



**UNICAMP**

GIÁCOMO BIZINOTO FERREIRA BOSCO

**“Luminescência do  $\text{Eu}^{3+}$  em  $\text{a-SiN}_x\text{:H}$ ”**

***“ $\text{Eu}^{3+}$  Luminescence in  $\text{a-SiN}_x\text{:H}$ ”***

CAMPINAS

2013





UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE FÍSICA *GLEB WATAGHIN*

GIÁCOMO BIZINOTO FERREIRA BOSCO

“LUMINESCÊNCIA DO  $\text{Eu}^{3+}$  EM  $\text{A-SiN}_x\text{:H}$ ”

Orientador: Prof. Dr. Leandro Russovski Tessler

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física “*Gleb Wataghin*” da Universidade Estadual de Campinas como parte das atividades para obtenção do título de Mestre em Física.

**Este exemplar corresponde à versão final de tese defendida pelo aluno Giacomo Bizinoto Ferreira Bosco e orientado pelo Prof. Dr. Leandro Russovski Tessler**

Assinatura do Orientador

*Campinas, 2013*

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

B651L Bosco, Giácomo Bizinoto Ferreira, 1987-  
Luminescência do Eu<sup>3+</sup> em a-SiNx:H / Giácomo Bizinoto Ferreira Bosco. –  
Campinas, SP : [s.n.], 2013.

Orientador: Leandro Russovski Tessler.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de  
Física Gleb Wataghin.

1. Silício amorfo. 2. Európio. 3. Luminescência. I. Tessler, Leandro  
Russovski, 1961-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física Gleb  
Wataghin. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

**Título em outro idioma:** Eu<sup>3+</sup> luminescence in a-SiNx:H

**Palavras-chave em inglês:**

Amorphous silicon

Europium

Luminescence

**Área de concentração:** Física

**Titulação:** Mestre em Física

**Banca examinadora:**

Leandro Russovski Tessler [Orientador]

Lucy Vitoria Credidio Assali

Carlos Lenz César

**Data de defesa:** 15-07-2013

**Programa de Pós-Graduação:** Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado DE  
**GIÁCOMO BIZINOTO FERREIRA BOSCO - RA 061109** APRESENTADA E  
APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE  
ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 15/07/2013.

**COMISSÃO JULGADORA:**

---

Prof. Dr. Leandro Russovski Tessler - Orientador do Candidato  
DFA/IFGW/UNICAMP

---

Profa. Dra. Lucy Vitoria Credidio Assali – IF/USP

---

Prof. Dr. Carlos Lenz César – DEQ/IFGW/UNICAMP

*Dedico este trabalho a meus pais (Geraldo Bosco  
e Maria Aparecida Ferreira) e a minha irmã,  
Gisele Bizinoto.*

# Agradecimentos

Muitas pessoas foram importantes, de uma forma ou de outra, para a realização deste trabalho. Guardo um carinho especial por todas com quem me relacionei durante todos esses anos de Unicamp. Não tenho dúvidas de que alguns nomes faltarão, mas nem por isso são menos importantes.

Agradeço primeiramente às pessoas que tornaram este trabalho possível: Gustavo Viana e Douglas Soares pela amizade, paciência e por todas as valiosas discussões; Rafael Merlo, agradeço imensamente pelo companheirismo e ajuda na fabricação das amostras.

Ao meu orientador Leandro R. Tessler pela paciência e amizade.

Ao sempre bem-disposto Antônio Carlos Costa pela ajuda nas medidas de transmitância. Ao Renato que nunca hesitou em ajudar nas mais diversas vezes em que faltou nitrogênio líquido no instituto.

À equipe do LAMFI-USP pela ajuda com as medidas de RBS.

Aos amigos e colegas que sempre me acompanharam desde o início: o meu grande parceiro Douglas Oliveira (Doug), Fábio (Smurf), Cajuru, Rafael (Norba), Bruno Daniel (Tony), Gilson e Rafael (Surtado).

À incrível equipe de natação da Unicamp, USSR. Não me imagino aqui sem ter conhecido todos vocês. Pra mim é um grande orgulho e prazer ter feito parte da melhor equipe DO MUNDO!!

Aos amigos da querida KDK com quem tive o maior prazer de conviver durante todo o último ano.

À minha querida Gabricci que sempre me apoiou nos momentos de maior tensão! Te adoro, linda.

Um agradecimento especial para toda minha família que nunca deixou de manter nossos laços sempre bem fortes! Pai, mãe, Gisele, primos, tios e avó: amo muito todos vocês.

# Resumo

Neste trabalho estudamos a fotoluminescência (PL) do  $\text{Eu}^{3+}$  em filmes finos de subnitretos de silício amorfo hidrogenado ( $\text{a-SiN}_x\text{:H}$ ) dopados com európio. No total, 85 amostras do material foram preparadas por RF-*sputtering* reativo variando o conteúdo de nitrogênio e európio. A caracterização composicional foi feita por RBS (*Rutherford Backscattering Spectroscopy*). Coeficientes de absorção, índices de refração e espessuras das amostras foram determinados por espectroscopia de transmitância ótica UV-VIS. A PL foi medida à temperatura ambiente e a 10K em função da temperatura de recozimento entre 250 e 1100°C sob atmosfera redutora de nitrogênio ou oxidante de oxigênio.

Para as amostras recozidas em atmosfera de  $\text{N}_2$ , não foi observada nenhuma PL proveniente dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ . Há no entanto indicações da PL característica de íons  $\text{Eu}^{2+}$ .

Após quase um ano de tentativas frustradas de obter PL dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  foram determinados os parâmetros das amostras que otimizam o processo: concentração de nitrogênio  $x$  em torno de 1,17, temperatura de recozimento de 1100°C em atmosfera de oxigênio e concentração de európio  $y = [\text{Eu}]/[\text{Si}] = 8,9 \text{ at\%}$ .

A emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  em  $\text{a-SiN}_x\text{:H}$  foi analisada pela teoria de campo cristalino usando um pacote de programas que otimiza os parâmetros de campo cristalino da camada  $f$ . Para isso, analisamos também o espectro do  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  em pó, usado como referência. Assim confirmamos que os íons ativos de  $\text{Eu}^{3+}$  ocupam sítios de simetria pontual  $\text{C}_2$ . A análise dos dados para  $\text{a-SiN}_x\text{:H}\langle\text{Eu}\rangle$  sugere que nesse material os íons  $\text{Eu}^{3+}$  ocupam sítios com a mesma simetria encontrada em  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  mas muito mais suscetíveis aos efeitos de desordem. Considerando essa simetria e o tratamento térmico necessário, é razoável supor a formação de clusters de óxido de európio de dimensões nanométricas em torno dos íons  $\text{Eu}^{3+}$ .

# Abstract

In this work we studied the photoluminescence (PL) of  $\text{Eu}^{3+}$  in europium doped hydrogenated amorphous silicon subnitrides thin films ( $\text{a-SiN}_x\text{:H}$ ). In total, 85 samples of the material were prepared by reactive RF-sputtering varying the nitrogen and europium contents. Compositional characterization was obtained by RBS (Rutherford Backscattering Spectroscopy). Absorption coefficients, refraction indexes and sample thicknesses were determined by UV-VIS optical transmittance spectroscopy. The PL was measured at room temperature and at 10K as a function of the sample annealing temperature between 250 and 1100°C under a reductive nitrogen atmosphere or an oxidant oxygen atmosphere.

For the  $\text{N}_2$  annealed samples, we did not observe any PL from  $\text{Eu}^{3+}$  ions. There are, however, indications of  $\text{Eu}^{2+}$  characteristic emission.

After almost a year of frustrated attempts to obtain PL from  $\text{Eu}^{3+}$  ions the parameters which optimize the process were determined: nitrogen content  $x$  around 1,17, annealing temperature of 1100°C under oxygen atmosphere and europium content  $y = [\text{Eu}]/[\text{Si}] = 8,9$  at%.

The  $\text{Eu}^{3+}$  emission in  $\text{a-SiN}_{1,17}\text{:H}$  was analyzed using crystal field theory and a program suite to optimize  $f$ -shell crystal field parameters. We also analyzed the PL spectrum of powder  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  to use as a reference. The data analysis for  $\text{a-SiN}_x\text{:H}\langle\text{Eu}\rangle$  suggests that in this material the  $\text{Eu}^{3+}$  active ions occupy sites with the same  $\text{C}_2$  point symmetry found in  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  but much distorted due to disorder. Considering this symmetry and the sample treatment necessary to obtain the PL, it is reasonable suppose the formation of europium oxide nanometer scale clusters around the  $\text{Eu}^{3+}$  ions.

# Sumário

<b>1 Introdução.....</b>	<b>1</b>
<b>2 O Silício Amorfo.....</b>	<b>5</b>
2.1 <i>Ligação covalente e a origem das bandas.....</i>	7
2.2 <i>Caudas das Bandas, Estados das Ligações Pendentes e Borda de Mobilidade.....</i>	11
2.3 <i>Propriedades Óticas: E04, Coeficiente de Absorção, Urbach Tail e Largura dos Defeitos...14</i>	
2.3.1 Gap E04.....	14
2.3.2 Absorção e Urbach Tail e Largura dos Defeitos.....	15
<b>3 O Európio.....</b>	<b>17</b>
3.1 <i>Espectroscopia de terras raras em materiais óticos.....</i>	17
3.1.1 Hamiltoniana do Íon Livre.....	18
3.1.2 Acoplamento LS.....	22
3.2 <i>O Európio.....</i>	23
3.3 <i>Judd-Ofelt.....</i>	28
3.4 <i>Teoria de Campo Cristalino (Crystal Field Theory).....</i>	30
<b>4 Preparação das amostras.....</b>	<b>36</b>
<b>5 Técnicas experimentais.....</b>	<b>41</b>
5.1 <i>Espectroscopia no Ultravioleta-Visível-Infravermelho próximo (UV-V-NIR): Medidas de Transmissão.....</i>	41
5.2 <i>Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS).....</i>	43
5.3 <i>Fotoluminescência (PL).....</i>	46
<b>6 Resultados e Discussão.....</b>	<b>48</b>
6.1 <i>Composição e parâmetros óticos.....</i>	48
6.2 <i>Fotoluminescência (PL).....</i>	52
6.3 <i>Análise de campo cristalino (Crystal Field Analysis).....</i>	58

6.3.1 Óxido de Európio (Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	59
6.3.2 a-SiN <sub>1,17</sub> :H<Eu>.....	63
<b>7 Conclusões.....</b>	<b>69</b>
<b>8 Bibliografia.....</b>	<b>70</b>
<b>Anexo A – Matrizes de co-variância.....</b>	<b>78</b>

# 1 Introdução

O silício é o material mais utilizado na indústria microeletrônica, e existe uma tecnologia de fabricação e processamento que permite a produção de dispositivos em larga escala, baixo custo e alta eficiência. A tecnologia CMOS, entretanto, possui limites para a capacidade de processamento e de transmissão de dados. Assim, a demanda em aumentar não só a transferência de informações a longa distância – o que já é uma tecnologia madura através do uso de fibras óticas – mas também a capacidade computacional, exige o uso da luz para processamento e transmissão de informações [1].

Isso ocorre porque a fotônica (aqui entendida como a utilização de fótons em vez de elétrons para a transmissão e processamento de sinais) possui uma largura de banda e capacidade de multiplexação que os circuitos elétricos tradicionais de cobre não são capazes de oferecer. Geometrias para dispositivos baseados na fotônica do silício já têm sido propostas, e já foi demonstrado existir uma gama de dispositivos compatíveis com a tecnologia CMOS [2], [3], [4], [5], [6], mas um elemento chave ainda persiste e permanece como um problema: uma fonte de luz eficiente totalmente baseada no silício.

A principal dificuldade para obtenção dessas fontes de luz é que o silício puro e cristalino, base de toda a indústria microeletrônica, possui uma limitação intrínseca que o torna inútil para esta finalidade: o seu *gap* de energia é indireto. Como resultado, a recombinação radiativa é pouco eficiente, o que faz dele um material de luminescência muito baixa para ser utilizado em aplicações como emissor de luz. Desta maneira, os dispositivos fotônicos atuais ainda empregam para fontes de luz materiais de *gap* direto como o InP e o GaAs, semicondutores chamados de III-V devido a posição de seus constituintes na tabela periódica, por serem emissores muito mais efici-

entes. Outras possibilidades que vêm sendo exploradas envolvem outras formas do silício, tais como materiais nanoestruturados e o silício amorfo [7]. Devido à perda de periodicidade da rede o silício amorfo, por exemplo, não apresenta o mesmo problema do seu correspondente cristalino porque não possui uma relação de dispersão entre os estados de energia e os vetores da rede recíproca -  $E(k) \times k$  -, e portanto não há distinção entre materiais amorfos com *gap* direto ou indireto.

Outra estratégia que vem sendo empregada é a dopagem do silício com terras raras. Até o presente momento, grande parte das pesquisas têm utilizado o érbio como principal dopante devido às suas já consolidadas aplicações em telecomunicações [8], [9], [10]. A forte emissão do  $Er^{3+}$  em 1540nm foi a principal razão para seu uso, pois coincide exatamente com a região do espectro eletromagnético que tem a menor perda por absorção no  $SiO_2$ , o principal constituinte das fibras óticas.

Por outro lado, certas aplicações (especialmente as que envolvem a visão humana) exigem fontes de luz que emitam no visível, tais como LEDs que possam ser utilizados em iluminação e displays, além de lasers de injeção capazes de excitar óticamente outros dispositivos.

Uma alternativa pode ser utilizar outros elementos da família das terras raras que possuam transições no visível. Um exemplo de um elemento com essas características é o európio ( $Z=63$ ), que apresenta intensas transições na região do vermelho (~610 nm) bastante utilizadas nas indústrias de iluminação e de televisores como dopante para fósforos baseados em óxido de Ítrio (nos antigos CRT's e até nos atuais monitores a plasma). Neste caso, o silício precisa formar ligas com outros elementos para aumentar o seu *gap* ótico e tornar possível que transições na faixa do visível, oriundas de dopantes, não sejam absorvidas. O *gap* pode ser convenientemente controlado pela estequiometria em ligas de silício e nitrogênio, o que permite aumentá-lo do valor do a-Si:H (~1,9 eV) até aproximadamente 4,0 eV [11], [12].

Os elementos das terras-raras quando imersos em isolantes em geral perdem elétrons para a rede e podem emitir de luz em faixas estreitas características do espectro, cujas posições variam muito pouco com a matriz hospedeira pois as transições entre seus estados eletrônicos permanecem quase atômicas, isto é, que sofrem pouca influência do campo criado pelos demais átomos do sólido.

O silício amorfo hidrogenado e suas ligas (com carbono, oxigênio e nitrogênio) dopados com terras raras já foram bastante investigados no laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas do DFA/IFGW/UNICAMP durante os últimos anos. Nesses trabalhos foram desenvolvidas técnicas para fabricação desses materiais com baixa densidade de defeitos e boa intensidade de fotoluminescência [13], [14], [15], [16].

No presente trabalho, estudamos a emissão de luz visível dos íon  $\text{Eu}^{3+}$  em função dos parâmetros de deposição e do tratamento térmico em busca de sua otimização em  $\text{a-SiN}_x\text{:H<Eu>}$  fabricado por RF-*sputtering* reativo. São descritos os resultados esperados e as dificuldades encontradas.

Nos capítulos 2 e 3 são apresentados resumos teóricos dos assuntos pertinentes para a interpretação e discussão dos resultados. O capítulo 2 contém aspectos fundamentais da física de semicondutores amorfos: a sua estrutura eletrônica, densidade de estados típica, além de outros tópicos como presença de estados localizados e estendidos, borda de mobilidade, *gap* ótico e  $E_{04}$ . No capítulo 3 são apresentadas as principais propriedades espectroscópicas do íon de Európio trivalente ( $\text{Eu}^{3+}$ ): sua distribuição eletrônica, classificação dos níveis de energia e as principais aproximações utilizadas na hamiltoniana utilizada nos cálculos dos níveis de energia. Neste capítulo são apresentados os aspectos fundamentais da teoria que descreve a intensidade das linhas de

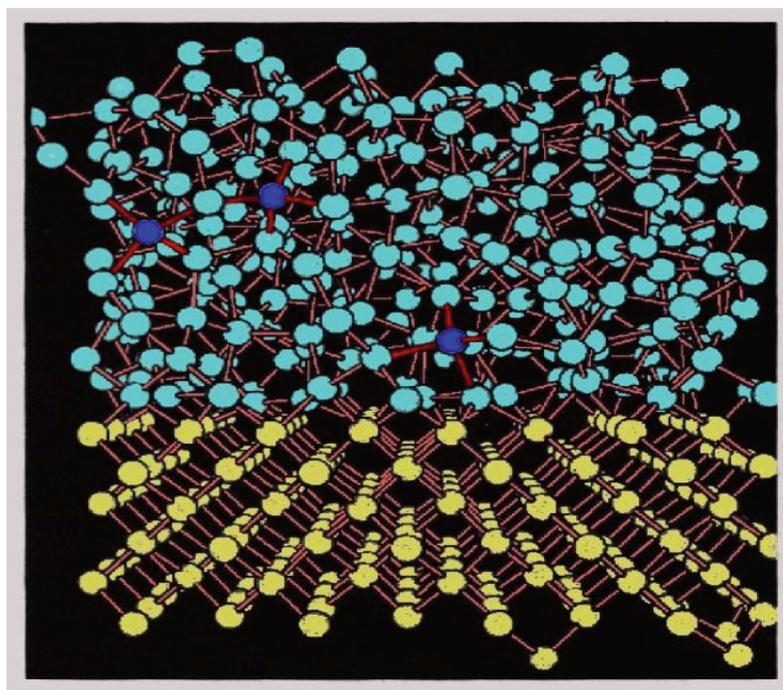
emissão, causada pelas transições dos elétrons da camada  $4f$  (teoria de Judd-Ofelt). Seção especial deste capítulo é dedicada à teoria de campo cristalino.

No capítulo 5 são apresentados os princípios físicos das técnicas experimentais utilizadas: *Rutherford backscattering* (RBS), Espectrofotometria de transmitância e fotoluminescência.

O último capítulo é dedicado aos resultados dos experimentos e à sua discussão e interpretação.

## 2 O Silício Amorfo

Materiais amorfos, em especial os semicondutores, têm atraído bastante atenção nas últimas décadas. A primeira razão é a sua aplicação industrial em dispositivos: os semicondutores e isolantes amorfos são utilizados na fabricação de diversos dispositivos optoeletrônicos tais como células fotovoltaicas, sensores, transistores, etc. [17] A segunda razão, e não menos importante, é a busca pela compreensão dos efeitos da desordem em relação aos cristais, cuja teoria e descrição representa um dos maiores sucessos da teoria quântica.



*Figura 1: Desenho esquemático do resultado de dinâmica molecular onde são visualizadas estruturas cristalina (inferior) e amorfa (superior). adaptada de [18] por Leandro Tessler*

Diferentemente do seu correspondente cristalino, o silício amorfo não possui simetria de translação. Mas isto não quer dizer que os átomos que o compõem são distribuídos aleatoriamente na rede. Existem diferenças no comprimento das ligações - em torno de décimos de angstrom -

e nos ângulos das ligações – aproximadamente  $\pm 5^\circ$  - que preservam o que se chama de “ordem de curto alcance” [7] (i.e. o arranjo atômico nas esferas de primeiros vizinhos é bastante parecida com as ligações dos cristais). Ocorre que a variação nas ligações, causada principalmente pelas diferenças nos ângulos, destrói rapidamente o ordenamento atômico nas esferas dos demais vizinhos. Diz-se então que o sólido amorfo não possui simetria de longo alcance. Cada átomo de Si forma em média 4 ligações covalentes com outros 4 átomos em uma estrutura tetraédrica decorrente da  $sp^3$ . Ocorre que, no caso amorfo, estas ligações não são exatamente iguais entre si havendo, portanto, diferenças no comprimento e, mais importante, nos ângulos das ligações e no número de coordenação de cada sítio (algumas ligações podem ser pendentes). A figura 1 mostra um exemplo de uma rede formada por átomos ligados tetraedralmente entre si como resultado de um cálculo de dinâmica molecular onde a parte cristalina (inferior, em amarelo) foi resfriada mais lentamente do que a parte amorfa (superior, em azul), cujo tempo de resfriamento foi menor que o tempo de relaxação para a formação de cristais [18].

Os semicondutores amorfos são preparados através de processos fora do equilíbrio termodinâmico. Os métodos mais comumente empregados envolvem a condensação do material a partir da fase gasosa, podendo ser classificadas em técnicas físicas (PVD, de *physical vapor deposition*) ou químicas (CVD, de *chemical vapor deposition*) [19].

As técnicas físicas são caracterizadas por átomos e/ou moléculas que se desprendem da superfície de um sólido tanto por aquecimento quanto por pulverização da superfície de um alvo sólido [20]. Quando essas partículas são obtidas por aquecimento a técnica recebe o nome de deposição a vapor (PVD), e quando obtidas pelo bombardeio de íons de um gás inerte, é comumente conhecida por *sputtering*, podendo ainda ser denominada RF-*sputtering*, caso a fonte de energia seja alternada em radiofrequência. Geralmente a pressão de base para estes processos é da or-

dem de  $10^{-6}$  mbar, mas para manter um plasma durante o processo de deposição ela é elevada até aproximadamente  $10^{-2}$  mbar, no caso do *sputtering*.

## 2.1 Ligação covalente e a origem das bandas

Uma das formas mais convenientes de se ganhar um entendimento qualitativo sobre o aparecimento das bandas nos semicondutores amorfos e, conseqüentemente, explicar as semelhanças e diferenças da densidade de estados (DOS, do inglês *density of states*) com os cristais, é através do estudo das propriedades da ligação covalente.

Podemos demonstrar que o aparecimento das bandas é fortemente influenciado pela ordem de curto alcance que é muito semelhante nos materiais amorfos de coordenação tetraédrica e nos cristais correspondentes. A ausência de periodicidade suprime as restrições devido à quantização do momento cristalino. Esta descrição foi formalmente apresentada por Weaire e Thorpe [21], onde foi feita uma argumentação a partir de um cálculo *tight binding* considerando somente interação entre primeiros vizinhos, ou seja, sem nenhuma suposição a respeito de ordem de longo alcance. Segue uma rápida revisão do assunto baseada em [22].

As propriedades básicas da ligação covalente são obtidas resolvendo variacionalmente a equação de Schrödinger de uma molécula diatômica contendo um único elétron[23]:

$$H \psi = E \psi \quad (1)$$

Nesta situação a hamiltoniana contém somente os termos de energia cinética e da interação do elétron com cada núcleo, além da repulsão internuclear;  $\psi$  representa a função de onda molecular monoelétrica expressada como uma combinação linear das funções de onda atômicas.

$$\psi = c_A \varphi_A + c_B \varphi_B \quad (2)$$

Os valores de energia destes estados são dados por:

$$E_{\pm} = \frac{H_{AA} \pm H_{AB}}{1 \pm S} \quad (3)$$

Sendo  $H_{AA}$ ,  $H_{AB}$  elementos de matriz diagonais na base de funções atômicas e  $S$  a sobreposição (*overlap*) das funções de onda atômicas. Essa solução apresenta o desdobramento dos níveis de energia atômicos em 2 níveis moleculares, sendo o nível de energia negativa denominado estado ligante e o de energia positiva antiligante.

