



Joana Catarina
Ferreira Rodrigues

Crescimento e caracterização de fibras de TiO_2 e
nano/microcristais de ZnO



**Joana Catarina
Ferreira Rodrigues**

**Crescimento e caracterização de fibras de TiO_2 e
nano/microcristais de ZnO**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Física, realizada sob a orientação científica da Professora Doutora Florinda Mendes da Costa, Professora Associada do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e do Professor Doutor José Pedro Coutinho, Investigador do *i3N*.

o júri / the jury

Presidente

Professor Doutor Armando José Trindade Neves
Universidade de Aveiro

Vogal - Arguente principal

Professora Doutora Katharina Lorenz
Universidade de Lisboa

Vogal - Orientador

Professora Doutora Florinda Mendes da Costa
Universidade de Aveiro

Vogal - Co-Orientador

Doutor José Pedro de Abreu Coutinho
Universidade de Aveiro

agradecimentos / acknowledgements

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à Professora Florinda Costa por ter aceite orientar-me durante este trabalho. Por toda a ajuda e esclarecimentos prestados e pela disponibilidade que sempre demonstrou. À Professora Teresa Monteiro por todos os conhecimentos transmitidos, pelo incentivo a ir ainda mais além dos meus conhecimentos e por todo o interesse e ajuda ao longo deste trabalho. A ambas por terem acreditado em mim e por me desafiarem para mais uma importante etapa da minha vida. Ao Professor José Coutinho pela disponibilidade em orientar-me na parte teórica aqui realizada, sempre com boa disposição e pronto a esclarecer quaisquer dúvidas e problemas.

À Rosa, por toda a ajuda na parte experimental, fundamental para este trabalho. Sem ela teria sido muito mais difícil para uma física teórica adaptar-se a um laboratório. Ao Cláudio e ao Ricardo também pela a ajuda prestada a nível experimental. Ao Marco por toda a disponibilidade e paciência em esclarecer dúvidas na parte de espectroscopia, pela ajuda a nível experimental e interpretação de resultados.

Ao António José Fernandes e ao Nuno Ferreira pela disponibilidade e ajuda no crescimento das minhas amostras, bem como pela boa disposição que sempre demonstraram no laboratório.

Ao Professor Jorge Soares pela ajuda no estudo de algumas das amostras e pela explicação de alguns dos aspectos técnicos. Ao Professor Nikolai Sobolev pelas análises de EPR efectuadas nas fibras de TiO_2 . Ao Professor Luís Rino pela oportunidade de frequentar as aulas de Técnicas de Espectroscopia, muito úteis quer para os aspectos experimentais quer para a análise de resultados, bem como a disponibilidade para o esclarecimento de dúvidas.

Ao Departamento de Química pela análise realizada nas amostras produzidas, em especial ao Filipe Paz pela disponibilidade e interesse com que analisou os cristais de óxido de zinco e à Doutora Paula pela análise de difracção de raios X nas fibras de TiO_2 . Ao Departamento de Cerâmica e Vidro por disponibilizar o equipamento necessário à análise estrutural dos materiais. Ao ITN pela análise de difracção de raios X nas fibras de dióxido de titânio.

Ao Departamento de Física por me ter acolhido durante estes cinco anos, especialmente este ano de realização da tese, e por disponibilizar todos os equipamentos necessários à realização deste trabalho. À unidade de investigação I3N, da Universidade de Aveiro, onde estive inserida durante a realização do meu trabalho.

Ao Alexandre Lopes e ao Professor Ricardo Dias por me terem dado a conhecer a existência da bolsa que me trouxe para este excelente grupo de trabalho.

Aos meus colegas de curso pela amizade e ajuda a todos os níveis, tornando possível chegar até a esta etapa.

Aos meus amigos, família e, em especial, aos meus pais por todo o apoio incondicional, por estarem sempre presentes e por ouvirem e darem atenção “às minhas coisas”. E, claro, ao João Francisco, por toda a paciência que teve durante este tempo, pela ajuda em termos de trabalho, pelas sugestões, pela críticas e, acima de tudo, pela atenção que sempre teve comigo.

Palavras-Chave

TiO₂, LDA, Pseudopotenciais, ZnO, Fusão de zona com laser, Nanocristais, Fotoluminescência, Difracção de Raios-X, Raman, Microscopia electrónica de varrimento

Resumo

Neste trabalho foram crescidas fibras de dióxido de titânio, através da técnica de fusão de zona com laser, bem como nano e microcristais de óxido de zinco, através do método de deposição de fluxo assistido por laser. Ambos os materiais foram crescidos em atmosfera não controlada. Estas amostras foram caracterizadas óptica e estruturalmente. A caracterização englobou técnicas como a microscopia electrónica de varrimento, a difracção de raios X, a espectroscopia Raman e a fotoluminescência.

Foram ainda efectuados cálculos teóricos para duas das fases estruturais do dióxido de titânio: rutilo e anatase. A partir desses cálculos foram obtidas as respectivas estruturas de bandas, bem como algumas propriedades estruturais, elásticas e ópticas destes materiais.

Através de microscopia electrónica de varrimento foi observada a morfologia das fibras de TiO₂ e dos cristais de ZnO e recorrendo à difracção de raios X foram identificadas as suas fases cristalinas. A espectroscopia Raman foi utilizada de forma confirmar a identificação da estrutura cristalina das amostras através dos seus modos normais de vibração. Para a caracterização óptica foi utilizada a técnica de fotoluminescência em estado estacionário.

As fibras de TiO₂ correspondem à fase rutilo e, a baixa temperatura, a recombinção óptica é dominada por uma banda de emissão centrada a $\sim 1.47eV$, observando-se ainda, duas linhas de zero fonões. A dependência destas linhas com a temperatura foi também estudada. Relativamente ao ZnO, observou-se uma intensa emissão na zona do UV e uma emissão verde mais fraca. Foi verificada a dependência desta emissão com a temperatura.

Ambos os materiais apresentam uma boa qualidade cristalina e óptica. A deposição de fluxo assistida por laser apresenta-se como uma nova técnica no crescimento de nano/microcristais de ZnO.

Keywords

TiO₂, LDA, Pseudopotential, ZnO, Laser floating zone, Nanocrystal, Photoluminescence, X-Ray Diffraction, Raman, Scanning electron microscope

Abstract

In this work titanium dioxide fibers were grown by the laser floating zone method, and zinc oxide nano and microcrystals were grown by the method of laser assisted flow deposition. Both materials were grown in a non-controlled atmosphere. These samples were optical and structural characterized. The samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X ray diffraction, Raman spectroscopy and photoluminescence. Theoretical calculations were also carried out for two of the structural phases of titanium dioxide (rutile and anatase). From this calculations we obtained the bands structure, as well as some relevant structural, elastic and optical properties of these materials.

TiO₂ and ZnO fiber morphology was observed by means of electron microscopy and X-ray diffraction was used to identify their crystalline structure. Raman spectroscopy was used in order to confirm the identification of the crystalline structure of the samples through their normal modes of vibration. Optical properties were monitored by means of steady-state photoluminescence.

The fibers of TiO₂ corresponded to the rutile phase. At low temperature, the recombination was dominated by an emission centered at ~ 1.47 eV, along with two zero phonon lines. The dependence of these lines with temperature was also studied. For the ZnO, we observed a strong green emission, but the dominant emission is the excitonic one. It was verified the dependence of this emission with temperature.

Both materials had a high optical and crystalline quality. The laser floating zone technique is quite stable for the growth of crystalline fibers of TiO₂. The laser assisted flow deposition is presented as a new technique in the growth of nano/microcrystals of ZnO.

Conteúdo

Conteúdo	i
Introdução	1
1 TiO₂: Cálculo da estrutura electrónica	3
1.1 Revisão bibliográfica	4
1.2 Metodologia	5
1.2.1 Teoria de muitos corpos	5
1.2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer	6
1.2.3 Teoria do funcional de densidade (DFT)	6
1.2.4 Pseudopotenciais e funções de base	8
1.3 Parâmetros de rede	9
1.4 Módulo volumétrico (<i>bulk</i>)	10
1.5 Estrutura de bandas e densidade de estados	11
1.6 EELS	13
2 Estrutura e propriedades dos cristais de ZnO	16
3 Descrição experimental	19
3.1 Crescimento: Fusão de zona com laser (LFZ)	19
3.1.1 Revisão bibliográfica	19
3.1.2 Deposição de nanocristais de ZnO	21
3.2 Caracterização	21
3.2.1 Espectroscopia	21
3.2.2 Microscopia electrónica de varrimento (SEM)	27
4 Resultados experimentais e discussão	29
4.1 Dióxido de titânio (TiO ₂)	29
4.1.1 Microscopia electrónica de varrimento	29
4.1.2 Difracção de raios X	29
4.1.3 Espectroscopia Raman	30
4.1.4 Fotoluminescência	31
4.2 Óxido de zinco (ZnO)	36
4.2.1 Microscopia electrónica de varrimento	36
4.2.2 Difracção de raios X	36
4.2.3 Espectroscopia Raman	36
4.2.4 Fotoluminescência	38
Conclusões e trabalho futuro	42
A Tabelas de caracteres	43
Bibliografia	44

Introdução

Os semicondutores, como classe de materiais, têm encontrado diversas aplicações que parecem estar em crescimento a uma taxa exponencial, como os transístores, LED's ou células solares. A evolução das novas aplicações de semicondutores exige uma melhor rentabilidade em ambientes diversos. Semicondutores de hiato energético (*gap*) largo, $E_g > 3$ eV, têm surgido nos últimos anos como uma promissora categoria de materiais que oferecem algumas vantagens sobre os semicondutores tradicionais e têm possibilitado que os dispositivos operem de forma mais rápida e eficiente, com potências superiores e em condições mais severas [1].

Óxidos de metais de transição possuem um grande potencial para uma variedade de aplicações funcionais e estruturais, estimulando um esforço experimental e teórico considerável [2].

Os semicondutores fotocatalíticos têm, recentemente, atraído muita atenção, não só pela sua aplicação na decomposição de poluentes na água e no ar, mas também devido ao seu potencial papel em sistemas de conversão de luz em energia e para síntese orgânica [3]. Entre estes semicondutores encontra-se o dióxido de titânio.

O dióxido de titânio (TiO_2) é um semicondutor de *gap* largo, com elevada estabilidade química, muito usado como fotocatalítico para a limpeza da água. Este semicondutor é bastante atractivo, tendo em conta que a sua catálise não é tóxica e tem um custo relativamente baixo. A degradação fotocatalítica dos compostos orgânicos com o propósito de purificar a água tem merecido muita pesquisa, uma vez que muitos destes compostos são tóxicos e difíceis de remover utilizando os métodos tradicionais.

Este óxido pode ser encontrado em três fases cristalinas distintas, a brookite, o rutilo e a anatase, sendo as duas últimas as que se encontram mais frequentemente e as únicas que apresentam interesse para aplicações. A fase anatase tem sido a mais extensivamente estudada devido às suas propriedades fotocatalíticas. Já o rutilo tem sido mais estudado tendo em conta as suas propriedades ópticas, dieléctricas e elásticas. Ambas as fases possuem um elevado índice de refacção, o que as torna bastante úteis para a utilização como corante branco em diversos materiais, como tintas ou maquilhagem [4].

Uma outra área onde o TiO_2 tem uma aplicação muito promissora é na conversão de energia solar em energia eléctrica, através das células solares. Têm sido reportadas aplicações de células solares baseadas em filmes coloidais de TiO_2 , as chamadas *dye-sensitized solar cells* [5], cujo processo de funcionamento assenta num sistema electroquímico do tipo redox. Estas células possuem uma elevada eficiência e são de custo reduzido.

Um dos desenvolvimentos tecnológicos mais recentes consiste na capacidade de controlar as dimensões dos materiais à nanoescala, o que permite uma maior flexibilidade e opções para o design de novos dispositivos. As nano-partículas de TiO_2 têm sido objecto de grande pesquisa devido às suas propriedades físico-químicas. Têm aplicações em áreas como os pigmentos, sensores de gás e humidade, óptica, membranas inorgânicas, nanomedicina e materiais dieléctricos [6]. As propriedades ópticas do TiO_2 dependem significativamente do método de preparação, da presença de dopantes ou defeitos e do tipo de tratamento a que é sujeito.

O TiO_2 é também usado em revestimentos anti-corrosão, revestimentos ópticos, em cerâmica e em dispositivos eléctricos, como por exemplo os varistores. É importante nas ciências da Terra, desempenha um papel importante na biocompatibilidade de implantes ósseos, a sua aplicação em MOSFET's tem sido estudada, bem como a sua aplicação em baterias de Lítio e em dispositivos electrocrómicos [4].

Eléctrodos nanoestruturados de TiO_2 têm sido objecto de vários estudos, essencialmente devido à sua aplicação nos dispositivos electrocrómicos. Estes dispositivos controlam a transmissão de luz em janelas, espelhos reflectores e ecrãs [4], mostrando-se muito promissores numa vasta variedade de aplicações ao nível da indústria de alta tecnologia.

A elevadas pressões o TiO_2 possui um diagrama de fases muito rico, contendo uma série de transformações de fase. A estrutura e a estabilidade das fases de alta pressão deste material são de particular interesse para as ciências da Terra, uma vez que estas fases são análogas aos materiais que constituem o manto terrestre [7]. O rutilo é particularmente atractivo neste contexto, já que se espera que sofra uma sequência de transições de fase com o aumento da pressão, de um modo similar ao que é experimentado pelo SiO_2 no manto da Terra.

Para além do dióxido de titânio, neste trabalho estudou-se uma outra matriz óxida que é também um semiconductor - o óxido de zinco. O ZnO é um composto inorgânico que pertence à família dos semicondutores II-VI, devido aos elementos de que é composto. Este semiconductor tem várias propriedades favoráveis como a sua transparência, a elevada mobilidade dos seus electrões e um largo *gap* entre as bandas de condução e de valência.

O ZnO ganhou um interesse renovado na comunidade científica, em parte devido à sua grande energia de ligação excitónica (60 meV), que pode conduzir a acção laser à temperatura ambiente e a temperaturas superiores. A investigação neste material remonta há algumas décadas, mas a disponibilidade de substratos de elevada qualidade, a eventual possibilidade de condução tipo-p e o comportamento ferromagnético (quando dopado com metais de transição) fazem do ZnO um dos materiais mais estudados da actualidade [8].

O ZnO , intrinsecamente tipo-n, tem um *gap* directo de cerca de 3.3 eV, à temperatura ambiente, sendo, como seria de esperar, o ZnO puro incolor e transparente. Vantagens associadas à largura do *gap* incluem tensões de corte superiores, capacidade de suportar grandes campos eléctricos, baixo ruído electrónico e funcionamento de alta potência a alta temperatura.

A partir da década de 1960, a síntese de filmes finos de ZnO tem sido um campo bastante activo devido às suas aplicações em sensores, transdutores e catalisadores [9]. O principal obstáculo para o desenvolvimento do ZnO tem sido a falta de reprodutibilidade da qualidade do material e controlo da condutividade tipo-p. Enquanto que o ZnO tem já muitas aplicações industriais devido às suas propriedades piezoelétricas e ao *gap* no ultravioleta próximo, as suas aplicações em dispositivos optoelectrónicos ainda não se tornaram viáveis, principalmente devido à falta de camadas epitaxiais do tipo-p, necessárias para a construção de lasers semicondutores de baixo limiar [8].

Actualmente os díodos emissores de luz (LEDs) baseados em semicondutores de banda larga têm atraído muita atenção. A elevada eficiência, rápido tempo de comutação, alta gama de cores, baixo consumo de energia e uma baixa produção de calor dos LEDs têm conduzido a diversas novas aplicações. As unidades de luzes de fundo dos LCDs têm sido substituídas por LEDs de alta eficiência. Para responder à exigência de LEDs de elevado brilho para iluminação, aparelhos móveis e *displays*, é necessário desenvolver uma nova gama de semicondutores de *gap* largo, como por exemplo o ZnO que tem excelentes propriedades estruturais e físicas. O ZnO , além disso, é barato, relativamente abundante, quimicamente estável, fácil de preparar, e não é tóxico [10]. Tem sido estudado também para aplicação em varístores, cintiladores, células solares e electrónica transparente. Várias experiências confirmaram que ZnO é muito resistente à radiação de alta energia, fazendo dele um excelente candidato para aplicações espaciais.

Este relatório inicia-se com o tratamento teórico das propriedades do TiO_2 , através da modelação da sua estrutura de bandas de energia. Por questões de tempo não foi possível efectuar o mesmo tratamento teórico para o óxido de zinco, mas segue-se um capítulo relativo às suas propriedades relevantes. De seguida apresenta-se uma descrição experimental dos métodos de crescimento e de caracterização experimental utilizados no decorrer deste trabalho. Posteriormente encontra-se um capítulo com a apresentação de resultados e respectiva análise. Por fim seguem-se as conclusões e as perspectivas de trabalho futuro.

Capítulo 1

TiO₂: Cálculo da estrutura electrónica

O dióxido de titânio ocorre naturalmente em várias fases estruturais, sendo as mais comuns o rutilo, termodinamicamente estável e a anatase, termodinamicamente metastável à temperatura ambiente [11]. Ambas as fases apresentam uma rede de Bravais tetragonal, sendo a do rutilo tetragonal simples e a da anatase tetragonal de corpo centrado. A estrutura tetragonal do rutilo pertence ao grupo espacial $P4_2/mnm(D_{4h}^{14})$ e contém duas moléculas de TiO₂ por célula primitiva, tendo como parâmetros de rede: $a = b = 4.5936 \text{ \AA}$ e $c = 2.9587 \text{ \AA}$ [12]. Cada átomo Ti está rodeado por um octaedro, ligeiramente distorcido, de átomos de O. O grau de distorção do octaedro é diferente na anatase e no rutilo. A simetria local dos átomos de Ti é D_{2h} no rutilo [13] e D_{2d} na anatase [14]. Relativamente aos átomos de O, a simetria é C_{2v} nas duas estruturas.

Uma outra fase deste material, que ocorre naturalmente, é a brookite. Esta fase é a mais instável das três e também a menos estudada. A maior diferença estrutural entre estas três fases é o número de fronteiras que o octaedro, formado pelos átomos de oxigénio, partilha: duas no caso do rutilo, três na brookite e quatro para a anatase. Cada átomo de Ti é coordenado por 6 átomos de O e cada átomo de O é coordenado por 3 átomos de Ti. Em cada caso, o octaedro TiO₆ é ligeiramente distorcido, com duas ligações Ti-O maiores do que as outras quatro e com alguns dos ângulos de ligação Ti-O-Ti desviados de 90°. A maior distorção é observada na anatase [12].

A anatase pertence ao grupo espacial $I4_1/amd(D_{4h})$, contendo 12 átomos por célula convencional (tetragonal simples), correspondendo a 2 células primitivas [14]. Os seus parâmetros de rede são $a = 3.784 \text{ \AA}$ e $c = 9.515 \text{ \AA}$ [12]. A brookite pertence ao grupo $Pbca(D_{2h})$ [15], tendo 8 moléculas por célula unitária. A sua célula unitária é ortorrômbica, tendo como parâmetros de rede $a = 9.184 \text{ \AA}$, $b = 5.447 \text{ \AA}$ e $c = 5.145 \text{ \AA}$ [12].

As estruturas do rutilo e da anatase são completamente definidas por três parâmetros cristalográficos: os dois parâmetros de rede a e c e a coordenada fraccionária do oxigénio u . Os átomos de Ti estão sempre na origem e os átomos de O nas posições $(u, u, 0)$ e $(0, 0, u)$ no rutilo e na anatase, respectivamente [14].

A representação das estruturas cristalinas da anatase e do rutilo podem ser vistas na figura 1.1.

O TiO₂ é conhecido por ter um carácter extremamente iónico, assim sendo, a banda de valência é maioritariamente composta por electrões p do oxigénio e as funções de onda correspondentes estão consideravelmente localizadas nas posições O^{2+} . A banda de condução é composta principalmente pelos estados excitados do Ti [16].

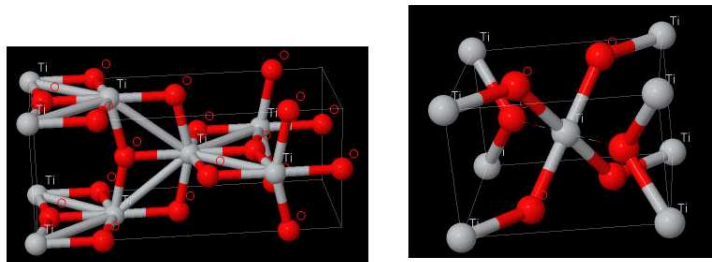


Figura 1.1: Representação das estruturas cristalinas da anatase (esquerda) e do rutilo (direita). Imagens obtidas através do Jmol.

1.1 Revisão bibliográfica

O primeiro cálculo da estrutura de bandas para o TiO_2 foi apresentada por N. Daude *et al.* [16], onde foi utilizado um modelo de *Tight-binding* para as bandas de valência. Os cálculos foram efectuados através de dois modelos complementares, tendo em conta as características dos estados electrónicos. Estes cálculos incluíram cerca de 200 ondas planas para cada estado de valência. Um dos resultados importantes referido no artigo em questão é o facto de a transição directa entre o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência ser proibida por momento dipolar.

