

**CARACTERIZAÇÃO DE ZnSe CRESCIDO POR CVT PARA  
APLICAÇÃO COMO BOLÔMETRO CINTILANTE**

RAPHAELA DE OLIVEIRA GONÇALVES

Orientador: Klaus Krambrock

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciências.

Belo Horizonte  
2020

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)

G635c Gonçalves, Raphaela de Oliveira.  
Caracterização de ZnSe crescido por CVT para aplicação como bolômetro cintilante / Raphaela de Oliveira Gonçalves. – 2020.  
71f., enc. : il.

Orientador: Klaus Wilhelm Heinrich Krambrock.  
Dissertação (mestrado) – Universidade Federal de Minas Gerais,  
Departamento de Física.  
Bibliografia: f. 65-69.

1. Ressonância paramagnética eletrônica. 2. Fotoluminescência.  
3. Defeitos pontuais.  
I. Título. II. Krambrock, Klaus Wilhelm Heinrich. III. Universidade Federal de Minas Gerais, Departamento de Física.

CDU – 537.635(043)



Universidade Federal de Minas Gerais  
Instituto de Ciências Exatas  
Programa de Pós-Graduação em Física  
Caixa Postal 702  
30.123-970 Belo Horizonte - MG - Brasil

Telefone (xx) (31) 3499 5637  
(xx) (31) 3499 5633  
Fax (xx) (31) 3499 5688  
(xx) (31) 3499 5600  
e-mail [pgfisica@fisica.ufmg.br](mailto:pgfisica@fisica.ufmg.br)

**ATA DA SESSÃO DE ARGUIÇÃO DA 632ª DISSERTAÇÃO DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA DEFENDIDA POR RAPHAELA DE OLIVEIRA GONÇALVES**, orientada pelo professor Klaus Krambrock para obtenção do grau de **MESTRE EM FÍSICA**. Às 09:00 horas de dezenove de fevereiro de 2020, na sala 4129 do Departamento de Física da UFMG, reuniu-se a Comissão Examinadora, composta pelos professores **Klaus Krambrock** (Orientador - Departamento de Física/UFMG), **Ariete Righi** (Departamento de Física/UFMG) e **Leonardo Cristiano Campos** (Departamento de Física/UFMG) para dar cumprimento ao Artigo 37 do Regimento Geral da UFMG, submetendo a bacharel **RAPHAELA DE OLIVEIRA GONÇALVES** à arguição de seu trabalho de dissertação, que recebeu o título de **"Caracterização de ZnSe crescido por CVT para aplicação como bolômetro cintilante"**. Às 14:00 horas do mesmo dia a candidata fez uma exposição oral de seu trabalho durante aproximadamente 50 minutos. Após esta, os membros da comissão prosseguiram com a sua arguição e apresentaram seus pareceres individuais sobre o trabalho, concluindo pela aprovação da candidata.

Belo Horizonte, 19 de fevereiro de 2020.

Prof. Klaus Krambrock  
Orientador da estudante  
Departamento de Física/UFMG

Profa. Ariete Righi  
Departamento de Física/UFMG

Prof. Leonardo Cristiano Campos  
Departamento de Física/UFMG

Candidata



*“And I’ll climb the hill in my own way,  
Just wait a while for the right day.  
And as I rise above the treeline and the clouds,  
I look down,  
Hearing the sound of the things you said today...”*

*Fearless - Pink Floyd, Meddle (1971).*



# Agradecimentos

Eis que é chegada a hora de finalizar mais um ciclo. Não foi fácil. Questionei-me se eu estava no caminho certo muitas vezes. Até aqui, muitas pessoas foram fundamentais para que eu pudesse me construir. Ainda que eu faça vários agradecimentos, faltarão muitas pessoas, as quais eu já adianto minha singela gratidão.

A primeira pessoa que eu gostaria de agradecer é meu orientador e inspiração, Klaus. Um cientista para mim deveria ser como você - saber se dedicar de coração ao trabalho sem nunca perder a capacidade de se emocionar com o quanto a ciência é linda. Obrigada, Klaus, por acreditar em mim mais do que eu mesma, por nunca ter duvidado que eu seria capaz de fazer um bom trabalho, por compartilhar irrestritamente seus conhecimentos comigo, por ter me dado espaço e tempo necessários para que eu amadurecesse meus questionamentos, por ter dito as palavras certas nas muitas horas difíceis desse mestrado e pelos momentos de descontração.