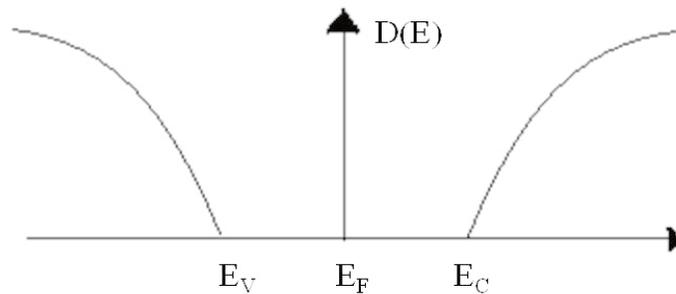
$$H_{AA} = H_{BB} = \int \varphi_A^* H \varphi_A d^3 r$$

$$H_{AB} = \int \varphi_A^* H \varphi_B d^3 r \quad (4)$$

$$S = \int \varphi_A^* \varphi_B d^3 r$$

Observe que a energia de interação entre os 2 átomos ( $H_{AB}$ ) e a sobreposição dos orbitais atômicos depende da distância interatômica devido à localização da função de onda atômica, ou seja, ambos  $H_{AB}$  e  $S$  tendem a zero à medida que esta distância aumenta e a diferença de energia entre os estados ligante e antiligante tende a zero.

Estes resultados podem ser estendidos para o caso de um sólido ( $\sim 10^{23}$  átomos/cm<sup>3</sup>). Tome-mos como exemplo o a-Si. Um átomo de Si tem como camada de valência os elétrons  $3s^2 3p^2$  e forma 4 ligações com seus vizinhos mais próximos devido à hibridização  $sp^3$ . Cada uma destas ligações dá origem a um nível ligante e outro antiligante. Para  $N$  átomos teremos então  $2N$  ligações



**Figura 2:** Esquema da densidade de estados típica de um semicondutor cristalino evidenciando a presença de um gap.

(se simplesmente multiplicarmos o número de ligações pelo de átomos contaremos cada átomo duas vezes). Dessa forma,  $4N$  elétrons desemparelhados preencherão, 2 a 2, cada nível da banda de valência (composta por  $2N$  estados ligantes). A banda de condução é composta por estados antiligantes que permanecem vazios. Assim, aparece um *gap* no a-Si que possui a mesma característica do *gap* entre os níveis ligante e antiligante da molécula diatômica; obtidos através da equação 3 que é função da distância interatômica.

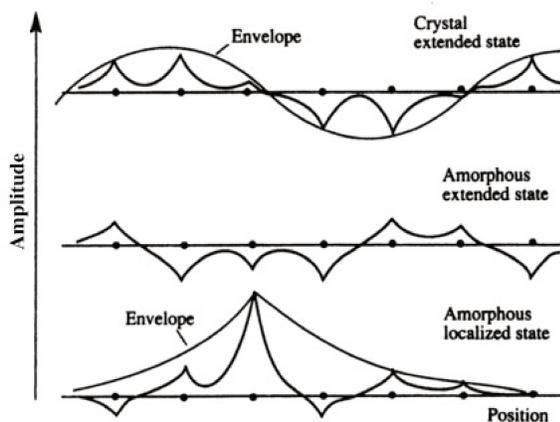
Apesar de ter usado o caso específico do a-Si para a descrição da formação das bandas esse mesmo raciocínio vale tanto para sólidos cristalinos como para qualquer outro sólido amorfo com ligação covalente ou iônica, seja ele isolante ou semiconductor (lembrando que essa denominação depende simplesmente do tamanho do *gap*).

A função de onda monoelétrica do sólido formado dessa forma é então escrita como:

$$\psi = \sum_n C_n \varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n) \quad (5)$$

em que  $\varphi_i(\mathbf{r} - \mathbf{r}_n)$  é função de onda do  $i$ -ésimo estado atômico do núcleo localizado no sítio  $\mathbf{r}_n$ .

Essa solução vale tanto para o caso cristalino como para o caso amorfo.



**Figura 3: Ilustração das funções de onda de estados estendidos e localizados em um material amorfo, comparados com os estados estendidos no cristal. Figura retirada da referência [7].**

Entretanto, os coeficientes da expansão só podem ser expressos analiticamente no caso cristalino. Neste caso eles são dados por  $N^{1/2}\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_n)$ , sendo  $\mathbf{k}$  vetores da rede recíproca, compatíveis com a solução de Bloch. Dessa forma a função de onda eletrônica estende-se por todo o cristal e portanto os estados eletrônicos são chamados de estendidos. Para certos valores de  $\mathbf{k}$  ocorre interferência destrutiva da função de onda e consequentemente a densidade de estados é zero formando um *gap* de energias proibidas (figura 2). Cada nível de energia pode ser associado a um único valor de  $\mathbf{k}$ , ou seja, pode-se representar os níveis eletrônicos através de uma relação de dispersão do tipo  $E \times k$ .

No caso amorfo, entretanto, a desordem inerente de sua rede causa espalhamentos frequentes, de maneira que uma solução da forma dada pela equação 5 perde rapidamente a coerência causando incerteza  $\Delta k \approx k$ , relaxando a restrição em  $\mathbf{k}$  e impossibilita uma descrição do tipo  $E(\mathbf{k})$ . Dessa forma, é necessário utilizar a distribuição densidade de estados,  $D(E) \times E$ , para a descrição dos níveis. Outra consequência importante é a perda das regras de seleção devido à conservação de momento, ou seja, da distinção entre semicondutores com *gap* direto ou indireto.

Por fim, a desordem reduz a mobilidade dos portadores devido ao frequente espalhamento e é a causa da localização da função de onda. O aumento de desordem do potencial ocasiona primeiro um forte espalhamento de elétrons e finalmente a localização de suas funções de onda. Funções de onda localizadas estão restritas a uma região do espaço, em contraste com funções de onda estendidas que ocupam todo o espaço. Funções de onda estendidas e localizada estão representadas esquematicamente na Figura 3. A teoria que descreve a localização, proposta por Anderson [24] para elétrons não-interagentes entre si usa o modelo ilustrado na Figura 4. O cristal é descrito por um arranjo de poços de potencial idênticos, e a correspondente banda dos estados eletrônicos é alargada a uma largura de banda  $B$  devido à interação entre os átomos. O estado desordenado é

representado pelo mesmo arranjo de sítios nos quais é adicionado um potencial aleatório com amplitude média  $V_0$ . Anderson mostrou que quando  $V_0/B$  excede certo valor crítico, existe uma probabilidade nula para um elétron em qualquer sítio ser difundido para longe de sua posição. Neste caso todos os estados eletrônicos do material são localizados e não há condução elétrica.

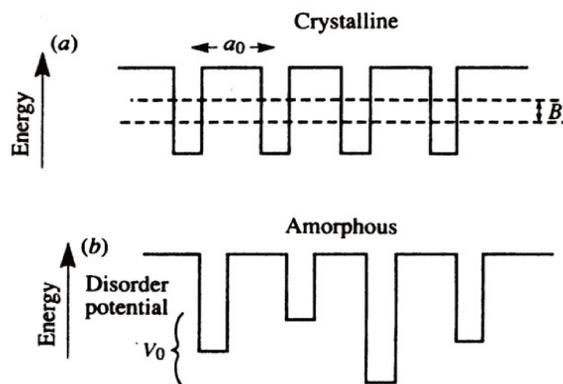


Figura 4: O modelo de Anderson dos poços de potencial para (a) a rede cristalina e (b) uma rede amorfa  $V_0$  é o potencial de desordem.

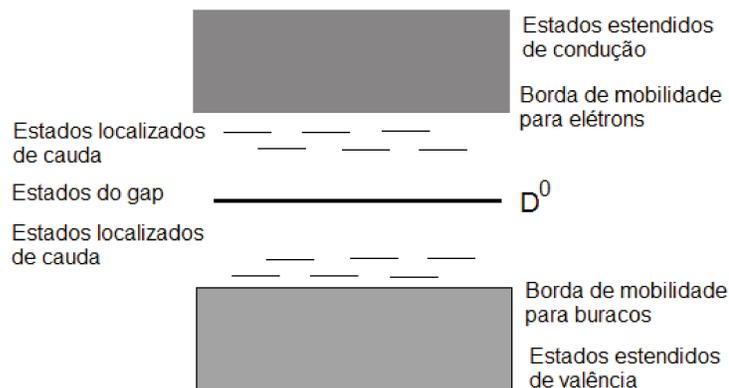
Figura retirada da referência[7]

## 2.2 Caudas das Bandas, Estados das Ligações Pendentes e Borda de Mobilidade

Os semicondutores amorfos têm como característica, além da ausência de ordem de longo alcance, a presença de ligações mais fracas, que são tensionadas e torcidas em relação às ligações  $sp^3$  totalmente coordenadas, que compõem um cristal perfeito. Além disso, por motivos geométricos, existem ligações pendentes onde os orbitais atômicos não se sobrepõem aos átomos vizinhos. Cada uma dessas ligações *imperfeitas* é responsável por oferecer um grau de localização à função de onda do elétron pois, se se pensar que o limite de “deslocalização” de um elétron é dado somente quando temos presença da simetria translacional (soluções de Bloch), o caso amorfo sem-

pre será localizado, e seu grau de localização é função da ordem de curto alcance do sítio que tal estado representa.

Uma forma de definir o tipo de ligação é através de seu comprimento. As ligações totalmente coordenadas, que são as ligações com ângulos e comprimentos próximos das ligações presentes em um cristal perfeito, dão origem aos estados estendidos. Uma ligação totalmente coordenada Si-Si, por exemplo, tem aproximadamente  $2.5\text{\AA}$  de comprimento [20]. As ligações fracas e as tensionadas, por outro lado, podem ter um comprimento que varia de  $2.5$  a  $3\text{\AA}$  [19]. De acordo com o modelo da molécula diatômica apresentado na seção 2.1, os estados ligante e antiligante destas ligações devem se localizar próximos às bordas dos estados estendidos de valência e de condução, respectivamente, por possuírem um comprimento de ligação maior do que para aqueles totalmente coordenados. Isto é consequência da equação 3, pois, quanto maior a separação interatômica, menor a separação em energia entre os estados ligante e antiligante, similar ao tamanho do *gap* no semiconductor. Assim, a presença dessas ligações dão origem a estados dentro do *gap* (figura 5), que são conhecidos na literatura como estados de cauda. São “de cauda” pela aparência

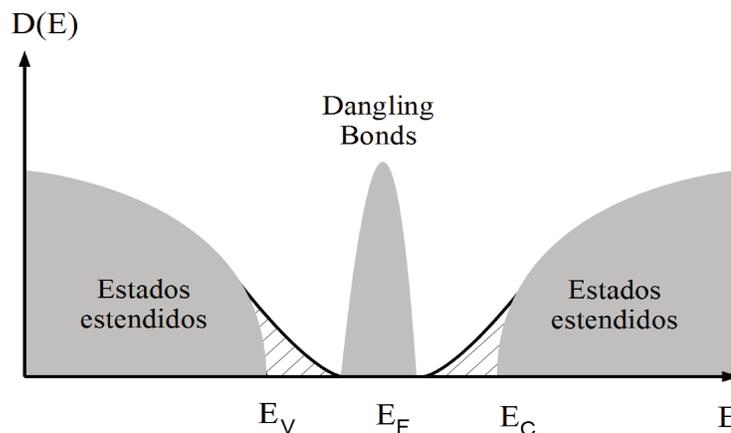


**Figura 5: Diagrama representativo dos estados existentes em um semiconductor amorfo evidenciando os estados localizados, estendidos e de ligações pendentes. Adaptado de [7]**

que eles dão à densidade de estados quando comparados com a densidade de estados cristalinos (figura 2). A figura 6 mostra a presença deles no interior do *gap* de energia e a forma da cauda na densidade (parte hachurada).

Além destas ligações, um semicondutor amorfo possui várias ligações pendentes (*dangling bonds*) caracterizadas por comprimentos de ligação maiores do que  $3\text{\AA}$  [25]. Elas podem, de certo modo, ser consideradas como equivalentes a orbitais de átomos isolados, e, portanto, possuem energias no meio do *gap*, como novamente mostra a equação 3 (neste caso as integrais de superposição e interação das funções de onda de cada átomo são nulas).

Estas ligações representam o máximo de localização presente nos materiais amorfos e exercem uma influência muito importante nas propriedades óticas e eletrônicas dos semicondutores amorfos. Elas agem como armadilhas aprisionando elétrons ou buracos e reduzindo, por exemplo, a fotocondutividade do material (ou centros de recombinação). Um exemplo bastante conhecido é o do a-Si puro. Nele, a densidade de ligações deste tipo é tão alta que o torna impraticável para aplicações como dispositivo ótico. A solução geralmente empregada neste caso é “hidrogená-lo”



**Figura 6:** Esquema da densidade de estados em um semicondutor amorfo. Neles estão presentes as caudas (parte hachurada), correspondentes aos estados localizados, e a densidade de estados no meio do *gap* originadas pelas ligações pendentes. Adaptado de [19]

formando a-Si:H. A “hidrogenação” satura muitas das *dangling bonds* e ameniza as tensões da rede reduzindo a densidade de estados no *gap* e fazendo dele um semicondutor mais adequado para a fabricação destes dispositivos.

A borda separando os estados de condução (ou de valência) estendidos com os estados de cauda é chamada de borda de mobilidade. Como os estados de cauda são localizados, não se pode esperar nenhuma condução elétrica quando os elétrons (ou buracos) excitados estão nesses estados. Portanto, a  $0K$ , a condução somente ocorre quando há elétrons (ou buracos) excitados nos estados estendidos acima (ou abaixo, no caso dos buracos) dos estados de condução (valência) de cauda. Ou seja, a borda de energia em que condução elétrica pode ocorrer a  $0K$  define a borda de mobilidade[17], [26].

## 2.3 Propriedades Óticas: $E_{04}$ , Coeficiente de Absorção, *Urbach Tail* e Largura dos Defeitos

### 2.3.1 *Gap* $E_{04}$

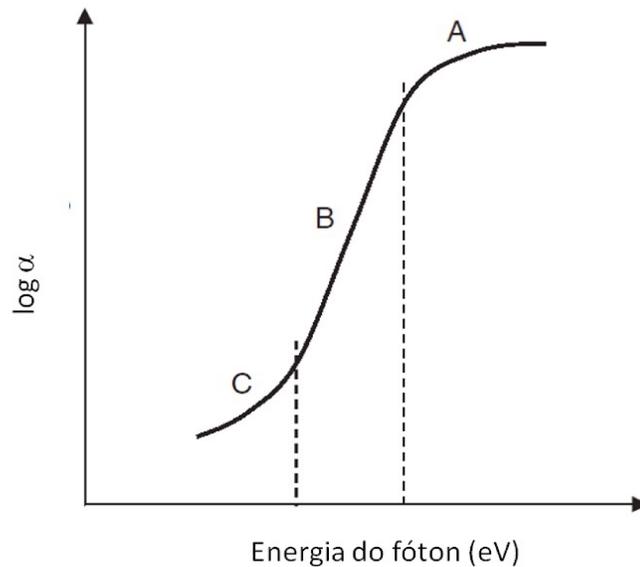
A definição de *gap* em semicondutores amorfos difere da adotada em materiais cristalinos. No cristal, a definição é direta devido à presença de uma região com total ausência de estados permitidos. Esta definição, entretanto, não se mostra adequada para o caso dos semicondutores amorfos, pois neles não há uma região na qual não existem estados.

Idealmente, a definição de *gap* poderia ser dada através da condução de portadores a  $0K$ . Esta é a definição encontrada na literatura para o *gap* de mobilidade [26] (seção 2.2), que é a energia necessária para os elétrons do topo da banda de valência dos estados estendidos ocuparem o fundo da banda de condução dos estados estendidos.

Experimentalmente, esta definição para o *gap* (de mobilidade) é difícil de se definir. Isto ocorre devido a efeitos térmicos que sempre promove elétrons para os estados de cauda. Entretanto, também é verificado experimentalmente que este valor sempre fica próximo à energia do fóton para o qual o coeficiente de absorção é  $10^4 \text{ cm}^{-1}$  [7]. Isto explica o jargão usual de laboratório que trata  $E_{04}$  como o *gap* ótico de semicondutores amorfos.

### 2.3.2 Absorção e *Urbach Tail* e Largura dos Defeitos

A figura 7 apresenta o coeficiente de absorção ótico  $\alpha$  típico em função da energia do fóton incidente na região da borda de mobilidade de um semicondutor amorfo. Esta curva apresenta três regiões distintas características de três processos independentes de transição: A) a região de maior energia do espectro apresenta o  $\alpha$  responsável pelas transições de portadores de carga entre as bandas dos estados estendidos; B) representa o processo intermediário em que há transições entre



*Figura 7: Curva de absorção típica de um material amorfo (figura adaptada de [17]) mostrando as três principais regiões de absorção A, B e C.*

níveis cauda-banda, em ambos os sentidos, isto é, da cauda de valência para a cauda de condução, no caso de elétrons, e da cauda de condução para a cauda de valência, para os buracos. Nesta região a dependência de  $\alpha$  é  $\exp(\hbar\omega/E_u)$  e  $E_u$  representa um parâmetro que indica o quão abrupta é a cauda de valência dos estados localizados, que são do tipo p e, portanto, mais suscetíveis às variações nos ângulos de ligação. O processo cauda-cauda também pode ocorrer nessa região, porém sua probabilidade é baixa quando comparada com o processo cauda-banda porque esses estados apresentam baixa densidade e portanto é difícil de serem encontrados próximos o suficiente para que suas funções de onda se sobreponham. Essa cauda recebe o nome de cauda de Urbach (*Urbach tail*) [27]. A região C também decai exponencialmente, porém a largura de cauda é dada por  $E_d$ , em geral maior do que  $E_u$ , e representa transições entre dangling bonds e a banda de valência dos estados estendidos.

## 3 O Európio

### 3.1 Espectroscopia de terras raras em materiais óticos

Quando átomos das terras raras (TR) estão inseridos em isolantes, geralmente eles se ionizam assumindo preferencialmente o estado trivalente ( $TR^{3+}$ ). Os lantanídeos, que possuem os elétrons oticamente ativos na camada  $4f$ , de maneira similar aos átomos da família dos actinídeos, nos quais estes elétrons estão na camada  $5f$ , possuem uma propriedade particular que não é encontrada em nenhuma outra família da tabela periódica: uma estrutura eletrônica em que os elétrons de valência  $4f$  (ou  $5f$ ) não participam diretamente das ligações químicas e estão blindados de campos elétricos externos pelas camadas eletrônicas mais externas:  $5s5p$  ou  $6s6p$ . Isto significa que a estrutura de níveis eletrônicos no íon quando em um isolante ou semicondutor é estabelecida em primeira aproximação através de física atômica sem considerar efeitos de átomos vizinhos, ou seja, o sistema é composto por um átomo das terras-raras isolado e modelado adicionando-se interações mais fracas de forma a se aproximar cada vez mais do caso real/experimental. Os níveis de energia no caso do íon livre, por exemplo, são modelados a partir das duas interações mais importantes entre os elétrons dos orbitais  $4f^N$ . São elas a repulsão Coulombiana intereletrônica e o acoplamento spin-órbita.

Quando o íon está incorporado em um sólido (cristalino ou não) os campos elétricos provenientes dos átomos que se ligam quimicamente a ele produzem um campo efetivo, denominado campo cristalino, que quebra a simetria esférica do sistema livre desdobrando os níveis do átomo, curiosamente denominados na literatura por níveis de campo cristalino (ou, como também são

chamados, níveis Stark devido ao efeito que leva esse nome). A forma em que esses níveis se desdobram é consequência da intensidade do campo e da simetria do sítio ocupado pelo íon lantanídeo. A presença do campo gerado pela matriz sólida é responsável por um desdobramento de apenas centésimos de eV, permitindo que estas interações sejam consideradas na forma de uma perturbação independente do tempo à hamiltoniana atômica. A tabela i ilustra as escalas dos níveis de energia das diferentes interações existentes nos íons das terras raras em cristais.

**Tabela i: Escalas dos níveis de energia de terras raras em cristais (tabela adaptada de [28]).**

Mecanismo de Interação	Energia (eV)
<i>Splitting</i> de Configuração	10
Níveis dentro da configuração $4f^N$	Entre 10 e 1
Parte não central do campo eletrostático	1
Interação Spin-órbita	0,1
Interação do campo cristalino	0.01

Antes de discorrer sobre as propriedades e os níveis de energia eletrônicos do caso específico do európio trivalente, é interessante uma pequena revisão sobre espectroscopia dos elementos das terras raras: a estrutura dos níveis de energia e suas posições relativas; como se calculam tais níveis; a hamiltoniana efetiva do sistema, as aproximações utilizadas para resolvê-la e os autoestados do sistema em cada etapa do processo.

Esta seção traz um pouco desta discussão e está baseada no livro: Liu, G., Jacquier, B., “*Spectroscopy Properties of Rare Earths in Optical Materials*”, **83**, Springer Series in Materials Science [28].

### 3.1.1 Hamiltoniana do Íon Livre

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 interagem entre

si repelindo-se mutuamente. A hamiltoniana desse sistema, sem considerar efeitos relativísticos e de muitos corpos, é dada “simplesmente” por<sup>1</sup>:

$$H_0 = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \xi(r_i) l_i \cdot S_i \quad (6)$$

Na equação 6 acima o primeiro termo representa a energia cinética dos elétrons que compõem o átomo multieletrônico; o segundo termo é a atração elétron-núcleo e junto ao termo de energia cinética nuclear (não mostrado na equação) representa somente um deslocamento dos níveis de energia eletrônicos (que é igual para todos os elétrons em uma mesma configuração eletrônica) que não afeta a estrutura dos níveis de energia eletrônicos da configuração; o terceiro termo representa a repulsão mútua intereletrônica de um par (i-j) de elétrons separados por  $r_{ij}$ ; o quarto e último termo representado na equação 6 é o acoplamento spin-órbita, que tem uma interpretação semiclássica em que o momento magnético de spin (dado pelo operador  $S_i$ ) interage com o campo magnético (relacionado com o operador  $l_i$ ) gerado por sua órbita ao redor do núcleo mediado por uma constante,  $\xi(r_i)$ , dependente somente da posição do i-ésimo elétron.

