



**Nuno Miguel
Franco dos Santos**

**Desenvolvimento de *fósforos* à base de
 β -Ga₂O₃ e c-ZnGa₂O₄**



**Nuno Miguel
Franco dos Santos**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Física, realizada sob a orientação científica da Dr^a. Teresa Maria Fernandes Rodrigues Cabral Monteiro e da Dr^a. Florinda Mendes da Costa, Professoras Associadas do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

O autor agradece o apoio financeiro da FCT no âmbito dos projetos PTDC/CTM/66195/2006 e PTDC/CTM/100756/2008.

- Dedico este trabalho aos meus pais, Silvestre Mendes dos Santos e Isilda Ferreira Sousa Franco, e namorada, Diana Salgueiro, porque sempre acreditaram em mim e no meu trabalho. Obrigado por terem estado presentes nos bons e maus momentos.

o júri

presidente

Prof. Dr. Manuel Almeida Valente
Professor Associado do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

arguente

Prof. Dr. Eduardo Jorge da Costa Alves
Investigador Principal do Instituto Tecnológico e Nuclear.

orientador

Prof^a. Dr^a. Teresa Maria Fernandes Rodrigues Cabral Monteiro
Professora Associada do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

coorientador

Prof^a. Dr^a. Florinda Mendes da Costa
Professora Associada do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

agradecimentos

Deixo os meus sinceros votos de agradecimento,

- À minha orientadora, Prof. Dr^a. Teresa Monteiro, e coorientadora, Prof. Dr^a. Florinda Costa, pela permanente disponibilidade, atitude motivadora e excepcional capacidade de trabalho. No fundo, agradeço por me terem demonstrado o verdadeiro conceito de orientação de um trabalho científico. Os conhecimentos e valores que me transmitiram serão certamente de grande importância no meu futuro profissional.

- Aos meus amigos e colegas bolseiros Joana, Rosa, Cláudio e Ricardo, pelas incontáveis vezes que disponibilizaram a sua ajuda e por todos os momentos de boa disposição que passámos juntos.

- Ao António Fernandes, Nuno Ferreira e Marco Peres. A parte experimental deste trabalho envolveu várias técnicas de crescimento e caracterização, que seriam de maior complexidade de execução sem os seus conhecimentos e precioso apoio.

- Ao Dr. Eduardo Alves e ao Dr. Luís Alves, do Instituto Tecnológico e Nuclear, pela colaboração na análise estrutural e de elementos das fibras de gália, ao Dr. Nikolai Sobolev, pela análise EPR efetuada na fibra de galato de zinco, e à Dra Rosário Soares, do Laboratório Central de Análises da Universidade de Aveiro, pelas medidas de difração de raios-X e prestabilidade demonstrada.

- Ao Laboratório Associado I3N, pelas facilidades disponibilizadas no âmbito do crescimento e caracterização óticas, sem as quais este trabalho não poderia ter sido executado, e ao Departamento de Física, por ter sido a minha segunda casa durante os últimos anos.

- Ao Departamento de Engenharia Cerâmica e Vidro, e em particular à Dr^a Marta Ferro, pela preciosa assistência nas análises de microscopia eletrónica de varrimento.

-E por fim, mas não com menos importância, aos meus colegas de curso, por toda a união e garra!

palavras-chave

Matrizes óxidas, *fósforos*, simetria local, fotoluminescência, fusão de zona com laser.

resumo

Neste trabalho foram produzidas e caracterizadas amostras de matrizes óxidas de gália (β -Ga₂O₃) e de galato de zinco (c-ZnGa₂O₄), materiais com reconhecido interesse para aplicações em *fósforos*. Foram crescidas fibras de β -Ga₂O₃ e c-ZnGa₂O₄ pela técnica de fusão de zona com laser, e produzidos filmes finos de ZnO:Ga₂O₃ pela técnica de deposição de fluxo assistida por laser. As amostras foram caracterizadas quanto à sua morfologia, composição elementar, estrutura cristalina e propriedades óticas, com o objetivo de correlacionar os centros óticamente ativos, de origem intrínseca ou por via de dopagem, com as características estruturais das fibras.

Para as fibras de gália, não obstante a boa qualidade estrutural e ótica das amostras não dopadas, a incorporação de dopantes promove a policristalinidade da fibra e a emissão intraiônica característica do íon Eu³⁺ é apenas detetada para temperaturas criogênicas. É promovida uma fase secundária rica em íons de európio, o Eu₃Ga₅O₁₂, onde se encontra inserida a maioria dos centros emissores detetados, em simetrias locais diferentes consoante a concentração de dopante e a velocidade de crescimento usada.

Para as fibras de galato de zinco, foi detetada uma contaminação com íons Mn²⁺ que dá lugar a uma emissão verde com tempo de vida de ~ms, com os íons incorporados na fase c-ZnGa₂O₄ em ambientes de simetria local T_d e em ambientes de mais baixa simetria, o que é explicado pela natureza policristalina da fibra. Com o intuito de identificar os processos de extinção térmica da luminescência foram realizados estudos da evolução da intensidade de emissão em função da temperatura, que revelaram uma energia de ativação de ~20 meV para os dois centros, o que sugere um baixo grau de competição dos processos não radiativos com a emissão do Mn²⁺. Este material revela grandes potencialidades para aplicações em *fósforos*, sendo que a otimização no que concerne às variáveis de crescimento está já a ser efetuada, de modo a serem produzidas fibras monocristalinas de c-ZnGa₂O₄ para aumentar a eficiência de emissão do Mn²⁺ e outros *fósforos*.

keywords

Oxide hosts, phosphors, local symmetry, photoluminescence, laser floating zone.

abstract

In this work potential phosphors based on gallium oxide ($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$) and zinc gallate ($c\text{-ZnGa}_2\text{O}_4$) hosts were produced and characterized. The $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ and $c\text{-ZnGa}_2\text{O}_4$ fibres were grown by laser floating zone technique and $\text{ZnO:Ga}_2\text{O}_3$ films were produced by laser assisted flow deposition. The samples' morphology, elementary composition, crystalline structure and optical properties, were analyzed aiming to correlate their optically active defects with the samples structural characteristics.

For the europium doped gallium oxide fibres a polycrystalline nature is promoted. The characteristic fingerprint lines of Eu^{3+} ion is observed in all the grown samples at cryogenic temperatures. A secondary europium ion rich phase develops, the $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, where the majority of the detected lines of europium ions indicate that the lanthanide ions should be placed at different local symmetries depending on the dopant concentration and growth velocity used.

For the zinc gallate fibres, a contamination with Mn^{2+} ions was detected which gives rise to an intense green emission at room temperature, with a lifetime of $\sim\text{ms}$. The ions were incorporated both at environments with T_d and with lower symmetry in the $c\text{-ZnGa}_2\text{O}_4$ phase, which is explained by the fibres' polycrystalline nature. The evolution of the luminescence intensity as a function of temperature indicate an activation energy of ~ 20 meV for both optical centres, suggesting a low degree of competition between the nonradiative processes and the Mn^{2+} emission. This material exhibit high potentiality for phosphor applications, being the growth optimization process currently undergoing, aiming to grow $c\text{-ZnGa}_2\text{O}_4$ monocrystalline fibres to increase the Mn^{2+} and other phosphors emission's efficiency.

Índice Geral

Introdução.....	1
1. Estrutura e propriedades físicas da fase cristalina β -Ga ₂ O ₃	3
2. O íon Eu ³⁺ e sua incorporação em redes monoclinicas.....	7
3. Estrutura e propriedades físicas da fase cristalina c-ZnGa ₂ O ₄	9
4. Crescimento de fibras pela técnica de Fusão de Zona com Laser (LFZ).....	12
4.1 Preparação de precursores	12
4.2 Descrição da técnica e sistema de crescimento.....	13
4.3 Revisão bibliográfica	15
5. Descrição e análise de resultados.....	17
5.1 Fibras β -Ga ₂ O ₃ e β -Ga ₂ O ₃ :Eu ³⁺	17
5.1.1 Microanálise por SEM, SEM/EDS e PIXE	17
5.1.2 Difração de raios-X.....	21
5.1.3 Espetroscopia Raman	23
5.1.4 Fotoluminescência	28
5.2 Fibras ZnGa ₂ O ₄	35
5.2.1 Microanálise por SEM e SEM/EDS	36
5.2.2 Difração de raios-X.....	36
5.2.3 Espetroscopia Raman	37
5.2.4 Fotoluminescência	38
5.3 Filmes ZnO:Ga ₂ O ₃	42
Conclusões e trabalho futuro.....	45
Referências bibliográficas	47

Índice de figuras

Figura 1.1 - a) Esquema da estrutura cristalina do β -Ga ₂ O ₃ . b) Esquema do arranjo dos iões O ²⁻ no β -Ga ₂ O ₃	3
Figura 1.2 - Diagrama de bandas de energia do β -Ga ₂ O ₃ obtido pelo método DFT-B3LYP	4
Figura 1.3 - Espectro de transmissão do β -Ga ₂ O ₃ à temperatura ambiente	5
Figura 1.4 - Espectro de PL do β -Ga ₂ O ₃ à temperatura ambiente	5
Figura 2.1 - a) Configuração eletrónica do ião Eu ³⁺ . b) Esquema dos termos de energia ⁵ D _J e ⁷ F _J do ião Eu ³⁺ livre.....	7
Figura 2.2 - a) Espectro de PL de <i>nanofósforos</i> β -Ga ₂ O ₃ :Eu ³⁺ . b) Espectro de PL de uma fibra monocristalina de Gd ₂ O ₃ dopada com iões Eu ³⁺	8
Figura 3.1 - Esquema da estrutura cristalina espinela do c-ZnGa ₂ O ₄ , segundo a direção a) (001) e b) (111).....	9
Figura 3.2 - Diagrama de bandas de energia do c-ZnGa ₂ O ₄ obtido pelo método DFT-GGA	10
Figura 3.3 - a) Espectros de PL à temperatura ambiente para amostras de ZnGa ₂ O ₄ e (Zn _{0,994} Mn _{0,006})Ga ₂ O ₄ . b) Espectros de PLE das mesmas amostras.....	11
Figura 4.1 - a) Imagem do sistema de crescimento LFZ. b) Imagem do interior da câmara de crescimento	13
Figura 4.2 - Fotografia tirada durante o crescimento de uma fibra de β -Ga ₂ O ₃	14
Figura 5.1 - Aparência visual das fibras β -Ga ₂ O ₃ e β -Ga ₂ O ₃ :Eu ³⁺	17
Figura 5.2 - Esquema de um SEM	18
Figura 5.3 - Imagem SEM das fibras a) β -Ga ₂ O ₃ não dopada. b-d) β -Ga ₂ O ₃ :Eu ³⁺	19
Figura 5.4 - Imagens SEM e EDS obtidos em superfícies polidas de fibras β -Ga ₂ O ₃ :Eu ³⁺ (0,1 e 3,0 mol %).	20
Figura 5.5 - Mapeamentos de concentração elemental PIXE e RBS na fibra β -Ga ₂ O ₃ :Eu ³⁺ (3,0 mol %).	20
Figura 5.6 - Difrátogramas de raios-X dos pós resultantes da moagem das fibras β -Ga ₂ O ₃ e β -Ga ₂ O ₃ :Eu ³⁺	22
Figura 5.7 - Esquema do arranjo experimental para a execução de XRD na fibra Ga ₂ O ₃ :Eu ³⁺ (3,0 mol %).	22
Figura 5.8 - Difrátograma de raios-X da fibra β -Ga ₂ O ₃ :Eu ³⁺ (3,0 mol %).	23
Figura 5.9 - Esquematização das dispersões de Rayleigh, Stokes e anti-Stokes.	24
Figura 5.10 - Curvas de dispersão de fonões segundo orientações de maior simetria da ZB e densidade de estados para fonões no cristal β -Ga ₂ O ₃	26
Figura 5.11 - Esquematização do sistema experimental Raman em configuração de retrodispersão.....	26
Figura 5.12 - Espectros Raman das fibras β -Ga ₂ O ₃ e β -Ga ₂ O ₃ :Eu ³⁺ obtidos sob excitação de a) 532 nm e b) 325 nm.....	27
Figura 5.13 - Diagrama de coordenada configuracional de acordo com o princípio de Franck-Condon.	31
Figura 5.14 - Esquematização do sistema experimental de PL/PLE.....	31
Figura 5.15 - a) Espectro de PL a 14 K da fibra β -Ga ₂ O ₃ . b) Espectros de PL a 14 K das fibras β -Ga ₂ O ₃ :Eu ³⁺	33
Figura 5.16 - Espectros de PLE a 14 K das fibras β -Ga ₂ O ₃ :Eu ³⁺	35
Figura 5.17 - Aparência visual da fibra ZnGa ₂ O ₄	36
Figura 5.18 - Imagem SEM e sua sobreposição com mapeamentos EDS para a fibra ZnGa ₂ O ₄	36
Figura 5.19 - Difrátogramas de raios-X de pós resultantes da moagem das fibras ZnGa ₂ O ₄	37
Figura 5.20 - Espectros Raman da fibra ZnGa ₂ O ₄	38
Figura 5.21 - Espectros de PL e PLE à temperatura ambiente e espectro de PL a 14 K da fibra ZnGa ₂ O ₄	39
Figura 5.22 - a) Esquema da configuração eletrónica do ião Mn ²⁺ . b) Esquema dos termos de energia do ião Mn ²⁺ livre e respetivo desdobramento no campo cristalino T _d	39
Figura 5.23 - Espectros de PL da fibra ZnGa ₂ O ₄ , na gama de temperaturas de 14-290 K	41
Figura 5.24 - Intensidade integrada das transições intraiónicas ⁴ T ₁ → ⁶ A ₁ do ião Mn ²⁺ na fase c-ZnGa ₂ O ₄ , normalizadas a 14 K, em função de 1/kT, para centros em a) baixa simetria e b) simetria T _d	42
Figura 5.25 - Esquematização da técnica LAFD, implementada no sistema LFZ.....	42
Figura 5.26 - a-c) Imagens SEM dos filmes ZnO:Ga ₂ O ₃ produzidos por LAFD. d) Análise EDS dos mesmos.	43
Figura 5.27 - a) Difrátograma de raios-X dos filmes ZnO:Ga ₂ O ₃ . b) Espectros de Raman dos mesmos	44
Figura 5.28 - Espectros de PL dos filmes ZnO:Ga ₂ O ₃	44

Índice de tabelas

Tabela 1.1 - Algumas propriedades físicas do $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	6
Tabela 2.1 - Desdobramento dos múltiplos $^{2S+1}L_J$ (J inteiro) para íons TR em diferentes classes de simetria.....	8
Tabela 3.1 - Algumas propriedades físicas do $c\text{-ZnGa}_2\text{O}_4$	11
Tabela 4.1 - Especificações dos pós comerciais usados na preparação dos precursores.....	12
Tabela 4.2 - Composição dos precursores usados nos crescimentos.....	13
Tabela 4.3 - Parâmetros usados no crescimento das várias fibras.....	15
Tabela 5.1 - Tabela de caracteres do grupo pontual C_{2h}	25
Tabela 5.2 - Tabela de caracteres para o grupo pontual O_h	28
Tabela 5.3 - Modos vibracionais determinados neste trabalho para todas as fibras $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ crescidas por LFZ, e comparação com a literatura.....	29
Tabela 5.4 - Rácio R para as diferentes fibras $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$	34
Tabela 5.5 - Modos vibracionais determinados neste trabalho para as fibras ZnGa_2O_4 crescidas por LFZ, e comparação com a literatura.....	37
Tabela 5.6 - Tabela de caracteres do grupo pontual T_d	40

Introdução

Os semicondutores fazem parte da vida quotidiana de milhões de pessoas em todo o mundo, visto serem parte integrante de dispositivos tais como transístores, díodos, detetores, LEDs ou células solares. A necessidade contínua de miniaturização, combinada com o avanço tecnológico das últimas décadas, contribuiu para o aprofundar do conhecimento de materiais semicondutores aos níveis micro e nanométrico, destacando-se naturalmente o silício (Si) e o arseneto de gálio (GaAs), que continuam a ser os semicondutores mais utilizados em eletrónica de consumo.

Os semicondutores de largo hiato energético (*gap*) têm, contudo, gerado grande interesse da comunidade científica, que vê nestes a possibilidade de operação de dispositivos optoelectrónicos em frequências superiores, com maior estabilidade e menor ruído. Entre esta classe de semicondutores encontram-se os óxidos metálicos β -Ga₂O₃ e c-ZnGa₂O₄, os materiais em análise nesta dissertação.

O óxido de gálio (III), Ga₂O₃, cristaliza na fase monoclinica β à pressão atmosférica e temperatura ambiente, mas pode ser transformado em quatro outros polimorfos ($\alpha, \gamma, \delta, \epsilon$) a altas pressões e temperaturas [1, 2]. A fase α cristaliza no sistema romboédrico, com os átomos de oxigénio numa matriz hexagonal compacta similar à do *corundum* (α -Al₂O₃), e forma-se aquecendo cristais β a temperaturas e pressões de 1100 °C e 65 kbars [1], respetivamente. Após o arrefecimento do material até à pressão e temperatura atmosférica, permanece na fase metaestável. Na fase β , o Ga₂O₃ é um semicondutor de larga energia de *gap* que, à temperatura ambiente (TA), se situa aproximadamente aos 4,9 eV [3-6]. É um material quimicamente muito estável, não sendo inclusive afetado por elevadas concentrações de ácido fluorídrico [4]. O β -Ga₂O₃ encontra aplicações em lasers semicondutores, dispositivos de efeito de campo (FEDs) [4], memórias [7], sensores de gás a alta temperatura [8, 9] e catalisadores [10]. O valor do seu índice de refração (1,8-1,9) [4, 11] é relativamente alto, o que é típico de materiais de largo *gap* energético [12] e que o torna interessante para aplicações em guias de onda [13]. Esse valor é também perto da raiz quadrada do índice da maioria dos semicondutores dos grupos III-V, o que faz com que seja ideal para revestimento anti-refletor de camada única, por exemplo, em interfaces Ga₂O₃ / GaAs [4, 14].

Embora intrinsecamente isolador, o β -Ga₂O₃ pode exibir condutividade do tipo *n* [5, 15]. Devido a esta condutividade elétrica e à alta transparência, o interesse nas suas propriedades óticas e elétricas tem vindo a crescer em virtude da sua possível utilização como TCO (*transparent conductive oxide*) a operar em frequências superiores (ultravioleta profundo, <300 nm) em relação aos TCO convencionais [11, 16], nomeadamente o ZnO e o ITO (*indium tin oxide*), que são opacos nessa região espectral [16]. Em particular, foi apontado como tendo um futuro promissor [5, 6] em aplicações como células solares, ecrãs planos (*displays*) e máscaras de mudança de fase para litografia a laser.

A larga energia de *gap* do β -Ga₂O₃ faz deste TCO uma matriz apropriada para aplicações como *fósforo* [13, 17-27], onde a informação sobre defeitos óticamente ativos e sua distribuição energética na matriz β -Ga₂O₃ é de extrema relevância. A possibilidade de modificar as propriedades de luminescência da rede hospedeira pela incorporação de iões apropriados, por exemplo, terras raras (TR), tem atraído muita atenção com vista à fabricação de dispositivos emissores numa gama larga de frequências, abrangendo o infravermelho (IR), o visível (VIS) e o ultravioleta (UV). Foram apresentadas elevadas intensidades de luminescência em amostras de filmes finos de β -Ga₂O₃ ativados com iões de Eu³⁺ [18]. Contudo, devido à baixa cristalinidade dos filmes [19-21], as transições óticas dos iões TR são muito largas e existe pouca informação sobre os mecanismos associados à interpretação da luminescência intraiónica do ião Eu³⁺ em ambiente cristalino no β -Ga₂O₃. Mais recentemente, β -Ga₂O₃ nanoestruturado foi sintetizado por diferentes vias e intencionalmente ativado com iões TR para aplicações em *nanofósforos* [13, 23-27]. Tal como nos filmes finos, a emissão entre os diferentes múltiplos dos iões Eu³⁺ nas nanoestruturas [24-26] apresenta uma grande largura a meia altura, contrastando com as linhas estreitas expectáveis para transições em ambientes cristalinos, onde a identificação do número de centros emissores e a sua simetria no cristal podem ser explorados através do desdobramento dos níveis eletrónicos por ação do campo cristalino. Por outro lado, a

informação sobre as propriedades espectroscópicas dos iões TR no cristal volumétrico (*bulk*) β -Ga₂O₃ permanece escassa e, em particular, as propriedades do ião de Eu³⁺ nesta matriz continuam por esclarecer.

O galato de zinco (ZnGa₂O₄) foi outro material estudado neste trabalho que apresenta características de interesse para aplicações como TCO [28-30]. Este composto ternário cristaliza na estrutura de uma espinela cúbica, *c*-ZnGa₂O₄, à temperatura ambiente e pressão atmosférica [29], e apresenta um *gap* energético de 4,4-5 eV [29, 31, 32]. No que concerne aos seus polimorfos estruturais, a 31,2 GPa ocorre uma transformação para a fase espinela tetragonal, *t*-ZnGa₂O₄, similar à do composto ZnMn₂O₄. A 55 GPa dá-se uma segunda transformação para a fase ortorrômbica, *o*-ZnGa₂O₄, semelhante à estrutura do composto CaMn₂O₄ [33]. Reversivelmente, a transição da fase ortorrômbica para a fase tetragonal ocorre aos 35 GPa, mas no entanto esta última não é reversível para a fase cúbica à pressão atmosférica [33].

Os óxidos que cristalizam na fase espinela possuem propriedades elétricas, mecânicas e óticas interessantes para uma vasta área de aplicações. O ZnGa₂O₄ tem sido indicado como tendo futuro promissor em aplicações como LEDs e fotodetetores a operar numa gama de frequências abrangendo o UV próximo. O facto de mostrarem alta transparência e baixa resistividade à temperatura ambiente torna-os interessantes para dispositivos de emissores de campo. A sua elevada refletividade no UV mais longínquo [34], combinada com as suas propriedades mecânicas e estabilidade química, torna-os candidatos para revestimento refletor em aplicações aeroespaciais [29, 35].

À semelhança do β -Ga₂O₃, também a matriz *c*-ZnGa₂O₄ tem sido bastante estudada para aplicações como *fósforo* [36-54] tanto em estruturas nanométricas, como em filmes finos ou pós prensados. Entre outras vantagens, estes óxidos apresentam uma maior estabilidade térmica e química quando comparados com os *fósforos* baseados em ZnS [36]. A modificação e otimização da luminescência são realizadas através da incorporação de iões de metais de transição, tais como o Mn²⁺ [40, 42, 45, 47, 50], o Cr³⁺ [40, 46, 48] e o Co²⁺ [54], e da incorporação de iões de TR, tais como o Eu³⁺ [44] e o Dy³⁺ [43, 44, 47, 49]. No entanto, ao contrário do β -Ga₂O₃, esta matriz é, intrinsecamente, um emissor eficiente na região espectral do azul, via defeitos auto-ativados [37]. Neste trabalho, as amostras de ZnGa₂O₄ crescidas não foram intencionalmente dopadas embora se tenha registado a presença de contaminantes de iões de Mn²⁺, cuja emissão domina o espectro de fotoluminescência na região verde do espectro eletromagnético, como explorado na secção de análise de resultados dedicada a este material.

Neste trabalho recorreu-se à técnica de fusão de zona com laser (LFZ, *laser floating zone*), uma das variantes do crescimento por zona flutuante, para efetuar o crescimento de fibras cristalinas de β -Ga₂O₃ e de ZnGa₂O₄. A escolha desta técnica, discutida no capítulo 4, está relacionada com a facilidade de acesso ao respetivo sistema experimental e pelo facto de ser bastante usada para crescer matrizes cristalinas de uma grande variedade de óxidos. Além disso, não foram encontrados registos na literatura do crescimento das fibras em questão por esta técnica nesta variante específica, pelo que se pretende inferir quanto às características das amostras produzidas por esta via e correlacionar a informação dos centros óticamente ativos com as características estruturais das matrizes hospedeiras crescidas por LFZ. Nos capítulos 1 e 3 são abordados aspetos físicos do cristal β -Ga₂O₃ e *c*-ZnGa₂O₄, respetivamente. No capítulo 2 discute-se a incorporação do ião Eu³⁺ na rede dos cristais de β -Ga₂O₃. Por fim, no capítulo 5, em conjunto com a descrição das técnicas de caracterização utilizadas, são apresentados e discutidos os resultados experimentais. Adicionalmente, neste último capítulo, é introduzida uma secção que contempla resultados experimentais iniciais do crescimento de filmes de ZnGa₂O₄ por LAFD (*Laser assisted flow deposition*), uma técnica de crescimento que se pode implementar no mesmo sistema de crescimento por LFZ, e que se encontra em fase de estudo e desenvolvimento no Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

1. Estrutura e propriedades físicas da fase cristalina $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$

Os quatro parâmetros que definem a célula do cristal monoclinico $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, figura 1.1-a, à temperatura ambiente, são $a=1,223$ nm, $b=0,304$ nm, $c=0,580$ nm e $\beta=103,7^\circ$ [5, 6]. Em 1982, Dohy *et al.* [55] confirmaram que este cristal pertencia ao grupo espacial centrosimétrico C_{2h}^3 ($C2/m$), tal como haviam predito Hohn *et al.* [56], em 1955, e Geller [57] em 1960, refutando a teoria de Wolten e Chase [58] que defendiam que os cristais pertenciam ao sistema triclinico e eram descritos de forma mais efetiva pelo grupo espacial não centrosimétrico C_1 . O eixo de simetria C_2 é paralelo ao eixo b do cristal.

Na célula unitária, composta por duas unidades químicas Ga_2O_3 , existem [55, 57] dois iões Ga^{3+} não equivalentes cristalograficamente, Ga_I^{3+} e Ga_{II}^{3+} , e três iões O^{2-} não equivalentes cristalograficamente, O_I^{2-} , O_{II}^{2-} e O_{III}^{2-} . Todos eles estão colocados em posições $4i(x, \theta, z)$, sobre um plano de simetria (grupo C_s) [11]. Os catiões Ga_I^{3+} ocupam sítios cristalográficos de coordenação tetraédrica distorcida, com quatro aniões de O^{2-} (um O_I^{2-} a 1,80 Å, dois O_{II}^{2-} a 1,83 Å, um O_{III}^{2-} a 1,85 Å) e os catiões Ga_{II}^{3+} ocupam sítios de coordenação octaédrica distorcida com seis aniões de O^{2-} (dois O_I^{2-} a 1,95 Å, um O_{II}^{2-} a 1,95 Å, um O_{III}^{2-} a 2,02 Å, dois O_{III}^{2-} a 2,08 Å). Os aniões O^{2-} estão distribuídos numa matriz cúbica distorcida e compacta [2] (ccp, *cubic close packed*). De referir que a grande estabilidade verificada nesta estrutura é provavelmente devida a estas distorções estruturais [2]. Cada ião O_I^{2-} está num vértice de dois octaedros e um tetraedro, cada ião O_{II}^{2-} está num vértice de um octaedro e dois tetraedros e cada ião O_{III}^{2-} está num vértice de três octaedros e um tetraedro. Cada tetraedro partilha apenas vértices, com outro tetraedro ao longo da direção b do cristal e com octaedros noutras direções. Cada octaedro partilha arestas (O_I^{2-} - O_{III}^{2-} , com 2,67 Å de comprimento) com octaedros adjacentes, formando cadeias duplas alinhadas maioritariamente com o eixo b do cristal, como visível na figura 1.1-b. Essas cadeias, frequentemente denominadas de cadeias rutilo [59], permitem uma elevada mobilidade de portadores livres no cristal.