Glassford *et al.* [17] apresentam cálculos das propriedades ópticas do dióxido de titânio na fase rutilo, usando pseudopotenciais *ab initio* utilizando a aproximação da densidade local para o funcional de correlação e troca e com uma base de ondas planas. Os parâmetros estruturais utilizados foram previamente obtidos através da minimização auto-consistente da energia total. No mesmo ano, os mesmos autores publicaram outro artigo [13] onde apresentam novos cálculos das propriedades estruturais, ópticas, coesivas e electrónicas, pelo mesmo método mas em conjugação com novas técnicas. Os pseudopotenciais foram gerados pelo método descrito por Troullier e Martins [18]. A estrutura de bandas foi calculada auto-consistentemente, ao longo das direcções de alta simetria da zona de Brillouin irreductível. A largura da banda de valência obtida, 5.7 eV, está de acordo com as medições experimentais de XPS, UPS e XES [13]. Os cálculos previram um *gap* directo em Γ de 2.0 eV que é proibido por dipolo eléctrico.

Ao contrário do que acontece no caso da fase rutilo, existem apenas alguns cálculos teóricos para a fase anatase. Cálculos pelos métodos Hartree-Fock e *tight-binding* foram realizados para a anatase. O primeiro método previu um valor muito elevado para o *gap* (cerca de 11 eV) relativamente ao experimental (3.0 – 3.5 eV) [19], enquanto que o segundo método fornece uma estimativa das distâncias de ligação em equilíbrio, a partir da minimização da energia total em função das posições atómicas [12]. Neste último artigo foram também realizados cálculos para a brookite. O facto de serem poucos os artigos onde são referidos cálculos para esta fase deve-se ao elevado número de átomos presentes na sua célula unitária. Shang *et al.* [12] utilizaram o método LCAO (*linear combination of atomic orbitals*) para calcular a estrutura electrónica do TiO_2 . Para isso as funções de Bloch foram construídas a partir da combinação linear de um conjunto de orbitais do tipo Gaussiana. Obtiveram um *gap* directo de 1.75 eV, no ponto Γ , para o rutilo, o que difere significativamente do valor experimental de 3.0 eV [20]. Sabe-se que a aproximação LDA subestima o valor do *gap* dos isoladores e dos semicondutores, uma vez que o potencial de correlação de troca é inadequado para sistemas isoladores, onde se espera que esse potencial seja descontínuo ao longo do *gap*. Para a anatase, o valor obtido foi de 2.04 eV, sendo um *gap* indirecto. O valor experimental para esta fase corresponde a 3.2 eV [21]. Foi obtido um *gap* directo, no ponto Γ , de 2.20 eV para a brookite.

1.2 Metodologia

Vários métodos têm sido implementados para a previsão das propriedades electrónicas e estruturais dos sólidos, através do cálculo por “primeiros princípios”. Um desses métodos é o DFT (*density functional theory*) associado à aproximação LDA (*local density approximation*) para o potencial de correlação e troca, que é a aproximação usada neste trabalho. Estes cálculos são extremamente eficazes no estudo e interpretação das diversas propriedades dos materiais, permitindo não só verificar resultados experimentais como também interpretá-los.

Os óxidos de metais de transição permanecem uma das classes de sólidos onde existem mais dificuldades em efectuar previsões das suas propriedades através de cálculos *ab initio*. Estes óxidos exibem um larga gama de comportamentos, desde a supercondutividade de alta temperatura até ao comportamento isolador [13].

Geralmente são utilizados pseudopotenciais para representar os estados nucleares e uma base de funções de onda para representar os estados de valência. A implementação de pseudopotenciais é de extrema importância nos métodos *ab initio* para modelar grandes sistemas. A ideia básica é a substituição do potencial nuclear dos átomos $-Z/r$ por um potencial mais complexo para os electrões de valência, não sendo assim necessário ter em conta os electrões do núcleo [22]. Relativamente ao conjunto de orbitais de base, as escolhas mais comuns são as ondas planas e as orbitais do tipo Gaussiana. As ondas planas ajustam-se naturalmente com as condições de fronteira periódicas nos sólidos. A grande desvantagem prende-se com o facto de, em muitos casos, ser necessário recorrer a um grande número de funções, exigindo um maior esforço computacional. A alternativa é utilizar orbitais localizadas, como é o caso das Gaussianas. As escolhas das bases serão muito diferentes dependendo dos cálculos a efectuar e do pseudopotencial que se está a considerar.

No caso concreto deste trabalho, é utilizado o código AIMPRO (*Ab Initio Modelling PROGRAM*) para estudar as fases de anatase e rutilo. Para que os cálculos sejam efectuados é necessário definir os átomos a ter em conta, qual o pseudopotencial a ser aplicado, as posições desses átomos, a célula do cristal e o que se pretende calcular. Foram utilizadas funções de onda do tipo Gaussiana. Como no caso do TiO_2 temos dois tipos de átomos, foram definidos pseudopotenciais e funções de onda para cada tipo de átomo.

1.2.1 Teoria de muitos corpos

Na ausência de qualquer campo externo e para um problema estacionário e não relativista, a equação de Schrodinger em regime estacionário pode ser escrita como:

$$\hat{H}\Psi = E\Psi, \quad (1.1)$$

onde \hat{H} é o operador Hamiltoniano, contendo os termos de energia cinética e de energia potencial, Ψ é a função de onda e E é a energia do estado do sistema descrito pela função de onda respectiva. O Hamiltoniano toma a seguinte forma [23]:

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{1}{2} \sum_i^{N_e} \nabla_i^2 - \sum_\alpha^{N_n} \frac{1}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^{N_e} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \\ & - \sum_{i,\alpha=1}^{N_e, N_n} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta=1}^{N_n} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|}, \end{aligned} \quad (1.2)$$

onde N_e é o número de electrões, N_n é o número de núcleos atómicos, M_α , Z_α e \mathbf{R}_α correspondem à massa, carga e localização do núcleo α e \mathbf{r}_i é a coordenada i do electrão. Todas estas quantidades são expressas em unidades atómicas. O primeiro termo desta equação representa a energia cinética do electrão, o segundo a energia cinética do núcleo e os restantes representam as energias de interacção de Coulomb electrão-electrão, electrão-núcleo e inter-nuclear, respectivamente.

A função de onda Ψ é uma função das N_n coordenadas nucleares e das N_e coordenadas espaciais e de spin do electrão, \mathbf{r}_i e s_i , respectivamente. Pode ser escrita como

$$\Psi \equiv \Psi(\mathbf{r}_1, s_1, \dots, \mathbf{r}_{N_e}, s_{N_e}; \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_{N_n}). \quad (1.3)$$

Esta função de onda depende de $4N_e + N_n$ variáveis escalares, tornando a solução da equação de Schrodinger impossível de calcular, mesmo usando os computadores mais rápidos existentes. Para a sua solução é necessário recorrer a uma série de aproximações, mantendo os padrões de precisão o mais elevados possível.

1.2.2 Aproximação de Born-Oppenheimer

A aproximação de Born-Oppenheimer é uma das aproximações fundamentais da mecânica quântica. Consiste no desacoplamento do movimento electrónico e nuclear. Uma vez que a massa do electrão é cerca de 2000 vezes inferior à massa do protão ou do neutrão, é de esperar que estes respondam instantaneamente ao movimento atómico. O núcleo “vê” os electrões como se estes fossem uma nuvem de carga, enquanto que os electrões “vêem” os núcleos como se estes estivessem estáticos. Assim, podemos separar a função de onda total no produto de uma função de onda electrónica por uma nuclear

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})\phi(\mathbf{R}), \quad (1.4)$$

$\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})$ é a função de onda electrónica e $\phi(\mathbf{R})$ é a função de onda nuclear. Esta é uma boa solução para o estado fundamental do Hamiltoniano (1.2). As variáveis \mathbf{r} e \mathbf{R} englobam agora todos os graus de liberdade electrónicos e nucleares. Com esta aproximação é possível resolver em primeiro lugar a equação de Schrodinger para os electrões, gerada por núcleos estáticos e, de seguida, obter a solução para os núcleos, onde a energia electrónica é considerada como um potencial.

Substituindo (1.4) em (1.2) obtém-se

$$\hat{H}\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})\phi(\mathbf{R}) = (E_n + E_e)\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r})\phi(\mathbf{R}) - \sum_{\alpha} \frac{1}{2M_{\alpha}} [\phi(\mathbf{R})\nabla_{\alpha}^2\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) + 2\nabla_{\alpha}\psi_{\mathbf{R}}(\mathbf{r}) \cdot \nabla_{\alpha}\phi(\mathbf{R})], \quad (1.5)$$

onde E_n e E_e são os valores próprios nuclear e electrónico, respectivamente,

$$(\hat{T}_n + \hat{V}_{nn})\phi = E_n\phi, \quad (1.6)$$

$$(\hat{T}_e + \hat{V}_{en} + \hat{V}_{ee})\psi = E_e\psi, \quad (1.7)$$

$\hat{T}_{n,e}$ representam a energia cinética nuclear e electrónica, respectivamente, \hat{V}_{nn} é a energia de interacção inter-nuclear, \hat{V}_{en} é a interacção electrão-núcleo e \hat{V}_{ee} a interacção electrão-electrão.

Geralmente o potencial interatómico V^{nn} é assumido como constante e removido da Eq.(1.6), sendo a energia total a soma das energias dos electrões e a energia electrostática do núcleo. Isto faz com que a solução da equação de Schrodinger seja simplificada. No entanto, devido aos termos de interacção inter-electrónica, é ainda necessário recorrer a outra aproximação, nomeadamente no que respeita ao tratamento do potencial de correlação e troca.

1.2.3 Teoria do funcional de densidade (DFT)

O método do funcional de densidade é uma ferramenta de grande importância no tratamento do problema de muitos corpos na física atómica, molecular, nuclear e de estado sólido. Consiste numa abordagem alternativa e complementar aos métodos tradicionais da mecânica quântica. Comparando esta teoria com os métodos tradicionais, estes últimos são preferíveis quando se lida com sistemas com relativamente poucos átomos, $N_{at} \leq 5 - 10$, e quando é necessária uma elevada precisão. A DFT é preferível quando o número de átomos é mais elevado e quando é aceitável um nível de precisão mais modesto. Uma limitação desta teoria é que, nos métodos tradicionais, pode ser obtido um determinado nível de precisão para qualquer sistema, com um elevado poder de computação, o método DFT depende do conhecimento adequado do funcional de energia de correlação de troca $E_{xc}[n(\mathbf{r})]$, onde $n(\mathbf{r})$ é a densidade de carga electrónica, e apesar de estarem

continuamente a serem desenvolvidos métodos mais eficazes, não existe uma forma sistemática de obter um nível arbitrariamente elevado de precisão [24].

O ponto de partida da teoria DFT é que o estado fundamental do sistema, o número de electrões e o potencial externo são unicamente determinados pela densidade de carga electrónica. Assim, é possível resolver o Hamiltoniano \hat{H} e todos os parâmetros por ele determinados [24]. O funcional de energia total pode ser escrita como [23]

$$E[n] = F[n] + \int v_{ext}(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (1.8)$$

onde v_{ext} representa um potencial externo ao qual os electrões estão sujeitos, incluindo a interacção ião-electrão e outros campos. O funcional F é independente do sistema e tem em consideração a energia cinética, o potencial entre electrões e o potencial de correlação e troca

O princípio de minimização é [24]

$$E[n(\mathbf{r})] \geq E[n_0(\mathbf{r})] \equiv E, \quad (1.9)$$

onde $n_0(\mathbf{r})$ e E são a densidade e a energia no estado fundamental. A igualdade nesta equação apenas se verifica quando $n(\mathbf{r}) = n_0(\mathbf{r})$. Esta aproximação fornece uma grande simplificação do desempenho computacional requerido para este tipo de problemas.

Equações de Kohn-Sham

A energia do estado fundamental de um gás de electrões não homogéneo, que interage num potencial estático $v(\mathbf{r})$, pode ser escrita como [25]

$$E = \int v(\mathbf{r})n(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \iint \frac{n(\mathbf{r})n(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + T_s[n] + E_{xc}[n], \quad (1.10)$$

onde $T_s[n]$ é a energia cinética de um sistema de electrões que não interage e que tem a mesma densidade de carga que o sistema real [22]

$$n(\mathbf{r}) = \sum_r f_\lambda |\psi(\mathbf{r})|^2, \quad (1.11)$$

em que $\psi(\mathbf{r})$ são as orbitais ortonormadas de uma partícula individual, neste sistema, e a soma é sobre todos os estados electrónicos ocupados. f_λ pode ser considerado como a ocupação do estado λ , que nos isoladores se encontra entre 0 e 1. Com a introdução destes estados, a energia cinética de um sistema que não interage é dada por

$$T_s[n] = -\frac{1}{2} \sum_\lambda f_\lambda \int \psi_\lambda * (\mathbf{r}) \nabla^2 \psi_\lambda(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (1.12)$$

Para obter o termo de energia de correlação de troca $E_{xc}[n]$ é necessário recorrer a algumas aproximações.

A verdadeira densidade de carga do sistema é $n(\mathbf{r})$ que minimiza este funcional. Na abordagem de Kohn-Sham, esta minimização é feita através da variação de $\psi_\lambda(\mathbf{r})$ e pela introdução dos multiplicadores de Lagrange ϵ_λ , para lidar com as restrições $\int |\psi_\lambda(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = 1$ [22]. As equações resultantes designam-se por equações de Kohn-Sham

$$-\frac{1}{2} \nabla^2 \psi_\lambda(\mathbf{r}) + V(\mathbf{r})\psi_\lambda(\mathbf{r}) = \epsilon \psi_\lambda(\mathbf{r}), \quad (1.13)$$

onde o potencial $V(\mathbf{r})$ é dado por

$$V(\mathbf{r}) = V^{ext}(\mathbf{r}) + \int \frac{n(\mathbf{r}')d\mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} + \frac{\partial E_{xc}}{\partial n(\mathbf{r})}. \quad (1.14)$$

As equações (1.13) e (1.14) devem ser resolvidas de forma auto-consistente juntamente com as equações (1.10) e (1.11). As orbitais resultantes $\psi_\lambda(\mathbf{r})$ são designadas por orbitais de Kohn-Sham. Depois de a densidade ter sido determinada, a energia total é determinada com a equação (1.10).

Funcional de correlação de troca

A aproximação mais comum para a energia de correlação de troca E_{xc} é a LDA. Esta aproximação trata o caso do electrão não homogéneo como localmente uniforme [22],

$$E_{xc} = \int n(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(\mathbf{r})d\mathbf{r}, \quad (1.15)$$

onde $\epsilon_{xc}(\mathbf{r})$ é a energia de correlação de troca por electrão, para um gás de electrões uniforme de densidade n . Na aproximação de densidade de spin local (LSDA), $\epsilon_{xc}(\mathbf{r})$ é substituída pelo resultado do gás de electrões polarizado, $\epsilon_{xc}(n_{\uparrow}, n_{\downarrow})$. Este termo pode ser dividido em efeitos de correlação e de troca

$$E_{xc}[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = E_c[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] + E_x[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}]. \quad (1.16)$$

O termo de troca E_x é facilmente descrito através de um tratamento analítico de Hartree-Fock,

$$E_x[n_{\uparrow}, n_{\downarrow}] = -\frac{1}{3} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{\frac{1}{3}} [n_{\uparrow}^{\frac{4}{3}}, n_{\downarrow}^{\frac{4}{3}}]. \quad (1.17)$$

A parte da correlação E_c é mais complicada. É determinada por uma mistura de tratamentos analíticos e simulação de Monte Carlo quântico. Geralmente, os resultados numéricos para E_c são ajustados para uma forma parametrizada simples [22].

1.2.4 Pseudopotenciais e funções de base

O uso de pseudopotenciais é de extrema importância nos métodos *ab initio* para modelar grandes sistemas. A maioria das propriedades dos sólidos e da moléculas são governadas pelos electrões de valência. Os electrões dos estados do *core* comportam-se de forma semelhante aos electrões de átomos isolados, criando um potencial de blindagem, ou seja, um pseudopotencial visto apenas pelos electrões de valência. A ideia fundamental deste método é separar o operador de Coulomb para todos os electrões em duas partes separadas, uma que tenha em conta os estados do *core* e outro que seja aplicado aos electrões de valência. Assim, é possível desprezar os elementos de matriz dos electrões do *core*, considerando apenas os restantes [23]. Uma boa revisão sobre este método pode ser encontrada no artigo de Pickett [26] ou em [18].

É necessário que o pseudopotencial usado possa reproduzir correctamente as propriedades dos electrões de valência numa vasta gama de diferentes problemas. Para que isto aconteça, o pseudopotencial têm de ser construído “arrancando” os electrões de valência do átomo, deixando para trás um pseudopotencial iónico [23]

$$\hat{V}_{ion}^{ps}(\mathbf{r}) = \hat{V}^{ps}(\mathbf{r}) - \int \frac{n^{ps}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \hat{V}_{xc}[n(\mathbf{r}')], \quad (1.18)$$

com

$$n^{ps}(\mathbf{r}) = \sum_{\lambda} |\psi_{\lambda}^{ps}(\mathbf{r})|^2. \quad (1.19)$$

$\hat{V}^{ps}(\mathbf{r})$ é o pseudopotencial do átomo neutro e n^{ps} é a densidade de carga dos estados de valência e \hat{V}_{xc} é o termo das interações de correlação de troca entre os electrões de valência.

A utilização desta aproximação tem algumas implicações. Em primeiro lugar assume-se que os estados do *core* do átomo se mantêm não perturbados quando o átomo é transferido para um ambiente específico. Assume-se também que não existe sobreposição entre as orbitais do *core* e as de valência.

As escolhas mais comuns de funções de base são as orbitais do tipo Gaussianas e as ondas

planas. A escolha usual são as ondas planas, uma vez que se ajustam naturalmente com as condições de fronteira periódicas. Podem ser descritas como

$$\psi_{\lambda s}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{G}} c_{\lambda s}(\mathbf{G}) \exp[\mathbf{i}\mathbf{G} \cdot \mathbf{r}]. \quad (1.20)$$

Esta expansão tem como vantagem ser muito transparente, é muito estável, a carga pode mover-se sem restrições para qualquer ponto da célula unitária e é extremamente simples de programar. No entanto, existem também desvantagens no uso desta expansão, sendo a principal a necessidade de usar um grande número de funções. Uma alternativa é o uso de orbitais localizadas

$$\psi_{\lambda}(\mathbf{r}) = \sum_i c_i^{\lambda} \phi_i(\mathbf{r}), \quad (1.21)$$

onde uma escolha comum para as funções ϕ_i são funções Gaussianas Cartesianas, que consistem em funções Gaussianas multiplicadas por polinómios do vector de posição

$$\phi_i(\mathbf{r}) = (x - R_{ix})^{n_1} (y - R_{iy})^{n_2} (z - R_{iz})^{n_3} \exp[-\alpha_i(\mathbf{r} - \mathbf{R}_i)^2], \quad (1.22)$$

em que n_i ($i = 1, 2, 3$) são inteiros. Combinações lineares destas funções podem ser escolhidas de modo a formarem funções que se transformem como os harmónicos esféricos sob rotação

$$r^l Y_{lm} \exp[-\alpha r^2] = \sum_{n_1, n_2, n_3; n_1+n_2+n_3=l} A_l[m, n_1, n_2, n_3] x^{n_1} y^{n_2} z^{n_3} \exp[\alpha r^2]. \quad (1.23)$$

Se n_1 , n_2 e n_3 forem todos iguais a zero a função corresponde a uma orbital s de simetria esférica. Orbitais de simetria p correspondem a um dos n 's igual à unidade e os restantes nulos, enquanto que cinco orbitais d e uma orbital s podem ser geradas se $\sum_i n_i = 2$ [22].

Esta expansão tem a vantagem de ser muito eficiente, aplica-se a todos os tipos de elementos da tabela periódica e é bastante flexível, isto é, se existir um átomo “difícil”¹, podem ser colocadas orbitais adicionais apenas nesse átomo e assim a velocidade de sobreposição dos cálculos não é afectada significativamente. Uma outra vantagem é que a matriz do Hamiltoniano se torna esparsa à medida que as dimensões do sistema aumentam. As desvantagens incluem o facto de poder entrar ruído nos cálculos se duas funções com expoentes similares forem colocadas no mesmo átomo, sendo mais difíceis de programar relativamente às ondas planas, tornando-se mais difícil demonstrar convergência absoluta.

1.3 Parâmetros de rede

De forma a otimizar as posições dos átomos, bem como os parâmetros de rede para as duas estruturas, foram efectuados alguns cálculos. Para isso, através de uma atribuição prévia dos valores a calcular, de acordo com os dados existentes na literatura, as posições atómicas e parâmetros de rede foram alteradas de forma a minimizar a energia total bem como as forças em cada átomo, até se chegar à situação de equilíbrio (estado fundamental).

Geralmente, nos cálculos LDA, as forças de ligação entre os átomos são sobrestimadas, conduzindo à obtenção de parâmetros de rede menores do que os experimentais.

Para o caso da anatase, os parâmetros de rede obtidos para a célula convencional foram $a = b = 3.7271 \text{ \AA}$ e $c = 9.4049 \text{ \AA}$. Para o rutilo, os parâmetros da rede otimizados são $a = b = 4.5358 \text{ \AA}$ e $c = 2.9040 \text{ \AA}$. No artigo de Shang *et al.* [12] são reportados os seguintes parâmetros $a = 3.784 \text{ \AA}$ e $c = 9.515 \text{ \AA}$ para a anatase e $a = b = 4.5936 \text{ \AA}$ e $c = 2.9587 \text{ \AA}$, para o rutilo. Estes valores foram obtidos experimentalmente e usados para comparação. Já Fahmi *et*

¹Um átomo difícil é aquele que contribui com uma densidade de carga que necessita de um número elevado funções de base.

al. [19], através de cálculos teóricos, obteve $a = 3.763 \text{ \AA}$ e $c = 9.851 \text{ \AA}$, para a anatase. Glassford *et al.* [13], usando pseudopotenciais *ab initio*, construídos num modelo LDA e com uma base de ondas planas, obtiveram os valores, para o rutilo, $a = 4.653 \text{ \AA}$ e $c = 2.965 \text{ \AA}$ para os parâmetros da rede. Como se pode verificar, os valores obtidos com LDA são ligeiramente inferiores aos valores experimentais encontrados na literatura.