Este problema é resolvido através de um método autoconsistente conhecido na literatura como método de Hartree-Fock (HF). Neste método a hamiltoniana do íon livre é substituída pela equação 7 onde é considerado que cada elétron se move independentemente sob a ação de um campo central médio,  $U(r_i)$ , que depende somente da coordenada radial do i-ésimo elétron e que

---

1 “Simplesmente” porque a hamiltoniana total - utilizada para se calcular os níveis do lantanídeo livre e conseguir reproduzir os resultados experimentais considera correções relativísticas e de muitos corpos e possui 20 termos que, em geral, são obtidos por ajustes de minimização a dados experimentais – é dada através de operadores tensoriais e escrita como:

$$H_{FI} = \sum_{k=0,2,4,6} F^k f_k + \zeta_{nl} A_{SO}(nl) + \alpha L(L+1) + \beta G(G_2) + \gamma G(R_y) + \\ \sum_{i=2,3,4,6,7,8} T^i t_i + \sum_{i=0,2,4} M^i m_i + \sum_{i=2,4,6} P^i p_i$$

Esta hamiltoniana será explicada com maior detalhe na seção 3.4 onde será tratada a teoria de campo cristalino.

representa o potencial de repulsão efetivo que atua sobre este elétron considerando apenas o efeito líquido da interação Coulombiana das distribuições de carga de todos os outros elétrons que compõem o átomo (segundo termo da equação 8).

$$H'_0 = \sum_{i=1}^N \left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U(\mathbf{r}_i) \right] \quad (7)$$

$$\sum_{i=1}^N U(\mathbf{r}_i) = - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \left\langle \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \right\rangle \quad (8)$$

Entretanto a equação 8 não contém toda a repulsão intereletrônica visto que [28]:

$$\sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \neq \left\langle \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \right\rangle \quad (9)$$

dessa maneira, o segundo termo da equação 1 é substituído por:

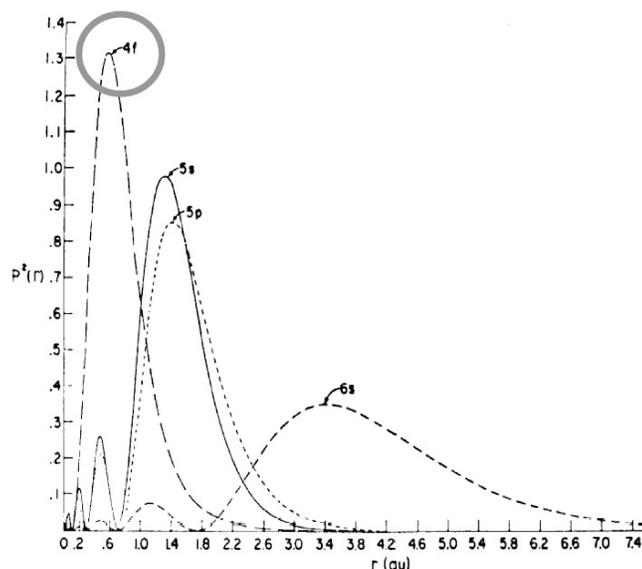
$$H'_c = \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} - \left\langle \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \right\rangle \quad (10)$$

E obtemos, assim, a interação coulombiana residual (equação 10) que é pequena o suficiente para ser considerada uma perturbação acompanhado do acoplamento spin-órbita.

A equação 7 opera no espaço das coordenadas dos N elétrons que compõem o átomo, ou seja é um operador para o sistema completo. Como ela é uma hamiltoniana de potencial central que depende somente das coordenadas do i-ésimo elétron, é possível separá-la em uma coleção de equações monoelétrônicas do tipo “átomo de hidrogênio” (termo de energia cinética mais um potencial central) e considerar cada elétron se movendo independentemente. Assim podemos partir das funções de onda do átomo de hidrogênio para obter as autofunções do átomo multieletrônico. Essa função de onda total obedece ao princípio de exclusão de Pauli e, portanto, é dada por um determinante de Slater N x N das funções monoelétrônicas, ou níveis (e há ainda quem chame estes estados de orbitais) que, no estado fundamental são ocupados em ordem crescente de energia. Esse processo é popularmente conhecido através do diagrama de Pauli de distribuição eletrônica.

O determinante de Slater, é responsável então por representar o estado do sistema multieletrônico e dá a *configuração eletrônica* do átomo que é representada na literatura somente pelos números quânticos  $n$  e  $l$  do elétron mais energético.

A forma das funções de onda monoelétrônicas do átomo de muitos elétrons (especificamente a parte radial delas, pois a parte angular é resolvida exatamente por não depender dos demais elétrons) é obtida aplicando-se o método HF. Este método resolve o problema do átomo multieletrônico de forma autoconsistente, isto é, supõe uma forma inicial para as funções de onda monoelétrônicas (em primeira aproximação essas soluções podem ser as soluções do átomo de hidrogênio) e em seguida calcula o potencial efetivo, cuja forma exata é dada em várias referências [29], [30], [31]. A partir disto resolve-se numericamente a equação de Schrödinger resultante para obter novas autofunções que são mais próximas da solução correta. Este processo é repetido até que



**Figura 8:** Função de distribuição radial (RDF, Radial Distribution Function) dos elétrons  $4f$ ,  $5s$ ,  $5p$  e  $6s$  para o  $Gd^{3+}$  calculados na aproximação de Hartree-Fock. Ela mostra a blindagem oferecida pelas camadas  $5s^25p^6$  completas aos elétrons *oticamente* ativos que estão na camada  $4f$ . Adaptado de [81]

as funções de onda obtidas não variem significativamente dentro da precisão utilizada para os cálculos. A figura 8 mostra como exemplo o resultado de um cálculo deste tipo para a distribuição radial dos elétrons no íon  $Gd^{3+}$  evidenciando a presença de camadas eletrônicas e a blindagem dos elétrons mais energéticos ( $4f$ ) pelos elétrons dos níveis  $5s$  e  $5p$ .

### 3.1.2 Acoplamento LS

Para construir as funções de onda do átomo multieletrônico também é necessário escolher a forma como os momentos angulares de cada elétron se acoplam.

Existem dois tipos de acoplamento que normalmente utilizados nos dois casos extremos possíveis: o acoplamento LS, às vezes chamado também de Russel-Saunders, em que L é o momento angular orbital total, e S total de spin; e o acoplamento j-j que acopla o momento angular orbital com o de spin de cada elétron. Cada um deles é utilizado para um tipo de aproximação para a hamiltoniana do átomo: o acoplamento LS, em geral utilizado para átomos mais leves, descreve melhor as funções de onda quando a interação Coulombiana residual é maior do que a spin-órbita; caso contrário utiliza-se o acoplamento j-j [30].

No acoplamento LS os estados multieletrônicos são representados por 6 números quânticos,  $|n\ell\tau LSJM\rangle$ , onde n e  $\ell$  dizem respeito à configuração eletrônica do nível monoelétrônico mais energético ( $4f$ , para o caso das terras raras no estado fundamental) e representa a parte radial dessa base de estados. Os outros números quânticos são representados através da notação espectroscópica  $^{2S+1}L_J$ , sendo J o momento angular total ( $\mathbf{J} = \mathbf{L} + \mathbf{S}$ ) e M a sua componente na direção z. O número  $\tau$  diz respeito a números quânticos adicionais que são necessários além de L e S para se definir univocamente o estado [32].

## 3.2 O Európio

O Európio (Eu) é o sexto elemento da família dos lantanídeos. Seu nome, obviamente, é uma homenagem ao continente palco das descobertas dos novos elementos, que teve início em meados do século XIX.

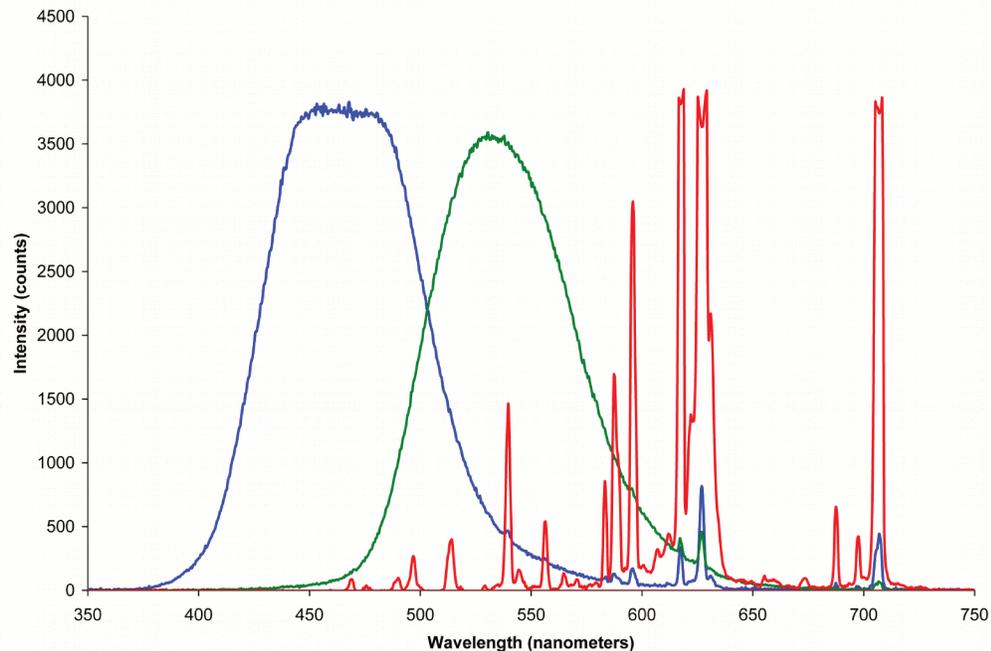
Da mesma forma que outros elementos da família das terras-raras (*TR*), o Eu, quando inserido na forma de impureza em isolantes, é caracterizado por espectros de absorção e emissão compostos por linhas muito estreitas, assim como as observadas nos espectros de gases. Como os espectros de absorção/emissão de sólidos apresentam bandas em geral bastante largas, fica claro que os espectros das *TRs* são compostos basicamente por transições eletrônicas entre estados que permanecem quase atômicos. Isso ocorre porque os elétrons da camada opticamente ativa, *4f*, são mais internos do que os das camadas *5s* e *5p* (figura 8), totalmente preenchidas, que os blindam de influências externas.

O Eu é metálico quando puro, assim como outros elementos da mesma família, adquire a configuração eletrônica  $[\text{Xe}]4f^76s^2$ . Quando presente em forma de impureza, normalmente se ioniza e adquire a forma trivalente perdendo os 2 elétrons da camada *6s* e um da camada *4f* passando à configuração  $[\text{Xe}]4f^6$  e é caracterizado por linhas de emissão na região vermelha do espectro visível [33].

Diferentemente da maioria dos demais terras-raras, é muito comum também encontrá-lo na forma divalente. Neste caso, o íon só perde elétrons da camada *6s*, não perdendo nenhum da camada *4f* (configuração eletrônica  $[\text{Xe}]4f^7$ ). Neste estado, o íon possui a camada *4f* preenchida com exatamente metade de sua capacidade (14 elétrons) e o primeiro estado excitado é obtido elevando-se o elétron da camada *4f* para o nível *5d*. O resultado disso é uma banda de emissão

centrada numa região que pode ir de 450 até 600nm, aproximadamente, e que depende fortemente da matriz na qual ele está inserido e cuja intensidade é maior do que no  $\text{Eu}^{3+}$ . [34]

Devido às suas características de emissão no vermelho e no verde, dependendo do seu estado de oxidação, o Európio possui grande importância tecnológica. Sua emissão no vermelho tem um papel determinante nos fósforos utilizados nas indústrias de iluminação e displays, afinal, foram os materiais baseados em európio os primeiros capazes de emitir luz de forma eficiente no vermelho, permitindo a fabricação dos primeiros televisores a cores. O fósforo responsável pela emissão no vermelho em um tubo CRT comum é um óxido baseado em Ítrio dopado com Európio trivalente (figura 9). Na indústria de iluminação, por outro lado, ambos os estados de oxidação do Eu já foram utilizados nos fósforos responsáveis pelas emissões no verde ( $\text{Eu}^{2+}$ ) e no vermelho ( $\text{Eu}^{3+}$ ) [35], [36].



**Figura 9:** Espectro de emissão de um display CRT comum evidenciando a emissão dos fósforos dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  (linhas vermelhas). Os fósforos responsáveis pelas emissões são:  $\text{ZnS:Ag,Cl}$  (azul),  $\text{ZnS:Eu}$  (verde) e  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  [35], [36], [82] Note a diferença entre os espectros de emissão dos sólidos (azul e verde) e do íon das terras raras (vermelho).

O espectro do Európio é descrito através do acoplamento L-S segundo a notação espectroscópica  $^{2S+1}L_J$ . Na notação, S é o spin total dos elétrons da camada incompleta, e, portanto,  $2S+1$  representa a multiplicidade do termo; L é o momento angular orbital total da camada incompleta, escrito em letras maiúsculas ele segue a notação espectroscópica usual: S, P, D, F, ... para indicar respectivamente L igual a 0, 1, 2, 3, ... ; e J representa o momento angular total, que satisfaz as regras de adição de momento angular,  $|L - S| \leq J \leq L + S$ [23].<sup>2</sup>

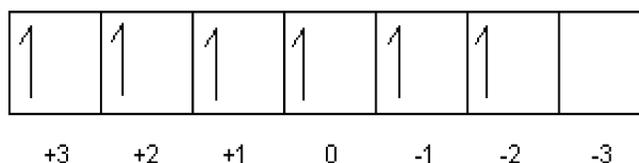
Para determinar o estado fundamental do átomo e os primeiros estados excitados utiliza-se a regra de Hund [37]. Segundo esta regra, para uma dada configuração eletrônica, o estado de menor energia possui o valor máximo de S e L. Além disso, deve possuir J máximo se a camada de valência estiver ocupada com mais da metade de sua capacidade, caso contrário, J deve ser mínimo.

O estado fundamental da configuração do íon  $\text{Eu}^{3+}$  pode ser descrito esquematicamente pelo diagrama da figura 10. Nele está representado somente a subcamada 4f pois é a responsável pelas emissões no visível. Cada quadrado representa um estado monoeletrônico com um valor determinado de  $m_l$ , sendo a “seta” para cima um elétron com spin  $+\frac{1}{2}$ , e a “seta” para baixo um elétron com spin  $-\frac{1}{2}$ . Sendo assim, como o  $\text{Eu}^{3+}$  possui 6 elétrons na camada, o nível fundamental deve possuir  $S_{\max} = 6 \times \frac{1}{2} = 3$  e  $L_{\max} = +3+2+1+0-1-2 = 3$  (portanto representado pela letra F). Como a camada 4f não foi preenchida até metade de sua capacidade - 14 elétrons -, o valor de J que representa o nível de menor energia é o mínimo, ou seja  $J = |L - S| = 0$ . Assim o estado fundamental é

---

<sup>2</sup> Na realidade, o acoplamento que descreve as funções de onda dos terras-raras é o chamado acoplamento intermediário. Nestes elementos a interação spin-órbita é da mesma ordem da repulsão intereletrônica. Nesse esquema cada nível é expandido em uma combinação linear de estados L-S puros. A notação espectroscópica utilizada para designar cada um deles é a mesma utilizada no L-S, sendo que esta representação indica somente o termo dominante na expansão. O caso do európio, em particular, o acoplamento L-S ainda descreve bem os níveis de energia porque os multipletos  $^7F$  e  $^5D$  estão bastante separados e estão longe o suficiente de qualquer outro estado excitado de forma que a mistura entre esses níveis no acoplamento intermediário – denominada por *J-mixing*, na literatura – não é muito importante.

representado pelo termo  ${}^7F_0$ . Os primeiros estados excitados são obtidos variando os valores de J em direção ao termo de maior energia (J máximo). Como primeiros estados excitados temos  ${}^7F_J$  (J = 0,1,2,3,4,5,6). Com energia ainda maior temos os estados com L = 2, ou o multipletto  ${}^5D_J$  (J = 0,1,2,3,4).

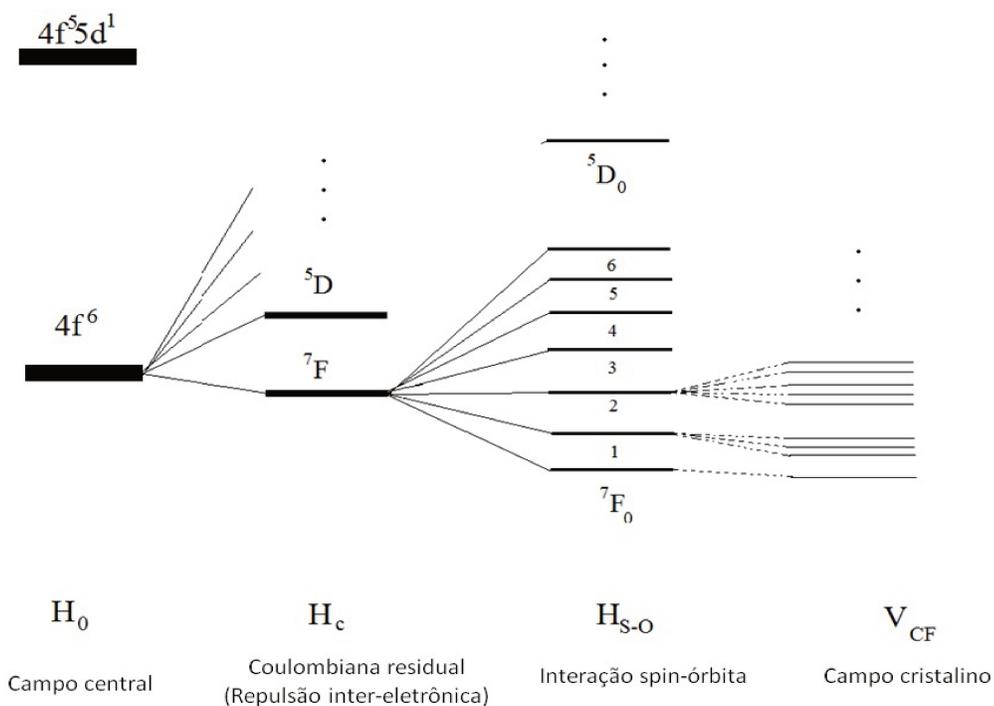


*Figura 10: Diagrama representativo dos estados eletrônicos da camada 4f.*

Em resumo, os níveis de energia do  $\text{Eu}^{3+}$  consistem de um multipletto  ${}^7F$  bastante separado dos estados excitados, sendo o multipletto  ${}^5D$  também bastante distante de quaisquer outros níveis. Dessa forma, a atribuição das linhas experimentais pode ser feita mantendo J como um bom número quântico. Quando está inserido em sólidos cada nível J do átomo livre tem a sua degenerescência quebrada em  $2J + 1$  níveis devido à quebra de simetria do espaço no qual ele está inserido (figura 11, detalhe para a quebra de degenerescência de cada nível J em  $2J+1$  níveis quando o campo cristalino é inserido na hamiltoniana).

Na condição de íon trivalente as transições entre os estados da camada 4f - ou transições intra-4f - são proibidas pela Regra de Ouro de Fermi, uma vez que os estados final e inicial da transição possuem mesma paridade - mesmo valor de  $\ell$  - e o termo de perturbação da Hamiltoniana por dipolo elétrico é ímpar, ou seja, acopla somente funções de onda com paridade oposta (regra de Laporte) [38].

Na realidade, estas transições se tornam “menos proibidas” quando se considera na hamiltoniana do európio a perturbação causada pela presença do campo cristalino ao redor do átomo. As soluções da equação de Schrödinger sob as novas condições podem ser escritas como uma combinação linear das soluções para o íon livre e conseqüentemente provoca a mistura das funções de onda monoelétrônicas  $4f^N$  com funções de paridade oposta - funções de onda com configuração do tipo  $4f^{N-1}5d^1$ . Este modelo, utilizado para explicar a intensidade das transições radiativas dos lantanídeos em materiais, é conhecido como teoria de Judd-Ofelt [39], [40].



**Figura 11: Diagrama representativo dos desdobramentos dos níveis eletrônicos à medida em que se incluem os diversos tipos de interação da hamiltoniana até a interação do campo cristalino ( $V_{CF}$ ).**

### 3.3 Judd-Ofelt

A mera noção da posição dos níveis de energia claramente não é suficiente para determinar as probabilidades e intensidades das transições associadas entre cada par de níveis. Usando mecânica quântica, tais probabilidades de transição podem, na realidade, ser calculadas dos estados quânticos obtidos através da análise anterior (equação 6).

Na sua forma original, publicada em [39], [40] ela foi utilizada somente em alguns poucos trabalhos. Entretanto, sua força e sucesso reside na abordagem semi-empírica utilizada [41], [42].

A intensidade das transições eletrônicas de um íon TR, em uma matriz específica, é dada em termos somente de três parâmetros ajustáveis ao espectro ( $\Omega_\lambda$ ) e em termos de elementos de matriz duplamente reduzidas do operador dipolo elétrico na forma tensorial [41]. Estes elementos de matriz são encontrados tabelados, pois dependem somente das funções de onda do íon livre e do operador dipolo elétrico. Os  $\Omega_\lambda$ , por sua vez, contém as informações do campo cristalino e do íon terra rara. A intensidade das transições é dada em termos da força de linha dipolo elétrica, ou seja, representa a contribuição de dipolo elétrico que o campo de radiação incidente oferece à hamiltoniana do íon.

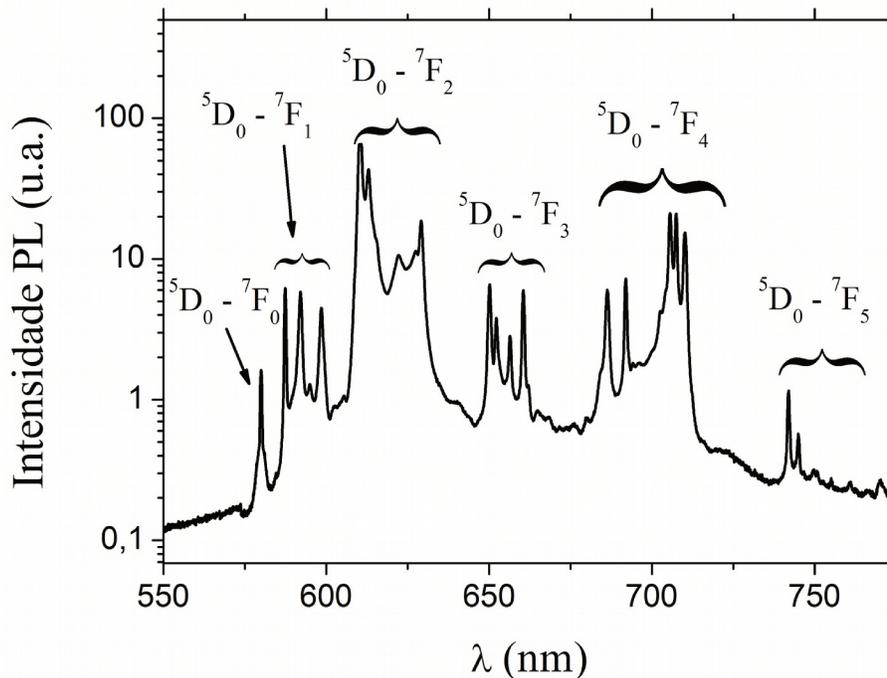
$$S_{f \leftarrow i} = \frac{1}{e^2} \left| \langle \psi_f | H_{ED} | \psi_i \rangle \right|^2 = \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left| \langle f^N \gamma S' L' J' \| U^{(\lambda)} \| f^N \gamma SLJ \rangle \right|^2 \quad (11)$$

Na equação acima  $H_{ED}$  é a hamiltoniana que representa a contribuição de dipolo elétrico (ED) da perturbação dependente do tempo causada pela radiação do fóton incidente,  $\Omega_\lambda$  são coeficientes que refletem o efeito do campo cristalino, funções de onda monoelétrônicas, e separação dos níveis de energia.  $U^{(\lambda)}$  são as componentes tensoriais reduzidas do operador ED que refletem a chamada aproximação de acoplamento intermediário. Os elementos de matriz dos operadores tensoriais reduzidos são constantes que não dependem da matriz hospedeira e seus valores são en-

contrados tabelados em diversas referências [43](principalmente para Er). Os três parâmetros  $\Omega_\lambda$  são chamados parâmetros Judd-Ofelt. Estes podem ser considerados como coeficientes fenomenológicos que representam a influência do campo cristalino da matriz nas probabilidades das transições radiativas  $4f-4f$ . Os seus valores são determinados empiricamente comparando-se a força de oscilador teórica com os resultados experimentais através de um algoritmo de ajuste por mínimos quadrados.