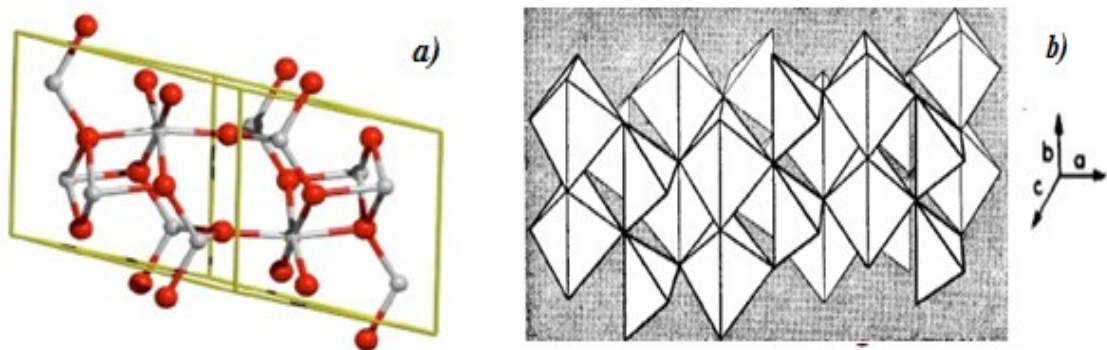


Figura 1.1 – **a)** Esquema da estrutura cristalina do $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Os átomos de O e Ga estão a vermelho e cinzento claro, respetivamente. A célula primitiva também é mostrada. Adaptado de [11]. **b)** Esquema do arranjo tetraédrico e octaédrico dos iões O^{2-} no cristal $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Adaptado de [57].

Na tentativa de prever as propriedades estruturais e eletrónicas da fase β , foram efetuados alguns estudos teóricos fundamentais [11, 60-63], baseados na teoria do funcional de densidade (DFT, *density function theory*). Esta teoria é frequentemente utilizada para simular sistemas de muitos átomos, devido à sua simplicidade de implementação e execução computacional comparativamente a métodos quânticos tradicionais, mas implica um conhecimento do funcional de energia de correlação de troca para se obter um determinado nível de precisão. Em particular, tem sido reportado [11] que o uso do funcional B3LYP (*Becke's three-parameter hybrid exchange functional and Lee, Yang, and Parr correlation functional*) resulta em valores de *gaps* energéticos teóricos bastante similares aos obtidos experimentalmente para

semicondutores de largo *gap* energético, e em particular para cristais $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (figura 1.2). Por outro lado, o uso do funcional LDA (*local density approximation*) ou do funcional GGA (*generalized gradient approximation*) resulta em valores de energia de *gap* substancialmente subestimados [60-63]. Uma descrição pormenorizada destes métodos está fora do âmbito desta dissertação, mas poderá ser encontrada na literatura supra referida.

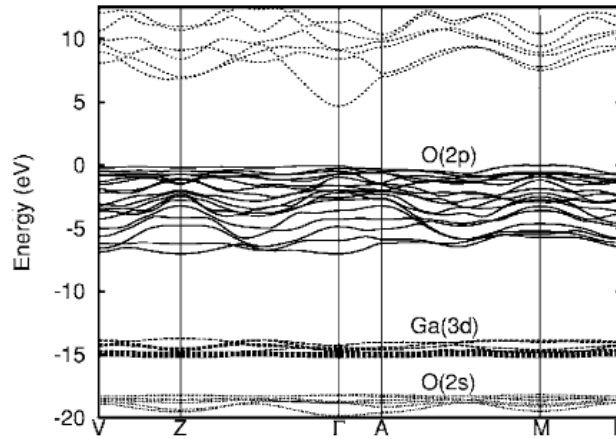


Figura 1.2 - Diagrama de bandas de energia $E(\vec{k})$ obtido pelo método DFT-B3LYP. Adaptado de [11].

O topo da banda de valência (BV) é formado quase exclusivamente por estados $\text{O}^{2-}(2p)$, com uma largura de aproximadamente 7 eV [11, 60, 61]. O máximo da BV encontra-se no ponto M ($\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) da zona de Brillouin (ZB), 0,03 eV acima do máximo local no ponto Γ (0 0 0) [11, 60]. Já a banda de condução (BC) é formada por uma mistura de estados de todos os iões sendo que o seu mínimo é devido a estados $\text{Ga}(4s)$. De referir que este material tem um carácter maioritariamente iónico [60], como é de esperar devido à diferença de eletronegatividade entre os átomos de Ga e O. No entanto, é demonstrado na literatura [60] a existência de um fração de índole covalente no cristal, principalmente nas ligações de coordenação tetraédrica. Esta superior covalência tetraédrica resulta em estados $\text{Ga}_\text{I}^{3+}(4s)$ de maior energia ($\sim 3,28$ eV [60]) em relação aos estados $\text{Ga}_\text{II}^{3+}(4s)$ de coordenação octaédrica, de onde se infere que o mínimo da BC resulta de estados de iões Ga_II^{3+} [60]. No entanto, esta questão continua a suscitar debate académico [61].

A condutividade do tipo *n* é geralmente atribuída à presença de lacunas de oxigénio e está portanto fortemente dependente das condições atmosféricas de crescimento [64]. No entanto este aspeto é ainda alvo de controvérsia, uma vez que estudos teóricos recentes [65] referiram que as lacunas do oxigénio dão origem a níveis eletrónicos de doadores profundos, com energias de ativação a rondar o 1,0 eV, e que outro fenómeno deve estar na origem da condutividade do tipo *n* observada em amostras deste óxido não dopadas intencionalmente. Experimentalmente, Ueda *et al.* [5] determinaram que a mobilidade dos eletrões segundo o eixo *b* do cristal é uma ordem de grandeza superior à mobilidade dos mesmos segundo o eixo *c*. Partindo desse facto, inferiram que a banda de condução tinha que ter uma curvatura superior ao longo do eixo *b*, e que portanto a massa efetiva dos eletrões (m_e^*) seria menor segundo essa direção. A orientação das cadeias de rutilo foi indicada como sendo responsável por esta situação.

A m_e^* é predita por H. He *et al.* [11] como sendo baixa e praticamente isotrópica, com um valor médio de 0,342 m_0 , onde m_0 é a massa do eletrão livre. Valores consistentes foram obtidos por K. Yamaguchi *et al.* [61], que inferiram uma m_e^* de 0,227-0,242 m_0 . Estes valores contrariam a tese de Ueda *et al.* [5] e Binet *et al.* [7], que defenderam que a anisotropia na condução do tipo *n* observada experimentalmente se devia à anisotropia da massa efetiva dos eletrões de condução ao longo do eixo *b* do cristal. Outros fenómenos, tais como a distribuição de lacunas [11, 61], são apontados como estando na origem desta anisotropia eletrónica. Já a massa efetiva dos buracos, m_h^* , é elevada (2,9-6 [15, 61], consoante o caminho da ZB) e anisotrópica.

Por outro lado, no ponto Γ , prevê-se que o mínimo da BC tenha simetria Γ_1^+ , e o estado correspondente ao máximo da BV tenha simetria Γ_2^- com a simetria das seis bandas de valência descrita por $\Gamma_2^-, \Gamma_1^+, \Gamma_2^+, \Gamma_1^-, \Gamma_1^-$ e Γ_2^- [61]. As transições $\Gamma_2^- \leftrightarrow \Gamma_1^+$ são permitidas para radiação polarizada segundo os eixos c e a , que se situam num plano perpendicular ao eixo b , enquanto as transições $\Gamma_1^- \leftrightarrow \Gamma_1^+$ são permitidas para polarizações segundo o eixo b . As transições $\Gamma_{1,2}^+ \leftrightarrow \Gamma_1^+$ são proibidas pela teoria de grupos. O espectro de transmissão obtido por Ueda *et al.* [5], visível na figura 1.3, é consistente com este modelo. Para $E // b$ verifica-se um desvio para energias superiores do limiar de absorção comparativamente ao detetado para $E // c$. Para orientações intermédias, ou seja, que envolvam combinações lineares da orientação do campo segundo os dois eixos b e c , observa-se uma diminuição da componente $E // b$, como previamente identificado por Tippins [3] usando radiação não polarizada.

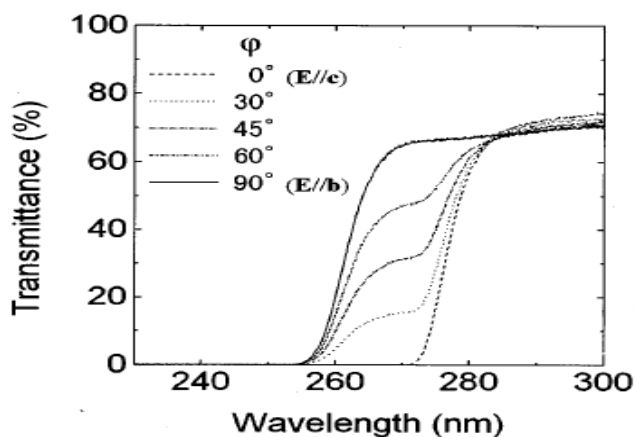


Figura 1.3 - Espectro de transmissão do $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ à temperatura ambiente. Adaptado de [5].

Sob excitação acima da energia de *gap*, têm sido reportadas em monocristais puros e dopados [7, 66, 67], bandas largas de fotoluminescência (PL, *photoluminescence*) nas regiões do ultravioleta, azul e verde do espectro eletromagnético. Os máximos destas bandas ocorrem perto de 3,14, 2,64 e 2,22 eV, respetivamente [7, 59, 66, 67].

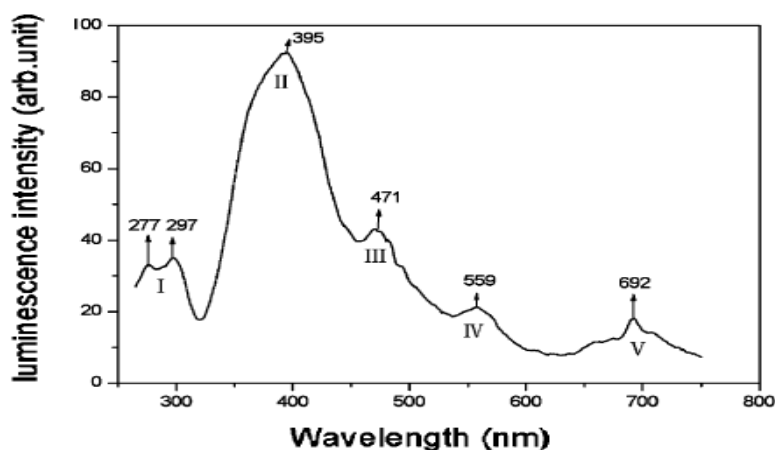


Figura 1.4 - Espectro de PL do $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ obtido sob excitação de 254 nm, à temperatura ambiente. Adaptado de [59].

A emissão ultravioleta está presente em todas as amostras, independentemente das condições de crescimento e da presença de impurezas contaminantes, enquanto as bandas a menor energia (maiores comprimentos de onda) dependem da natureza química e concentração de dopantes intencionais, como referido na literatura [7]. Em particular, a recombinação ultravioleta tem sido atribuída à luminescência intrínseca do cristal, explicada [66] pela recombinação de excitões auto-capturados (STE, *self trapped excitons*). Estudos realizados indicam que os dadores (aqui entendidos como lacunas de oxigénio) formam agregados (*clusters*), dando lugar a uma banda de níveis de dadores 0,04 eV abaixo da BC, e agregados de pares gálio–lacunas de oxigénio conduzem a uma banda de níveis aceitadores 0,42 eV acima da BV. A presença de dadores e aceitadores de natureza intrínseca nas amostras não dopadas está na base da interpretação de outros centros óticamente ativos. A banda azul tem sido associada à recombinação de excitões ligados a aceitadores [7, 66]. A banda verde parece ocorrer especificamente na presença de algumas impurezas, nomeadamente de Be [67], Li [67] e Cr [68], mas os seus mecanismos permanecem pouco claros [67, 69]. Estas bandas correspondem às bandas II, III e IV na figura 1.4.

Para além desta informação de carácter introdutório sobre as propriedades de estrutura, eletrónicas e óticas do β -Ga₂O₃, a tabela 1.1 apresenta, de forma resumida, alguns parâmetros físicos importantes deste material.

Tabela 1.1 – Algumas propriedades físicas do β -Ga₂O₃

Propriedade	Valor
Energia de <i>gap</i>	4,4-4,9 eV ^{a,b,c,d}
Massa volúmica	5,88; 5,94 g.cm ⁻³ ^e
Capacidade calorífica	26,65 + 7,6 × 10 ⁻³ T ⁻³ – 5,84 × T ⁻² Cal.mol ⁻¹ °C ⁻¹ ^e
Ponto de fusão	1740 °C ^e
Constante dielétrica estática	3,53 ^b
Índice de refração	1,8 – 1,9 ^{b,f}
Módulo volumétrico à pressão atmosférica e TA, B_0 (e sua derivada em ordem à pressão, B'_0)	174 GPa (3,79) ^f
Mobilidade dos eletrões a 300 K	46 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹ // b ^c 2,6 cm ² V ⁻¹ s ⁻¹ // c ^c
Condutividade a 300 K	38 Ω ⁻¹ cm ⁻¹ // b ^c , 2,2 Ω ⁻¹ cm ⁻¹ // c ^c

^a Ref. [3], ^b Ref. [4], ^c Ref. [5], ^d Ref. [6], ^e Ref. [1], ^f Ref. [11].

2. O íon Eu^{3+} e sua incorporação em redes monoclinicas

A emissão laranja/vermelho do íon Eu^{3+} tem sido vastamente utilizada como sonda em compostos orgânicos/inorgânicos, e também na indústria de iluminação e de ecrãs de plasma [13, 23].

A configuração eletrônica do átomo neutro Eu é $[\text{Xe}]4f^76s^2$. Durante a ionização, os dois elétrons da orbital mais superficial, 6s, são removidos primeiro, seguidos de um elétron da orbital 4f conduzindo à configuração eletrônica do íon Eu^{3+} , $[\text{Xe}]4f^6$. A fluorescência do íon Eu^{3+} inserido em matrizes cristalinas é frequentemente composta por linhas estreitas na região espectral do visível e infravermelho próximo. Estas correspondem à transição entre os níveis excitados 5D_J , ($J = 0,1,2$) e o multipletto 7F_J ($J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$). Estes níveis são desdobrados devido ao efeito de Stark, resultante da interação entre a orbital 4f e o campo cristalino. De notar que esta interação é limitada pela extensão radial das orbitais $5s^2$ e $5p^6$, que escudam parcialmente essa interação. As características do desdobramento dependem da simetria local do íon Eu^{3+} na matriz cristalina: com o progressivo abaixamento de simetria, a degenerescência de estados energéticos é levantada e espera-se (quando permitidas) a observação de um número superior de transições óticas. No entanto, os íons TR podem ou não ocupar diferentes sítios cristalográficos numa rede cristalina, pelo que é requerido um conhecimento profundo sobre as diferentes simetrias e meios locais na estrutura monoclinica.

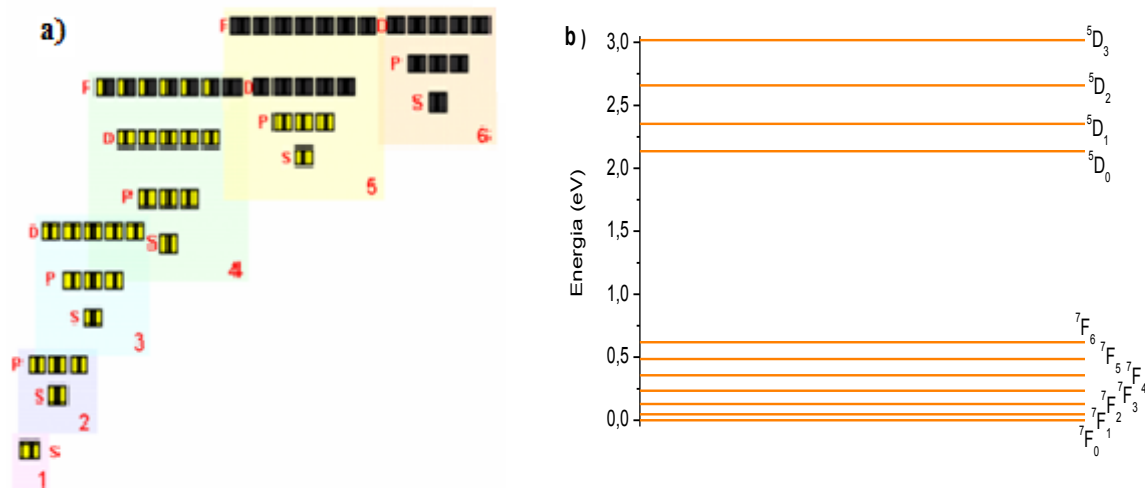


Figura 2.1 - a) Configuração eletrônica do íon Eu^{3+} . Adaptado de www.webelements.com. b) Esquema dos termos de energia 5D_J ($J = 0,1,2,3$) e 7F_J ($J = 0,1,2,3,4,5,6$) para o íon Eu^{3+} livre. Elaborado a partir de valores obtidos em [12].

Espera-se assim, que na rede monoclinica do $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, o íon Eu^{3+} substitua o íon Ga^{3+} que, como mencionado anteriormente, pode ocupar locais cristalográficos de coordenação octaédrica e tetraédrica distorcida, conduzindo a uma simetria local inferior a O_h e T_d , respetivamente. De facto, tem sido reportado na literatura [27] que o íon na estrutura monoclinica do óxido de gálio ocupa sítios cristalográficos de baixa simetria pontual (C_s). Tendo em conta que os multipletos ($^{2S+1}L_J$) do íon Eu^{3+} são descritos por J inteiros, a teoria de grupos prevê um desdobramento máximo para todos os $J > 0$, como se ilustra na tabela 2.1.

Tabela 2.1– Desdobramento dos multipletos $^{2S+1}L_J$ (J inteiro) para iões TR em diferentes classes de simetria. Entre parêntesis os grupos pontuais pertencentes a cada classe. Elaborado a partir de [70].

J	0	1	2	3	4	5	6
Cúbico (O_h, O, T_d, T_h, T)	1	1	2	3	4	4	6
Hexagonal ($D_{6h}, D_6, C_{6v}, C_{6h}, C_6, D_{3h}, C_{3h}, D_{3d}, D_3, C_{3v}, S_6, C_3$)	1	2	3	5	6	7	9
Tetragonal ($D_{4h}, D_4, C_{4v}, C_{4h}, C_4, D_{2d}, S_4$)	1	2	4	5	7	8	10
Simetria inferior ($D_{2h}, D_2, C_{2v}, C_{2h}, C_2, C_s, S_2, C_1$)	1	3	5	7	9	11	13

Em particular, existem registos na literatura da emissão do ião Eu^{3+} inserido em matrizes cristalinas de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [27] e de Gd_2O_3 [71] (óxido com estrutura monoclinica e o mesmo grupo espacial do $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, $C2/m$). Verifica-se que embora as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,1,2,3,4}$ sejam todas detetadas, a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ tem uma intensidade relativa muito baixa; as intensidades relativas são empiricamente consistentes com a teoria de Judd-Offelt, segundo a qual as transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{J=0,3}$ são proibidas por dipolo elétrico e por dipolo magnético, e a transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ proibida apenas por dipolo elétrico. A elevada intensidade relativa da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ indica que a maioria dos iões emissores está em sítios cristalográficos de simetria sem centro de inversão [72]. A linha correspondente à transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ está presente, o que indica que os iões Eu^{3+} opticamente ativos encontram-se em sítios não regulares da rede, ou distorcidos destes.

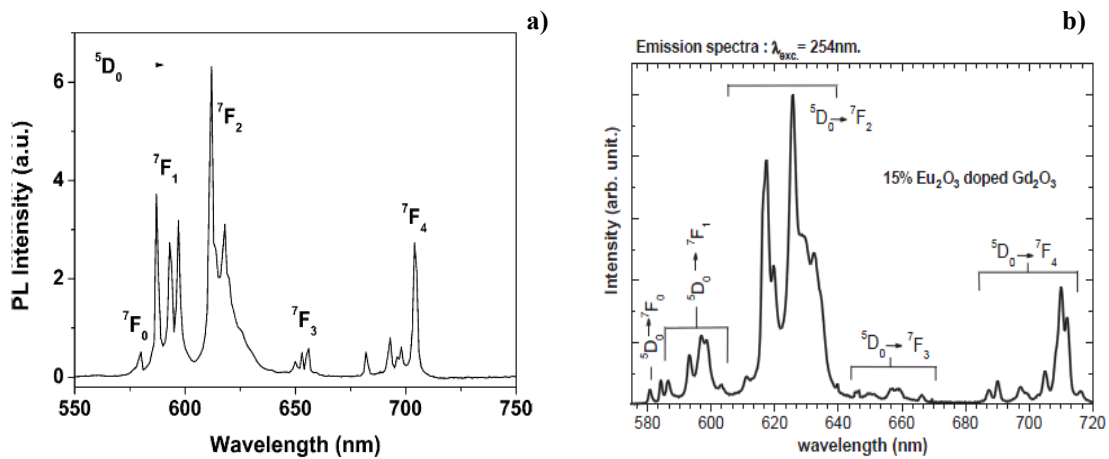


Figura 2.2 – **a)** Espectro de PL de nanofósforos $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ tratados termicamente a 1100 °C, obtidos a 14 K sob excitação banda a banda. Adaptado de [27]. **b)** Espectro de PL de uma fibra monocristalina de Gd_2O_3 (estrutura monoclinica) dopada com iões Eu^{3+} (15% mol), sob excitação $\lambda = 254$ nm, à temperatura ambiente. Adaptado de [71].

3. Estrutura e propriedades físicas da fase cristalina *c*-ZnGa₂O₄

A estrutura cúbica tipo espinela que o ZnGa₂O₄ adota à temperatura ambiente e pressão atmosférica pertence ao grupo espacial O_h⁷ (Fd3m) e é caracterizada por um parâmetro de rede, $a = 8,17\text{-}8,40$ Å [35, 73, 74], e por um parâmetro interno, $u = 0,2614\text{-}0,2673$ [35, 74, 75]. A entalpia de formação do ZnGa₂O₄ a partir de ZnO e β-Ga₂O₃ é de $-0,9$ eV [29], o que corrobora a estabilidade da estrutura deste composto nas condições supra referidas. Na estrutura ideal, os cátions Zn²⁺ estão colocados nas posições tetraédricas, com notação de Wyckoff $8a(\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8})$, os átomos de gálio estão colocados em posições octaédricas $16d(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$, e os átomos de oxigénio nas posições $32e(u, u, u)$ da estrutura cúbica de faces centradas (fcc, *face centered cubic*) [29, 76]. Esta estrutura, ilustrada na figura 3.1, pode ser entendida como a sobreposição alternada de duas camadas, a primeira constituída por octaedros e a segunda por tetraedros e octaedros ligados pelos vértices. A ligação entre as duas camadas é feita pela partilha de vértices dos poliedros [77]. A distância entre os átomos Zn-O e Ga-O, determinada teórica e experimentalmente, situa-se nas gamas 1,94-1,98 Å e 1,87-2,00 Å, respetivamente [76]. Este material possui um carácter misto iónico e covalente, sendo o primeiro dominante [73].

Esta estrutura é mais estável do que a resultante da troca de coordenação entre os cátions Zn²⁺ e Ga³⁺, como é demonstrado na literatura [78, 79]. Na estrutura inversa, as oito posições tetraédricas são ocupadas por metade de iões Ga³⁺, sendo que as posições octaédricas são ocupadas aleatoriamente pelos restantes cátions Ga³⁺ e pelos cátions Zn²⁺ [77, 80]. Existe ainda a possibilidade de estruturas intermédias, caracterizadas por um parâmetro Λ , que no caso do ZnGa₂O₄ descreve o grau de ocupação dos cátions Ga³⁺ em sítios tetraédricos, toma valores extremos de 0 e 0,5, para a estrutura espinela normal e para a estrutura inversa, respetivamente [77, 80]. Alguns óxidos que cristalizam no sistema *normal* mostram grandes desvios relativamente à estrutura ideal ($u = 0,25$). O parâmetro interno u do *c*-ZnGa₂O₄ é $\sim 0,26$, o que indica um grau de distorção relativamente baixo dos aniões O²⁻ tetraedra e octaedricamente coordenados com cátions Zn²⁺ e Ga³⁺, respetivamente.

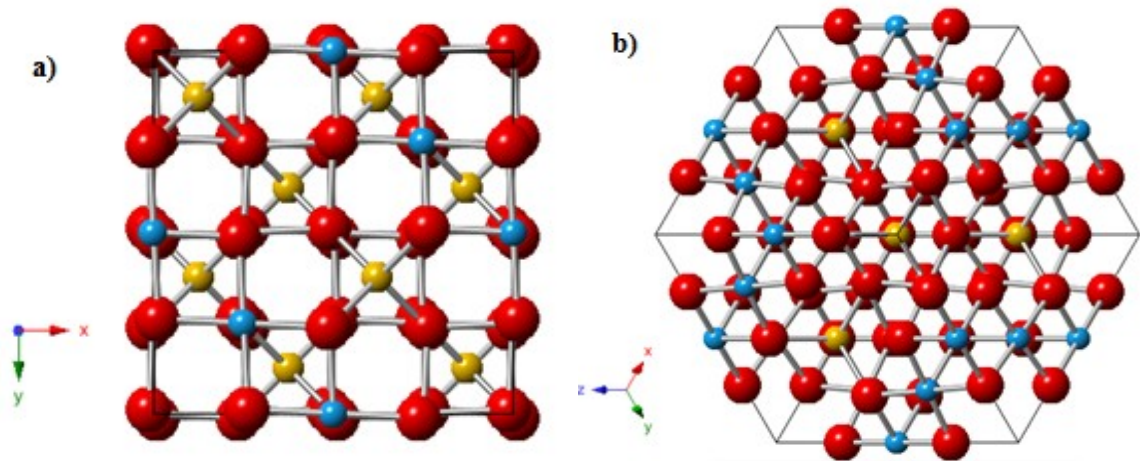


Figura 3.1 - Esquema da estrutura cristalina espinela do *c*-ZnGa₂O₄, segundo a direção **a**) (001) e **b**) (111). As direções x , y e z são paralelas às direções a , b e c do cristal, respetivamente. Os átomos de Zn, Ga e O estão a bronze, azul e vermelho, respetivamente. Elaborado através do programa Crystal Maker® 2.3 demo.

Como é visível na figura 3.2, cálculos teóricos estimam que o ZnGa_2O_4 possua um gap indireto L-G, ou na notação usada no capítulo 1 dedicado às propriedades do cristal $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, M- Γ . A BC tem uma amplitude energética de 7 eV, e é maioritariamente formada por estados Zn^{2+} (4s), Zn^{2+} (4p), Ga^{3+} (4s), Ga^{3+} (4p) e O^{2-} (2p) [73]. A BV tem uma amplitude de 6 eV, em larga escala devida aos estados Zn^{2+} (3d), que por sua vez demonstram elevada hibridização com os estados O^{2-} (2p) [29].

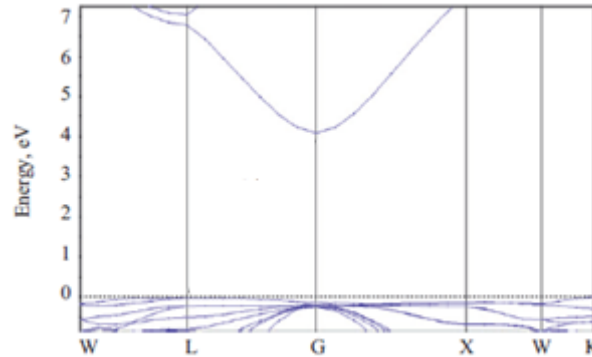


Figura 3.2 - Diagrama de bandas de energia $E(\vec{k})$ obtido pelo método DFT-GCA, segundo os percursos de maior simetria da ZB contendo os pontos W (0,5, 0,25, 0,75), L (0,5, 0,5, 0,5), G (0, 0, 0), X (0,5, 0, 0,5), K (0,375, 0,375, 0,750). Originalmente o método previu um gap subestimado de $\sim 2,57$ eV, mas uma correção posterior permitiu obter um valor (4 eV) mais consistente com o observado experimentalmente (4,4 – 5 eV). Adaptado de [73].

O mínimo da BC apresenta uma curvatura relativamente alta, pelo que é esperado uma m_e^* baixa. Recentemente, H. Dixit *et al.* [29] investigaram a m_e^* utilizando diferentes funcionais (LDA e MBJ, *modified Becke-Johnson*), segundo a direção [1 1 1], e obtiveram valores na gama 0,23-0,35 m_0 , comparável a outros materiais como o ZnO (0,23) e $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ (0,3) [29]. Já o máximo da banda de valência tem baixa curvatura sugerindo uma m_h^* elevada, mas não foram encontrados quaisquer valores teóricos ou experimentais disponíveis na literatura.