Meu segundo agradecimento é ao meu pai, Antônio. Ninguém no mundo é tão humilde, carinhoso, dedicado e honesto quanto você. Todas as minhas conquistas são suas. Todas as vezes que eu levantei foi com a sua ajuda. O tanto que eu tenho orgulho e gratidão de ser sua filha não cabe aqui. Agradeço também minha mãe, Mírian, que me ensinou o que é ser uma mulher forte, que me ensinou que o mundo não vai facilitar nada para você, que é preciso ter garra e questionar sempre. Obrigada por temperar minha vida, mãe. Nathália, minha irmã, obrigada por ser para mim o maior exemplo do que é ser uma aluna dedicada, do que é ter organização, de como é belo aprender. A semente da sabedoria que você plantou em mim geminou e agora começa a dar frutos. E obrigada Sérgio, meu grande cunhado, por nunca deixar essa família sem sorrisos e alegria!

Agradeço especialmente ao Vinícius, meu grande amigo e companheiro, cujo amor nunca teve limites e que foi parcialmente responsável por eu ter escolhido a Física. Você esteve ao meu lado durante todo meu caminho até aqui, bem de perto, tendo sido meu maior incentivador. Eu te escolho todos os dias. Obrigada, infinitas vezes, por tudo. Eu amo você.

Agradeço ao Zé Roberto por ter compartilhado praticamente todos os dias desses

dois anos de mestrado comigo, as raivas, as glórias, os problemas, as soluções, as músicas, as piores piadas do Universo, sendo amigo e estando apto a me ajudar em absolutamente tudo. Obrigada por trazer o Rafael e a Luana nesse pacote, que se tornou minha grande confidente e amiga.

Com certeza eu não poderia deixar de agradecer meus amigos. Eu definitivamente não sou nada sem vocês. Vocês embarcam em qualquer negócio comigo e tornam meus dias memoráveis. Obrigada Victor, pelo irmão que você sempre foi e pelas amizades agregadas que você me trouxe. Obrigada Tainá, por ser meu abraço de maior paz e compreensão. Obrigada Carol e Indira pela amizade sem fronteiras que vocês me proporcionam, pelos muitos kg que eu engordei nesse mestrado comendo macarrão. Obrigada Luana, Mariana e Raíssa pela amizade sincera que nunca se desfez com o tempo. Obrigada Física pelos amigos maravilhosos que me deu, pessoas que aprendi a respeitar e admirar cada uma a seu modo, que foram peça-chave para que eu aproveitasse ao máximo minha graduação e, conseqüentemente, meu mestrado. Agradeço especialmente meus irmãos de graduação: Maria Clara, Maria Gabriela, Deborah, Otávio, Francisco (e Carminha), André (e Taís), João, Bruno, Pedro, Vírus, Luís, Gabriel e Nathan. Obrigada aos meus amigos do SESI e SENAI, em especial Mariana e Bruno. Obrigada aos amigos que a música me deu, em especial Rodrigo, Luiz, Larissa e Paulo. Obrigada a todos os amigos que a vida me deu e que deram brilho aos meus dias mais.

Obrigada ao ballet, que me transformou e revigorou tantas vezes. Obrigada Flavinha, Regina, Nina, Bela, Luana, Marcela, Estefânia, Luiza, Rafa, Lory, Gabi e Anninha. Obrigada à música, por ser a maior entidade da minha vida.

Agradeço profundamente todos os meus professores. Agradeço especialmente Cláudio, Daniel, Izabel, Daniela e Jair, por terem enxergado no fundo do meu esforço um talento que nem eu sabia que tinha e fizeram disso uma potência durante todo meu ensino médio. Agradeço também Elmo, Carlos Heitor, Rogério, Ângelo, Gustavo, Edmar, Mol, Simone, Ricardo, Silvinha, Pablo, Gilberto, Mathias, Gribel, Cury, Emmanuel, Ariete e Dickman por tornarem a Física um deleite, tanto em conhecimento quanto em sorrisos.

Agradeço muito ao Laboratório de Ressonância Magnética da UFMG, equipe da qual faço parte. Agradeço também a todos que de alguma forma também contribuíram para a realização deste trabalho, seja com medidas, com ideias ou materiais.