Os resultados obtidos, através de difracção de raios X, para os cristais de rutilo produzidos neste trabalho são: $a = 4.484 \text{ \AA}$ e $c = 2.953 \text{ \AA}$.

1.4 Módulo volumétrico (*bulk*)

É uma tarefa frequente calcular a constante de rede de equilíbrio, bem como o módulo de *bulk*. As propriedades elásticas de uma substância determinam quanto ela se irá comprimir sujeita a uma dada pressão externa. A constante que descreve a variação volumétrica de um sólido ou um fluido quando sofre pressão é designada de módulo de *bulk*. O módulo de *bulk* é descrito como o aumento da pressão necessária para provocar uma diminuição relativa num determinado volume. Pode ser definido como:

$$B_0 = V_0 \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}, \quad (1.24)$$

em que V_0 é o volume de equilíbrio e $\frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$ é a segunda derivada da energia em ordem ao volume. O módulo de *bulk* de um sólido influencia a propagação de ondas mecânicas no material, como por exemplo o som.

A curva de energia em função do volume pode ser ajustada de forma a obter o módulo de *bulk*, através da equação de estado de Birch-Murnaghan,

$$E(V) = E_0 + \left[\frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1}, \quad (1.25)$$

onde E é a energia total, V o volume, B_0 e B'_0 são o módulo de *bulk* e a sua primeira derivada em relação à pressão, respectivamente, V_0 é o volume de equilíbrio e E_0 a energia de equilíbrio.

Através do código da AIMPRO foram calculados os valores de energia total e de volume para pressões entre -20 GPa e 20 GPa . A partir do ajuste desta equação de estado aos pontos calculados, obtiveram-se valores de $B_0 = 263.777 \text{ GPa}$, $B'_0 = 4.856$, $V_0 = 59.749 \text{ \AA}^3$ e $E_0 = -2459,4245 \text{ eV}$, para o rutilo, e $B_0 = 194.369 \text{ GPa}$, $B'_0 = 0.959$, $V_0 = 130.604 \text{ \AA}^3$ e $E_0 = -2459,44 \text{ eV}$, para a anatase.

No artigo de Glassford *et al.* [13] são reportados valores de 240 GPa para o módulo de *bulk* e 4.63 para a sua derivada em ordem à pressão, para o rutilo. Relativamente aos cálculos LDA, o valor obtido para o módulo de *bulk* é superior em relação ao que se encontra reportado, enquanto que a sua derivada apresenta um valor bastante próximo do obtido por Glassford *et al.* [13]. Em [27] são referidos valores experimentais de $B_0 = 216 \text{ GPa}$ e $B'_0 = 6.76$, este último apresenta uma diferença mais acentuada. Esta discrepância pode dever-se às dificuldades experimentais na medição de pressões, bem como às diferenças no procedimento de ajuste. Também pode dever-se à tendência do LDA sobrestimar as energias de ligação, e desta forma sobrestimar a “dureza” dos materiais.

O facto de se ter obtido um valor de módulo de *bulk* superior no rutilo significa que este é um material mais rígido do que a anatase.

M. Horn *et al.* [28] obtiveram, para o volume de equilíbrio da anatase e do rutilo os valores de 139.48 \AA^3 e 62.420 \AA^3 , respectivamente. Os volumes de equilíbrio obtidos são inferiores aos observados experimentalmente nesse mesmo artigo [28].

1.5 Estrutura de bandas e densidade de estados

Para calcular a estrutura de bandas electrónicas e a densidade de estados, foi considerada a célula unitária de ambas as fases. As zonas de Brillouin para as duas fases podem ser vistas na figura (1.2), bem como as direcções e pontos de maior simetria utilizados para descrever a estrutura de bandas. Apesar de ambas as fases terem uma estrutura tetragonal, como a anatase apresenta uma estrutura tetragonal de corpo centrado, a sua zona de Brillouin possui uma configuração diferente da do rutilo.

Na figura (1.3) podem ser observadas as estruturas de bandas electrónicas para o rutilo e para a anatase, respectivamente. O zero da energia corresponde ao máximo da banda de valência. Através destas estruturas de bandas foi possível determinar o valor do *gap* teórico para as duas fases. Para o rutilo tem-se $E_g = 1.81$ eV, correspondendo a um *gap* directo, enquanto que para a anatase $E_g = 1.99$ eV, correspondendo a um *gap* indirecto. Estes valores são inferiores aos obtidos experimentalmente, o que seria de esperar tendo em conta a aproximação utilizada, uma vez que o LDA subestima o valor do *gap* para isoladores e semicondutores. Os valores experimentais reportados correspondem a um *gap* directo de 3.035 eV para o rutilo, à temperatura de 10K [29] e um *gap* indirecto de 3.18 eV para a anatase, para a mesma temperatura [21]. Para o rutilo, o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução encontram-se no ponto Γ . Já para a anatase, o máximo da banda de valência está próximo do ponto X , enquanto que o mínimo da banda de condução surge no ponto Γ . Estes resultados são consistentes com os reportados por Labat et al. [14]. Em [12] são apresentados resultados semelhantes aos obtidos neste trabalho para o caso do rutilo. No entanto, para a anatase, é observado um *gap* indirecto entre M e Γ , sendo a energia no ponto Γ apenas 0.18 eV menor que o topo da banda de valência, admitindo a possibilidade da existência de um *gap* directo. Esta diferença de resultados pode ser explicada se estes autores tiverem considerado a célula unitária da anatase como tetragonal simples em vez de tetragonal de corpo centrado, conduzindo a uma diferença nas direcções e nos pontos k , sendo as direcções de alta simetria da zona de Brillouin diferentes das utilizadas neste trabalho.

Os estados mais elevados da banda de valência correspondem maioritariamente a estados O_{2p} com uma contribuição de estados Ti_{3d} [14, 13]. A banda de condução de menor energia é essencialmente composta por estados Ti_{3d} e pode ser dividida em dois grupos. Estes dois conjuntos de bandas devem-se ao desdobramento, por acção do campo cristalino, dos estados Ti_{3d} do octaedro de átomos de O que rodeia os átomos de Ti, conduzindo ao seu desdobramento nos estados t_{2g} (triplamente degenerado) e e_g (duplamente degenerado) [13]. Este desdobramento em dois grupos é mais evidente no rutilo do que na anatase. Esta estrutura é bastante evidente na densidade de estados calculada. A densidade de estados é claramente separada em quatro máximos, na região entre -10 e 10 eV, que são classificados de acordo com a descrição dada na estrutura de bandas.

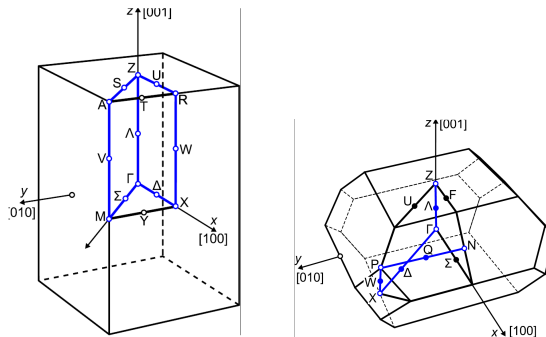


Figura 1.2: Representação da zona de Brillouin irredutível ou primeira zona de Brillouin do rutilo (esquerda) e da anatase (direita), com representação dos pontos de simetria.

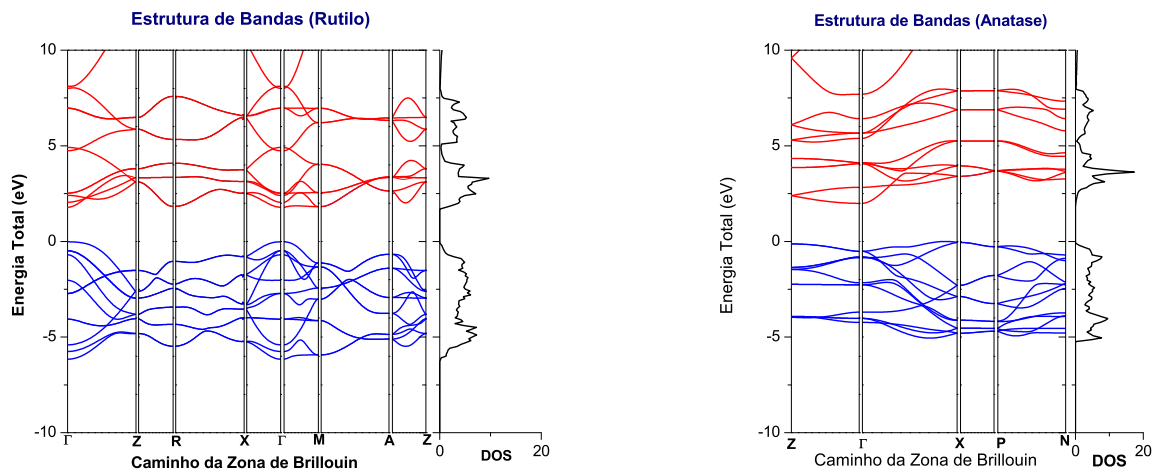


Figura 1.3: Estrutura de bandas e da densidade de estados do rutilo (esquerda) e da anatase (direita). Os cálculos foram realizados através da aproximação LDA, com recurso ao código disponibilizado pela Aimpro.

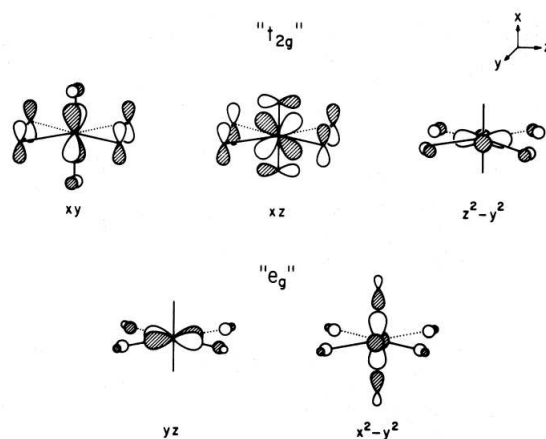


Figura 1.4: Orbitais moleculares do octaedro TiO_6^{8-} . As orbitais t_{2g} são orbitais anti-ligantes π metal-oxigénio e de energia mais baixa que as orbitais e_g que são orbitais anti-ligante σ metal-oxigénio [30].

1.6 EELS

Na espectroscopia de EELS, *electron energy loss spectroscopy*, um material é exposto a um feixe de electrões com uma determinada energia cinética. Alguns desses electrões vão sofrer colisões inelásticas, ou seja, vão perder energia, afectando assim o seu percurso. A quantidade de energia perdida pode ser medida através de um espectrómetro e pode ser interpretado em termos do que causa a perda de energia.

A região de baixas perdas do espectro EELS (neste caso entre 0 e 10 eV) corresponde à excitação de electrões nas orbitais atómicas exteriores, que estão deslocalizadas num sólido devido às ligações interatómicas e podem estender-se por várias posições atómicas.

As propriedades dieléctricas dos materiais descrevem a resposta destes à radiação electromagnética e, como tal, formam uma base para muitas aplicações electrónicas e ópticas, tais como fibras ópticas ou dispositivos semicondutores. Normalmente, esta resposta é medida através de radiação electromagnética na gama de comprimentos de onda adequados para uma determinada aplicação e é caracterizada por um índice de refração n e um coeficiente de absorção. Alternativamente, a resposta pode ser descrita como uma constante dieléctrica¹ complexa $\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$ [31]. A função dieléctrica complexa está intimamente ligada à estrutura de bandas.

Um espectro EELS fornece a dispersão electrónica dependente da energia para um determinado sistema de interesse. “Low loss” refere-se à grandeza da energia envolvida para promover a transição de electrões entre estados, envolvendo electrões de valência em vez de electrões mais próximos do núcleo. A dispersão que é calculada é a que é representada por uma transição permitida por dipolo eléctrico entre níveis Kohn-Sham ocupados e vazios, conservando o vector de onda. O procedimento envolve o cálculo da função dieléctrica e requer algum cuidado em termos do número de bandas envolvidas, o número de pontos k usados e a grandeza do alargamento associado a cada transição.

A parte *low loss* de sinal EELS resulta da dispersão de electrões primários de alta energia com electrões de valência secundários, que sofrem uma transição para a banda de condução vazia ou para estados no *gap*. O sinal obtido experimentalmente é dado por $-\text{Im } \varepsilon(E)^{-1}$, onde ε é a função dieléctrica complexa e E é a energia que é perdida. A parte imaginária da função dieléctrica é calculada a partir da aproximação [32]:

$$\varepsilon_2^l(E) = \frac{2\pi e^2}{\Omega} \sum_{c,v,\mathbf{k}} |\langle \Psi_{\mathbf{k}}^c | \mathbf{r}^l | \Psi_{\mathbf{k}}^v \rangle|^2 \delta(E_{\mathbf{k}}^c - E_{\mathbf{k}}^v - E), \quad (1.26)$$

onde Ω é o volume da célula unitária e $|\Psi_{\mathbf{k}}^{v,c}\rangle$ são estados da banda de valência e da banda de condução, com energias $E_{\mathbf{k}}^{v,c}$, respectivamente. Devido à grande anisotropia destas estruturas, a função dieléctrica depende fortemente da orientação do campo eléctrico associado com o feixe de electrões. Num sólido, os elementos de matriz de \mathbf{r} são calculados através de:

$$\langle \Psi_{\mathbf{k}}^n | \mathbf{r}^l | \Psi_{\mathbf{k}}^i \rangle = \frac{1}{i\omega m} \langle \Psi_{\mathbf{k}}^n | \mathbf{p} | \Psi_{\mathbf{k}}^i \rangle + \frac{1}{\hbar\omega} \langle \Psi_{\mathbf{k}}^n | [V_{nl}, \mathbf{r}] | \Psi_{\mathbf{k}}^i \rangle, \quad (1.27)$$

onde V_{nl} é a parte não local do pseudopotencial. A parte real da função dieléctrica é obtida através de uma transformação de Kramers-Kronig

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (1.28)$$

onde P indica o valor principal e ω é a frequência [13]. Esta transformação possibilita o cálculo de $-\text{Im } \varepsilon(E)^{-1}$ [32]. A função δ tem em consideração a conservação de energia e os elementos de matriz determinam as transições que são permitidas através das regras de selecção.

Durante o cálculo EELS *low loss* foram calculadas várias grandezas, entre elas as constantes dieléctricas real e imaginária e o índice de refração real e imaginário. Foi usada uma rede de Monkhorst-Pack de $48 \times 48 \times 48$ pontos k da zona de Brillouin e para o alargamento do espectro

¹Para cristais não cúbicos trata-se de um tensor dieléctrico.

foi usada uma função polinomial, com uma largura de 0.1 eV.

O índice de refração real e imaginário das fases rutilo e anatase encontra-se representado na figura (1.5). Relativamente ao rutilo, os valores obtidos para 0 eV são de $n_1 = 2.44$ quando $E \perp c$ e de $n_1 = 2.63$ quando $E \parallel c$. Estes valores estão de acordo com os obtidos por Cardona e Harbeke (2.4 para $E \perp c$ e 2.7 para $E \parallel c$) [20]. Para a anatase, os valores obtidos foram $n_1 = 2.36$ para $E \perp c$ e $n_1 = 2.30$ para $E \parallel c$, sendo o valor reportado na literatura de 2.5 [33].

Quanto à função dieléctrica (fig.(1.6)), os gráficos obtidos neste trabalho apresentam um comportamento semelhante aos representados em [12] e [13], embora se verifique um ligeiro desvio para energias mais elevadas, sendo, no entanto, concordantes com os obtidos experimentalmente em [20], para a fase rutilo. Devido à sua anisotropia foram calculadas as componentes perpendicular e paralela ao eixo c . Para o rutilo o máximo dominante de ε_2 , quer $E \perp c$ quer $E \parallel c$, encontra-se perto de 4 eV. Para a anatase verifica-se um comportamento diferente, tendo dois máximos dominantes, um próximo de 5 eV e o outro 6 eV. Os máximos menores resultam de transições entre as orbitais O_{2p} e os estados t_{2g} da banda de condução, o máximo mais elevado corresponde a transições entre as orbitais O_{2p} e os estados e_g da banda de condução [12]. Relativamente à constante dieléctrica real, para 0 eV obtiveram-se os seguintes valores para o rutilo: $\varepsilon_1 = 5.96$ quando $E \perp c$ e $\varepsilon_1 = 6.94$ quando $E \parallel c$. Os valores experimentais reportados em [34] são de 6.84 para $E \perp c$ e 8.43 para $E \parallel c$. Em geral, os valores calculados são superiores aos valores experimentais, o que se deve, em parte, ao facto da aproximação LDA subestimar o *gap* do material. Para a anatase $\varepsilon_1 = 5.55$ quando $E \perp c$ e $\varepsilon_1 = 5.27$ quando $E \parallel c$. O valor da constante dieléctrica para a anatase referido em [12] é de 5.62.

Na figura (1.7) encontram-se representados os espectros EELS de transmissão e de absorção para o rutilo (a) e para a anatase (b).

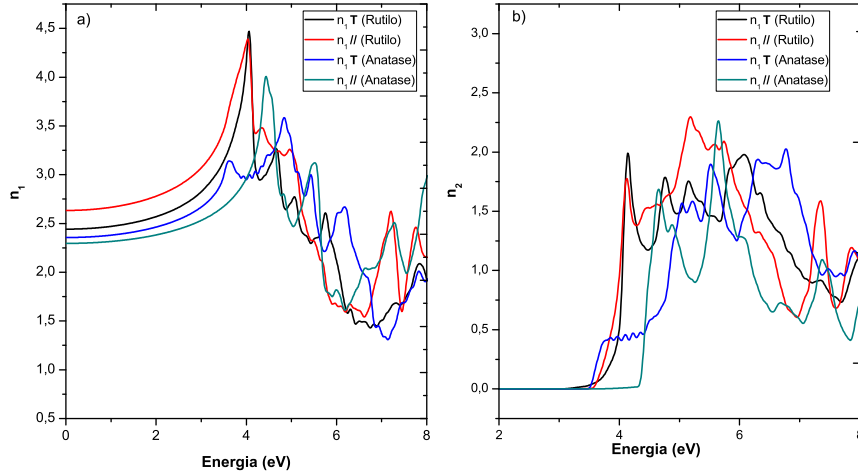


Figura 1.5: Gráfico do índice de refração real (a) e imaginário (b) do rutilo e da anatase em função da energia.

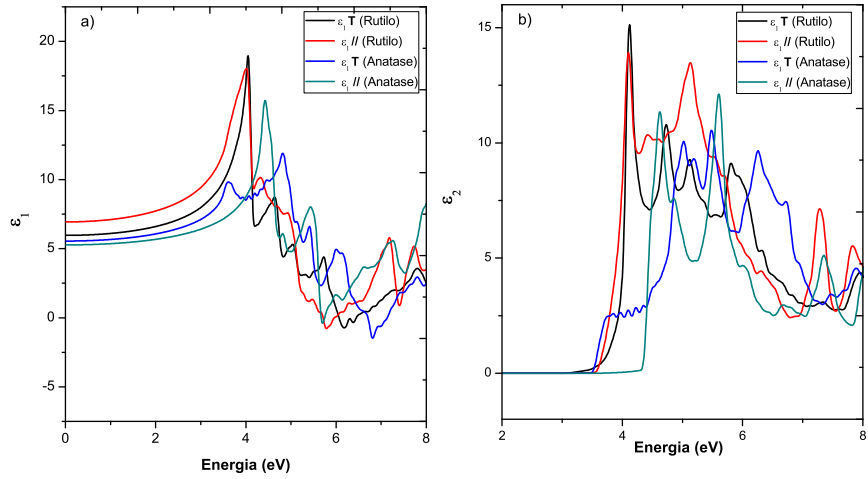


Figura 1.6: Gráfico da parte real (a) e imaginária (b) da função dielétrica do rutilo e da anatase em função da energia.

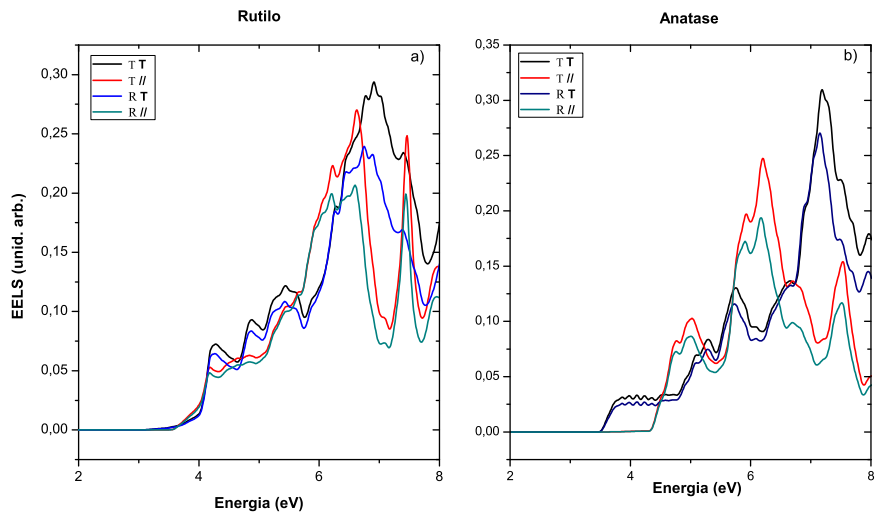


Figura 1.7: Gráficos dos espectros EELS de transmissão e de absorção para o rutilo (a) e para a anatase (b).

