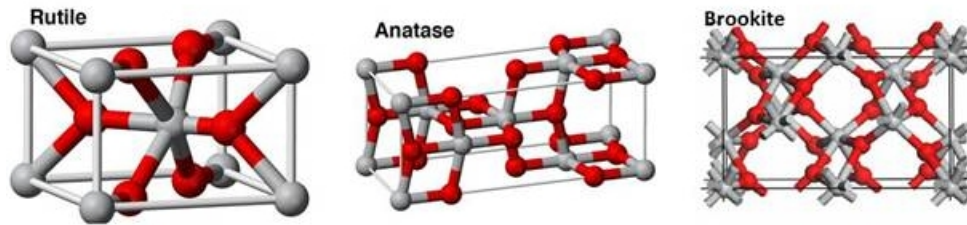


Figura 1.4: Estruturas cristalinas das fases: A) Rutilo; B) Anatásio e C) Bruquita [\[22, 23\]](#).

É importante notar que o próprio TiO_2 pode ser obtido através de muitas técnicas e para diversas finalidades. Técnicas tais como sol gel, evaporação, *sputtering* são

exemplos de métodos usados na obtenção de TiO_2 . Algumas aplicações importantes são na fotocatalise, conversão fotovoltaicas e dispositivos eletro e fotoeletrocromicos [24]. Finalmente, gostaríamos de salientar que neste trabalho a obtenção do TiO_2 dopado com Er ($TiO_2 : Er$) via tratamento térmico do TiN_xO_y dopado com Er ($TiN_xO_y : Er$) realizado em atmosfera de oxigênio, permitiu modificar o ambiente químico dos íons de érbio e assim observar fenômenos originais nos espectros de PL. Isto deve-se, de alguma maneira, ao fato do fenômeno de cristalização depender da presença do N na estrutura inicial dos filmes.

Capítulo 2

Métodos Experimentais

Neste capítulo será apresentado os métodos experimentais utilizados para o crescimento dos filmes finos e o tratamento térmico realizado nas amostras estudadas neste trabalho, assim como os parâmetros utilizados na deposição de tais filmes. O sistema de deposição encontra-se no Lab. de Pesquisas Fotovoltaicas do Dep. de Física Aplicada (DFA) pertencente ao Instituto de Física “Gleb Wataghin” da Unicamp.

2.1 Sistema de Deposição

Os filmes finos de TiN_xO_y dopados com Er foram crescidos através da técnica Ion Beam Deposition (IBD) em um sistema que possui um conjunto de bombas de vácuo capaz de atingir e manter a câmara de deposição em alto-vácuo ($\sim 10^{-7}mbar$), um porta alvo giratório com capacidade para até 4 alvos, um porta amostra cuja temperatura pode ser controlada e duas células Kaufman (canhão de *sputtering*), uma direcionada para o porta alvo e outra direcionada para o porta amostra. Porém, apenas a célula Kaufman direcionada para o alvo de $Ti+Er$ foi utilizada como canhão de íons, sendo que a outra serviu apenas como entrada para os gases [25].

A fig. 2.1 mostra um desenho esquemático da câmara de deposição do Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas do Dep. de Física Aplicada.

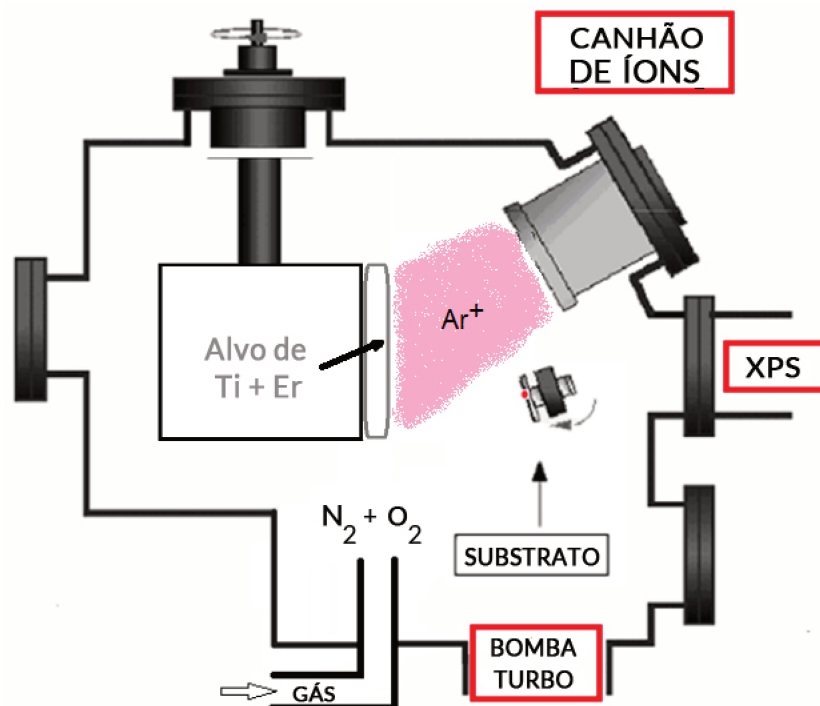


Figura 2.1: Representação da câmara de deposição utilizada para o crescimento das amostras.

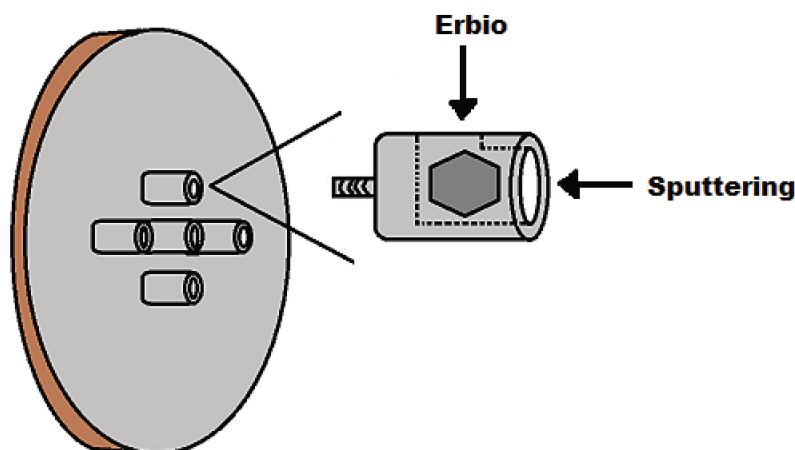


Figura 2.2: Desenho esquemático da adaptação realizada no alvo de Ti para acomodação dos pedaços de Er.

Uma visão melhor da adaptação realizada no alvo de titânio para comportar pequenos pedaços de érbio metálico pode ser visto na Fig. 2.2. O alvo de titânio possui um diâmetro de 12 cm , enquanto que as dimensões dos cilindros (também de titânio) são $1,3\text{ cm}$ de diâmetro por $1,5\text{ cm}$ de comprimento. Porém, o diâmetro da abertura frontal

dos cilindros do qual os pedaços de érbio podem sofrer *sputtering* é de $0,5\text{ cm}$. Os cilindros de titânio possuem ainda uma abertura na parte superior, por onde os pedaços de érbio são introduzidos. Já os pedaços de érbio não possuem uma geometria específica e foram introduzidos nos cilindros de forma a ficarem com a maior área possível exposta, aumentando a probabilidade do *sputtering* neste elemento acontecer.

O interessante desse sistema de deposição é o fato dele ser conectado, através de uma câmara de transporte, que também possui um vácuo da ordem de 10^{-7} mbar , à uma câmara de análise por XPS, permitindo assim uma análise “*in situ*” das amostras. Um esboço do sistema completo pode ser visto na Fig. 2.3, onde pode ser visto a câmara de deposição, a câmara de entrada, a câmara de transporte e câmara do XPS, assim como o sistema de vácuuo envolvido em cada uma delas.

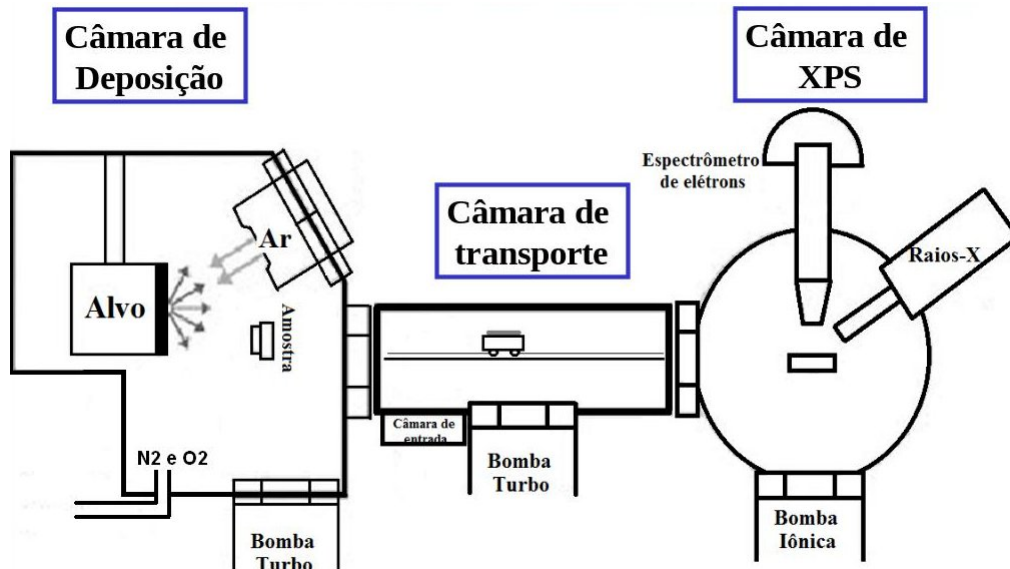


Figura 2.3: Sistema de Deposição e Análise do Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas.

2.2 Parâmetros de Deposição

Durante a deposição dos filmes, a célula Kaufman direcionada para o alvo de $Ti + Er$ foi alimentada com um fluxo de $7,5\text{ sccm}$ de Argônio e ajustada para uma corrente nominal de 90 mA e energia de $1,5\text{ KeV}$, resultando numa densidade de corrente para os íons de Ar^+ de 13 mA/cm^2 . A deposição dos filmes foi realizada à temperatura de 500°C durante 30 minutos, sobre substrato de silício cristalino com dimensões $2 \times 1\text{ cm}^2$, de direção cristalina $\langle 111 \rangle$. Para a obtenção de filmes finos de TiN_xO_y dopados com Er , foi criada uma atmosfera de nitrogênio e oxigênio, que foram introduzidos pelo canhão de *assisting* apenas com a energia térmica $K_B T$, ou seja, sem receberem energia cinética

do canhão.

A Tabela 2.1 a seguir apresenta o fluxo de oxigênio durante a deposição, que foi aumentado constantemente de 0,4 *sccm* a 1,2 *sccm*, enquanto o fluxo de nitrogênio foi fixado em 8,5 *sccm*, pois da experiência adquirida por trabalhos anteriores realizados em nosso grupo [26], estes valores resultam na estequiometria por nós desejada.

Amostra	Fluxo de O_2 (sccm)
#07	0,4
#08	0,8
#09	1,2

Tabela 2.1: Fluxo de oxigênio durante o crescimento dos filmes.

Com os valores de fluxos escolhidos para os gases, a pressão durante a deposição permaneceu constante em aproximadamente $5 \times 10^{-4} \text{ mbar}$. Vale citar que, apesar da Tabela 2.1 conter apenas 03 amostras, durante todo o trabalho foram realizadas em torno de 15 amostras, porém a maioria delas não exibiu um comportamento interessante para incluí-las nessa dissertação.

2.3 Tratamento Térmico

Com o objetivo de modificar controladamente o ambiente químico dos filmes finos, o que consequentemente modifica as características de emissão devida as transições intra-4f dos íons de Er^{+3} , os filmes finos foram submetidos a um tratamento térmico. Este tratamento térmico (TT) foi realizado no Laboratório de Filmes Finos do Instituto de Física da USP-São Carlos, sob a supervisão do Prof. Dr. Ricardo Zanatta.

Com o objetivo de aumentar controladamente o *gap* dos filmes, que são condutores elétricos para as concentrações atômicas de nitrogênio inicial nos filmes (vide Tabela 3.1 no próximo capítulo), escolhemos realizar um TT sequencial, durante 30 minutos, sob atmosfera de O_2 às seguintes temperaturas: $250^\circ C$, $500^\circ C$, $750^\circ C$ e $1000^\circ C$.

Para cada etapa do TT realizou-se medidas de fotoluminescência (na região visível) e espectroscopia Raman, possibilitando a investigação da estrutura cristalina dos filmes e sua relação com a fotoluminescência, como veremos no próximo capítulo. Antes do TT, as amostras foram analisadas por XPS e XRD à Baixo Ângulo, técnicas que permitiram obter informações como a concentração atômica de cada elemento presente nos filmes finos, o estado de oxidação de cada um deles e a estrutura cristalina dos filmes. E, após o TT, realizou-se medidas de fotoluminescência no infravermelho próximo, XRD à

Baixo Ângulo e XPS, com o objetivo de verificar a estrutura cristalina dos filmes, quais elementos e seu estado atômico e como isso se relaciona com a fotoluminescência.

Capítulo 3

Resultados e Discussão

A seguir apresentamos o significado da legenda utilizada em boa parte dos gráficos presentes nesta dissertação. O sub-índice “*ad*” que aparece nos elementos nitrogênio e oxigênio refere-se a sigla da abreviação em inglês para “as deposited”, ou seja, se referem as propriedades originais dos filmes, da maneira como foram depositados, sigla que também aparece na legenda dos gráficos. Além da sigla *ad* (ou *AD*), a legenda dos espectros e difratogramas também possuem a abreviação “*ta*” (ou *TA*), abreviação em inglês para “thermal annealing”, se referindo a qualquer propriedade dos filmes decorrentes do processo total do tratamento térmico sequencial.

3.1 Concentração Atômica e Estado Eletrônico (XPS)

A partir da área sob cada banda do espectro associada com um elétron foto-emitido presente num espectro de XPS, é possível determinar a concentração atômica relativa de todos os elementos presentes na amostra, como mostrado mais detalhadamente no Apêndice D. Deste modo, a Tabela 3.1 apresenta a concentração atômica relativa de cada elemento que compõem os filmes finos como foram depositados, além da relação $[N_{ad}]/[O_{ad}]$ a fim de nomear as amostras. A maior contribuição do erro no cálculo das concentrações provém da seção de choque de cada elemento e, utilizando o método de Shirley para a retirada do background [27], o erro da concentração fica em torno de 5%.

Como o fluxo de nitrogênio foi mantido constante e o fluxo de oxigênio foi variado de uma amostra para outra, é natural esperar concentrações atômicas relativas diferentes desses elementos em cada amostra. Vale notar que, devido a reatividade entre o titânio e oxigênio ser maior que entre titânio e nitrogênio, mesmo para um fluxo de nitrogênio bem maior que oxigênio, a concentração atômica do oxigênio é sempre maior nas três

Amostra	Φ_{O_2} (sccm)	[Ti]	[O]	[N]	[Er]	$[N_{ad}]/[O_{ad}]$
#07	0,4	31,1	48,0	19,4	1,5	0,4
#08	0,8	30,4	54,3	13,5	1,8	0,24
#09	1,2	31,2	57,3	10,1	1,4	0,17

Tabela 3.1: Concentração relativa em porcentagem atômica dos elementos que compõem os filmes finos e a relação entre a concentração atômica inicial de nitrogênio por oxigênio, $[N_{ad}]/[O_{ad}]$.

amostras. Dessa maneira, foi escolhido a relação $[N_{ad}]/[O_{ad}]$ como uma forma simples de identificar as amostras.

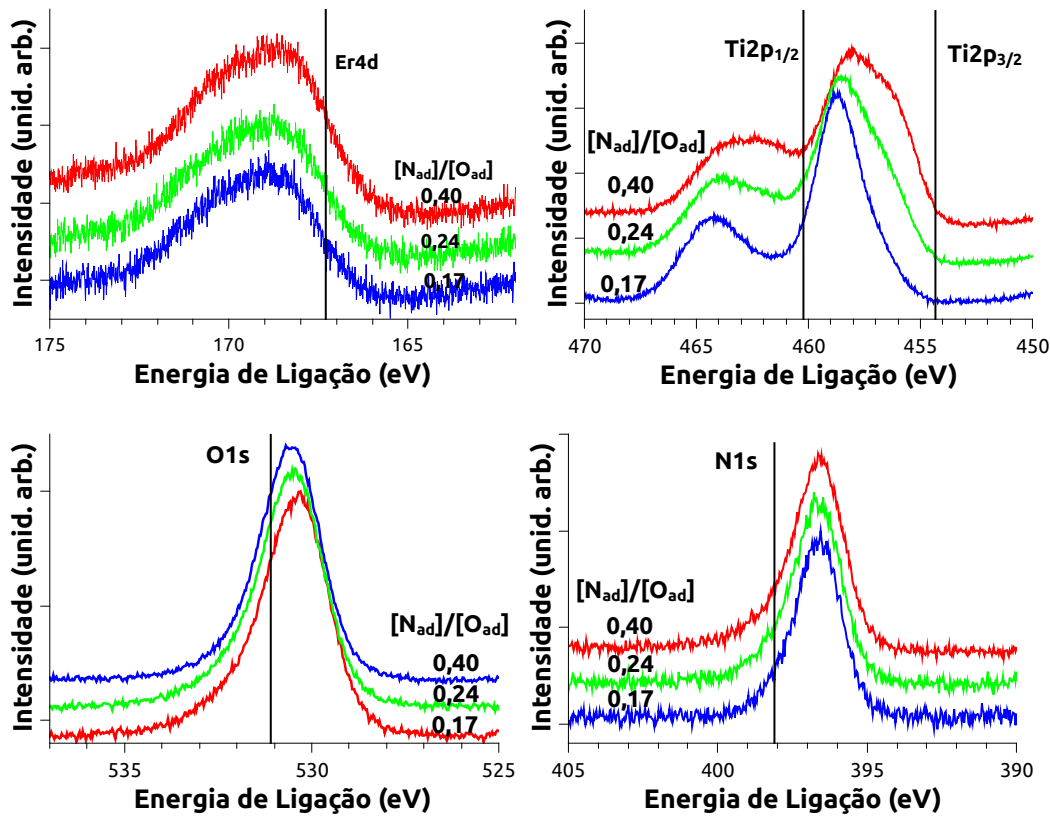


Figura 3.1: Deslocamento químico para as camadas 4d do érbio, 2p do titânio e 1s oxigênio e nitrogênio, respectivamente.