Agradeço à UFMG, ao ICEX. Pela infra-estrutura, as oportunidades, os jardins, o acervo, os laboratórios, os funcionários, os princípios. Eu gostaria que todos os alunos dessa instituição pudessem se sentir tão em casa como eu me sinto. Agradeço ainda ao LCPNano, à Criogenia, ao LIG - CDTN, ao Centro de Microscopia da



UFMG, ao LII da UFRGS e ao IPEN pelas contribuições diretas para realização deste trabalho.

Agradeço o apoio financeiro do CNPq, sem o qual a concretização deste trabalho não seria possível, além das agências de fomento FAPEMIG e CAPES por também acreditarem na ciência brasileira.

A ciência é maravilhosa, que ela possa sempre guiar nossos passos.



# Resumo

Neste trabalho são caracterizados três grupos com razões estequiométricas diferentes de amostras policristalinas ultra-puras de seleneto de zinco não-enriquecidas e não-luminescentes crescidas pelo método de transporte químico a vapor (Chemical Vapor Transport - CVT). O trabalho teve como objetivo tornar as amostras luminescentes para aplicação do material como bolômetro cintilante. A técnica de detecção bolométrica cintilante tem sido utilizada em experimentos que buscam detectar o decaimento duplo beta sem a emissão de neutrinos para o  $^{82}\text{Se}$  - previsto em extensões do Modelo Padrão e que carrega informações importantes acerca da natureza dos neutrinos e sua escala de massa. A ressonância paramagnética eletrônica e a fotoluminescência foram as principais técnicas escolhidas para a caracterização das amostras deste trabalho. As amostras foram submetidas a tratamentos térmicos, irradiação por radiação ionizante e de partículas, bem como a processos de dopagem com alumínio e gálio tanto por difusão quanto por implantação iônica. Os resultados do trabalho demonstram que nenhum processo que não introduza impurezas no material é capaz de torná-lo fortemente luminescente/cintilante. Uma vez que os defeitos complexados entre impurezas doadoras e vacâncias de zinco (centros-A) estão associados às bandas características de luminescência do material na região do amarelo-vermelho segundo a literatura, foi possível inferir que estes são os centros mais eficientes de recombinação radiativa no seleneto de zinco. Contudo, também se observou que a introdução de impurezas em baixas concentrações já é suficiente para tornar o material visivelmente luminescente. Assim, sua aplicação como bolômetro cintilante não é comprometida, já que o baixo fundo de radiação de detecção alcançado com a técnica pode ser facilmente mantido por correções, uma vez que se conhece a impureza (e a quantidade) que será introduzida no material para otimizar sua luminescência.

**Palavras-chave:** seleneto de zinco, bolômetro cintilante, decaimento duplo beta sem neutrino, defeitos pontuais, luminescência, EPR.



# Abstract

In this work, three groups with different stoichiometric ratios of ultra-pure non-enriched and non-luminescent polycrystalline zinc selenide samples grown by the chemical vapor transport method (CVT) are characterized. The work aimed to make the samples luminescent for application of the material as a scintillating bolometer. The scintillating bolometric detection technique has been used in experiments that search for neutrinoless double beta decay of  $^{82}\text{Se}$  - predicted in extensions of the Standard Model and that carries important information about the nature of neutrinos and their mass scale. Electron paramagnetic resonance and photoluminescence were the principal techniques chosen for the characterization of the samples in this work. The samples were subjected to thermal treatments, irradiation by gamma and particle radiation, as well as doping processes with aluminum and gallium by diffusion and ion implantation. The results of the work demonstrate that no process that does not introduce impurities into the material is capable of making it strongly luminescent/scintillating. Since the complexed defects involving donor impurities and zinc vacancies (A-centers) are associated with the luminescence characteristic bands of the material in the yellow-red region according to the literature, it was possible to infer that these defects are the most efficient centers of radiative recombination in zinc selenide. However, it was also observed that the introduction of impurities in low concentrations is already sufficient to make the material visibly luminescent. Thus, its application as a scintillating bolometer is not compromised, since the low detection background achieved with the technique can be easily maintained by corrections, once the impurity (and the concentration) that will be introduced into the material to optimize its luminescence is known.