Capítulo 2

Estrutura e propriedades dos cristais de ZnO

Grande parte dos semicondutores do grupo II-VI cristalizam na estrutura da blenda de zinco cúbica ou na estrutura hexagonal da wurtzite. As estruturas cristalinas que o óxido de zinco pode adoptar são: a wurtzite, a blenda de zinco e a estrutura do cloreto de sódio, as duas primeiras podem ser vistas na figura (2.1). Em condições de pressão e temperatura ambiente, a estrutura termodinamicamente estável é a da wurtzite, a blenda de zinco só é estabilizada através do crescimento em substratos cúbicos e a estrutura do NaCl pode ser obtida em condições de pressão relativamente elevada [8].

Na estrutura hexagonal wurzite, descrita como duas sub-redes *hcp* interpenetradas, o ZnO apresenta parâmetros de rede $a = 3.25 \text{ \AA}$ e $c = 5.12 \text{ \AA}$ [35] e pertence ao grupo pontual C_{6v} ou grupo espacial $P6_3mc$. Os átomos de zinco encontram-se em coordenação tetraédrica com quatro átomos de oxigénio, onde os electrões *d* do zinco formam orbitais híbridas com os electrões *p* do oxigénio. As camadas ocupadas pelos átomos de Zn alternam com as camadas ocupadas pelos átomos de O. Esta coordenação tetraédrica é típica da ligação covalente sp^3 , apesar de estes materiais terem um carácter iónico substancial [8]. A coordenação tetraédrica do ZnO resulta numa estrutura não-centrossimétrica e, conseqüentemente, em propriedades piezoeléctricas e piroeléctricas [9]. Uma outra característica importante deste material são as suas superfícies polares, sendo a mais comum o plano basal. Iões de cargas opostas produzem superfícies Zn-(0001) positivamente carregadas e superfícies O-(0001) negativamente carregadas, resultando num momento dipolar normal e uma polarização espontânea ao longo do eixo *c*, bem como uma divergência na energia de superfície[9].

Para a blenda de zinco, a estrutura pode ser definida como duas redes cúbicas de faces centradas que se interpenetram entre si. Cada célula unitária cúbica de faces centradas contém quatro átomos e os átomos do grupo II encontra-se em coordenação tetraédrica com átomos do grupo VI e vice-versa. Esta estrutura pertence ao grupo pontual T_d^2 [36].

A banda de condução do ZnO na forma wurtzite é maioritariamente constituída por estados *s* de simetria Γ_7 , enquanto que a banda de valência corresponde a um estado *p*, que se divide em três bandas devido à influência do campo do cristal e à interacção spin-órbita. A banda de valência do topo tem simetria Γ_9 e as restantes têm simetria Γ_7 . As regras de selecção permitem transições $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_9$ para luz polarizada com orientação $E \perp c$, sendo *c* o eixo do cristal. Transições $\Gamma_7 \rightarrow \Gamma_7$ são permitidas para ambas as polarizações [37]. A absorção e a emissão perto do *gap* é dominada pelas transições que envolvem estas três bandas de valência. Neste material são observadas transições de excitação livre entre a banda de condução e as três bandas de valência, tendo o primeiro espectro excitónico sido reportado em [38]. A partir de espectros de reflectividade foram identificadas três série excitónicas, uma associada a cada uma das bandas de valência.

Excitões ligados são transições extrínsecas que estão relacionadas com impurezas ou defeitos na amostra, criando níveis de energia discretos dentro do *gap*. Estes estados dependem fortemente

da natureza do semiconductor onde se encontram, particularmente da sua estrutura de bandas. Estes excitões podem estar ligados a dadores ou aceitadores neutros ou carregados [8].

A baixas temperaturas a emissão do excitão ligado é o canal radiativo dominante, enquanto que a temperaturas mais altas a emissão do excitão livre torna-se mais importante. Nos cristais de ZnO volúmicos o excitão livre é observado perto de 3.377 eV, a temperaturas criogénicas [39]. A emissão nos 3.367 eV é geralmente atribuída aos excitões ligados a dadores ionizados e os excitões ligados a dadores neutros encontram-se a 3.3628 e 3.359 eV. Foram observadas até onze recombinações excitónicas, onde os excitões se ligam aos dadores neutros, no entanto, a natureza química dos dadores e dos aceitadores não está totalmente determinada. Contudo, existem excitões ligados a impurezas de H, Al, In e Ga que se encontram bem identificados [39]. Uma propriedade muito importante deste material é a elevada energia de ligação do excitão livre, 60 meV. Esta energia é muito superior à de materiais como o GaN ou o ZnSe [40] e muito superior aos 26 meV da energia térmica à temperatura ambiente.

A emissão verde apresentada por este material é muitas vezes atribuída aos seus defeitos intrínsecos, como lacunas de oxigénio, lacunas de zinco ou até mesmo zinco intersticial [40], embora haja trabalhos da década de 60 que provam que a emissão verde estruturada está associada à presença de cobre nas amostras como contaminante [41].

A estrutura de bandas do óxido de zinco, bem como a sua densidade de estados, pode ser vista na figura (2.2). A densidade de estados revela duas bandas entre 0 e -10 V, sendo a banda mais acima constituída por orbitais $2p$ do O e $4s$ do Zn, enquanto que a banda mais baixa se deve, quase exclusivamente, aos electrões $3d$ do Zn [42]. Observa-se um *gap* directo no ponto Γ , $E_g = 3.36$ eV à temperatura ambiente [40].

Na tabela (2.1) encontra-se uma compilação dos parâmetros físicos básicos do ZnO com a estrutura wurzite.

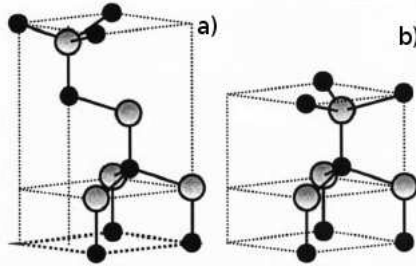


Figura 2.1: Representações das estruturas cristalinas do Óxido de Zinco. (a) estrutura cúbica da blenda de zinco e (b) estrutura hexagonal da wurzite [8].

Propriedades	Valor
Parâmetros de rede a 300 K:	
a_0	0.32495 nm
c_0	0.52069 nm
a_0/c_0	1.602
u (comprimento da ligação paralela ao eixo c)	0.345
Densidade	5.606 g/cm ³
Fase estável a 300 K	Wurzite
Ponto de fusão	1975 °C
Condutividade térmica	0.6, 1-1.2
Coefficiente de expansão linear (/°C)	a_0 : 6.5×10^{-6} ; C_0 : 3.0×10^{-6}
Constante dielétrica estática	8.656
Índice de refração	2.008, 2.029
Gap energético	3.4 eV (directo)
Energia de ligação do excitão	60 meV
Massa efectiva do electrão	0.24
Mobilidade de Hall do electrão a 300K para baixa condutividade tipo n	200 cm ² /V s
Massa efectiva do buraco	0.59
Mobilidade de Hall do buraco a 300K para baixa condutividade tipo p	5-50 cm ² /V s

Tabela 2.1: Tabela com os parâmetros básicos do ZnO com a estrutura wurzite, adaptada de [35].

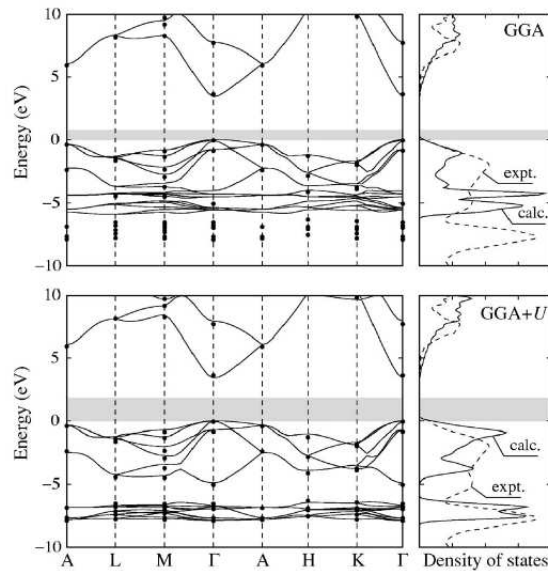


Figura 2.2: Estruturas de bandas do ZnO obtidas a partir do cálculo do funcional de densidade, através da aproximação GGA (cima) e usando o método semi-empírico GGA+U (baixo). Nos gráficos da direita, a linha sólida corresponde à densidade de estados calculada e a linha tracejada corresponde à experimental. A faixa cinzenta corresponde ao *gap* calculado por Erhart et al. [42].

Capítulo 3

Descrição experimental

3.1 Crescimento: Fusão de zona com laser (LFZ)

Neste trabalho foram crescidas fibras de TiO_2 através da técnica de fusão de zona com laser (LFZ - *laser floating zone*), tornando por isso necessário dar uma breve explicação desta técnica, bem como fazer uma revisão bibliográfica do que já se encontra publicado para os materiais em estudo. Paralelamente, foi utilizada uma modificação do mesmo sistema experimental para o crescimento de micro e nanocristais de ZnO , como se descreve em 3.1.2.

Para crescer fibras pela técnica de LFZ são necessários precursores (barras cilíndricas, que neste trabalho tinham cerca de 2 mm de diâmetro), que vão funcionar quer como semente quer como alimentação, durante o crescimento. Esses precursores são preparados pelo processo de extrusão, partindo de pó comercial de TiO_2 (óxido de titânio (IV) da Merck com 99% de pureza) e ZnO (AnalaR com 99.7% de pureza). Ao pó é adicionado um ligante, PVA (*Polyvinyl alcohol*) da Sigma, para que o pó se mantenha agregado. A solução do ligante é preparada adicionando 5 g de PVA a 50 ml de água destilada.

Antes de iniciar o crescimento é necessário alinhar a semente e a fibra de forma a garantir um crescimento estável. A semente é mergulhada no topo da fibra de alimentação, que vai sendo continuamente fundida pelo feixe laser (fig. (3.2)) Neste trabalho foi utilizado um laser de CO_2 , com $\lambda = 10.6 \mu\text{m}$ e uma potência total de 200 W. A fibra é crescida deslocando a semente a uma taxa constante (R). O diâmetro da fibra é determinado pela razão entre a velocidade de crescimento e de alimentação. A zona fundida é mantida na sua posição pelo sólido acima e abaixo dela e pela sua própria tensão superficial. O volume da zona fundida é mantido constante controlando a potência do laser e as velocidades de alimentação e crescimento [43]. Um dos parâmetros fundamentais para este processo é também a taxa de rotação (ω) quer da semente quer da fibra durante o crescimento.

Na figura (3.2) encontra-se uma foto do sistema LFZ utilizado para o crescimento dos cristais.

3.1.1 Revisão bibliográfica

Relativamente ao que se encontra publicado sobre o crescimento de cristais de TiO_2 com a técnica de LFZ, não existe muita literatura disponível. Existe, no entanto, um método semelhante a este, tendo como fonte de energia lâmpadas de halogéneo, sendo os fundamentos da técnica similares nos restantes aspectos.

Em 1996, Hatta *et al.* [44] estudaram, essencialmente, o crescimento de cristais de rutilo dopados, quer com Al como com Zr. Para isso, o crescimento foi feito no sentido ascendente, a uma velocidade de 10 mm/h e com uma rotação de 30 rpm, tanto para a semente como para a alimentação. Como fonte de energia foram utilizadas lâmpadas de halogéneo de 1.5 kW. Estes autores verificaram que os cristais dopados com Al tinham um crescimento bastante estável. Os cristais não dopados apresentavam um elevado número de fronteiras de grão. O número dessas fronteiras

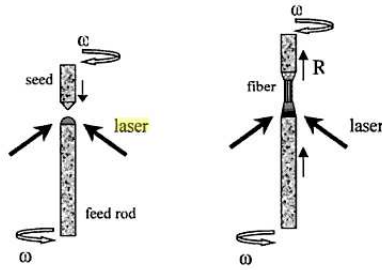


Figura 3.1: Representação esquemática do processo de LFZ.[43]

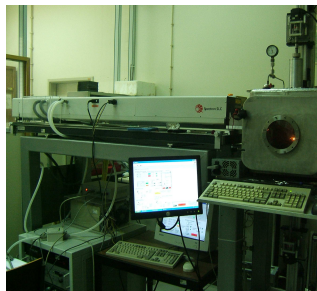


Figura 3.2: Sistema utilizado no crescimento por LFZ.

diminuiu consideravelmente quando os cristais foram intencionalmente dopados, diminuindo com a percentagem de dopante. Os cristais dopados com Al apresentavam uma cor amarelo pálido e eram transparentes, enquanto que os cristais dopados com Zr e não dopados eram translúcidos e apresentavam uma cor azul escura.

Park *et al.*, em 2002 [45] e em 2004 [46], estudaram a influência da pressão parcial de oxigénio. No sistema utilizaram como fonte 4 lâmpadas de 6 kW. A velocidade de crescimento, bem como a taxa de rotação foram fixadas para avaliar o efeito das diferentes pressões e o crescimento foi feito no sentido descendente. Todos os cristais obtidos eram transparentes e azuis escuros ao longo da direcção de solidificação. No artigo de Park [45] os cristais crescidos a pressões parciais mais baixas apresentavam maior número de fronteiras de grão do que aqueles crescidos a pressões mais elevadas. Mais tarde, estes autores [46], observaram que os dois cristais crescidos com diferentes pressões apresentam cristalinidades ópticas similares, o que leva a concluir que, aparentemente, a pressão parcial de oxigénio durante o crescimento, não afecta significativamente a qualidade dos cristais.

Em 2004, Higuchi *et al.* [47] realizou um estudo para velocidades de crescimento elevadas, entre 20 e 80 mm/h. O crescimento foi feito no sentido descendente e com uma taxa de rotação de 40 rpm para a semente e 20 rpm para a alimentação, com pressões parciais de oxigénio de 10^2 e 10^4 Pa. Neste trabalho, o diâmetro do cristal crescido foi controlado entre os 3 e os 4 mm. Os cristais apresentam uma cor azul escura, atribuída às lacunas de oxigénio. Para a mesma velocidade de crescimento (20 mm/h), observou-se que para o cristal de 4 mm de diâmetro existiam fronteiras de grão, enquanto que para o cristal com 3 mm estas não eram observadas. A magnitude das tensões térmicas é fortemente afectada pelo raio do cristal. Um cristal mais largo provoca maiores tensões [47]. Como no artigo de Higuchi *et al.* [48], verificou-se uma diminuição do número de fronteiras de grão com o aumento da velocidade, mas um aumento das inclusões de bolhas com a diminuição desta.

Koohpayeh *et al.* [49] fizeram o primeiro estudo da influência da taxa de rotação na qualidade dos cristais, concluindo que cristais crescidos sem rotação não apresentam quaisquer fronteiras de grão nem inclusões de bolhas. Variações na taxa de rotação têm um efeito profundo no número

de bolhas no cristal final. Aumentando a rotação, aumenta também o número de bolhas, no caso do cristal crescido a uma velocidade mais elevada. Para menores velocidades, aumentar a rotação implica um maior número de fronteiras de grão. Estas observações sugerem que estes defeitos sejam causados pela rotação dos cristais durante o crescimento. Foi realizado também um estudo da influência da temperatura na zona fundida, atribuindo a variação das cores do cristal às variações de temperatura no fundido.

Como se pode ver, existe alguma falta de coerência na literatura relativamente às condições ideais de crescimento dos cristais de TiO_2 , fase rutilo.

Em relação à utilização desta técnica para o crescimento de cristais de óxido de zinco ainda nada se encontra publicado na literatura. Neste trabalho, também não foi possível obter cristais de ZnO utilizando esta técnica.

3.1.2 Deposição de nanocristais de ZnO

Recorrendo ao equipamento experimental utilizado na técnica de fusão de zona com laser (LFZ), foram crescidos nano e microcristais de ZnO em substratos de safira.

O equipamento é o mesmo que é utilizado no LFZ, mas o processo é de deposição assistida por laser. Em vez de se utilizarem dois precursores, um como alimentação e outro como semente para o crescimento de uma fibra, a semente é substituída por um substrato, neste caso safira. O substrato é fixado num suporte que se liga a um dos motores do sistema, enquanto que um precursor, servindo como barra de alimentação, é colocado no outro motor. O substrato é colocado em cima e a alimentação em baixo, tendo o cuidado de alinhar a barra com o centro do substrato. O material é crescido por deposição de fluxo de assistida por laser. O laser incide radialmente no topo da barra de alimentação, fazendo com que o material se vá evaporando e depositando no substrato. Um esquema da forma como esta deposição é feita encontra-se na figura (3.3).

A potência utilizada para a deposição de ZnO variou entre 70 e 90 W. O substrato foi mantido sem rotação enquanto que o precursor tinha uma rotação de 12 rpm com uma velocidade de alimentação de 50 mm/h. A barra de alimentação encontrava-se a cerca de 7 mm do substrato.

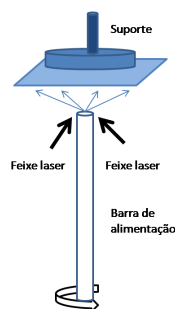


Figura 3.3: Representação esquemática do processo de crescimento e deposição de cristais de ZnO .

3.2 Caracterização

3.2.1 Espectroscopia

Raman

A espectroscopia Raman é uma técnica de espectroscopia vibracional muito útil na detecção de espécies orgânicas ou inorgânicas e na medição do grau de cristalinidade dos sólidos. Em moléculas é usada para estudar os níveis vibracionais, rotacionais e outros modos de baixa frequência. Quando a luz é dispersa na superfície de uma amostra, a luz espalhada contém principalmente

comprimentos de onda da luz incidente na amostra (dispersão Raleigh), mas também se encontram diferentes comprimentos de onda com intensidades mais baixas, que representam uma interacção da luz incidente com o material. A interacção da luz incidente com os fonões ópticos denomina-se dispersão Raman, enquanto que a interacção com os fonões acústicos tem o nome de dispersão de Brillouin. Os fonões ópticos têm energias mais elevadas que os fonões acústicos, dando origem a maiores desvios de energias [50].

Na dispersão Raman e tomando como exemplo a descrição molecular, a luz interage com a molécula e distorce a nuvem de electrões em torno do núcleo para formar um estado de curta duração, denominado de estado virtual. Este estado não é estável e o fóton é rapidamente re-irradiado [51]. A figura (3.5) mostra os processos básicos que ocorrem numa vibração. Assume-se que a baixa temperatura a maioria das moléculas estão presentes no nível de menor energia vibracional. Como os estados virtuais não são estados reais da molécula, são apenas criados quando o laser interage com os electrões, a energia desses estados é determinada pela frequência da fonte de luz utilizada. O processo de Rayleigh será o processo mais intenso, uma vez que a maioria dos fótons é disperso desta forma. Isso não implica qualquer alteração de energia e, conseqüentemente, a luz volta para o estado de onde partiu, com a mesma energia. O processo de dispersão Raman do estado fundamental vibracional, m , leva à absorção de energia pela molécula e conduz à sua promoção para um estado vibracional excitado de maior energia, n . Se a transição tem origem no estado vibracional de mais baixa energia e deixa a molécula num estado vibracional excitado é emitido um fóton de energia inferior. Esta frequência é conhecida como dispersão de Stokes. Na dispersão de anti-Stokes, a transição tem origem num estado vibracional excitado e deixa a molécula no estado de mais baixa energia vibracional. O modo anti-Stokes é muito mais fraco do que o modo de Stokes e este último é o modo que normalmente é monitorizado [50]. As intensidades relativas dos dois processos dependem da população dos vários estados da molécula. As populações podem ser obtidas a partir da equação de Boltzmann,

$$\frac{N_n}{N_m} = \frac{g_n}{g_m} \exp \left[\frac{-(E_n - E_m)}{kT} \right], \quad (3.1)$$

onde N_n é o número de moléculas no nível de energia vibracional excitado n , N_m é o número de moléculas no nível fundamental de energia vibracional, g é a degenerescência dos níveis, $(E_n - E_m)$ é a diferença de energia entre esses níveis, T é a temperatura e k é a constante de Boltzmann.

A regra de selecção básica é que a dispersão Raman surge de uma mudança na polarizabilidade α da molécula. A polarizabilidade é uma propriedade da matéria que reflecte a facilidade de distorcer a distribuição de carga eléctrica. Esta propriedade depende da distribuição de cargas da molécula, electrões muito “ligados” ao núcleo ou átomos com ligações moleculares muito fortes são mais difíceis de deslocar e vice-versa. Também a orientação da molécula relativamente ao campo aplicado e a separação entre os átomos da molécula vão influenciar a polarizabilidade. O momento dipolar induzido é dado por

$$\mu = \alpha \cdot E = \alpha E_0 \sin(2\pi\nu_0 t), \quad (3.2)$$

sendo ν_0 a frequência de vibração.

A molécula pode vibrar, variando os comprimentos de ligação, em torno do comprimento de equilíbrio, alongando-se de dq até ao máximo de q_0 ,

$$dq = q_0 \cos(2\pi\nu_{vib} t) \quad (3.3)$$

Os q 's correspondem às coordenadas normais de vibração e ν_{vib} é a frequência de vibração. Considerando pequenas elongações das ligações moleculares, pode-se expandir a expressão da polarizabilidade em série de Taylor e assim,

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 dq. \quad (3.4)$$

Juntando a eq.(3.3) com a eq.(3.4) e substituindo na equação do momento, obtém-se

$$\mu = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + \left(\left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 \frac{q_0 E_0}{2} \right) \times (\cos[2\pi(\nu_0 - \nu_{vib})] + \cos[2\pi(\nu_0 + \nu_{vib})]). \quad (3.5)$$

O primeiro termo corresponde à dispersão de Rayleigh, os restantes à dispersão Raman, sendo o segundo correspondente à dispersão Stokes e último à anti-Stokes. Para se observar a dispersão Raman é necessário que durante a vibração exista variação da polarizabilidade em torno do ponto de equilíbrio da ligação molecular, ou seja

$$\left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 \neq 0. \quad (3.6)$$

A polarizabilidade é descrita por um tensor, designado por tensor da polarizabilidade. Esse tensor representa um elipsóide que vai reflectir a geometria (simetria) da molécula. Para que se verifique a condição da eq.(3.6) tem de existir alteração da grandeza, forma ou orientação do elipsóide em torno da posição de equilíbrio durante a vibração. A polarizabilidade transforma-se segundo as respectivas formas bilineares (quadráticas) presentes na tabela de caracteres do grupo pontual a que pertence a molécula. O operador α é par. Vibrações totalmente simétricas são sempre activas no Raman.