Como referido na introdução, uma das aplicações mais interessantes desta matriz óxida é como material fosforescente. Em particular, quando dopado intencionalmente com Mn^{2+} a emissão do galato de zinco é verde, como se ilustra na figura 3.3. Interessa, neste estágio, introduzir uma breve descrição desta emissão, dado que a mesma foi identificada nas fibras crescidas por LFZ, como se discutirá no subcapítulo 5.2.

A figura 3.3 mostra espectros de PL e PLE (excitação da luminescência) de amostras de ZnGa_2O_4 e de $(\text{Zn}_{0,994}\text{Mn}_{0,006})\text{Ga}_2\text{O}_4$ produzidas por reação de estado sólido, obtidos por H. Ryu e H.D. Park [47]. Da mesma identifica-se a emissão típica do material não dopado, correspondendo à banda de emissão azul (~ 450 nm) e o correspondente limiar de absorção (~ 250 nm). A incorporação de manganês na rede conduz a diferenças significativas nos espectros óticos, dando lugar à emissão verde, que para além de ser excitada banda a banda também pode ser observada quando as amostras são excitadas através da banda aos ~ 300 nm. É também importante referir que de acordo com estes autores a intensidade da emissão verde pode ser significativamente aumentada sob tratamentos térmicos em ambientes redutores.

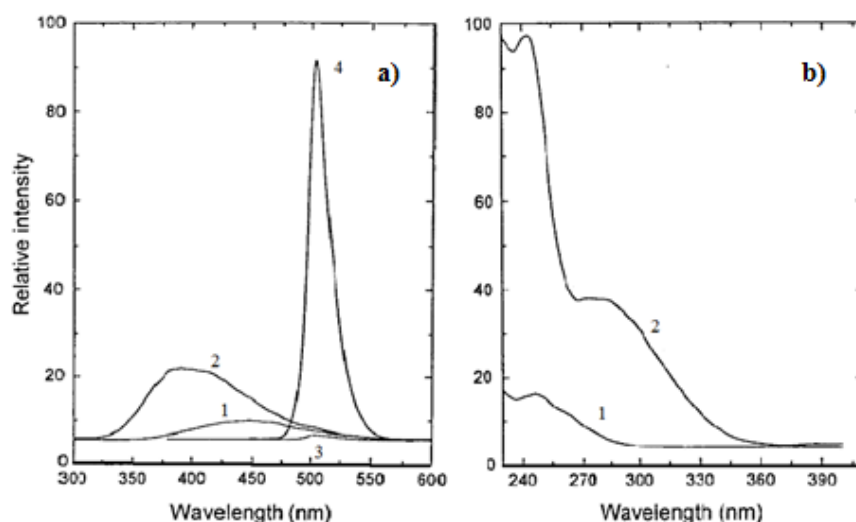


Figura 3.3 - a) Espectros de PL à temperatura ambiente para as amostras puras de $ZnGa_2O_4$ e $(Zn_{0,994}Mn_{0,006})Ga_2O_4$ e sujeitas a tratamento térmico a $1200\text{ }^\circ C$ em ambiente redutor, 1) $ZnGa_2O_4$, 2) $ZnGa_2O_4$ tratado termicamente, 3) $(Zn_{0,994}Mn_{0,006})Ga_2O_4$. 4) $(Zn_{0,994}Mn_{0,006})Ga_2O_4$ tratado termicamente. b) Espectros de PLE das amostras 1) $ZnGa_2O_4$ e 2) $(Zn_{0,994}Mn_{0,006})Ga_2O_4$, monitorada aos 450 nm e 504 nm , respetivamente. Adaptado de [47].

A tabela 3.1 resume algumas propriedades físicas do galato de zinco. O c- $ZnGa_2O_4$ é um dos óxidos menos compressíveis já estudados [33], como atesta o seu elevado módulo volumétrico. De referir também a escassez de informação disponível acerca de alguns parâmetros relativos a este material, nomeadamente na determinação experimental do índice de refração.

Tabela 3.1 - Algumas propriedades físicas do c- $ZnGa_2O_4$

Propriedade	Valor
Energia de <i>gap</i>	$4,4 - 5\text{ eV}^{a,b,c}$
Capacidade calorífica à TA	$128,65\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\text{ }^d$
Índice de refração	$1,65\text{ }^e$
Módulo volumétrico à pressão atmosférica e TA, B_0 (e sua derivada em ordem à pressão, B'_0)	$163,46\text{ (}4,40\text{)}\text{ }^e$, $207,52\text{ }^i$, $233\text{ (}8,3\text{)}\text{ }^g$, 237 ^h GPa
Módulo de <i>Young</i>	145 ^i , $164,36\text{ }^e$
Razão de <i>Poisson</i>	$0,3445\text{ }^i$, $0,3281\text{ }^e$

^a Ref. [29], ^b Ref. [31], ^c Ref. [32], ^d Ref. [81], ^e Ref. [73], ⁱ Ref. [75], ^g Ref. [33], ^h Ref. [74], ⁱ Ref. [35].

4. Crescimento de fibras pela técnica de Fusão de Zona com Laser (LFZ)

O método de crescimento de Czochralski é a técnica dominante no que concerne à grande maioria dos óxidos cristalinos [82]. Este método está atualmente bastante estudado e desenvolvido tecnologicamente e tem como principais vantagens a produção de cristais de grande diâmetro com boa qualidade a custo relativamente reduzido. No entanto, requer o uso de cadinhos suficientemente refratários para suportar material fundido, sendo que alguns óxidos apresentam temperaturas de fusão muito elevadas (> 2500 °C). A possível reatividade entre o fundido e o cadinho é uma possível fonte de contaminação, o que constitui uma condicionante desta técnica. Para evitar estes problemas, Theurer [83], Keck e Golay [84], e Emeis [85], introduziram o conceito de zona flutuante. A sua primeira aplicação foi o crescimento de silício cristalino, que permanece a principal aplicação a nível industrial até aos dias de hoje, mas uma grande variedade de materiais já foram crescidos por esta técnica [82, 86].

Algumas variantes foram introduzidas posteriormente, relativamente ao método de criação da zona flutuante (induzido por rádio-frequências, por corrente elétrica, por radiação focada de lâmpada, por laser, por bombardeamento de elétrons) [82], e ao método de translacionar a zona flutuante pela amostra. Em particular, o uso de lasers no crescimento de fibras foi reportado pela primeira vez por Feigelson *et al.* [87].

Neste trabalho recorreu-se à técnica de LFZ para crescer fibras de β -Ga₂O₃ e de ZnGa₂O₄. Esta técnica de crescimento, muitas vezes denominada alternativamente por LHPG (*laser heated pedestal growth*), é discutida nos próximos dois subcapítulos, tendo em conta o aparato experimental utilizado e os principais fatores físicos que afetam todo o processo de crescimento das fibras. É também realizada uma revisão bibliográfica de trabalhos publicados que contemplam a utilização desta técnica de crescimento ou similares, envolvendo os materiais em relevo nesta dissertação.

4.1 Preparação de precursores

O crescimento de fibras por LFZ requer a preparação prévia de barras cilíndricas que atuarão tanto como fonte de alimentação como semente durante o processo. Essas barras denominam-se por precursores e são preparadas por extrusão a frio de uma mistura entre o pó comercial, que contém as espécies químicas que formarão a fibra propriamente dita, e um ligante, o PVA (*Polyvinyl alcohol*), que permite a agregação do pó e que evapora durante o processo de fusão. A solução do ligante é preparada aquecendo 50 ml de água destilada e adicionando lentamente 5 g de PVA (*Merck*), utilizando um agitador magnético para promover a sua dissolução. Os pós comerciais utilizados foram o β -Ga₂O₃ (Óxido de Gálio [III]), Eu₂O₃ (Óxido de Európio [III]) e ZnO (Óxido de Zinco), descritos na tabela 4.1. Os precursores foram extrudidos com um diâmetro de 1,75 mm.

Tabela 4.1- Especificações dos pós comerciais usados na preparação dos precursores.

	Marca	Pureza (%)	Principais impurezas
β -Ga ₂ O ₃	Alfa Aesar	99,99	Fe, Zn.
Eu ₂ O ₃	Sigma-Aldrich	99,9	n.d.
ZnO	AnalaR	99,7	CO ₃ , SO ₄ , Pb, Mn, Cd.

A dopagem das fibras β -Ga₂O₃:Eu foi realizada pela mistura de pós β -Ga₂O₃ e Eu₂O₃, para três percentagens molares de dopante (Eu₂O₃) diferentes, tabela 4.2. No caso da fibra de ZnGa₂O₄, misturou-se Ga₂O₃ e ZnO na proporção molar de 1:1, de acordo com a equação



A constituição dos precursores utilizados para o crescimento das fibras está sintetizada na tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Composição dos precursores usados nos crescimentos.

Precursos	Constituição para 5 g	Proporção Eu/Ga
$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	5,0000 g $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$	-
$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ (0,1 mol %)	4,9906 g $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ + 0,0094 g Eu_2O_3	1/1000
$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ (3,0 mol %)	4,7256 g $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ + 0,2744 g Eu_2O_3	3/100
$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ (37,5 mol %)	2,3513 g $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ + 2,6487 g Eu_2O_3	3/5
ZnGa_2O_4	3,4862 g $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ + 1,5138 g ZnO	-

Um aspeto importante da etapa de processamento é o grau de homogeneidade dos pós e o seu grau de compactação, i.e, de porosidade. O excesso de poros pode afetar a estabilidade do crescimento, quer pela formação de bolhas no fundido, quer pela penetração deste no precursor de alimentação [88]. Para aumentar a homogeneidade dos precursores os pós comerciais são moídos durante 30 minutos a 250 rpm numa cuba de ágata.

4.2 Descrição da técnica e sistema de crescimento

O conceito básico do crescimento de fibras por LFZ consiste no uso geometricamente apropriado de espelhos e outros componentes óticos, de modo a focar radiação laser num ponto ideal situado no eixo de crescimento (eixo z , figura 4.1-b). Ao longo desse eixo estão colocados os precursores, fixos a motores que promovem a sua translação e rotação independentes. O precursor de alimentação é movido para o foco do laser, o qual promove a sua fusão localizada, e após a junção da semente forma-se uma zona fundida sustentada pela presença dos precursores sólidos e pela tensão superficial do fundido. O crescimento da fibra cristalina é conseguido pela translação da semente no eixo de crescimento, a uma velocidade constante v_c , e pela translação da alimentação no mesmo eixo, a uma velocidade também constante v_a . O sentido de crescimento das fibras neste trabalho foi descendente, ou seja, segundo $-z$. O diâmetro da fibra está diretamente relacionado com o rácio das intensidades de v_c e v_a .

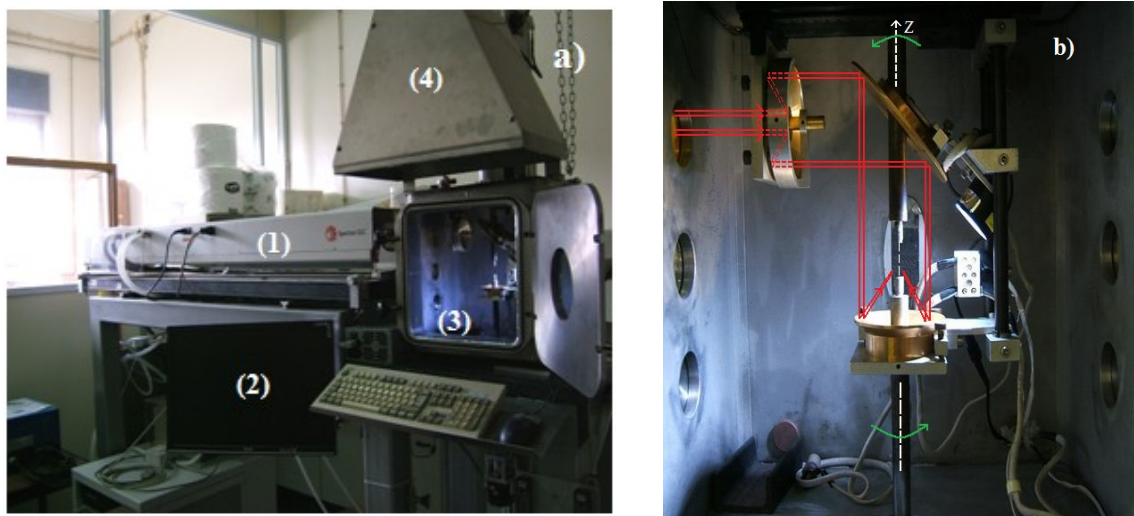


Figura 4.1 – **a)** Sistema de crescimento LFZ, instalado no Laboratório de Diamante e CVD do Departamento de Física da Universidade de Aveiro. 1) Laser de CO_2 (Spectra) com potência máxima de 200 W e $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$. 2) Interface de controlo do sistema. 3) Câmara de crescimento. 4) Exaustor.

b) Imagem do interior da câmara de crescimento, com esquematização do percurso ótico.

O alinhamento correto do sistema ótico com o eixo de crescimento, e dos precursores com o mesmo, é essencial para garantir uma estabilidade durante o crescimento já que desta forma a zona fundida está a ser irradiada radialmente e de uma forma uniforme, prevenindo o aparecimento de grandes gradientes de temperatura radiais dentro da zona fundida, que podem resultar no seu colapso. Por outro lado, esta focagem precisa do laser resulta num aumento do gradiente de temperatura axial ao longo de todo o cristal (até $1000\text{K}\cdot\text{cm}^{-1}$ [89]), sendo que este facto, não obstante permitir taxas de crescimento superiores [87, 89], pode resultar em tensões mecânicas demasiado elevadas que levam ao aparecimento de fissuras que se propagam pelo cristal. Para além disso, afeta a forma da zona fundida uma vez que a interface sólido – fundido é sensível a esse gradiente [88]. Como tal, a potência do laser desempenha aqui um papel de relevo.

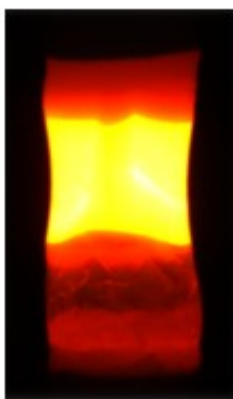


Figura 4.2 – Fotografia tirada durante o crescimento de uma fibra de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. É visível a superfície facetada do cristal, bem como a sua transparência.

No que concerne à qualidade dos cristais produzidos, o parâmetro de crescimento mais crítico é a velocidade de crescimento v_c . As velocidades de crescimento mínima e máxima encontradas na literatura correspondem a $0,05\text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$ e $55\text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$ [88], respetivamente, embora velocidades muito superiores tenham sido referidas noutros trabalhos [90]. É aceite que a velocidade de crescimento, e consequentemente a taxa de cristalização, afetam os cristais em termos de tamanho, formação de segundas fases, composição, clivagens, fronteiras de grão de baixo ângulo, formação de bolhas, entre outros. Alguns estudos demonstraram que a formação de segundas fases e a heterogeneidade na composição diminuem para taxas de cristalização menores. No entanto, tal não deve ser visto como regra universal uma vez que em alguns materiais provou-se que maiores taxas de cristalização resultam em cristais com melhor qualidade estrutural.

Outro fator a ter em conta é a velocidade de rotação dos precursores, ω , que resulta numa homogeneização superior da zona fundida e numa distribuição de calor mais eficaz no sistema, mas que pode levar à formação excessiva de bolhas e ao aparecimento de fronteiras de grão de baixo ângulo [88]. Também a atmosfera e a pressão do gás atmosférico, a orientação preferencial de crescimento do material, entre outros, são fatores que influenciam o crescimento. Concluindo, a execução da técnica LFZ é governada por um conjunto complexo e dinâmico de parâmetros físicos que devem ser considerados de modo a garantir a reprodutibilidade das características óticas e estruturais das fibras, e é até hoje objeto de debate na comunidade científica.

A tabela 4.3 mostra os parâmetros usados no crescimento das diferentes fibras que servirão como referência até ao final desta dissertação. A potência da laser necessária para criar de forma estável a zona fundida nas fibras foi, em média, cerca de 54 W . Com vista à minimização de clivagens nos cristais, os precursores rodaram em sentidos contrários para assegurar uma boa distribuição calorífica na zona fundida, e simultaneamente conseguir boa homogeneização química. Inicialmente pretendia-se manter o rácio v_c/v_a , mas tal não foi possível para a fibra crescida a $10\text{ mm}\cdot\text{h}^{-1}$, já que dessa forma a zona fundida colapsava.

Notou-se a formação de bolhas nos crescimentos, pelo que se escolheu o sentido de crescimento $-z$ para minimizar perturbações na interface de solidificação do cristal.

Tabela 4.3 - Parâmetros usados no crescimento das várias fibras

	Sentido de crescimento	V_c (mm.h ⁻¹)	V_a (mm.h ⁻¹)	ω^a (rpm)	P (W)
β -Ga ₂ O ₃	- z	30	60	+5, -5	52
β -Ga ₂ O ₃ :Eu ³⁺ (0,1 mol %)	- z	30	60		53
β -Ga ₂ O ₃ :Eu ³⁺ (3,0 mol %) – A	- z	30	60		54
β -Ga ₂ O ₃ :Eu ³⁺ (3,0 mol %) – B	- z	10	30		54
β -Ga ₂ O ₃ :Eu ³⁺ (37,5 mol %)	- z	30	60		56
ZnGa ₂ O ₄	- z	30	50		50

^a positivo ou negativo consoante o sentido de rotação ser horário ou anti horário, respetivamente.

4.3 Revisão bibliográfica

Existe pouca informação disponível acerca do crescimento de fibras cristalinas de β -Ga₂O₃, puras ou intencionalmente dopadas com iões Eu³⁺, pela técnica LFZ. Em 2004, C. Louis *et al.* [71] cresceram por LFZ fibras monocristalinas de Gd₂O₃:Eu³⁺, com percentagens molares de Eu³⁺ de 0-15%. As velocidades dos precursores de alimentação e semente foram 15 e 30 mm.h⁻¹, respetivamente. Foi reportado que para velocidades de crescimento superiores a 30 mm.h⁻¹, a zona fundida tornava-se instável e ocorria desconexão com a semente. A estabilidade da temperatura durante o crescimento foi relevada como sendo um parâmetro importante, na medida em que foi observada a formação de domínios policristalinos durante uma instabilidade momentânea do laser IR. As fibras de Gd₂O₃ não dopadas eram transparentes, uniformes e livres de defeitos macroscópicos tais como fissuras, bolhas ou inclusões. Com a inclusão de iões Eu³⁺, verificou-se o aparecimento de fissuras e variação de diâmetro, para percentagens de dopante superiores a 5%. A composição das fibras deixou de ser homogénea e variou ao longo do eixo de crescimento. A primeira parte das fibras era mais rica em iões de Eu³⁺ cuja concentração foi progressivamente diminuindo ao longo do eixo de crescimento, revelando a ocorrência de fenómenos de segregação. As fibras de Gd₂O₃ estabilizaram na estrutura monoclinica do grupo espacial C2/m, ao qual pertence o β -Ga₂O₃, e foi salientado que o coeficiente de segregação do Eu³⁺ foi determinado como sendo inferior a um, em crescimentos por zona flutuante.

Adicionalmente, foi reportado o crescimento deste material utilizando técnicas semelhantes [15, 59, 68, 91, 92], que se diferenciam do LFZ pelas razões apresentadas no início do capítulo. N Ueda *et al.* [15], em 1997, cresceram cristais β -Ga₂O₃ puros e dopados com estanho (Sn), através da técnica de zona flutuante, mas com aquecimento com lâmpada de halogéneo de 3,5 kW. As velocidades de crescimento e rotação foram de 15 mm.h⁻¹ e 17 rpm, respetivamente. Os gases atmosféricos usados foram o N₂, o O₂, ou uma mistura dos dois, com um fluxo total de 0,2 m³.h⁻¹. Foi demonstrado que a condutividade podia ser controlada pela variação do fluxo de oxigénio durante o crescimento, numa gama de $<10^{-9}$ a 38 Ω^{-1} .cm⁻¹. Os cristais não dopados crescidos em atmosfera de O₂ puro eram incolores e transparentes. Com a introdução de N₂ na atmosfera, a coloração dos cristais resultantes mudou para azul pálido, e a condutividade da amostra aumentou. A coloração azul é portanto associada à presença de eletrões de condução devido a lacunas de oxigénio [93]. A mesma coloração foi observada para as amostras dopadas, mesmo se crescidas em ambiente de O₂ puro, mas não foi efetuado nenhum estudo da variação da condutividade com a concentração de dopante.

N. Suzuki *et al.* [92], em 2007, cresceram fibras β -Ga₂O₃:Sn de elevado grau de cristalinidade, utilizando um sistema de zona flutuante com dois espelhos elipsoidais e radiação IR. As fibras foram crescidas em ar seco à pressão atmosférica, com velocidades de 10-15 mm.h⁻¹, e posteriormente polidas química e mecanicamente segundo o plano (100). A densidade de portadores e a resistividade elétrica das amostras

foram controladas através da variação de concentração de dopante, sendo que com o aumento deste, foi evidente uma degradação da cristalinidade.

Y. Tomm *et al.* [91], em 2001, reportaram o crescimento por zona flutuante de β -Ga₂O₃ monocristalino dopado com Ti e Ge. A velocidade de crescimento utilizada foi de 5 mm.h⁻¹, tendo-se aplicado rotação inversa dos precursores de alimentação e semente, e o crescimento ocorreu sob atmosferas de oxigênio puro e de ar seco. As fibras estabilizaram na fase monoclínica β -Ga₂O₃, apesar da alteração dos parâmetros de rede provocada pela incorporação de íons dopantes.

Em 2006, J. Zhang *et al.* [59], estudaram as propriedades óticas de cristais β -Ga₂O₃, utilizando no crescimento quatro lâmpadas de halogéneo equipadas com espelhos elípticos de modo a focar radiação IR no precursor e dessa forma criar a zona fundida. As fibras eram então crescidas com a translação das lâmpadas ao longo do eixo do precursor. Foram utilizadas velocidades de crescimento de 5-10 mm.h⁻¹, velocidades de rotação de 15 rpm, e o crescimento ocorreu sob um fluxo de ar seco de 0,2 m³.h⁻¹. Foi utilizada uma semente de β -Ga₂O₃ com o plano (100) alinhado com o eixo de crescimento. Os cristais crescidos eram transparentes e incolores, com secção de cerca de 20 mm². Em 2007, os mesmos autores [68] cresceram fibras β -Ga₂O₃ monocristalinas dopadas com íons Cr³⁺ pelo mesmo método, e verificaram que a luminescência observada pouco diferia da luminescência de cristais β -Ga₂O₃ puros. No entanto, após tratamento térmico ao ar (*annealing*) a 1000 °C durante 72 horas, a intensidade relativa da banda de luminescência representativa dos íons Cr³⁺ (centrada aos 691 nm) aumentou, o que foi explicado com o aumento da concentração de íons óticamente ativos.

Quanto ao crescimento de fibras cristalinas de ZnGa₂O₄ por LFZ, não existem à data registos na literatura sobre o crescimento deste material por este método.

5. Descrição e análise de resultados

Neste capítulo encontram-se os resultados experimentais obtidos durante este trabalho, e respetiva discussão. A caracterização das fibras crescidas por LFZ abrangeu um conjunto de diferentes técnicas experimentais, que fornecem informações complementares no âmbito da caracterização estrutural e ótica dos materiais em análise. As fibras foram caracterizadas quanto à sua estrutura, morfologia e composição química (XRD [*X-ray Diffraction*, Difração de raios-X], Espetroscopia Raman, SEM [*Scanning Electron Microscopy*, microscopia eletrônica de varrimento], EDS [*Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*, Espetroscopia por energia dispersiva de raios-X] e PIXE [*Particle Induced X-ray Emission*, Emissão de raios-X induzida por partículas]) e suas propriedades óticas (PL e PLE). Estas técnicas serão abordadas no início da respetiva secção no subcapítulo 5.1, correspondente às fibras β -Ga₂O₃. Como em grande parte as técnicas utilizadas foram semelhantes para os dois materiais, os resultados experimentais e respetiva análise para as fibras e filmes de galato de zinco, subcapítulos 5.2 e 5.3, remeterão a descrição das técnicas utilizadas para o subcapítulo 5.1, exceto no caso da técnica ainda não ter sido previamente introduzida.

5.1 Fibras β -Ga₂O₃ e β -Ga₂O₃:Eu³⁺

A aparência visual das fibras β -Ga₂O₃ e β -Ga₂O₃:Eu³⁺ (0,1 mol %, 3,0 mol % e 37,5 mol %), crescidas por LFZ, encontra-se na figura 5.1. As primeiras revelam, como esperado, alta transparência (5.1-a) enquanto as fibras dopadas com 0,1 mol % e 3,0 mol % Eu₂O₃ são opacas e apresentam uma coloração acinzentada. As fibras dopadas com 37,5 mol % Eu₂O₃, visível na figura 5.1-b, demonstram elevada transparência e uma coloração violeta.

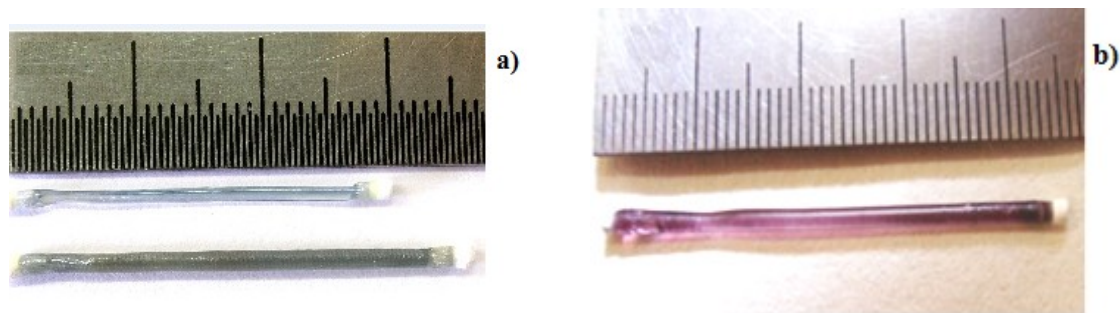


Figura 5.1 – Aparência visual das fibras **a)** (de cima para baixo) β -Ga₂O₃ e β -Ga₂O₃:Eu³⁺ (0,1 mol %) e **b)** β -Ga₂O₃:Eu³⁺ (37,5 mol %).

5.1.1 Microanálise por SEM, SEM/EDS e PIXE

A técnica SEM é muito usada na caracterização de amostras volumétricas, no âmbito da investigação em materiais e na indústria de semicondutores [94]. Esta técnica providencia boa resolução espacial (1–10 nm) [94], e a possibilidade de diferentes modos de operação torna-a bastante versátil. A figura 5.2 mostra um diagrama esquemático de um equipamento SEM. O feixe de elétrons primários é condensado e focado na amostra por um conjunto de lentes magnéticas, e posteriormente translacionado na amostra segundo duas direções perpendiculares (x e y , na figura 5.2). Tomando como exemplo o eixo x , a translação segundo este eixo é realizada por ação de bobines que criam um campo magnético segundo a direção y , o que combinado com a direção de deslocamento dos elétrons segundo o eixo z , induz nestes uma deflexão segundo o eixo x .

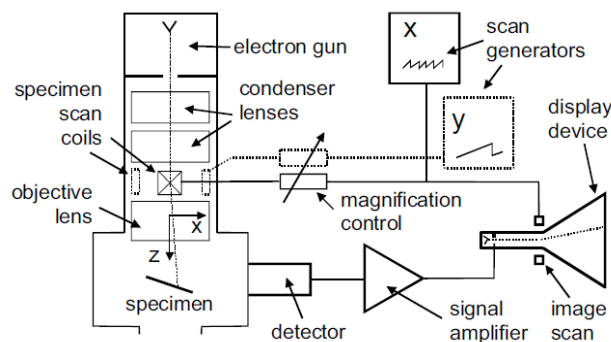


Figura 5.2 - Esquema de um SEM. Adaptado de [94].

O sinal resultante é encaminhado para dispositivos de visualização, usualmente ecrãs CRT sincronizados com o feixe de elétrons, de modo a que cada ponto analisado na amostra corresponda um ponto equivalente no ecrã.