**Keywords:** zinc selenide, scintillating bolometer, neutrinoless double beta decay, point defects, luminescence, EPR.



# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Revisão Bibliográfica</b>	<b>5</b>
<b>3</b>	<b>Amostras e Técnicas de Caracterização</b>	<b>13</b>
3.1	Amostras . . . . .	13
3.2	Técnicas de Caracterização . . . . .	16
3.2.1	Ressonância Paramagnética Eletrônica . . . . .	16
3.2.2	Fotoluminescência . . . . .	22
3.2.3	Microanálises . . . . .	25
3.2.4	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X . . . . .	26
3.2.5	Espectroscopia Raman . . . . .	27
3.2.6	Absorbância . . . . .	28
<b>4</b>	<b>Resultados e Discussão</b>	<b>29</b>
4.1	Amostras-mãe . . . . .	29
4.1.1	Absorbância . . . . .	29
4.1.2	Ressonância Paramagnética Eletrônica . . . . .	30
4.1.3	Fotoluminescência . . . . .	30
4.1.4	Imagens com Polarizadores Cruzados . . . . .	31
4.1.5	Mapa Raman . . . . .	32
4.1.6	Microanálises: WDS e RBS . . . . .	34
4.1.7	Discussão . . . . .	36
4.2	Amostras-mãe irradiadas por radiação gama . . . . .	38
4.2.1	Ressonância Paramagnética Eletrônica . . . . .	38
4.2.2	Fotoluminescência . . . . .	38
4.2.3	Discussão . . . . .	39
4.3	Amostras tratadas termicamente . . . . .	40
4.3.1	Ressonância Paramagnética Eletrônica . . . . .	40
4.3.2	Discussão . . . . .	42

4.4	Amostras dopadas por difusão . . . . .	43
4.4.1	Ressonância Paramagnética Eletrônica . . . . .	43
4.4.2	Fotoluminescência . . . . .	43
4.4.3	Microanálises: EDS e XPS . . . . .	45
4.4.4	Discussão . . . . .	47
4.5	Amostras modificadas irradiadas por radiação gama . . . . .	49
4.5.1	Ressonância Paramagnética Eletrônica . . . . .	49
4.5.2	Discussão . . . . .	50
4.6	Amostras dopadas por implantação iônica . . . . .	51
4.6.1	Ressonância Paramagnética Eletrônica . . . . .	51
4.6.2	Discussão . . . . .	52
4.7	Amostras dopadas por implantação iônica e tratadas termicamente .	53
4.7.1	Ressonância Paramagnética Eletrônica . . . . .	53
4.7.2	Fotoluminescência . . . . .	55
4.7.3	Microanálises: EDS . . . . .	57
4.7.4	Discussão . . . . .	58
4.8	Amostras-mãe irradiadas por feixe de elétrons . . . . .	60
4.8.1	Ressonância Paramagnética Eletrônica . . . . .	61
4.8.2	Discussão . . . . .	61
	<b>Conclusões</b>	<b>64</b>
	<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>69</b>
	<b>Apêndices</b>	<b>71</b>
	Apêndice A - Artigos publicados . . . . .	71



# Capítulo 1

## Introdução

O seleneto de zinco é um material semiconductor com boas propriedades luminescentes que tem sido utilizado como bolômetro cintilante em experimentos fundamentais para a física de partículas que buscam detectar o decaimento duplo beta sem a emissão de neutrinos ( $0\nu 2\beta$ ) [1]. Experimentos que buscam detectar eventos raros como o  $0\nu 2\beta$  precisam alcançar o menor nível de fundo de detecção possível para aumentar a confiabilidade das detecções, o que acarreta num alto custo financeiro e tecnológico. A luminescência do seleneto de zinco é o principal fator pelo qual a técnica de detecção bolométrica cintilante baseada em seleneto de zinco já conseguiu alcançar níveis de fundo de detecção muito baixos [2]. O rendimento luminoso do seleneto de zinco é diferente para cada tipo de interação e isso permite reduzir drasticamente o nível de fundo de detecção pela rejeição de interações que não são de interesse. Por esse motivo, otimizar as propriedades luminescentes do seleneto de zinco é muito importante para manter o baixo nível de fundo de detecção e reduzir os custos dos experimentos.