Ela se relaciona com a força de oscilador ( $f_{f \leftarrow i}$ ), mais conhecida na literatura, através da relação:

$$f_{f \leftarrow i} = \frac{8\pi^2 mc}{3h\bar{\lambda}(2J+1)} n \left( \frac{n^2+2}{3n} \right)^2 S_{f \leftarrow i} \quad (12)$$



*Figura 12: PL a 10K de amostra em pó de óxido de európio ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ) excitada por um laser de estado sólido de 405nm. São evidenciadas as principais transições do íon trivalente assim como se vê claramente o desdobramento dos níveis LS em níveis Stark devido ao efeito do campo cristalino sobre os íons. O gráfico está em escala logarítmica para ser tornar claras transições mais fracas como por exemplo  ${}^5D_0 - {}^7F_5$ .*

onde  $m$  é a massa do elétron,  $n$  o índice de refração da matriz onde o Európio está como impureza calculado em  $\bar{\lambda}$ , comprimento de onda médio da transição,  $h$  a constante de Planck,  $c$  a velocidade da luz e  $\mathbf{J}$  o momento angular total.

O modelo oferece uma parametrização muito útil do espectro da camada  $f$  que extrapola a dedução e as aproximações utilizadas nos trabalhos originais de Judd e Ofelt. De fato, os parâmetros  $\Omega_\lambda$  incluem efeitos que consideram termos de terceira ordem na perturbação e incluem também os efeitos de uma matriz dinâmica [44], [42].

É importante ressaltar que embora a paridade dos níveis de energia do  $\text{Eu}^{3+}$  livre seja definida de forma única, as transições que realmente acontecem são entre estados de paridade oposta ( $4f^N$   $^15d^1$ ) devidas à perturbação causada pelo campo cristalino.

### 3.4 Teoria de Campo Cristalino (*Crystal Field Theory*)

Nas seções anteriores foi dada uma visão um pouco mais geral sobre o problema dos níveis do íon trivalente de európio. Nelas foram descritas as interpretações físicas das principais interações que aparecem na hamiltoniana. Nesta seção será discutido com um pouco mais de detalhes a parte da hamiltoniana que considera a presença de vizinhança química ao redor dos íons das terras-raras, isto é, a hamiltoniana de campo cristalino. O espectro de emissão em energia de um lantanídeo ionizado possui informações a respeito do próprio lantanídeo, sua assinatura, como também da matriz material na qual ele está inserido, e até mesmo da interação entre essas duas componentes do sistema [45].

A forma mais comum, na literatura, para se interpretar e analisar resultados assim obtidos é através de um modelo fenomenológico constituído de expressões parametrizadas para operadores tensoriais conhecido como *crystal field theory* (ou teoria de campo cristalino em uma tradução

livre). A partir deste modelo é possível prever com bastante precisão a posição dos níveis de energia do íon das terras raras e até mesmo prever e descrever a intensidade das transições entre esses níveis [45].

Na teoria de campo cristalino, a hamiltoniana descreve o sistema a partir do ponto de vista de um único elétron e possui duas componentes principais que separam as interações eletrônicas intra-4f das interações com os demais átomos da rede:

$$H = H_{FI} + H_{CC}$$

onde  $H_{FI}$ , hamiltoniana de íon livre, dada por,

$$H_{FI} = E_{AVG} + \sum_{k=2,4,6} F^k f_k + \zeta_f A_{SO} + \alpha L(L+1) + \beta G(R_2) + \gamma G(R_7) \\ + \sum_{i=2,3,4,6,7,8} T^i t_i + \sum_{h=0,2,4} M^h m_h + \sum_{f=2,4,6} P^f p_f$$

refere-se à parte do campo cristalino que descreve as interações do lantanídeo ionizado em seu estado livre de interações com outros átomos. Aqui,  $E_{AVG}$  é a parte esfericamente simétrica da hamiltoniana (interação dos elétrons com o núcleo atômico; primeiro e segundo termos da equação 6). Os parâmetros  $F^k$  e  $\zeta_f$  são, respectivamente, os elementos de matriz das partes radiais das interações eletrostáticas e de spin-órbita ( $F^k$  vem basicamente da expansão do termo  $1/r_{ij}$ , presente no termo de repulsão intereletrônica, em funções esféricas[46]);  $f_k$  e  $A_{SO}$  representam as partes angulares dessas interações, respectivamente. Os demais parâmetros são correções relativísticas e/ou de muitos corpos e contém algumas interações magnéticas entre os elétrons da camada 4f. Apesar de serem consideradas correções essas interações são importantes para a descrição precisa da posição dos níveis de energia se se quiser compará-las com os níveis experimentais. Para informações mais detalhadas a respeito destas interações, olhar [47].

A outra parte da hamiltoniana do sistema,  $H_{CC}$ , dá conta da interação entre o íon TR com os demais átomos da rede. A hamiltoniana de campo cristalino é expressa por:

$$H_{CC} = \sum_{k,q} B_q^{(k)} C_q^{(k)}(i)$$

em que os operadores  $C_q^{(k)}(i)$  são operadores tensoriais esféricos, ou seja, irredutíveis, para o  $i$ -ésimo elétron, definidos através de harmônicos esféricos pela expressão:

$$C_q^{(k)}(i) = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_{k,q}(\theta_i, \varphi_i)$$

onde,  $Y_{k,q}$  são os harmônicos esféricos

Em geral, estes operadores são escritos em termos de operador efetivo para todos os elétrons da camada, i.e.,

$$C_q^{(k)} = \sum_i C_q^{(k)}(i)$$

Os valores dos elementos de matriz,  $\langle nl SLJM | C_q^{(k)} | n' l' S' L' J' M' \rangle$ , desses operadores podem ser calculados numericamente e independem da simetria no sítio do íon. Em geral são tabelados e descrevem, portanto, a interação do campo cristalino modulada pelos parâmetros complexos  $\hat{B}_q^{(k)}$  [48], [45]

Uma propriedade importante que  $H_{CC}$  deve possuir é a mesma simetria do sítio que ela descreve. Observe que para descrever um sistema que esteja um certo grupo pontual de simetria (isto é, um conjunto específico de operações de rotação, reflexão e inversão que não o alteram o sistema, e, portanto, a hamiltoniana) é necessário que existam mais restrições, além das restrições de acoplamento de momento angular, sobre os operadores  $C_q^{(k)}$ . Isto implica em somente um subgrupo de valores  $q$  (que, a princípio, poderiam ser iguais a  $-k, -k+1, \dots, k-1, k$ ) seja permitido. Ou seja, limita o número de parâmetros  $\hat{B}_q^{(k)}$  necessários para a descrição do sistema. A tabela ii

relaciona os parâmetros não nulos de campo cristalino para simetrias comumente encontradas na literatura.

*Tabela ii: Parâmetros de campo cristalino para sítios com simetria pontual de ocorrência comum. R e I indicam a parte real e/ou imaginária do parâmetro são diferentes de zero, respectivamente.*

k	q	C <sub>3v</sub>	C <sub>2</sub>	D <sub>4h</sub>
2	0	R	R	R
2	2	--	R,I	--
4	0	R	R	R
4	2	--	R,I	--
4	3	R	--	--
4	4	--	R,I	R
6	0	R	R	R
6	2	--	R,I	--
6	3	R	--	--
6	4	--	R,I	R
6	6	R	R,I	--

Assim sendo, conhecidos os níveis de energia experimentais resultantes da emissão de um íon das terras-raras em um meio material e a simetria do sítio em que ele se encontra, é possível ajustar os parâmetros de campo cristalino,  $B_q^{(k)}$ , de forma a melhor descrever os resultados experimentais. A qualidade dos resultados em geral é expressa através do desvio quadrático médio (rms) definido por:

$$rms = \sqrt{\sum (E_{\text{exp}} - E_{\text{calc}})^2 / (N - P)}$$

em que N se refere ao número de níveis de energia experimentais utilizados no ajuste e P o número de parâmetros variados livremente.

Entretanto, no caso de sistemas de baixa simetria, caso tratado neste trabalho, o procedimento de ajuste por mínimos quadrados dos parâmetros de cristal é um problema mal condiciona-

do, pois ele permite a presença de vários mínimos locais e/ou equivalentes. Isto significa que muitas vezes não é aparente qual sistema de coordenadas corresponde a um conjunto específico  $\hat{B}_q^{(k)}$ . Uma forma utilizada para se contornar este problema consiste em usar parâmetros invariantes por rotação, e portanto independentes da escolha do sistema de coordenadas. Um exemplo específico de um parâmetro que atende estas demandas, bastante encontrado na literatura de teoria de campo cristalino, é a força de campo cristalino,  $N_v$ . Ela é definida em termos dos invariantes por rotação quadráticos [45],  $s_k$ , determinados a partir dos valores dos  $\hat{B}_q^{(k)}$ , através das expressões:

$$N_v = \left( 4\pi \sum_{k=2,4,6} (s_k)^2 \right)^{1/2} \quad (13)$$

$$s_k = \frac{1}{2k+1} \sum_{q=-k}^k |\hat{B}_q^k|^2 = \frac{1}{2k+1} \left[ B_0^k + 2 \sum_{q=2,4,6} \Re(B_q^k)^2 + \Im(B_q^k)^2 \right]^{1/2}$$

O problema tratado neste trabalho, i.e., da configuração  $4f^6$  do európio teoricamente, consiste de 295 multipletos [32], e, considerando o desdobramento dos  $2J+1$  níveis Stark que aparecem devido à quebra da simetria esférica pelo campo cristalino, o número total de estados eletrônicos chega a 3003! Desta forma, para a análise por teoria de campo cristalino e a consequente determinação dos parâmetros  $\hat{B}_q^{(k)}$  é imprescindível truncar essa matriz  $3003 \times 3003$  para somente um conjunto menor de termos (neste trabalho truncamos para somente os 40 termos de menor energia). Este tipo de aproximação é válido pois: 1) o campo cristalino mistura somente níveis de mesma degenerescência,  $2S+1$ , sendo o  ${}^7F_1$  o único septeto do espectro, e 2)  $J$  pode ser considera-

do na maioria dos casos um bom número quântico devido à enorme diferença de energia, aproximadamente 1,5 eV ( $12000 \text{ cm}^{-1}$ ), existente entre este nível e o primeiro estado excitado ( $^5D_0$ )<sup>3</sup>.

---

3 Como  $H_{CC}$  é tratada como uma perturbação independente do tempo a primeira correção que considera a interação entre autofunções de diferentes números quânticos vai com  $\frac{|\langle SLJ | H_{CC} | SL' J' \rangle|^2}{E_J - E_{J'}}$ .

## 4 Preparação das amostras

*Sputtering* é o nome de um dos processos físicos de fabricação de filmes finos que consiste na remoção de átomos de um alvo metálico através do choque de íons positivos provenientes de um plasma [49]. Dá-se o nome de *RF-Sputtering* para o caso onde o plasma é obtido através de uma descarga alternada em radiofrequência (em geral 13,6 MHz, a frequência reservada para aplicações industriais) dentro de uma câmara em vácuo. O plasma é gerado entre os eletrodos por um gás de fácil ionização. Sua formação ocorre devido às colisões entre os átomos do gás. A diferença de mobilidade entre os elétrons e os íons positivos faz com que o alvo atinja rapidamente uma tensão negativa, atraindo preferencialmente íons positivos. Essa polarização negativa tem o nome de *self-bias*.

Como o plasma é um meio extremamente reativo, é importante que a câmara onde ocorre a deposição esteja limpa e inicialmente livre de impurezas como gases indesejados e vapor de água. Por isso é imprescindível que um bom vácuo (da ordem de pelo menos  $10^{-6}$  mbar) seja alcançado

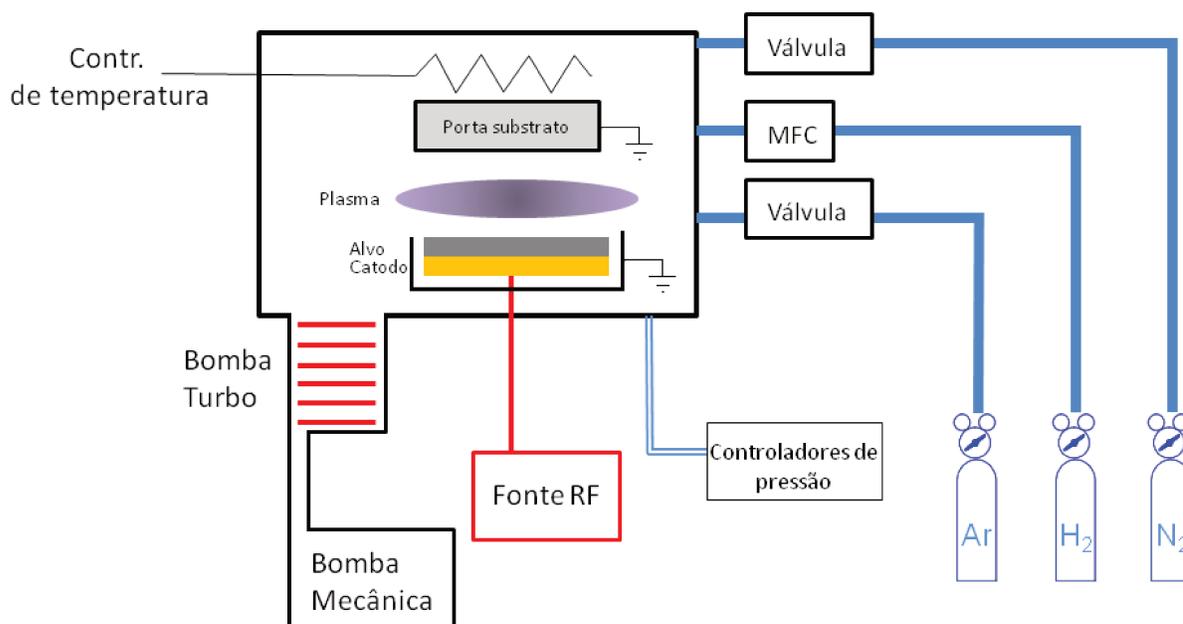


Figura 13: Esquema montagem utilizada no sistema de RF-sputtering reativo utilizado nas deposições.

dentro da câmara antes de se iniciar as deposições para garantir que as amostras não contenham concentrações elevadas de impurezas indesejadas.

O sistema de RF-sputtering utilizado em nosso trabalho consiste em um modelo comercial Leybold Z400 modificado como mostra esquematicamente a figura 13. Ele é composto por uma câmara de aproximadamente 20 litros e um gerador de RF com casador de impedância (para maximizar a transferência de potência entre o gerador de RF e o alvo). A câmara é ligada a um sistema de linhas de gases controlados por válvulas agulha e controladores de fluxo de massa (MFC). O vácuo na câmara é alcançado utilizando um sistema composto por uma bomba mecânica e uma bomba turbo molecular de 400 litros por minuto. A pressão é monitorada por dois medidores independentes, um medidor absoluto de pressão de membrana capacitiva MKS Baratron 270 B, e outro iônico, Ion Gauge Balzers modelo IMG 060 B. Dentro da câmara se encontram dois eletrodos paralelos onde são posicionados alvo e substratos. Os substratos podem ser aquecidos até 300°C, a temperatura controlada por um controlador automático de temperatura e medida por um termopar cromel-alumel. A câmara possui um sistema de fitas de aquecimento para ajudar no degasamento das paredes com o objetivo de melhorar o vácuo.

Os filmes de a-SiN<sub>x</sub>:H foram produzidos seguindo o seguinte procedimento: posicionou-se substratos dentro de um compartimento preparados para recebê-los na parte superior da câmara (neste trabalho utilizamos como substratos somente Si <111> polido e Corning Glass 7059 liso e lixado em uma das faces); o alvo (disco metálico de aproximadamente 75 mm de diâmetro de Si 99,999% puro) no porta-alvo e, em seguida, fechamos a câmara para o vácuo ser estabelecido. Quando se deseja dopar as amostras com európio, são colocados pequenos cacos de Európio metálico (99,9%) sobre um wafer de silício *float zone* de aproximadamente 5 mm de diâmetro em cima do alvo (o uso do wafer de Si é somente para evitar a contaminação do alvo por Eu). O vá-

cuo primário (da ordem de  $10^{-2}$  mbar) é realizado através de uma bomba mecânica para preparar o sistema para ser evacuado com a bomba turbomolecular e podermos atingir pressões da ordem de  $10^{-6}$  mbar. Atingida esta pressão, (pressão de base típica utilizada em todas as deposições), gás argônio (Ar) e hidrogênio ( $H_2$ ), ambos 99,999%, são introduzidos na câmara por fluxo controlado por uma válvula tipo agulha e por um controlador de fluxo de massa (MFC) respectivamente. Para obter os nitretos, uma pressão parcial de Nitrogênio ( $N_2$ ) 99,999%, medida através do medidor Ion Gauge, é estabelecida antes de se iniciar o fluxo de Ar e  $H_2$ .

Antes de se iniciar as deposições propriamente ditas, as válvulas dos cilindros são abertas e as pressões de saída dos gases utilizados são ajustadas. Como o fluxo de  $N_2$  é em geral bastante baixo, não utilizamos o controlador de fluxo de massa e sim uma válvula agulha manual para estabelecê-lo. Este fluxo é monitorado somente antes do início da deposição a partir de sua pressão parcial, lida sempre pelo Ion Gauge. O fluxo de Ar também é controlado pela válvula agulha para manter a pressão na câmara constante e o fluxo de  $H_2$  controlado por um controlador de fluxo de massa. Após estabelecimento de fluxos estáveis dos gases, o sistema de RF é realmente ligado e o plasma é gerado. Para induzir o plasma é necessário aumentar momentaneamente a pressão na câmara até  $\sim 10^{-2}$  mbar; em geral isto é feito aumentando somente o fluxo de Ar até que o plasma seja iniciado. Isto é necessário pois o potencial de ionização da mistura gasosa diminui com o aumento da pressão. Uma vez obtido o plasma é possível diminuir a pressão até as condições otimizadas de deposição (da ordem de  $10^{-3}$  mbar).

Toda vez que a câmara é fechada é realizado um *pré-sputtering*, isto é, o plasma é formado, mas o substrato é posicionado em uma região da câmara onde não há plasma. Isto é feito de forma a impedir que átomos retirados do alvo se depositem sobre o substrato nesta etapa do processo. O objetivo desse procedimento é somente retirar alguma camada de óxido e/ou outras impure-

zas que por ventura possam ter se formado sobre a superfície do alvo. Existem 2 porta-substratos no interior da câmara permitindo sejam feitas duas deposições para cada *pré-sputtering* sem a necessidade de abri-la para a troca dos substratos.

Após este último procedimento um dos porta-substratos é posicionado na região onde é formado o plasma sobre o alvo, iniciando-se a deposição. A tabela iii mostra os parâmetros utilizados para as deposições para as amostras apresentadas neste trabalho. O tempo de deposição foi mantido constante e igual a 120min.

*Tabela iii: Parâmetros mantidos constantes durante as deposições.*

Pressão cumulativa (mbar)	$8,0 \cdot 10^{-3}$
Bias (V)	-1000
Temperatura substr. (°C)	250
Fluxo H <sub>2</sub> (sccm)	2,2
Deposição (min)	120
Pressão de Base (mbar)	$< 3,0 \cdot 10^{-6}$
Área aprox. de cada caco (mm <sup>2</sup> )	25

Após a preparação, os filmes de a-SiN<sub>x</sub>:H foram tratados termicamente a 400°C, 500°C, 600°C, 700°C, 900°C, 1000°C e 1100°C em um forno tubular de quartzo (1 m de comprimento por 10 cm de diâmetro) sob fluxo de N<sub>2</sub> ou O<sub>2</sub> durante uma hora.

Para evitar total deterioração da superfície associada ao estouro de bolhas de gás formadas durante o processo de deposição, as séries de amostras receberam um “pré-tratamento térmico” de 1h na extremidade do forno. Nesta região as temperaturas alcançam cerca de 250°C. O objetivo disto foi promover uma difusão suave dos gases aprisionados para fora dos filmes de forma a mi-

nimizar o efeito de deterioração. Após esse tratamento preliminar, as amostras são retiradas do forno, a temperatura é ajustada para o ponto desejado e por fim voltam ao forno para continuar o recozimento por mais 1h na temperatura desejada.

## 5 Técnicas experimentais

Neste capítulo discuto os principais métodos empregados neste trabalho de mestrado para caracterização e análise das amostras de filmes finos de a-SiN<sub>x</sub>:H<Eu>.

### 5.1 Espectroscopia no Ultravioleta-Visível-Infravermelho próximo (UV-V-NIR): Medidas de Transmitância

A transmitância de filmes finos depositados em substratos transparentes espessos é bem conhecida e expressa em termos dos parâmetros óticos dos filmes (índices de refração e coeficientes de extinção do filme e do substrato e da sua espessura). Essa dependência é expressa através de uma função empírica do tipo

$$T = \frac{Ax}{B - Cx + Dx^2} \quad (14)$$

$$x = \exp(-\alpha d) \quad , \quad \alpha = 4\pi\kappa/\lambda$$

em que os coeficientes A, B, C e D dependem somente dos parâmetros óticos do filme e do substrato (geralmente tomado como conhecido).

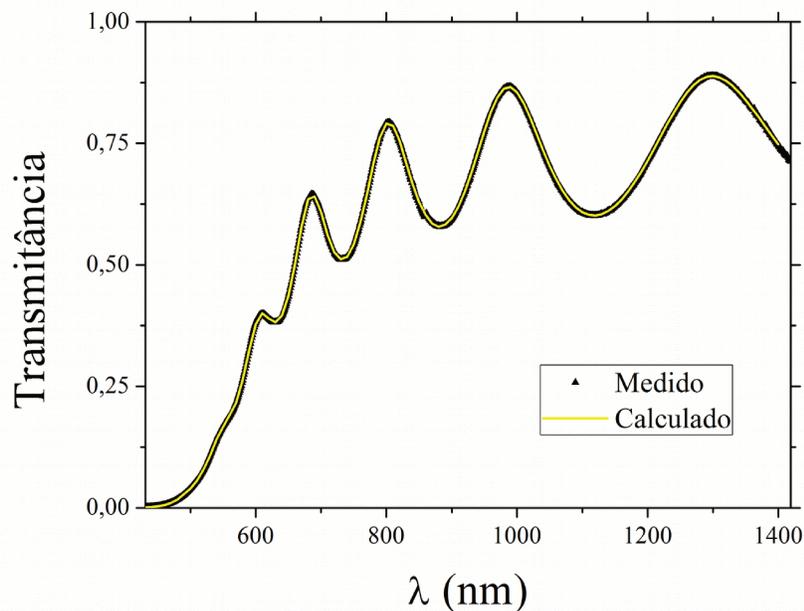
Existem diversos métodos que permitem resolver o problema de determinar os valores dos parâmetros óticos, que à exceção da espessura são funções do comprimento de onda da luz incidente, através somente de sua transmitância. Entre eles, o mais famoso sem dúvida é o método de Swanepoel [50] que baseado na equação acima e nas condições de máximos e mínimos de interferência recupera, através de um método iterativo o gap, índice de refração e espessura.