Quando elétrons acelerados penetram num sólido, podem ser dispersos elasticamente, devido a interações eletrostáticas com os núcleos dos átomos, ou inelasticamente, devido a interações com os elétrons que orbitam os núcleos. No primeiro caso, os elétrons primários têm uma probabilidade razoável de serem dispersos da amostra e detetados posteriormente, dando origem ao modo BSE (*backscattered electron*). No segundo caso, a dispersão ocorre para ângulos $< 90^\circ$, pelo que a probabilidade de os elétrons continuarem a sua propagação na amostra é muito superior à probabilidade de serem dispersos do material. Assim, os elétrons primários perdem a sua energia cinética à medida que se propagam, sendo eventualmente absorvidos e dando origem a um volume de interação, cuja secção se assemelha à forma de uma pera e é tanto menor quanto maior o número atómico Z dos átomos da amostra e menor a energia do feixe incidente [94]. Se os elétrons dos átomos da amostra que interagem com o feixe primário adquirirem energia de magnitude superior à energia potencial a que estão sujeitos, são dissociados do átomo e iniciam um percurso na amostra. No entanto, a maioria destes elétrons (elétrons secundários) são dispersos dos átomos com relativamente baixas energias cinéticas, inferiores a 100 eV [94], pelo que a sua dispersão posterior será maioritariamente inelástica, já que a probabilidade deste fenómeno ocorrer varia inversamente com a energia cinética. O percurso destes elétrons é pequeno, com uma distância geralmente inferior a 2 nm, mas os elétrons secundários criados perto da superfície podem ser dispersos para o vácuo e serem posteriormente detetados, resultando no modo de operação SE (*secondary electron*), a partir do qual são obtidas as imagens topográficas SEM dos materiais em relevo nesta dissertação. Neste trabalho, as análises SE/SEM (doravante denominadas de SEM) foram efetuadas num sistema *Hitachi S4100*, que se encontra no Departamento de Engenharia Cerâmica e Vidro da Universidade de Aveiro (DECV). Para tal, foi necessário impregnar as amostras em araldite e posteriormente polir as fibras segundo a secção longitudinal das mesmas.

A análise microestrutural da secção longitudinal da fibra não dopada, figura 5.3-a, revela uma superfície uniforme sem fronteiras de grão ou a presença de outras fases, independentemente da taxa de crescimento (10 mm.h^{-1} ou 30 mm.h^{-1}). Por outro lado, a introdução de Eu^{3+} induz policristalinidade nas fibras, independentemente da percentagem molar de dopagem ser 0,1% (figura 5.3-b) ou 3,0% (figura 5.3-c). As fibras fracamente dopadas, embora sejam de natureza policristalina, demonstram boa uniformidade morfológica. Já as fibras $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (37,5 mol %) aparentam ser monofásicas, com boa uniformidade morfológica e sem fronteiras de grão (figura 5.3-d). De notar os artefactos na imagem SEM desta fibra, gerados possivelmente pela (1) deposição do filme condutor (carbono) que reveste a amostra, ou (2) deposição da araldite de suporte à amostra, (3) efeitos decorrentes do processo de polimento ou de limpeza da amostra.

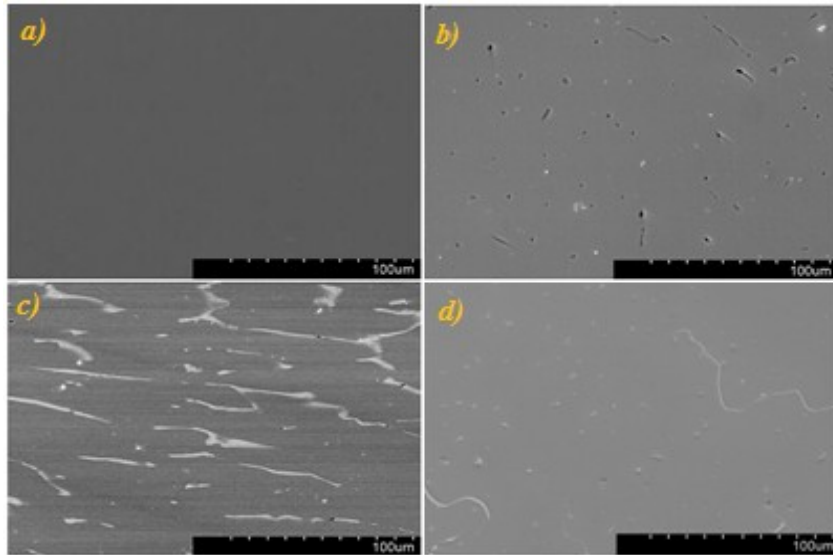


Figura 5.3 - Imagem SEM das fibras **a)** $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ não dopada, **b)** $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (0,1 mol %), **c)** $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (3,0 mol %), **d)** $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (37,5 mol %).

As fibras $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (3,0 mol %) evidenciam regiões identificadas por um contraste cinzento mais claro, que correspondem às fronteiras de grão decorrentes da natureza policristalina da fibra. O alinhamento das fronteiras de grão com o eixo longitudinal da fibra (eixo de crescimento) é resultado do processo de cristalização da fibra ser direcional, característica intrínseca à técnica de LFZ.

Embora a técnica SE/SEM seja muito valiosa na avaliação topográfica da amostra, ela não permite inferir acerca da composição química. As técnicas EDS e PIXE baseiam-se na ionização de elétrons mais ligados aos núcleos através do bombardeamento com elétrons e prótons (ou partículas mais pesadas), respetivamente. A posterior relaxação dos átomos ionizados pode ocorrer através de dois processos, a emissão de elétrons de Auger ou a emissão de raios-X característicos de cada espécie atômica, na medida em que a sua energia depende fortemente do número atômico e é determinada pela diferença de energias entre os níveis associados à relaxação.

A técnica EDS pode ser incorporada num equipamento SEM, através do acoplamento de um detetor adequado para o efeito, normalmente um díodo semiconductor de silício ou germânio monocristalino, com região de depleção muito mais larga que um díodo semiconductor comum de modo a aumentar a taxa de absorção de raios-X. De referir que esta não é apenas uma análise topográfica da amostra, já que os raios-X característicos são emitidos a partir de todo o volume de interação. Lin e Joy [95] definiram o alcance dos elétrons, R_e , assumindo um poder de paragem constante por parte da amostra, através da equação

$$R_e = \frac{B}{\rho} (E_{PE})^{1.67} \quad (5.1)$$

onde $B = 76 \text{ nm}$ é uma constante e, para um cristal de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, $\rho = 5,88 \text{ g.cm}^{-3}$. E_{PE} representa a energia do feixe primário de elétrons (em keV), que nas análises SEM/EDS efetuadas situou-se entre 15-25 keV, o que resulta num alcance de 1,19-2,79 μm . As análises foram efetuadas num sistema SEM Hitachi SU-70, ao qual está acoplado um sistema EDS (Bruker, modelo Quantax 400), e encontra-se no DECV.

Em relação à técnica EDS, uma análise PIXE tem a grande vantagem de usar um feixe acelerado de prótons (ou partículas mais pesadas) em vez de um feixe de elétrons, reduzindo assim a radiação contínua *bremsstrahlung* que se sobrepõe ao espectro de raios-X característicos, causada pela desaceleração dos elétrons durante colisões elásticas na amostra, e permitindo portanto detetar a presença de quantidades menores (vestígios) de um dado elemento [96]. Como demonstrou Folkmann [97], o limite de deteção não varia significativamente com o número atômico, sendo que na gama $Z=10-90$ é maior do que 1 ppm. Outra

vantagem consiste na possibilidade de análise não destrutiva de amostras de qualquer forma e tamanho, ou que não são compatíveis com o vácuo necessário numa análise SEM/EDS.

A análise PIXE da fibra $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ dopada com 3,0 mol % Eu foi realizada no Instituto Tecnológico e Nuclear. Um feixe de prótons de 2 MeV foi focado na superfície previamente polida da fibra, numa região de $3 \times 4 \mu\text{m}^2$, e posteriormente translacionado pela amostra numa região de $106 \times 106 \mu\text{m}^2$. Os raios-X produzidos foram coletados por um detetor Si(Li), com resolução de 145 eV, colocado num ângulo de 45° relativamente ao sentido de propagação do feixe acelerado de prótons. Adicionalmente, um detetor de Si colocado a 40° foi usado para detetar partículas retrodispersas e complementar a análise PIXE. Esta técnica é denominada por RBS (*Rutherford backscattering*) e poderá ser encontrada mais informação a seu respeito nas referências [96-98]. O controlo da sonda micrométrica e processamento de dados foi realizado computacionalmente através do código OMDAQ, que permitiu igualmente a visualização bidimensional do mapeamento elementar da superfície da fibra [98].

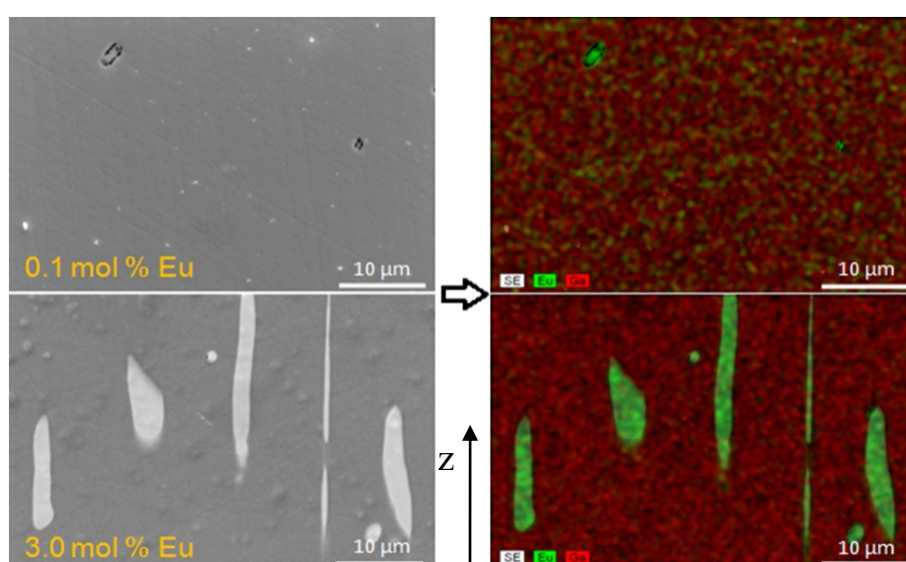


Figura 5.4- Imagens SEM e correspondentes mapas EDS obtidos em superfícies polidas de fibras $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ dopadas com 0,1 e 3,0 mol % Eu.

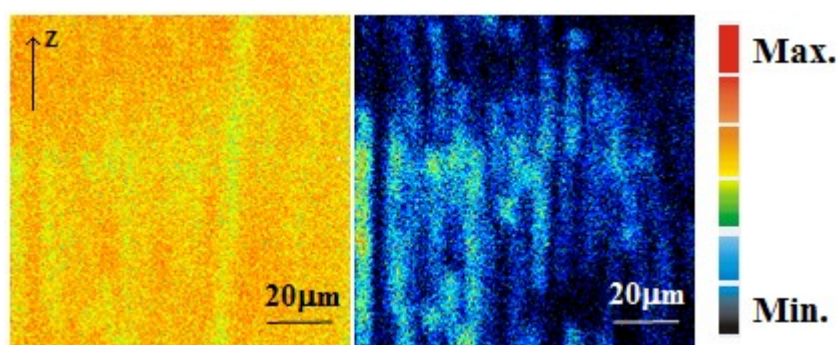


Figura 5.5 - Mapeamentos de concentração elementar (gálio à esquerda, európio à direita), resultantes das análises PIXE e RBS numa região de $106 \times 106 \mu\text{m}^2$ da superfície polida da fibra $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ (3,0 mol %).

Na análise EDS das fibras dopadas com 0,1 mol % Eu detetaram-se precipitados ricos em európio dispersos por toda a matriz, como é visível na figura 5.4.

Quando a percentagem de dopante é elevada para 3,0 mol %, nas regiões de fronteira de grão existe evidência de uma segunda fase cristalina rica em európio como se verifica pelas análises SEM/EDS (figura 5.4) e PIXE (figura 5.5). O alinhamento uniforme da fase rica em európio com o eixo *z* de crescimento da fibra sugere uma alta anisotropia, e torna desejável a obtenção de informação acerca das estruturas cristalinas presentes na amostra, e no caso de esta(s) ser(em) monocristalina(s), a obtenção da direção preferencial de crescimento.

A presença de fases secundárias nas amostras é corroborada pelas análises XRD e Raman, discutidas na secção seguinte, que revelam também que essa segunda fase é um composto ternário de gálio, európio e oxigénio com fórmula química $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$.

5.1.2 Difração de raios-X

Os raios-X, assim apelidados por W. C. Röntgen, correspondem a fótons de elevada energia, com comprimento de onda $\sim 10^{-10}$ m, da ordem da separação interplanar em sólidos cristalinos e portanto ideal para a sua aferição. Ionizam facilmente a maioria dos materiais e possuem elevado poder de penetração, sendo que apenas betão ou chumbo proporcionam uma atenuação eficaz.

A difração de raios-X é uma das técnicas mais utilizadas na caracterização estrutural de materiais cristalinos, baseada no fenómeno com a mesma designação. Permite inferir acerca da estrutura cristalina, dimensões da célula unitária, parâmetros de rede, identificação de fases, tensão residual e textura das amostras. A XRD pode, segundo W. L. Bragg, ser entendida como a “reflexão especular” de um feixe de raios-X incidente em planos de átomos adjacentes num cristal indexados pelos índices de Miller, que satisfazem a seguinte condição:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (5.2)$$

onde *n* é a ordem de difração, λ é o comprimento de onda da radiação-X incidente, d_{hkl} é a distância entre os planos atômicos responsáveis pela difração e θ (designado como ângulo de incidência) é o ângulo entre o feixe incidente e esses planos. O termo $2d_{hkl} \sin \theta$ corresponde à diferença de percurso e quando esta for igual a um número inteiro de comprimentos de onda observa-se então a condição de interferência construtiva levando à observação de máximos de difração num difratograma de raios-X. Na referência [99] poderá ser encontrada uma análise detalhada da física da difração de raios-X.

Na variante da técnica XRD em que a amostra é previamente moída em pó, é importante uma boa homogeneidade da amostra e cristais aleatoriamente orientados. Tem a desvantagem de se perder a informação acerca da orientação preferencial da fibra e consumir as amostras, ao contrário da XRD em cristal. Como apenas os planos refletos (*hkl*) paralelos à superfície dos cristais contribuem para as intensidades refletidas, se a amostra possuir verdadeiramente cristais com orientação aleatória, cada reflexão possível por parte de uma família de planos (*hkl*) será alimentada por igual número de cristais. As posições dos máximos de difração são posteriormente comparadas computacionalmente com uma base de dados internacional (JCPDS - *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) de forma a encontrar correspondência entre os resultados experimentais e um ou mais padrões de referência. As análises foram efetuadas num sistema *X'Pert* da *Phillips*, com radiação $\text{CuK}\alpha_1$ de 1,54056 Å, *slit* de divergência automática e monocromador de grafite.

A figura 5.6 mostra os difratogramas de raios-X para as fibras $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ não dopada, $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ (0,1 mol %), $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ (3,0 mol %) e $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ (37,5 mol %). A posição dos máximos de difração das amostras não dopada e dopada com 0,1 mol % Eu estão de acordo com o padrão de referência da fase com estrutura cristalina monoclinica $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (ICCD 04-008-8217) permitindo inferir que a dopagem com 0,1 mol % Eu não induz o aparecimento de outras fases na amostra, ou estas a existirem estão abaixo do limite de deteção do sistema experimental ou são amorfas.

Para as fibras dopadas com 3,0 mol % Eu, para além da presença da fase $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ foi detetada uma segunda fase com fórmula química $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ (ICCD 00-014-0128) correspondendo à granada de európio e gálio (*Europium Gallium Garnet, EuGaG*), composto ternário que cristaliza numa estrutura cúbica de corpo centrado, com parâmetros de rede $a = b = c = 12,402 \text{ \AA}$. Esta fase cristalina corresponde às zonas de contraste mais claro nas imagens de SEM, nas quais se revelou uma maior concentração de európio (EDS e PIXE). Como esta fase não foi detetada nas amostras $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (0,1 mol %), pode inferir-se que a quantidade de európio nestas fibras é ainda insuficiente para promover o aparecimento da fase EuGaG . Embora tenham sido detetados precipitados ricos em európio, a maior parte dos iões encontra-se dispersa na matriz de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Por outro lado, para as fibras dopadas com 37,5 mol % Eu, apenas foi detetada a fase cúbica EuGaG (figura 5.6), o que corrobora a tendência desta fase se formar na presença de quantidades superiores de európio.

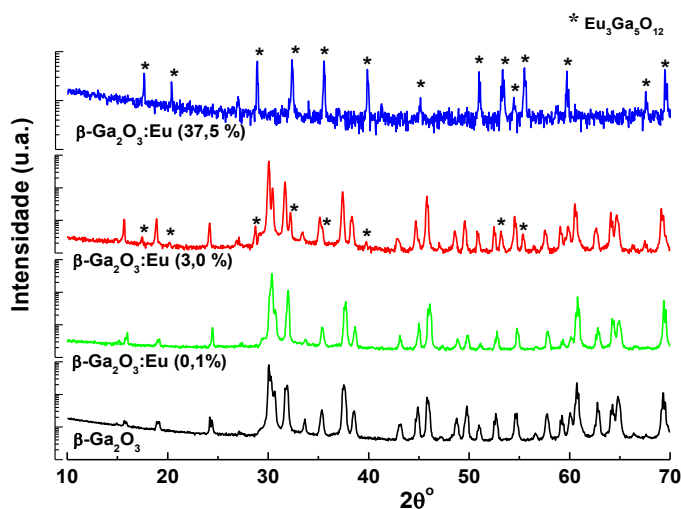


Figura 5.6 - Difratomogramas de raios-X dos pós resultantes da moagem das fibras $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ e $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (0,1%, 3,0 % e 37,5%). O eixo das intensidades está em escala logarítmica para melhor visualização. O varrimento angular foi feito entre os 10-70°, com passo de 0,04° e tempo de integração de 1s.

Para complementar a identificação do número de fases cristalinas, bem como averiguar o seu grau de cristalinidade e determinar, caso exista, a orientação preferencial de crescimento das fibras, foi efetuada uma análise XRD a uma fibra $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (3,0 mol %) crescida a 30 mm.h^{-1} , no Instituto Tecnológico e Nuclear. O arranjo experimental usado está esquematizado na figura 5.7. A fibra foi posta a rodar segundo o seu eixo de crescimento, z , e um detetor colocado no plano perpendicular xy permitiu a identificação de todas as reflexões segundo esse plano.

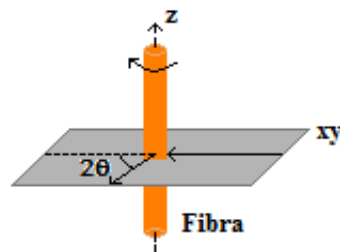


Figura 5.7 - Esquema básico do arranjo experimental para a execução de XRD na fibra $\text{Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ (3,0 mol %). Experiência realizada num sistema Brucker-AXS D8Discover com as linhas $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ colimadas por um espelho de Gobër e uma slit divergente de 0,6 mm. O varrimento angular foi executado com passos de 0,02° e um tempo de integração de 3,8 s.

O espectro do difratograma de raios-X efetuado na fibra encontra-se na figura 5.8. Foram indexadas as fases β -Ga₂O₃ monoclinico (76-0573 ICDD PDF-2), Eu₃Ga₅O₁₂ cúbico (14-0128 ICDD PDF-2) e Eu₃GaO₆ monoclinico (53-1228 ICDD PDF-2). Este resultado revela a possibilidade da presença de Eu₃GaO₆ monoclinico, o qual não tinha sido identificado na análise efetuada aos pós. A diferença destes resultados poderá advir da reduzida quantidade desta fase e do facto da análise ter sido realizada num equipamento de menor sensibilidade. A análise à fibra revela o seu carácter policristalino, uma vez que não se detetou qualquer ausência sistemática no difratograma. Assim sendo, as fibras dopadas com 3,0 mol % Eu não apresentam direção preferencial de crescimento em qualquer das suas fases constituintes.

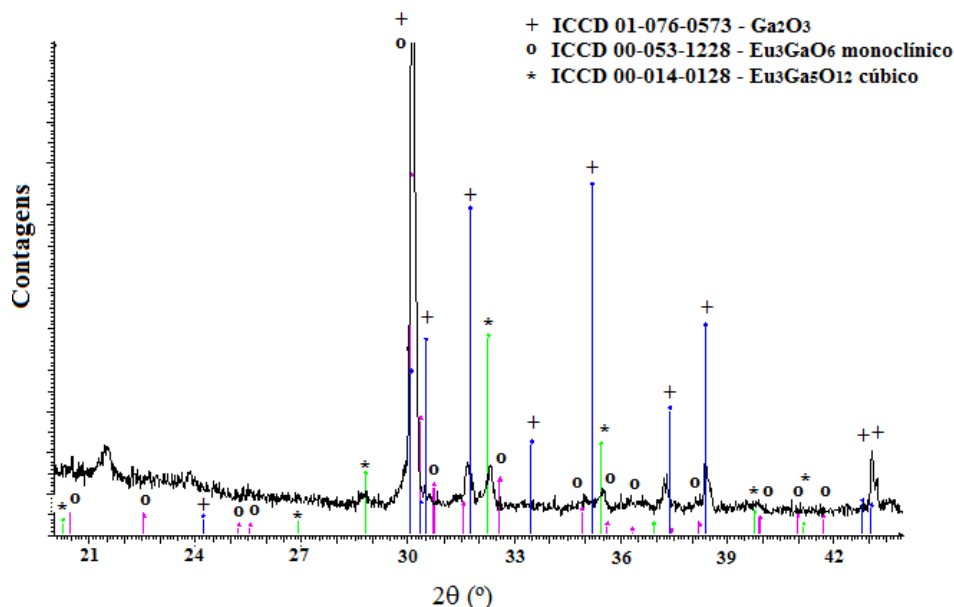


Figura 5.8 - Difratograma de raios-X da fibra β -Ga₂O₃:Eu³⁺ (3,0 mol %).

5.1.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman providencia informação acerca das frequências de vibração de um dado sistema, e é aplicável tanto a gases como a soluções aquosas e sólidos. É uma técnica bastante útil na deteção de espécies químicas, tanto orgânicas como inorgânicas, na medição do grau de cristalinidade de sólidos e também na medição da temperatura de uma dada amostra [100].

Quando radiação interage com a matéria pode ser absorvida ou dispersa. A dispersão elástica (dispersão de Rayleigh) é o fenómeno com a maior probabilidade de ocorrência, não havendo neste caso alteração da frequência da radiação. A dispersão inelástica, ou seja, aquela que resulta de interação da radiação com o material e durante a qual ocorre alteração de energia vibracional do sistema, é um processo inerentemente mais raro. Dentro da dispersão inelástica, pode ainda distinguir-se a dispersão Brillouin e dispersão Raman, que resultam da interação da radiação com fonões acústicos e óticos, respetivamente. A dispersão Raman ocorre para um fóton em cada 10^6 - 10^8 fótons [100], pelo que é necessário o uso de altas densidades de excitação ótica (laser).

As propriedades dos espectros de Raman podem ser explicadas utilizando um modelo semi-clássico e aludindo a uma comparação com a descrição dos fenómenos a nível molecular. Quando o campo elétrico da radiação interage com uma molécula é induzida uma distorção momentânea na nuvem eletrónica em relação aos núcleos, deixando-a num estado de energia instável, denominado por estado virtual, cuja energia é unicamente determinada pela frequência da radiação, já que este estado virtual não corresponde a nenhum estado real da molécula [100]. Devido à sua instabilidade, o sistema regressa espontaneamente ao equilíbrio,

re-irradiando o fóton. No entanto, durante este processo o estado vibracional da molécula pode ser alterado, dando origem à dispersão de Stokes e anti-Stokes, ganhando ou perdendo quantas de vibração (figura 5.9).

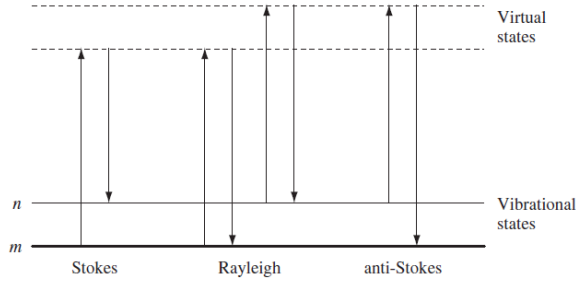


Figura 5.9 - Esquematização das dispersões de Rayleigh, Stokes e anti-Stokes. Adaptado de [100].

No primeiro caso existe absorção de energia por parte da molécula, levando-a do estado fundamental de vibração m para um estado de energia vibracional excitado n , pelo que o fóton disperso terá energia inferior. Na dispersão de anti-Stokes, a molécula transita do estado excitado n para o estado fundamental m , pelo que o fóton disperso terá uma frequência superior. A dispersão de Stokes é mais intensa, uma vez que, à temperatura ambiente, haverá um número muito superior de moléculas em estados de vibração fundamental. Neste trabalho, apenas a dispersão de Stokes das amostras é analisada.

Classicamente, o campo elétrico da onda eletromagnética incidente, E , induz na molécula um dipolo elétrico, μ , dado por [101]

$$\mu = \alpha E = \alpha E_0 \cos 2\pi\nu_0 t \quad (5.3)$$

onde E_0 é a amplitude, ν_0 a frequência e a constante de proporcionalidade α é a polarizabilidade da molécula, que consiste numa medida da facilidade de deslocamento da nuvem de elétrons em relação aos núcleos. Se a molécula vibrar com frequência ν_m e amplitude q_0 em torno da sua posição de equilíbrio, a coordenada nuclear q é expressa por [101]

$$q = q_0 \cos 2\pi\nu_m t \quad (5.4)$$

Para uma pequena amplitude de vibração (considerando válida a aproximação harmónica), α é uma função linear de q (primeiros dois termos na série de Taylor) [101, 102],

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q \quad (5.5)$$

onde α_0 é a polarizabilidade na posição de equilíbrio e $\left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0$ é a taxa de variação da polarizabilidade em ordem à coordenada nuclear avaliada na posição de equilíbrio. Combinando as equações 5.3, 5.4 e 5.5 e após alguma manipulação matemática obtém-se

$$\mu = \alpha_0 E_0 \cos 2\pi\nu_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial\alpha}{\partial q}\right)_0 q_0 E_0 [\cos\{2\pi(\nu_0 + \nu_m)t\} + \cos\{2\pi(\nu_0 - \nu_m)t\}] \quad (5.6)$$

O primeiro termo na equação representa um dipolo elétrico oscilante que irradia luz com frequência ν_0 , enquanto os segundo e terceiro termos correspondem à dispersão de Raman anti-Stokes e Stokes, respetivamente, com frequências $\nu_0 + \nu_m$ e $\nu_0 - \nu_m$. Desde já se conclui que para ocorrer dispersão Raman, é necessário que a variação da polarizabilidade aquando da vibração seja não nula. Por simplicidade, nesta demonstração considerou-se apenas uma coordenada de deslocamento, mas na realidade as três dimensões espaciais implicam [101, 102]

$$\begin{bmatrix} \mu_x \\ \mu_y \\ \mu_z \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{bmatrix} \quad (5.7)$$

onde a matriz quadrada no segundo termo corresponde ao tensor de polarizabilidade. Desta forma, só haverá lugar à dispersão de Raman caso haja pelo menos um elemento não nulo no tensor. Este tensor representa uma superfície de um elipsoide e está de acordo com a simetria da molécula. Assim, para haver dispersão Raman tem que haver mudança de forma, grandeza ou orientação desse elipsoide.

A intensidade de uma transição Raman entre dois estados de vibração, m e n , é proporcional à probabilidade de transição, $|\langle \Psi_m | \alpha | \Psi_n \rangle|^2$, o que combinado com a equação 5.5, resulta em

$$W_{mn} = |\alpha_0 E_0 \langle \Psi_m | \Psi_n \rangle + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 E_0 \langle \Psi_m | q | \Psi_n \rangle|^2 \quad (5.8)$$

Como Ψ_m e Ψ_n são funções próprias do mesmo Hamiltoniano, quando $m \neq n$ elas são ortogonais, resultando que a intensidade das transições é proporcional ao quadrado da derivada da polarizabilidade em ordem ao deslocamento avaliada na posição de equilíbrio, e também ao quadrado do campo incidente. O segundo termo da equação 5.8 é não nulo apenas se [102]

$$\Delta v = \pm 1 \quad (5.9)$$

Esta última expressão é chamada de regra de seleção vibracional de Raman. Transições com Δv superiores ($\pm 2, \pm 3, \dots$), denominadas por sobretons, são proibidas por dipolo elétrico, mas são permitidas para ordens superiores que ganham relevo à medida que o deslocamento q aumenta (devido à inclusão de termos não harmônicos no potencial).