A literatura considera os defeitos complexados existentes no seleneto de zinco como os centros responsáveis pela luminescência característica do material na região do amarelo-vermelho, contudo, carece de informações sistemáticas associando as condições de formação desses defeitos com o surgimento da luminescência no material. O trabalho que antecedeu os estudos desenvolvidos nesta dissertação [3] investigou monocristais luminescentes de seleneto de zinco enriquecidos com o isótopo  $^{82}\text{Se}$  crescidos pela técnica Bridgman-Stockbarger de cristalização por fusão sob alta pressão de gás inerte a partir de materiais altamente puros. O trabalho identificou a presença de pares aceitadores-doadores do tipo  $V_{\text{Zn}}\text{-Al}_{\text{Zn}}$  nas amostras através da análise da dependência angular do centro obtida por ressonância paramagnética eletrônica foto-induzida, associando este centro como responsável pela forte banda de luminescência na região do vermelho observada nas medidas de fo-

toluminescência das amostras. Também se observou por ressonância paramagnética eletrônica a presença de impurezas de manganês, cobalto e cromo em concentrações muito baixas da ordem de ppm. Medidas elétricas mostraram ainda que as amostras aumentaram sua condutividade elétrica em muitas ordens de magnitude sob iluminação, sem apresentar foto-persistência de corrente elétrica. Dessa forma, observou-se que as amostras crescidas pela técnica Bridgman-Stockbarger apresentaram contaminação por impurezas, ainda que em baixas concentrações, e defeitos complexados envolvendo vacâncias de zinco e impurezas de alumínio logo após o crescimento. Contudo, as condições de formação dos defeitos complexados não foram estabelecidas, bem como as condições sob as quais o material se torna luminescente, uma vez que as amostras eram luminescentes a olho nu desde seu crescimento.

Portanto, o presente trabalho visa dar continuidade aos estudos em amostras de seleneto de zinco e tem como objetivo estabelecer quais são as condições necessárias para o surgimento da luminescência no seleneto de zinco e entender como o surgimento dessa luminescência está relacionado com a formação dos defeitos complexados, identificando quais tipos de defeitos complexados podem estar de fato envolvidos nas recombinações radiativas do material. Este trabalho busca otimizar a engenharia de defeitos necessária no seleneto de zinco para sua aplicação como bolômetro cintilante na detecção de eventos raros como o decaimento duplo beta sem emissão de neutrinos, que requer baixa contaminação por impurezas e boa luminescência para redução do background de detecção.

Para isso, estudou-se três tipos diferentes de amostras policristalinas ultra-puras de seleneto de zinco não enriquecidas e não luminescentes crescidas pelo método de transporte químico a vapor (Chemical Vapor Transport - CVT) fornecidas pelo colaborador Serge Nagorny, visando torná-las luminescentes com a menor inserção possível de impurezas. Um grupo de amostras seria dito estequiométrico na proporção de 1:1 entre átomos de selênio e zinco, enquanto os outros dois grupos teriam excesso ou de zinco ou de selênio na estrutura do material. Escolheu-se para caracterização das amostras as técnicas de ressonância paramagnética eletrônica (Electron Paramagnetic Resonance - EPR), fotoluminescência, microanálise por dispersão em comprimento de onda (Wavelength Dispersive Spectroscopy - WDS), microanálise por dispersão em energia (Energy Dispersive Spectroscopy - EDS), microanálise por retroespalhamento de Rutherford (Rutherford Backscattering Spectrometry - RBS), espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (X-ray Photoelectron Spectroscopy - XPS), espectroscopia Raman e absorvância.

A metodologia elaborada para o trabalho consistiu-se em caracterizar inicialmente ao máximo as amostras através das técnicas escolhidas para caracterização e, então,

submeter as amostras a diversos processos que pudessem modificar suas propriedades. Fez-se tratamentos térmicos nas amostras para dar mobilidade aos defeitos e permitir a complexação dos centros, bem como irradiações por radiação gama para ionizar os possíveis defeitos e torná-los paramagnéticos, aumentando a probabilidade de observá-los por EPR (principal técnica escolhida para caracterização dos defeitos pontuais nas amostras). Fez-se também dopagem com átomos substitucionais ao zinco para permitir a formação de defeitos complexados envolvendo impurezas doadoras e analisar qual a influência desse tipo de defeito na luminescência do material. Fez-se, por fim, irradiação por partículas com elétrons nas amostras para tentar induzir formação de possíveis defeitos envolvendo interstícios e vacâncias e relacionar como se modifica a luminescência do material com esse tipo de radiação. Com isso, seria possível compreender sistematicamente sob quais condições surge a luminescência no seleneto de zinco e como seu surgimento está associado à formação dos defeitos complexados, objetivando a melhor engenharia de defeitos que conceda ao material uma otimização de suas propriedades luminescentes mantendo a menor concentração possível de defeitos para sua aplicação como bolômetro cintilante.