Entretanto, existem outros métodos, que não se baseiam unicamente nos máximos e mínimos do padrão de interferência. Neste trabalho, a determinação dos parâmetros óticos dos filmes foi feita utilizando o PUMA [51], [52], software desenvolvido na própria Unicamp, que recupera os

parâmetros óticos através de um algoritmo de otimização que minimiza a diferença, expressa em termos da somas dos quadrados ponto a ponto, entre a transmitância calculada, dada através das fórmulas acima, e a transmitância medida.

Os espectros de transmitância foram obtidos no espectrofotômetro Perkin Elmer  $\lambda 9$  do laboratório de ensino de Ótica do IFGW-Unicamp.

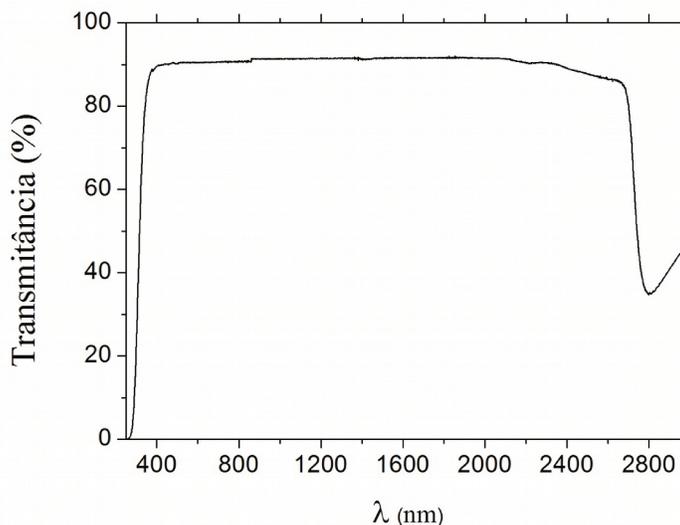
A figura 14 mostra uma curva de transmitância típica obtida com o equipamento descrito. A curva em negro são os pontos medidos e a curva em vermelho é a transmitância calculada pelo software PUMA com os valores das constantes óticas que ele mesmo retira dos dados.



**Figura 14:** Espectro da transmitância em função do comprimento de onda acompanhado do ajuste feito pelo PUMA (em amarelo).

Como variamos o *gap* de nossas amostras com a concentração de N, o uso do substrato de vidro não permitiu a determinação exata dos valores de  $E_{04}$  de algumas delas. Esta técnica está limitada a materiais com *gap* inferior a 3,1eV pois os substratos de Corning Glass 7059 utilizados nas

deposições absorvem muito fortemente para fótons com comprimentos de onda menores do que 400nm (figura 15).



*Figura 15: Transmissão do Corning Glass 7059 medido no espectrofotômetro Perkin Elmer λ9 do laboratório de ensino ótica.*

## 5.2 Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS)

A análise da composição química quantitativa foi realizada usando a técnica de RBS no LAMFI (Laboratório de Análises por Feixes Iônicos) da USP com a colaboração do Prof. Dr. Manfredo Tabacniks.

A técnica de RBS está baseada na espectroscopia de partículas  $\alpha$  ( $\text{He}^+$ ) monoenergéticas retro-espalhadas elasticamente pelos átomos que constituem a amostra. Nas colisões, energia é transferida das partículas incidentes (feixe) para os átomos estacionários (que constituem o material estudado). A taxa de redução da energia das partículas espalhadas é função da razão entre as massas das partículas incidentes e dos átomos do alvo e permite determinar as identidades dos átomos que compõem o alvo. A grande vantagem da técnica é ser possível modelar teoricamente

com grande precisão os resultados experimentais a partir de primeiros princípios supondo, apenas, espalhamento clássico em campo de forças centrais [53], [54], [55].

A razão  $K$  (que fornece a natureza do átomo espalhador) entre a energia do íon incidente  $\text{He}^+$  ( $E_0$ ) com a do íon retro-espalhado ( $E'$ ) é dada pela equação:

$$K = \left[ \frac{(1 - (M_1/M_2)^2 \sin^2 \theta)^{1/2} + (M_1/M_2) \cos \theta}{1 + M_1/M_2} \right]^2 \quad (15)$$

onde  $M_1$  é a massa do íon  $\text{He}^+$ ,  $M_2$  a massa do átomo espalhador e  $\theta$  o ângulo de espalhamento, medido entre o feixe e o detector. Esta equação mostra que o processo de espalhamento depende fortemente da massa do átomo espalhador.

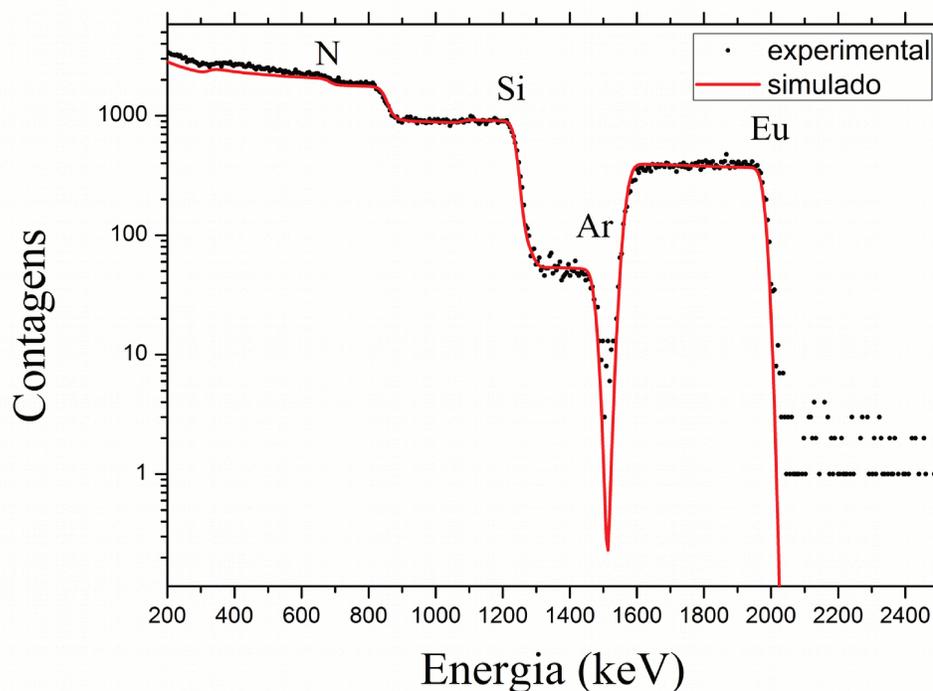
A técnica é muito bem-adaptada para a detecção de elementos pesados com concentrações muito baixas (menor do que  $\sim 1$  at.%), como é o caso do Eu em nosso material.

O RBS, entre outras técnicas que determinam a composição química de amostras, tem a vantagem de permitir uma determinação direta da composição do material sem a necessidade do uso de amostras de referência [53]. Ela é idealmente desenvolvida para a determinação de elementos mais pesados que os constituintes do substrato e é particularmente útil em amostras com a presença de átomos pesados, como é o caso das terras raras. Sua desvantagem é que a sensibilidade para átomos leves, como o Hidrogênio, o Nitrogênio e o Oxigênio é baixa, sendo necessário, muitas vezes, a utilização de técnicas complementares como a ERDA (*Elastic Recoil Detection Analysis*) para a determinação completa da composição [53], [56]. Outro cuidado necessário para se ter uma análise mais segura é a escolha do substrato correto. Para amostras de Silício utiliza-se, em geral, substratos de carbono, para evitar que o sinal do substrato interfira com o sinal proveniente da amostra.

Do espectro de RBS podem-se obter normalmente dois tipos de informação: os elementos que compõem o material e, da intensidade dos picos (proporcional a sua altura), a quantidade relativa entre os átomos dos elementos presentes.

Optamos em realizar as medidas de RBS em amostras depositadas sobre c-Si puro pois a outra opção seria utilizar amostras depositadas sobre vidro Corning 7059 que contém impurezas em sua composição.

A figura 16 mostra um espectro característico de RBS obtido através da colisão de partículas  $\alpha$  de 2,2MeV com as nossas amostras de a-SiN<sub>x</sub>:H<Eu>. A análise das curvas e a respectiva determinação da composição das amostras foram feitas utilizando o software SIMNRA [53], [57]. Na faixa de energia utilizada e para as partículas utilizadas a teoria de espalhamento clássico se apli-



*Figura 16: Espectro RBS de uma das amostras estudadas no último período. A curva em vermelho indica os pontos calculados pelo SIMNRA utilizando o modelo clássico de espalhamento.*

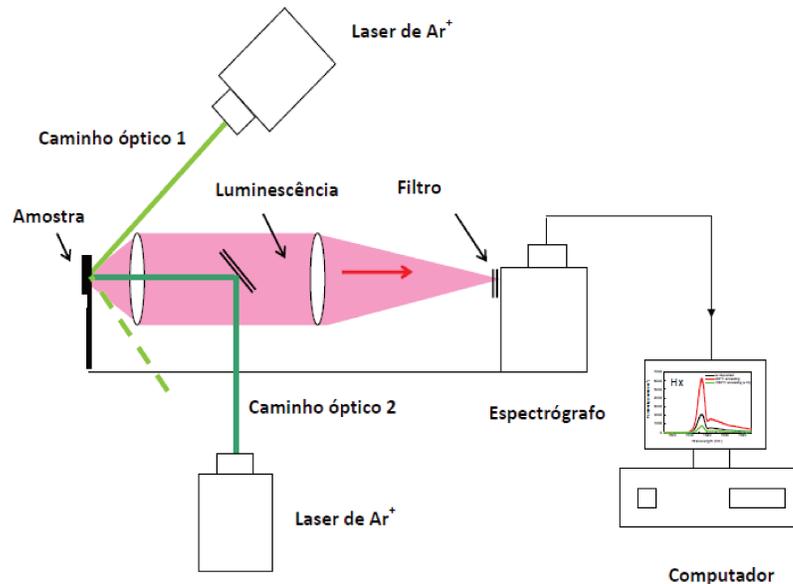
ca. Um espectro de RBS é um gráfico da intensidade (taxa de contagem) em função da energia das partículas detectadas. O espectro é na realidade um histograma onde o eixo das energias (abscissa) é dividido em 512 ou 1024 canais. Cada canal corresponde a um pequeno intervalo de energia, que no caso descrito era de 5,12keV/canal. Usam-se métodos iterativos e programas de computador que permitem simular espectros de RBS, baseados na equação (14), para uma dada composição/estrutura da amostra que, em geral, é dada pelo usuário no estágio inicial da análise. Uma vez que se tem uma curva próxima dos pontos experimentais ainda é possível realizar um ajuste da curva. O SIMNRA utiliza como algoritmo para o ajuste o método Simplex [57].

A posição dos picos é determinada pelo número atômico dos elementos que constituem o material. A largura de cada um está relacionada à espessura do filme. Na figura 16, como em todo o conjunto de amostras medidas, temos a presença das bordas do Eu, Ar e do Si muito bem definidos. Como foi usado um substrato de Si, as concentrações de Nitrogênio e Hidrogênio não podem ser determinadas com precisão. Isso somente seria possível com a utilização de ERDA, ou de técnica equivalente.

### **5.3 Fotoluminescência (PL)**

Nos materiais semicondutores, o processo de fotoluminescência (PL) ocorre devido à recombinação de pares elétron-buraco provenientes da absorção de fótons de maior energia.

A montagem utilizada nas medidas de PL está representada esquematicamente na figura 17. Neste sistema, a fonte de excitação é um laser de estado sólido que emite em 405nm (3,6eV), potência nominal de 50mW. O caminho ótico utilizado é o caminho “1”, onde o laser de excitação é focalizado na amostra obliquamente. Além disso, são utilizados um conjuntos de lentes e filtros para direcionar o feixe da luz emitida pelos filmes estudados para um espectrômetro SPEX 500M (f/4) equipado com uma rede de difração de 600 linhas/mm, blaze em 1µm, com um CCD de silí-



*Figura 17: Montagem experimental para as medidas de PL. As medidas realizadas neste semestre utilizou o caminho ótico 1. Figura retirada de [79]*

cio EEV 100x1340B Kodak com 1340x100 pixels refrigerado a  $N_2$  líquido e um controlador modelo ST133A da Princeton Instruments.

A luz emitida pela amostra sob excitação em temperatura ambiente é coletada pelo conjunto de lentes, filtrada para rejeitar a luz espalhada do laser e medida no espectrógrafo.

As medidas foram feitas a temperatura ambiente e a baixa temperatura (10K). Para as medidas a baixa temperatura utilizou-se um criostato de ciclo fechado de hélio Janis Research – CCS 400H - EB associado a um compressor EBARA 531-121 e um controlador de temperatura Cryo Con 34.

## 6 Resultados e Discussão

### 6.1 Composição e parâmetros óticos

Neste trabalho, foram depositadas 7 séries de amostras (total de 85 amostras) de  $\text{SiN}_x\text{:H<Eu>}$  com diferentes concentrações de nitrogênio e európio (tabela iv). Os parâmetros variados durante as deposições foram a quantidade de pedaços de Eu metálico sobre o alvo de silício e a pressão parcial de nitrogênio na câmara. O fluxo de hidrogênio foi mantido constante. Os parâmetros mantidos constantes e seus valores para cada uma das deposições encontram-se tabelados no cap. 4.

#### Série 1 (sem Eu)

Amostra	Cacos de Eu	Pressão parcial N2 ( $\pm 0,1$ mbar)	Espessura ( $\pm 5\%$ )	E04 ( $\pm 5\%$ )
11b10	0	0	908	1.71
11b14a	0	$5,0 \cdot 10^{-5}$	859	1.76
11b14b	0	$5,0 \cdot 10^{-4}$	854	1.70
11b15	0	$9,0 \cdot 10^{-4}$	788	1.78
11b16	0	$4,0 \cdot 10^{-4}$	404	2.08
11b17a	0	$2,0 \cdot 10^{-3}$	461	>3,1
11b17b	0	$3,0 \cdot 10^{-3}$	455	>3,1
11b18a	0	$5,0 \cdot 10^{-3}$	388	>3,1
11b18b	0	$1,0 \cdot 10^{-3}$	735	>3,1

#### Série 2

Amostra	Cacos de Eu	Pressão parcial N2 (mbar)	Espessura (nm)	E04 (eV)
11c18	0	$1,6 \cdot 10^{-3}$	570	>3,1
11c22	0	$2,5 \cdot 10^{-3}$	496	>3,1
11c25	0	$1,0 \cdot 10^{-3}$	744	2.79
11c28	0	$9,4 \cdot 10^{-4}$	746	2.21
11c29	1	$1,0 \cdot 10^{-3}$	757	2.38
11c30	1	$2,0 \cdot 10^{-3}$	551	>3,1
11c31	1	$9,0 \cdot 10^{-4}$	801	1.92
11d01	1	$3,0 \cdot 10^{-3}$	506	>3,1

**Série 3**

Amostra	Cacos de Eu	Pressão parcial N2 (mbar)	Espessura (nm)	E04 (eV)
11e03a	0	$7,0 \cdot 10^{-4}$	786	1,93
11e03b	0	$2,0 \cdot 10^{-4}$	859	1,67
11e05	1	$7,0 \cdot 10^{-4}$	849	1,82
11e11b	2	$9,0 \cdot 10^{-4}$	821	1,96

**Série 4**

Amostra	Cacos de Eu	Pressão parcial N2 (mbar)	Espessura (nm)	E04 (eV)
11fl6a	0	$1,0 \cdot 10^{-3}$	761	2,32
11fl6b	0	$3,0 \cdot 10^{-4}$	872	1,71
11fl7	0	$3,0 \cdot 10^{-3}$	--	>3,1
11fl9a	0	$5,0 \cdot 10^{-4}$	814	1,79
11fl9b	0	$9,0 \cdot 10^{-4}$	801	2,01
11f20	0	$4,0 \cdot 10^{-3}$	444	>3,1
11f21	0	0	902	1,69

**Série 5**

Amostra	Cacos de Eu	Pressão parcial N2 (mbar)	Espessura (nm)	E04 (eV)
11h16a	8	$9,0 \cdot 10^{-4}$	712	2,06
11h16b	8	$2,0 \cdot 10^{-3}$	591	>3,1
11h17a	8	$5,0 \cdot 10^{-4}$	924	1,7
11h17b	8	$1,0 \cdot 10^{-3}$	794	2,13
11h18a	1	$9,0 \cdot 10^{-4}$	839	1,98
11h18b	1	$1,6 \cdot 10^{-3}$	686	>3,1
11h19a	1	$7,0 \cdot 10^{-4}$	852	1,83
11h19b	1	$1,0 \cdot 10^{-3}$	815	2,3
11h23b	2	$1,0 \cdot 10^{-3}$	846	2,15
11h24	2	$2,0 \cdot 10^{-3}$	632	>3,1
11h25a	3	$8,0 \cdot 10^{-4}$	902	1,9
11h26a	3	$2,0 \cdot 10^{-3}$	646	>3,1
11h26b	3	$6,0 \cdot 10^{-4}$	886	1,79

**Série 6**

Amostra	Cacos de Eu	Pressão parcial N2 (mbar)	Espessura (nm)	E04 (eV)
11j04b	12	$1,0 \cdot 10^{-3}$	792	2,61
11j06a	12	$3,0 \cdot 10^{-3}$	530	>3,1
11j07b	15	$8,0 \cdot 10^{-4}$	820	2,08
11j10b	15	$2,0 \cdot 10^{-3}$	669	>3,1
11j11b	15	$3,0 \cdot 10^{-3}$	595	>3,1

**Série 7**

Amostra	Cacos de Eu	Pressão parcial N <sub>2</sub> (mbar)
12b28a	2	$3,0 \cdot 10^{-3}$
12b28b	2	$4,0 \cdot 10^{-3}$
12c01a	6	$3,0 \cdot 10^{-3}$
12c01b	6	$4,0 \cdot 10^{-3}$
12c02a	12	$3,0 \cdot 10^{-3}$
12c02b	12	$4,0 \cdot 10^{-3}$
12c05a	19	$3,0 \cdot 10^{-3}$
12c05b	19	$4,0 \cdot 10^{-3}$
12c06	19	$2,0 \cdot 10^{-3}$
12c07a	30	$3,0 \cdot 10^{-3}$
12c07b	30	$4,0 \cdot 10^{-3}$
12c08a	30	$2,0 \cdot 10^{-3}$
12c08b	30	$1,0 \cdot 10^{-3}$
12c09	30	$4,6 \cdot 10^{-3}$

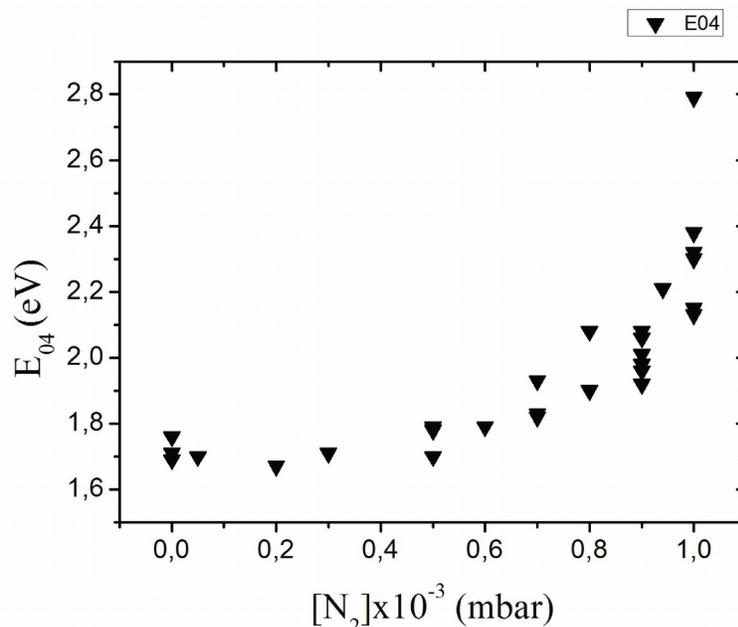
**Tabela iv: Amostras fabricadas neste trabalho e que foram caracterizadas óticamente e por RBS.**

*\*: Devido à absorção pelo substrato Corning Glass 7059 é impossível medir coeficientes de absorção para energias de fóton maiores que 3,1eV usando o método descrito na seção 5.3. Portanto, ">3,1eV" diz respeito às amostras com gap  $E_{04}$  maior que 3,1eV.*

A área relativa coberta por európio metálico (99,9%) sobre o alvo de silício variou desde um pequeno pedaço de Eu (o padrão utilizado neste trabalho para um pedaço de Eu metálico foi de cerca de 25 mm<sup>2</sup>, correspondente a ~0,6% da área total), até 30 pedaços, o que correspondeu a ~17% da área total do alvo de silício.

A adição de nitrogênio, como mencionado anteriormente, permite controlar os parâmetros óticos. Ou seja, existe uma dependência direta entre a concentração de nitrogênio nas amostras e o *gap*, que pode alcançar valores de até 4-5 eV [12]. Como as transições do Eu aqui estudadas correspondem à região visível do espectro (cap. 3), é necessário um *gap* da ordem de 2 ou 3eV, para que os fótons emitidos pelas transições entre níveis eletrônicos do Eu<sup>3+</sup> não sejam absorvidos pela matriz amorfa. O valor de  $E_{04}$  em função da pressão parcial de nitrogênio está representado

na figura 18. Convém observar que são mostrados somente os pontos onde foi possível medir  $E_{04}$  utilizando medidas de transmitância em substratos de vidro Corning Glass 7059. Conforme mencionado anteriormente (seção 5.1), este tipo de vidro absorve fortemente a luz em comprimentos de onda menores do que  $\sim 400\text{nm}$ . Este resultado é semelhante ao obtido com amostras preparadas por PECVD [11], [56] onde o *gap* ótico inicialmente cresce aproximadamente de forma linear com a concentração de nitrogênio até um ponto onde esse crescimento é mais acentuado. Nas nossas amostras, essa mudança de comportamento ocorre na região de pressão parcial de  $\text{N}_2$  próxima a  $0,8 - 0,9 \cdot 10^{-3}$  mbar.



*Figura 18: Gap  $E_{04}$  em função da pressão parcial de  $\text{N}_2$  na câmara durante a deposição*

Quando se mantém constante a quantidade de pedaços de Eu sobre o alvo de silício, a concentração de európio nas amostras diminui com a concentração de nitrogênio, ou seja, da pressão parcial de  $\text{N}_2$  durante as deposições. Isso pode ser entendido considerando a variação na eficiência de *sputtering* (*sputtering yield*) para cada elemento quando a massa média dos componentes do

gás de *sputtering* muda. O nitrogênio tem uma massa atômica de 14u, significativamente menor que a do argônio, 40u, de forma que a massa atômica média dos íons no plasma diminui com o aumento da pressão parcial de  $N_2$ . O *sputtering yield* de um dado elemento depende da transferência de energia cinética dos íons incidentes. O Eu é muito mais pesado (152u) que o Si (28u). Portanto, com a diminuição da massa média dos íons incidentes o *sputtering yield* do Eu diminui mais significativamente do que o do Si, reduzindo a incorporação de európio nas amostras quando trabalhamos com valores altos de gap.