Uma maneira de prever vibrações ativas em Raman é através da Teoria de Grupos. As transições vibracionais Raman entre dois estados m e n são permitidas apenas se

$$\langle i^m, j^m, k^m, l^m, \dots | \alpha | i^n, j^n, k^n, l^n, \dots \rangle \neq 0 \quad (5.10)$$

onde i, j, k, l, \dots representam o número de quantas em cada estado normal de vibração. A equação 5.10 verifica-se quando

$$\Gamma_{sim} \subset \Gamma_i^m j^m, k^m, l^m, \dots \otimes (\Gamma_\alpha \otimes \Gamma_i^n j^n, k^n, l^n, \dots) \Rightarrow \Gamma_i^m j^m, k^m, l^m, \dots \subset (\Gamma_\alpha \otimes \Gamma_i^n j^n, k^n, l^n, \dots) \quad (5.11)$$

onde Γ_{sim} é a representação totalmente simétrica do grupo pontual ao qual a molécula pertence, e Γ_α é a representação irredutível do operador α nesse mesmo grupo. Como a polarizabilidade representa um elipsoide, ela transforma-se segundo as formas quadráticas contidas na respetiva tabela de caracteres [100-102].

Como previamente mencionado, na estrutura cristalina do β -Ga₂O₃ existem duas unidades estruturais de Ga₂O₃ correspondendo a 10 átomos por célula unitária que conduzem a um total de 3x10 modos vibracionais, incluindo modos acústicos. Estes correspondem aos modos envolvidos no ponto Γ (em $\vec{k} = 0$) na representação irredutível do grupo espacial C_{2h}³ [55]

$$\Gamma_{Ga_2O_3} = 10A_g + 5B_g + 10B_u + 5A_u \quad (5.12)$$

dos quais três correspondem a modos acústicos ($A_u + 2 B_u$). Assim, são esperados 27 modos óticos no ponto Γ (figura 5.10), 15 deles ativos em Raman ($10A_g + 5B_g$), e os restantes 12 ativos em Infravermelho (IR), já que o grupo C_{2h} possui ponto de inversão, como se infere da tabela de caracteres 5.1.

Tabela 5.1- Tabela de caracteres do grupo pontual C_{2h}. Adaptado de [102].

C _{2h}	I	C ₂	i	σ_h		
A _g	1	1	1	1	R _z	$\alpha_{xx}, \alpha_{yy}, \alpha_{zz}, \alpha_{xy}$
B _g	1	-1	1	-1	R _x , R _y	α_{xz}, α_{yz}
A _u	1	1	-1	-1	T _z	
B _u	1	-1	-1	1	T _x , T _y	

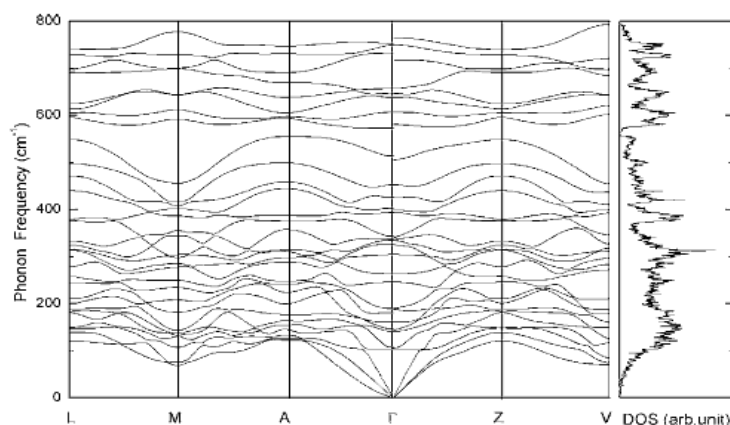


Figura 5.10 - Curvas de dispersão de fonões segundo orientações de maior simetria da ZB e densidade de estados para fonões no cristal $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. No ponto Γ , são 27 os modos óticos. Adaptado de [63].

Neste trabalho, os modos normais de vibração das fibras $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ foram averiguados por espectroscopia Raman à temperatura ambiente, com excitação no visível aos 532 nm por um laser DPSS (*diode pumped solid state*) da *Laser Quantum* modelo *Ventus*, acoplado a um sistema *Jobin Yvon T64000* com uma *grating* de 1800 sulcos/mm) e excitação no UV aos 325 nm (laser He-Cd *Kimmon IK Series* acoplado a um sistema *Jobin Yvon HR800* com uma *grating* de 2400 sulcos/mm). Como quanto maior a energia da radiação de excitação menor será a penetração do feixe na amostra, a espectroscopia de Raman utilizando radiação UV permite uma análise mais localizada superficialmente comparativamente à visível. Em ambos os casos, a configuração do sistema é de retrodispersão, esquematizado na figura 5.11.

As figuras 5.12-a e 5.12-b mostram os modos ativos em Raman sob excitação visível e ultravioleta, respetivamente, para as mesmas amostras analisadas por XRD. Para as fibras $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ não dopada e dopada com 0,1 mol % Eu, os espectros Raman são comparáveis e todas as vibrações foram indexadas de acordo com espectros de informação encontrada na literatura [55, 103], referente a cristais de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Os modos observados podem ser classificados em três grupos vibracionais distintos separados entre si por valores de número de onda superiores a 100 cm^{-1} , sendo que o primeiro grupo é atribuído a translações e vibrações de baixa frequência ($< 200\text{ cm}^{-1}$) de cadeias tetraédricas e octaédricas segundo o eixo *b* (cadeias de rutilo), o segundo grupo corresponde a vibrações de octaedros deformados (frequências entre 310 e 480 cm^{-1}) e o terceiro grupo, de frequências superiores (entre 550 e 770 cm^{-1}), está relacionado com alongamentos e deformações de tetraedros [55, 103].

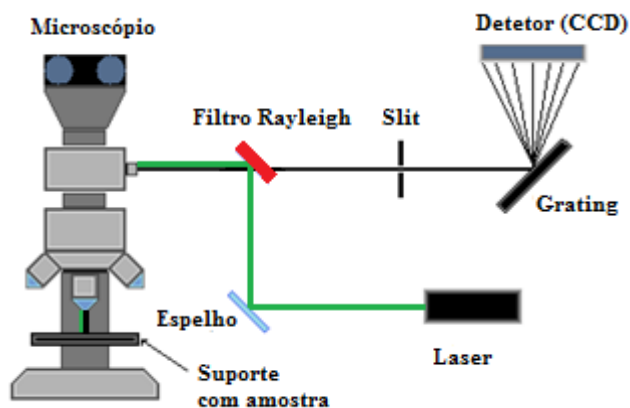


Figura 5.11 - Esquematização do sistema experimental Raman em configuração de retrodispersão.

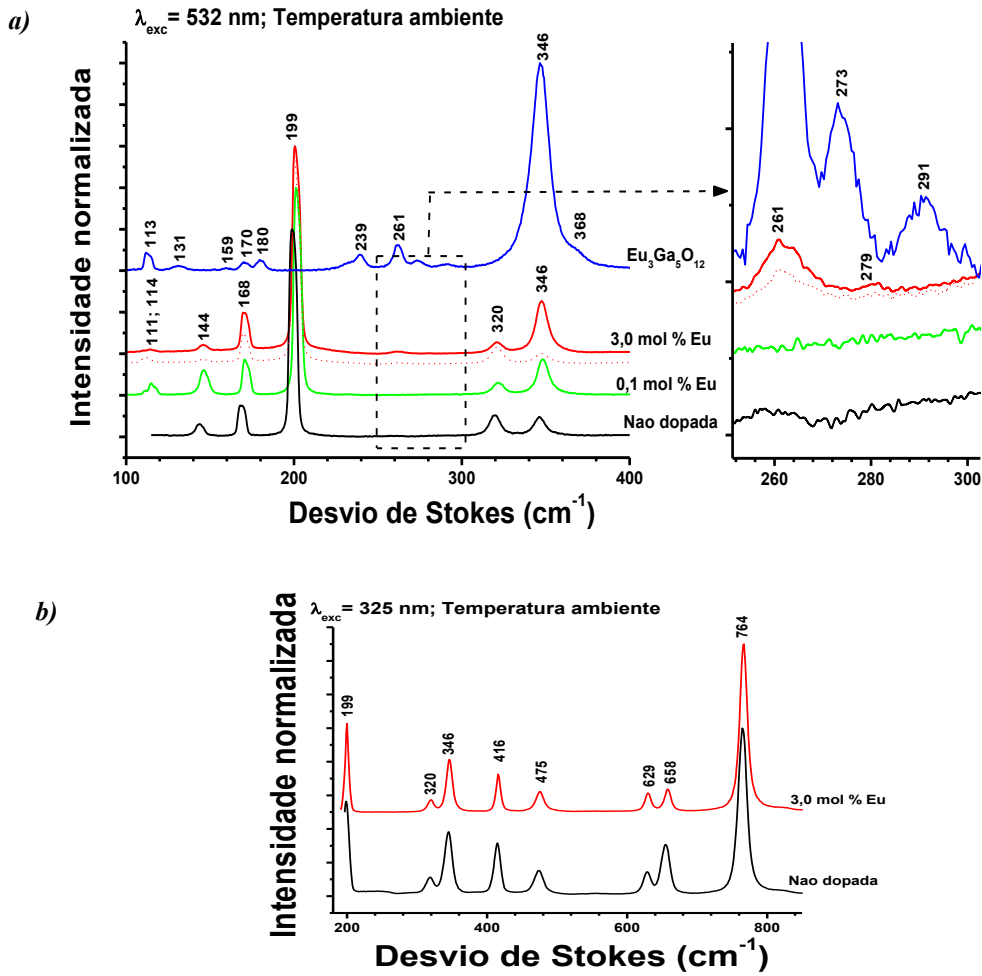


Figura 5.12 - Espectros Raman das fibras obtidos sob excitação de a) 532 nm e b) 325 nm.

Para as fibras $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ (3,0 mol %), além dos modos vibracionais anteriormente mencionados, foram detetados dois modos adicionais situados a 261 cm^{-1} e 273 cm^{-1} (visíveis na figura 5.12-a, à direita), que podem ser indexados a vibrações da fase cúbica EuGaG , mais concretamente a modos vibracionais E_g e T_{2g} , respetivamente [104]. A identificação destes modos vibracionais reforça os resultados da análise por difração de raios-X, a partir dos quais se inferiu a presença desta fase nestas amostras.

A estrutura cristalina do EuGaG pertence ao grupo espacial de simetria O_h^{10} (Ia3d), e basicamente pode ser descrita por tetraedros, octaedros e dodecaedros, sendo que os catiões Ga^{3+} ocupam posições tetraédricas ou octaédricas, os catiões Eu^{3+} ocupam preferencialmente as posições dodecaédricas (embora existam outros mecanismos de incorporação de terras raras em estruturas granada [105, 106]) e os aniões O^{2-} ocupam as posições gerais da célula primitiva [107]. A célula primitiva contém 80 átomos e tem metade do tamanho da célula unitária, que por sua vez contém oito unidades moleculares. Tendo em conta os três graus de liberdade de cada átomo, resulta que na célula primitiva existem 240 graus de liberdade, que podem ser classificados a representação irredutível do grupo O_h no centro da ZB (incluindo modos acústicos) de acordo com

$$\Gamma_{\text{EuGaG}} = 3A_{1g} + 5A_{2g} + 8E_g + 14T_{1g} + 14T_{2g} + 5A_{1u} + 5A_{2u} + 10E_u + 18T_{1u} + 16T_{2u} \quad (5.13)$$

Tabela 5.2 – Tabela de caracteres para o grupo pontual O_h . Adaptado de [102].

O_h	I	$8C_3$	$6C_2$	$6C_4$	$3C_2'(=3C_4^2)$	i	$6S_4$	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6\sigma_d$	
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$
A_{2g}	1	1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	$(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} - 2\alpha_{zz}, \alpha_{xx} - \alpha_{yy})$
E_g	2	-1	0	0	2	2	0	-1	2	0	
$T_{1g} \equiv F_{1g}$	3	0	-1	1	-1	3	1	0	-1	-1	(R_x, R_y, R_z)
$T_{2g} \equiv F_{2g}$	3	0	1	-1	-1	3	-1	0	-1	1	$(\alpha_{xz}, \alpha_{yz}, \alpha_{xy})$
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	
A_{2u}	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	
E_u	2	-1	0	0	2	-2	0	1	-2	0	
$T_{1u} \equiv F_{1u}$	3	0	-1	1	-1	-3	-1	0	1	1	(T_x, T_y, T_z)
$T_{2u} \equiv F_{2u}$	3	0	1	-1	-1	-3	1	0	1	-1	

Como existe centro de inversão, i (ver tabela 5.2), os fonões ou são ativos em Raman, ou ativos em IR, ou inativos. Devido à estrutura cúbica do EuGaG, apenas as espécies A_{1g} , E_g e T_{2g} são ativas em Raman (25 modos no total) e a espécie T_{1u} é ativa em IR (18 modos no total).

A tabela 5.3 sintetiza todos os modos encontrados e respetivas indexações, incluindo resultados experimentais obtidos na literatura para comparação. Em geral existe uma elevada correspondência para todas as indexações, sendo que a possível ausência/presença de certos fonões pode estar associada a outros fenómenos, tais como (1) a orientação da polarização da radiação incidente em relação aos eixos cristalográficos da amostra e aos eixos do laboratório, (2) a potência e frequência do laser e (3) características técnicas do equipamento experimental. Em particular, no caso das fibras β -Ga₂O₃:Eu³⁺ (37,5 mol %), todos os modos Raman identificados foram indexados a cristais de EuGaG, à exceção dos modos aos 632 e 656 cm⁻¹. O primeiro pode ser atribuído a uma espécie de simetria E_g , de acordo com o trabalho de Wadsack *et al.* [108] no DyGaG.

Os espectros Raman com excitação visível foram adquiridos com as amostras orientadas paralela e perpendicularmente ao plano de polarização da radiação incidente. A alteração das intensidades relativas dos modos de vibração (linha tracejada, figura 5.12-a) é consequência de efeitos locais de polarização e indicam uma forte anisotropia, confirmando a natureza texturada das fibras. Estes resultados demonstram qualitativamente o carácter anisotrópico do cristal β -Ga₂O₃ com ou sem dopagem.

5.1.4 Fotoluminescência

A fotoluminescência corresponde a um fenómeno no qual um eletrão num dado sistema material é conduzido para um estado eletrónico excitado através da absorção de fótons de frequência adequada, retomando o seu estado inicial através da emissão de um fóton com a energia correspondente à diferença de energia entre os dois estados eletrónicos envolvidos [72]. É uma técnica não destrutiva, bastante utilizada em semicondutores para inferir quanto à qualidade ótica das amostras em estudo e identificar a presença de níveis eletrónicos no *gap* do material (sejam eles superficiais ou profundos) permitindo aferir quanto à presença de centros óticamente ativos. Em diversos tipos de materiais, muitos dos centros óticos não são observados a altas temperaturas devido à presença de processos não radiativos que competem com os radiativos. Nesse sentido, torna-se particularmente importante a realização de medidas a baixa temperatura uma vez que dessa forma são minimizadas as transições não radiativas ativadas por via térmica. Nesta secção a caracterização das amostras foi apenas realizada a baixa temperatura.

Tabela 5.3- Modos vibracionais determinados experimentalmente neste trabalho para todas as fibras β -Ga₂O₃ crescidas por LFZ, e comparação com a literatura.

β -Ga ₂ O ₃ :Eu (3,0 mol %)	β -Ga ₂ O ₃			Eu ₃ Ga ₅ O ₁₂			
	Trabalho presente (cm ⁻¹)	Dohy <i>et. al.</i> ¹ (cm ⁻¹)	Rao <i>et. al.</i> ² (cm ⁻¹)	Modos ¹	Trabalho presente (cm ⁻¹)	Middleton <i>et al.</i> , ⁴ (cm ⁻¹)	Modos ⁴
111	111			A _g			
114	114			B _g	113	113	E _g
144	147	144		B _g	131	144	A _{1g}
					159	159	T _{2g}
168	169	169		A _g	170	170	T _{2g}
					180	180	T _{2g}
199	199	200		A _g			
						233	T _{2g}
					239	239	T _{2g}
261					261	262	E _g
279					273	273	T _{2g}
					291	291	E _g
						309	T _{2g}
320	318	317		A _g			
346	346	344		A _g	346	346	A _{1g}
	353			B _g			
					368	367	T _{2g}
						407	T _{2g}
416	415	416		A _g	415	415	E _g
475	475	472		A _g			
						507	T _{2g}
				B _g	523	523	A _{1g}
					581	580	T _{2g}
					595	595	T _{2g}
629	628	629		A _g	632		
	651			B _g			
658	657	654		A _g	656		
					683	674	E _g
						736	A _{1g}
764	763	767		A _g			

A PL pode ser dividida em duas grandes classes: a designada intrínseca, na qual existe a participação de dadores e/ou aceitadores intrínsecos à matriz cristalina (envolvendo por exemplo defeitos nativos como lacunas (*vacancies*), interstícios e anti-sítios (*antisites*), e a extrínseca, que se refere à luminescência de impurezas e/ou defeitos extrínsecos à matriz [72]. Embora esta última possa ser observada em amostras não dopadas intencionalmente devido à presença de contaminantes dos processos de crescimento, constitui frequentemente a recombinação dominante em amostras que são intencionalmente dopadas.

Dentro da classe de PL intrínseca, e sob absorção de fótons com energia igual ou superior ao *gap*, a PL banda a banda resulta da recombinação de um elétron que foi promovido à BC com um buraco deixado na

BV. Este tipo de transição é apenas observada em cristais muito puros, uma vez que o potencial perturbador de defeitos/ impurezas induz a captura dos portadores de carga, ocorrendo posteriormente recombinação ótica via estados eletrónicos no *gap* introduzidos por esses defeitos [72].

No âmbito deste trabalho interessa mencionar a emissão em centros localizados como por exemplo, as emissões intrainiônicas de iões metais terras raras (ex. $\text{Eu}^{3+}; f \rightarrow f$) ou de transição (ex. $\text{Mn}^{2+} d \rightarrow d$) [72]. As regras de seleção que governam as transições óticas destes iões no espaço livre correspondem a $\Delta s = 0$ e $\Delta l = \pm 1$ (transições proibidas por spin e paridade - *regra de LaPorte*) embora possa ocorrer relaxação das mesmas quando os iões são embebidos numa matriz cristalina, nomeadamente por mistura de estados de diferente paridade, interação spin-órbita e acoplamento vibracional.

A absorção e emissão de um dado centro localizado podem ser analisadas tendo por base a aproximação adiabática (ou de Born-Oppenheimer) que permite desacoplar o movimento eletrónico do nuclear, dado que a massa dos eletrões é muito inferior à dos núcleos [72].

Desta forma, a função de onda total que é função própria do hamiltoniano que descreve as propriedades dinâmicas do cristal, pode ser expressa como a factorização de uma função de onda eletrónica, $\psi_j(r, R)$ (que depende adiabaticamente das coordenadas nucleares, R) por uma função vibracional $\varphi_{j,n}(R)$ onde j e n representam o estado eletrónico e o número quântico vibracional, respetivamente:

$$\Psi_{j,n}(r, R) = \psi_j(r, R)\varphi_{j,n}(R) \quad (5.14)$$

As características espectrais das transições óticas podem ser interpretadas na base do modelo de coordenada configuracional, esquematicamente representado na figura 5.13. De acordo com o princípio de Franck-Condon, o intervalo de tempo em que decorre a transição entre o estado fundamental e o estado excitado é cerca de 10^3 vezes inferior ao período das vibrações da rede cristalina. Assim é possível considerar que durante o tempo da transição o eletrão ocupa um estado energético estacionário, pelo que no diagrama de coordenada configuracional as transições são representadas por linhas verticais. A ordenada do diagrama representa a energia potencial dos estados fundamental e excitado, que na aproximação vibracional harmónica e é descrita por um paraboloide de energia [72]. Nestas condições, admitindo o acoplamento a um único modo de vibração, a energia potencial do estado fundamental e excitado, E_g e E_e , depende quadraticamente de q como se indica na figura 5.13.

A probabilidade da transição eletrónica, W_{ge} , é proporcional ao quadrado do elemento da matriz de transição, cujo operador corresponde frequentemente ao momento dipolar elétrico (embora no caso dos iões lantanídeos as transições sejam de carácter dipolar magnético ou forçadas por dipolo elétrico). Assumindo válida a aproximação adiabática e tendo presente a nomenclatura da figura 5.13,

$$W_{ge} \propto |\langle \psi_e \varphi_{e,m} | r | \psi_g \varphi_{g,n} \rangle|^2 \quad (5.15)$$

Admitindo que o momento dipolar elétrico é constante e independente de q (princípio de Condon), pode ser demonstrado [72] que a forma espectral da transição é determinada pelo integral de sobreposição das funções de onda vibracionais $\langle \varphi_{e,m} | \varphi_{g,n} \rangle$. A 0 K, a probabilidade de transição entre o primeiro nível de vibração do estado fundamental, $n=0$, para o nível de vibração n do estado excitado, é proporcional à intensidade de absorção, I_{0n} , e a forma espectral esperada é modelada pela distribuição de Poisson $e^{-S} \frac{S^n}{n!}$, com S o factor de Huang-Rhys que mede a intensidade do acoplamento vibrónico. A linha de emissão resultante da transição do nível $m=0$ para o nível $n=0$ é denominada por linha de zero-fonões, com energia E_0 . A sua intensidade aumenta com a diminuição da interação eletrão-fonão, uma vez que é proporcional a e^{-S} . No caso dos iões terra rara óticamente ativos o acoplamento vibracional é baixo e consequentemente as transições óticas correspondem praticamente a transições puramente eletrónicas.

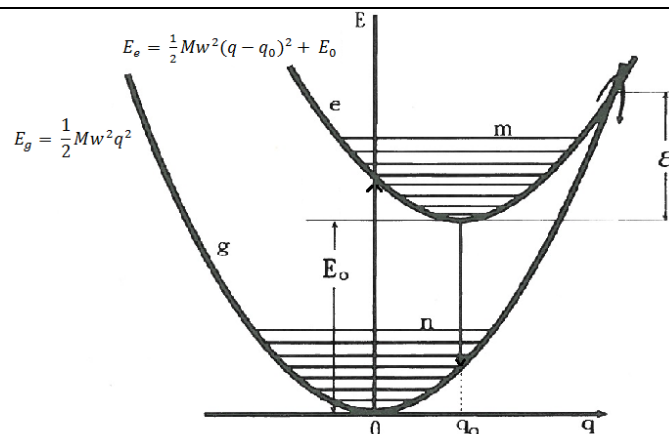


Figura 5.13 - Diagrama de coordenada configuracional de acordo com o princípio de Franck-Condon. A energia potencial do estado fundamental e excitado encontram-se discriminadas, onde M é a massa dos átomos que vibram com frequência w segundo a coordenada normal q . Adaptado de [72].

A fotoluminescência das amostras em estudo foi efetuada por excitação banda a banda ou por excitação com fótons de energia inferior à do *gap*. Por exemplo, para o caso da fibra β -Ga₂O₃ não dopada procedeu-se à excitação da amostra com fótons de 260 nm, aproximadamente de 4,8 eV que corresponde a uma energia próxima do *gap* energético como referido na introdução e no capítulo 1. Para tal, utilizou-se como fonte de excitação uma lâmpada de xénon de 1000 W acoplada a um monocromador e a luminescência da amostra foi dispersa por um monocromador *Spex 1704*, com uma rede de difração (*grating*) de 1200 sulcos/mm, e detetada por um fotomultiplicador arrefecido *Hamamatsu R928*. Para além das medidas de PL foram também realizadas neste trabalho medidas de PLE, com o intuito de se identificar a localização dos estados excitados que povoam a emissão dos centros óticos em estudo. Para este efeito, fixa-se o monocromador de emissão no máximo de emissão dos centros óticos (ex. transições do Eu³⁺) e o monocromador de excitação varre as regiões de maior energia (por ex. no caso do Eu³⁺ varreu a gama 240-500 nm). Os espectros de emissão e excitação foram adquiridos com uma resolução de 0,1 nm e 0,5 nm, respetivamente. Todos os espectros de PLE obtidos foram corrigidos pelo espectro da lâmpada. O sistema encontra-se esquematizado na figura 5.14.

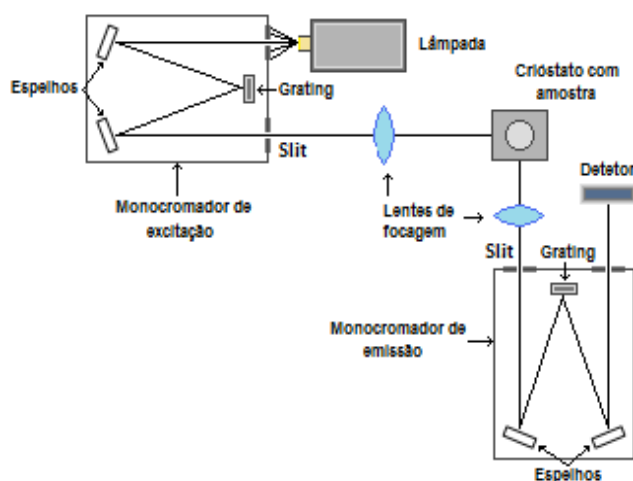


Figura 5.14 - Esquematização do sistema experimental de PL/PLE utilizado para a caracterização das fibras.

A figura 5.15-a ilustra o espectro de PL a 14 K da fibra de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ não dopada, excitada com fótons de 260 nm. A luminescência da amostra é caracterizada por uma banda larga no ultravioleta, com máximo de intensidade aos 377 nm, sobreposta com duas bandas mais estreitas perto dos 438 nm e dos 526 nm, e por uma banda de baixa intensidade centrada aos ~655 nm. Este espectro é muito similar ao obtido por J. Zhang *et al.* [59] (ver figura 1.4, capítulo 1). Nesse trabalho, a banda vermelha foi atribuída à recombinação de pares elétron-buraco de níveis doadores-aceitadores próximos. A semelhança entre os dois espectros óticos permite concluir que a qualidade ótica das fibras não dopadas crescidas pelo método LFZ é análoga à reportada na literatura.

Quando as amostras são dopadas intencionalmente durante o crescimento surgem alterações significativas nos espectros óticos, sendo essas modificações associadas à ativação ótica das impurezas inseridas na matriz, como se infere da figura 5.15-b que ilustra os espectros de PL das fibras $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ intencionalmente dopadas com európio. Em todas as fibras foi detetada a luminescência na região espectral do laranja/vermelho característica dos iões Eu^{3+} , resultante das transições entre os multipletos $^5\text{D}_0$ e $^7\text{F}_j$. A visualização direta do gráfico revela que a emissão do európio é distinta de amostra para amostra sendo dependente não só da concentração do dopante como da velocidade de crescimento das fibras. De facto, os espectros 1) e 2) detetados para as amostras mais dopadas e crescidas a diferentes velocidades refletem a presença de linhas estreitas, de carácter puramente eletrónico, fundamentalmente localizadas na região da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ enquanto para a amostra menos dopada (espectro 4) as linhas alargam e a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ assume um papel mais relevante. Este é também o comportamento observado na fibra dopada com 3,0 mol % crescida a 30 $\text{mm}\cdot\text{h}^{-1}$. As transições do ião de Eu^{3+} na fibra $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ (3,0 mol %) crescida a 10 $\text{mm}\cdot\text{h}^{-1}$ (espectro 2) possuem a menor largura a meia altura (aproximadamente 1 nm) típicas do ião num ambiente cristalino bem definido. As linhas de maior intensidade centram-se aos 591, 592 e 595 nm e são originadas na recombinação que ocorre entre o estado $^5\text{D}_0$ e os estados resultantes do desdobramento por efeito do campo cristalino do multipletto $^7\text{F}_1$. Este espectro é similar ao obtido por Van der Ziel e Van Uitert [109] para iões Eu^{3+} inseridos em cristais de $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, em que a baixa intensidade das transições de $J=0$ para J ímpares é explicada pela proibição imposta pela teoria de Judd-Ofelt. A exceção ocorre para a transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ que é permitida por dipolo magnético e alimentada pelo acoplamento spin-órbita dos multipletos ^5D e ^7F . A observação do desdobramento do estado $^7\text{F}_1$ em três componentes e a ausência da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ (proibida pela regra de seleção $\Delta J \neq 0$ se $J=0$) está em concordância com os resultados esperados para iões em sítios dodecaédricos com simetria local D_2 [110, 111]. Sob estas condições, e como explicitado na tabela 2.1, um estado com $J=2$ deveria desdobrar-se em cinco componentes. Contudo, apenas foi possível resolver uma única linha bem definida, centrada aproximadamente nos 610 nm correspondente à transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$. Esta análise permite pressupor que na amostra de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ (3,0 mol %) crescida a 10 $\text{mm}\cdot\text{h}^{-1}$, para a qual foi detetada por XRD e espectroscopia Raman a fase de $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, a recombinação dominante dos iões de Eu^{3+} é essencialmente proveniente desta matriz, com os iões localizados em sítios de baixa simetria.