A técnica XPS também nos permite obter informação à cerca do estado eletrônico do nível em análise, já que a energia de ligação de um determinado orbital está relacionada com as propriedades do átomo que o contém [28]. Isso ocorre por causa da estrutura dos orbitais ser única para cada átomo e depender da interação entre os diversos orbitais ocupados que o constituem. Desta forma, a interação é intensa ao ponto de mudar a energia dos orbitais dos níveis de caroço caso haja uma mudança nos níveis mais ex-

ternos, fato que ocorre quando uma ligação química é formada. Este deslocamento na energia de ligação dos elétrons de caroço de um elemento ocorre devido a efeitos de eletronegatividade e é conhecido como “*chemical shift*” (deslocamento químico) [28]. Esse deslocamento pode ser pequeno ou grande, pois depende de fatores como o tamanho do átomo e o orbital de caroço em análise.

Na Fig. 3.1 pode-se observar os espectros com o deslocamento na energia de ligação para os elétrons de caroço do *Er*, *Ti*, *O* e *N*. Note que o deslocamento para o *Er* e *Ti* ocorre para uma energia de ligação maior em relação a suas formas puras (linha vertical preta), ou seja, metálicas, pois eles possuem uma eletronegatividade¹ menor. Já os elementos *O* e *N*, por serem mais eletronegativos, ou seja, possuem um poder maior de atrair elétrons para si, o *chemical shift* é para o sentido de energia de ligação menor (também em relação a linha vertical preta).

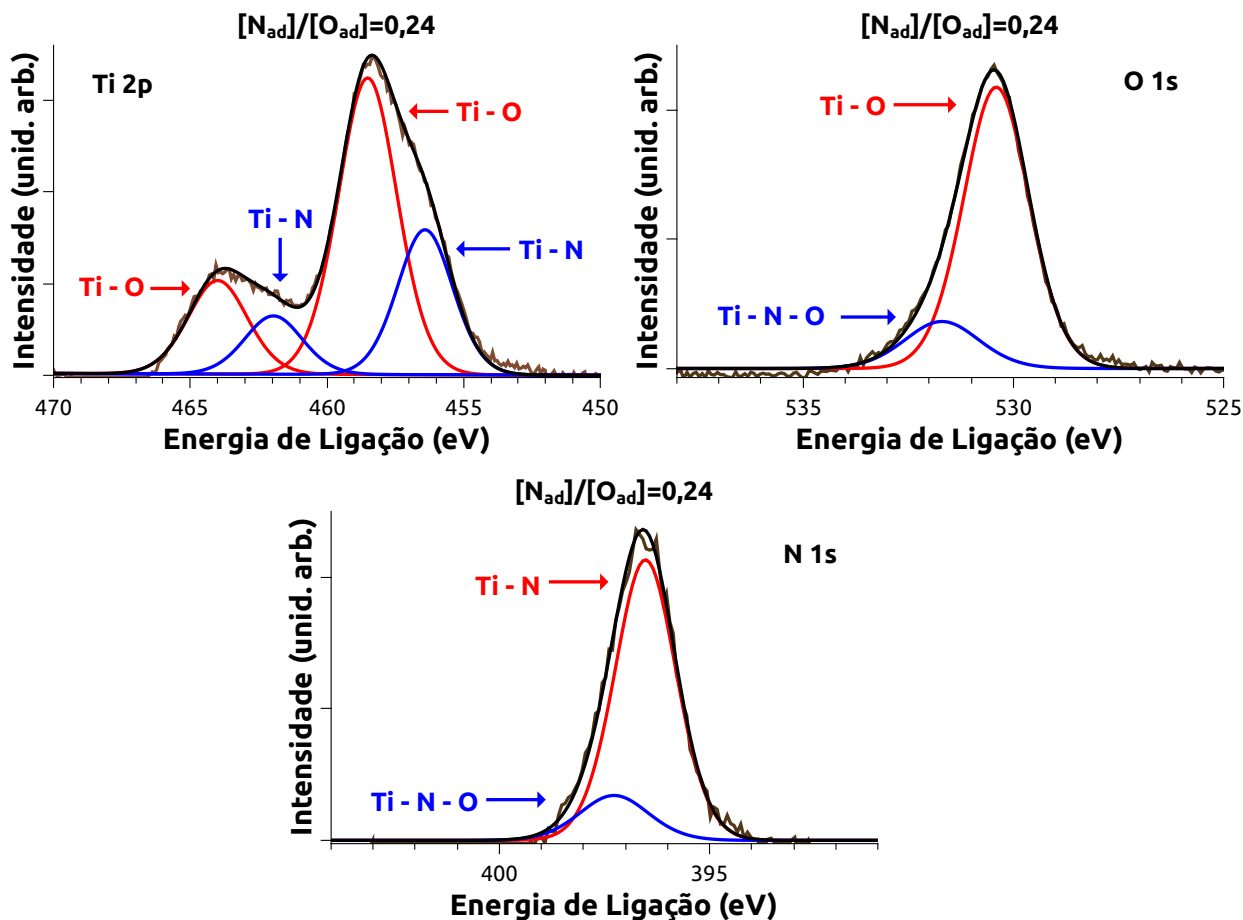


Figura 3.2: Deconvolução dos espectros da região 2*p* do titânio e 1*s* do oxigênio e nitrogênio.

¹ A eletronegatividade mede a tendência de um átomo ganhar elétrons quando uma ligação química é formada.

Além de identificar cada elemento presente na amostra, a deconvolução de um espectro de XPS permite encontrar o estado de oxidação de cada elemento. A deconvolução é feita utilizando curvas gaussianas, cujo o valor central de cada gaussiana é escolhido para ser próximo da energia de ligação entre os possíveis elementos participantes da ligação química. Já a área sob cada gaussiana está relacionada com a proporção da concentração atômica de cada elemento. A Fig. 3.2 apresenta a deconvolução na região dos elétrons de caroço do *Ti*, *O* e *N* para a amostra com $[N_{ad}]/[O_{ad}] = 0,24$, antes do TT. Como pode-se ver, na região do *Ti* (470 à 450 eV) temos duas² curvas gaussianas (em vermelho) devido a ligação química entre *Ti* e *O*, e duas gaussianas (em azul) devido a contribuição da ligação química entre *Ti* – *N*. Como a concentração de *O* é maior que a do *N* para as três amostras, a área sob a contribuição da ligação *Ti* – *O* é maior que a ligação *Ti* – *N* para as três amostras. Para a deconvolução do *O*, pode-se notar uma contribuição grande (em vermelho) devido a ligação entre *Ti* – *O* e uma contribuição mais discreta devido a ligação entre *Ti* – *N* – *O*.

²O orbital $2p$ do titânio possui duas contribuições devido ao acoplamento spin-órbita dos elétrons desse orbital, de forma que a contribuição menos intensa é identificada por $2p_{1/2}$ e a mais intensa por $2p_{3/2}$.

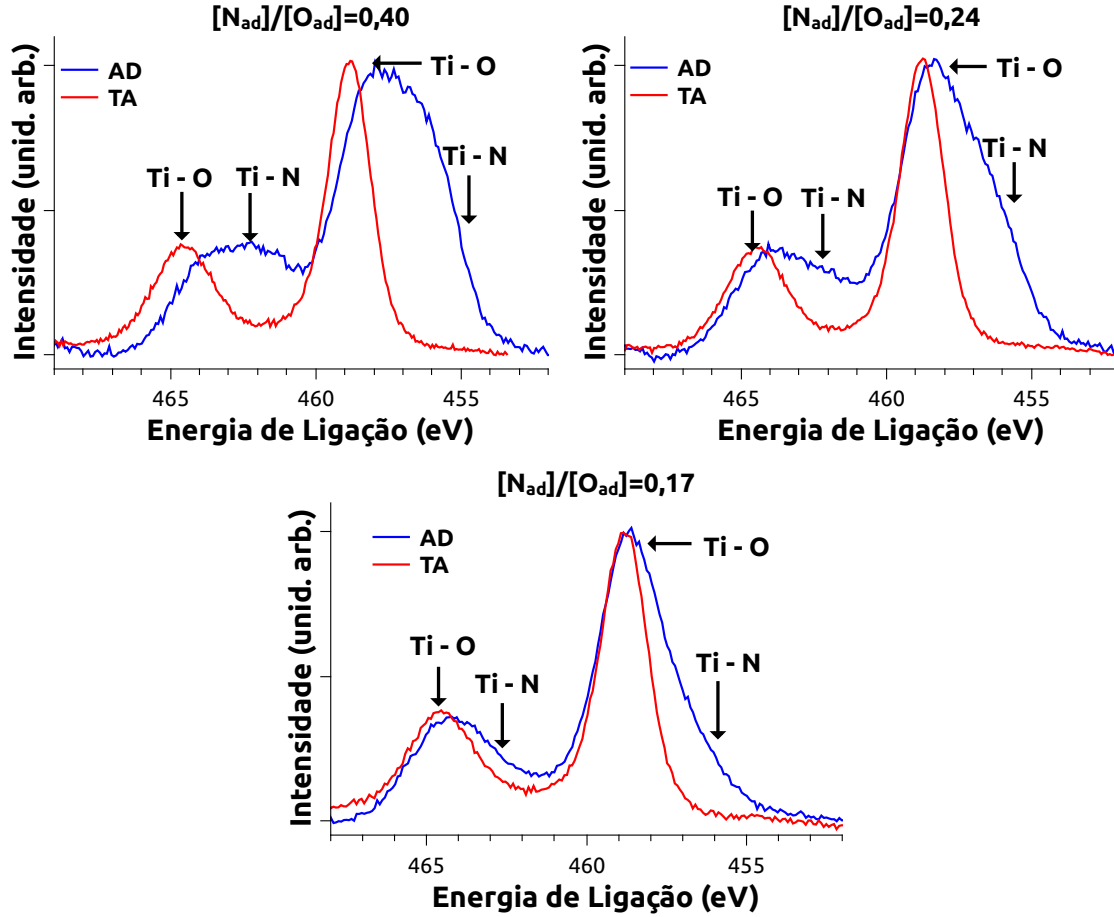


Figura 3.3: Espectros na região $2p$ do titânio comparados para antes e depois do tratamento térmico.

A Fig. 3.3 apresenta os espectros de XPS para o nível $2p$ do titânio antes e após o TT. Antes do tratamento térmico, a amostra com mais nitrogênio inicial apresenta uma grande contribuição da ligação entre $Ti - N$, que diminui conforme a relação $[N_{ad}]/[O_{ad}]$ diminui (linha azul). Porém, após o TT todas as amostras apresentam apenas a contribuição devido a ligação entre $Ti - O$ (linha vermelha), uma indicação de que o nitrogênio evaporou dos filmes.

Para a Fig. 3.4 também temos a comparação antes e depois do TT, mas agora para o pico $1s$ do oxigênio. Conforme a razão $[N_{ad}]/[O_{ad}]$ diminui, pode-se notar um pequeno deslocamento do pico devido a ligação entre $Ti - O$ para o espectro após o TT em relação a amostra original, mas mesmo com esse pequeno deslocamento, a deconvolução continua indicando uma ligação química entre Ti e O . É interessante notar uma contribuição devido a ligação entre $Si - O$, que surge para as amostras após passarem pelo TT, pois este deixou os filmes inhomogêneos, de forma que o silício do substrato aparece nos espectros de XPS.

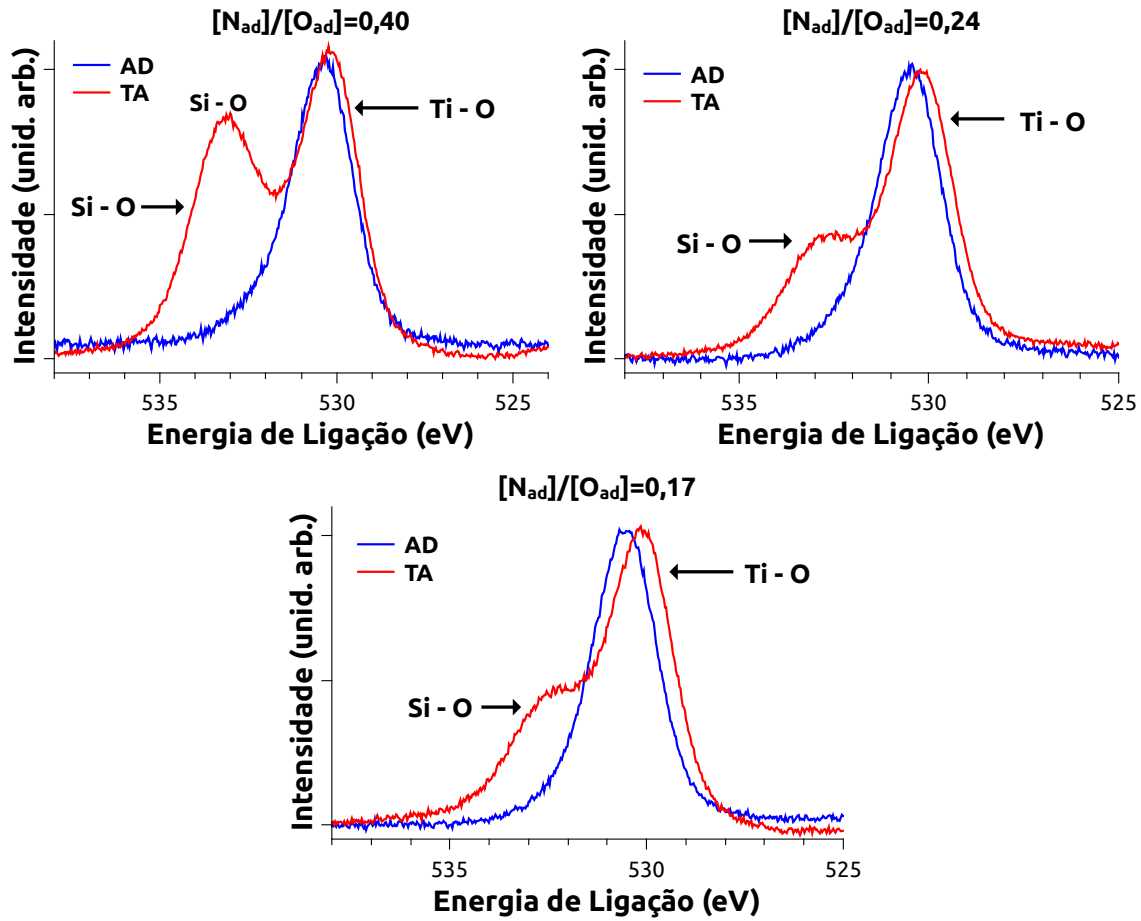


Figura 3.4: Espectros na região 1s do oxigênio comparados para antes e depois do tratamento térmico.

Para o pico 4d do *Er*, não há diferença entre os espectros antes e depois do TT, já que antes do tratamento o chemical shift do érbio indica que ele está formando uma ligação química com o oxigênio e, como o TT foi realizado sob atmosfera de O_2 , o érbio continua se ligando ao oxigênio, como pode ser visto na Fig. 3.5.

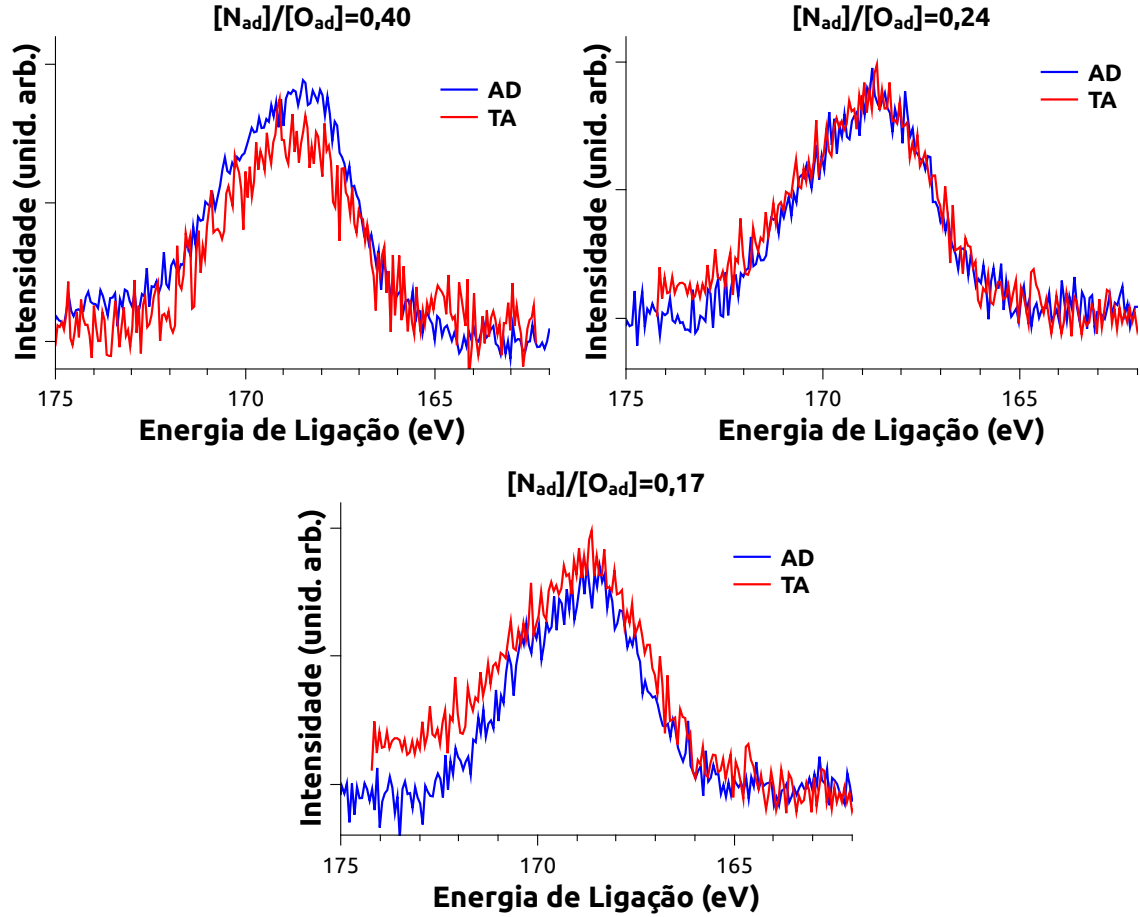


Figura 3.5: Espectros na região $4d$ do érbio comparados para antes e depois do tratamento térmico.

Finalmente, para o pico $1s$ do nitrogênio, pode-se notar na Fig. 3.6 que este elemento desaparece dos filmes após o tratamento térmico, comportamento já observado na região do titânio. Para a amostra com mais nitrogênio inicial, vemos um pico pouco intenso, mas seu máximo não indica ligação química do nitrogênio com nenhum outro elemento do filme, indicando que este pico pode ser algum tipo de "sujeira" presente na superfície do filme fino.