O presente trabalho está dividido em quatro capítulos, seguidos da conclusão. Neste primeiro capítulo (Introdução) foi apresentada a motivação para o estudo de amostras de seleneto de zinco, os objetivos do trabalho e a metodologia utilizada para alcançá-los, introduzindo brevemente o tema.

O segundo capítulo (Revisão Bibliográfica) aborda com mais detalhes o tema, apresentando quais são as características do material, quais são suas aplicações, como funciona a técnica de detecção bolométrica cintilante e qual a importância do decaimento  $0\nu 2\beta$  para a física de partículas. Neste capítulo também estão discutidos os trabalhos presentes na literatura que estudam defeitos pontuais em seleneto de zinco, bem como suas propriedades luminescentes.

O terceiro capítulo (Amostras e Técnicas de Caracterização) está subdividido em duas seções. A primeira seção (Amostras) trata da apresentação das amostras, indicando a quais processos cada amostra foi submetida e como foram realizados, agrupando as amostras de acordo com os processos aos quais foram submetidas. A segunda seção (Técnicas de Caracterização) discute brevemente os princípios físicos envolvidos em cada técnica utilizada para caracterização das amostras, apresentando onde foram realizadas as caracterizações e qual a motivação para a escolha de cada técnica. As técnicas de ressonância paramagnética eletrônica e fotoluminescência estão discutidas com mais detalhes, uma vez que foram as principais técnicas escolhidas para caracterização das amostras deste trabalho.

O quarto capítulo (Resultados e Discussão) está subdividido em oito seções

correspondentes a cada grupo de amostra. A estrutura de cada seção está organizada em apresentar todas as caracterizações realizadas para o grupo de amostras em questão e discutir os resultados obtidos ao final.

Por fim, a conclusão do trabalho faz uma síntese do que foi desenvolvido tendo em vista a motivação do estudo, apresentando uma proposta da forma mais eficiente de se produzir amostras de seleneto de zinco com boa luminescência para sua aplicação como bolômetro cintilante baseada nos resultados do trabalho.

# Capítulo 2

## Revisão Bibliográfica

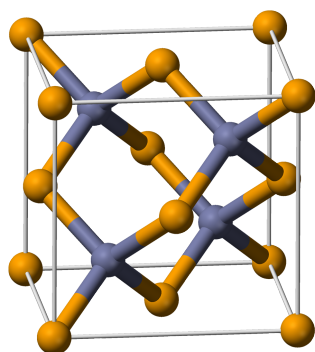


Figura 2.1: Representação da estrutura cristalina do seleneto de zinco com os átomos de selênio em laranja e os átomos de zinco em azul.

O seleneto de zinco ( $\text{ZnSe}$ ) é um composto sólido de caráter iônico amarelo-alaranjado formado por cátions de zinco ( $\text{Zn}^{2+}$ ) e ânions de selênio ( $\text{Se}^{2-}$ ) em sítios com coordenação tetraédrica na proporção de 1:1 quando cristalizado em estrutura cúbica de face centrada mostrada na Figura 2.1, formada pela intercalação de uma sub-rede de zinco com uma sub-rede de selênio. Este material pode também apresentar uma cristalização na forma hexagonal (menos comum) [4]. É um semicondutor do tipo II-VI, uma vez que o zinco e o selênio pertencem, respectivamente, ao décimo segundo e ao décimo sexto grupos de elementos da tabela periódica, com um *gap* de energia direto de aproximadamente 2,7 eV [5]. O crescimento de cristais bulk de seleneto de zinco pode ser feito a partir da fase de vapor através do método CVT. O método CVT é baseado em reações químicas de transporte que ocorrem

em uma ampola fechada com duas zonas de temperatura diferentes, sendo realizado a temperaturas inferiores às temperaturas de fusão dos compostos, trazendo benefícios em termos de cristalinidade e pureza, uma vez que isso evita transições de fase e contaminações indesejáveis. Os métodos de crescimento por fusão são capazes de produzir cristais de maior tamanho em um curto período de tempo, contudo, cristais crescidos pelo método CVT apresentam menor concentração de defeitos, possuem poucas vacâncias e inclusões, além de baixa contaminação por impurezas [4] [6]. O seleneto de zinco é um material comumente utilizado em aplicações ópticas no infravermelho [7] e na fabricação de diodos lasers e diodos emissores de luz na região do azul [8] [9].