O aumento da velocidade de crescimento das fibras mantendo a concentração fixa (espectro 3) dá lugar a um espectro de luminescência distinto do anterior. Neste caso, verifica-se um alargamento heterogéneo das transições ocorrendo uma sobreposição espectral das linhas anteriormente descritas na região das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{1,2}$. Tem sido reportado na literatura [109-112] que nas matrizes $\text{TR}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ os iões de terras raras podem ocupar vários sítios, inclusive sítios não regulares devido a distorções locais de simetria, o que é corroborado pela largura a meia altura das transições e pela presença da transição $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ neste espectro. Por outro lado, a análise de XRD desta fibra crescida a maior velocidade sugere a presença de uma fase monoclinica de $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ o que por si poderá também contribuir para a identificação de iões de Eu^{3+} óticamente ativos em outros locais de baixa simetria. O rácio R entre as intensidades das transições $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ e $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, é normalmente indicativo da assimetria do poliedro de coordenação que envolve os iões de Eu^{3+} numa dada matriz. Pelos cálculos efetuados e presentes na tabela 5.4, pode inferir-se que nesta amostra os iões encontram-se em sítios com simetria mais baixa, comparativamente à fibra crescida a 10 $\text{mm}\cdot\text{h}^{-1}$. Este grau superior de desordem é consistente com a tese de que uma taxa de cristalização superior durante o crescimento das fibras induz maiores tensões mecânicas no cristal, devido a questões cinéticas de cristalização, que resultam no desenvolvimento de fissuras, em ambientes quimicamente não homogéneos e

alterações locais de simetria no cristal. Para além disso, com uma taxa de cristalização superior o tempo de difusão dos iões para as posições preferenciais (dodecaédricas) diminui, o que favorece a sua acomodação em outros sítios da rede cristalina.

Por todos os fatores relevados anteriormente, pode concluir-se que a maioria dos iões responsáveis pela luminescência nestas amostras ($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, 30 mm.h^{-1}) está localizada em sítios de baixa simetria na fase cristalina EuGaG.

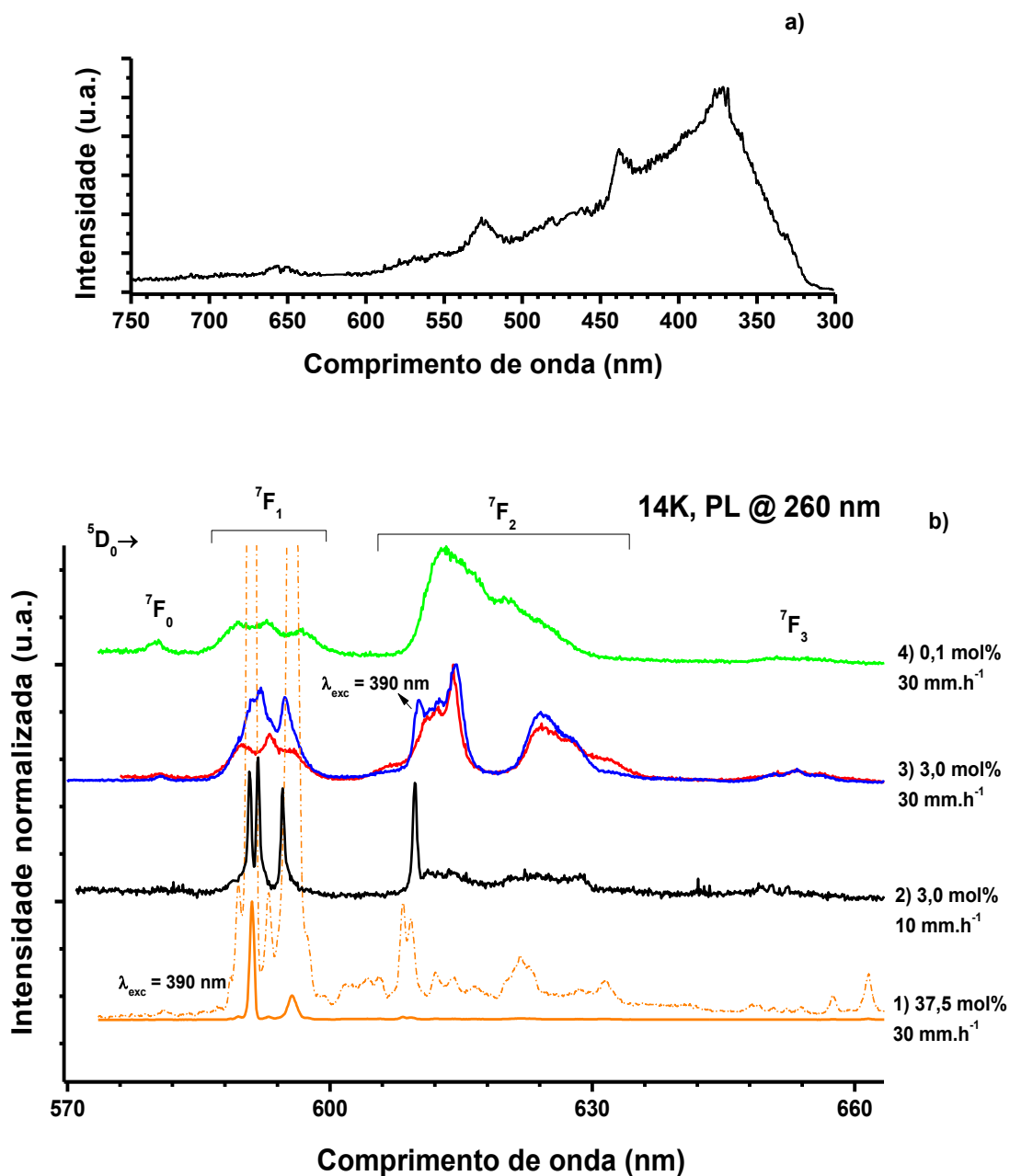


Figura 5.15 - **a)** Espectro de PL a 14 K da fibra $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. **b)** Espectros de PL a 14 K das fibras $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Todos os espectros foram normalizados ao máximo da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, exceto a linha laranja sólida (espectro 1), normalizado a $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$.

Tabela 5.4 – Rácio R para as diferentes fibras $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Eu}$.

Fibra	$\frac{I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)}{I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)}$
$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ (37,5 mol %), 30 mm.h ⁻¹	0,19
$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ (3,0 mol %), 10 mm.h ⁻¹	1,68
$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ (3,0 mol %), 30 mm.h ⁻¹	3,19
$\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ (0,1 mol %), 30 mm.h ⁻¹	3,40

A comparação espectral da emissão intraiónica com a observada nas fibras dopadas com 37,5 mol % Eu^{3+} (figura 5.15-b, espetro 1) para as quais apenas a fase cúbica do EuGaG foi detetada, permite visualizar diferenças significativas. Embora em ambas as matrizes os iões de európio opticamente ativos estejam preferencialmente localizados na fase EuGaG , nas fibras dopadas com 37,5 mol % existe uma concentração superior de iões Eu^{3+} em sítios de simetria mais elevada, como sugere o baixo valor do rácio R para estas fibras. Na rede cúbica do EuGaG , o ião ocupa preferencialmente sítios de coordenação tetraédrica (simetria T_d) e octaédrica (simetria O_h). Sob estas condições, e como mencionado na tabela 2.1, um estado com $J=1$ não é desdobrado e um estado com $J=2$ desdobra-se em dois níveis sob ação do campo cristalino. Contudo, do espetro 1) da figura 5.15-b verifica-se a presença de transições adicionais possivelmente devidas a iões com diferentes meios locais ou mesmo iões em sítios de menor simetria (eventualmente de simetria D_2 , dada a sobreposição de algumas das linhas com o observado no espetro 2).

Para o caso da amostra menos dopada (0,1 mol %) e cujos resultados de XRD revelam apenas a presença da fase de monoclinica $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Eu}$, espetro 4), torna-se óbvio que a emissão dos iões de Eu^{3+} deve-se fundamentalmente a iões em locais de baixa simetria. Nomeadamente, o alargamento heterogéneo das transições óticas, a presença das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{1,2}$, o aumento do rácio R e o aumento da intensidade relativa da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ sugere a presença de um maior número de centros emissores em locais de baixa simetria. Este comportamento poderá estar relacionado com a já discutida natureza policristalina da fibra. O espetro é semelhante ao obtido por C. Louis *et al.* [71] (figura 2.2-b), para fibras crescidas por LHPG, para iões Eu^{3+} inseridos em matrizes Gd_2O_3 monoclinicas (grupo espacial $C2/m$). Nesse caso, o espetro é mais estruturado, o que é explicado pelo facto de as fibras crescidas serem monocristalinas. No entanto, as posições espectrais dos máximos e as intensidades relativas das transições $^5D_0 \rightarrow ^7F_{0,1,2}$ são semelhantes aos obtidos neste trabalho, e são consistentes com a luminescência esperada para iões Eu^{3+} com simetria local C_2 . Note-se o desvio do máximo da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ aos ~610 nm (Eu^{3+} inserido em simetria cúbica, espetro 2 e 3) para os ~612 nm no caso das fibras $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ (0,1 mol %). Este desvio é consistente para iões Eu^{3+} inseridos em duas estruturas distintas como a cúbica e a monoclinica. Assim, apoiado pelo facto de não ter sido detetada a presença da fase cristalina EuGaG através das medidas XRD e Raman, infere-se que os iões se encontram inseridos na matriz $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

A figura 5.16 mostra os espetros de PLE das amostras a baixa temperatura, monitorados na transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$. Os espetros encontram-se normalizados à banda larga de excitação localizada no ultravioleta, através da qual todos os centros emissores são preferencialmente povoados, à exceção do caso da amostra dopada com 37,5 mol %, na qual apenas foi detetada a fase EuGaG . De facto, a localização energética da banda UV coincide com o limiar de absorção previsto para o $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, sugerindo que para o caso das amostras menos dopadas a excitação dos iões seja preferencialmente feita por excitação banda a banda na matriz de gália (espetro 4). A presença da fase granada conduz a alteração na forma espectral e localização energética da banda ultravioleta permitindo pressupor que para além de serem excitados através da matriz de gália os iões são também excitados através de uma banda de excitação localizada ligeiramente a maiores energias (banda de transferência de carga ou da matriz EuGaG distorcida) em concordância com a observação de múltiplos centros sobrepostos mencionados na figura 5.15-b. Por outro lado, para a amostra crescida a 10 mm.h⁻¹ a banda ultravioleta torna-se cada vez mais definida em concordância com uma excitação preferencial de iões localizados na matriz $\text{Eu}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$, que, como ilustrado na figura 5.15-b estão preferencialmente em sítios de simetria D_2 . Para este caso, o espetro de PLE praticamente não revela o limiar de absorção da gália o que

corroborar a interpretação prévia de PL. Por último, o espectro de PLE da amostra que apenas exhibe a fase de EuGaG revela, como seria de esperar, a total ausência da banda violeta associada à absorção da gália. Contudo, é possível ainda detetar uma pequena banda de absorção na região espectral em que os iões de Eu^{3+} em baixa simetria podem ser excitados e o facto de não se observar um nítido limiar de absorção para a fase cúbica EuGaG pressupõe que o *gap* deste material seja mais elevado do que a gama de energias em estudo. Esta análise permite ainda corroborar a presença de iões de európio em diferentes posições de simetria local nesta fibra.

Por outro lado, e como se infere dos espectros de PLE, o povoamento da emissão dos diferentes centros de Eu^{3+} pode ser feito via excitação ressonante nos estados excitados dos iões. A alteração da forma espectral e localização energética destes estados é consistente com a tese de que os centros emissores correspondem a iões em ambientes e/ou simetrias locais distintas.

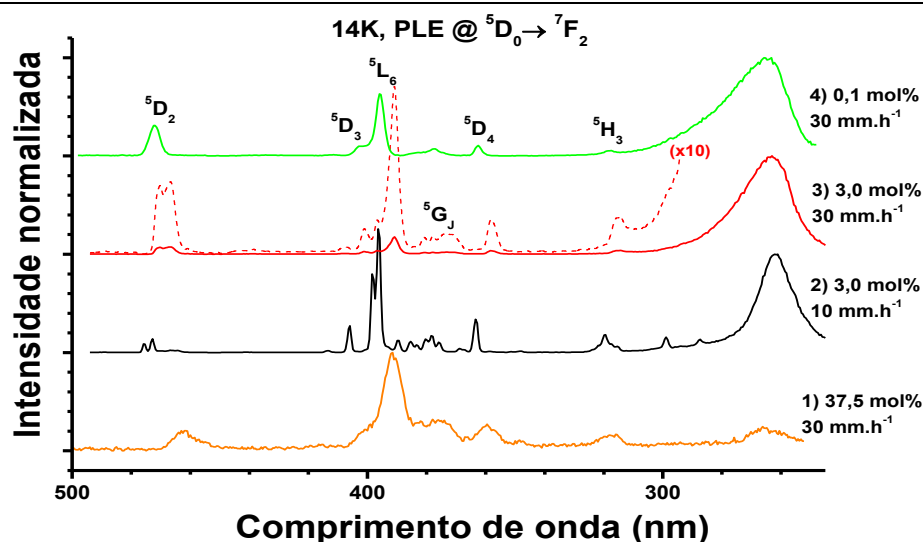


Figura 5.16 - Espectros de PLE a 14 K das fibras $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, com o monocromador de emissão fixo no máximo da transição $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$.

5.2 Fibras ZnGa_2O_4

Com o objetivo de estudar a matriz volumétrica ZnGa_2O_4 para aplicação em *fósforos*, foram crescidas por LFZ fibras cristalinas a partir de precursores com a mistura $\text{ZnO}:\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (1:1), a uma velocidade de 30 mm.h^{-1} . Como é visível na figura 5.17, as fibras resultantes são opacas e com uma coloração acastanhada. As fibras foram caracterizadas por SEM, SEM/EDS, XRD espectroscopia Raman e PL de modo a se obter informação morfológica, estrutural e ótica das amostras. Como referido no capítulo 3, sob excitação banda a banda ($E_g \sim 4,4\text{-}5 \text{ eV}$ [29, 31, 32]) a emissão dominante da matriz de ZnGa_2O_4 corresponde a uma banda larga não estruturada na região azul do espectro eletromagnético [31, 41, 47] (figura 3.3). No caso do estudo realizado neste trabalho as fibras foram excitadas com fótons de energia inferior ao *gap* utilizando-se um laser de He-Cd (325 nm; 3,81 eV). Sob estas condições de excitação a amostra exhibe à temperatura ambiente uma intensa luminescência de cor verde (ver figura 5.21). Dado que as amostras não foram intencionalmente dopadas as hipóteses mais prováveis para a natureza do centro ótico correspondem a defeitos intrínsecos ou impurezas contaminantes. Em particular, o estudo descrito à frente neste subcapítulo permitiu concluir que a luminescência se deve à presença do manganês na rede devido a eventuais contaminações (1) no moinho, na câmara de crescimento ou outro equipamento laboratorial ou (2) inerente ao pó comercial de ZnO usado (ver tabela 4.1), cuja concentração máxima, avaliada pelo fabricante em 0,001 mol %, é passível de gerar

luminescência mensurável, como mostrado experimentalmente na literatura [50]. A luminescência verde foi associada à emissão do intrainiônica do Mn^{2+} e a presença da impureza neste estado de carga foi corroborada por medidas de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) realizadas no Departamento de Física e que não são objeto de estudo neste trabalho.

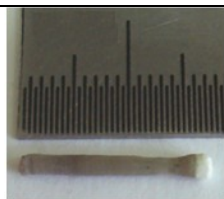


Figura 5.17 - Aparência visual da fibra $ZnGa_2O_4$

5.2.1 Microanálise por SEM e SEM/EDS

A análise SEM das seções longitudinais das fibras $ZnGa_2O_4$, figura 5.18, revelou uma natureza marcadamente policristalina, apresentando fronteiras de grão sem uma direção preferencial de orientação. Essas fronteiras de grão demarcam domínios com contrastes diferentes, indicando que a fibra é polifásica. A análise SEM/EDS na mesma região, revelou uma concentração superior de átomos de gálio nas regiões de contraste mais claro, enquanto a distribuição de átomos de zinco é mais homogênea.

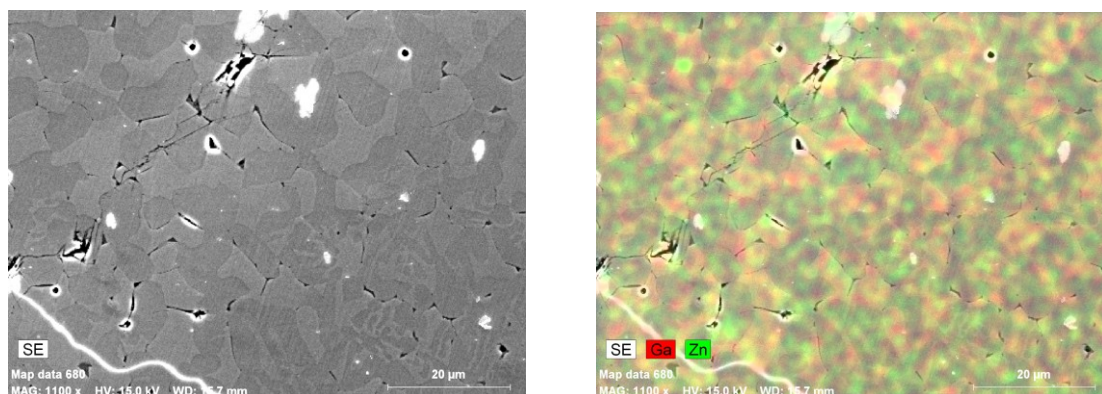


Figura 5.18 - Imagem SEM e sua sobreposição com mapeamentos EDS para a fibra de $ZnGa_2O_4$.

5.2.2 Difração de raios-X

A figura 5.19 mostra o difratograma de raios-X da fibra de galato de zinco em duas zonas distintas da fibra, previamente moídas em pó. Em ambos os casos, foi possível indexar os máximos de difração a duas fases distintas, o β - Ga_2O_3 e o $ZnGa_2O_4$ cúbico (ICCD 01-075-6742). É referido na literatura que a maioria dos óxidos com a estrutura espinela AB_2O_4 mostra solubilidade sólida com outros óxidos da forma B_2O_3 [31, 113], de modo que a solubilidade do β - Ga_2O_3 no c - $ZnGa_2O_4$ é consistente com estes resultados. Adicionalmente, os resultados de XRD indicam também a presença da fase wurtzite do ZnO (ICCD 04-008-8196). As intensidades relativas dos máximos de difração originados pelas famílias de planos das fases presentes diferem visivelmente nas duas zonas da fibra analisadas, sugerindo heterogeneidade estrutural.

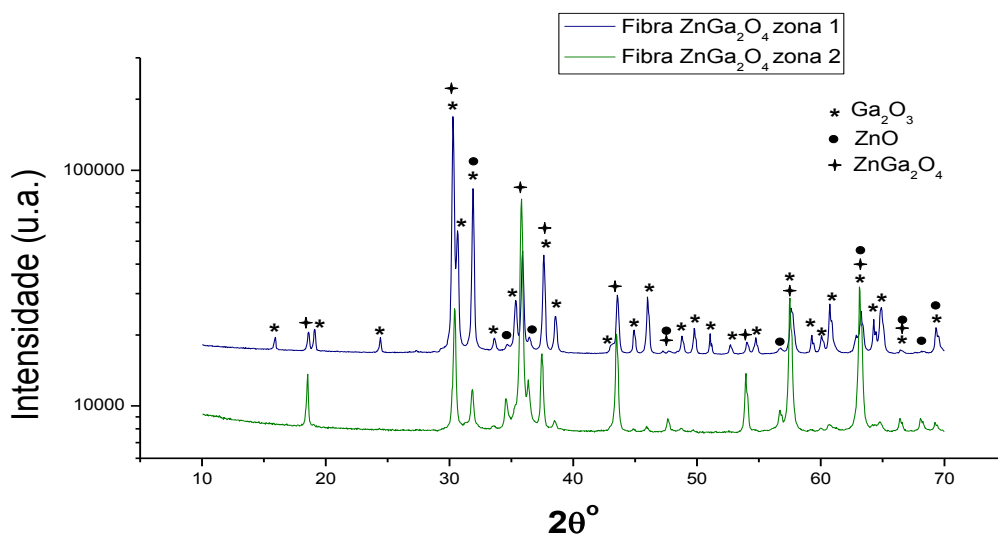


Figura 5.19 - Difratoformas de raios-X de pós resultantes da moagem das fibras $ZnGa_2O_4$, em zonas distintas. Efetuado no mesmo sistema e com os mesmos parâmetros dos difratogramas das fibras $\beta-Ga_2O_3$.

5.2.3 Espectroscopia Raman

Para complementar a análise estrutural da fibra $ZnGa_2O_4$ foram efetuadas medidas de dispersão Raman, sob excitação UV, na mesma configuração de retrodispersão usada para a caracterização das fibras $\beta-Ga_2O_3$. As medidas foram efetuadas numa superfície longitudinal polida.

Como previamente mencionado, na estrutura cristalina do $c-ZnGa_2O_4$ pertencente ao grupo espacial O_h^7 , existem oito unidades moleculares de $ZnGa_2O_4$, o que resulta em 56 átomos por célula unitária que conduzem a um total de 3×56 modos vibracionais incluindo os modos acústicos. Estes correspondem aos modos envolvidos no ponto Γ (em $\vec{k} = 0$) na representação irreduzível do grupo espacial O_h^7

$$\Gamma_{ZnGa_2O_4} = A_{1g} + E_g + T_{1g} + 3T_{2g} + 2A_{2u} + 2E_u + 4T_{1u} + 2T_{2u} \quad (5.16)$$

De forma idêntica à matriz de EuGaG, analisada na secção 5.1.3, a existência de centro de inversão, i (ver tabela 5.2, secção 5.1.3) no grupo pontual O_h implica que os fonões ou são ativos em Raman, ou ativos em IR, ou inativos. O $c-ZnGa_2O_4$ tem igualmente estrutura cúbica pelo que apenas as espécies A_{1g} , E_g e T_{2g} são ativas em Raman (5 modos no total) e a espécie T_{1u} é ativa em IR (4 modos no total). Estes modos foram calculados teoricamente e obtidos experimentalmente na literatura [114, 115], e encontram-se na tabela 5.5 para comparação com os obtidos experimentalmente neste trabalho.

Tabela 5.5- Modos vibracionais determinados neste trabalho para as fibras $ZnGa_2O_4$ crescidas por LFZ, e comparação com a literatura. Apenas os modos que pertencem à fase $ZnGa_2O_4$ são mostrados. Para os restantes modos detetados, pertencentes à rede do $\beta-Ga_2O_3$, ver tabela 5.3, secção 5.1.3.

Modos Raman	Trabalho presente (cm ⁻¹)	Teórico ^a (cm ⁻¹)	Experimental ^b (cm ⁻¹)
T_{2g}	-	187	-
E_g	-	408	638
T_{2g}	-	491	467
T_{2g}	609	626	611
A_{1g}	713	722	714

^a Ref. [114], ^b Ref. [115].

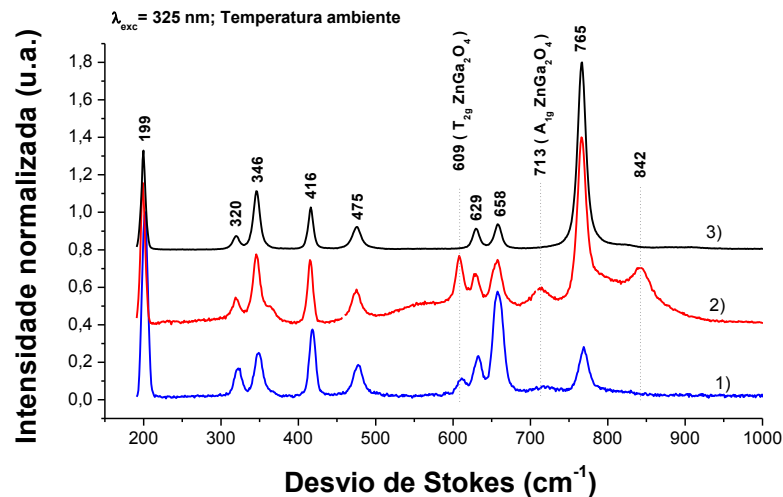


Figura 5.20 - Espectros Raman da fibra ZnGa_2O_4 , obtidos em duas zonas distintas (espectros 1 e 2), e da fibra $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ não dopada (espectro 3), crescida e caracterizada neste trabalho (subcapítulo 5.1).

Na figura 5.20 ilustra-se os espectros Raman da fibra ZnGa_2O_4 em duas zonas distintas e o espectro Raman da fibra $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, para comparação. A posição espectral e intensidades relativas dos máximos sugerem a presença da fase $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nas duas zonas analisadas. Adicionalmente foram detetados máximos aos 560, 609, 713 e 842 cm^{-1} . Os dois modos aos 608 cm^{-1} e 713 cm^{-1} podem ser atribuídos a espécies T_{2g} e A_{1g} do cristal ZnGa_2O_4 . O modo E_g não foi detetado, e existe grande controvérsia sobre a sua posição espectral, tendo em conta a discrepância entre o valor esperado teoricamente e o obtido experimentalmente (tabela 5.5). Por outro lado, foi detetado um modo aos 842 cm^{-1} numa das duas zonas investigadas na fibra de galato de zinco (figura 5.20, espectro 2), que não foi reportado na literatura disponível.

5.2.4 Fotoluminescência

Nas medidas de PL da fibra ZnGa_2O_4 a excitação foi efetuada com a linha de 325 nm de um laser de He-Cd (*Kimmon IK Series*), e a emissão coletada por um monocromador de geometria idêntica ao usado para caracterizar a emissão das fibras $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Como referido, sob estas condições de excitação a fibra exibe, à temperatura ambiente, uma intensa luminescência verde como se visualiza na figura 5.21. A 14 K, é visível a presença de uma banda assimétrica centrada a 504 nm (2,46 eV) sobreposta a uma banda larga a menores energias com o máximo de emissão localizado sensivelmente a 516 nm (2,4 eV). Para além destas observa-se ainda uma banda larga não estruturada aos ~ 650 nm e uma emissão menos intensa aos ~ 700 nm. A localização energética e forma espectral das bandas localizadas aos ~ 500 nm e aos ~ 700 nm são consistentes com as transições intra- $3d^5$ e intra- $3d^3$ dos iões metais de transição Mn^{2+} e Cr^{3+} na rede do c- ZnGa_2O_4 [31, 40, 47, 50, 116-118]. Em particular, a emissão verde do Mn^{2+} envolve estados eletrónicos com diferentes multiplicidades de *spin* e, como esperado em tais situações de baixa probabilidade de transição, o tempo de vida da emissão é longo. De facto, cortando subitamente a excitação, é possível observar-se fosforescência da amostra durante alguns ms.

Contrariamente ao detetado na emissão das fibras à base de gália, a luminescência verde das amostras de galato de zinco é observável até à temperatura ambiente. No decorrer desta secção explorar-se-á o comportamento desta emissão.