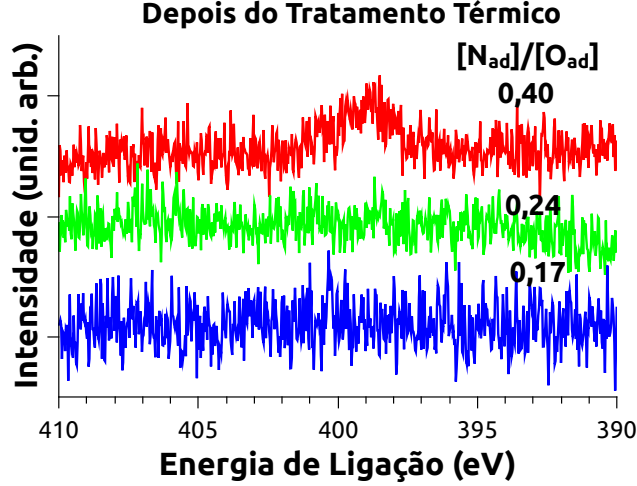


Figura 3.6: Espectro da região 1s do nitrogênio após o tratamento térmico.

3.2 Estrutura Cristalina (XRD e Espectroscopia Raman)

Nesta seção será apresentado a análise acerca da estrutura cristalina dos filmes, investigada através de duas técnicas: Difração de Raio-X à Baixo Ângulo e Espectroscopia Raman. Aspectos gerais da teoria por trás dessas duas técnicas, assim como maiores detalhes da montagem experimental, podem ser encontrados nos Apêndices E e F, respectivamente.

As medidas de XRD foram realizadas nas amostras como foram depositadas, ou seja, antes do TT, e após o final do tratamento térmico à 1000°C , ao passo que as medidas de espectroscopia Raman foram realizadas em cada uma das quatro etapas do tratamento térmico.

Para as medidas de XRD, o comprimento de onda dos fótons incidentes foi $1,54 \text{ \AA}$, correspondente a linha $K\alpha$ do Cu , com inclinação de apenas 1° em relação a superfície da amostra. Na Fig. 3.7 pode-se ver os difratogramas para cada amostra antes e depois do TT. É interessante notar que antes do tratamento, as duas amostras com mais nitrogênio inicial, apresentam fases referentes ao nitreto de titânio, TiN , mas a amostra crescida com maior fluxo de oxigênio (ou seja, menor $[\text{N}_{ad}]/[\text{O}_{ad}]$), apresenta um caráter amorfo, devido aos defeitos na estrutura cristalina causado pelo oxigênio. Porém, ao final do TT, todas as amostras se cristalizaram, majoritariamente, na fase rutilo do dióxido de titânio, TiO_2 , com algumas reflexões referentes a fase bruquita. Todos os difratogramas foram normalizados em relação à reflexão mais intensa de cada amostra,

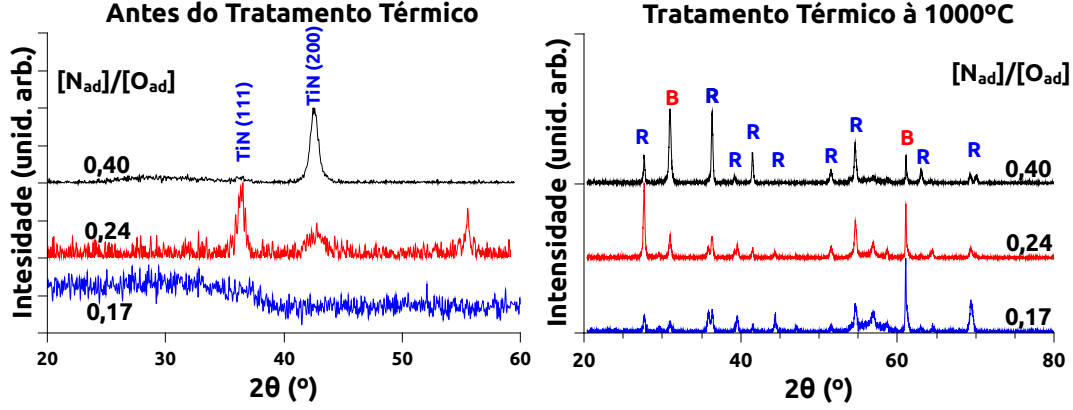


Figura 3.7: Difratomogramas comparando as fases cristalinas das amostras antes e após o tratamento térmico.

pois como os filmes são policristalinos e a medida foi tomada com as amostras paradas em relação ao feixe incidente, não é possível tirar conclusões à cerca das intensidades.

Para obter os espectros Raman, as amostras foram irradiadas com um laser azul, com comprimento de onda 488 nm , funcionando a 10 mW de potência. A medida foi realizada na região do espalhamento Stokes (ver teoria sobre Espectroscopia Raman no Apêndice F). Os espectros foram normalizados em relação ao sinal mais intenso proveniente do substrato de silício, com deslocamento Stokes de 520 cm^{-1} . Este modo vibracional é rotulado TO [29], abreviação em inglês de *Transverse Optic* (Óptico Transverso). Como o substrato de silício possui $400\text{ }\mu\text{m}$ de espessura e os filmes finos aproximadamente 120 nm , o sinal Raman do silício é muito mais intenso que dos filmes finos de TiN_xO_y , e nos espectros aparecem também os espalhamento de 2ª ordem do silício, com deslocamento Stokes em 303 cm^{-1} (2TA - *Transversal Acoustic*) e 950 cm^{-1} (2TO).

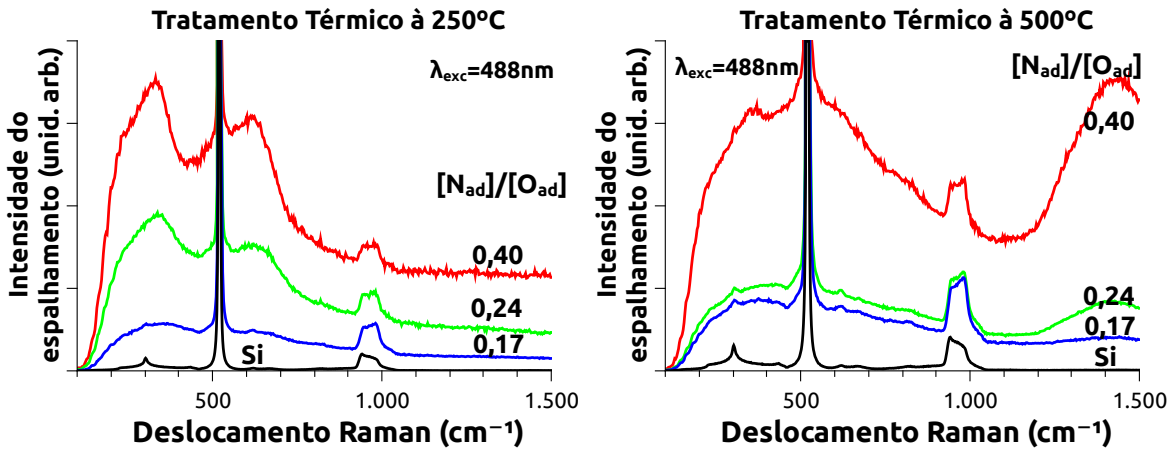


Figura 3.8: Espectros Raman para tratamento térmico à 250°C e 500°C .

Deste modo, na Fig. 3.8 pode-se ver que a primeira etapa do TT à 250°C não modifica a estrutura cristalina inicial dos filmes. Porém, após a 2ª etapa do TT (500°C), é possível notar um pico largo na região de 1400 cm^{-1} para as duas amostras com mais nitrogênio inicial. Como veremos na próxima seção, esse pico deve-se a primeira emissão proveniente dos íons de érbio, indicando que mesmo sem nenhum modo vibracional (indicativo de estrutura cristalina) identificado, o TT a esta temperatura começa a abrir o *gap* óptico dos filmes, permitindo que a emissão de luz provenientes das transições intra- $4f$ dos íons de Er^{3+} escape dos filmes para a região visível. Infelizmente, como não foi utilizado substratos transparentes para o crescimento dos filmes, a informação sobre o valor do *gap* óptico das amostras em função do TT não foi obtida.

A Fig. 3.9 apresenta o espalhamento Stokes para as amostras após passarem pela 3ª e 4ª etapa do TT, ou seja, após serem aquecidas à 750°C e 1000°C durante 30 minutos em atmosfera de oxigênio. Pode-se perceber claramente que TT à 750°C cristalizou os dois filmes finos com mais nitrogênio inicial na fase anatásio do TiO_2 , identificada pelas bandas 144 cm^{-1} e 397 cm^{-1} [30], cujos modos vibracionais são dados pela representação de grupo irreduzível E_g e B_{1g} , respectivamente. Também é possível notar que todas as amostras apresentam o sinal da fotoluminescência ao final do espectro Raman, provindos dos íons de érbio. Já o tratamento à 1000°C foi responsável pela recristalização dos filmes finos na fase rutilo do TiO_2 , identificada pela banda 610 cm^{-1} representada pelo modo vibracional A_{1g} .

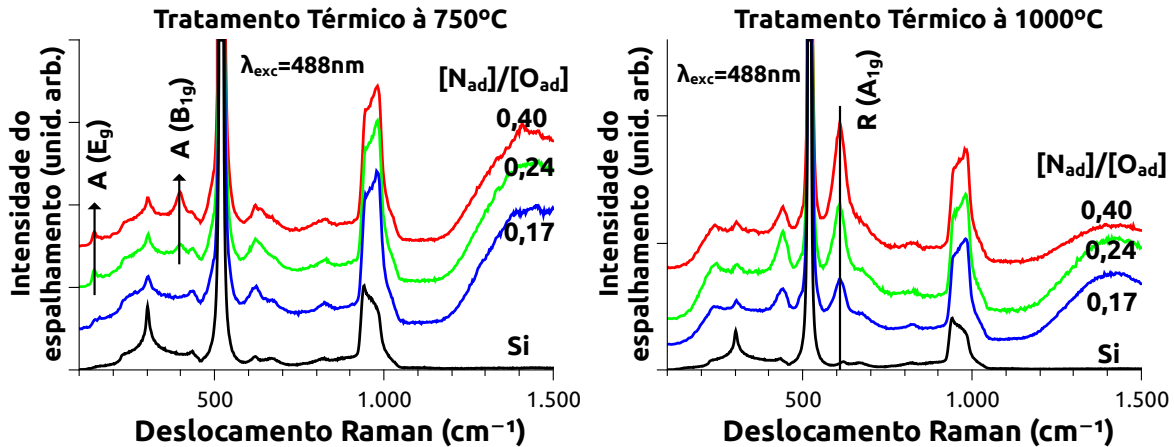


Figura 3.9: Espectros Raman para tratamento térmico à 750°C e 1000°C .

Infelizmente o filtro utilizado no equipamento onde realizou-se as medidas Raman cortou a banda mais intensa da fase bruquita do TiO_2 , cuja banda situa-se 153 cm^{-1} . Devido a estrutura cristalina da bruquita ser ortorrômbica (enquanto anatásio e rutilo são tetragonais), as bandas da bruquita não possuem representações de grupo irre-

dutores. De qualquer maneira, os resultados para a estrutura cristalina dos filmes obtidos por espectroscopia Raman confirmam os resultados obtidos através de Difração de Raio-X à Baixo Ângulo para as amostras após o final do TT.

3.3 Fotoluminescência (PL)

Esta seção apresenta os resultados de fotoluminescência (PL), obtidos na região visível do espectro eletromagnético para cada etapa do tratamento térmico, enquanto que as medidas na região do Infra Vermelho Próximo (NIR - Near InfraRed) foram realizadas apenas ao final do TT. Além disso, também foram obtidos espectros de fotoluminescência na região visível e infravermelho com as amostras resfriadas até a temperatura de 10 K e em temperatura ambiente. Assim como a espectroscopia Raman, as medidas de Fotoluminescência também foram realizadas no Laboratório de Filmes Finos da USP-São Carlos sob a supervisão do Prof. Dr. Antônio Ricardo Zanatta.

O comprimento de onda utilizado para excitar as amostras também foi um laser azul, com $\lambda = 488\text{ nm}$ e 10 mW de potência. Uma breve teoria por detrás do fenômeno da fotoluminescência e uma noção melhor sobre o sistema utilizado para a obtenção dos espectros, pode ser encontrado no Apêndice G.

A Fig. 3.10 apresenta os espectros de PL dos filmes finos após TT à 250°C e 500°C . A 250°C , pode-se notar que a intensidade da luminescência aumenta em função do aumento do comprimento de onda, já indicando que o *gap* óptico dos filmes começa a abrir, pois este comportamento significa que os filmes, antes opacos, estão tornando-se transparentes para a região visível do espectro eletromagnético. É interessante notar que para

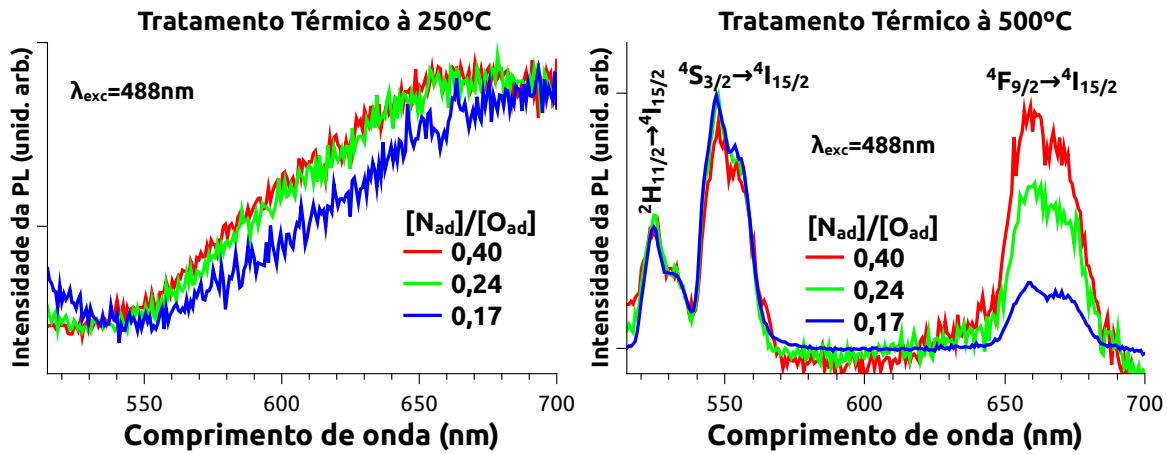


Figura 3.10: Espectros de fotoluminescência para as amostras tratadas termicamente à 250°C e 500°C .

o TT à 500°C (mesma temperatura da deposição dos filmes), o deslocamento Stokes não indica nenhuma estrutura cristalina em especial, mas o espectro de PL já apresenta três emissões devido as transições dos íons de érbio. São duas emissões no verde, devido as transições $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, respectivamente, e uma emissão no vermelho devido a transição $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Vale notar ainda que a intensidade da emissão no vermelho para a amostra com maior nitrogênio inicial ($[N_{ad}]/[O_{ad}] = 0,4$) é comparável com a emissão no verde, em aproximadamente 550 nm , e essa intensidade diminui conforme há menos nitrogênio inicial nos filmes. Essa característica só pode ser a influência do ambiente químico rico em nitrogênio, já que esta emissão não é muito comum na maioria dos materiais dopados com érbio.

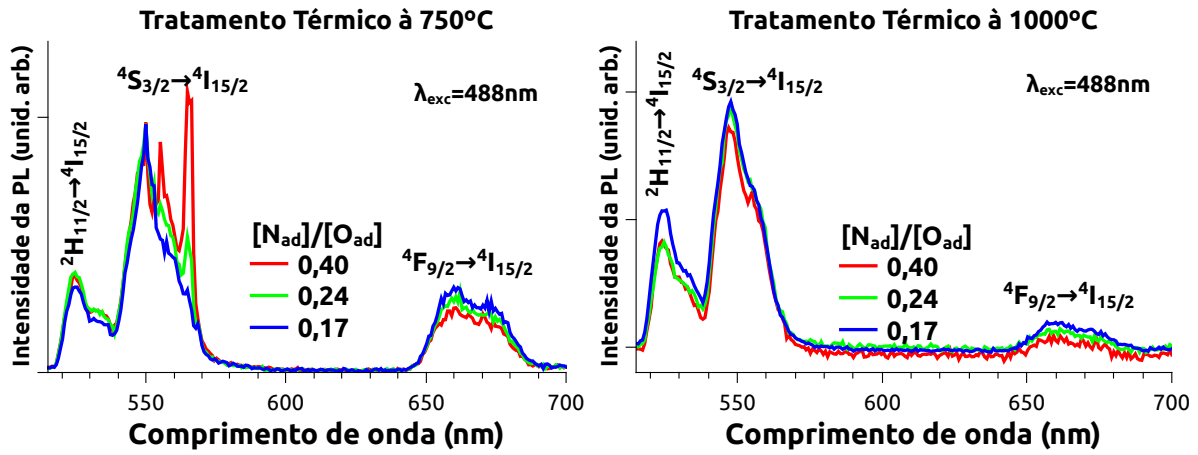


Figura 3.11: Espectros de fotoluminescência para as amostras tratadas termicamente à 750°C e 1000°C .

Continuando a análise do ambiente químico na fotoluminescência dos filmes de TiN_xO_y dopado com Er , vemos que na Fig. 3.11, para o TT à 750°C , temperatura na qual os filmes se cristalizaram na fase anatásio do TiO_2 , a transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ ($\sim 550\text{ nm}$) apresenta três emissões estreitas, justamente devido ao efeito Stark³ causado pelo ambiente químico ao redor do íons trivalentes de érbio. Também percebe-se que a emissão no vermelho teve sua intensidade bem diminuída, como de costume na maioria dos materiais dopados com érbio. E finalmente, quando os íons de Er^{3+} estão sob a influência do ambiente químico propiciado pela fase rutilo do TiO_2 , a emissão em $\sim 550\text{ nm}$ perde o caráter estreito e a emissão no vermelho praticamente desaparece. A emissão em $\sim 525\text{ nm}$ (transição $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) possui um comportamento similar

³O efeito Stark consiste na divisão das linhas espectrais de átomos e moléculas perante um campo elétrico externo. Em nosso caso, o campo elétrico criado pelo ambiente químico ao redor dos íons de Er é o responsável pela quebra de degenerescência dos níveis de energia, como já mostrado na Fig. 1.2.

em todas as etapas do TT, exceto para 250°C , já que não há luminescência devido aos íons de érbio nesta temperatura.

Com o auxílio de um criostato de Hélio, as amostras foram resfriadas até 10 K , temperatura em que mediu-se a PL (VIS) dos filmes após o TT. A comparação entre o espectro de fotoluminescência a 10 K e a temperatura ambiente pode ser visto na Fig. 3.12. À 10 K (linha cheia), vemos que ocorre o desaparecimento da emissão em $\sim 525\text{ nm}$ (transição $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$), pois o nível $^2H_{11/2}$ é termicamente populado a partir do nível $^4S_{3/2}$.