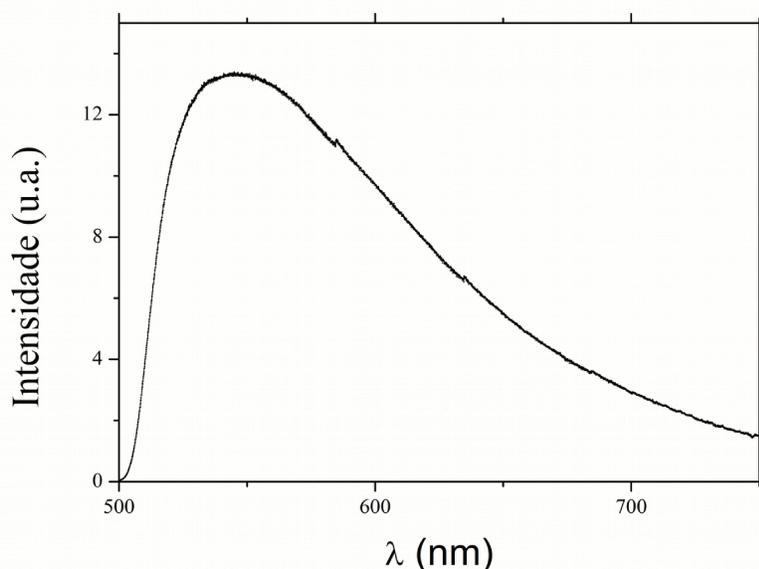
## 6.2 Fotoluminescência (PL)

Obter a PL do  $Eu^{3+}$  em subnitretos de silício amorfo hidrogenados revelou-se uma tarefa nem um pouco trivial como se esperava a princípio. Isto ocorreu por diversos motivos, como será mostrado ao longo deste capítulo.

A tabela iv mostra as amostras depositadas nesse trabalho. Dentre elas, as que foram depositadas com európio incluem uma parte da série 2 e amostras das demais séries excluindo a série 4. De acordo com a experiência [13], [14], [15], [16] do Laboratório de Pesquisas Fotovoltaicas (LPF) na deposição silício amorfo dopado por terras-raras, adicionar 1 a 5 cacos de Eu (e isto foi feito para cacos cuja área da seção reta era apenas 1/5 da área utilizada neste trabalho) seria suficiente para observar e, eventualmente, otimizar a fotoluminescência, mesmo à temperatura ambiente, oriunda das transições  $TR^{3+}$  para os parâmetros que variamos. Ocorreu que, no caso do európio as condições de deposição eram completamente distintas.

As séries de amostras 2 e 3 foram depositadas com o intuito de estudar a influência do *gap* e da temperatura de recozimento sobre a PL do  $Eu^{3+}$ . Pois, desse conjunto, de todas as amostras que foram dopadas com Eu, não se observou nenhuma luminescência proveniente do íon  $Eu^{3+}$ . E isto ocorreu para todos os recozimentos utilizando atmosfera de  $N_2$  que se empregou sobre as amos-

tras. Nesta etapa as temperaturas de recozimento variaram de 200°C a 700°C. O único sinal detectável de PL era um pico largo e intenso proveniente da matriz de a-SiN<sub>x</sub>:H (Figura 19), compatível com propriedades descritas e bastante discutidas na literatura [12], [55], [56].



*Figura 19: PL típica observada para a-SiN<sub>x</sub>:H.*

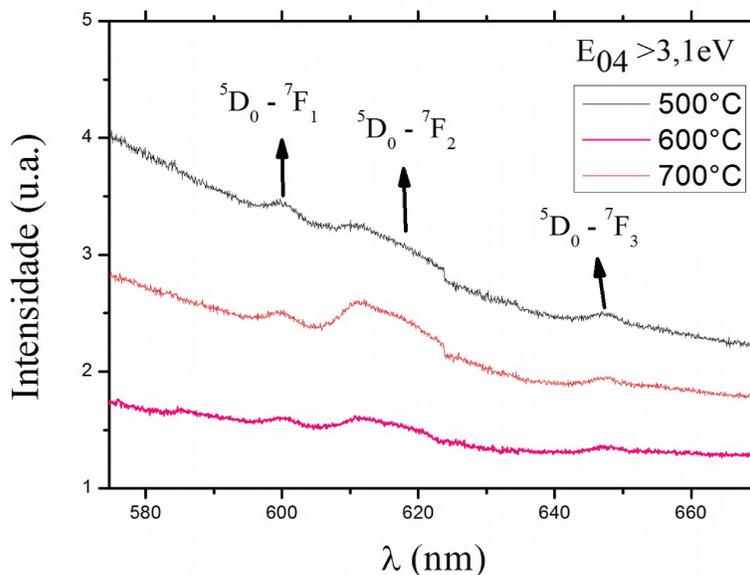
A primeira hipótese levantada foi a de que o európio não estava sendo incorporado com a eficiência esperada. Isso motivou a preparação das séries 5 e 6. A série 4, que não teve európio incorporado, foi fabricada somente para reproduzir amostras da série 1 cujas pressões parciais foram ajustadas com o medidor de pressão de membrana capacitiva MKS Baratron em vez de serem ajustadas com o Ion Gauge.

Foi com as séries 5 e 6 que os primeiros indícios do aparecimento das linhas, sobre um *background* do subnitreto de silício, foi observado. Isto ocorreu para as amostras com gap >2,0eV e para temperaturas de recozimentos maiores do que 800°C. Porém, ainda assim nenhuma das emissões foi muito intensa. Decidimos então aumentar a incorporação do Eu aumentando o nú-

mero de pedaços metálicos em novas deposições, mantendo o gap acima de 2,0eV. Assim foi feita a série 7, na qual depositou-se somente em substratos de vidro.

Na série 7, o número de pedaços de Eu metálico foi variado de 2 até 30, o que correspondeu a, aproximadamente, 17% da área do alvo de Si. Nesta série mantemos o *gap*  $E_{04}$  entre 2eV e 3eV pois era para esses valores de *gap* que, nas amostras anteriores, foram obtidos os primeiros indícios do aparecimento das linhas de emissão do európio. Medimos PL para as amostras em função da temperatura de recozimento entre 600°C e 1100°C. Mesmo tendo aumentado a quantidade de Eu incorporado (através do número de pedaços colocados sobre o alvo de Si), não foram obtidas as linhas de emissão características do íon.

Estas amostras foram recozidas primeiramente em atmosfera de  $N_2$  para temperaturas que variaram desde 500 até 1100°C. Todas as amostras desta série apresentaram somente luminescência “branca” característica da matriz de silício de forma intensa (ver figura 19). Porém os picos característicos do  $Eu^{3+}$ , nos quais estávamos interessados, foram pouco observados. Somente a partir



**Figura 20:** PL a temperatura ambiente de amostras produzidas com 30 pedaços de Eu metálico sobre alvo de Si com diferentes recozimentos em atmosfera de  $N_2$ .

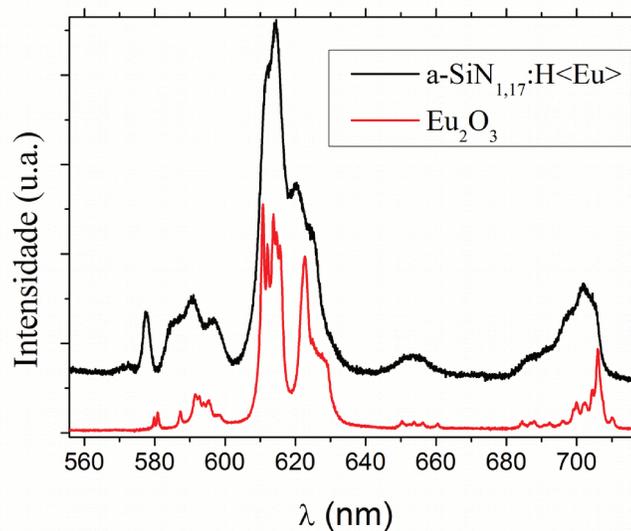
da amostra 12c05a, observou-se um espectro de luminescência que apontava o aparecimento do íon trivalente, porém de forma bastante tímida. A figura 20 mostra a PL em função da temperatura de *annealing* em atmosfera de  $N_2$  para a amostra 12c07a, fabricada com 30 cacos de Eu e com  $gap E_{04}$  superior a 3,1eV. É possível perceber que há aparecimento de pequenas protuberâncias nas regiões próximas a 600 nm, 620 nm e em 660 nm; associadas às transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$  do  $Eu^{3+}$  [34], [48], [60], [61]. Porém elas são muito fracas quando comparadas ao *background* composto por uma banda de emissão provenientes tanto da emissão natural das ligas de a-SiN<sub>x</sub>:H quanto provavelmente de  $Eu^{2+}$ . É importante notar que, diferentemente da sua versão trivalente, as transições eletrônicas  $Eu^{2+}$  são permitidas por dipolo elétrico devido ao elétron opticamente ativo estar no orbital 5d e envolver transições para estados de paridade oposta [62]. Assim, o európio divalente possui uma emissão mais forte do que as provenientes do  $Eu^{3+}$  mas que dependem da matriz onde se encontra e se caracterizam por uma única banda [34], [63] de emissão em vez de uma coleção de picos estreitos.

Assim a incorporação de európio não pode ser a nossa única dificuldade em obter a fotoluminescência do íon trivalente. Foi preciso também considerar o gás utilizado no tratamento térmico como parâmetro. Segundo Bellocchi, G., *et al.*, [34], é possível favorecer a formação európio em um dado estado de oxidação escolhendo o gás utilizado no *annealing*. O  $N_2$  é um gás redutor que favorece a formação de íons no estado divalente, enquanto que para obter mais íons no estado trivalente deve-se utilizar um gás oxidante. Escolhemos trabalhar com  $O_2$ .

Medimos a PL (em temperatura ambiente e em 10K) para amostras recozidas nas mesmas condições anteriores mas em atmosfera de oxigênio. As temperaturas de recozimento variaram desde 600°C a 1100°C. As amostras contendo alta incorporação de Eu (amostras feitas com 30 cacos) e alto *gap* (da ordem de 3eV) tiveram o espectro característico dos lantanídeos trivalentes.

Os picos observados são alargados devido à desordem. A figura 21 compara as linhas de emissão a temperatura ambiente de um filme com  $E_{04}$  maior do que 3,1eV,  $x = 1,17$  e  $y = [\text{Eu}]/[\text{Si}] = 8,9$  at% com o espectro de uma amostra comercial em pó de óxido de európio ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ), 99,99% com tamanho médio de partículas da ordem de 5  $\mu\text{m}$ , onde o európio se encontra no estado trivalente.

Uma das características fundamentais do Európio e que também está presente na figura 21 é



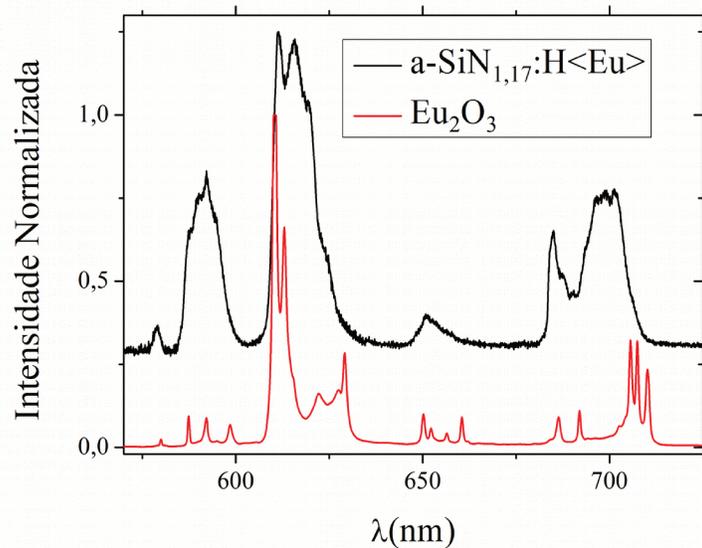
**Figura 21:** PL a temperatura ambiente de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  em pó em comparação com amostra, 12c08b,  $a\text{-SiN}_{1,17}\text{:H<Eu>}$  de gap >3.1eV recozida em atmosfera de  $\text{O}_2$  a 1100°C por 1h e  $y = 8,9$ at%.

que as transições eletrônicas responsáveis pelas emissões variam pouco com a matriz onde ele está inserido. A posição dos picos é aproximadamente a mesma em  $a\text{-SiN}_{1,17}\text{:H}$  e no  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  cristalino. Entretanto a energia correspondente a cada linha é um pouco diferente. Além disso, o desdobramento dos níveis Stark é diferente nos dois materiais sendo possível resolver melhor as linhas no óxido devido a sua estrutura cristalina. Isto ocorre porque os íons de Európio estão em sítios diferentes nos dois materiais e, apesar de pequenas, essas diferenças influenciam a intensidade e as posições das componentes Stark.

Outro ponto a mencionar é a predominância da linha proveniente da transição  ${}^5D_0 - {}^7F_2$  perante as demais. Isto pode ser explicado levando em conta a relação de ramificação  $p({}^5D_0 - {}^7F_2)$  (que é diretamente proporcional à força de oscilador  $f_{i-j}$ ) dada pela teoria de Judd-Ofelt(3.3) [64]:

$$p({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2) \propto \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} \left| \langle {}^5D_0 | U^{(\lambda)} | {}^7F_2 \rangle \right|^2 \quad (16)$$

O fator  $\Omega_{\lambda}$  denota um elemento de matriz reduzido de um operador tensorial de ordem  $\lambda$  que depende do campo cristalino onde o íon  $\text{Eu}^{3+}$  está inserido. O fator  $\left| \langle {}^5D_0 | U^{(\lambda)} | {}^7F_2 \rangle \right|^2$  é independente da rede e é dado através de um elemento de matriz entre níveis do íon livre com a forma tensorial reduzida do operador momento de dipolo elétrico. Este valor pode ser calculado [65], [66] e é uma ordem de grandeza maior que os das demais transições.

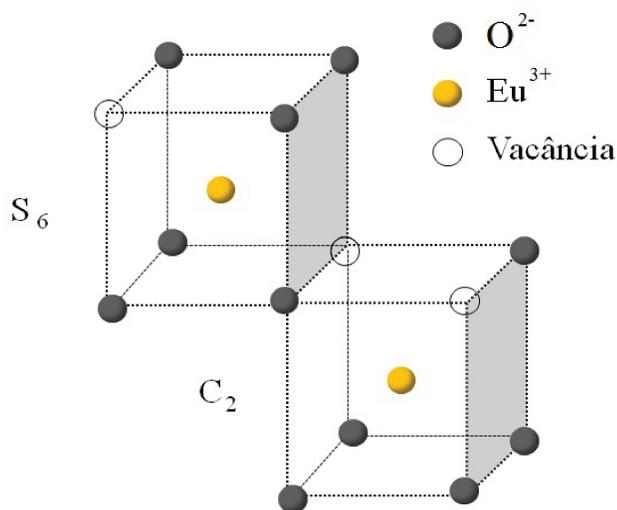


**Figura 22:** PL em  $T = 10\text{K}$  de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  em pó em comparação com amostra 12c08b,  $\text{a-SiN}_{1,17}\text{:H<Eu>}$ , de gap  $E_{04} = 2\text{eV}$ , recozida em atmosfera de  $\text{O}_2$  a  $1100^\circ\text{C}$  por 1h e  $y = 8,9$  at%.

## 6.3 Análise de campo cristalino (*Crystal Field Analysis*)

Para obter mais informações sobre a vizinhança química do  $\text{Eu}^{3+}$  foi realizada análise de campo cristalino para comparar a amostra de  $\alpha\text{-SiN}_{1,17}\text{:H<Eu>}$  com  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  a partir dos respectivos sinais de PL medidas a 10 K (figura 22 acima).

A análise através da teoria de campo cristalino foi possível graças ao auxílio do Prof. Dr. M. Reid do *Department of Physics and Astronomy da University of Canterbury*, Nova Zelândia, que gentilmente forneceu seu pacote de softwares para análise de campo cristalino. O programa, especialmente desenvolvido para ambientes UNIX, calcula os níveis de energia e também as intensidades de transição, além de ajustar por mínimos quadrados os parâmetros  $B_q^k$  e os parâmetros de íon livre ( $F^k, \zeta_{nl}, \alpha, \beta, \gamma, T^i, M^i$ ).



**Figura 23:** Representação esquemática dos sítios disponíveis aos íons  $\text{Eu}^{3+}$  na estrutura cúbica do  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Adaptado de [78]

### 6.3.1 Óxido de Európio ( $\text{Eu}_2\text{O}_3$ )

O  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  é isomorfo do  $\text{Y}_2\text{O}_3$  e de outros sesquióxidos de simetria cúbica tais como o  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ , e etc. Ele cristaliza em uma estrutura cúbica do grupo espacial  $Ia_3$  onde existem dois sítios disponíveis para os íons das terras-raras: um com grupo pontual de simetria  $C_2$  e o outro com grupo pontual de simetria  $S_6$  (Figura 23). Devido à presença de simetria de inversão nos sítios  $S_6$ , as transições por dipolo elétrico são proibidas de modo que se pode considerar o espectro de emissão a partir somente de transições nos sítios de simetria  $C_2$  [67], [68], [69], [70]

Os níveis de energia para  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  foram determinados experimentalmente através de ajustes por mínimos quadrados de funções de Lorentz às linhas de emissão em energia. As figuras 24 e 25 mostram o melhor ajuste obtido para as transições  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  e  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ . No caso dos sítios de simetria  $C_2$ , são necessários 15 parâmetros para a completa descrição do sistema. Estes parâmetros se encontram listados na tabela ii. Entretanto, escolhendo os eixos coordenados de forma a coincidirem com um dos eixos de quantização da simetria  $C_2$  é possível manter o parâmetro  $\text{Im}(B_2^2)$  sempre igual a zero [71].

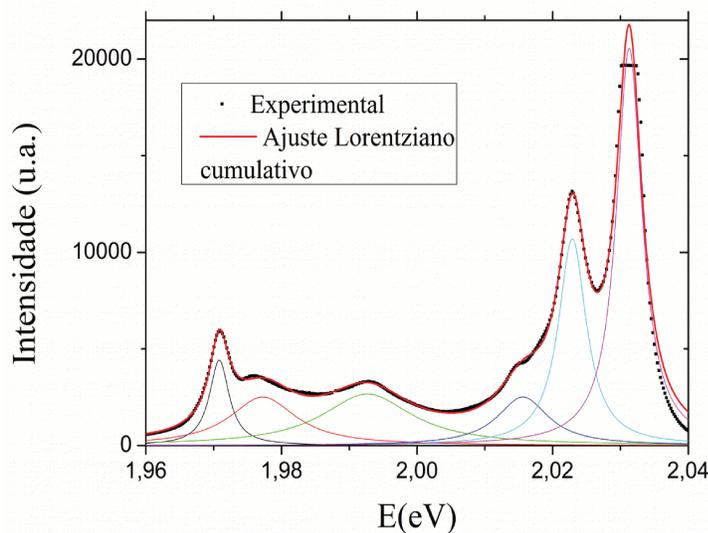
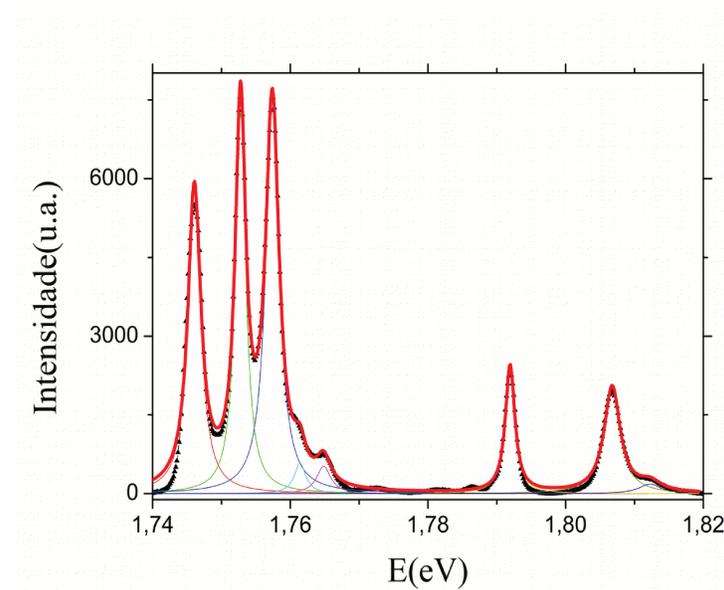


Figura 24: Ajuste às transições do multipletto  $^5D_0 - ^7F_2$



*Figura 25: Ajuste às transições do multiplete  ${}^5D_0-{}^7F_4$*

Em princípio os valores deveriam convergir a partir de qualquer conjunto de valores iniciais. No entanto, dado o grande número de parâmetros e possíveis correlações entre eles é possível atingir conjuntos que minimizam localmente  $\chi^2$ . Portanto, um aspecto fundamental para realizar um bom ajuste por mínimos quadrados é a escolha dos parâmetros iniciais. Isto pode ser feito de duas formas [45]:

- 1) conhecendo a estrutura de primeiros vizinhos dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  é possível utilizar modelos que simulam, por primeiros princípios, os valores dos parâmetros  $\hat{B}_q^{(k)}$ ;
- 2) utilizar os parâmetros obtidos para materiais com sítios de simetria similar ao material ao qual se deseja obter  $\hat{B}_q^{(k)}$ .

Os parâmetros de campo cristalino obtidos para o  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  dopado com európio de [68] foram utilizados como parâmetros iniciais devido à semelhança entre os níveis de energia observados para os dois materiais. O algoritmo utilizado para obter a melhor concordância entre teoria e experimento foi:

**Tabela v: Parâmetros de cristal obtidos para os sesquióxidos  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  e  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ . Valores em parênteses representam as incertezas sobre os parâmetros.**

Parâmetro	$\text{Eu}_2\text{O}_3$	$\text{Gd}_2\text{O}_3^a$	$\text{Gd}_2\text{O}_3^b$
Re(B20)	-160(78)	-218(34)	-231(23)
Re(B22)	-654(51)	-701(20)	-596(12)
Re(B40)	-1141(85)	-1319(97)	-1249(42)
Re(B42)	-1467(176)	-1402(40)	-1559(36)
Im(B42)	-507(288)	-587(78)	-287(115)
Re(B44)	877(430)	426(111)	1221(30)
Im(B44)	650(607)	1065(53)	251(116)
Re(B60)	-33(160)	183(42)	29(62)
Re(B62)	35(113)	265(37)	448(42)
Im(B62)	-113(132)	9(52)	227(84)
Re(B64)	299(204)	292(79)	786(32)
Im(B64)	352(222)	671(41)	285(65)
Re(B66)	374(131)	256(47)	155(30)
Im(B66)	-112(384)	128(59)	129(48)
$N_V$	3850	4062	4168

a) Valores retirados de [80]

b) Valores retirados de [75]

**Tabela vi Níveis de energia (em  $\text{cm}^{-1}$ ) obtidos para o óxido de európio a 10K e o resultado do ajuste dos parâmetros de campo cristalino.**

$\text{Eu}_2\text{O}_3$					
NÍVEL	EXP	FIT	NÍVEL	EXP	FIT
7F0	0	-9		3069	3067
7F1	217	222		3106	3100
	351	373		3161	3162
	533	538		*	3189
7F2	860	861	7F5	3764	3774
	928	912		3818	3821
	987	964		*	3831
	1172	1173		3850	3862
	1296	1307		3901	3905
7F3	*	1851		3923	3931
	1861	1862		3998	3995
	1911	1930		4098	4096
	*	1950		*	4187
	2007	2015		*	4257
	*	2078		4261	4258
	2102	2093	5D0	17242	17241
7F4	2671	2659			
	*	2780			
	2791	2784			
	*	2962			
	3009	2991			
rms		16			

\* = *transição ausente*.