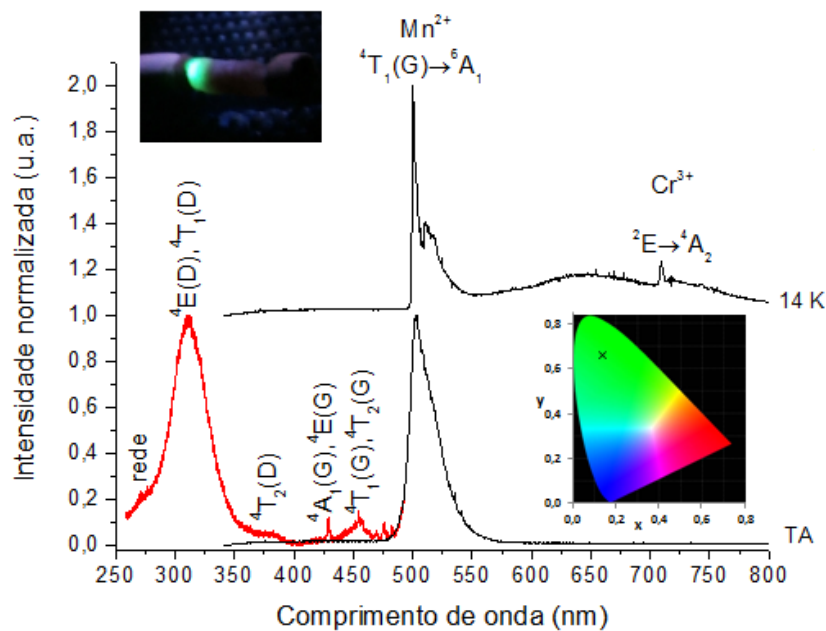


Figura 5.21 - Espectros de PL e PLE à temperatura ambiente (linha preta e vermelha, respectivamente) e espectro de PL a 14 K. É também visível, no canto superior esquerdo, a imagem da luminescência da amostra à TA, sob excitação laser UV (325 nm), e no canto inferior direito, o respectivo diagrama de coordenadas CIE (Commission internationale de l'éclairage). As coordenadas calculadas são $x=0,1394$ e $y=0,6650$.

As orbitais externas dos íons metais de transição não estão espacialmente escudadas (como acontece para os íons lantanídeos analisados anteriormente) e, conseqüentemente, são particularmente sensíveis aos efeitos de campo cristalino. Por exemplo, a transição entre o primeiro estado excitado e o nível fundamental do íon Mn^{2+} incorporado em matrizes cristalinas tem sido reportada como ocorrendo desde o azul ao infravermelho em diferentes redes [50, 72, 116, 119-122]. O acoplamento spin-órbita dos elétrons da orbital 3d resulta na formação dos termos 6S , 4G , 4P , 4D e 4F do íon livre (figura 5.22-b), por ordem crescente de energia tomando como referência o termo 6S (estado fundamental).

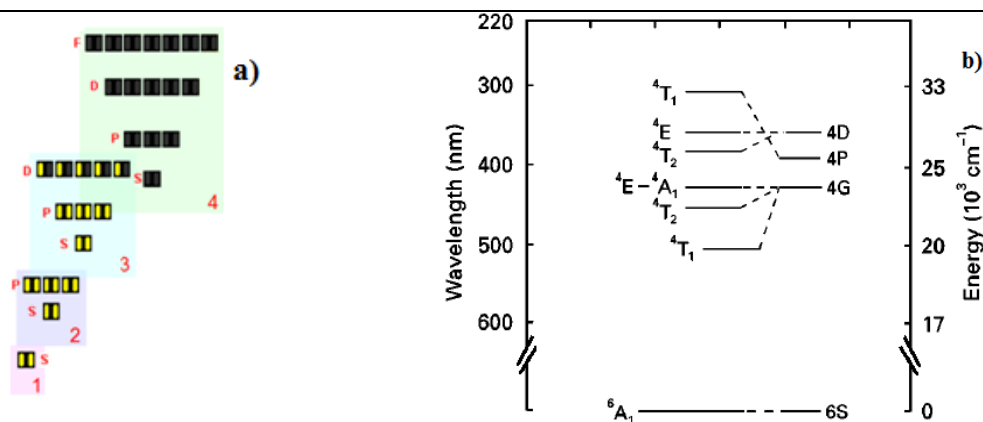


Figura 5.22 - **a)** Esquema da configuração eletrônica do íon Mn^{2+} . Adaptado de www.webelements.com. **b)** Esquema dos termos de energia do íon Mn^{2+} livre, resultantes do acoplamento spin-órbita dos elétrons da orbital 3d, e respectivo desdobramento no campo cristalino T_d . Adaptado e modificado de [50].

Quando incorporado num cristal cúbico, o nível 6S não se decompõe (designando-se por 6A_1) enquanto os estados quartetos desdobram-se por ação do campo cristalino. Em particular, o quarteto 4G decompõe-se nos estados 4T_1 , 4T_2 , 4E e 4A_1 em ordem crescente de energia, em simetria tetraédrica. Na estrutura cúbica do $ZnGa_2O_4$, o ião Mn^{2+} substitui preferencialmente o ião Zn^{2+} [116], o que significa que ficará em coordenação tetraédrica com quatro iões O^{2-} , e portanto, inserido num ambiente de simetria T_d (cuja tabela de caracteres se indica na tabela 5.6). Em T_d as componentes do operador dipolar elétrico transformam-se de acordo com a representação T_2 e as transições permitidas por dipolo elétrico correspondem a $A_1 \leftrightarrow T_2$, $A_2 \leftrightarrow T_1$, $E \leftrightarrow E$, $E \leftrightarrow T_2$. Contudo na estrutura espinela o ião Mn^{2+} pode ainda ocupar diferentes locais de simetria se consideramos distorções locais da rede ou a substituição (menos provável) de iões de gálio. No primeiro caso espera-se uma simetria mais baixa que T_d , no segundo a simetria local deverá ser O_h [116]. De acordo com estes autores a banda localizada a 504 nm deve-se essencialmente a transições intraiónicas do Mn^{2+} em simetria T_d , a localizada a 516 nm a transições do ião localizado em locais de menor simetria devido à distorção da rede e uma banda a 530 nm devida ao ião em simetria octaédrica. Nas fibras em análise apenas se identificaram as duas bandas localizadas a 504 nm e 516 nm (figura 5.21). Admitindo válido o modelo proposto por Tran *et al.* [116] a relação de intensidades detetada nas fibras permite identificar que a recombinação é dominada por iões em simetria cúbica (T_d) embora a contribuição de iões de Mn^{2+} em simetria distorcida seja elevada. Este facto pode estar também relacionado com a natureza policristalina da fibra, sugerindo que a mesma promova locais de maior distorção da estrutura.

Tabela 5.6 - Tabela de caracteres do grupo pontual T_d . Adaptado de [102].

T_d	I	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
A_1	1	1	1	1	1	$\alpha_{xx} + \alpha_{yy} + \alpha_{zz}$
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	$(\alpha_{xx} + \alpha_{yy} - 2\alpha_{zz}, \alpha_{xx} - \alpha_{yy})$
$T_1 \equiv F_1$	3	0	-1	1	-1	(R_x, R_y, R_z)
$T_2 \equiv F_2$	3	0	-1	-1	1	(T_x, T_y, T_z)

Embora a localização energética da transição ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ dos iões de Mn^{2+} em simetria tetragonal na matriz de $ZnGa_2O_4$ seja consensual na literatura [31, 40, 47, 50, 116-118] o mesmo não se pode dizer quanto à localização dos estados excitados do ião na matriz e mecanismos de povoamento da emissão. As medidas de PLE reportadas [31, 47, 50, 117] indicam por um lado que a emissão do ião pode ser observada sob excitação banda a banda ($\sim 4,4$ eV; ~ 280 nm) ou através da excitação ressonante através de estados excitados do ião (representados na figura 5.22-b), como também se conclui do espectro de PLE ilustrado na figura 5.21 (medido à temperatura ambiente e monitorado a 504 nm). Contudo, alguns autores [31, 117] identificaram que utilizando fótons de menor energia (vermelho) promoviam a observação da emissão do Mn^{2+} não tendo ficado claro quais os mecanismos envolvidos neste processo. O trabalho aqui desenvolvido não nos permitiu efetuar medidas de PLE a menores energias e clarificar esta controvérsia. Contudo, uma provável hipótese poderá estar relacionada com a transferência de energia entre as impurezas contaminantes de Cr^{3+} e Mn^{2+} , situação que se pretende esclarecer em trabalhos futuros, crescendo amostras intencionalmente dopadas com os respetivos iões. Paralelamente, também por esclarecer está o facto de muitos autores referirem que a emissão do Mn^{2+} apenas se torna particularmente intensa quando as amostras são sujeitas a tratamentos térmicos em vazio [31, 47, 50, 117]. No caso em estudo, as fibras foram crescidas ao ar e mesmo sem serem intencionalmente dopadas detetou-se uma intensa emissão verde à temperatura ambiente, refutando a necessidade de tratamentos térmicos posteriores em vazio.

O interesse que a comunidade científica possui na realização de *fósforos* verdes eficientes baseados no galato de zinco tem estado em evidência nos trabalhos recentemente publicados [41] e que apenas visam o estudo das características espectrais à temperatura ambiente. Contudo, um estudo do comportamento da emissão em função da temperatura fornece uma análise mais detalhada dos processos fundamentais que estão na origem da emissão detetada a altas temperaturas. A evolução do comportamento da emissão verde dos

ções Mn^{2+} em simetria T_d e sítios de menor simetria está indica na figura 5.23. Dela se infere um decréscimo da intensidade de emissão em toda a gama de temperaturas estudadas.

Contrariamente ao caso do íon de Eu^{3+} para o qual se observa um acoplamento vibracional fraco, sendo as transições praticamente puramente eletrônicas, a emissão do Mn^{2+} é caracterizada por ser larga e não estruturada, refletindo um forte acoplamento à rede. A evolução da intensidade da luminescência com a temperatura pode ser analisada à luz do diagrama de coordenada configuracional, ilustrado na figura 5.13. Neste, o mínimo de energia potencial do estado excitado está deslocado de q_0 do mínimo correspondente ao estado fundamental. Tal origina o cruzamento de estados vibrônicos (eletrônicos+vibracionais), num ponto de energia ε (ou E_a). O aumento de temperatura promove o povoamento de níveis vibracionais de maior energia e quando os processos não radiativos competem com os radiativos observa-se um decréscimo na intensidade de emissão. A energia de ativação para os processos não radiativos pode, na maioria dos casos, ser determinada a partir da evolução da intensidade de luminescência com a temperatura. Admitindo um único canal de desexcitação não radiativa e desprezando a possibilidade de efeito de túnel entre dois estados, a probabilidade de transição não radiativa, W_{nr} , é proporcional a $\exp(-E_a/kT)$, considerando uma descrição clássica [72, 120]. Admitindo que a baixa temperatura os processos não radiativos são desprezáveis, a eficiência quântica de luminescência, η , é descrita por

$$\eta \propto \frac{I(T)}{I(0)} = \frac{W_r}{W_r + W_{nr}} = \frac{1}{1 + C e^{-\frac{E_a}{kT}}} \quad (5.17)$$

onde $I(T)$ e $I(0)$ são as intensidades da luminescência à temperatura T e a (idealmente) 0 K, respetivamente, W_r é a probabilidade de transição radiativa, k a constante de Boltzmann e C um fator pré-exponencial. A figura 5.24 mostra os ajustes, através da equação (5.17), da evolução da intensidade integrada em função do inverso da temperatura para a emissão dos dois centros óticos do Mn^{2+} na matriz de $ZnGa_2O_4$.

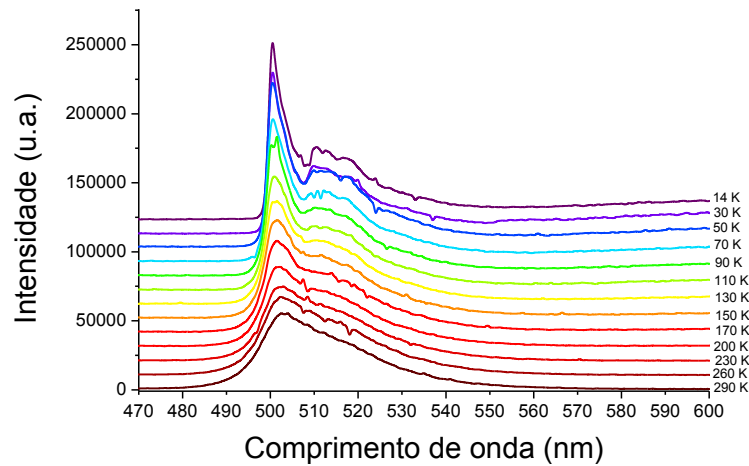


Figura 5.23 - Espectros de PL da fibra $ZnGa_2O_4$, na gama de temperaturas de 14-290 K, obtidos por excitação no ultravioleta (325 nm).

A extinção térmica da luminescência para a transição ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ do Mn^{2+} nas fibras de galato de zinco é descrita por energias de ativação de $17,43 \pm 4,60$ meV e $19,16 \pm 6,22$ meV, para o caso em que o íon se encontre em simetria T_d ou em mais baixa simetria. Este cálculo sugere que, para ambos os centros, o decréscimo da intensidade da luminescência esteja associado à separação de cerca de 20 meV entre dois estados eletrônicos, não sendo de momento possível garantir que este efeito se manifesta no estado emissor ou no povoamento.

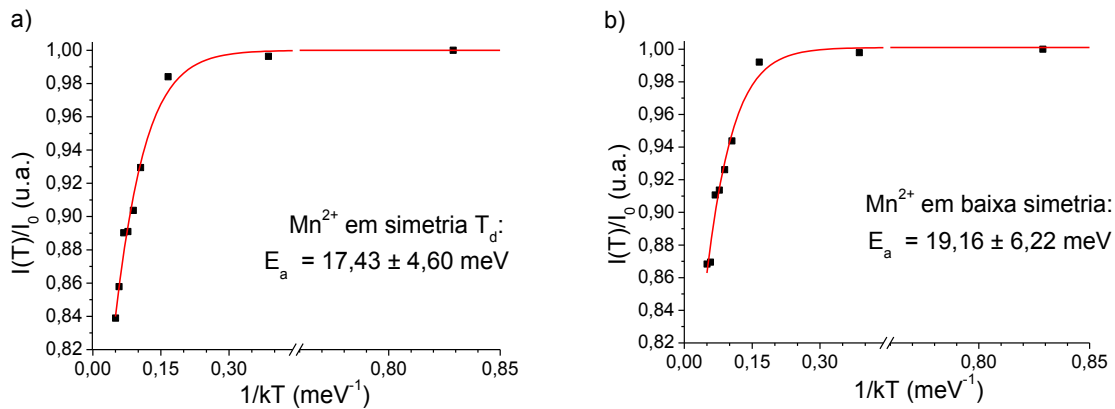


Figura 5.24 - Intensidade integrada das transições intrainiônicas ${}^4T_1 \rightarrow {}^6A_1$ normalizadas a baixa temperatura (14 K), em função de $1/kT$, para centros em **a)** baixa simetria e **b)** simetria T_d . A curva de ajuste e os parâmetros obtidos também estão representados.

5.3 Filmes ZnO:Ga₂O₃

Durante o crescimento das fibras de ZnGa₂O₄ foi visível a evaporação de material, que se depositou no espelho refletor plano que intersesta o eixo z (figura 4.1-b, capítulo 4). Com vista à identificação da estequiometria do material evaporado, explorou-se o crescimento de filmes deste material utilizando o mesmo sistema experimental com algumas variantes. A figura 5.25 mostra o arranjo experimental e a técnica usada, que é denominada por LAFD. Um precursor é posto a rodar e a radiação laser é focada na sua parte superior de modo a promover a vaporização do material. Perpendicularmente ao precursor, a uma distância d , está colocado um substrato de silício orientado segundo a direção (111) no qual se depositará o material evaporado do precursor. A rotação do substrato visa obter uma superior homogeneidade do filme.

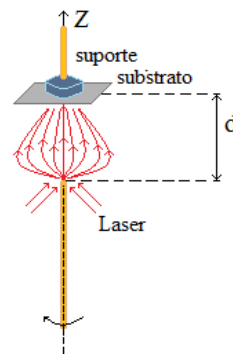


Figura 5.25 - Esquematização da técnica LAFD, implementada no sistema LFZ. No crescimento dos filmes, a distância d foi fixa nos 7 mm.

A técnica de LAFD foi então usada com o intuito de se promover o crescimento de filmes de ZnGa₂O₄ que permitissem uma exploração inicial das potencialidades do método para a produção de fósforos luminescentes. Paralelamente e tendo presente que de acordo com a literatura [31, 47, 50, 118] o crescimento em atmosferas redutoras favorecia um aumento da intensidade da emissão verde, optou-se por efetuar dois tipos de deposição dos filmes ZnO:Ga₂O₃ ao ar e pressão atmosférica e sob condições de baixo vácuo (~0,5 atm). Em ambos os casos utilizou-se uma potência do laser de 50 W.

A morfologia dos filmes foi analisada por SEM e está ilustrada na figura 5.26. Como se pode observar nas imagens de SEM, ocorrem alterações do tamanho do grão em função da atmosfera de crescimento, sendo que o tamanho do grão dos filmes crescidos em vácuo é aproximadamente duas ordens de grandeza superior em relação aos filmes crescidos ao ar (figuras 5.26-b,c).

Os filmes crescidos em vácuo são constituídos por grãos nanométricos que se agregam formando aglomerados micrométricos. Pontualmente também se formam aglomerados aproximadamente esféricos com uma ordem de grandeza superior ao grão base, os quais são visíveis na figura 5.26-a.

Análises SEM/EDS revelaram uma concentração muito superior de átomos de zinco comparativamente aos de gálio nos filmes crescidos à pressão atmosférica, enquanto o oposto se verifica nos filmes crescidos em vácuo. Desta forma, a previsível evaporação de excesso de zinco durante o crescimento das fibras ZnGa_2O_4 analisadas na subsecção anterior é favorável ao desenvolvimento da fase $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ nestas fibras.

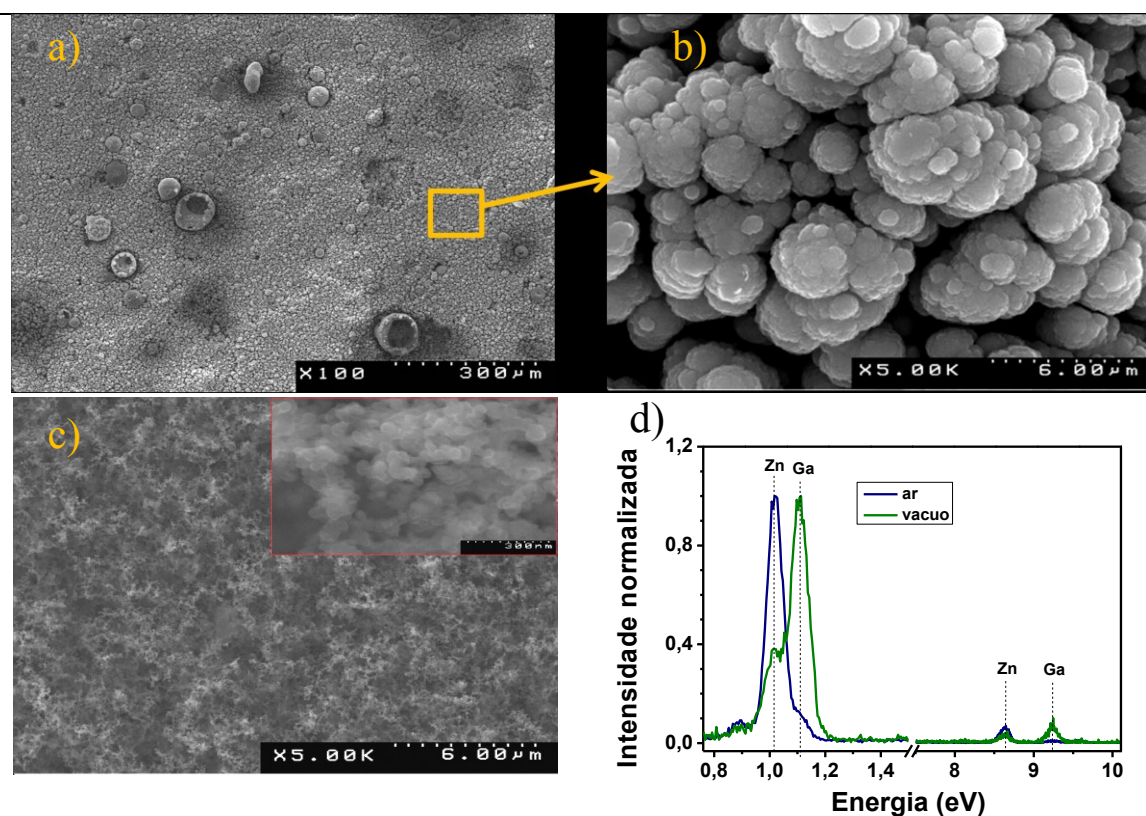


Figura 5.26 – **a)** Imagem SEM do filme crescido em vácuo e **b)** respetiva ampliação. **c)** Imagem SEM do filme crescido ao ar. **d)** Análise EDS nos dois filmes.

Contrariamente ao esperado, em nenhum dos filmes se promoveu a formação do ZnGa_2O_4 como se identifica nos difratogramas de raios-X e espectros de Raman ilustrados na figura 5.27. De facto, o filme depositado ao ar evidencia máximos de difração e modos vibracionais correspondentes à fase wurtzite do ZnO. De igual modo, o espectro de fotoluminescência do filme, obtido à temperatura ambiente sob excitação banda a banda (figura 5.28), revela a emissão característica do ZnO ($E_g \sim 3,4$ eV), correspondendo à emissão do excitão livre ($\sim 3,3$ eV, ~ 375 nm) e a uma banda larga não estruturada na região verde, frequentemente associada a defeitos intrínsecos no ZnO [123].

Já os filmes depositados em vácuo evidenciam uma baixa cristalinidade e um alargamento das linhas de difração. Apesar da baixa resolução, os máximos de difração detetados evidenciam a presença da fase $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ e uma fase $\text{Zn}_{0,67}\text{Ga}_{0,33}(\text{CO}_3)_{0,17}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{0,5}$ eventualmente associada à reatividade superficial do filme. Para estes filmes, deteta-se uma banda larga de emissão com máximo aos 2,3 eV (~ 540 nm) sob excitação com fótons de 3,81 eV (laser He-Cd) que cobre a região espectral 1,5-3,75 eV (~ 830 -330 nm) e cuja

origem é ainda desconhecida. A análise Raman destes filmes, com excitação de 532 nm, foi impossibilitada pela luminescência da amostra nesta região espectral.

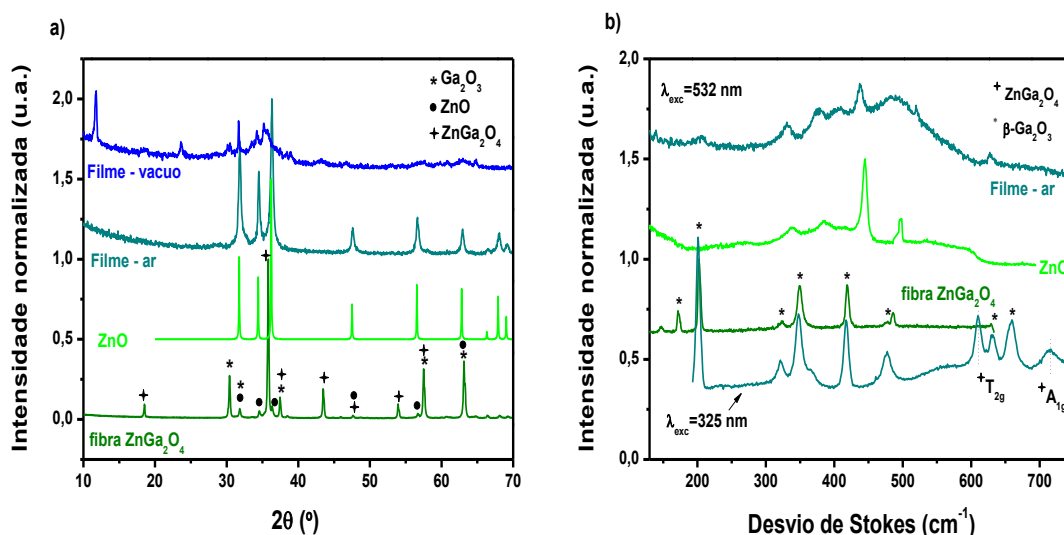


Figura 5.27 – **a)** Difratoograma de raios-X para os filmes crescidos ao ar e em vácuo. Estão também representados os espectros obtidos neste trabalho para a fibra de ZnGa₂O₄ e para filmes de ZnO crescidos por LAFD [123]. **b)** Espectros Raman das mesmas amostras.

Embora não se tenha conseguido efetuar a deposição dos filmes pretendidos, este trabalho exploratório evidencia as potencialidades da técnica para o efeito. Em particular, pretende-se dar sequência ao trabalho através de um estudo sistemático da influência de vários parâmetros de crescimento na produção de filmes depositados por LAFD para aplicações em *fósforos* luminescentes. Em particular será realizado um estudo do efeito do tempo de deposição, da potência do laser, da temperatura do substrato, da distância do precursor ao substrato, da natureza do substrato e de um tratamento térmico à posterior a diferentes temperaturas e atmosferas.

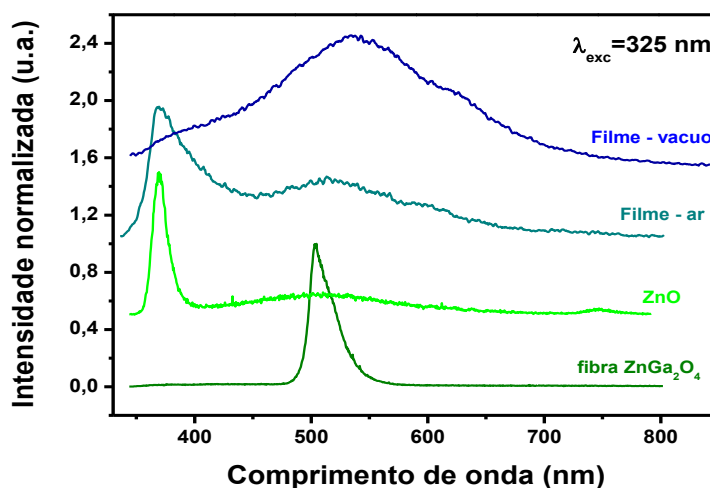


Figura 5.28 – Espectros de PL dos filmes ZnO:Ga₂O₃ crescidos ao ar e em vácuo. Estão também representados espectros do ZnO [123] e do ZnGa₂O₄ para comparação. Todos os espectros foram tirados à temperatura ambiente, sob excitação com um laser de He-Cd (325 nm).

Conclusões e trabalho futuro

O presente trabalho permitiu efetuar o crescimento por LFZ de fibras de β -Ga₂O₃ e c-ZnGa₂O₄, matrizes óxidas de reconhecido interesse para aplicações em *fósforos* luminescentes. A gália foi intencionalmente dopada com diferentes concentrações molares de Eu³⁺ para promover a emissão no vermelho, enquanto no galato de zinco foi detetada uma intensa emissão verde devido à contaminação com manganês.

A técnica de crescimento utilizada mostrou-se particularmente versátil para a produção das fibras de matrizes óxidas para as aplicações mencionadas, embora, sejam vários os parâmetros de crescimento que podem ser otimizados com a finalidade de produzir *fósforos* de elevada eficiência.