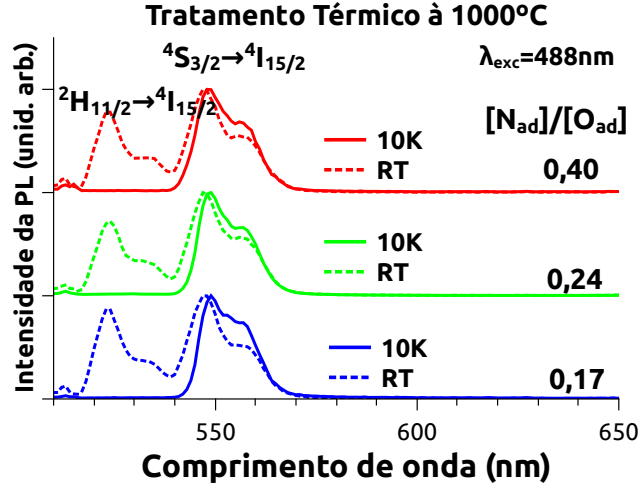


Figura 3.12: PL após o tratamento térmico medido a 10 K e a temperatura ambiente, na região visível.

Esta dependência com a temperatura pode ser expressada pela razão das intensidades $R(T)$ [31] entre os níveis $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$, dada por:

$$R(T) = \frac{I(^2H_{11/2})}{I(^4S_{3/2})} = A \exp\left(\frac{-\hbar\omega}{K_B T}\right) \quad (3.1)$$

onde A é uma constante que leva em conta a probabilidade de emissão radioativa e a degenerescência para os dois níveis considerados. O *gap* de energia entre os níveis $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$ é denotado por $\hbar\omega$ e K_B é a constante de Boltzmann.

A partir da linearização da equação acima, um gráfico de $\log R(T)$ em função de T^{-1} foi plotado, como visto na Fig. 3.13. A extrapolação fornece um coeficiente angular de $\sim 93\text{ meV}$ (750 cm^{-1}), correspondente ao *gap* de energia entre os níveis envolvidos, cujo valor concorda bem com outros trabalhos [32, 33]. Esta dependência da intensidade das emissões com a temperatura inspirou cientistas a proporem medidores de temperatura utilizando esta propriedade [33].

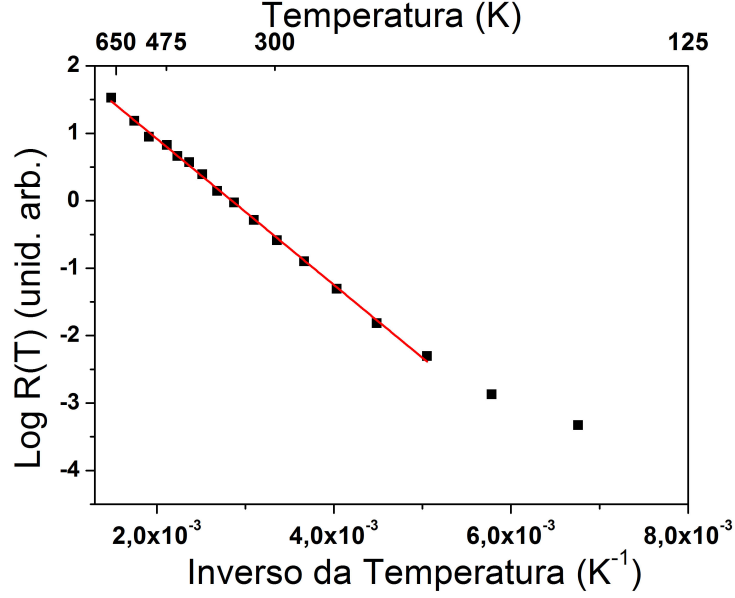


Figura 3.13: Razão entre as intensidades das transições $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ em função da temperatura.

Finalmente, também foi analisada a fotoluminescência das amostras na região do infravermelho próximo, para medidas a 10 K e a temperatura ambiente, como mostrado na Fig. 3.14, onde é possível verificar duas emissões, uma em $\sim 1540\text{ nm}$ devido a transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e outra em $\sim 980\text{ nm}$ devido a transição $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, além de uma pequena emissão em $\sim 1130\text{ nm}$ proveniente do substrato de Silício cristalino devido à excitons livres [34]. Nas medidas realizadas à baixa temperatura, é interessante notar o desaparecimento do “ombro” devido a emissão em $\sim 1500\text{ nm}$ pelo mesmo motivo do comportamento observado na Fig. 3.12.

Apesar da emissão em $\sim 1540\text{ nm}$ devido as transições do íons de Er^{+3} ser a mais estudada nos materiais dopado com este terra-rara, neste trabalho esta emissão não foi acompanhada em cada etapa do tratamento térmico, como foi feito para a região visível. Porém, tudo leva a crer que o formato dessa emissão também seria influenciado pelo ambiente químico ao redor dos íons de érbio, ou seja, esperaríamos uma emissão devido a transição $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ composta por picos estreitos quando a estrutura cristalina dos filmes finos fosse a anatásio, comportamento que se modificaria com a mudança na fase dos filmes ocorresse, ficando com o aspecto visto na Fig. 3.14.

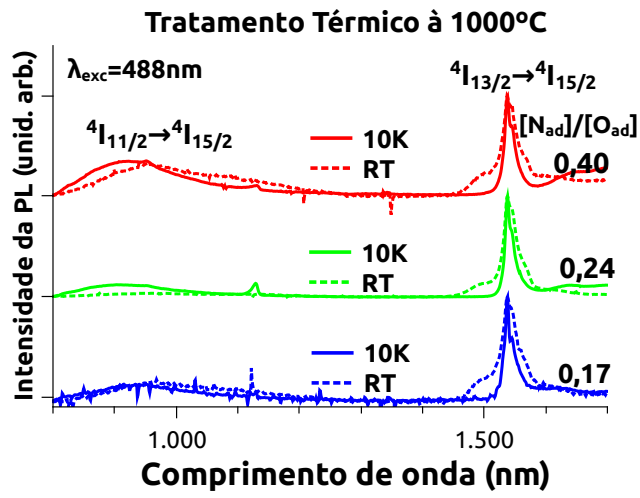


Figura 3.14: Espectro de fotoluminescência após o tratamento térmico obtido a 10K e a temperatura ambiente, na região do infravermelho próximo.

Capítulo 4

Conclusões e Perspectivas

Este trabalho apresenta um estudo sobre a influência do ambiente químico¹ na fotoluminescência de filmes finos de oxi-nitreto de titânio dopados com érbio ($TiN_xO_y : Er$), crescidos por IBD. As três amostras foram crescidas em atmosferas diferentes de N_2 e O_2 , de maneira que a relação $[N_{ad}]/[O_{ad}]$ variou entre 0,17 e 0,4, suficiente para surtir efeitos nas propriedades estruturais e, conseqüentemente, na fotoluminescência dos filmes. Além da relação $[N_{ad}]/[O_{ad}]$ ser diferente em cada amostra, também foi realizado tratamento térmico sequencial, sob atmosfera de O_2 , em quatro temperaturas diferentes, com o objetivo de modificar ainda mais o ambiente químico ao qual os íons de Er^{+3} são submetidos.

Nesse sentido, nota-se que a amostra com maior concentração inicial de nitrogênio, ($[N_{ad}]/[O_{ad}] = 0,4$) quando submetida ao tratamento térmico à $500^\circ C$, apresenta uma emissão na região vermelha ($\sim 680\text{ nm}$, devida a transição $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) do espectro eletromagnético com intensidade comparável à emissão na região verde ($\sim 550\text{ nm}$, devida a transição $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$), sendo que este comportamento não é muito comum na maioria dos materiais dopados com érbio, nos levando a crer que este comportamento deve-se à presença inicial de nitrogênio nos filmes.

Também foi possível notar a influência do ambiente químico nos espectros de PL à $750^\circ C$ e $1000^\circ C$, já que os filmes se recristalizaram nas fases anatásio e rutilo mais bruquita² do TiO_2 , respectivamente. Quando a estrutura cristalina dos filmes indicava a presença da anatásio, nota-se um formato estreito da emissão em $\sim 550\text{ nm}$ (também influenciado pela relação $[N_{ad}]/[O_{ad}]$) devido a simetria da célula cristalina da anatásio

¹Entendemos por ambiente químico (também chamado de campo cristalino) a vizinhança dos íons de érbio, que é o responsável pela quebra da degenerescência dos níveis Stark.

²A fase bruquita não aparece no espectro Raman após o tratamento térmico à $1000^\circ C$ porque o filtro utilizado no arranjo experimental cancela as frequências associada com esta vibração, mas ela aparece claramente nos difratogramas de raio-X, como já discutido anteriormente.

sentida pelos íons de Er^{+3} , característica que desaparece quando a análise da estrutura cristalina dos filmes aponta a presença das fases rutilo e bruquita do TiO_2 , que possuem menos simetria que a fase anatase, além de estarem presentes ao mesmo tempo, diminuindo o efeito do campo cristalino nos níveis Stark, tornando o formato da emissão mais largo.

Pela análise de XPS, concluímos que o nitrogênio não fica retido nos filmes finos após o tratamento térmico e que o estado de oxidação (trivalente) dos íons de érbio não é modificado pelo tratamento, como esperado. Porém, não sabemos dizer em que momento (temperatura) do tratamento térmico o nitrogênio começa a sofrer efusão, e nem porque não foi observada fotoluminescência antes do tratamento térmico.

A partir dos espectros de PL em função da temperatura das amostras, foi visto que a intensidade das emissões em $\sim 525\text{ nm}$ e $\sim 550\text{ nm}$ (devido as transições $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, respectivamente) são diretamente influenciados pela temperatura, já que o nível $^2H_{11/2}$ é populado termicamente à partir do nível $^4S_{3/2}$, o que possibilitou uma estimativa para a diferença de energia entre eles de $\sim 93\text{ meV}$ ($\sim 750\text{ cm}^{-1}$) através do gráfico $\log R(T)$ por T^{-1} , sendo que possíveis diferenças deste valor com os reportados por outros autores poderiam ser atribuídos a desordem do campo cristalino local.

Finalmente, as emissões no infravermelho próximo em $\sim 980\text{ nm}$ e $\sim 1540\text{ nm}$ devido as respectivas transições $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ e $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, também foram observadas, porém apenas quando as amostras já haviam passado pelo tratamento térmico, com os espectros obtidos a baixa temperatura (10 K) e a temperatura ambiente. O acompanhamento da fotoluminescência dessa região do espectro eletromagnético, em função de cada etapa do tratamento térmico, também seria uma informação interessante de saber, de modo que é uma de nossas perspectivas para a continuação desse trabalho.

Ainda como perspectiva, fica também a necessidade de crescer as próximas amostras sobre um substrato transparente, como o quartzo por exemplo, para que uma caracterização óptica dos filmes possa ser realizada em cada etapa do tratamento térmico, nos possibilitando obter informações como o *gap* óptico e o índice de refração, de maneira a entendermos cada vez mais as propriedades físicas do material estudado.

Nesse sentido, também seria interessante obter medidas de condutividade elétrica e verificar como a modificação do ambiente químico afeta essa propriedade. Desse jeito, a possibilidade de desenvolver algum tipo de dispositivo optoeletrônico deixa de ser apenas um anseio e ganha força para se tornar uma realidade.

Trabalho científico gerado pela presente dissertação:

1. Photoluminescence of TiN_xO_y thin films doped with Er after thermal annealing, D. Scoca, et al. XII Brazilian MRS Meeting. Accepted for oral presentation, September 29 to October 3, Campos do Jordão, Brazil.
2. Também há um trabalho em preparação que será enviado a uma revista científica.

Referências Bibliográficas

- [1] ENNEN, H. et al. 1.54- μ m luminescence of erbium-implanted iii-v semiconductors and silicon. *Applied Physics Letters*, AIP, v. 43, n. 10, p. 943–945, 1983. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/?APL/43/943/1>>.
- [2] PRIOLO, F. et al. The erbium-impurity interaction and its effects on the 1.54 μ m luminescence of er^{3+} in crystalline silicon. *Journal of Applied Physics*, v. 78, p. 3874, 1995. Disponível em: <http://www.erbium.nl/publications/pdfs/The_erbium_impurity_interaction_and_its_effect_on_J_Appl_Phys_%281995%29.pdf>.
- [3] FRANZÒ, G. et al. Erbium–oxygen interactions in crystalline silicon. *Semiconductor Science and Technology*, v. 26, n. 5, p. 055002, 2011. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0268-1242/26/i=5/a=055002>>.
- [4] BRESLER, M. et al. Effective auger excitation of erbium luminescence by hot electrons in silicon. *Physica B: Condensed Matter*, v. 273–274, n. 0, p. 334 – 337, 1999. ISSN 0921-4526. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921452699004706>>.
- [5] ZANATTA, A. R.; NUNES, L. A. O. Green photoluminescence from er-containing amorphous sin thin films. *Applied Physics Letters*, AIP, v. 72, n. 24, p. 3127–3129, 1998. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/?APL/72/3127/1>>.
- [6] ZANATTA, A. R.; RIBEIRO, C. T. M.; JAHN, U. Visible luminescence from a-sin films doped with er and sm. *Applied Physics Letters*, v. 79, n. 4, p. 488–490, 2001. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/79/4/10.1063/1.1389069>>.
- [7] OLIVEIRA, V. I. de; JR, F. L. F.; ZANATTA, A. R. Optical properties of er and er+yb doped hydrogenated amorphous silicon films. *Journal of Physics: Condensed*

- Matter*, v. 18, n. 32, p. 7709, 2006. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/18/i=32/a=018>>.
- [8] STREET, R. *Hydrogenated Amorphous Silicon*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2005. (Cambridge Solid State Science Series). ISBN 9780521019347.
- [9] SMITH, R. S. et al. Erbium doping of molecular beam epitaxial gaas. *Applied Physics Letters*, v. 50, n. 1, p. 49–51, 1987. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/50/1/10.1063/1.98127>>.
- [10] FORD, G.; WESSELS, B. Electroluminescence from forward-biased er-doped gap p-n junctions at room temperature. *Applied Physics Letters*, v. 68, n. 8, p. 1126–1128, 1996. Cited By (since 1996)6.
- [11] BAHTAT, A. et al. Structural characterisation of er^{3+} doped sol-gel tio_2 planar optical waveguides. *Thin Solid Films*, v. 323, n. 1, p. 59–62, 1998–06–22T00:00:00. Disponível em: <<http://www.ingentaconnect.com/content/els/00406090/1998/00000323/00000001/art01027>>.
- [12] BAHTAT, A. et al. Fluorescence of er^{3+} ions in tio_2 planar waveguides prepared by a sol-gel process. *Optics Communications*, v. 111, n. 1–2, p. 55 – 60, 1994. ISSN 0030-4018. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0030401894901384>>.
- [13] ATKINS, P.; JONES, L. *Chemical Principles*. [S.l.]: W. H. Freeman, 2009. ISBN 9781429219556.
- [14] COHEN-TANNOUDJI, C.; DIU, B.; LALOE, F. *Quantum Mechanics*. [S.l.]: Wiley, 1992. (Quantum Mechanics, v. 2). ISBN 9780471569527.
- [15] FREEMAN, A. J.; WATSON, R. E. Theoretical investigation of some magnetic and spectroscopic properties of rare-earth ions. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 127, p. 2058–2075, Sep 1962. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.127.2058>>.
- [16] DESURVIRE, E. *Erbium-Doped Fiber Amplifiers: Principles and Applications*. [S.l.]: Wiley, 1994. (Wiley Series in Telecommunications and Signal Processing). ISBN 9780471589778.
- [17] LANDMANN, M.; RAULS, E.; SCHMIDT, W. G. The electronic structure and optical response of rutile, anatase and brookite tio_2 . *Journal of Physics: Condensed*

- Matter*, v. 24, n. 19, p. 195503, 2012. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/24/i=19/a=195503>>.
- [18] Wunderlich, W. et al. Ab-Initiocalculations of the Optical Band Gap of TiO₂ Thin Films. *International Journal of Nanoscience*, v. 3, p. 439–445, ago. 2004. Disponível em: <http://www.uctm.edu/journal/j2013-6/2-Bedikyan_p-555-558.pdf>.
- [19] MATTSSON, A.; OSTERLUND, L. Adsorption and photoinduced decomposition of acetone and acetic acid on anatase, brookite, and rutile tio₂ nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, n. 33, p. 14121–14132, 2010. Disponível em: <<http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp103263n>>.
- [20] HEWER, T. L. R. *Síntese e modificação superficial do TiO₂ visando aumentar a eficiência do processo de fotocatalise heterogênea no tratamento de compostos fenólicos*. Dissertação (Dissertação de Mestrado) — Universidade de São Paulo, São Paulo, nov 2005.
- [21] PARK JU-YOUNG ; LEE, C.-H. . J. K.-W. . J. D.-W. . Structure related photocatalytic properties of tio₂. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, v. 30, n. 2, p. 402–404, 2009.
- [22] WOODLEY, S.; CATLOW, C. Structure prediction of titania phases: Implementation of darwinian versus lamarkian concepts in an evolutionary algorithm. *Computational Materials Science*, v. 45, n. 1, p. 84 – 95, 2009. ISSN 0927-0256. Selected papers from the E-MRS 2007 Fall Meeting Symposium G: Genetic Algorithms in Materials Science and Engineering GAMS-2007. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025608003030>>.
- [23] AUSTIN, R. H.; LIM, S.-f. The sackler colloquium on promises and perils in nanotechnology for medicine. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 105, n. 45, p. 17217–17221, 2008. Disponível em: <<http://www.pnas.org/content/105/45/17217.abstract>>.
- [24] CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium dioxide nanomaterials: Synthesis, properties, modifications, and applications. *Chemical Reviews*, v. 107, n. 7, p. 2891–2959, July 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/cr0500535>>.
- [25] HAMMER, P.; ALVAREZ, F. Influence of chemical sputtering on the composition and bonding structure of carbon nitride films. *Thin Solid Films*,

- v. 398–399, n. 0, p. 116 – 123, 2001. ISSN 0040-6090. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609001014560>>.
- [26] CORREDOR, M. M. *Estudo da Influência de Substratos de TiN no Crescimento de Nanotubos de Carbono*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual de Campinas, 2011.
- [27] SHIRLEY, D. A. High-resolution x-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 5, p. 4709–4714, Jun 1972. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.5.4709>>.
- [28] JR., W. E. Core-level binding-energy shifts at surfaces and in solids. *Surface Science Reports*, v. 6, n. 6–8, p. 253 – 415, 1987. ISSN 0167-5729. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0167572987900070>>.
- [29] Spizzirri, P. G. et al. Nano-raman spectroscopy of silicon surfaces. *ArXiv e-prints*, fev. 2010.
- [30] TOMPSETT, G. A. et al. The raman spectrum of brookite, tio₂ (pbca, z = 8). *Journal of Raman Spectroscopy*, John Wiley & Sons, Ltd., v. 26, n. 1, p. 57–62, 1995. ISSN 1097-4555. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/jrs.1250260110>>.
- [31] CHAMARRO, M.; CASES, R. Infrared to visible upconversion of er³⁺ ions in yb³⁺ doped fluorohafnate glasses. *Journal of Luminescence*, v. 46, n. 1, p. 59 – 65, 1990. ISSN 0022-2313. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/002223139090083N>>.
- [32] SHEN, X. et al. Temperature dependence of upconversion luminescence in erbium-doped tellurite glasses. *Journal of Luminescence*, v. 130, n. 8, p. 1353 – 1356, 2010. ISSN 0022-2313. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0022231310000773>>.
- [33] MAURICE, E. et al. High dynamic range temperature point sensor using green fluorescence intensity ratio in erbium-doped silica fiber. *Lightwave Technology, Journal of*, v. 13, n. 7, p. 1349–1353, 1995. ISSN 0733-8724. Disponível em: <<http://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=400677>>.
- [34] DAVIES, G. The optical properties of luminescence centres in silicon. *Physics Reports*, v. 176, n. 3–4, p. 83 – 188, 1989. ISSN 0370-1573. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0370157389900641>>.