As transições são permitidas quando

$$\langle i', j', k', \dots | H' | i, j, k, \dots \rangle \neq 0, \quad (3.7)$$

em que $H' = \alpha E_0$, ou seja $H' \propto \alpha$. i, j, k, \dots correspondem ao número de quantas de vibração correspondente a cada um dos modos normais vibração. O integral será não nulo se

$$\Gamma_{i',j',k'} \otimes (\Gamma_\alpha \otimes \Gamma_{i,j,k}) \supset \Gamma_{sim} \quad (3.8)$$

ou

$$(\Gamma_\alpha \otimes \Gamma_{i,j,k}) \supset \Gamma_{i',j',k'}, \quad (3.9)$$

onde Γ_{sim} é a representação irredutível totalmente simétrica do grupo pontual a que pertence o material (ver Apêndice A). Γ_α corresponde à representação irredutível do operador polarizabilidade (soma das representações irredutíveis que apresentam funções bilineares). $\Gamma_{i,j,k}$ e $\Gamma_{i',j',k'}$ correspondem à representação do estado inicial e final, respectivamente.

A intensidade das transições fundamentais irá depender da concentração de material, de $\left[\left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0\right]^2$, do campo incidente (E_0^2) e do inverso do comprimento de onda à quarta, $1/\lambda^4$.

Esta descrição foca essencialmente o caso de moléculas, mas a mesma abordagem pode ser feita para o caso dos níveis vibracionais nos sólidos.

Durante as medições de espectroscopia Raman um feixe laser incide sobre a amostra. O sinal da luz dispersa é transmitido através de um monocromador duplo para rejeitar a dispersão Raleigh e os comprimentos de onda dispersos por Raman são detectados por um fotodetector. Na micro-sonda Raman, um laser ilumina a amostra através de um microscópio comercial. O esquema pode ser visto na figura (3.6). Usando lasers com diferentes comprimentos de onda é possível descrever o perfil da amostra em profundidade. É uma técnica não-destrutiva e não requer nenhum contacto na amostra.

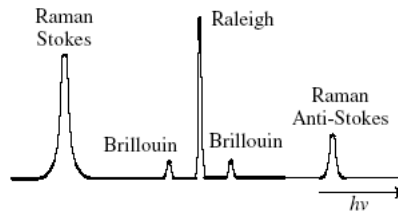


Figura 3.4: Distribuição da energia da luz dispersa [50].

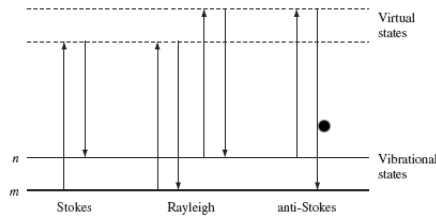


Figura 3.5: Diagrama de níveis de energia mostrando os estados envolvidos no sinal Raman[51].

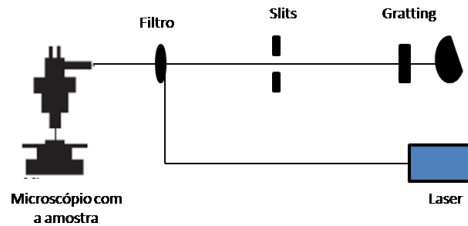


Figura 3.6: Esquema da montagem experimental de espectroscopia Raman.

Os espectros de Raman do TiO_2 foram obtidos à temperatura ambiente, em geometria de retrodispersão sob excitação óptica de um laser Ventus LP de 532nm (visível). O laser foi focado na amostra utilizando uma objectiva de $50\times$ de um microscópio óptico acoplado ao sistema. Podemos ainda encontrar no sistema uma *grating* ARC-Spectra Pro com uma rede de difracção de 1200 linhas/mm, e por um detector CCD com 1024×1024 pixéis.

As amostras de ZnO foram analisadas por espectroscopia Raman à temperatura ambiente e em configuração de retrodispersão sob excitação óptica com um laser de He-Cd, $\lambda = 325\text{ nm}$. Sob este comprimento de onda de excitação a penetração da radiação na amostra é muito inferior à da linha de 532 nm , analisando-se essencialmente os efeitos de superfície da amostra. Os espectros de Raman foram obtidos num sistema HR800-UV da Jobin-Yvon. Todos os espectros foram realizados à temperatura ambiente.

Fotoluminescência

A fotoluminescência (PL) é uma técnica não destrutiva utilizada para a identificação de centros opticamente activos em matrizes semicondutoras e isoladoras. É adequada para a detecção de níveis electrónicos superficiais e profundos, se a recombinação for radiativa.

Na figura (3.7 esquerda) está representado o esquema da montagem experimental de um sistema de fotoluminescência. A amostra é colocada num crióstato e arrefecida a temperaturas baixas, na ordem dos 10K . Medições a baixa temperatura são desejáveis de modo a obter a melhor informação, minimizando as recombinações não radiativas activadas termicamente. A distribuição térmica dos portadores excitados dentro de uma banda contribuem com uma largura de $kT/2$ para a linha de emissão originada a partir dessa banda [50].

A amostra é excitada com uma fonte óptica, geralmente um laser com energia superior à energia do *gap* energético do material, gerando pares electrão-buraco, que se recombinam por vários mecanismos. Os fotões são emitidos apenas por recombinação radiativa, recombinações não radiativas no interior ou na superfície não emitem fotões. A luz emitida é posteriormente focada num detector.

A eficiência interna da fotoluminescência pode ser dada por

$$\eta_{int} = \int_0^d \frac{\Delta n}{\tau_{rad}} \exp(-\beta x) dx \approx \int_0^d \frac{\Delta n}{\tau_{rad}} dx, \quad (3.10)$$

d é a espessura da amostra, Δn é a densidade de portadores minoritários em excesso, e β é o coeficiente de absorção da luz gerada dentro da amostra.

A figura (3.8) ilustra processos de recombinação possíveis para o fóton. Em a está representada a recombinação banda a banda, comumente detectada em amostras de elevada qualidade, à temperatura ambiente, mas raramente observada a baixas temperaturas. A luminescência inter-bandas ocorre num semiconductor quando um electrão que foi excitado para a banda de condução se recombina com um buraco na banda de valência, emitindo um fóton. Luminescência inter-bandas corresponde à aniquilação de um par electrão buraco [52]. A recombinação de excitações livres é frequentemente observada. Excitações são pares electrão-buraco que se ligam através da atracção de Coulomb e que se comportam como um pseudo átomo de Hidrogénio, possuindo níveis energéticos dentro do *gap* do semiconductor. A sua energia (b) é ligeiramente inferior à energia de *gap*. Um excitação pode mover-se no cristal, mas como se encontra ligado, o electrão e o buraco movem-se juntamente, não resultando qualquer fotocondutividade ou corrente. Um buraco livre pode combinar-se com um dador neutro (c), formando um “excitação ligado” carregado positivamente. O electrão ligado ao dador move-se numa órbita larga em torno do dador. Da mesma forma, um electrão livre pode combinar-se com um aceitador, formando também um “excitação ligado” [50]. Como mencionado, se o material for suficientemente puro formam-se excitações livres que se recombinam emitindo fótons. Para um semiconductor de *gap* directo a energia do fóton é dada por

$$h\nu = E_g - E_x, \quad (3.11)$$

E_g é a energia de *gap* e E_x é a energia de ligação do excitação. Para um semiconductor de *gap* indirecto é necessária a intervenção de um fonão, de forma a conservar o momento do cristal e assim

$$h\nu = E_g - E_x - E_f, \quad (3.12)$$

onde E_f é a energia do fonão. A recombinação de excitações ligados domina sobre a de excitações livres em materiais menos puros. Um electrão livre pode também recombinar-se com um buraco de um aceitador neutro (d), da mesma forma um buraco livre pode recombinar-se com um electrão de um dador neutro. Em (e) um electrão num dador neutro pode recombinar-se com um buraco de um aceitador neutro, recombinação dador-aceitador. Energeticamente é descrita por [50]

$$h\nu = E_g - (E_A + E_D) + \frac{q^2}{K_s \epsilon_0 r}, \quad (3.13)$$

em que r é a distância entre o dador e o aceitador, E_A a energia do aceitador e E_D a energia do dador. O último termo corresponde à interacção coulombiana entre o dador e o aceitador. Por fim (f), existem também recombinações intraiónicas de defeitos e/ou impurezas que criam níveis dentro do *gap*. As energias de ligação tornam-se muito superiores às previstas pela teoria da massa efectiva e as funções de onda estão localizadas. Impurezas químicas ou defeitos intrínsecos provocam alterações na periodicidade da rede, na zona próxima do defeito [53]. Elementos com orbitais d não preenchidas mantêm as principais propriedades dos elementos de transição, quando são inseridos numa matriz de um sólido. A energia de ligação dos electrões $3d$ numa orbital atómica não preenchida é comparável com o potencial químico da matriz semicondutora [54].

A óptica de um sistema de fotoluminescência é projectada para garantir a máxima colecção da luz. A luz emitida pela amostra pode ser analisada por um monocromador (fig.(3.7 direita)) e detectada por um fotodetector. Dentro do monocromador, a luz entra por uma fenda de entrada, é desviada por um espelho para uma rede de difracção. Nessa rede de difracção os diversos comprimentos de onda são analisados individualmente. Daí a luz segue para outro espelho, passando por uma fenda de saída e é, posteriormente, colectada por um fotodetector.

Neste trabalho utilizou-se um laser de He-Cd, com um comprimento de onda de 325 nm, para realizar excitação banda a banda, sob condições de estado estacionário. Foi também utilizado um laser azul Melles Griout de 457 nm como fonte de excitação. A luz emitida pelas amostras passou por um monocromador Spex 1704 (de distância focal 1 m), possuindo uma rede de difracção de 1200 linhas/mm. A luz emitida foi colectada por um fotomultiplicador Hamamatsu R928 e o sinal

transmitido para um computador. As amostras foram colocadas num crióstato de Hélio de ciclo fechado e as temperaturas foram controladas entre os 14 K e a temperatura ambiente.

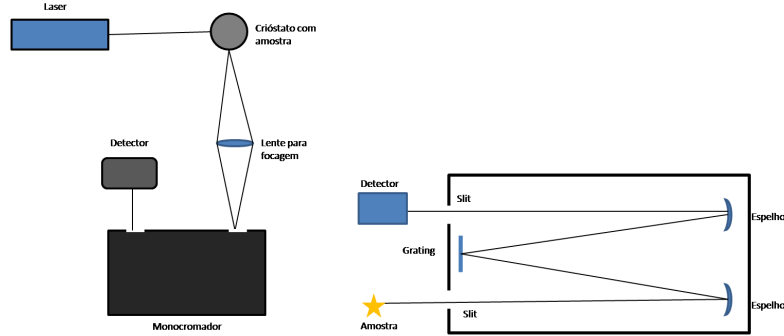


Figura 3.7: Esquema da montagem experimental de fotoluminescência (esquerda). Esquema do interior do monocromador utilizado (direita).

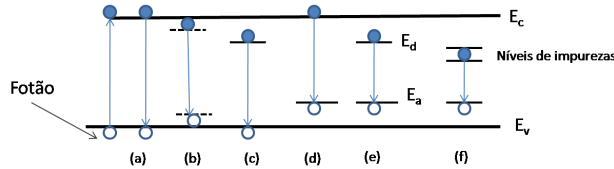


Figura 3.8: Transições radiativas observadas em fotoluminescência. Adaptado de [50].

Difracção de raios X

A difracção de raios X é uma das técnicas de caracterização de materiais, permitindo, para o caso de materiais cristalinos, identificar a sua estrutura por análise do padrão de interferência resultante. Os planos de difracção e as suas respectivas distâncias interplanares, bem como as densidades electrónicas ao longo de cada plano cristalino são características específicas e únicas de cada material cristalino e assim também o padrão de difracção gerado é único para cada material.

Os raios X são radiação electromagnética (fotões) de baixo comprimento de onda (alta energia), da ordem das distâncias interatómicas ($\lambda \sim 10^{-10}m$), possuem um grande poder ionizante e têm um elevado poder de penetração.

A emissão dos raios X pode ser dividida em *Bremsstrahlung* ou espectro contínuo e raios X característicos. O primeiro é resultado da perda de energia de electrões acelerados que interagem com o campo eléctrico dos núcleos do meio material. Durante essa “travagem” a perda de energia dos electrões resulta na emissão de raios X contínuos. Os raios X característicos são produzidos após a emissão de um electrão de uma camada mais interna de um átomo irradiado com radiação ionizante e conseqüente transição de electrões das orbitais do átomo de estados de maior para estados de menor energia. As energias dos raios X assim emitidos dependem das transições possíveis entre orbitais e têm valores específicos e únicos para cada elemento da tabela periódica, sendo as emissões características mais fortes, as correspondentes às transições de electrões do átomo para a camada mais interna, ou seja K (K_α e K_β). Estas energias dos raios X emitidos funcionam como “assinaturas” dos elementos, podendo estes serem identificados numa determinada amostra a partir de um instrumento adequado.

O fenómeno de difracção é devido, essencialmente, à relação de fases entre duas ou mais ondas. As diferenças de caminho óptico conduzem a diferenças de fase que por sua vez produzem

uma mudança na amplitude. Ao incidir um feixe de raios X num cristal, este interage com os átomos do material, originando um padrão de interferência, apresentando máximos e mínimos, que correspondem a interferências construtivas e destrutivas, respectivamente. Este padrão pode ser descrito segundo a Lei de Bragg

$$n\lambda = 2d \sin(\theta), \quad (3.14)$$

em que n é um número inteiro, λ comprimento de onda dos raios X incidentes, d é a distância entre planos de difracção e θ é o ângulo da difracção. A lei de Bragg estabelece a relação entre o ângulo de difracção e a distância entre os planos que a originaram e que são característicos para cada fase cristalina. A interferência construtiva ocorre quando a distância entre os planos corresponde a um número inteiro de comprimentos de onda.

As fibras de TiO_2 foram analisadas no sistema de difracção de raios X do Instituto Tecnológico e Nuclear (ITN), no Laboratório de materiais avançados para aplicações a alta temperatura, Ma3T. A difracção de raios X foi feita com um difractómetro Hotbird de linha $\text{Cu K}_{\alpha_{1,2}}$, colimada com um monocromador 2 bounce $\text{Ge}(111)$ e uma *slit* divergente de 1.5 mm. O esquema de montagem da fibra pode ser visto na figura (3.9). A difracção de raios X foi feita na fibra e não em pó de forma a não destruir a fibra e para identificar a sua direcção de crescimento.

Os cristais de ZnO que ficaram junto ao precursor foram analisados no difractómetro raios X de monocristal do Departamento de Química da Universidade de Aveiro, a amostra foi montada num Hampton Research CryoLoops e os dados foram colectados por um Bruker X8 Kappa APEX II acoplado a um CCD. Já os padrões de XRD dos nanocristais foram realizados à temperatura ambiente, num sistema X'Pert da Phillips (radiação CuK_{α} , $\lambda = 1.54056\text{\AA}$) a 40 kV e com 30 mA, com um monocromador de grafite e uma *slit* de divergência automática. O varrimento é contínuo, no intervalo de ângulo 2θ entre $10-60^\circ$, tendo a detecção sido realizada em passos de 0.02° durante 1 s.

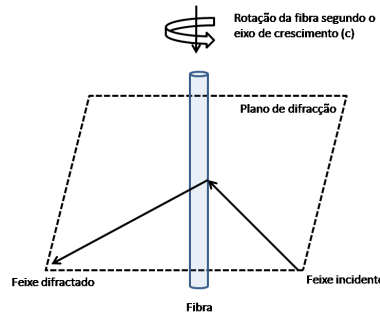


Figura 3.9: Esquema de montagem da amostra para realização de difracção de raios X, efectuada no ITN.

3.2.2 Microscopia electrónica de varrimento (SEM)

No microscópio electrónico é usado um feixe de electrões para produzir uma imagem ampliada da amostra. Os três microscópios electrónicos principais são: varrimento, transmissão e emissão. Nos microscópios de transmissão e de varrimento, um feixe de electrões incide numa amostra e produz uma imagem. Um microscópio de varrimento electrónico consiste num emissor de electrões (*electron gun*), um sistema de lentes, bobines de varrimento, um colector de electrões e um tubo de raios catódicos. A energia dos electrões, para a maioria das amostras, é tipicamente $10 - 30$ keV, mas para amostras isoladas, a energia pode ser baixa, na ordem de várias centenas de eV [50]. O uso de electrões tem duas vantagens principais em relação aos microscópios ópticos: são possíveis ampliações muito maiores uma vez que os comprimentos de onda dos electrões são muito menores do que os comprimentos de onda dos fotões, além disso, a profundidade do campo é muito maior.

A imagem de SEM é produzida pelo varrimento da amostra por um feixe de electrões focado nesta e detectando os electrões secundários e/ou retrodispersos. Os electrões são emitidos em cada

localização do feixe e posteriormente detectados. Os electrões secundários formam a imagem SEM convencional, os electrões retrodispersos também formam uma imagem. Os raios X são utilizados na microsonda electrónica e os electrões absorvidos são medidos como um feixe de electrões da corrente induzida. Todos esses sinais podem ser detectados e ampliados para controlar o brilho de um tubo de raios catódicos em sincronismo com o feixe de varrimento da amostra no SEM. Uma correspondência de um para um é estabelecida entre cada ponto no monitor e cada ponto da amostra.

Na figura (3.10) encontra-se uma representação esquemática de um SEM. Os electrões emitidos passam através de uma série de lentes magnéticas que permitem efectuar a deflexão do feixe de electrões para efectuarem o varrimento de modo a serem focados e varrerem toda a amostra. O feixe de electrões incidente ou primário faz com que os electrões secundários sejam emitidos da amostra e estes são acelerados por uma diferença de potencial em direcção a um cintilador. A luz do cintilador é canalizada através de um tubo de luz para um fotomultiplicador, onde a luz incidente sobre um fotocátodo produz electrões que são multiplicados, criando os ganhos necessários para conduzir o tubo de raios catódicos.

Neste trabalho, as fibras foram observadas num sistema Hitachi S4100, instalado no Departamento de Cerâmica e Vidro da Universidade de Aveiro. Para serem observadas neste microscópio, as amostras foram impregnadas em Araldite e polidas de forma a poder ser vista a sua secção longitudinal.

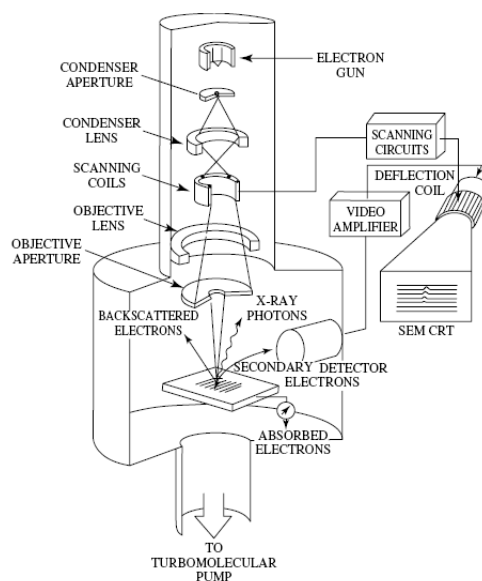


Figura 3.10: Esquema de um microscópio electrónico de varrimento [50].

Capítulo 4

Resultados experimentais e discussão

4.1 Dióxido de titânio (TiO_2)

Relativamente ao trabalho realizado no TiO_2 , foram caracterizadas e produzidas por LFZ fibras, no sentido ascendente e com rotação de 5 rpm em sentidos opostos, crescidas a 5 mm/h, 10 mm/h e 30 mm/h.

Na figura (4.1) encontram-se fotografias de duas fibras de rutilo. A fibra da esquerda foi crescida a uma velocidade de 10 mm/h. É transparente e apresenta uma cor azul escura, atribuída às lacunas de oxigénio, de acordo com alguns autores [47]. Relativamente à fibra da direita, foi crescida nas mesmas condições, com a diferença de que a velocidade de crescimento foi sendo alterada durante o crescimento. A velocidade inicial foi de 50 mm/h, decrescendo para 25, 12.5 e, por fim, 5 mm/h. A fibra é também transparente e de cor azul no início do crescimento, adquirindo uma tonalidade amarelada no final, correspondendo à velocidade de 5 mm/h. Esta é a cor intrínseca do rutilo [47].

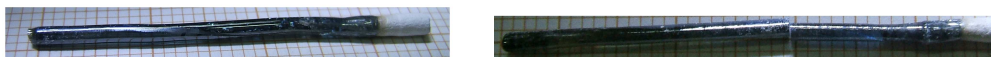


Figura 4.1: Fotos das fibras de TiO_2 crescidas a 10 mm/h (esquerda) e com quatro velocidades, 50 mm/h, 25 mm/h, 12.5 mm/h e 5 mm/h (direita).