Independentemente da velocidade de crescimento utilizada, produziram-se fibras de β -Ga₂O₃ (não dopadas intencionalmente) com qualidade cristalina e ótica comparáveis aos resultados reportados na literatura. A dopagem com európio durante o crescimento permitiu ativar óticamente os iões em todas as matrizes produzidas, independentemente das concentrações do dopante. Os resultados de PL/PLE indicam que os Eu³⁺ são acomodados em sítios cristalográficos com diferentes simetrias (O_h e/ ou T_d, e provavelmente D₂). A presença de diferentes centros de európio está em concordância com o aparecimento de uma fase cristalina secundária rica em iões de európio, o Eu₃Ga₅O₁₂, como detetado por difração de raios-X e espectroscopia Raman. A policristalinidade das fibras dopadas com 0,1 e 3,0 mol % foi também verificada por microscopia eletrónica de varrimento e foi feita a identificação química dos elementos dos constituintes (EDS e PIXE). As fibras dopadas com maior concentração de európio são monofásicas e cristalizam na fase cúbica de Eu₃Ga₅O₁₂. Tornou-se evidente dos espectros óticos que a largura a meia altura das transições do európio era fortemente dependente não só da concentração do dopante como também da velocidade de crescimento das fibras. Em particular, a fibra crescida a menor velocidade, embora policristalina e polifásica, evidenciou as transições óticas mais estreitas do ião de Eu³⁺ na matriz de Eu₃Ga₅O₁₂. O alargamento não homogéneo das transições do európio nas amostras crescidas a maiores velocidades em conjunto com a análise da razão de intensidades das transições ⁵D₀ → ⁷F₁ e ⁵D₀ → ⁷F₂ permitiu concluir quanto à presença de múltiplos centros óticos de európio nas fibras, como mencionado previamente.

Embora se tenha ativado a emissão laranja/vermelho do európio nas matrizes em estudo é importante mencionar que a utilização das mesmas para *fósforos* nas condições estudadas não são as ideais. De facto, a intensidade da emissão é baixa mesmo a temperaturas criogénicas, o que certamente condiciona a sua utilidade para as requeridas aplicações. Neste sentido, e para as fibras à base de gália propõe-se como trabalho futuro o crescimento das fibras dopadas a velocidades inferiores, na gama 1-5 mm.h⁻¹, de forma a promover fibras monocristalinas e monofásicas com o intuito de otimizar a emissão dos iões de európio, nomeadamente evitar o alargamento espectral heterogéneo e aumentar a concentração de centros emissores num dado local da rede. Simultaneamente, pretende-se também efetuar estudos sobre a influência de tratamentos térmicos nas matrizes com a finalidade de aumentar a intensidade da emissão laranja/vermelho.

A segunda parte do trabalho, referente ao crescimento das fibras de ZnGa₂O₄ mostra-se bastante mais promissor para a aplicação da matriz como *fósforo* na região verde. Os resultados experimentais obtidos permitiram inferir que uma pequena concentração de manganês nos precursores iniciais é suficiente para ativar uma intensa banda verde observada à temperatura ambiente, mesmo em amostras policristalinas. A emissão foi atribuída à transição intraiónica do ião Mn²⁺ (que no caso das fibras em análise se localiza em locais de simetria local T_d e de menor simetria), possui como esperado, um tempo de vida da ordem ~ms e é caracterizada, à temperatura ambiente, pelas coordenadas CIE x = 0,1394 e y = 0,6650, quando excitada com fotões de 325 nm. A análise da evolução da intensidade integrada da luminescência com a temperatura indicam uma baixa energia de ativação para os processos não radiativos (17,43 ± 4,60 meV e 19,16 ± 6,22 meV consoante os iões estejam em simetria T_d ou em simetria inferior) sugerindo uma baixa competição de processos não radiativos comparativamente à emissão radiativa do Mn²⁺. De modo a otimizar a emissão do Mn²⁺ no c-ZnGa₂O₄ propõe-se, num futuro próximo, efetuar o crescimento das fibras em função da velocidade de crescimento, com o objetivo de determinar a influência deste parâmetro na produção de fibras monofásicas e monocristalinas. Nessa altura serão efetuadas medidas de EPR para inferir com precisão a

simetria local dos íons Mn^{2+} na rede. Paralelamente, pretende-se localizar o estado fundamental do íon na rede através de medidas de absorção ótica no infravermelho longínquo. Acresce ainda mencionar que os resultados de PLE nas fibras polifásicas estudadas indicam que a luminescência do íon pode ser obtida sob excitação nos estados excitados do mesmo, situação que se pretende estudar brevemente e que pode ser particularmente útil para a obtenção de *fósforos* eficientes no verde sob excitação com LEDs comerciais à base de GaN. A análise espectral da emissão das fibras em estudo permite concluir que outros íons metais de transição, como o Cr^{3+} podem assumir um papel relevante nesta matriz, nomeadamente para a obtenção da emissão na região vermelha. Como trabalho futuro, é assim proposto um estudo aprofundado do efeito da concentração do dopante (ex. manganês e crómio) nas bandas de emissão verde e vermelha. A utilização de íons metais de transição como dopantes em vez de íons lantanídeos tem também a vantagem de reduzir custos e promover a utilização dos recursos naturais de forma mais eficiente. Embora o trabalho se tenha centrado no galato de zinco, pretende-se estender esta análise a outras matrizes óxidas semelhantes, nomeadamente o aluminato de zinco. A comparação da emissão do manganês nas duas estruturas permitirá inferir quanto às vantagens da utilização da matriz hospedeira. Também de modo a clarificar a controvérsia identificada na literatura serão realizados estudos sobre a influência de tratamentos térmicos ao ar e em vazio nas fibras monocristalinas a crescer por LFZ. Tal trabalho parece ser particularmente necessário, tendo presente que nas fibras de galato crescidas ao ar foi ativada a intensa emissão verde que, alguns autores, sugerem que seja apenas favorável sob condições de tratamentos térmicos em vazio.

Adicionalmente, foram iniciados trabalhos exploratórios de crescimento de filmes de $ZnO:Ga_2O_3$ pela técnica de LAFD, implementada no sistema LFZ, com o intuito de determinar a estequiometria do material evaporado durante o crescimento das fibras $ZnGa_2O_4$ e averiguar as potencialidades desta técnica no crescimento de filmes de *fósforos* luminescentes. Os resultados experimentais evidenciam a formação de nano/micro estruturas de ZnO quando o material é crescido ao ar. Quando o crescimento é efetuado em ambiente redutor as amostras apresentam diferenças assinaláveis na composição elementar, morfologia, estrutura cristalina e propriedades óticas. Esta última fase do trabalho requer um estudo mais sistemático sobre as condições de crescimento a utilizar para o crescimento de filmes de galato (ou aluminato) de zinco.

Referências bibliográficas

- [1] - J.C. Bailar, et al., eds. *Comprehensive inorganic chemistry* Vol. 1. 1973, Pergamon press: Oxford.
- [2] - A.R. Barron, et al., *Encyclopedia of Inorganic Chemistry* R. King, Editor. 1994: Chichester. p. 1256-1257.
- [3] - H.H. Tippins, *Optical absorption and photoconductivity in the band edge of β -Ga₂O₃*. Phys. Rev., 1965. **140**(1A): p. A316-A319.
- [4] - E.F. Schubert, et al., *Ga₂O₃ films for electronic and optoelectronic applications*. J. Appl. Phys., 1995. **77** (2): p. 686-693.
- [5] - N. Ueda, et al., *Anisotropy of electrical and optical properties in β -Ga₂O₃ single crystals*. Appl. Phys. Lett., 1997. **71**(7): p. 933-935.
- [6] - C.J.M. Mohamed, *The electronic structure of β -Ga₂O₃*. Appl. Phys. Lett., 2010. **97** p. 211903(1)-211903(3).
- [7] - L. Binet, et al., *Origin of the blue luminescence of β -Ga₂O₃*. J. Phys. Chem. Solids, 1998. **59**(8): p. 1241-1249.
- [8] - M. Fleischer, et al., *Electron mobility in single- and polycrystalline Ga₂O₃*. J. Appl. Phys., 1993. **74**(1): p. 300.
- [9] - K. Be, et al., Siemens Forsch-Fuywicklunsb, 1995. **30** p. 30.
- [10] - K. Shimizu, et al., *Alumina-Supported Gallium Oxide Catalysts for NO Selective Reduction: Influence of the Local Structure of Surface Gallium Oxide Species on the Catalytic Activity*. J. Phys. Chem. B, 1999. **103**: p. 1542-1549.
- [11] - H. He, et al., *First-principles study of the structural, electronic, and optical properties of Ga₂O₃ in its monoclinic and hexagonal phases*. Phys. Rev. B, 2006. **74**(195123).
- [12] - J.F. Muth, et al., *Gallium Oxide as a Host for Rare Earth Elements*. Materials Research Society Symposium Proceedings 2005. **866**: p. 177-182.
- [13] - E. Nogales, et al., *Europium Doped gallium oxide nanostructures for room temperature luminescent photonic devices*. Nanotechnology, 2009. **20**(11): p. 115201 (1)-115201 (5).
- [14] - M. Passlack, et al., *Recombination velocity at oxide-GaAs interfaces fabricated by in situ molecular beam epitaxy*. Appl. Phys. Lett., 1996. **68**(25): p. 1099.
- [15] - N. Ueda, et al., *Synthesis and control of conductivity of ultraviolet transmitting β -Ga₂O₃ single crystals*. Appl. Phys. Lett., 1997. **70**(26): p. 3561
- [16] - M. Orita, et al., *Deep-ultraviolet transparent conductive β -Ga₂O₃ thin films*. Appl. Phys. Lett., 2000. **77**(25): p. 4166-4168.
- [17] - T. Xiao, et al., *Thin film electroluminescence in highly anisotropic oxide materials*. Appl. Phys. Lett., 1998. **72**(25): p. 3356-3358.
- [18] - T. Miyata, et al., *Gallium oxide as host material for multicolor emitting phosphors*. J. Lumin., 2000. **87-89**: p. 1183-1185.
- [19] - J. Hao, et al., *Optical and luminescent properties of undoped and rare earth doped Ga₂O₃ thin films deposited by spays pyrolysis*. J. Phys. D, 2002. **35**(5): p. 433-438.
- [20] - P. Wellenius, et al., *Optimal composition of europium gallium oxide thin films for device applications*. J. Appl. Phys., 2010. **107** (10): p. 103111 (1)-103111 (5).
- [21] - J. Hao, et al., *Electroluminescence of europium-doped gallium oxide thin films*. Thin Solid Films, 2004. **467**(1-2): p. 182-185.
- [22] - P. Gollakota, et al., *Optical characterization of Eu-doped β -Ga₂O₃ thin films*. Appl. Phys. Lett., 2006. **88**(22): p. 221906 (1)-221906 (3).
- [23] - P. Wellenius, et al., *A visible transparent electroluminescent europium doped gallium oxide device*. Materials Science and Engineering: B, 2008. **146** (1-3): p. 252-255.
- [24] - J.S. Kim, et al., *Luminescence intensity and color purity enhancement in nanostructured β -Ga₂O₃:Eu³⁺ phosphors*. Solid State Commun., 2004. **132**(7): p. 459-463.
- [25] - E. Nogales, et al., *Doped gallium oxide nanowires with waveguiding behavior*. Appl. Phys. Lett., 2007. **91** (13): p. 133108 (1)-133108 (3).
- [26] - H. Xie, et al., *Preparation and photoluminescence properties of Eu-doped α - and β -Ga₂O₃ phosphors*. Solid State Commun., 2007. **141**(1): p. 12-16.
- [27] - H. Zhu, et al., *Eu³⁺-doped β -Ga₂O₃ nanophosphors: annealing effect, electronic structure and optical spectroscopy*. Phys. Chem. Chem. Phys., 2011. **13**(10): p. 4411-4419.
- [28] - S.Z. Karazhanov, et al., *Ab Initio Study Of Double Oxides ZnX₂O₄ (X=Al, Ga, In) Having Spinel Structure*. J. Am. Ceram. Soc., 2010 **93** (10): p. 3335-3341.

- [29] - H. Dixit, et al., *Electronic structure and band gap of zinc spinel oxides beyond LDA: ZnAl₂O₄, ZnGa₂O₄ and ZnIn₂O₄*. New Journal of Physics 2011. **13**(6): p. 11.
- [30] - Y.E. Lee, et al., *Enhanced ultraviolet photoconductivity in semiconducting ZnGa₂O₄ thin films*. J. Appl. Phys., 2001. **90**(8): p. 3863-3866
- [31] - I.-K. Jeong, et al., *Two self-activated optical centers of blue emission in zinc gallate*. Solid State Commun., 1998. **105**(3): p. 179-183.
- [32] - S.K. Sampath, et al., J. Am. Ceram. Soc., 1998 **81** (3): p. 649.
- [33] - D. Errandonea, et al., *Post-spinel transformations and equation of state in ZnGa₂O₄: Determination at high pressure by in situ x-ray diffraction*. Phys. Rev. B 2009. **79**(024103).
- [34] - H. Kawazoe, et al., *Transparent Conducting Oxides Based on the Spinel Structure*. J. Am. Ceram. Soc., 1999. **82** (12): p. 3330-3336.
- [35] - A. Bouhemadou, et al., *Pseudo-potential calculations of structural and elastic properties of spinel oxides ZnX₂O₄ (X = Al, Ga, In) under pressure effect*. Phys. Lett. A 2006. **360** (2): p. 339-343.
- [36] - B. Liu, et al., *The synthesis, structure and cathodoluminescence of ellipsoid-shaped ZnGa₂O₄ nanorods*. Nanotechnology, 2009. **20**(36): p. 365705.
- [37] - J.-H. Cha, et al., *Photoluminescence Characteristics of Nanocrystalline ZnGa₂O₄ Phosphors Obtained at Different Sintering Temperatures*. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 2009. **499**(1): p. 85-91.
- [38] - Y. Du, et al., *Synthesis of Ga-riched zinc gallate nanowires by reactive evaporation and the cathodoluminescence properties of individual nanowires*. Materials Research Bulletin 2010. **45** p. 1092-1095.
- [39] - C.-L. Hsu, et al., *Vertical ZnO/ZnGa₂O₄ core-shell nanorods grown on ZnO/glass templates by reactive evaporation*. Chem. Phys. Lett., 2005. **411**(1-3): p. 221-224.
- [40] - Z. Gu, et al., *Red, Green, and Blue Luminescence from ZnGa₂O₄ Nanowire Arrays*. J. Phys. Chem. Lett., 2010. **1**(1): p. 354-357.
- [41] - I.J. Hsieh, et al., *Cathodoluminescent characteristics of ZnGa₂O₄ phosphor grown by radio frequency magnetron sputtering*. J. Appl. Phys., 1994. **76**(6): p. 3735-3739.
- [42] - V. Singh, et al., *EPR and photoluminescence properties of Mn²⁺-activated zinc gallate phosphor prepared by urea combustion route and post heat treatment*. J. Lumin., 2011. **131**(8): p. 1789-1794.
- [43] - H. Ryu, et al., *Luminescence properties of zinc gallate affected by Mg and rare-earth elements*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 1997. **3**(3): p. 247-249.
- [44] - D.P. Dutta, et al., *Luminescent properties of doped zinc aluminate and zinc gallate white light emitting nanophosphors prepared via sonochemical method*. J. Phys. Chem. C 2009. **113**(39): p. 16954-16961.
- [45] - J.S. Kim, et al., *Optical and electrical properties of ZnGa₂O₄/Mn²⁺ powder electroluminescent device*. Materials Letters, 2004. **58**(7-8): p. 1354- 1357.
- [46] - P. Dhak, et al., *Optical emission spectra of chromium doped nanocrystalline zinc gallate*. J. Appl. Phys., 2009. **106**(6).
- [47] - H. Ryu, et al., *Photoluminescent properties of zinc gallate doped with Tm, Ce, Dy and Mn*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 1997. **3**(3): p. 177-181.
- [48] - B. Qiao, et al., *Study on ZnGa₂O₄:Cr³⁺ a.c. powder electroluminescent device*. Materials Letters, 2007. **61**(2): p. 401-404.
- [49] - K.M. Krishna, et al., *Host Sensitized White Luminescence from ZnGa₂O₄:Dy³⁺ Phosphor*. J. Electrochem. Soc., 2007. **154** (10): p. J310-J313
- [50] - K.-H. Hsu, et al., *A study of ZnGa₂O₄ phosphor prepared by the solid method*. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 1998. **9** (4): p. 283-288.
- [51] - L. Xu, et al., *Self-Assembled Catalyst Growth and Optical Properties of Single-Crystalline ZnGa₂O₄ Nanowires*. Crystal Growth & Design, 2007. **7**(4): p. 810-814.
- [52] - M. Lei, et al., *Catalytic-free growth of ZnGa₂O₄ nanowires on amorphous carbon layers*. Materials Letters 2009. **63**(22): p. 1928-1930.
- [53] - Y. Iida, et al., *Characterization of Zinc Gallate Phosphors*. Analytical Sciences, 2001. **17**: p. 1145 - 1157.
- [54] - X.L. Duan, et al., *Synthesis and optical properties of Co²⁺-doped ZnGa₂O₄ nanocrystals*. Journal of Crystal Growth 2006. **296**(2): p. 234-238.
- [55] - D. Dohy, et al., *Raman spectra and valence force field of single-crystalline β-Ga₂O₃*. J. Sol. St. Chem., 1982. **45**(2): p. 180-192.
- [56] - J. Kohn, et al., Am. Mineral., 1957. **42**.
- [57] - S. Geller, *Crystal structure of β-Ga₂O₃*. J. Chem. Phys., 1960. **33**: p. 676-684.
- [58] - G.M. Wolten, et al., J. Solid State Chem., 1976. **16** p. 377.

- [59] - J. Zhang, et al., *Growth and spectral characterization of β -Ga₂O₃ single crystal*. J. Phys. Chem. Sol., 2006. **67**(12): p. 2448–2451.
- [60] - H. He, et al., *Electronic and thermodynamic properties of β -Ga₂O₃*. Appl. Phys. Lett., 2006. **88**(26): p. 261904.
- [61] - K. Yamaguchi, *First principles study on electronic structure of β -Ga₂O₃*. Solid State Commun., 2004. **131**(12): p. 739-744.
- [62] - S. Yoshioka, et al., *Structures and energetics of Ga₂O₃ polymorphs*. J. Phys.: Condens. Matter 2007. **19**(34): p. 346211.
- [63] - B. Liu, et al., *Lattice dynamical, dielectric, and thermodynamic properties of β -Ga₂O₃ from first principles*. Appl. Phys. Lett. , 2007. **91**(17).
- [64] - M.R. Lorenz, et al., *Some electrical properties of the semiconductor β -Ga₂O₃*. J. Phys. Chem. Sol., 1967. **28**(3): p. 403-404.
- [65] - J.B. Varley, et al., *Oxygen vacancies and donor impurities in β -Ga₂O₃*. Appl. Phys. Lett., 2010. **97**(14).
- [66] - T. Harwig, et al., *The ultraviolet luminescence of β -galliumsesquioxide*. J. Phys. Chem. Sol. , 1978. **39**(6): p. 675-680.
- [67] - G. Blasse, et al., *Some observations on the luminescence of β -Ga₂O₃*. J. Phys. Chem. Sol., 1970. **31**: p. 707-711.
- [68] - J. Zhang, et al., *Single crystal β -Ga₂O₃: Cr grown by floating zone technique and its optical properties*. Science in China Series E Technological Sciences 2007. **50**(1): p. 51-56.
- [69] - T. Harwig, et al., *Some observations on the photoluminescence of doped gallium sesquioxide*. J. Solid State Chem. , 1978. **24**: p. 255-263.
- [70] - B.G. Wybourne, *Spectroscopic properties of rare earths*. 1965, New York: Interscience Publishers.
- [71] - C. Louis, et al., *Correlation of the structure and the luminescence properties of Eu³⁺-doped Gd₂O₃ oxide between fiber single crystal and the nano-size powders*. J. Cryst. Growth 2004. **265**(3-4): p. 459–465.
- [72] - S. Shionoya, *Photoluminescence*, in *Luminescence of solids*, D.R. Vij, Editor. 1998, Plenum Press: New York. p. 95-133.
- [73] - M.G. Brick, *First-principles calculations of electronic, optical and elastic properties of ZnAl₂S₄ and ZnGa₂O₄*. J. Phys. Chem. Solids, 2010. **71**(10): p. 1435–1442.
- [74] - R. Pandey, et al., J. Am. Ceram. Soc., 1999 **82**(12): p. 3337.
- [75] - J.M. Recio, et al., *Theoretical explanation of the uniform compressibility behavior observed in oxide spinels*. Phys. Rev. B 2001. **63** p. 184101.
- [76] - Z. Liang, et al., *First-principles study of the structural, mechanical and electronic properties of ZnX₂O₄ (X=Al, Cr and Ga)*. Chinese Phys. B 2011. **20**(4).
- [77] - C.N.R. Rao, et al., *Transition metal oxides*. 1995, New York: VCH.
- [78] - R.J. Hill, et al., Phys. Chem. Miner. , 1979 **4** (317-319).
- [79] - S.-H. Wei, et al., *Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO*. Phys. Rev. B 2001 **63** (7): p. 45112.
- [80] - A.F. Wells, *Structural Inorganic Chemistry*. 1984, New York: Oxford University Press.
- [81] - S. López-Moreno, et al., *Lattice dynamics of ZnAl₂O₄ and ZnGa₂O₄ under high pressure*. Ann. Phys. (Berlin) 2011. **523**(1-2): p. 157-167.
- [82] - J. Bohm, et al., *Crystal growth by floating zone melting*, in *Bulk crystal growth: Basic techniques*, D.T.J. Hurle, Editor. 1994, Elsevier: Amsterdam. p. 215-250.
- [83] - H.C. Theuerer, *Method of processing semiconductive materials*. 1952: USA.
- [84] - P.H. Keck, et al., Phys. Rev., 1953. **89**.
- [85] - R. Eimes, Z. naturforsch, 1954. **9a**.
- [86] - W. Zulehner, *Status and future of silicon crystal growth*. Materials Science Engineering: B, 1989. **4** (1-4): p. 1-10.
- [87] - R.S. Feigelson, *Pulling optical fibers*. J. Cryst. Growth 1986. **79** (1-3 Part 2): p. 669-680.
- [88] - S.M. Koohpayeh, et al., *The optical floating zone technique: A review of experimental procedures with special reference to oxides*. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 2008. **54** (3-4): p. 121-137.
- [89] - R.S. Feigelson. *Growth of single crystal fibers*. in *MRS Bulletin XIII/10*. 1988.
- [90] - C. Pedrini, et al., *Crystal fibers and thin films for imaging applications*. Radiation Detectors for Medical Applications, 2006: p. 275–291
- [91] - Y. Tomm, et al., *Floating zone growth of β -Ga₂O₃: A new window material for optoelectronic device applications*. Solar Energy Materials & Solar Cells 2001. **66**(1-4): p. 369-374.
- [92] - N. Suzuki, et al., *Fabrication and characterization of transparent conductive Sn-doped β -Ga₂O₃ single crystal*. Phys. Status Solidi C 2007. **4** (7): p. 2310– 2313

- [93] - L. Binet, et al., *Optical evidence of intrinsic quantum wells in the transparent conducting oxide β -Ga₂O₃*. Appl. Phys. Lett., 2000. **77**(8): p. 1138-1140.
- [94] - R.F. Egerton, *Physical principles of electron microscopy: An introduction to TEM, SEM and AEM*. 2005, New York: Springer.
- [95] - Y. Lin, et al., *A new examination of secondary electron yield data*. Surface and Interface Analysis 2005. **37**(11): p. 895–900.
- [96] - J.L. P. Revesz, *Applications of megaelectron-Volt ion beams in materials analysis* in *Microanalysis of solids*, B.G.Y.e. al., Editor. 1994, Plenum Press: New York.
- [97] - F. Folkmann, *Ion beam surface layer analysis*. 1976, New York: Plenum Press.
- [98] - L.C. Alves, et al., *Micron-scale analysis of SiC/SiC_f composites using the new Lisbon nuclear microprobe*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B: Beam Interactions with Materials and Atoms, 2000. **161-163**: p. 334-338.
- [99] - G.E. Bacon, *X-ray and neutron diffraction*. 1966, Oxford: Pergamon Press.
- [100] - E. Smith, et al., *Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach*. 2005, Chichester: John Wiley & Sons.
- [101] - J. Ferraro, et al., *Introductory Raman Spectroscopy*. 1994, San Diego: Academic Press.
- [102] - J. Hollas, *Modern spectroscopy*. fourth edition ed. 1987, Chichester: John Wiley & Sons.
- [103] - R. Rao, et al., *Blueshifted Raman scattering and its correlation with the [110] growth direction in gallium oxide nanowires*. J. Appl. Phys., 2005. **98**(9): p. 094312(1) - 094312(5).
- [104] - R.C. Middleton, et al., *High-pressure spectroscopic studies of europium gallium and gadolinium aluminum garnets*. Sol. St. Commun., 2008. **148**(7-8): p. 310–313.
- [105] - F. Maglia, et al., *Incorporation of trivalent cations in synthetic garnets A₃B₅O₁₂ (A = Y, Lu-La, B = Al, Fe, Ga)*. J. Phys. Chem. B, 2006. **110**(13): p. 6561-6568.
- [106] - V. Lupei, et al., *Multisite structure of optical spectra of activators in garnet crystals*. J. Phys. IV, 1994. **4**(C4): p. C4-407 - C4-410.
- [107] - J.P. Hurrell, et al., *Optical Phonons of Yttrium Aluminum Garnet*. Phys. Rev., 1968. **173**(3):p. 851-856.
- [108] - R.L. Wadsack, et al., *Phonons and Crystal Field Levels in Dysprosium Garnets by Raman Scattering*. Phys. Rev. B, 1971. **3**(12): p. 4342-4352.
- [109] - J.P.V.d. Ziel, et al., *Optical emission spectrum of Cr³⁺-Eu³⁺ pairs in europium gallium garnet*. Phys. Rev., 1969. **186**(2): p. 332–339.
- [110] - L.C. Courrol, et al., *Optical detection of Eu³⁺ sites in Gd₃Ga₅O₁₂:Eu³⁺*. Radiation Effects and Defects in Solids, 1995. **135**(1-4): p. 81 - 84.
- [111] - M. Daldosso, et al., *Synthesis, EXAFS investigation and optical spectroscopy of nanocrystalline Gd₃Ga₅O₁₂ doped with Ln³⁺ ions (Ln = Eu, Pr)*. Opt. Mater. , 2008. **30**(7): p. 1162-1167.
- [112] - V. Lupei, *RE³⁺ emission in garnets: multisites, energy transfer and quantum efficiency*. Optical Materials, 2002. **19**(1): p. 95 - 107.
- [113] - C.W.W. Hoffman, et al., *Compound formation and Mn²⁺-activated luminescence in the binary systems R₂O- and RO-Ga₂O₃*. J. Inorg. Nucl. Chem., 1968. **30**(1): p. 63-79
- [114] - S. López-Moreno, et al., *Ab initio study of the high-pressure phases and dynamical properties of ZnAl₂O₄ and ZnGa₂O₄*. High Pressure Research, 2009. **29**(4): p. 573 — 577.
- [115] - G.G.P.V. Gorkom, et al., *Infrared and Raman Spectra of the Spinel ZnGa₂O₄*. Journal of Raman Spectroscopy 1973. **1**(5): p. 513-519.
- [116] - T.K. Tran, et al., *Photoluminescence properties of ZnGa₂O₄:Mn powder phosphors*. J. Appl. Phys. , 1995. **78** (9): p. 5691-5695.
- [117] - J.S. Kim, et al., *Energy transfer among three luminescent centers in full-color emitting ZnGa₂O₄:Mn²⁺, Cr³⁺ phosphors*. Solid State Commun., 2004. **131** (8): p. 493-497
- [118] - J.S. Kim, et al., *Optical and structural properties of nanosized ZnGa₂O₄:Cr³⁺ phosphor*. Solid State Commun., 2004. **131** (12): p. 735-738.
- [119] - B. Bartolo, et al., *Nonradiative energy transfer without lifetime quenching in doped Mn-based crystals*. Phys. Rev. B, 1987. **35**(12): p. 6386-6394.
- [120] - W. Chen, et al., *Temperature and pressure dependences of the Mn²⁺ and donor–acceptor emissions in ZnS:Mn²⁺ nanoparticles*. J. Appl. Phys., 2002. **92**(4): p. 1950-1956.
- [121] - W. Chen, et al., *Luminescence enhancement of ZnS:Mn nanoclusters in zeolite*. J. Appl. Phys., 2000. **88**(9): p. 5188.
- [122] - T.M.F.R.C. Monteiro, *Luminescência de Defeitos em Amostras de GaP tipo n.*, Departamento de Física. 1993, Universidade de Aveiro: Aveiro.
- [123] - J.C.F. Rodrigues, *Crescimento e caracterização de fibras de TiO₂ e nano/microcristais de ZnO*, Departamento de Física. 2010, Universidade de Aveiro: Aveiro.