- [35] LIU, B. J. G. *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*. [S.l.]: Springer Berlin Heidelberg, 2005. (Springer Series in Materials Science, v. 83).
- [36] HARTREE, D. R. The calculation of atomic structures. *Reports on Progress in Physics*, v. 11, n. 1, p. 113, 1947. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0034-4885/11/i=1/a=305>>.
- [37] WEISSBLUTH, M. Book. *Atoms and molecules*. [S.l.]: Academic Press New York, 1978. xvi, 713 p. : p. ISBN 0127444505.
- [38] SLATER, J. *Quantum theory of atomic structure*. [S.l.]: McGraw-Hill, 1960. (International series in pure and applied physics, v. 2).
- [39] SLATER, J. C. A simplification of the hartree-fock method. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 81, p. 385–390, Feb 1951. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.81.385>>.
- [40] DIEKE, G.; CROSSWHITE, H.; CROSSWHITE, H. *Spectra and energy levels of rare earth ions in crystals*. [S.l.]: Interscience Publishers, 1968.
- [41] JUDD, B. *Operator Techniques in Atomic Spectroscopy*. [S.l.]: Princeton University Press, 1998. (Princeton Landmarks in mathematics and physics). ISBN 9780691059013.
- [42] EISBERG, R.; RESNICK, R. *Quantum physics of atoms, molecules, solids, nuclei, and particles*. [S.l.]: Wiley, 1974. ISBN 9780471234647.
- [43] JUDD, B. R. Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions. *Physical Review*, American Physical Society, v. 127, n. 3, p. 750+, 1962. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/physrev.127.750>>.
- [44] OFELT, G. S. Structure of the f6 configuration with application to rare-earth ions. *The Journal of Chemical Physics*, v. 38, n. 9, p. 2171–2180, 1963. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/jcp/38/9/10.1063/1.1733947>>.
- [45] GOLDNER, P. Accuracy of the judd—ofelt theory. *Molecular Physics*, v. 101, n. 7, p. 903–908, 2003. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/0026897021000046735>>.
- [46] SMENTEK, L. Judd—ofelt theory: past, present and future. *Molecular Physics*, v. 101, n. 7, p. 893–897, 2003. Disponível em: <<http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/0026897021000046717>>.

- [47] SMEN TEK, L. *Theoretical Description of the Spectroscopic Properties of Rare Earth Ions in Crystals*. [S.l.]: North-Holland, 1998. (Physics reports).
- [48] TIELSCH, B. J.; FULGHUM, J. E. Differential charging in xps. part i: Demonstration of lateral charging in a bulk insulator using imaging xps. *Surface and Interface Analysis*, John Wiley & Sons, Ltd., v. 24, n. 6, p. 422–427, 1996. ISSN 1096-9918. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-9918\(199606\)24:6<422::AID-SIA142>3.0.CO;2-G](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1096-9918(199606)24:6<422::AID-SIA142>3.0.CO;2-G)>.
- [49] HÜFNER, S. *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*. Second. [S.l.]: Springer, 1996.
- [50] SEAH, M. P.; DENCH, W. A. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: A standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surface and Interface Analysis*, Heyden & Son Ltd, v. 1, n. 1, p. 2–11, 1979. ISSN 1096-9918. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/sia.740010103>>.
- [51] SCOFIELD, J. Hartree-slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 ev. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, v. 8, n. 2, p. 129 – 137, 1976. ISSN 0368-2048. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0368204876800151>>.
- [52] BRAGG, W. The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal. In: *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*. [S.l.: s.n.], 1913. v. 17, p. 43–57.
- [53] CAVALCANTI, L. P. *Caracterização de filmes finos por difração de raios-X com baixo ângulo de incidência*. Dissertação (Mestrado) — Unicamp, 1995. Disponível em: <<http://webbif.ifi.unicamp.br/teses/apresentacao.php?filename=IF1014>>.
- [54] CULLITY, B. D.; STOCK, S. R. *Elements of X-Ray Diffraction (3rd Edition)*. 3. ed. [S.l.]: Prentice Hall, 2001. Hardcover. ISBN 0201610914.
- [55] RAMAN, C. V.; KRISHNAN, K. S. A new type of secondary radiation. *Nature*, v. 121, p. 501–502, 1928. Disponível em: <<http://www.nature.com/nature/journal/v121/n3048/pdf/121501c0.pdf>>.
- [56] KITTEL, C. *Introduction to Solid State Physics*. 8th. ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [57] HAYES, W.; LOUDON, R. Book. *Scattering of light by crystals / William Hayes, Rodney Loudon*. [S.l.]: Wiley New York, 1978. x, 360 p. : p. ISBN 0471031917.

[58] PEREIRA, A. P. G. *Estudo da Interação Elétron-Fônon em Nanotubos de Carbono por Espectroscopia Raman Ressonante*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual de Minas Gerais, Setembro 2009.

[59] Disponível em: <<http://ned.ipac.caltech.edu/level5/Sept03/Li/Li4.html>>.

Apêndice A

Aproximação de Campo Central e Acoplamento Intermediário

Para um melhor entendimento das propriedades que surgem quando íons TR estão inseridos numa matriz de átomos, é necessário uma abordagem utilizando átomos multieletrônicos. Este apêndice discute um pouco essa abordagem e está baseado no livro de Guokui Liu e Bernard Jacquier, *"Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials"* **83**, Springer Series in Materials Science [\[35\]](#).

Para tal, antes de saber como as funções de onda do átomo multieletrônico se acoplam, vamos primeiramente estudar a Hamiltoniana do átomo multieletrônico livre. Considera-se que o átomo multieletrônico livre é composto por N elétrons situados no campo Coulombiano, gerado por um único núcleo centrado na origem do sistema de coordenadas, que se repelem mutualmente. Desconsiderando efeitos relativísticos e de muitos corpos, a hamiltoniana desse sistema, na ausência de campo externo, pode ser escrita como:

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_C + \mathcal{H}_{SO} \tag{A.1}$$

onde

$$\mathcal{H}_0 = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} \quad (\text{A.2})$$

$$\mathcal{H}_C = \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (\text{A.3})$$

$$\mathcal{H}_{SO} = \sum_{i=1}^N \xi(\mathbf{r}_i) \mathbf{l}_i \cdot \mathbf{s}_i \quad (\text{A.4})$$

O primeiro termo da eq. A.2 é a energia cinética e o segundo a energia potencial dos elétrons no campo do núcleo, que por ser radial, contribui com um deslocamento na energia igual para todos os níveis pertencentes a configuração, mas sem afetar a estrutura desses níveis de energia. A eq. A.3 representa a repulsão Colombiana entre um par de elétrons a uma distância r_{ij} , que varia para diferentes estados da mesma configuração, enquanto a eq. A.4 descreve a interação spin-órbita, que pode ser entendida como a interação do momento magnético de spin, (dado pelo operador $\mathbf{s}_i$) com o campo magnético (relacionado com o operador $\mathbf{l}_i$) gerado pela órbita do elétron ao redor do núcleo, mediado por uma constante, $\xi(\mathbf{r}_i)$, que depende apenas da posição do i -ésimo elétron.

Como a resolução da equação de Schrödinger é impossível para átomos com mais de um elétron, este problema é resolvido com a aproximação de campo central e utilizando o método autoconsistente de Hartree-Fock [36], no qual a Hamiltoniana do íon livre $\mathcal{H}_0$ é substituída pela eq. A.5 [37].

$$\mathcal{H}'_0 = \sum_{i=1}^N \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U(\mathbf{r}_i) \right] \quad (\text{A.5})$$

com

$$\sum_{i=1}^N U(\mathbf{r}_i) = -\sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \left\langle \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \right\rangle \quad (\text{A.6})$$

Na aproximação de campo central, assume-se que cada elétron se move independentemente em um campo do núcleo e sob um campo central médio $U(\mathbf{r}_i)$, um operador de um único elétron e esfericamente simétrico, que representa bem a energia potencial real de repulsão de um elétron i num campo nuclear com outros $N - 1$ elétrons, onde o segundo termo da eq. A.6 é a média sobre uma esfera com os elétrons se repelindo. Assim, $\mathcal{H}'_0$ contém a energia cinética, a energia potencial de N elétrons e mais a repul-

são inter-eletrônica e é chamado de Hamiltoniano do campo central. Como a repulsão inter-eletrônica foi incluída no Hamiltoniano do campo central da eq. A.5 podemos reescrever a eq. A.3 da seguinte forma:

$$\mathcal{H}'_C = \sum_{i<1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} - \left\langle \sum_{i<1}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \right\rangle \quad (\text{A.7})$$

nos fornecendo a interação Coulombiana residual (eq. A.7), que é pequena o suficiente para ser tratada juntamente com o acoplamento spin-órbita como uma perturbação no potencial de campo central.

Como a Hamiltoniana do campo central (eq. A.5) atua no espaço de coordenadas de N elétrons e depende somente das coordenadas do i -ésimo elétron, as autofunções de $\mathcal{H}'_0$ para um íon de N -elétrons podem ser obtidas através da combinação linear de funções de onda monoelétrônicas do tipo "átomo de hidrogênio", que satisfaça o princípio de exclusão de Pauli e respeitem as condições de ortogonalidade. Deste modo, a função de onda total é dada por um determinante de Slater $N \times N$ das funções monoelétrônicas (chamados também de níveis ou orbitais), fornecendo a *configuração eletrônica* do átomo, representada na literatura somente pelos números quânticos n e l do elétron mais energético.

Já o método de Hartree-Fock é utilizado para calcular a função de onda de cada elétron, que é expressado como produto da função radial e angular (harmônicos esféricos) multiplicado por uma função de spin. Partindo dessa função de onda monoelétrica, que em primeira aproximação podem ser as soluções do átomo de hidrogênio, calcula-se o potencial efetivo, cuja forma exata pode ser encontrada em [38, 39], e a partir disso resolve-se a equação de Schrödinger resultante para obter novas funções de onda que são mais próximas da solução correta. Repete-se o processo até que as funções de onda não variem significativamente dentro da precisão utilizada para os cálculos.

Neste ponto, estamos aptos a escolher a forma como os momentos angulares de cada elétron se acoplam para finalmente construir a função de onda do átomo multieletrônico. Existem dois tipos de acoplamentos normalmente utilizados nos dois casos extremos possíveis em espectroscopia atômica: o acoplamento LS , também chamado de Russel-Saunders, em que $\mathbf{L}$ é o momento angular orbital total e $\mathbf{S}$ o momento angular de spin total (dados pela eq. A.8); e o acoplamento $j-j$ que acopla o momento angular orbital com o momento angular de spin de cada elétron. Cada um deles é utilizado como uma aproximação para o Hamiltoniano do átomo. O acoplamento LS é geralmente utilizado para átomos mais leves e descreve melhor as funções de onda quando a interação Coulombiana residual (eq. A.7) é maior do que a spin-órbita (eq.

A.4), já que neste contexto $\mathbf{L}$ e $\mathbf{S}$ são bons números quânticos. Mas com o aumento do número atômico Z , a interação eletrostática decresce e a interação spin-órbita torna-se mais importante. Este é o caso em que se utiliza o acoplamento j-j [38]. Porém, em íons TR, a interação eletrostática e a interação spin-órbita têm a mesma ordem de magnitude. Portanto, nenhum dos dois extremos é apropriado, e o cálculo dos níveis de energia dos íons TR são matematicamente apropriados utilizando um artifício chamado *acoplamento intermediário*, que pode ser desenvolvido a partir do acoplamento spin-órbita.

No acoplamento LS , o momento orbital e o momento de spin dos elétrons são somados individualmente. Consequentemente

$$\mathbf{L} = \sum_{i=1}^N \mathbf{l}_i \quad \text{e} \quad \mathbf{S} = \sum_{i=1}^N \mathbf{s}_i \quad (\text{A.8})$$

são os operadores momento orbital total e momento de spin total, respectivamente, e

$$\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S} \quad (\text{A.9})$$

é o operador momento angular total, que possui $2J + 1$ auto-estados representados pelo número quântico magnético $M = -J, -J + 1, \dots, J$.

Também no acoplamento LS , o estado eletrônico de um íon TR pode ser especificado completamente escrevendo a base de estados como

$$\Psi = |nl\tau LSJM\rangle \quad (\text{A.10})$$

onde nl (para íons TR é $4f$ ou $5d$) representa a parte radial da base de estados. Usualmente, usa-se a notação espectroscópica $^{2S+1}L_J$ para nomear um estado de íon livre. Enquanto S e J são especificados por números $(0, 1/2, 1, \dots)$, tradicionalmente especifica-se L usando letras S, P, D, F, G, H,..., respectivamente para $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$. O número quântico adicional τ é necessário para distinguir estados que possuem os mesmos números quânticos L e S [40].

No acoplamento LS , o Hamiltoniano da interação spin-órbita comuta com $\mathbf{J}^2$ e J_z mas não comuta com $\mathbf{L}$ e $\mathbf{S}$, indicando que a inclusão do acoplamento spin-órbita quebra a simetria do acoplamento LS , de forma que L e S não são mais bons números quânticos, enquanto J e M continuam bons. Deste modo, pode-se encontrar novas autofunções para o acoplamento intermediário (conhecidas como funções de onda do íon livre) a partir de combinação linear do conjunto de bases LS , expressando-as da

seguinte maneira:

$$\Psi(nlJ) = \sum_{\tau LS} a_{\tau LSJ} |nl\tau LSJ\rangle \quad (\text{A.11})$$

onde os coeficientes $a_{\tau LSJ}$ são determinados pelos elementos de matriz

$$a_{\tau LSJ} = \sum_{\tau' L' S'} \langle nl\tau LSJ | \mathcal{H}_C + \mathcal{H}_{SO} | nl\tau' L' S' J' \rangle \delta_{JJ'} \quad (\text{A.12})$$

O nível de energia dos estados do íon livre são independentes de M , sendo então $(2J+1)$ vezes degenerados. Assim, a nova base (eq. [A.11](#)) do acoplamento intermediário descreve os estados de energia do Hamiltoniano incluindo as interações Coulombiana e spin-órbita e são obtidas da mistura de todos os termos LS com mesmo J em uma dada configuração $4f^N$ [\[41\]](#).

Apêndice B

Regras de Seleção em Transições Eletrônicas

A fotoluminescência, uma das propriedades estudadas nesta dissertação, nada mais é do que a reemissão de luz por um material após este ter sido atingido por luz (mais detalhes desse fenômeno pode ser encontrado no Apêndice [G](#)). Isto nos indica, portanto, que para entendermos o fenômeno precisamos estudar como a interação da luz (radiação) com a matéria acontece.

Utilizando o formalismo quântico de segunda quantização, a Hamiltoniana de interação entre o campo de radiação e o sistema atômico tem a seguinte forma [\[37\]](#):

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_{rad} + \mathcal{H}_{atom} + \mathcal{H}_{int} \quad (\text{B.1})$$

onde

$$\mathcal{H}_{rad} = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \left(a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger a_{\mathbf{k}\lambda} + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{B.2})$$

é a Hamiltoniana para o campo livre. A Hamiltoniana atômica é

$$\mathcal{H}_{atom} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + V \quad (\text{B.3})$$

onde V contém todos os termos necessários para definir a escala atômica, isto é, a interação Coulombiana com o núcleo, a repulsão Coulombiana entre os elétrons, a interação spin-órbita, campos externos etc. Para o Hamiltoniano de interação, partimos da equação de Schrödinger para um elétron interagindo com campos descritos por potenciais $\mathbf{A}$ e φ (mas escolhemos apenas a parte envolvendo o potencial vetor $\mathbf{A}$) e, no gauge de Coulomb, a Hamiltoniana fica

$$\mathcal{H}_{int} = \frac{e}{mc} \mathbf{p} \cdot \mathbf{A} + \frac{e^2}{2mc^2} A^2 + \frac{e\hbar}{2mc} \boldsymbol{\sigma} \cdot \nabla \times \mathbf{A} \quad (\text{B.4})$$

Assim, podemos reescrever a eq. [B.1](#) para obter

$$\mathcal{H} = \mathcal{H}_0 + \mathcal{H}_{int}(t) \quad (\text{B.5})$$

onde $\mathcal{H}_0$ contém as equações [B.2](#) e [B.3](#), e $\mathcal{H}_{int}(t)$ ¹ é dado pela eq. [B.4](#). Desta forma, podemos tratar com teoria de perturbação dependente do tempo de 1^a ordem, de modo que $\mathcal{H}_{int}(t)$ atue como perturbação sobre $\mathcal{H}_0$, que leva em conta a interação Coulombiana com o núcleo (eq. [A.6](#), da teoria de Hartree), a repulsão Coulombiana entre os elétrons (Coulombiana residual, eq. [A.2](#)) e a interação spin-órbita (eq. [A.4](#)).

Então, considerando o átomo como um sistema oscilante em que o núcleo está fixo e o elétron de carga e está situado a uma distância $\mathbf{r}$ do núcleo e uma perturbação dependente do tempo (como uma onda eletromagnética) cuja frequência de oscilação ν está próximo da frequência de Bohr $\nu = (E_f - E_i)/h$, o elétron que se encontrava no estado atômico inicial $|\Psi_i\rangle$, de autovalor E_i , pode ser excitado ao estado final $|\Psi_f\rangle$, de autovalor E_f através da absorção ressonante de um fóton de energia $h\nu$.