1) Ajustar todos os parâmetros da hamiltoniana de campo cristalino variando-os livremente, utilizando somente um subgrupo dos níveis mais confiáveis, isto é, níveis cujas posições em energia concordavam melhor com os níveis calculados a partir dos parâmetros para o  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ .

2) Ajustar  $B_q^{(k)}$  utilizando o resultado de 1) mas incluindo os demais níveis experimentais associando-os aos níveis calculados no primeiro processo, mantendo todos os parâmetros

de cristal livre.

Os níveis de energia resultantes deste processo tiveram um desvio médio<sup>4</sup> em energia de apenas 16,5 cm<sup>-1</sup>, um resultado bom, dado o baixo número de níveis experimentais utilizados, 28. Valores típicos ocorrentes na literatura são < 20 cm<sup>-1</sup> [71], [72], [47], [73], [68], [74], [75]. Isto significa uma boa concordância entre experimento e o modelo utilizado, pois esse desvio em energia corresponde a um desvio médio em comprimento de onda menor do que 1nm ( $|\Delta\lambda[nm]|=10^{-7}\lambda^2|\Delta E[cm^{-1}]|$ ) na região do vermelho (~620nm), onde estão as transições observadas.

A exceção dos parâmetros de ordem 6, os parâmetros concordam bem, em sinal e magnitude, com os valores obtidos para o Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> indicando que, de fato, a vizinhança dos íons Eu<sup>3+</sup> em ambos os materiais é bastante similar. Além disso, a suposição de simetria pontual C<sub>2</sub> para os sítios do Európio descreve muito bem o *splitting* (desdobramento) dos níveis de energia. A perda de confiabilidade e a divergência para os valores de ordem 6 se deve em grande medida, como apontado em [75], pela ausência de níveis <sup>7</sup>F<sub>6</sub> no espectro de emissão. Os erros associados aos parâmetros dão uma ideia geral muito próxima ao que ocorre nos demais sesquióxidos apresentados (tabela v). Os erros aumentam quando comparados aos parâmetros de ordem 2 e 4. Apesar disto o valor de N<sub>v</sub> (força de campo cristalino) obtido para o Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> está totalmente de acordo com a evolução esperada em [75], onde a força do campo cristalino diminui linearmente com o aumento do raio iônico dos átomos TR em uma série TR<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopada com Eu. A figura 26 inclui o valor de N<sub>v</sub> obtido para o óxido de európio em relação aos N<sub>v</sub> para Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [75].

---

4 O desvio médio, rms =  $\sqrt{\sum (E_{exp} - E_{calc})^2 / (N - P)}$  teve N = 28. O número de parâmetros variados livremente para este ajuste foi P = 14.

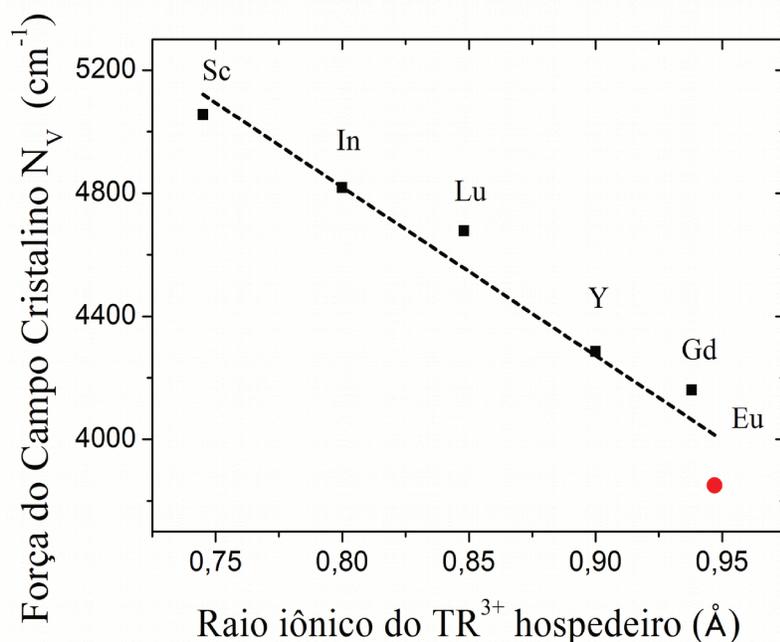


Figura 26: Evolução da força de campo cristalino para uma série  $TR_2O_3:\langle Eu \rangle$ . Pontos em preto retirados de Lastusaari, et al. (2002) [75], ponto em vermelho foi obtido com este trabalho

### 6.3.2 a-SiN<sub>1,17</sub>:H<Eu>

Diferentemente da emissão do  $Eu_2O_3$ , o espectro de fotoluminescência observado para o a-SiN<sub>1,17</sub>:H<Eu> é composto somente pelas transições  ${}^5D_0 - {}^7F_J$  para  $J = 0, 1, 2, 3$  e 4 e também por algumas transições provenientes de estados excitados, como a  ${}^5D_1$ , como será discutido mais adiante. As linhas são alargadas devido a efeitos de desordem não sendo possível caracterizá-las por Lorentzianas. Além disso, há também a emissão “branca” natural do a-SiN<sub>1,17</sub>:H provenientes das

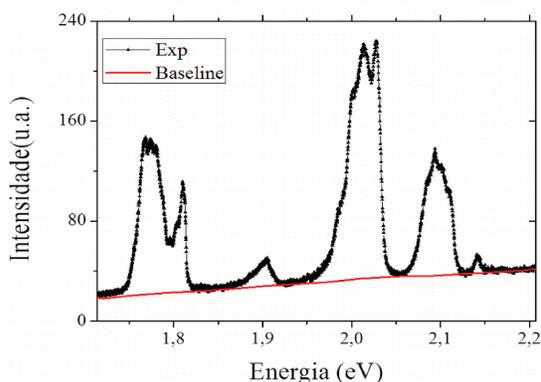


Figura 27: Obtenção da baseline

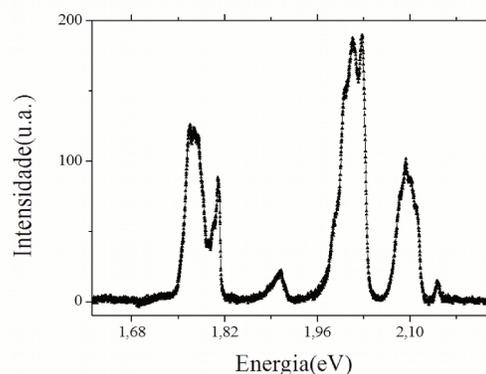


Figura 28: Emissão depois de subtraída a baseline

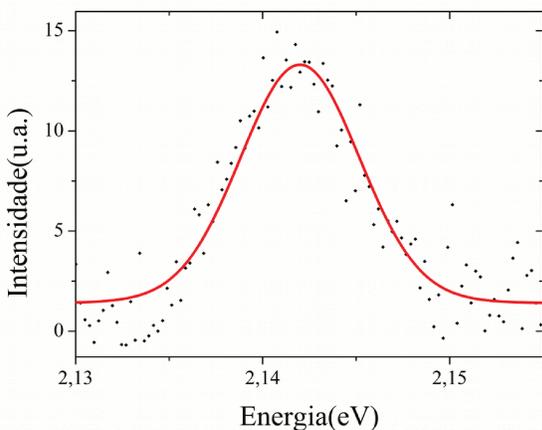


Figura 29: Linha relativa ao estado  ${}^7F_6$ .

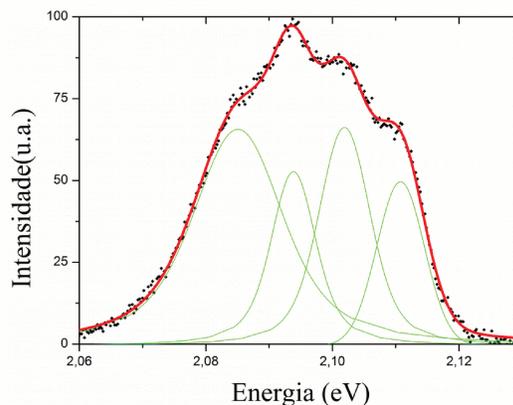


Figura 30: Transições relativas ao multipletto  ${}^7F_1$ . O primeiro e terceiro picos da esquerda para a direita representam transições provenientes de estados excitados.

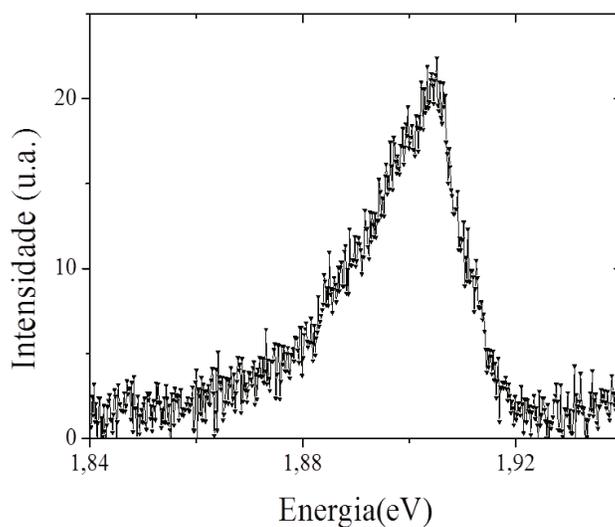
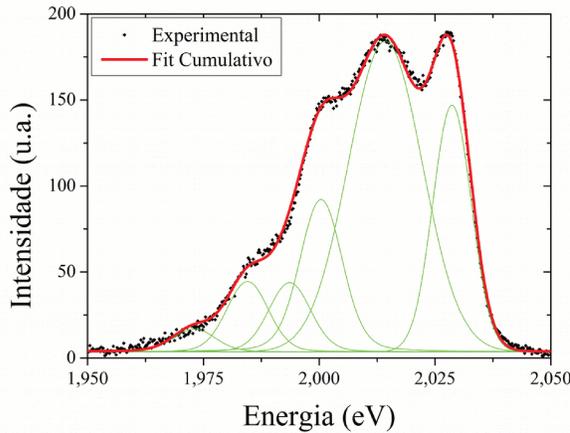
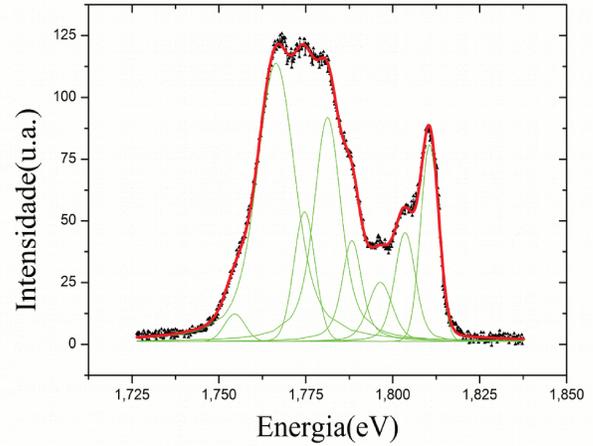


Fig. 31: Emissão correspondente à transição  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ .

recombinações de pares elétron-buraco nas caudas de banda. Dessa forma, foi necessário subtrair uma linha de base (*baseline*) para podermos analisar com precisão a emissão do  $\text{Eu}^{3+}$  neste material. Esta linha de base (figura 27), definida a partir de 20 pontos interligados linearmente, foi posicionada visualmente de forma a melhor retirar a contribuição na luminescência da matriz. O sinal subtraído desta *baseline* é mostrado na figura 28.



**Figura 32: Transições para  ${}^7F_2$**



**Fig. 33: Transições para  ${}^7F_4$**

As posições dos níveis de energia experimentais foram obtidas ajustando-se funções de Voigt<sup>5</sup> às linhas de emissão. Novamente considerou-se a transição  ${}^5D_0 - {}^7F_0$ , correspondendo à energia 2,142eV ( $\sim 17270\text{cm}^{-1}$ ), como transição de referência por ela ser a única não degenerada (ver figura 29). As figuras 29-33 mostram os ajustes obtidos usando funções de Voigt.

A atribuição dos níveis foi feita baseada na análise de campo cristalino descrita na seção 6.3.1 para o  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . Além disso, para cada J, o nível de menor energia corresponde ao pico mais estreito, com a largura de linha aumentando a partir daí [76], [77]. Desta forma, foi possível perceber que os níveis de energia que superam a multiplicidade esperada de termos (igual a  $2J+1$ ) nos multipletos  ${}^7F_1$  e  ${}^7F_2$ , e que são mais largas do que as demais, devem corresponder a transições dos estados  ${}^5D_1$ . Sendo assim, comparando os valores de energia com a energia das transições  ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_J$ , calculadas a partir dos parâmetros de cristal na seção 6.3.1, foi possível associar as linhas

- 5 Funções de Voigt são distribuições gaussianas de curvas lorentzianas. Elas são úteis quando desejamos introduzir efeitos de desordem (gaussianos) em transições atômicas (em geral representadas por lorentzianas). A expressão para a função de Voigt utilizada no ajuste, foi:

$$y = y_0 + A \frac{2 \ln 2 w_L}{\pi^{3/2} w_G^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-t^2}}{\left( \sqrt{\ln 2} \frac{w_L}{w_G} \right)^2 + \left( \sqrt{4 \ln 2} \frac{x - x_c - t}{w_G} \right)^2} dt$$

onde  $y_0$ , A,  $w_L$  e  $w_G$  são parâmetros ajustáveis,

com energias iguais a 2,085eV e 2,102eV, presentes entre as linhas do termo  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  (ver figura 30), a duas transições específicas  ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_3$ . O mesmo raciocínio pôde ser aplicado para o nível mais largo da  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ , com energia próxima a 2,012eV (ver figura 32 e atribuição dos níveis utilizados no ajuste na tabela vii).

O método para a análise da emissão utilizando a teoria de campo cristalino seguiu os procedimentos descritos na seção anterior. Foi suposto que o íon  $\text{Eu}^{3+}$  estava em um sítio de simetria do tipo  $C_2$ . O número de níveis experimentais obtidos foi igual a 17, maior do que o número de parâmetros necessários para descrever este tipo de sítio (15 parâmetros). O ajuste de mínimos quadrados foi feito utilizando os parâmetros de campo cristalino do  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (tabela v). O resultado deste procedimento é mostrado nas tabelas viii e vii onde temos os valores de  $B_q^{(k)}$  e dos níveis de energia calculados a partir deles comparados às posições dos níveis experimentais assinalados como descrito no parágrafo anterior.

A primeira consequência deste procedimento é o alto valor relacionado às incertezas dos parâmetros de campo cristalino quando comparados às incertezas obtidas para  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ . O desvio padrão obtido a partir deste procedimento foi de apenas  $33 \text{ cm}^{-1}$ , um valor que assim como o óxido reflete uma ótima concordância do experimento com o modelo utilizado. Entretanto, não poderíamos esperar um resultado melhor do que o observado para o  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  pois aqui os efeitos da desordem limitam a precisão possível no ajuste. A segunda consequência, novamente, é o alto valor de incerteza associado aos parâmetros de ordem 6. Isto também se deve ao fato de não termos observado nenhuma transição correspondente a  ${}^7F_6$ .

Para termos certeza de que a simetria  $C_2$  é a que melhor descreve o desdobramento dos níveis, realizamos o mesmo tipo de ajuste supondo que os íons  $\text{Eu}^{3+}$  estariam em sítios de simetria  $S_6$ . Em um sítio com esta simetria os parâmetros necessários para descrever o campo cristalino

*Tabela viii: Parâmetros de cristal obtidos para a-SiN<sub>1,17</sub>:H<Eu> e Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (tabela v). Valores em parênteses representam as incertezas sobre os parâmetros.*

Parâmetro	a-SiN <sub>0,77</sub> :H<Eu>	Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Re(B20)	-237(118)	-160(78)
Re(B22)	-913(95)	-654(51)
Re(B40)	678(350)	-1141(85)
Re(B42)	-274(232)	-1467(176)
Im(B42)	-164(389)	-507(288)
Re(B44)	304(366)	877(430)
Im(B44)	-176(250)	650(607)
Re(B60)	-889(450)	-33(160)
Re(B62)	479(381)	35(113)
Im(B62)	-985(284)	-113(132)
Re(B64)	107(779)	299(204)
Im(B64)	835(245)	352(222)
Re(B66)	40(502)	374(131)
Im(B66)	-550(280)	-112(384)
N <sub>v</sub>	3262	3850

*Tabela vii Níveis de energia (em cm<sup>-1</sup>) obtidos para a-SiN<sub>1,17</sub>:H<Eu> a 10K e o resultado do ajuste dos parâmetros de campo cristalino.*

\* = transição ausente

a-SiN <sub>0,77</sub> :H<Eu>					
NÍVEL	EXP	FIT	NÍVEL	EXP	FIT
7F0	0	20		*	3000
7F1	252	239		3029	3031
	388	384		3125	3127
	*	653		*	3170
7F2	915	911	5D0	17276	17239
	*	1010	5D1	18898	18931
	1140	1134		*	18969
	1196	1196		19033	19045
	1270	1269			
7F3	*	1849			
	*	1858			
	*	1881			
	*	2002			
	*	2010			
	*	2017			
	2080	2078			
7F4	2673	2674			
	2730	2731			
	2853	2851			
	2910	2911			
	2963	2952			
rms	33				

têm  $k = 2, 4, 6$  e  $q = 0, 3, 6$ . Os valores iniciais de  $B_q^{(k)}$  foram retirados de [78] para o Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cúbico dopado com Eu<sup>3+</sup> utilizando os parâmetros de íon livre do Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Os resultados da análise com estes parâmetros iniciais estão mostrados nas tabelas x e ix. Além do desvio ser consideravelmente maior do que os demais, rms = 63cm<sup>-1</sup>, o desdobramento dos níveis não condiz totalmente com os níveis observados. Portanto, podemos descartar a hipótese de os íons Eu<sup>3+</sup> ocuparem sí-

tios  $S_6$ . Na simetria  $S_6$  diversos níveis aparecem degenerados, não sendo possível descrever o dobramento dos níveis no multipletto  ${}^7F_4$ .

**Tabela ix: Parâmetros de cristal obtidos para  $\alpha$ -SiN<sub>1,17</sub>:H<Eu> supondo simetria  $S_6$ .**

Parâmetro	A-SiN <sub>1,17</sub> :H<Eu> ( $S_6$ )
Re(B20)	-881
Re(B40)	-1431
Re(B43)	-1423
Im(B43)	436
Re(B60)	578
Re(B63)	658
Im(B63)	-514
Re(B66)	444
Im(B66)	785

**Tabela x: Níveis de energia (em  $cm^{-1}$ ) obtidos para  $\alpha$ -SiN<sub>1,17</sub>:H<Eu> a 10K supondo simetria  $S_6$  e o resultado do ajuste dos parâmetros de campo cristalino.**

A-SiN <sub>1,17</sub> :H<Eu> Simetria $S_6$						
NÍVEL	EXP	FIT	NÍVEL	EXP	FIT	
7F0	0	32		3029	3037	
7F1	252	266		3125	3139	
	*	481		*	3139	
	388	481		*	3282	
7F2	*	928	5D0	17276	17241	
	915	928	5D1	*	18924	
	1140	1106		*	19011	
	*	1183		19033	19011	
	1196	1183				
7F3	*	1827				
	*	1908				
	*	1941				
	*	1941				
	*	2053				
	*	2053				
	2080	2057				
7F4	2673	2670				
	2730	2768				
	2853	2768				
	2910	2936				
	2963	2936				
rms	63					

\* = *transição ausente*

## 7 Conclusões

Neste trabalho foi apresentado um estudo da síntese e caracterização das propriedades de luminescência do  $\text{Eu}^{3+}$  em sub-nitretos de silício amorfo hidrogenado.

As amostras de  $\text{a-SiN}_x\text{:H<Eu>}$  foram preparadas por RF-*sputtering* reativo e tratadas termicamente em atmosferas de  $\text{N}_2$  e de  $\text{O}_2$ . Európio foi incorporado aos filmes cobrindo parcialmente o alvo de Si com pequenos pedaços de Eu metálico durante a deposição. A composição química dos filmes e a concentração dos elementos constituintes dos filmes foram obtidas através de espectroscopia RBS. O *gap* ótico,  $E_{04}$ , determinado a partir de medidas da transmitância. A taxa de incorporação de európio aos filmes é muito inferior ao esperado pelo *sputtering yield* para Ar. Para otimizar a PL de  $\text{Eu}^{3+}$  foi preciso cobrir 17% da área do alvo de Si com európio metálico para obter 8,9 at.%  $[\text{Eu}]/[\text{Si}]$  na amostra, que corresponde a aproximadamente 4 at.%.

Além disso, a atmosfera em que são realizados os recozimentos mostrou-se fundamental para a obtenção de  $\text{Eu}^{3+}$ . Recozimento em atmosfera redutora de  $\text{N}_2$  favorece a formação de íons  $\text{Eu}^{2+}$  enquanto que recozimento em atmosfera oxidante de  $\text{O}_2$  favorece a formação de íons  $\text{Eu}^{3+}$ .

A mais intensa emissão dos íons  $\text{Eu}^{3+}$  sob excitação de 405nm foi obtida pela amostra  $\text{a-SiN}_{1,17}\text{:H}$  contendo 8,9 at. %  $[\text{Eu}]/[\text{Si}]$  que tinha *gap*  $E_{04} > 3.1\text{eV}$  e foi recozida em atmosfera de  $\text{O}_2$  em 1100°C por 1h.

A análise da PL empregando a Teoria de Campo Cristalino indicou que os sítios ocupados pelos íons  $\text{Eu}^{3+}$  tem a mesma simetria pontual  $C_2$  que os íons responsáveis pela luminescência de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  em pó. Este resultado é compatível com a possibilidade de formação de clusters de  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  devido ao tratamento térmico de 1h em 1100°C em atmosfera de  $\text{O}_2$ . Foram determinados os parâmetros de campo cristalino para Eu em  $\text{a-SiN}_x\text{:H}$ .