4.1.1 Microscopia electrónica de varrimento

A fibra de rutilo crescida com quatro velocidades diferentes (50, 25, 12.5 e 5 mm/h) foi caracterizada por microscopia electrónica de varrimento, como pode ser observado na figura (4.2). As imagens correspondem à secção longitudinal das fibras após polimento com diamante. A imagem em cima à esquerda corresponde a uma velocidade de crescimento de 5 mm/h, enquanto que a imagem em baixo à direita corresponde à fibra crescida a 50 mm/h. Todas as velocidades estudadas deram origem a uma fibra monofásica, não sendo observadas quaisquer fronteiras de grão. A parte da fibra crescida a 50 mm/h apresenta alguns defeitos morfológicos. Para as restantes velocidades, a fibra apresenta-se sem defeitos.

4.1.2 Difraccção de raios X

A fibra de 10 mm/h foi analisada no ITN, com o objectivo de fazer a difraccção de raios X na fibra e não no pó. Este método permite manter a integridade da fibra e determinar a direcção

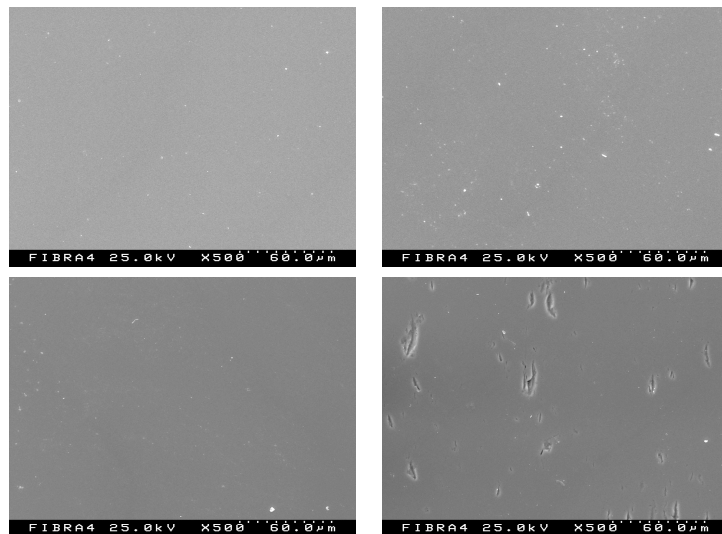


Figura 4.2: Imagens de SEM da fibra de TiO_2 crescida com quatro velocidades: 5 mm/h (cima esquerda), 12.5 mm/h (cima direita); 25 mm/h (baixo esquerda) e 50 mm/h (baixo direita).

preferencial de crescimento. O detector utilizado permitiu que a amostra rodasse em torno do seu eixo de crescimento (eixo c), possibilitando a observação de todas as reflexões na direcção perpendicular ao eixo da fibra. De acordo com a base de dados *ICCD*, a fibra é formada por uma única fase, a fase de rutilo (*ICDD*89 – 4920). A direcção $[001]$ e a direcção de crescimento são coincidentes. Isto é provado pela observação de apenas reflexões ($h k 0$), isto é, as reflexões dependentes de c não se verificam porque são perpendiculares ao plano de difracção.

A figura (4.3) mostra o difractograma de raios X da fibra de rutilo, onde apenas são visíveis as reflexões correspondentes aos planos ($h k 0$).

Os parâmetro de rede obtidos através da análise de raios X são $a = 4.484 \text{ \AA}$ e $c = 2.953 \text{ \AA}$, pertence a uma estrutura tetragonal de grupo de simetria $P4_2/mnm$, o que está de acordo com o que se encontra reportado na literatura. Estes resultados são também próximos daqueles que foram determinados teoricamente no início deste trabalho.

Verifica-se que as fibras crescidas para cima apresentam um boa qualidade cristalina, ao contrário do que é reportado na literatura [45, 47] e observado para outros materiais. Também a existência de rotação durante o crescimento parece não afectar a qualidade das fibras, ao contrário do que afirma Koohpayeh *et al.* [49].

4.1.3 Espectroscopia Raman

A análise estrutural das amostras foi complementada através da técnica de espectroscopia de Raman. As fibras de rutilo foram analisadas sob excitação visível (532 nm). A radiação deste comprimento de onda penetra no interior da amostra, permitindo identificar os modos de vibração do *bulk*.

O rutilo apresenta duas moléculas por célula unitária com grupo espacial $D_{4h}(P4_2/mnm)$, o que implica um total de 15 modos de vibração. A representação irreduzível desses modos é $A_{1g} + A_{2g} + A_{2u} + B_{1g} + B_{2g} + 2B_{1u} + E_g + 3E_u$. Apenas quatro destes modos são activos em Raman, $A_{1g} + B_{1g} + B_{2g} + E_g$ (figura 4.4) e quatro activos no infravermelho, $A_{2u} + 3E_u$. Já a anatase pertence ao grupo espacial $D_{4h}(I4_1/amd)$ e possui seis modos activos no Raman, $A_{1g} + 2B_{1g} + 3E_g$, e três modos activos no infravermelho, $A_{2u} + 2E_u$ [15].

Como se pode ver na figura (4.5), partiu-se de precursores com a fase cristalina de anatase,

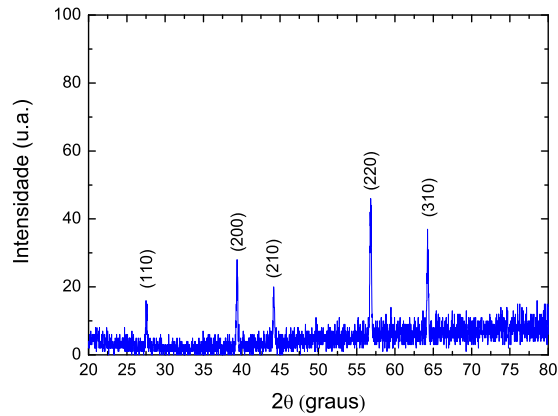


Figura 4.3: Difractograma de raios X da fibra de rutilo crescida a 10 mm/h.

havendo uma transformação de fase durante o crescimento, sendo as fibras resultantes descritas pela fase cristalina de rutilo, em conformidade com o detectado por difração de raios X. A nucleação da anatase e do rutilo a partir da fusão depende do grau de arrefecimento do material fundido ou da temperatura de solidificação. A anatase é favorecida sob uma taxa de arrefecimento elevada e o rutilo favorecido por condições de solidificação perto do equilíbrio [11].

Para a anatase foram identificados cinco modos de vibração, enquanto que para o rutilo apenas se identificaram três. A banda do precursor de anatase em 482 cm^{-1} é um dubleto atribuído aos modos A_{1g} e B_{1g} , os modos E_g encontram-se aos 110 e aos 330 cm^{-1} e a banda a 362 cm^{-1} corresponde ao modo B_{1g} [55]. Como pode ser observado, todas as fibras crescidas por LFZ correspondem à fase rutilo, evidenciando os mesmos modos de vibração, apenas variando a intensidade relativa entre eles, sendo mais notória essa variação na fibra crescida a 5 mm/h . As bandas encontram-se em 228 , 436 e 599 cm^{-1} , sendo as duas últimas atribuídas aos modos E_g e A_{1g} , respectivamente [56]. Cada vibração E corresponde a uma vibração duplamente degenerada. As vibrações A e B correspondem a singuletos. O tipo de vibração a que estão sujeitos os átomos da estrutura de rutilo para cada modo de vibração pode ser visto na figura (4.4). O máximo presente a 228 cm^{-1} é atribuído a processos multi-fotônicos [57].

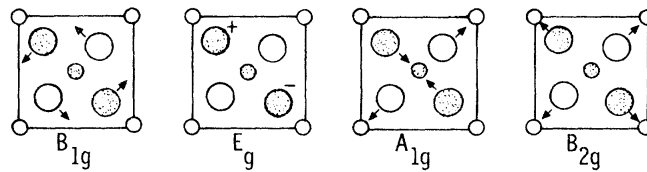


Figura 4.4: Representação do tipo de vibração dos modos activos em Raman do TiO_2 . Os átomos mais pequenos correspondem ao Ti os maiores ao O. Imagem adaptada de [58].

4.1.4 Fotoluminescência

Na figura (4.6 a) ilustram-se os espectros de fotoluminescência das fibras de rutilo crescidas a diferentes velocidades, 5, 10 e 30 mm/h. Os espectros foram registados a 14 K por excitação banda a banda. A 14 K a recombinação é dominada por uma banda de emissão centrada a $\sim 1.47\text{ eV}$, embora o espectro se estenda para além do nosso limite de detecção na região de menores energias.

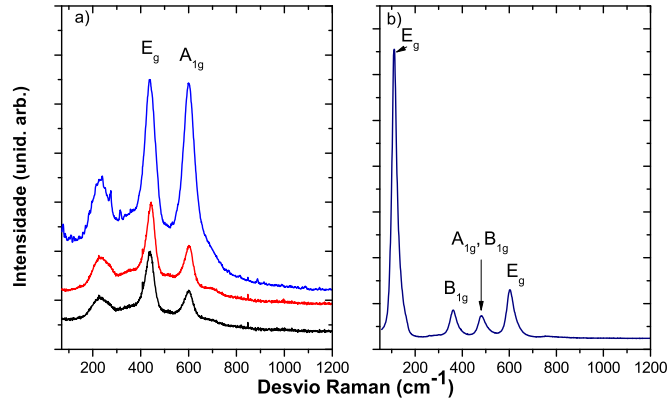


Figura 4.5: Espectros de Raman obtidos à temperatura ambiente em geometria de retrodispersão para 4 amostras de TiO_2 . a) (de cima para baixo) fibra crescida a 5 mm/h, fibra crescida a 10 mm/h e fibra crescida a 30 mm/h (fase rutilo) e b) barra de alimentação (fase anatase).

Na região de maiores energias da banda larga é detectada uma linha de zero fonões a 1.574 eV (A^-). Com o aumento da temperatura (figura (4.6 b)) observa-se o aparecimento de uma segunda linha de zero fonões a 1.579 eV e para temperaturas mais altas o progressivo desaparecimento da estrutura vibracional acompanhado pela diminuição da intensidade das linhas de zero fonões. A intensidade das linhas de zero fonões decresce à medida que se tornam mais prováveis transições envolvendo a absorção ou a emissão de fonões termicamente estimulados. Os processos de destruição e criação de fonões competem com as transições de zero fonões. Simultaneamente, dá-se um alargamento e desvio da banda vibrónica associada [59], como se verifica na figura (4.6 b). Nas amostras em estudo não foi detectada qualquer outra emissão entre os 3.5 eV e 1.70 eV.

As linhas de zero fonões estão localizadas numa posição (em energia, frequência ou comprimento de onda) determinada pela diferença intrínseca entre o nível fundamental de energia e o estado excitado (geralmente estados de defeitos ou impurezas), assim como pelo ambiente local. A forma destas linhas é de uma Lorentziana, com uma largura determinada pelo tempo de vida do estado excitado, de acordo com o princípio de incerteza de Heisenberg. Na figura (4.7) pode ser visto um diagrama de coordenada configuracional que ilustra as transições entre o estado fundamental e o estado excitado, de acordo com o princípio de Franck-Condon, ou seja, as transições electrónicas acontecem num intervalo de tempo muito inferior aos movimentos da rede cristalina. As transições são simbolizadas por setas verticais entre os estados e na figura (4.7) a linha de zero fonões está representada por U_0 . No caso do centro óptico em estudo e a baixa temperatura a emissão desta linha é assistida por uma rica estrutura vibrónica, como se identifica na figura (4.6).

A figura (4.8 a) ilustra a dependência com a temperatura das duas linhas de zero fonões. Estas linhas foram ajustadas a funções Lorentzianas de forma a poderem ser retirados os parâmetros necessários para a sua análise, nomeadamente a largura a meia altura, a posição dos máximos e a área (intensidade) das linhas. A intensidade da linha A^- decresce com o aumento da temperatura, enquanto que a da linha A^+ aumenta à custa da primeira, sendo a razão das intensidades das duas linhas descrita por

$$\frac{I_{A^+}}{I_{A^-}} = C \exp\left(\frac{-\Delta E}{kT}\right), \quad (4.1)$$

sendo $C = g \frac{w_{A^+}}{w_{A^-}}$, em que g é uma constante relacionada com a degenerescência entre os níveis e $w_{A^+,-}$ são as probabilidades de transição radiativa dos respectivos estados, ΔE é a separação entre os níveis, k é a constante de Boltzmann e T a temperatura. A termalização entre os dois níveis emissores pode ser visualizada na figura (4.8 b) onde um gráfico de Arrhenius permite obter,

como melhor ajuste, uma separação energética entre os dois níveis de $\Delta E = 4.7 \pm 0.1$ meV, o que está de acordo com o valor medido experimentalmente. Esta energia corresponde à energia de activação necessária para que o nível de maior energia se encontre povoado. O facto destes níveis estarem termalizados permite tratá-los como um só nível. A figura ((4.8 c)) ilustra a evolução da largura a meia altura das linhas de zero fonões com a temperatura. No modelo proposto por Imbusch *et al.* [60] o alargamento $\Gamma(T)$ é descrito por

$$\Gamma(T) = \bar{\alpha} \int_0^\infty \frac{d\omega}{2\pi} [\rho(\omega)]^2 n(\omega) [1 + n(\omega)], \quad (4.2)$$

com

$$n(\omega) = \frac{1}{\exp\left(\frac{E}{kT}\right) - 1} \quad (4.3)$$

e $\bar{\alpha}$ é uma constante proporcional à intensidade da interacção impurezas-fonão, escolhidas de forma a obter um melhor ajuste aos pontos experimentais para cada curva, e $\rho(\omega)$ é uma densidade de estados efectiva. Na eq.(4.2) a probabilidade de absorver um fonão com frequência ω é $\rho(\omega)n(\omega)$ e, conseqüentemente, a probabilidade de emitir um fonão é $\rho(\omega)[1 + n(\omega)]$ [60]. Imbusch *et al.* [60] afirma que esta largura resulta da dispersão dos fonões pelas impurezas. Admitindo que um único fonão interage fortemente com cada linha de emissão, a equação reduz-se a

$$\Gamma(T) = \frac{C_2 \exp\left(\frac{E}{kT}\right)}{\left[\exp\left(\frac{E}{kT}\right) - 1\right]^2}. \quad (4.4)$$

A largura a meia altura das linhas é justificada pela interacção da rede com um fonão de ~ 11 meV. Este valor é obtido através do ajuste da eq.(4.4) aos pontos do gráfico. Além deste desvio intrinsicamente dependente da temperatura, existe uma contribuição adicional devida à expansão térmica da rede, com a conseqüente diminuição da magnitude do campo cristalino [59]. As figuras (4.8 d) e (4.8 e) ilustram a dependência da intensidade integrada das linhas A^- e A^+ com a temperatura. Com o aumento da temperatura é favorecido o povoamento dos níveis vibracionais de energia mais elevada, aumentando a probabilidade de transições não radiativas [53]. Observa-se também um desvio dos máximos de intensidade para energias menores e um alargamento das linhas. A intensidade da linha A^- vai diminuindo com o aumento da temperatura e os processos não radiativos competitivos com a emissão são descritos por uma energia de activação de $\Delta E \sim 16$ meV. Estes pontos foram ajustados através da equação

$$\frac{I(T)}{I_0} = \frac{1}{1 + \exp(-\Delta E/kT)}, \quad (4.5)$$

onde I_0 corresponde à intensidade inicial da linha e onde se admite apenas um único canal de desexcitação não radiativa. Para um dado canal de recombinação, a intensidade integrada da luminescência para uma determinada temperatura, depende, não só do seu processo de extinção térmica, mas também de eventuais processos de povoamento térmico do nível emissor. É o que se verifica no caso da linha A^+ . Para esta linha, a intensidade inicialmente sofre um aumento com $\Delta E = 6.6 \pm 2.2$ meV. Este valor corresponde à diferença energética entre os dois estados excitados medida experimentalmente como 5 meV. À medida que a temperatura aumenta, o segundo estado vai sendo termicamente povoado pelo primeiro, até se atingir o equilíbrio entre os dois estados. Posteriormente, a intensidade dessa linha diminui, com $\Delta E = 17.1 \pm 2.0$ meV. Os processos não radiativos de ambas as linhas são descritos pela mesma energia de activação o que permite colocar como hipótese que a relaxação seja efectuada para um terceiro estado electrónico localizado a ~ 16 meV dos dois primeiros.

A observação de uma banda larga na zona do infravermelho tem sido frequentemente reportada para a fase rutilo e é geralmente atribuída a impurezas presentes na amostra [61, 62]. Enquanto alguns autores referem que esta emissão é devida a iões Ti^{3+} em posição intersticial, em [61] essa banda é atribuída a iões de Cr^{3+} , em posição substitucional, presentes na rede do rutilo, sendo a

banda larga no infravermelho atribuída à transição ${}^4T_{2g} \rightarrow {}^4A_{2g}$. Grabner, Stokowski and Brower [61], observaram também duas linhas estreitas a 77K associadas à mesma transição, idênticas às detectadas neste trabalho e concluíram que esta emissão se devia a um único centro óptico, o Cr^{3+} . Através de medidas de ressonância electrónica de spin, determinaram que o Cr entra na estrutura do TiO_2 substituindo um ião Ti^{4+} . Afirmam que a linha de zero fonões corresponde a uma transição de dipolo magnético e que por isso o *site* é centrossimétrico, o que é o caso do Cr^{3+} a substituir um ião Ti^{4+} sem compensação local de carga. No entanto ainda existem algumas dúvidas em relação à verdadeira identidade atômica deste centro óptico [63].

Ainda neste trabalho, foram crescidas fibras de rutilo dopadas com 1% de Cr . Durante o estudo das mesmas não foi observada a emissão referida anteriormente para as fibras de rutilo, sugerindo que essa não se deve ao ião Cr^{3+} .

Ghosh *et al.* [63] apresentam um modelo do centro de luminescência que explica a cinética da fotocondutividade e da fotoluminescência. Este modelo envolve *traps* electrónicas, de buracos e centros de recombinação dentro do *gap*.

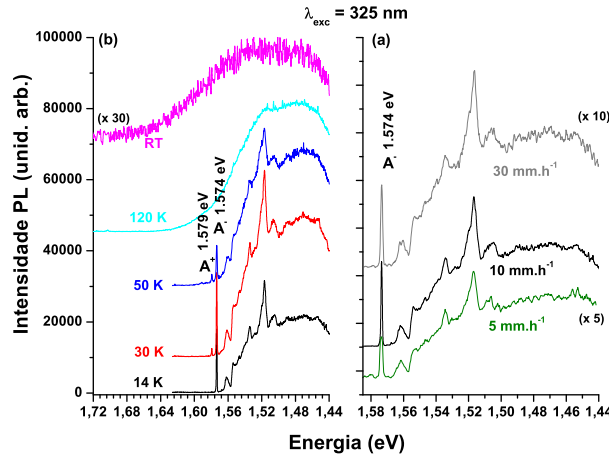


Figura 4.6: Espectros de fotoluminescência das fibras de rutilo. a) estudo com a temperatura da banda do infravermelho. b) fibras crescidas a diferentes velocidades (5, 10 e 30 mm/h).

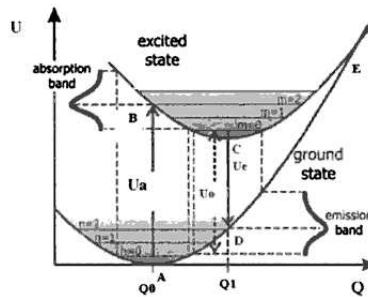


Figura 4.7: Esquema geral para a explicação de transições luminescentes de acordo com o princípio de Franck-Condon, num diagram de coordenada configuracional, mostrando os parâmetros energia (U) e coordenada configuracional (Q). A excitação do nível vibracional $n = 0$, do estado fundamental, para o estado excitado resulta numa banda de absorção com energia U_a . A transição do nível $m = 0$ do estado excitado para o estado fundamental provoca uma banda de emissão com energia U_e . A diferença entre o menor nível vibracional dos estados fundamental e excitado ($n = 0$ e $m = 0$) é U_0 , com $U_a > U_0 > U_e$ [64].