A Hamiltoniana de perturbação $\mathcal{H}_{int}(t)$, que descreve a interação do átomo com o campo externo, pode ser dividida em contribuições do campo elétrico e do campo magnético [[14](#)]: $\mathcal{H}_{int}(t) = \mathcal{H}_E(t) + \mathcal{H}_B(t)$ ². Tanto $\mathcal{H}_E(t)$ quanto $\mathcal{H}_B(t)$ podem ser expandidos em interações multipolares:

$$\mathcal{H}_{int}(t) = \mathcal{H}_E(t) + \mathcal{H}_B(t) = \mathcal{H}_{DE}(t) + \mathcal{H}_{QE}(t) + \dots + \mathcal{H}_{DM}(t) + \mathcal{H}_{QM}(t) + \dots \quad (\text{B.6})$$

onde $\mathcal{H}_{DE}(t)$, $\mathcal{H}_{QE}(t)$ são respectivamente os termos de dipolo e quadrupolo elétrico, enquanto que, de maneira análoga, $\mathcal{H}_{DM}(t)$, $\mathcal{H}_{QM}(t)$ são os termos de dipolo e quadrupolo magnético.

¹Assumimos que, dentro de uma região de dimensões atômicas, o potencial vetor $\mathbf{A}$ depende do tempo e independe da posição. Tal situação ocorre quando o comprimento de onda da radiação é muito maior comparado com as dimensões atômicas.

²Note que, o potencial vetor $\mathbf{A}$ escrito na representação de Schrödinger no âmbito da segunda quantização é dado por $\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}\lambda} \sqrt{2\pi\hbar c^2/V\omega_{\mathbf{k}}} \hat{\mathbf{e}}_{\mathbf{k}\lambda} \left[a_{\mathbf{k}\lambda} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + a_{\mathbf{k}\lambda}^\dagger e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \right]$. Desta forma, focando apenas no termo $\frac{e}{mc} \mathbf{p} \cdot \mathbf{A}$ e fazendo a aproximação $e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \approx 1 + i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}$, além de outros detalhes, as componentes de dipolo e quadrupolo elétrico e de dipolo magnético aparecem naturalmente. O último termo da eq. [B.4](#) é importante quando o spin é considerado, enquanto que o termo quadrático de $\mathbf{A}$ já está incluído na componente de dipolo elétrico devido as aproximações feitas. Note ainda que a dependência temporal de $\mathbf{A}$ já foi justificada na nota de rodapé [1](#). Mais detalhes dessa abordagem mais formal pode ser encontrada em [[37](#)].

Notando que a magnitude das contribuições do campo elétrico e do campo magnético no átomo é $\mathcal{H}_E(t)/\mathcal{H}_B(t) = a_0\lambda$, onde a_0 é o raio de Bohr e λ o comprimento de onda da radiação incidente. Como $\lambda \gg a_0$, então $\mathcal{H}_E \gg \mathcal{H}_B$, de forma que podemos considerar apenas a contribuição de dipolo magnético como a única significativa do campo magnético. Assim, o Hamiltoniano de interação do átomo com o campo fica:

$$\mathcal{H}_{int}(t) = \mathcal{H}_{DE}(t) + \mathcal{H}_{DM}(t) + \mathcal{H}_{QE}(t) \quad (\text{B.7})$$

Finalmente, as regras de seleção surgem quando se quer determinar a probabilidade de uma transição entre os estados inicial $|\Psi_i\rangle$ e final $|\Psi_f\rangle$, calculada pelo elemento de matriz $\langle\Psi_f|\mathcal{H}_{int}(t)|\Psi_i\rangle$, com $\mathcal{H}_{int}(t)$ dado pela eq. B.7, de forma que se pode calcular a probabilidade de transição devido a cada um dos termos dessa equação.

Utilizando o momento de dipolo elétrico do átomo $\mathbf{p} = e\mathbf{r}$, com $\mathbf{r}$ sendo o vetor posição do elétron com relação ao núcleo, e escrevendo o campo elétrico da radiação como $\mathbf{E} = E_z \cos \omega t$ ³, o Hamiltoniano do dipolo elétrico fica $\mathcal{H}_{DE}(t) = -\mathbf{p} \cdot \mathbf{E} = -ezE_z \cos \omega t$, de forma que o elemento de matriz de transição fica:

$$\langle\Psi_f|\mathcal{H}_{DE}(t)|\Psi_i\rangle \propto -e \langle\Psi_f|z|\Psi_i\rangle \quad (\text{B.8})$$

Vê-se então que a $\mathcal{H}_{DE}$ é uma função ímpar, podendo conectar apenas estados de paridade oposta. Como a paridade das funções atômicas é dada pelo número quântico l ⁴, através da relação $(-1)^l$. Assim, o elemento de matriz é diferente de zero apenas quando $\Delta l = \pm 1$.

Para o dipolo magnético, temos que o elemento de matriz da transição é dado por:

$$\langle\Psi_f|\mathcal{H}_{DM}(t)|\Psi_i\rangle = \frac{e}{2m} B_x \cos \omega t \langle\Psi_f|\mathbf{L} + 2\mathbf{S}|\Psi_i\rangle \quad (\text{B.9})$$

onde m é a massa do elétron, $\mathbf{L}$ o momento angular orbital e $\mathbf{S}$ o momento angular de spin, com o momento de dipolo magnético do átomo dado por $\mu = e(\mathbf{L} + 2\mathbf{S})/2m$.

E finalmente, o termo de matriz para o quadrupolo elétrico é:

$$\langle\Psi_f|\mathcal{H}_{QE}(t)|\Psi_i\rangle = \frac{e}{2ic} \omega_{fi} \langle\Psi_f|yz|\Psi_i\rangle \quad (\text{B.10})$$

onde $\omega_{fi} = E_f - E_i$ é a frequência angular de Bohr.

³Escolhemos arbitrariamente como direção de propagação da radiação eletromagnética o eixo y , de forma que o campo elétrico deve estar na direção z e o campo magnético na direção x .

⁴Considera-se aqui que as funções de onda atômicas descritas pelas autofunções do átomo de hidrogênio, que podem ser divididas em uma parte radial e outra angular. A parte angular depende dos harmônicos esféricos, cuja paridade é dado por $(-1)^l$, definindo assim a paridade da função de onda em questão.

Vemos que, tanto $\mathcal{H}_{DM}$ quanto $\mathcal{H}_{QE}$ são operadores pares, e portanto conectam apenas estados de mesma paridade. Desse modo, a regra de seleção para as transições do tipo dipolo magnético e quadrupolo elétrico é dado por $\Delta l = 0, \pm 2$.

Porém, é interessante notar que as emissões do Er^{+3} são originárias de transições intra- $4f$, onde $\Delta l = 0$, transições estas proibidas por dipolo elétrico. Embora a regra de seleção para transições do tipo dipolo magnético e quadrupolo elétrico permita que $\Delta l = 0$, a probabilidade de uma transição tipo dipolo magnético $\mathbf{P}_{DM}$ ou quadrupolo elétrico $\mathbf{P}_{QE}$ são muito menores que do tipo dipolo elétrico [42], ou seja, $\mathbf{P}_{DM}/\mathbf{P}_{DE} \approx 10^{-4}$ e $\mathbf{P}_{QE}/\mathbf{P}_{DE} \approx 10^{-6}$.

Essas transições podem ser parcialmente permitidas quando o íon Er^{+3} estiver inserido numa matriz sólida, e este é o assunto da próxima seção.

Apêndice C

Teoria de Judd-Ofelt

Como visto no Apêndice anterior, as transições intra- $4f$ dos íons de Er^{+3} são proibidas por dipolo elétrico e as probabilidades de transição por dipolo magnético e quadrupolo elétrico são muito menores que por dipolo elétrico. Assim, uma pergunta natural surge: como é possível observar emissões na região visível e no infravermelho próximo devido a transições dos íons de Er^{+3} ? Esta questão foi abordada teoricamente no início da década de 60 por Brian Judd [43] e George Ofelt [44], que trabalharam independentemente.

A teoria de Judd-Ofelt, em sua forma padrão, é um modelo não relativístico baseado em três aproximações: a primeira assume que o íon seja livre, onde o ambiente químico é tratado como perturbação independente do tempo sobre o Hamiltoniano do íon livre; a segunda assume um modelo estático, no qual o íon é afetado pelo ambiente químico via um campo elétrico estático; e a terceira desconsidera a interação entre os elétrons. O grande sucesso dessa teoria provém do grande acordo com os dados experimentais a partir de suposições simples [45, 46]. Assim, a amplitude de transição do tipo dipolo elétrico entre os níveis de energia da configuração $4f^N$ de um íon TR num cristal é determinado pelo elemento de matriz do operador efetivo, definido em termos de um operador unitário da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} T_{J-O} &= \sum_{t,p}^{impar} B_p^t \sum_{\lambda,q}^{par} \sum_{l'}^{par} (-1)^q \sqrt{\lambda} \begin{pmatrix} t & 1 & \lambda \\ p & \rho & -q \end{pmatrix} A_t^\lambda(l') \\ &\times R_{J-O}^t(l') \langle 4f^N \Psi_f^0 | U_q^{(\lambda)} | 4f^N \Psi_i^0 \rangle \end{aligned} \quad (C.1)$$

onde $U_q^{(\lambda)}$ são as componentes tensoriais reduzidas do operador dipolo elétrico, B_p^t os parâmetros do campo cristalino (tratado como perturbação independente do tempo), t é limitado a valores ímpares devido aos requerimentos de paridade para que o elemento de

matriz do operador dipolo elétrico não se cancele, λ é limitado a valores pares devido ao comportamento pressuposto para os denominadores envolvendo a diferença de energia nos termos de perturbação de segunda ordem; esta perturbação representa a parte do potencial do campo cristalino, que mistura as funções de paridade oposta, superando então o dilema de paridade requerida pela regra de Laporte¹.

Além disso, a parte angular e parte radial da eq. C.1 possuem as seguintes formas:

$$A_t^\lambda(l') = \sqrt{\lambda} \left\{ \begin{matrix} t & \lambda & 1 \\ f & l' & f \end{matrix} \right\} \langle f | C^{(1)} | l' \rangle \langle l' | C^{(t)} | f \rangle \quad (\text{C.2})$$

$$R_{J-O}^t(l') = \sum_{n'} \frac{\langle 4f | r^t | n'l' \rangle \langle n'l' | r^1 | l' \rangle}{(E_{4f} - E_{n'l'})} \quad (\text{C.3})$$

em que $C_q^{(k)}$ são tensores irredutíveis que se transformam como harmônicos esféricos, cujas componentes são dadas por

$$C_q^{(k)} = \left(\frac{4\pi}{2k+1} \right)^{1/2} Y_q^k \quad (\text{C.4})$$

Desta forma, fazendo uma análise das propriedades matemáticas (de simetria) dos símbolos de Wigner $3j()$ e $6j\{\}$, as regras de seleção para a probabilidade de transição do tipo dipolo elétrico são modificadas, e passam a ser $\Delta S = 0$, $\Delta L \leq 6$ e $\Delta J \leq 6$.

Porém, a teoria de Judd-Ofelt é entendida e interpretada como originalmente feita pelos autores apenas em poucos trabalhos, onde cálculos *ab initio* foram realizados. Na maioria das investigações, a teoria é tratada como uma ferramenta muito útil para a parametrização do espectro f , de modo que é comum interpretar o espectro de um íon TR em função de três parâmetros, Ω_λ (chamados *parâmetros Judd-Ofelt*), que são derivados diretamente da eq. C.1 quando a intensidade da transição é calculada. Assim, a intensidade das transições eletrônicas de um íon TR imerso numa matriz específica, é dada, além dos parâmetros ajustáveis ao espectro Ω_λ , por elementos de matriz do operador dipolo elétrico duplamente reduzidos na forma tensorial [45]. Estes elementos de matriz são encontrados tabelados (no apêndice da referência [35]), pois dependem apenas do operador dipolo elétrico e das funções do íon livre, enquanto que os Ω_λ trazem consigo a informação do campo cristalino e do íon TR. Podemos então escrever

¹A regra de Laporte é uma regra de seleção em espectroscopia aplicada somente a átomos ou moléculas centrosimétricas. Ela afirma que as transições eletrônicas que conservam a paridade, ou simetria (ou antisimetria) com relação ao centro de inversão, são proibidas. Entretanto, transições proibidas tornam-se permitidas caso essa simetria é quebrada, de modo que transições eletrônicas aparentemente proibidas são observadas experimentalmente.

a intensidade das transições da seguinte maneira:

$$S_{f \leftarrow i} = \frac{1}{e^2} \langle \Psi_f | \mathcal{H}_{DE} | \Psi_i \rangle \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda |\langle f^N \gamma S' L' J' | U^{(\lambda)} | f^N \gamma S L J \rangle|^2 \quad (\text{C.5})$$

onde $U^{(\lambda)}$ são as componentes tensoriais reduzidas do operador dipolo elétrico que refletem a chamada aproximação de acoplamento intermediário, visto na seção anterior. Os três parâmetros Ω_λ podem ser considerados coeficientes fenomenológicos que representam a influência do campo cristalino da matriz nas probabilidades das transições radiativas $4f - 4f$. Análises detalhadas suportadas por cálculos numéricos *ab initio* demonstram que a intensidade dos parâmetros calculados por meio da eq. C.5 são mais gerais que os sugeridos originalmente por Judd e Ofelt. De fato, em adição as contribuições devido ao modelo estático descrito pela eq. C.1, os parâmetros Ω_λ incluem efeitos de segunda ordem devido à influência da perturbação do campo cristalino num modelo dinâmico, efeitos de correlação eletrônica de terceira ordem, assim como mudança na polarização e interação spin-órbita, são também considerados em terceira ordem [47].

Portanto, a partir dessa outra abordagem da teoria de Judd-Ofelt, ela ganhou muita força e vem sendo utilizada para entender os espectros de emissão dos íons TR, pois sua predição das possíveis transições eletrônicas e o cálculo da intensidade de cada uma delas concorda muito bem com os dados experimentais.

Apêndice D

Espectroscopia de Fotoelétrons Emitidos (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons emitidos é atualmente uma técnica largamente utilizada para análises de materiais, em especial propriedades superficiais. Esta técnica permite uma análise quantitativa dos elementos presentes na amostra, de seu estado químico e da banda de valência. Essas capacidades têm justificado seu uso nas mais diversas áreas da ciência e da engenharia.

O princípio físico por trás da espectroscopia de fotoelétrons emitidos é o efeito fotoelétrico, que foi descoberto em 1887 por Heinrich Hertz, que observou a emissão de elétrons de um objeto metálico ao ser irradiado com luz visível. Para a explicação dessas relações, a teoria eletromagnética de Maxwell não é suficiente e o tratamento da radiação de forma discretizada, como fez Max Planck em 1900, é necessário:

$$E_f = h\nu \tag{D.1}$$

onde E_f é a energia do fóton, h é a constante de Planck e ν é a frequência da radiação [42]. A partir dessa equação, em 1905 Einstein escreveu a relação correta entre a energia dos fótons, dada pela frequência, e a energia de cada elétron emitido pela superfície:

$$E_{max} = h\nu - \phi \tag{D.2}$$

onde ϕ é a função trabalho, uma característica do material e E_{max} é a maior energia encontrada nos elétrons ejetados.

Porém, para a análise dos elétrons de caroço do material, é necessário excitá-lo com fótons mais energéticos. Nesse sentido, a técnica de XPS nos permite obter a energia

cinética dos elétrons foto-emitidos, E_c , provenientes das camadas mais internas dos átomos que compõem a superfície¹ do sólido devido a interação com raio-x.

Para entender melhor a base da espectroscopia de fotoelétrons, consideremos a energia do nível do qual o fotoelétron é gerado como sendo $E_{n,l,j}$, como visto na Figura D.1, onde n, l e j indicam o número quântico principal, o número quântico orbital e momento angular total, respectivamente. A energia de ligação do fotoelétron, E_{lig} , é relacionada

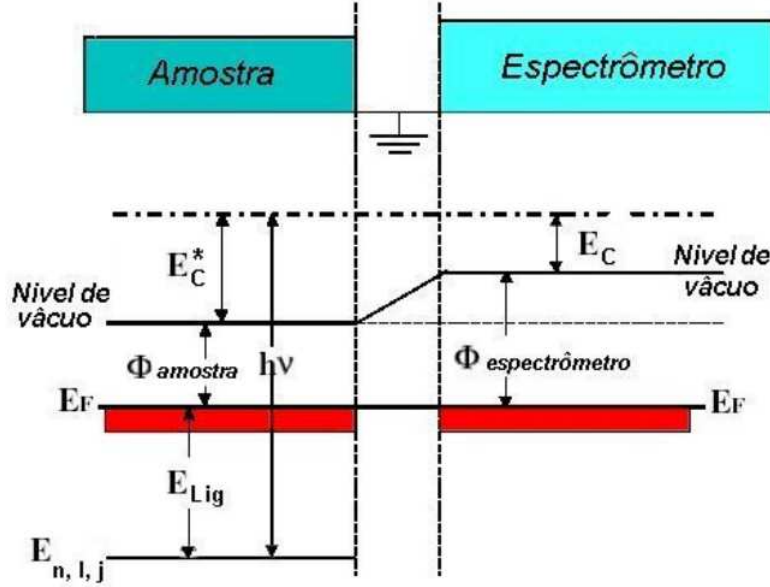


Figura D.1: Esquema dos níveis de energia envolvidos nas medidas por XPS. E_F é a energia de Fermi, E_c^* é a energia cinética em relação ao nível de vácuo da amostra, E_c é a energia cinética em relação ao nível de vácuo do espectrômetro, E_{lig} em relação ao nível de Fermi dos fotoelétrons que são criados pela incidência de raio-x com energia $h\nu$ sobre os elétrons no nível $E_{n,l,j}$. Φ denota as funções trabalho da amostra e do espectrômetro. Devido a existência de contato elétrico, o nível de Fermi da amostra e do espectrômetro são iguais.

à sua energia cinética, E_c (medida em relação ao espectrômetro) através da fórmula:

$$h\nu - E_c = E_{lig} + \phi_{esp} \quad (D.3)$$

onde $h\nu$ é a energia dos fótons de raio-x incidente e ϕ_{esp} denota a função trabalho do espectrômetro, que no equipamento utilizado vale $4,3 \text{ eV}$. Apesar de, em relação a amostra, termos $E_c^* = E_{lig} - \phi_{amostra} - h\nu$, como a amostra e o espectrômetro aterrados, o nível de Fermi é igual para ambos (estão em equilíbrio) e assim pode-se saber a energia

¹A profundidade efetiva de informação do qual provêm elétrons fotoemitidos é de aproximadamente $50 \text{ \AA}$.

de ligação E_{lig} , já que a energia $h\nu$ dos fótons incidentes é escolhida, E_c é medido e a função trabalho do espectrômetro é conhecida.