## 8 Bibliografia

- [1] Pavesi, L., “Will silicon be the photonic material of the third millenium?,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 15, pp. R1169–R1196, 2003.
- [2] Huang, S., W. Lu, C. Li, W. Huang, H. Lai, and S. Chen, “A CMOS-compatible approach to fabricate an ultra-thin germanium-on-insulator with large tensile strain for Si-based light emission,” *Optics express*, vol. 21, no. 1, pp. 640–6, Jan. 2013.
- [3] Gill, D. M., S. S. Patel, M. Rasras, a. E. White, a. Pomerene, D. Carothers, R. L. Kamocsai, C. M. Hill, and J. Beattie, “CMOS-Compatible Si-Ring-Assisted Mach–Zehnder Interferometer With Internal Bandwidth Equalization,” *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 16, no. 1, pp. 45–52, 2010.
- [4] Grote, R. R., K. Padmaraju, S. Member, B. Souhan, J. B. Driscoll, K. Bergman, and R. M. Osgood, “10 Gb/s Error-Free Operation of All-Silicon Ion-Implanted-Waveguide Photodiodes at 1.55 $\mu$ m,” *IEEE Photonics Technology Letters*, vol. 25, no. 1, pp. 67–70, 2013.
- [5] Soref, R., “The Past , Present , and Future of Silicon Photonics,” *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, vol. 12, no. 6, pp. 1678–1687, 2006.
- [6] Rong, H., A. Liu, R. Jones, O. Cohen, D. Hak, R. Nicolaescu, A. Fang, and M. Paniccia, “An all-silicon Raman laser.,” *Nature*, vol. 433, no. 7023, pp. 292–4, Jan. 2005.
- [7] Street, R. A., *Hydrogenated Amorphous Silicon*. New York: Cambridge University Press, 1991.
- [8] Franzò, G., E. Napolitani, P. Cardile, S. Boninelli, a Marino, and F. Priolo, “Erbium–oxygen interactions in crystalline silicon,” *Semiconductor Science and Technology*, vol. 26, no. 5, p. 055002, May 2011.

- [9] Priolo, F., G. Franzò, S. Coffa, a. Polman, S. Libertino, R. Barklie, and D. Carey, “The erbium-impurity interaction and its effects on the 1.54  $\mu\text{m}$  luminescence of  $\text{Er}^{3+}$  in crystalline silicon,” *Journal of Applied Physics*, vol. 78, no. 6, p. 3874, 1995.
- [10] Bresler, M. S., T. Gregorkiewicz, O. B. Gusev, P. E. Pak, and I. N. Yassievich, “Effective Auger excitation of erbium luminescence by hot electrons in silicon,” *Physica B*, vol. 274, pp. 334–337, 1999.
- [11] Demichelis, F., G. Crovini, F. Giorgis, C. F. Pirri, and E. Tresso, “Hydrogenated amorphous silicon-nitrogen alloys,  $\text{a-SiN}_x\text{:H}_y$ : a wide band gap material for optoelectronic devices,” *Journal of Applied Physics*, vol. 79, no. 3, p. 1730, 1996.
- [12] Bullo, J. and M. P. Schmidt, “Physics of Amorphous Silicon-Carbon Alloys,” *Physica Status Solidi (B)*, vol. 143, p. 345, 1987.
- [13] Biggemann, D. and L. R. Tessler, “Near infra-red photoluminescence of  $\text{Nd}^{3+}$  in hydrogenated amorphous silicon sub-nitrides  $\text{a-SiN}_x\text{:H}\langle\text{Nd}\rangle$ ,” *Materials Science and Engineering: B*, vol. 105, no. 1–3, pp. 188–191, Dec. 2003.
- [14] Tessler, L. R. and D. Biggemann, “Temperature independent  $\text{Er}^{3+}$  photoluminescence lifetime in  $\text{a-Si:H}\langle\text{Er}\rangle$  and  $\text{a-SiO}_x\text{:H}\langle\text{Er}\rangle$ ,” *Materials Science and Engineering: B*, vol. 105, no. 1–3, pp. 165–168, Dec. 2003.
- [15] Solomon, I. and L. R. Tessler, “Photoluminescence of tetrahedrally coordinated  $\text{a-Si}_{(1-x)}\text{C}_{(x)}\text{:H}$ ,” *Physical Review*, vol. 52, no. 15, pp. 962–971, 1995.
- [16] Biggemann, D., D. Mustafa, and L. R. Tessler, “Photoluminescence of Er-doped silicon nanoparticles from sputtered  $\text{SiO}_x$  thin films,” *Optical Materials*, vol. 28, pp. 842–845, 2006.
- [17] Singh, J. and K. Shimakawa, *Advances in Amorphous Semiconductors*. Taylor & Francis, 2003.

- [18] Wooten, F. and D. Weaire, "Modeling Tetrahedrally Bonded Random Networks by Computer," in *Solid State Physics Adv. Res. Appl., Vol.40*, vol. 40, no. 1, Ehrenreich, H. and D. Turnbull, Eds. Orlando: Academic Press, 1987, pp. 2–39.
- [19] Singh, J. and K. Shimakawa, *Advances in amorphous semiconductors*. Taylor & Francis, 2003.
- [20] Morigaki, K., *Physics of amorphous Semiconductors*. London: World Scientific Pub Co Inc, 1999.
- [21] Thorpe, M. F. and D. Weaire, "Electronic Properties of an Amorphous Solid. II. Further Aspects of the Theory," *Physical Review B*, vol. 4, no. 10, pp. 3518–3527, 1971.
- [22] Ibach, H. and H. Lüth, *Solid-State Physics: An Introduction to Principles of Materials Science*, 3rd ed. Berlin: Springer, 2003.
- [23] Cohen-Tannoudji, C. and B. Diu, *Quantum Mechanics*. Paris: John Wiley & Sons, 1977.
- [24] Anderson, P. W., "Absence of Diffusion in Certain Random Lattices," *Physical Review*, vol. 109, no. 5, p. 1492, 1958.
- [25] Fedders, P. A. and Y. Fu, "Atomistic origins of light-induced defects in a-Si," *Physical Review Letters*, vol. 68, pp. 1888–1891, 1992.
- [26] Mott, N. F. and E. A. Davis, *Electronic Processes in Non-Crystalline Materials*, 2nd ed. New York: Oxford University Press, 1979.
- [27] Urbach, F., "The Long-Wavelength Edge of Photographic Sensitivity and of the Electronic Absorption of Solids," *Physical review*, vol. 92, p. 1324, 1953.
- [28] Liu, G., "Electronic Energy Level Structure," in *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*, Liu, G. and B. Jacquier, Eds. New York: Springer, 1999, pp. 1–94.

- [29] Slater, J. C., "A simplification of the Hartree-Fock Method," *Physical review*, vol. 81, no. 3, 1951.
- [30] Slater, J. C., *Quantum Theory of Atomic Structure*. New York: McGraw-Hill, 1960.
- [31] Madelung, O., *Introduction to solid-state theory*. Springer Series in Solid-State Sciences, 1978.
- [32] Dieke, G. H., *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, Crosswhite. John Wiley & Sons, 1968.
- [33] Ofelt, G. S., "Structure of the  $f^6$  Configuration with Application to Rare-Earth Ions," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 38, no. 9, p. 2171, 1963.
- [34] Bellocchi, G., G. Franzò, F. Iacona, S. Boninelli, T. Cesca, and F. Priolo, "Eu<sup>3+</sup> reduction and efficient light emission in Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films deposited on Si substrates," *Optics Express*, vol. 20, no. 5, pp. 5501–5507, 2012.
- [35] Ronda, C. R., "Phosphors," *The electrochemical Society Interface*, pp. 48–51, 2003.
- [36] Ronda, C. R., Jüstel, T, Nikol, H., "Rare earth phosphors: fundamentals and applications "," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 275–277, pp. 669–676, 1998.
- [37] Kutzelnigg, W. and J. D. Morgan III, "Hund's rules," *Zeitschrift für Physik D: Atoms, Molecules and Clusters*, vol. 36, no. 3–4, pp. 197–214, 1996.
- [38] Sakurai, J. J., *Modern Quantum Mechanics*, Revised. Addison-Wesley Publishing Company, 1994.
- [39] Judd, B. R., "Optical Absorption Intensities of Rare-Earths Ions," *Physical review*, vol. 127, no. 3, pp. 750–761, 1962.
- [40] Ofelt, G. S., "Structure of the  $f^6$  Configuration with Application to Rare-Earth Ions," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 38, no. 9, p. 2171, 1963.

- [41] Goldner, P., “Accuracy of the Judd-Ofelt Theory,” *Molecular Physics*, vol. 101, no. July 2012, pp. 903–908, 2003.
- [42] Smentek, L., “Judd—Ofelt theory: past, present and future,” *Molecular Physics*, vol. 101, pp. 893–897, 2003.
- [43] Reid, M. F., “Matrix Elements of Tensor Operators,” in *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*, Springer, 1999, pp. 537–540.
- [44] Smentek, L., A. Lausanne, N. E. W. York, and O. Shannon, “Theoretical Description of the Spectroscopic Properties of Rare Earths Ions in Crystals,” *Physics Reports*, vol. 297, pp. 155–237, 1998.
- [45] Newman, D. J. and B. K. C. Ng, Eds., *Crystal Field Handbook*, 1st ed. New York: Cambridge University Press, 2007.
- [46] Sobelman, I. I., *Atomic Spectra and Radiative Transitions*. Berlin Heidelberg New York: Springer-Verlag, 1979, pp. 116–117.
- [47] Carnall, W. T., G. L. Goodman, K. Rajnak, and R. S. Rana, “A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal  $\text{LaF}_3$ ,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 90, no. 7, p. 3443, 1989.
- [48] DeShazer, L. G. and G. H. Dieke, “Spectra and Energy Levels of  $\text{Eu}^{3+}$  in  $\text{LaCl}_3$ ,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 38, no. 9, pp. 2190–2199, Nov. 1963.
- [49] CHAPMAN, B., *Glow discharge processes, sputtering and plasma etching*. New York: John Wiley & Sons, 1980.
- [50] Swanepoel, R., “Determination of thickness and optical constants of amorphous silicon,” *J. Phys. E: Sci. Instrum. 1*, vol. 16, p. 1214, 1983.

- [51] Birgin, E., “Estimation of the Optical Constants and the Thickness of Thin Films Using Unconstrained Optimization,” *Journal of Computational Physics*, vol. 151, no. 2, pp. 862–880, May 1999.
- [52] Chambouleyron, I., S. D. Ventura, E. G. Birgin, and J. M. Martínez, “Optical constants and thickness determination of very thin amorphous semiconductor films,” *Journal of Applied Physics*, vol. 92, no. 6, p. 3093, 2002.
- [53] Mayer, M., “Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS),” *Lectures given at the Workshop on Nuclear Data for Science and Technology: Materials Analysis Trieste, 19-30 May 2003*, no. May. Trieste, 2003.
- [54] Chu, W. K., J. W. Mayer, and M. A. Nicolet, *Backscattering Spectrometry*. New York: Academic Press, 1978.
- [55] Tabacniks, M. H., “Análise de filmes finos por PIXE e RBS.” São Paulo.
- [56] Giorgis, F., C. F. Pirri, and E. Tresso, “Structural properties of a-Si<sub>1-x</sub>N<sub>x</sub>:H films grown by plasma enhanced chemical vapour deposition by SiH<sub>4</sub>+NH<sub>3</sub>+H<sub>2</sub> gas mixtures,” *Thin Solid Films*, vol. 307, pp. 298–305, 1997.
- [57] Mayer, M., “SIMNRA User’s Guide,” Garching, Germany, 6.05, 1997.
- [58] Sahu, B. S., F. Delachat, A. Slaoui, M. Carrada, G. Ferblantier, and D. Muller, “Effect of annealing treatments on photoluminescence and charge storage mechanism in silicon-rich SiN<sub>x</sub>:H films,” *Nanoscale research letters*, vol. 6, no. 1, p. 178, Jan. 2011.
- [59] Giorgis, F., P. Mandracci, L. D. Negro, C. Mazzoleni, and L. Pavesi, “Optical absorption and luminescence properties of wide-band gap amorphous silicon based alloys,” *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 269, pp. 588–592, 2000.
- [60] Gruber, J. and N. Chang, “Spectra and Energy Levels of Eu<sup>3+</sup> in Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 41, no. 10, Nov. 1964.

- [61] Lorenz, K., U. Wahl, E. Alves, S. Dalmaso, R. W. Martin, K. P. O'Donnell, S. Ruffenach, and O. Briot, "High-temperature annealing and optical activation of Eu-implanted GaN," *Applied Physics Letters*, vol. 85, no. 14, p. 2712, 2004.
- [62] Chartier, C., C. Barthou, P. Benalloul, and J. M. Frigerio, "Photoluminescence of  $\text{Eu}^{2+}$  in  $\text{Sr-Ga}_2\text{S}_4$ ," *Journal of Luminescence*, vol. 111, no. 3, pp. 147–158, Feb. 2005.
- [63] Bellocchi, G., G. Franzò, F. Iacona, S. Boninelli, M. Miritello, and F. Priolo, "Synthesis and characterization of light emitting  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  films on Si substrates," *Journal of Luminescence*, pp. 39–41, Dec. 2011.
- [64] Moadhen, A., H. Elhouichet, B. Canut, C. Sandu, M. Oueslati, and J. Roger, "Evidence for energy transfer between  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Tb}^{3+}$  in porous silicon matrix," *Materials Science and Engineering: B*, vol. 105, no. 1–3, pp. 157–160, Dec. 2003.
- [65] Carnall, W. T., "Electronic Energy Levels of the Trivalent Lanthanide Aquo Ions. IV.  $\text{Eu}^{3+}$ ," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 49, no. 10, p. 4450, 1968.
- [66] Carnall, W. T., Crosswhite, H., Crosswhite, H. M., "Energy Level Structure and Transition Probabilities in the Spectra of the Trivalent Lanthanides in  $\text{LaF}_3$ ," 1977.
- [67] Sheng, K. C. and G. M. Korenowski, "Laser-Induced Optical Emission Studies of  $\text{Eu}^{3+}$  Sites in Polycrystalline Powders of Monoclinic and Body-Centered Cubic  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 92, no. 1, pp. 50–56, 1988.
- [68] Liu, L. and X. Chen, "Energy levels, fluorescence lifetime and Judd–Ofelt parameters of  $\text{Eu}^{3+}$  in  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  nanocrystals," *Nanotechnology*, vol. 18, no. 25, p. 255704, Jun. 2007.
- [69] Buijs, M., A. Meyerink, and G. Blasse, "Energy transfer between  $\text{Eu}^{3+}$  ions in a lattice with two different crystallographic sites:  $\text{Y}_2\text{O}_3$ :  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$ :  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ," *Journal of Luminescence*, vol. 37, pp. 9–20, 1987.

- [70] Brittain, H. G. and D. L. Perry, "Luminescence Studies of Lanthanide Oxides I. Thermal and Hydration Effects on the Metal Ion Site Symmetry in Europium Oxide Catalysts," *Journal of Catalysis*, vol. 77, pp. 94–103, 1982.
- [71] Dammak, M. and D.-L. Zhang, "Spectra and energy levels of  $\text{Er}^{3+}$  in  $\text{Er}_2\text{O}_3$  powder," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 407, no. 1–2, pp. 8–15, Jan. 2006.
- [72] Shin, Y. C., S. J. Leem, C. M. Kim, S. J. Kim, Y. M. Sung, C. K. Hahn, J. H. Baek, and T. G. Kim, "Deposition of Europium Oxide on Si and its optical properties depending on thermal annealing conditions," *Journal of Electroceramics*, vol. 23, no. 2–4, pp. 326–330, Mar. 2008.
- [73] Chang, N. C., "Optical spectra, energy levels, and crystal-field analysis of tripositive rare earth ions in  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . I. Kramers ions in  $\text{C}_2$  sites," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 76, no. 8, p. 3877, 1982.
- [74] Karbowski, M., J. Cichos, and C. Rudowicz, "Optical spectra and energy levels analysis of the  $4f^N$  ions doped into  $\text{Ba}_2\text{YCl}_7$ ," *The journal of physical chemistry. A*, vol. 116, no. 43, pp. 10574–88, Nov. 2012.
- [75] Lastusaari, M., E. Antic-fidancev, and J. Holsa, "Crystal field strength in C-type cubic rare earth oxides," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 341, pp. 82–86, 2002.
- [76] Criado, A., S. Taboada, A. de Andrés, J. E. M. Santiuste, C. Prieto, and J. L. Martínez, "Optical phonons, crystal-field transitions, and europium luminescence-excitation processes," *Physical review. B*, vol. 50, no. 13, 1994.
- [77] Hüfner, S., *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*. New York: Academic Press, 1978.
- [78] Antic-fidancev, E. and H. Jorma, "Crystal field energy levels of  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Yb}^{3+}$  in the  $\text{C}_2$  and  $\text{S}_6$  sites of the cubic C-type  $\text{R}_2\text{O}_3$ ," *Journal of physics: Condensed matter*, vol. 15, pp. 863–876, 2003.

- [79] Mustafa, D., “Nanocristais de Silício e Nanofios de Óxido de Zinco com Érbio”, Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 2009.
- [80] Liu, L. and X. Chen, “Energy levels, fluorescence lifetime and Judd–Ofelt parameters of  $\text{Eu}^{3+}$  in  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  nanocrystals,” *Nanotechnology*, vol. 18, no. 25, p. 255704, Jun. 2007.
- [81] Dieke, G. H., “Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals,” John Wiley & Sons, 1968, p. 15.
- [82] Ronda, C. R., “Emission and Excitation Mechanisms of Phosphors,” in *Luminescence: From Theory to Applications*, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008, pp. 1–34.

## Anexo A – Matrizes de co-variância

	1	2	3	4	5	6	7	8
1	2.4681	0.0005	-0.0552	-0.0341	-1.2567	-1.1634	-1.9229	2.9462
2	0.0005	2.0742	1.2314	-0.3889	0.5578	-0.5739	-0.1258	1.0679
3	-0.0552	1.2314	3.3336	-0.1577	-2.156	3.5582	6.8183	-7.253
4	-0.0341	-0.3889	-0.1577	1.5639	-0.836	0.8386	1.5923	-1.4336
5	-1.2567	0.5578	-2.156	-0.836	6.0513	-6.3543	-9.9712	11.5671
6	-1.1634	-0.5739	3.5582	0.8386	-6.3543	13.1277	20.3607	-24.9214
7	-1.9229	-0.1258	6.8183	1.5923	-9.9712	20.3607	39.2574	-45.322
8	2.9462	1.0679	-7.253	-1.4336	11.5671	-24.9214	-45.322	55.0558
9	0.757	0.3926	1.2812	0.1472	-1.978	1.6971	2.9347	-2.5007
10	0.1423	0.3579	0.1121	-0.2019	0.1736	-0.685	-0.8995	1.3774
11	-0.2815	0.0223	-0.1138	-0.2318	0.5119	-0.6875	0.0904	0.0523
12	-0.4634	-0.1383	2.0036	0.1382	-2.7585	5.8697	10.1765	-12.4056
13	0.1275	0.4543	-3.9753	-1.038	7.2125	-12.0566	-21.4532	25.3883
14	1.4254	0.5012	-1.9821	-0.6604	3.0678	-6.8198	-14.1342	16.6777
15	1.0167	0.8582	-6.1978	-1.81	10.7961	-19.1393	-34.022	40.3134
	9	10	11	12	13	14	15	
1	0.757	0.1423	-0.2815	-0.4634	0.1275	1.4254	1.0167	
2	0.3926	0.3579	0.0223	-0.1383	0.4543	0.5012	0.8582	
3	1.2812	0.1121	-0.1138	2.0036	-3.9753	-1.9821	-6.1978	
4	0.1472	-0.2019	-0.2318	0.1382	-1.038	-0.6604	-1.81	
5	-1.978	0.1736	0.5119	-2.7585	7.2125	3.0678	10.7961	
6	1.6971	-0.685	-0.6875	5.8697	-12.0566	-6.8198	-19.1393	
7	2.9347	-0.8995	0.0904	10.1765	-21.4532	-14.1342	-34.022	
8	-2.5007	1.3774	0.0523	-12.4056	25.3883	16.6777	40.3134	
9	2.3005	0.1817	-0.1355	0.6452	-2.3709	-0.1951	-3.1695	
10	0.1817	1.339	-0.1945	-0.3701	0.9288	0.2496	1.1871	
11	-0.1355	-0.1945	1.9116	0.1984	0.3482	-1.222	0.3457	
12	0.6452	-0.3701	0.1984	4.0821	-6.1592	-3.8094	-9.4131	
13	-2.3709	0.9288	0.3482	-6.1592	14.5202	6.948	20.6947	
14	-0.1951	0.2496	-1.222	-3.8094	6.948	7.8246	12.5724	
15	-3.1695	1.1871	0.3457	-9.4131	20.6947	12.5724	33.1134	

*Tabela xi: Matriz de variância-covariância para o  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  obtidos com os parâmetros de cristal da tabela v*

	1	2	3	4	5	6	7	8
1	2.265	-0.0458	-0.6002	0.6371	-0.996	-0.0395	0.4797	0.5467
2	-0.0458	1.6111	0.9064	-0.7083	-0.1698	-0.392	-0.0978	0.235
3	-0.6002	0.9064	2.2901	-0.9871	-0.5102	0.1689	0.2142	0.2224
4	0.6371	-0.7083	-0.9871	2.892	-0.0364	0.7833	0.8791	0.8937
5	-0.996	-0.1698	-0.5102	-0.0364	2.2361	-0.7201	-1.6164	0.3264
6	-0.0395	-0.392	0.1689	0.7833	-0.7201	2.6117	2.2125	-0.8288
7	0.4797	-0.0978	0.2142	0.8791	-1.6164	2.2125	4.5172	-2.2586
8	0.5467	0.235	0.2224	0.8937	0.3264	-0.8288	-2.2586	4.1078
9	0.2046	0.7062	1.0058	-0.9728	-0.8008	-0.6171	-0.2264	1.1109
10	0.5741	-0.3784	-0.7968	0.166	0.2259	-0.4597	-0.6143	-0.5923
11	-1.2004	-0.0453	0.3531	0.2989	0.7338	0.9665	0.7157	-0.3848
12	-0.4184	0.2389	1.141	-0.3432	-0.6035	0.0907	0.8012	-1.0508
13	0.3391	-0.1243	-0.8014	0.9906	0.5808	0.846	0.0996	-0.2845
14	0.9684	0.0193	-0.2556	-0.6934	-0.9147	0.2023	0.6762	-0.9099
15	0.6096	0.3012	-0.8722	-0.8339	0.3872	0.186	-0.3168	-0.5141

	9	10	11	12	13	14	15
1	0.2046	0.5741	-1.2004	-0.4184	0.3391	0.9684	0.6096
2	0.7062	-0.3784	-0.0453	0.2389	-0.1243	0.0193	0.3012
3	1.0058	-0.7968	0.3531	1.141	-0.8014	-0.2556	-0.8722
4	-0.9728	0.166	0.2989	-0.3432	0.9906	-0.6934	-0.8339
5	-0.8008	0.2259	0.7338	-0.6035	0.5808	-0.9147	0.3872
6	-0.6171	-0.4597	0.9665	0.0907	0.846	0.2023	0.186
7	-0.2264	-0.6143	0.7157	0.8012	0.0996	0.6762	-0.3168
8	1.1109	-0.5923	-0.3848	-1.0508	-0.2845	-0.9099	-0.5141
9	3.0081	-1.1842	-0.6592	0.4269	-1.9325	0.3696	-0.3944
10	-1.1842	3.8473	-2.8786	0.6162	0.2338	1.357	-0.3681
11	-0.6592	-2.8786	4.6944	-0.1724	1.1641	-2.3898	0.312
12	0.4269	0.6162	-0.1724	3.5567	-1.2525	-0.0721	-2.7898
13	-1.9325	0.2338	1.1641	-1.2525	3.3428	-0.9255	1.5892
14	0.3696	1.357	-2.3898	-0.0721	-0.9255	3.456	1.354
15	-0.3944	-0.3681	0.312	-2.7898	1.5892	1.354	4.7957

*Tabela xii: Matriz de variância-covariância obtidos para  $\alpha$ -SiN<sub>1,17</sub>:H<Eu> com os parâmetros da tabela viii.*