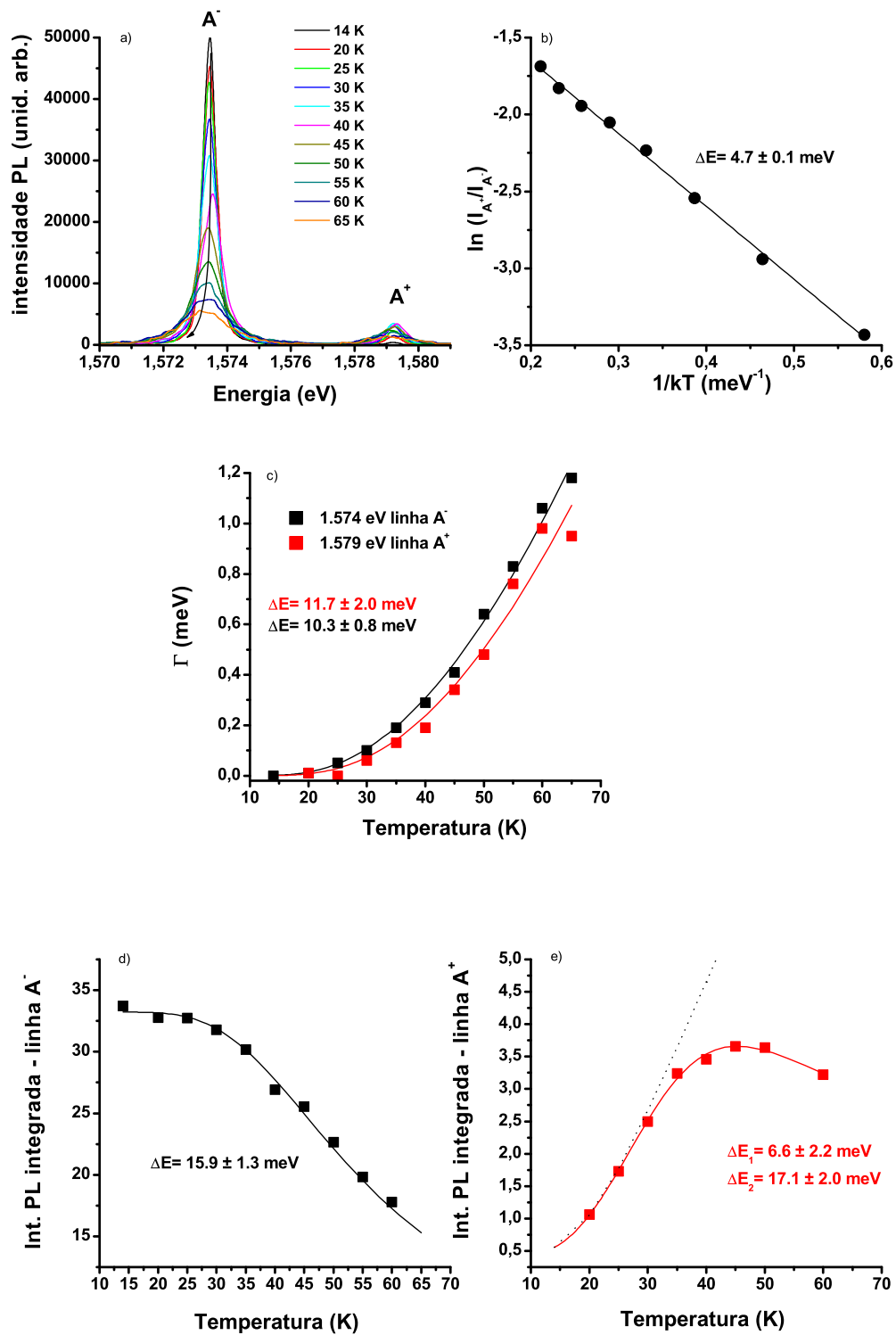


Figura 4.8: Estudo da dependência da linha de zero fonões com a temperatura. a) dependência com a temperatura das duas linhas de zero fonões, b) gráfico de Arrhenius, c) largura a meia altura das linhas, d) intensidade integrada da linha A_- e e) intensidade integrada da linha A_+ .

4.2 Óxido de zinco (ZnO)

Numa tentativa de se crescer fibras de óxido de zinco, foram produzidos nano e microcristais deste material, sob a forma de agulhas pela técnica de deposição de fluxo assistida por laser. Para este crescimento foi utilizado o sistema de LFZ e os nano/microcristais foram depositados em substratos de safira. Foram também objecto de estudo os microcristais que cresceram junto do precursor.

4.2.1 Microscopia electrónica de varrimento

Os nano e micro cristais de ZnO, crescidos em substratos de safira, apresentam morfologias de nanofios, nanoagulhas e tetrapodes como se identifica nas imagens de SEM (4.9).

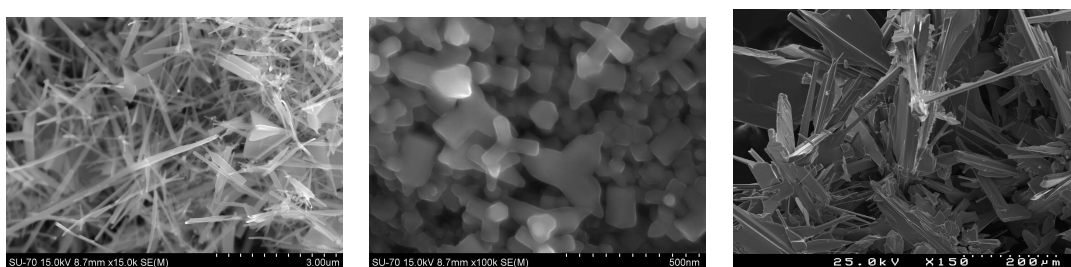


Figura 4.9: a) e b) nano e micro cristais de ZnO crescidos em substrato de safira. Em c) observam-se os cristais que ficaram junto ao precursor.

4.2.2 Difraccção de raios X

Os cristais de ZnO que ficaram junto ao precursor foram analisados por raios X de monocristal, tendo a colecção sido feita a 150K e durante várias horas. Os resultados podem ser vistos no difractograma da figura (4.11 a) e na imagem da figura (4.10), onde se encontra a representação da estrutura do ZnO, obtida através dos parâmetros colectados a partir da amostra. A estrutura tem como parâmetros de rede $a = b = 3.2518 \text{ \AA}$ e $c = 5.2101 \text{ \AA}$ e pertence ao grupo espacial $P6_3mc$. Os seus ângulos são $\alpha = \beta = 90.00^\circ$ e $\gamma = 120.00^\circ$, correspondendo a uma estrutura hexagonal, como era esperado. O volume da célula é de 47.7116 \AA^3 . O erro associado a estes resultados é de 2.68%, o que leva a concluir que os resultados são bastante precisos. Estes resultados estão de acordo com o que se encontra reportado na literatura ($a = 3.25 \text{ \AA}$ e $c = 5.12 \text{ \AA}$ [35]). Relativamente ao difractograma, este corresponde a uma simulação obtida a partir dos dados colectados da amostra. Como se pode ver, os máximos identificados estão de acordo com a estrutura hexagonal do ZnO (figura (4.11 a)).

A figura (4.11 b) mostra um difractograma de raios X dos nanocristais de ZnO. Todos os máximos de difracção visíveis podem ser indexados com a estrutura hexagonal do óxido de zinco, estrutura wurtzite. Não existe nenhum traço de Zn, revelando que se trata da fase hexagonal pura do ZnO [65]. Não foram detectados máximos que não pertencessem ao ZnO, o que indica que estes cristais são de elevada cristalinidade e livres de elevadas concentrações de impurezas.

4.2.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman dos cristais que ficaram junto ao precursor e dos nanocristais de ZnO crescidos por deposição em substrato de safira foram analisados em geometria de retrodispersão

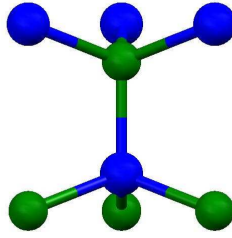


Figura 4.10: Representação da estrutura do ZnO obtida a partir dos dados experimentais. Os átomos a verde correspondem ao Zn e os a azul ao O.

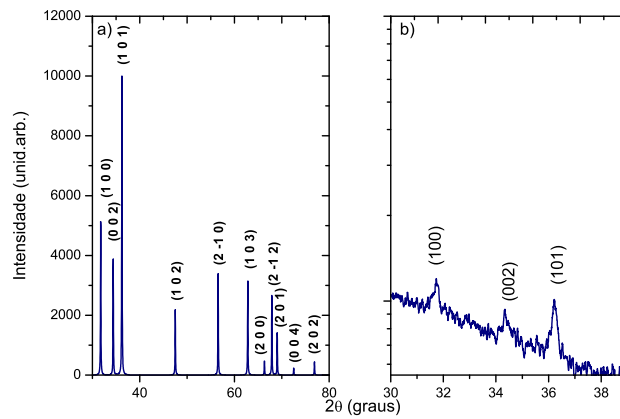


Figura 4.11: a) Diffractograma de raios X dos cristais de ZnO que ficaram no precursor, simulado a partir da colecção dos dados da amostra. b) Diffractograma de raios X dos nanocristais de ZnO crescidos em substrato de safira.

sob excitação $\lambda = 325$ nm.

O ZnO tem simetria C_{6v} , tendo 4 átomos por célula unitária, o que conduz a 12 modos, 9 ópticos e 3 acústicos [66]. Estes modos correspondem a 1 modo longitudinal-acústico (LA), 2 transversais-acústicos (TA), 3 longitudinais-ópticos (LO) e 6 transversais-ópticos (TO) [8]. A teoria de grupos prevê, perto do ponto Γ , que corresponde ao centro da zona de Brillouin, 1 modo A_1 , 1 modo duplamente degenerado E_1 , 2 modos duplamente degenerados E_2 e 2 modos B . Os modos A_1 e E_1 são ambos activos em Raman e em infravermelho, os modos E_2 são apenas activos no Raman, enquanto que os modos B são inactivos, designando-se por modos “silenciosos” [66]. Em cada um dos modos A_1 e E_1 dividem-se em componentes LO e TO com diferentes frequências devido aos campos eléctricos macroscópicos associados aos fonões LO. Uma vez que as forças electrostáticas dominam a anisotropia nas forças de curto alcance, a separação TO-LO é superior à separação $A_1 - E_1$. Para as vibrações da rede com simetria A_1 e E_1 , os átomos movem-se paralela e perpendicularmente ao eixo c , respectivamente. O fonão A_1 está polarizado paralelamente ao eixo z (coincidente com c) e os fonões E_1 estão polarizados no plano xy [66]. O modo E_2 de baixa frequência é associado à vibração da sub-rede do Zn, enquanto que o modo de alta frequência envolve apenas átomos de O [8]. Um conhecimento preciso dos modos de vibração do cristal é necessário para a compreensão das propriedades térmicas e eléctricas, em termos do transporte de portadores em campos elevados ou mais baixos.

No caso de cristais orientados, se a luz incidente for exactamente normal à superfície, apenas os modos $A_1(LO)$ e E_2 são observados, os restantes modos são proibidos de acordo com as regras

de selecção de Raman [8].

A mudança na polarizabilidade para uma componente transversal não é necessariamente igual à que ocorre para uma componente longitudinal. Esta diferença resulta da natureza do acoplamento electrão-fonão. Para ondas transversais apenas existe acoplamento deformação-potencial, enquanto que para ondas longitudinais existe também acoplamento electrostático. Uma vez que ambas as contribuições têm a mesma magnitude e podem ser aditivas ou subtractivas, a polarizabilidade muda e as intensidades Raman resultantes dos fonões transversais e longitudinais vão ser consideravelmente diferentes [66].

Para os cristais de ZnO, o espectro de Raman pode ser visto na figura (4.12). Em todas as amostras podem ser observadas, sob excitação ressonante, réplicas do fonão A_1 -LO. O fundo sobre o qual assentam os máximos de vibração corresponde a emissão das amostras.

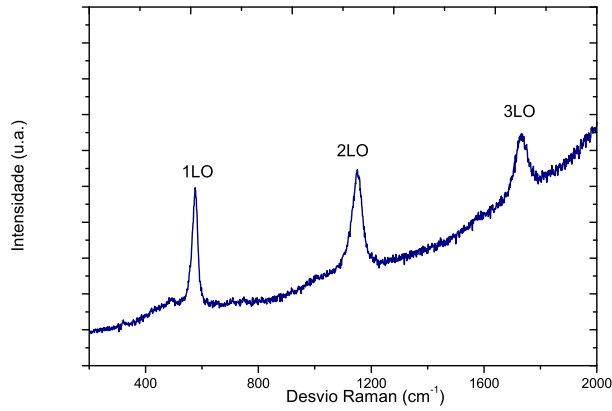


Figura 4.12: Espectro de Raman obtido à temperatura ambiente em geometria de retrodispersão para os nanocristais depositados no substrato de safira.

4.2.4 Fotoluminescência

Os cristais de ZnO foram analisados por espectroscopia de fotoluminescência, sob uma excitação de $\lambda = 325$ nm, correspondente a uma energia superior à do *gap*. Os respectivos espectros encontram-se representados na figura (4.13). Em *a*) pode ser visto um espectro que varre uma larga gama de energias, desde o infravermelho próximo ao ultravioleta. Observa-se uma banda verde estruturada centrada em 2.429 eV, como previamente mencionado (Capítulo 2). A estrutura desta banda é assistida por dois fonões LO, repetindo-se com uma separação de 72 meV entre si, como se pode ver na figura (4.13 a) em cima. Na literatura é frequentemente referida uma banda verde não estruturada atribuída a transições associadas às lacunas de oxigénio que, localizado, formam centros profundos no ZnO [67]. Uma vez que a energia do centro da emissão verde, 2.429 eV, é inferior ao *gap* do ZnO, a emissão verde tem de estar relacionada com um nível local dentro do *gap*. Esta banda tem sido atribuída a diversos defeitos: lacunas de oxigénio, átomos de zinco intersticiais, transições entre Zn intersticial e lacunas de Zn e antisítios Zn_O [68]. Experiências de ressonância magnética sugerem que a origem desta banda se deve à recombinação de um estado de spin tripleto ($S = 1$), com propriedades comparáveis às lacunas de aniões em cristais iónicos com centros F [67] [69], ou seja, um electrão preso numa única lacuna de um anião. Através de cálculos de primeiros princípios, utilizando pseudopotenciais, Kohan *et al.* [68] atribuem a emissão verde a transições dos electrões da banda de condução para um nível de aceitadores profundos devido a lacunas de Zn. É necessário ter em conta que nestes cálculos não foi considerado o efeito da associação de impurezas com defeitos intrínsecos e a interacção entre defeitos. No caso das

amostras em estudo, a origem da emissão verde não se deve a transições para níveis aceitadores. Caso estes níveis estivessem associados a esta emissão, com o aumento da temperatura, observaria-se um desvio do máximo para menores energias e tal não é verificado. Há ainda autores que associam esta emissão a recombinações par dador-aceitador envolvendo níveis pouco profundos e aceitadores de cobre [70]. Esta recombinação par dador-aceitador envolvendo o cobre como aceitador é comum noutros materiais do tipo II-VI. Há também referências à existência de uma banda estruturada [41], tal como acontece no caso da presente amostra, provocada por iões de cobre. Dingle *et al.* [41], através de medidas de EPR verificaram a existência de cobre nas amostras e através de análise de tempos de vida e estudo da termalização das duas linhas de zero fonões que observaram, concluíram o estado fundamental da emissão verde era composto por iões Cu^{2+} . A banda observada por estes autores apresenta uma estrutura muito semelhante àquele que se observa nas amostras produzidas no decorrer deste trabalho.

Na figura (4.13 b) encontra-se ilustrada a emissão excitónica destes cristais, a baixa temperatura (14 K). Foram utilizadas como referência duas amostras monocristalinas estudadas em [36]. O gráfico a preto corresponde à amostra de ZnO da Eagle Picher, crescida por SCVT (*seeded chemical vapor transport*), fornecida pelo ITN. O gráfico a verde corresponde à amostra da Cermet, crescida por *Melt growth* e fornecida pela Nannovation. Os gráficos a azul e vermelho correspondem aos cristais produzidos durante este trabalho. Como já foi referido, nesta gama de energia e a baixa temperatura, já foram observadas cerca de 11 recombinações associadas a transições de excitações ligados [39]. Em 3.375 eV observa-se um máximo pouco pronunciado, associado ao excitação livre FX_A [71]. O excitação livre A é frequentemente associado na literatura ao “buraco pesado”. São referidos também os excitações B e C , que se observam para energias superiores. Estes correspondem a transições do excitação livre da banda de condução para as três bandas de valência, resultantes do desdobramento do estado tipo p provocado pela influência do campo cristalino e das interações spin-órbita [8]. A 3.364 eV verifica-se um máximo de energia mais largo. Esta emissão pode ser atribuída tanto à transição I_3 como ao recentemente reportado excitação de superfície SX [72]. A transição I_3 tem sido atribuída a uma recombinação de um excitação ligado a um dador ionizado [39]. É possível que este máximo contenha ainda a transição I_4 , associada a impurezas de hidrogénio [39]. Esta é a impureza dominante na amostra da Eagle Picher, usada como referência. Em 2000 [73] foi feito um estudo, baseado em cálculos do funcional de densidade, em que o H é um excelente candidato para actuar como impureza dadora no ZnO, sendo a condutividade tipo-n, presente neste semiconductor, atribuída às impurezas que dão lugar aos níveis superficiais mencionados. A emissão dominante nas amostras estudadas encontra-se a 3.360 eV e esta localização energética tem sido associada à recombinação I_6 - excitação ligado ao Al [39]. Esta banda pode ainda conter a recombinação I_8 , devida a dadores de Ga [39], sendo esta transição bastante evidente na amostra da Eagle Picher. Por fim, existe outro máximo a 3.356 eV, que de acordo com a literatura é entendido como uma recombinação de um excitação ligado ao dador de In, I_9 [39]. O facto de se observarem estes máximos evidencia a presença de diferentes contaminantes químicos nestas amostras cuja preponderância é dependente das metodologias de crescimento como, se infere da figura (4.13 b). Em cristais de ZnO de elevada qualidade, os excitações ligados dominam a emissão devido à presença de contaminantes e/ou defeitos intrínsecos. O facto de se observar nas amostras em estudo emissão de excitações livres e ligados, sendo a intensidade destas últimas muito superior à emissão de defeitos profundos (emissão verde) permite afirmar que as amostras possuem uma elevada qualidade óptica.

A emissão excitónica destes cristais de ZnO estende-se ainda para energias inferiores, através das réplicas produzidas pelos fonões, como se pode ver na figura (4.14). Estas réplicas observam-se espaçadas de 72 meV entre si e são devidas aos fonões LO. Em 3.336 eV encontra-se um máximo de emissão que tem sido associado a defeitos estruturais [74]. A emissão a 3.310 eV coincide energeticamente com a primeira réplica do excitação livre A , mas, de acordo com a literatura [39], também pode estar relacionado com transições TES (*two-electron satellite*) das linhas de excitações ligados a dadores neutros. Estas transições envolvem recombinações radiativas de um excitação ligado a um dador neutro, deixando o dador num estado excitado, levando a uma energia de transição, que é menor do que a energia do excitação ligado ao dador por uma quantidade igual à diferença de energia entre o primeiro estado excitado e o estado fundamental do dador [8]. Na zona dos 3.22 eV

é muito comum observarem-se recombinações por dador-aceitador, contudo, dificilmente se pode concluir por este espectro (fig 4.14) que este de defeito exista nas amostras em estudo.

Na figura (4.15) encontram-se os resultados do estudo da dependência com a temperatura da emissão excitônica da amostra de nanocristais de ZnO. Os espectros encontram-se dispostos na vertical de modo a tornar mais clara a visualização da sua evolução. A linha a tracejado corresponde à localização do *gap* do óxido de zinco a baixas temperaturas (3.434 eV). A baixas temperaturas o espectro é dominado pela emissão dos excitões ligados a dadores. À medida que a temperatura aumenta, a intensidade da emissão dos excitões ligados vai diminuindo e com a dissociação dos mesmos aumenta a recombinação dos excitões livres. Um posterior aumento de temperatura promove a extinção térmica da emissão, que alarga (devido à sobreposição espectral de vários centros) e decresce em energia, acompanhando a diminuição de E_g com a temperatura. Estes resultados são consistentes com outros reportados na literatura [39, 72, 75, 76, 77].

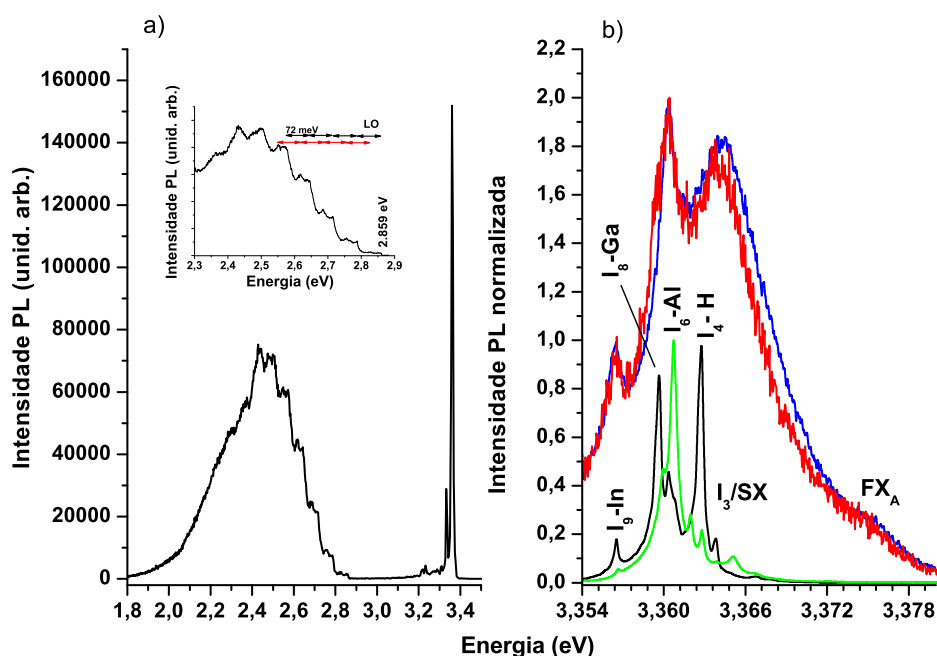


Figura 4.13: Espectros de fotoluminescência, obtidos a 10 K, dos cristais de ZnO. a) espectro na gama entre 1.8 e 3.4 eV e b) expansão da região de maiores energias.

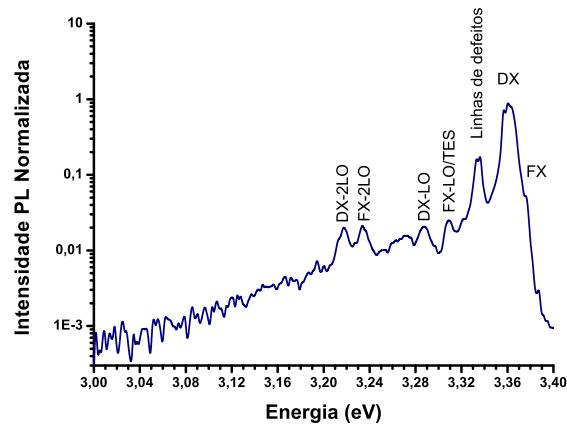


Figura 4.14: Emissão excitônica completa dos cristais de ZnO. O eixo da intensidade encontra-se em escala logarítmica.