A ionização de uma amostra com os raios-x leva ao aparecimento de cargas positivas na amostra. Se a amostra e o porta-amostra estão em contato elétrico e o porta-amostra está conectado à carcaça do espectrômetro que por sua vez está aterrado, haverá um fluxo natural dos elétrons do terra para o porta-amostra e deste para a amostra. Desta forma, nenhuma carga líquida aparece na amostra durante a fotoemissão. Porém, em uma amostra isolante, não há esse fluxo natural dos elétrons do terra para a amostra e uma carga líquida surge na superfície da amostra, que induzem o deslocamento dos picos dos fotoelétrons em alguns eV . Nesse caso, é necessário desconsiderar esse deslocamento para obter os valores corretos da E_{lig} [48]. Este procedimento foi realizado para tratar os espectros após o TT, já que as amostras tornaram-se isolantes devido ao tratamento.

O equipamento de XPS envolve basicamente os seguintes elementos: uma fonte de radiação, um espectrômetro de elétrons, um manipulador de amostra e uma câmara de ultra-alto vácuo para acomodar os equipamentos e a amostra, além de um computador para aquisição dos dados.

Os fótons de raio-x deste trabalho foram gerados a partir de um alvo de Alumínio. Operando a 10 KV , a fonte é capaz de gerar a linha $Al K\alpha$, de energia 1486,6 eV e largura e meia altura, FWHM, de 0,85 eV .

O espectrômetro nada mais é do que um analisador de energia e um detector de elétrons. O analisador é hemisférico, que basicamente fornece uma distribuição do número de elétrons por intervalo de tempo versus sua energia cinética. Essa energia é determinada pelo analisador quando o elétron entra no mesmo com uma dada velocidade. Uma representação do analisador pode ser visualizado na Figura D.2. Entre as duas seções concêntricas do analisador é aplicada uma diferença de potencial, que desvia a trajetória do elétron dependendo da energia cinética com a qual o elétron entra no analisador. O detector é formado por um multiplicador em espiral, chamado *channeltron*, com um ganho da ordem de 10^8 vezes. As medidas foram obtidas no modo de passagem de energia constante (*constant pass energy*), no qual as lentes que conduzem os elétrons até o detector ajustam a energia destes de modo que a energia de entrada seja sempre a mesma (para os elétrons cuja energia está sendo varrida).

A partir de um espectro de XPS pode-se obter informação sobre o estado eletrônico analisado e sua intensidade relativa. Essas informações dizem respeito ao ambiente químico e sua concentração, respectivamente.

Apesar da intensidade de um pico num espectro de XPS depender de muitos fatores, através de uma análise cuidadosa pode-se determinar a concentração relativa dos ele-

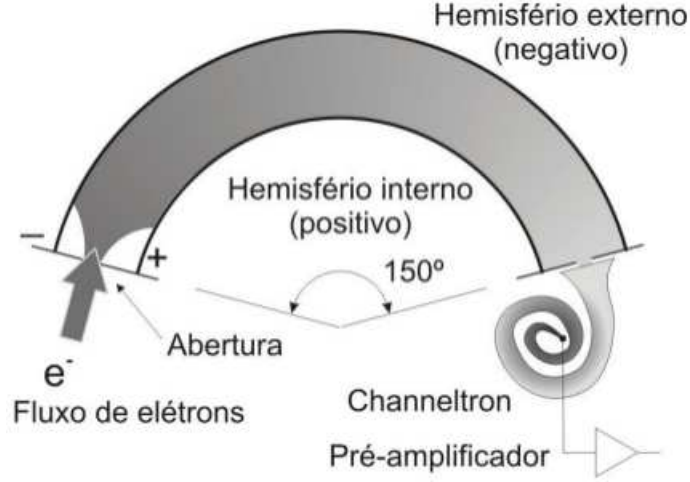


Figura D.2: Esquema do espectrômetro de elétrons. O tom de cinza representa a densidade de elétrons em cada região.

mentos químicos presentes na região investigada [27, 49]. No modelo adotado, utiliza-se a área sob o fotopico como indicador da intensidade, dada por:

$$I_\alpha = I_\alpha^0 \sigma_\alpha^j(h\nu) L_\alpha(\gamma) N_\alpha \lambda_\alpha(E_\alpha) T(E_\alpha) \quad (D.4)$$

onde I_α^0 é a intensidade da radiação incidente, $\sigma_\alpha^j(h\nu)$ é a seção de choque de um nível j , $L_\alpha(\gamma)$ é a eficiência angular de detecção, que depende da geometria fonte-amostra-detector e do fluxo de fótons, λ_α é o livre caminho médio dado por $\lambda_\alpha = 0,41a^{3/2}E_\alpha^{1/2}$ [50], e $T_\alpha(E)$ é a função de transmissão do analisador, ou seja, sua eficiência.

A área do fotopico A_α , dada por sua distribuição espectral centrada em E_α (a energia da linha do elemento α) já sem a contribuição do background, é descrita por $\int I(E)dE$. Considerando I_α^0 proporcional ao número de varreduras², n_s^α , $L_\alpha(\gamma)$ constante para todos os elementos, $T(E_\alpha) \propto E_\alpha^{-0.8}$ e a constância no modo de operação do analisador, tem-se que:

$$N_\alpha \propto \frac{A_\alpha \cdot E_\alpha^{0,3}}{n_s^\alpha \cdot \sigma_\alpha^j(h\nu)} \quad (D.5)$$

Assim, a expressão para a concentração dos elementos é:

²Um número de varreduras numa janela de energia, para cada elemento, é escolhido de forma a se obter um espectro bem definido. Tal número varia de elemento para elemento. Em nosso caso, realizou-se 60 varreduras para a obtenção do espectro na região do *Er*, enquanto que para os demais elementos, apenas com 20 varreduras o espectro fica bem resolvido.

$$C_x = \frac{N_x}{\sum_i N_i} = \frac{\left(\frac{A_x \cdot E_x^{0,3}}{n_x^\alpha \cdot \sigma_x^j(h\nu)} \right)}{\sum_i \left(\frac{A_i \cdot E_i^{0,3}}{n_i^\alpha \cdot \sigma_i^j(h\nu)} \right)} \quad (\text{D.6})$$

onde x representa o elemento cuja concentração será determinada e a soma é estendida a todos os elementos presentes no material estudado. Os valores utilizados para σ_i^j foram tabelados por Scofield [51]. Este foi o cálculo utilizado para se obter a concentração relativa de cada elemento presente na amostra, como visto na Tabela 3.1.

Apêndice E

Difração de Raio-X à Baixo Ângulo (XRD)

Desde a descoberta dos raios-x em 1895 pelo físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen, esta radiação vem sendo utilizada das mais diversas formas no estudo da estrutura atômica de uma infinidade de materiais. Em 1912, após analisar o trabalho publicado naquele mesmo ano por Friedrich, Knipping e Laue, Sir William Lawrence Bragg concluiu que os diagramas de Laue poderiam ser entendidos como gerados pela difração de raio-x nos planos atômicos dos cristais [52].

Muitos avanços experimentais desde então tornaram a técnica de difração de raio-x uma ferramenta muito poderosa para determinar estruturas cristalinas e seu sucesso deve-se a relativa simplicidade do conceito envolvido na difração de raio-x através de planos atômicos, que é dada pela famosa lei de Bragg.

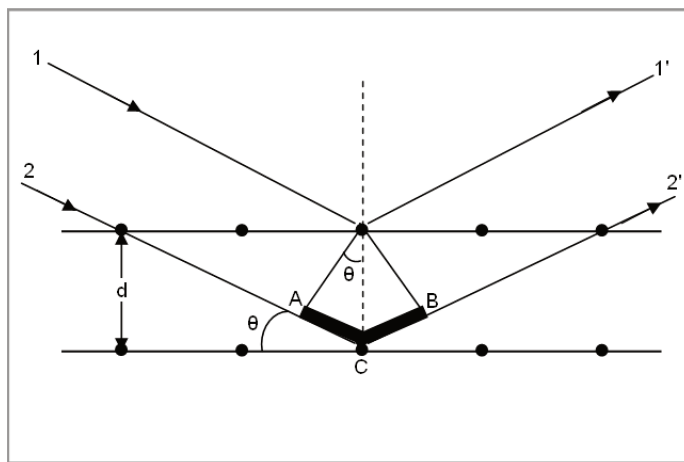


Figura E.1: Desenho esquemático para obtenção da lei de Bragg.

A difração de Bragg ocorre quando uma radiação eletromagnética, de comprimento

de onda comparável com o espaçamento atômico, incide sobre uma amostra cristalina e é espalhada de forma peculiar sofrendo interferência construtiva de acordo com a lei de Bragg. A lei de Bragg pode ser facilmente obtida com argumentos geométricos a partir da Fig. E.1, onde dois feixes (1 e 2) com mesmo comprimento de onda e fase, são espalhados por dois átomos diferentes em planos cristalográficos sucessivos, separados por uma distância d . O feixe 2 percorre uma distância extra $\overline{AB}$, que corresponde a $2d \sin \theta$, onde θ é denominado ângulo de espalhamento. Para que os dois feixes atinjam o mesmo ponto com a mesma fase (1' e 2') e assim sofrer uma interferência construtiva, é necessário que a diferença de caminho seja igual a um valor inteiro do comprimento de onda. Deste modo, a lei de Bragg é dada por:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{E.1})$$

Na prática, a lei de Bragg explica cada reflexão que aparece num difratograma, que ocorre justamente quando a condição de Bragg é satisfeita. Porém, este é o caso da geometria utilizada em experimentos do tipo Bragg-Brentano, no qual o ângulo de incidência e o ângulo de reflexão aumentam igualmente durante a varredura da amostra estudada, na qual o tipo de análise é conhecida como difração $\theta - 2\theta$.

Mas quando o objetivo é investigar a estrutura cristalina de filmes finos, como é o caso das amostras deste trabalho, um outro tipo de geometria torna-se mais interessante, na qual o feixe incidente é mantido fixo em um ângulo baixo. Esta técnica também é conhecida como Difração Assimétrica, pois neste caso apenas o detector se move, fazendo com que apareça uma assimetria em relação a superfície da amostra .

Um desenho esquemático dessa geometria pode ser visto na Fig. E.2, onde α representa o ângulo entre o feixe incidente e a superfície s da amostra, com p sendo um conjunto de planos difratantes hkl ¹ de um domínio cristalino. A relação entre o ângulo de incidência α , o ângulo do feixe difratado β em relação a superfície da amostra e o ângulo de espalhamento 2θ é dado por:

$$\beta = 2\theta - \alpha \quad (\text{E.2})$$

Já o ângulo azimutal φ_{hkl} é definido como sendo a inclinação do conjunto de planos hkl que satisfaz a condição de Bragg em θ_{hkl} e sua expressão é dada por:

$$\varphi_{hkl} = \theta_{hkl} - \alpha \quad (\text{E.3})$$

Portanto, dessa geometria conclui-se que, para um dado ângulo de incidência α , é

¹Os índices hkl são conhecidos na literatura como índices de Miller.

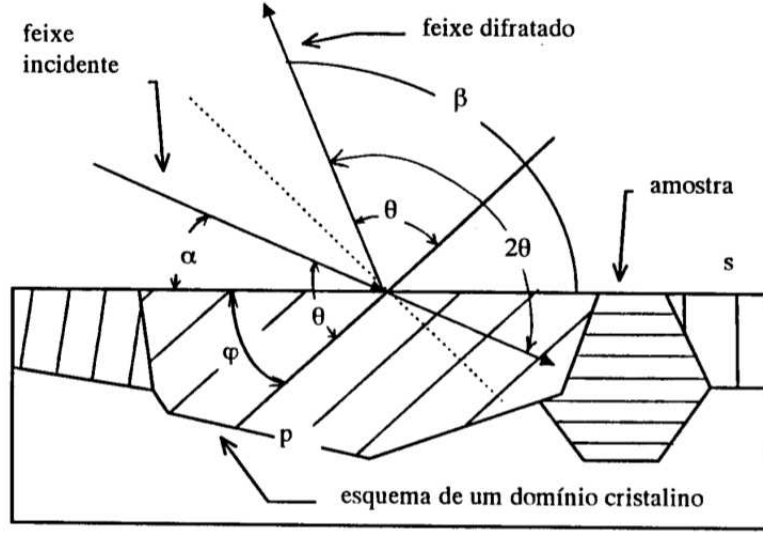


Figura E.2: Esquema da difração de raio-x com baixo ângulo de incidência, para um material policristalino [53].

possível registrar um pico de difração na direção 2θ apenas se houver um conjunto de planos hkl que satisfaça tanto a condição de Bragg quanto a relação para o ângulo azimutal (eq. E.3). Deste modo, como num material policristalino os domínios cristalinos possuem orientação aleatória, é possível registrar a reflexão de cada conjunto de planos que satisfaça a condição de Bragg para qualquer valor de α . Assim, este ângulo deve ser escolhido apenas de maneira a maximizar o sinal do filme fino, pois as reflexões ocorrerão para qualquer valor de α , desde que existam planos cristalinos que respeitem a condição de Bragg.

Sendo assim, a escolha para o ângulo de incidência é realizada a partir da espessura do filme fino, de maneira a não incluir a contribuição do substrato nos difratogramas. Sabendo que a intensidade integrada difratada por uma camada de espessura infinitesimal dx localizada a uma profundidade x é dada pela seguinte equação [54]

$$dI_D = \frac{I_0 ab}{\sin \alpha} \exp \left[-\mu x \left(\frac{1}{\sin \alpha} + \frac{1}{\sin \beta} \right) \right] dx , \quad (E.4)$$

o valor para o ângulo de incidência α pode ser encontrado de maneira que o feixe de raio-x não alcance o substrato. Para isso, basta saber a espessura do filme fino e algumas propriedades do material que o compõem. Como os filmes finos estudados nesta dissertação possuem uma espessura da ordem de 120 nm e conhecendo as demais constantes referentes ao TiO_2 , encontramos que para $\alpha = 1^\circ$ o sinal do substrato de Silício não apareceria nos difratogramas, sendo este o ângulo escolhido para a realização das medidas de XRD desta dissertação. Como visto na seção 3.2, o sinal do Silício

realmente não aparece nos difratogramas, como gostaríamos.

Para finalizar este Apêndice, as medidas de difração de raio-x à baixo ângulo foram feitas no difratômetro de raio-x da Bruker, modelo D8 que, operando com 10 *KV* de tensão e 40 *mA* de corrente, produz um feixe de raio-x com energia referente a linha $K\alpha$ *Cu*, de comprimento de onda igual a 1,54 Å. A montagem experimental com a óptica utilizada para a aquisição dos difratogramas pode ser visto na Fig. E.3.

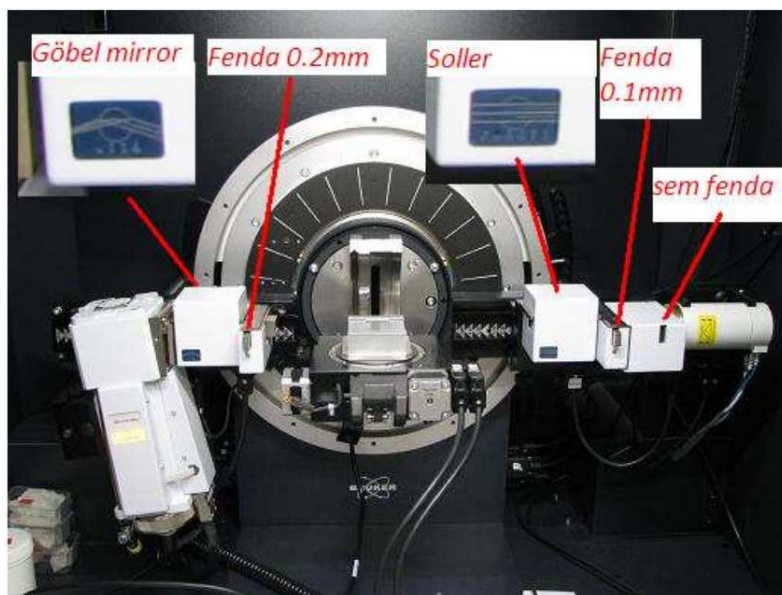


Figura E.3: Montagem experimental do equipamento utilizado para as medidas de raio-x à baixo ângulo.

Apêndice F

Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica experimental muito utilizada no estudo de propriedades estruturais, eletrônicas e vibracionais de moléculas e sólidos cristalinos. Este Apêndice contém uma descrição dos aspectos teóricos relacionados ao espalhamento Raman, com uma abordagem macroscópica do problema.

A espectroscopia Raman recebe esse nome em homenagem ao físico indiano Chandrasekhara Venkata Raman, ganhador do Prêmio Nobel de 1930 por seu trabalho sobre espalhamento da luz e pela descoberta do efeito que leva seu nome [55].

Quando uma radiação eletromagnética incide sobre um meio material, ela irá interagir com o mesmo, podendo ser transmitida, absorvida, refletida, reemitida ou espalhada. Vale notar que os processos de transmissão e reflexão correspondem a processos de espalhamento elástico da luz, mas com interferência construtiva em apenas uma certa direção do espaço. Desse modo, quando há um espalhamento elástico da luz em todas as direções, temos o chamado espalhamento Rayleigh. Ao processo de espalhamento inelástico da luz, o espalhamento Raman é do tipo Stokes.

Tanto o espalhamento Rayleigh quanto o Stokes podem ser melhor entendido com o auxílio da Fig. F.1. Quando uma molécula está em seu estado vibracional fundamental e é atingido por um fóton, os elétrons da molécula são excitados para um estado virtual¹ que, por possuir muita energia, é instável, fazendo com que os elétrons se recombinem rapidamente para um estado de menor energia. Se esta recombinação ocorrer novamente para o estado fundamental, o fóton emitido terá a mesma frequência do fóton incidente, caso em que tem-se o espalhamento elástico (ou Rayleigh). Porém, se esta recombinação ocorre para um estado vibracional excitado, a frequência do fóton emitido será menor

¹Como a escala de tempo envolvida no espalhamento Raman é da ordem de femtosegundos (10^{-15} s), pelo princípio da incerteza $\Delta E \Delta t \geq \hbar$, a energia do estado virtual não precisa satisfazer a conservação de energia. Portanto, o estado virtual é um auto-estado do sistema molécula+radiação e não um auto-estado estacionário da molécula.

que a do fóton incidente e esta perda de energia está associada a criação de fônons. Nesta situação temos o espalhamento Stokes. Já no caso do espalhamento Anti-Stokes, a ideia é a mesma, porém implica que o elétron excitado pelo fóton incidente já esteja num estado vibracional excitado e que a recombinação aconteça para o estado vibracional fundamental da molécula. Portanto, o fóton emitido possui uma frequência maior que o fóton incidente, indicando que o fóton adquiriu energia dos fônons da rede. Vale notar que os espectros do espalhamento Stokes e Anti-Stokes são equivalentes, mas como a temperatura ambiente a probabilidade dos elétrons estarem no estado vibracional fundamental é maior, a intensidade do espalhamento Stokes é cerca de um terço maior que a do Anti-Stokes.

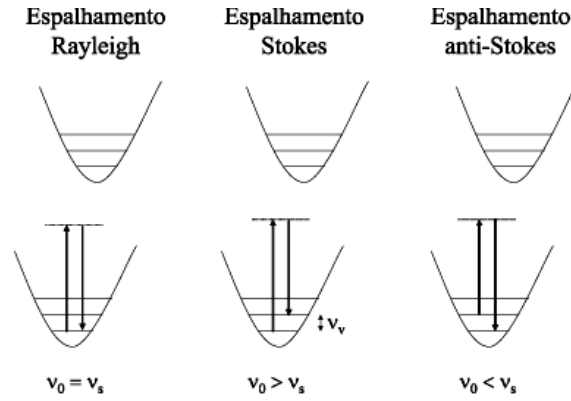


Figura F.1: Tipos de espalhamento da luz: Rayleigh, Stokes e Anti-Stokes.

Este fenômeno pode ser abordado de maneira macro e microscópica. Aqui, nos restringiremos na explicação do fenômeno pela óptica macroscópica, apropriada para o tratamento do espalhamento da luz por meios contínuos, onde há uma polarização macroscópica $\vec{P}$ devido a combinação dos momentos de dipolo atômico microscópico induzida pela incidência de radiação eletromagnética. Assim, o espalhamento inelástico da luz é causado pela oscilação do vetor $\vec{P}$ em frequências diferentes da frequência da luz incidente, induzidas por excitações elementares do meio. Nesse caso, a seção de choque de espalhamento é dada em função de parâmetros macroscópicos do material, como índice de refração, constantes foto-elásticas etc.

Em primeira ordem, a polarização $\vec{P}$ é diretamente proporcional ao campo elétrico da radiação incidente:

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \chi \vec{E}(\vec{r}, t) \quad (\text{F.1})$$

onde χ é a suscetibilidade elétrica do material, um tensor de segunda ordem que descreve a resposta do material ao campo elétrico aplicado, e ϵ_0 é a constante dielétrica (ou permissividade) do vácuo.

Sabe-se que os átomos que compõem uma rede cristalina vibram em torno de sua posição de equilíbrio no cristal [56]. Essas vibrações, quantizadas em fônons, induzem flutuações na suscetibilidade do material, que por sua vez atuam como uma modulação na suscetibilidade, originando o espalhamento inelástico da luz. Considerando a aproximação adiabática², a suscetibilidade χ é independente das coordenadas eletrônicas, sendo função apenas das coordenadas generalizadas Q_k correspondentes a um determinado modo de vibração k . Considerando também que a amplitude das vibrações atômicas seja pequena em relação ao parâmetro de rede do material, χ pode ser expandido em série de Taylor em função das coordenadas generalizadas. Deste modo, temos que a componente ij do tensor suscetibilidade elétrica é:

$$\chi_{ij} = \chi_{ij}^0 + \sum_k \chi_{ij}^k Q_k + \frac{1}{2} \sum_k \sum_{k'} \chi_{ij}^{kk'} Q_k Q_{k'} + \dots, \quad (\text{F.2})$$

onde

$$\chi_{ij}^k = \left(\frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 \quad \text{e} \quad \chi_{ij}^{kk'} = \left(\frac{\partial^2 \chi_{ij}}{\partial Q_k \partial Q_{k'}} \right)_0 \quad (\text{F.3})$$

são as derivadas primeira e segunda das componente da suscetibilidade em relação as coordenadas generalizadas, avaliadas nas posições atômicas de equilíbrio.

Pode-se descrever a coordenada generalizada $Q_k(\vec{r}, t)$ e o campo elétrico $\vec{E}(\vec{r}, t)$ da radiação incidente por ondas planas do tipo:

$$Q_k(\vec{r}, t) = Q_{0k} \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_q t) \quad (\text{F.4})$$

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \quad (\text{F.5})$$

onde $\vec{q}$ e $\vec{k}$ correspondem aos vetores de onda do modo vibracional e da radiação incidente, respectivamente, com ω_q e ω sendo as respectivas frequências e Q_{0k} e $\vec{E}_0$ as respectivas amplitudes. Truncando a expansão F.2 no segundo termo, a i -ésima componente do vetor polarização será:

$$\begin{aligned} P_i &= \varepsilon_0 \chi_{ij}^0 E_j \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) \\ &+ \varepsilon_0 \sum_k \left(\frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 E_j \cos(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t) Q_{0k} \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - \omega_q t) \end{aligned} \quad (\text{F.6})$$

²A aproximação adiabática considera a frequência característica dos elétrons como sendo muito maior que a frequência de vibrações atômicas.

cujos segundo termo da equação acima pode ser reescrito como:

$$\frac{1}{2}\varepsilon_0 \sum_k \left(\frac{\partial \chi_{ij}}{\partial Q_k} \right)_0 E_j Q_{0k} \left\{ \cos \left[\left(\vec{k} + \vec{q} \right) \cdot \vec{r} - (\omega + \omega_q) t \right] + \cos \left[\left(\vec{k} - \vec{q} \right) \cdot \vec{r} - (\omega - \omega_q) t \right] \right\} \quad (\text{F.7})$$

Pode-se notar então que a oscilação temporal do vetor polarização $\vec{P}(\vec{r}, t, Q_k)$ irá causar a reemissão de luz pelo material, dando origem a radiação espalhada, que apresenta três componentes distintas: uma com a mesma frequência da radiação incidente (espalhamento Rayleigh) e duas frequências diferentes da frequência incidente devido a oscilação do modo vibracional responsável pelo espalhamento inelástico, ou seja, a frequência dos fônons. Assim, a componente Stokes do espalhamento é a que possui a onda de frequência $\omega_S = \omega - \omega_q$ e vetor de onda $\vec{k}_S = \vec{k} - \vec{q}$, enquanto a onda de frequência $\omega_{AS} = \omega + \omega_q$ e vetor de onda $\vec{k}_{AS} = \vec{k} + \vec{q}$ corresponde a componente anti-Stokes.

Em teoria de espalhamento, um dos conceitos básicos é o de seção de choque, que determina as intensidades absolutas do feixe espalhado. Um cálculo rigoroso da seção de choque de espalhamento de luz por cristais, na abordagem macroscópica, pode ser encontrado em [57]. Outro ponto que deve ser observado em teoria de espalhamento são as regras de seleção, já que a conservação de energia e de momento linear no espalhamento Raman fornecem as regras de seleção que restringem os fônons possíveis de participarem do processo. Deste modo, num processo de espalhamento Raman em primeira ordem, a conservação de energia e momento linear podem ser expressa como:

$$\hbar\omega_i = \hbar\omega_s \pm \hbar\omega_q \quad (\text{F.8})$$

$$\hbar\vec{k}_i = \hbar\vec{k}_s \pm \hbar\vec{k}_q \quad (\text{F.9})$$

onde os sinais + e - correspondem ao espalhamento Stokes e anti-Stokes, respectivamente. Pode-se mostrar que a conservação de momento leva a uma importante regra de seleção, que diz que apenas os fônons cujo módulo do vetor de onda $\vec{q}$ for próximo de zero, são os podem participar do processo, ou seja, apenas os fônons próximos ao ponto Γ da primeira zona de Brillouin podem participar do espalhamento Raman [58]. Além das regras de seleção devido à conservação de energia e momento linear, regras de seleção extras podem surgir devido às simetrias do sólido cristalino e do fônon envolvido no espalhamento Raman de primeira ordem. Estas regras são basicamente ditadas pela simetria do tensor Raman, cujas componentes R_{ij}^k são definidas da mesma forma que

χ_{ij}^k na eq. F.3. Portanto, a espectroscopia Raman fornece não só informações sobre as frequências dos fônons envolvidos no processo de espalhamento, como também informações sobre as simetrias desses fônons. Vale citar que uma abordagem análoga pode ser feita para o espalhamento Raman de segunda ordem, ou seja, envolvendo dois fônons, que podem ser divididos em três casos: ambos criados, ambos destruídos e um criado e outro destruído. Mas não há motivos para apresentar essas contas aqui.

Para finalizar este Apêndice sobre Espectroscopia Raman, vale dizer que, na prática, um espectro de espalhamento Raman é obtido através da incidência de um *laser* sobre o material desejado. Após o processo de espalhamento ocorrer, analisa-se a radiação espalhada por meio de um espectrômetro (que é basicamente uma rede de difração e um detector especial) e o registro é feito sob a forma de intensidade (ou quantidade) de fótons *versus* a frequência (ou energia) dos mesmos. Vale lembrar que a energia dos fótons é medida em unidades de cm^{-1} , em que $8065\,cm^{-1}$ corresponde a $1\,eV$. Uma imagem do equipamento utilizado nas medidas Raman deste trabalho pode ser visto na Fig. F.2. O equipamento é da marca *Renishaw*, modelo *micro-probe RM2000*.

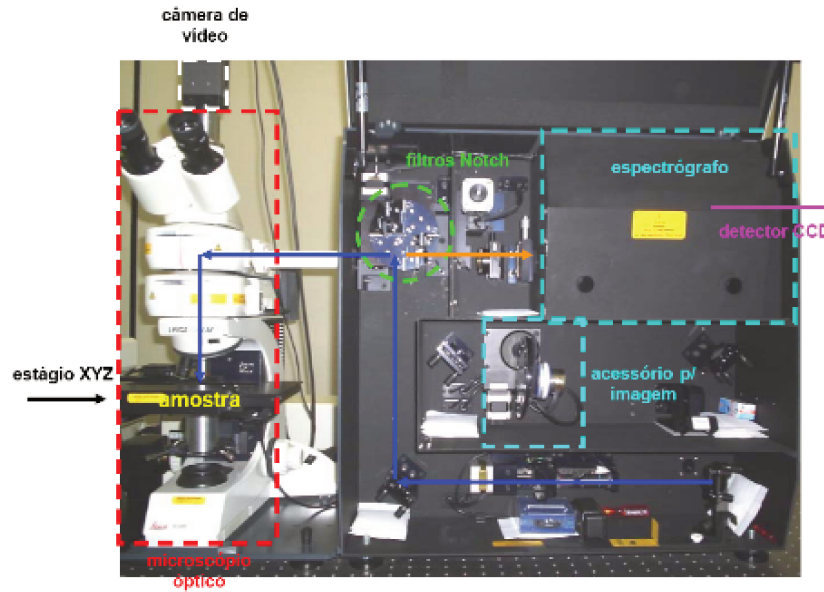


Figura F.2: Imagem do equipamento utilizado nas medidas de espectroscopia Raman.

Apêndice G

Fotoluminescência (PL)

Átomos emitem luz por emissão espontânea quando elétrons em estados excitados decaem para níveis menos energéticos por transições radiativas. Em sólidos, o processo de emissão radiativa é chamado luminescência. A luminescência pode ocorrer por vários mecanismos, como fotoluminescência, eletroluminescência, catodoluminescência, triboluminescência, piezoluminescência, quimioluminescência, bioluminescência, termoluminescência entre outros. Os LED's (Light-Emitting Diode) e os *lasers* de semicondutores são exemplos de eletroluminescência, que é a emissão de luz devida a passagem de corrente elétrica pelo semicondutor do qual o LED ou *laser* é feito, possuindo uma luminescência que abrange comprimentos de onda desde o infravermelho até o ultravioleta, de acordo com o *band gap* do semicondutor. Porém, aqui nosso interesse é na fotoluminescência.

A fotoluminescência (PL) pode ser entendida como uma reemissão de luz após a absorção de um fóton com energia maior, sendo que este processo está intimamente ligado aos mecanismos de relaxação de energia no sólido. Além disso, o formato do espectro de emissão é afetado pelas distribuições térmicas dos elétrons e buracos dentro de suas bandas. Até aqui, está suposto que a fotoluminescência ocorre entre as bandas de condução e valência (chamada luminescência interbanda), ou seja, a partir da recombinação do par elétron-buraco formado pela absorção do fóton, que precisa ter energia maior que o *band gap* do material. Assim, a emissão de luz depende se o *gap* do material é direto ou indireto, como mostrado na Fig. G.1 [59]. No caso da transição em materiais com *gap* direto, o fóton emitido possui comprimento de onda igual ao valor do *gap* e a emissão não envolve processos não radiativos (PL intrínseca); já no caso de transição em materiais de *gap* indireto, a emissão é acompanhada de processos não radiativos, ou seja, por fônons, mas o comprimento de onda do fóton emitido continua igual ao valor do *band gap* do material, que é definido como a diferença entre o mínimo

da banda de condução e o máximo da banda de valência.

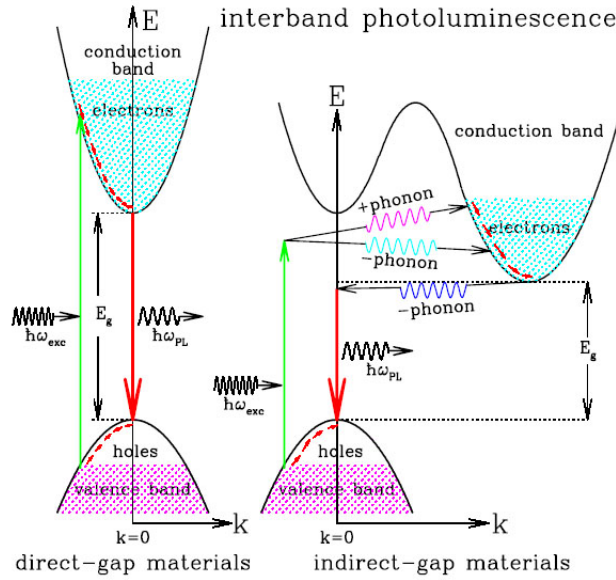


Figura G.1: Diagrama esquemático de um processo de fotoluminescência para materiais de *gap* direto e indireto.

Porém, quando elementos TR são inseridos no material, a fotoluminescência também exibe sinais associados a cada íon TR (PL extrínseca), com as linhas de emissão bem mais estreitas e com as posições definidas pelas características de cada íon. Como uma ilustração desses dois tipos de fotoluminescência, a Fig. G.2 refere-se ao espectro de PL após o TT à 500°C , sem a retirada do *background* referente justamente à fotoluminescência dos filmes de TiN_xO_y . Note que, para a amostra com mais nitrogênio inicial (ou seja, $[N_{ad}]/[O_{ad}] = 0,4$), a emissão em $\sim 680\text{ nm}$ situa-se sobre um *background* crescente, que é justamente a PL do filme fino. Veja que a intensidade da PL intrínseca aumenta com o comprimento de onda (energia menor), indicando que o filme é mais transparente para os fótons reemitidos com menor energia, pois os fótons com energia maior ainda são absorvidos pelo filme e não conseguem sair do material, pois o *gap* ainda permite que isso ocorra.

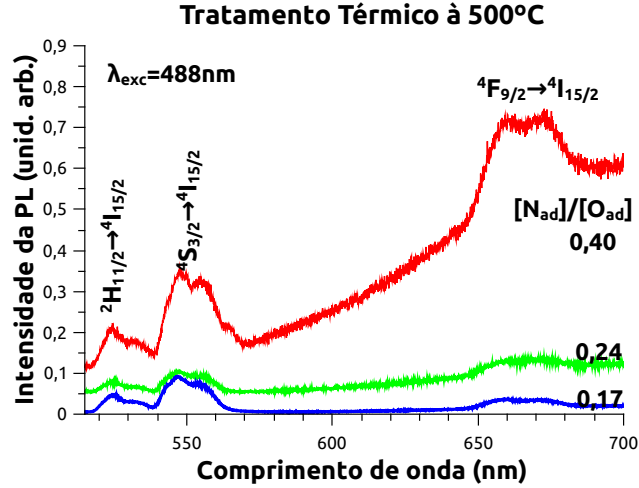


Figura G.2: Exemplo de PL intrínseca e extrínseca usando o espectro de PL após TT à $500^{\circ}C$, sem a retirada do *background*.

Na prática, para a obtenção de um espectro de PL incide-se um laser de comprimento de onda desejado sobre o material. Os fótons reemitidos são coletados por um detector acoplado a um computador, onde o espectro é armazenado. Para as medidas realizadas neste trabalho, o equipamento utilizado é composto por *laser* de Ar^{+} (multi-linhas), um monocromador JY (100 mm) para a separação das linhas do *laser*, espelhos, lentes e filtros especiais, um criostato de Hélio para medidas em função da temperatura ($\sim 10 - 400 K$), um *chopper* óptico, um monocromador (500 mm), detectores na região do UV-VIS (PMT - *photomultiplier tube*) e do IR (detector de Germânio). A Fig. G.3 apresenta uma foto da montagem experimental com os componentes identificados.

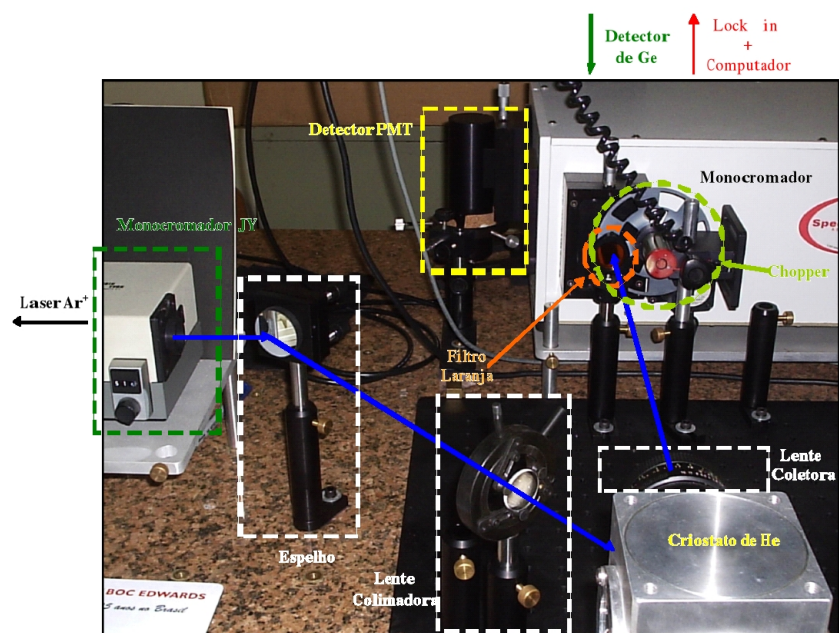


Figura G.3: Montagem experimental para as medidas de fotoluminescência.