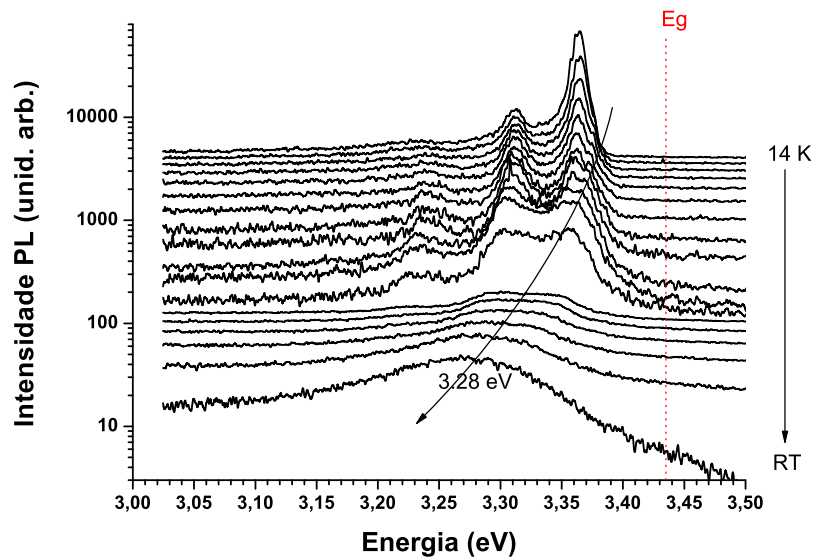


Figura 4.15: Estudo da dependência com a temperatura do espectro de emissão da zona excitônica dos cristais de ZnO.

Conclusões e trabalho futuro

Neste trabalho foram produzidas e analisadas fibras de dióxido de titânio (fase rutilo) e nano/microcristais de óxido de zinco. Os dois tipos de materiais foram fisicamente caracterizados por microscopia electrónica de varrimento, difracção de raios X, espectroscopia Raman e fotoluminescência. Os primeiros tiveram como objectivo analisar a estrutura morfológica e cristalina das amostras, enquanto que as suas propriedades ópticas foram estudadas através de fotoluminescência. Adicionalmente, para o caso do dióxido de titânio, foram realizados estudos teóricos através de cálculos *ab initio* com recurso a pseudopotencias, de modo a determinar os parâmetros de rede e a estrutura de bandas electrónicas da anatase e do rutilo, bem como outras propriedades relevantes, entre as quais a constante dieléctrica, o módulo volumétrico e o índice de refracção.

As fibras de rutilo produzidas apresentam uma boa qualidade cristalina e óptica. O estudo da fotoluminescência, através de excitação banda a banda, permitiu observar um centro óptico caracterizado por uma linha de zero fonões a 1.574 eV, a 14 K, assistida por uma banda vibrónica com máximo a ~ 1.47 eV. Este centro óptico foi observado em todas as fibras de TiO_2 , independentemente das condições de crescimento. Foram realizados vários estudos em função da temperatura de modo a discutir a natureza e o modelo do defeito que origina a emissão. Em função do reportado na literatura tanto o Cr^{3+} como o Ti^{3+} surgem como potenciais responsáveis por esta emissão. Contudo, nas amostras que foram intencionalmente dopadas com Cr^{3+} não se observou este centro óptico, o que faz com que permaneçam as dúvidas em relação à sua origem, exigindo outro tipo de estudos. No entanto, a presença do ião Cr^{3+} nas fibras não dopadas intencionalmente parece ser uma hipótese pouco provável.

Através da técnica de LFZ apenas se conseguiram produzir fibras de rutilo. Como trabalho futuro pretende-se alterar alguns dos parâmetros de crescimento, entre eles a velocidade de crescimento, de modo a tentar obter a fase estrutural anatase.

Em relação aos cristais de óxido de zinco, o objectivo inicial era crescer fibras através de LFZ, como no caso do TiO_2 . No entanto tal não foi possível, já que não se conseguiu fundir o material. Durante este processo verificou-se que existia formação de cristais, quer no precursor, quer na câmara de crescimento. Os cristais produzidos foram analisados em espectroscopia óptica possuindo uma intensa emissão na região ultravioleta, comparativamente à emissão verde. Posteriormente, foram produzidos nano e microcristais deste material através de deposição de fluxo assistida por laser. Os cristais crescidos por este método apresentavam, também, uma elevada qualidade cristalina e óptica.

Tal como aconteceu para o caso do TiO_2 , também a natureza dos defeitos que estão na origem da banda verde estruturada, tem sido objecto de controvérsia na literatura. No caso das amostras em estudo, a banda observada nesta região espectral é estruturada e provavelmente estará associada à presença de cobre como contaminante das amostras.

A incorporação de iões lantanídeos nas matrizes destes materiais é também um objectivo, tendo sido realizado já algum trabalho com o ião Eu^{3+} .

A deposição de fluxo assistida por laser apresenta-se como uma nova técnica no crescimento de nano e microcristais de ZnO , podendo ser também aplicada a outros materiais com características semelhantes.

Apêndice A

Tabelas de caracteres

	E	$2C_4(z)$	C_2	$2C'_2$	$2C''_2$	i	$2S_4$	σ_h	$2\sigma_v$	$2\sigma_d$	linears, rotations	quadratic
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		x^2+y^2, z^2
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_{1g}	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1	-1		x^2-y^2
B_{2g}	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1		xy
E_g	2	0	-2	0	0	2	0	-2	0	0	(R_x, R_y)	(xz, yz)
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1		
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	z	
B_{1u}	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1		
B_{2u}	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1		
E_u	2	0	-2	0	0	-2	0	2	0	0	(x, y)	

- Activas em IV
 Activas em Raman

Figura A.1: Tabela de caracteres do grupo D_{4h} , ao qual pertence o TiO_2 .

	E	$2C_6(z)$	$2C_3(z)$	$C_2(z)$	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$	linear, rotations	quadratic
A_1	1	1	1	1	1	1	z	x^2+y^2, z^2
A_2	1	1	1	1	-1	-1	R_z	
B_1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	-1	1		
E_1	2	1	-1	-2	0	0	$(x, y) (R_x, R_y)$	(xz, yz)
E_2	2	-1	-1	2	0	0		(x^2-y^2, xy)

- Activas em IV
 Activas em Raman

Figura A.2: Tabela de caracteres do grupo C_{6v} , ao qual pertence o ZnO .

Bibliografia

- [1] J. Nause and B. Nemeth. Pressurized melt growth of ZnO boules. *Semiconductor Science and Technology*, 20:S45–S48, 2005.
- [2] T. Mazza, E. Barborini, P. Piseri, and P. Milani. Raman spectroscopy characterization of TiO₂ rutile nanocrystals. *Physical Review B*, 75(045416), 2007.
- [3] K. Fujihara, S. Izumi, T. Ohno, and M. Matsumura. Time-resolved photoluminescence of particulate TiO₂ photocatalysts suspended in aqueous solutions. *Journal of Photochemistry and Photobiology A. Chemistry*, 132:99–104, 2000.
- [4] U. Diebold. The surface science of titanium dioxide. *Surface Science Reports*, 48:53–229, 2003.
- [5] J. M. Wu, H. C. Shih, W. T. Wu, Y. K. Tseng, and I. C. Chen. Thermal evaporation growth and the luminescence property of TiO₂ nanowires. *Journal of Crystal Growth*, 281:384–390, 2005.
- [6] N. D. Abasovic, M. I. Miroslav Comor, D. Dramicanin, D. J. Jovanovic, S. P. Ahrenkiel, and J. M. Nedeljkovic. Photoluminescence of anatase and rutile TiO₂ particles. *J. Phys. Chem. B*, 110:25366–25370, 2006.
- [7] H. L. Ma, J. Y. Yang, Y. Dai, Y. B. Zhang, B. Lu, and G. H. Ma. Raman study of phase transformation of TiO₂ rutile single crystal irradiated by infrared femtosecond laser. *Applied Surface Science*, 253:7497–7500, 2007.
- [8] U. Ozgur, Y.I. Alivov, C. Liu, A. Teke, MA Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.J. Cho, and H. Morkoc. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, 98:041301, 2005.
- [9] Z. L. Wang. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. *Journal of Physics Condensed Matter*, 16:829–858, 2004.
- [10] Y. S. Choi, J. W. Kang, D. K. Hwang, and S. J. Park. Recent Advances in ZnO-Based Light-Emitting Diodes. *IEEE Transactions on Electron Devices*, 57(1), 2010.
- [11] Y. Li and T. Ishigaki. Thermodynamic analysis of nucleation of anatase and rutile from TiO₂ melt. *Journal of Crystal Growth*, 242:511–516, 2002.
- [12] S. D. Mo and W. Y. Ching. Electronic and optical properties of the three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite. *Physical Review B*, 51(19):13023–13032, May 1995.
- [13] K. M. Glassford and J. R. Chelikowsky. Structural and electronic properties of titanium dioxide. *Physical Review B*, 46(3):1284–1298, July 1992.
- [14] F. Labat, P. Baranek, C. Domain, C. Minot, and C. Adamo. Density functional theory analysis of the structural and electronic properties of TiO₂ rutile and anatase polytypes: Performances of different exchange-correlation functionals. *The Journal of chemical physics*, 126:154703, 2007.

- [15] W. Ma, Z. Lu, and M. Zhang. Investigation of structural transformations in nanophase titanium dioxide by raman spectroscopy. *Applied Physics A, Materials Science & Processing*, 66:621–627, 1998.
- [16] N. Daude, C. Gout, and C. Jouanin. Electronic band structure of titanium dioxide. *Physical Review B*, 15(6):3229–3235, March 1977.
- [17] K. M. Glassford and J. R. Chelikowsky. Optical properties of titanium dioxide in the rutile structure. *Physical Review B*, 45(7):3874–3877, February 1992.
- [18] N. Troullier and J. L. Martins. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review B*, 43(3):1993–2006, January 1991.
- [19] A. Fahmi and C. Minot. Theoretical analysis of the structures of titanium dioxide crystals. *Physical Review B*, 47(18):11717–11724, May 1993.
- [20] M. Cardona and G. Harbeke. Optical properties and band structure of wurtzite-type crystals and rutile. *Phys. Rev.*, 137:1467, 1965.
- [21] H. Tang, H. Berger, P. E. Schmid, F. Levy, and G. Burri. Photoluminescence in TiO₂ anatase single crystals. *Solid State Communications*, 87(9):847–850, 1993.
- [22] P. R. Briddon and R. Jones. LDA calculations using a basis of gaussian orbitals. *Phys. Stat. Sol. (b)*, 217(131):131–171, 2000.
- [23] J. P. A. Coutinho. *Oxygen-related point defects in silicon and germanium*. University of Exeter, 2001.
- [24] W. Kohn, AD Becke, and RG Parr. Density functional theory of electronic structure. *J. phys. Chem*, 100(31):12974–12980, 1996.
- [25] W. Kohn, L. J. Sham, et al. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140(4A):A1133–A1138, 1965.
- [26] W. E. Pickett. Pseudopotential methods in condensed matter applications. *Computer Physics Reports*, 9(3):115–197, 1989.
- [27] M.H. Manghnani. Elastic constants of single-crystal rutile under pressures to 7.5 kilobars. *J. geophys. Res*, 74(17):4317–4328, 1969.
- [28] M. Horn, CF Schwerdtfeger, and EP Meagher. Refinement of the structure of anatase at several temperatures. *Z Kristallogr*, 136:273–281, 1972.
- [29] H. Tang, F. Levy, H. Berger, and PE Schmid. Urbach tail of anatase TiO₂. *Physical Review B*, 52(11):7771–7774, 1995.
- [30] L. A. Grunes, R. D. Leapman, C. N. Wilker, R. Hoffmann, and A. B. Kunz. Oxygen K near-edge fine structure: An electron-energy-loss investigation with comparisons to new theory for selected 3d transition-metal oxides. *Physical Review B*, 25(12):7157–7173, 1982.
- [31] L. Zhang, S. Turner, F. Brosens, and J. Verbeeck. Model-based determination of dielectric function by STEM low-loss EELS. *Physical Review B*, 81(3):35102, 2010.
- [32] C. J. Fall, A. T. Blumenau, R. Jones, P. R. Briddon, T. Frauenheim, A. Gutierrez-Sosa, U. Bangert, A. E. Mora, J. W. Steeds, and J. E. Butler. Dislocations in diamond: Electron energy-loss spectroscopy. *Physical Review B*, 65(20):205206, 2002.
- [33] K. D. Rogers, D. W. Lane, J. D. Painter, and A. Chapman. Structural characterisation of sprayed TiO₂ films for extremely thin absorber layer solar cells. *Thin Solid Films*, 466(1-2):97–102, 2004.

- [34] J. G. Traylor, H. G. Smith, R. M. Nicklow, and M. K. Wilkinson. Lattice dynamics of rutile. *Physical Review B*, 3(10):3457–3472, 1971.
- [35] S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, and T. Steiner. Recent progress in processing and properties of ZnO. *Progress in Materials Science*, 50(3):293–340, 2005.
- [36] M. Peres. Caracterização óptica de amostras de ZnO. Master’s thesis, Universidade de Aveiro, 2007.
- [37] Y. S. Park, C. W. Litton, T. C. Collins, and D. C. Reynolds. Exciton spectrum of ZnO. *Physical Review*, 143(2):512–519, 1966.
- [38] D. G. Thomas. The exciton spectrum of zinc oxide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 15(1-2):86–96, 1960.
- [39] B. K. Meyer, H. Alves, D. M. Hofmann, W. Kriegseis, D. Forster, F. Bertram, J. Christen, A. Hoffmann, M. Straßburg, M. Dworzak, et al. Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO. *Physica Status Solidi B Basic Research*, 241(2):231–260, 2004.
- [40] B. Lin, Z. Fu, and Y. Jia. Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates. *Applied Physics Letters*, 79:943, 2001.
- [41] R. Dingle. Luminescent transitions associated with divalent copper impurities and the green emission from semiconducting zinc oxide. *Physical Review Letters*, 23(11):579–581, 1969.
- [42] P. Erhart, K. Albe, and A. Klein. First-principles study of intrinsic point defects in ZnO: Role of band structure, volume relaxation, and finite-size effects. *Physical Review B*, 73(20):205203, 2006.
- [43] F. M. Costa and M. F. Carrasco. Laser Floating Zone. *Perspectives on Superconductivity Research*, page 35, 2005.
- [44] K. Hatta, M. Higuchi, J. Takahashi, and K. Kodaira. Floating zone growth and characterization of aluminum-doped rutile single crystals. *Journal of Crystal Growth*, 163:279–284, 1996.
- [45] J. K. Park, K. B. Shim, K. H. Auh, and I. Tanaka. The growth of TiO₂ (rutile) single crystals using the fz method under high oxygen pressure. *Journal of Crystal Growth*, 2002.
- [46] J.K. Park, K.H. Kim, I. Tanaka, and K.B. Shim. Characteristics of rutile single crystals grown under two different oxygen partial pressures. *Journal of Crystal Growth*, 268:103–107, 2004.
- [47] M. Higuchi, C. Sato, and K. Kodaira. High-speed float zone growth of rutile single crystals inclined at 48° to the c-axis. *Journal of Crystal Growth*, 269:342–346, 2004.
- [48] M. Higuchi, K. Hatta, J. Takahashi, K. Kodaira, H. Kaneda, and J. Saito. Floating-zone growth of rutile single crystals inclined at 48° to the c-axis. *Journal of Crystal Growth*, 208:501–507, 2000.
- [49] S. M. Koohpayeh, D. Fort, and J.S. Abell. Some observations on the growth of rutile single crystals using the optical floating zone method. *Journal of Crystal Growth*, 282:190–198, 2005.
- [50] D. K. Schroder. *Semiconductor Material and Device Characterization*. Jonh Wiley and Sons, 2006.
- [51] E. Smith and G. Dent. *Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach*. Jonh Wiley and Sons, 2005.
- [52] M. Fox. *Optical Properties of Solids*. Oxford University Press, 2001.

- [53] T. Monteiro. *Luminescência de Defeitos em Amostras de GaP tipo n*. PhD thesis, Universidade de Aveiro, Departamento de Física, 1993.
- [54] K. A. Kikoin and V. N. Flerov. *Transition metal impurities in semiconductors: electronic structure and physical properties*. World Scientific Pub Co Inc, 1994.
- [55] W. F. Zhang, Y. L. He, M. S. Zhang, Z. Yin, and Q. Chen. Raman scattering study on anatase TiO₂ nanocrystals. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 33:912–916, 2000.
- [56] M. P. F. Graça, C. Nico, M. Peres, M. A. Valente, and T. Monteiro. Phase transformation and its implications on the optical and dielectric properties of TiO₂ nanocrystals. *Crystal Growth & Design*, 2010.
- [57] H. L. Ma, J. Y. Yang, Y. Dai, Y. B. Zhang, B. Lu, and G. H. Ma. Raman study of phase transformation of TiO₂ rutile single crystal irradiated by infrared femtosecond laser. *Applied Surface Science*, 253(18):7497–7500, 2007.
- [58] G. A. Samara and P. S. Peercy. Pressure and Temperature Dependence of the Static Dielectric Constants and Raman Spectra of TiO₂(Rutile). *Physical Review B*, 7(3):1131–1148, 1973.
- [59] A. J. Neve. *Estudo Óptico do Azoto Paramagnético e Níquel em Diamante*. PhD thesis, Universidade de Aveiro, Departamento de Física, 1994.
- [60] G. F. Imbusch, W. M. Yen, A. L. Schawlow, D. E. McCumber, and M. D. Sturge. Temperature Dependence of the Width and Position of the ²E_g → ⁴A₂ Fluorescence Lines of Cr³⁺ and V²⁺ in MgO. *Physical Review*, 133:1029–1034, 1964.
- [61] L. Grabner, S. E. Stokowski, and W. S. Brower Jr. No-Phonon ⁴T_{2g} → ⁴A_{2g} Transitions of Cr³⁺ in TiO₂. *Physical Review B*, 2(3):590–597, 1970.
- [62] F. Montoncello, M. C. Carotta, B. Cavicchi, M. Ferroni, A. Giberti, V. Guidi, C. Malagu, G. Martinelli, and F. Meinardi. Near-infrared photoluminescence in titania: Evidence for phonon-replica effect. *Journal of Applied Physics*, 94:1501, 2003.
- [63] A. K. Ghosh, R. B. Lauer, and R. R. Addiss Jr. Photoconductivity and Photoluminescence Kinetics Associated with the Luminescence Center in Rutile (TiO₂). *Physical Review B*, 8(10):4842–4848, 1973.
- [64] M. Gaft, R. Reisfeld, and G. Panczer. *Luminescence spectroscopy of minerals and materials*. Springer Verlag, 2005.
- [65] Y. J. Xing, Z. H. Xi, Z. Q. Xue, X. D. Zhang, J. H. Song, R. M. Wang, J. Xu, Y. Song, S. L. Zhang, and D. P. Yu. Optical properties of the ZnO nanotubes synthesized via vapor phase growth. *Applied Physics Letters*, 83:1689, 2003.
- [66] T. C. Damen, S. P. S. Porto, and B. Tell. Raman effect in zinc oxide. *Physical Review*, 142(2):570–574, 1966.
- [67] F. Leiter, H. Alves, D. Pfisterer, N. G. Romanov, D. M. Hofmann, and B. K. Meyer. Oxygen vacancies in ZnO. *Physica B: Condensed Matter*, 340:201–204, 2003.
- [68] A. F. Kohan, G. Ceder, D. Morgan, and C. G. Van de Walle. First-principles study of native point defects in ZnO. *Physical Review B*, 61(22):15019–15027, 2000.
- [69] F. Leiter, H. Zhou, F. Henecker, A. Hofstaetter, D. M. Hofmann, and B. K. Meyer. Magnetic resonance experiments on the green emission in undoped ZnO crystals. *Physica B: Condensed Matter*, 308:908–911, 2001.
- [70] N. Y. Garces, L. Wang, L. Bai, N. C. Giles, L. E. Halliburton, and G. Cantwell. Role of copper in the green luminescence from ZnO crystals. *Applied Physics Letters*, 81:622, 2002.

- [71] Y. W. Heo, D. P. Norton, and S. J. Pearton. Origin of green luminescence in ZnO thin film grown by molecular-beam epitaxy. *Journal of Applied Physics*, 98:073502, 2005.
- [72] L. Wischmeier, T. Voss, I. Ruckmann, J. Gutowski, A. C. Mofor, A. Bakin, and A. Waag. Dynamics of surface-excitonic emission in ZnO nanowires. *Physical Review B*, 74(19):195333, 2006.
- [73] C. G. Van de Walle. Hydrogen as a cause of doping in zinc oxide. *Physical review letters*, 85(5):1012–1015, 2000.
- [74] T. Monteiro, A. J. Neves, M. C. Carmo, M. J. Soares, M. Peres, J. Wang, E. Alves, E. Rita, and U. Wahl. Near-band-edge slow luminescence in nominally undoped bulk ZnO. *Journal of Applied Physics*, 98:013502, 2005.
- [75] L. Wang and N. C. Giles. Temperature dependence of the free-exciton transition energy in zinc oxide by photoluminescence excitation spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 94:973, 2003.
- [76] C. Boemare, T. Monteiro, M. J. Soares, J. G. Guilherme, and E. Alves. Photoluminescence studies in ZnO samples. *Physica B: Condensed Matter*, 308:985–988, 2001.
- [77] W. Shan, W. Walukiewicz, J. W. Ager III, K. M. Yu, H. B. Yuan, H. P. Xin, G. Cantwell, and J. J. Song. Nature of room-temperature photoluminescence in ZnO. *Applied Physics Letters*, 86:191911, 2005.