A aplicação mais recente do seleneto de zinco é como bolômetro cintilante em experimentos que buscam detectar o decaimento  $0\nu 2\beta$  [1]. LUCIFER (Low-background Underground Cryogenic Installation For Elusive Rates) é um dos poucos experimentos do mundo desenvolvidos para a detecção do decaimento  $0\nu 2\beta$  através da técnica de detecção bolométrica cintilante utilizando cristais de seleneto de zinco enriquecidos com o isótopo  $^{82}\text{Se}$ , desenvolvido no Laboratori Nazionali del Gran Sasso em Assergi, na Itália [10]. O experimento LUCIFER consiste em um conjunto de dezenas de módulos de detectores individuais, dispostos em uma estrutura semelhante a uma torre que está detalhada na Figura 2.2. Cada módulo é composto por um cristal cilíndrico luminescente de seleneto de zinco acoplado a termistores e a um filme fino de germânio depositado em sua superfície para detecção de luz. Todo o sistema é mantido refrigerado a temperaturas criogênicas controladas da ordem de 10 mK, uma vez que é necessário ter resolução para detectar pequenas variações térmicas.

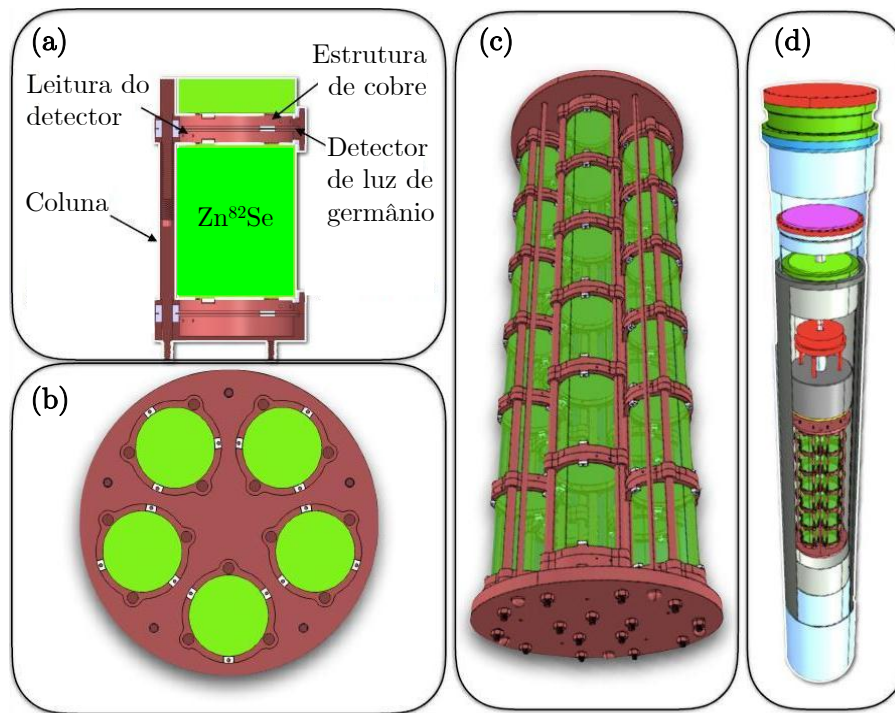


Figura 2.2: Representação do arranjo experimental utilizado no projeto LUCIFER - (a) visão lateral individual do módulo de detecção, (b) visão superior e (c) visão tridimensional da torre de cobre que aloca os detectores, (d) visão geral do criostato. Figura retirada do site do projeto: [www.lngs.infn.it/en/cupid](http://www.lngs.infn.it/en/cupid).

Um bolômetro cintilante é um detector capaz de fazer uma leitura simultânea de variação de temperatura e intensidade luminosa, tal que os pulsos de temperatura e luz ocorrem no próprio detector devido à interação com uma partícula ou radiação

que se tem interesse em detectar. O funcionamento do detector acontece da seguinte forma: quando uma partícula ou radiação interage com o detector (um material luminescente/cintilante), ocorre transferência de energia em forma de calor devido à interação, dando origem a um aumento de temperatura no material. Esse pulso térmico é convertido em sinal elétrico pelo termistor acoplado ao material. Uma vez que o material de interação é cintilante, parte da energia transferida durante a interação também é utilizada na excitação de portadores de carga no material com uma energia muito alta (proporcional à energia de interação) que, após processos de relaxação, acabam por se recombinar radiativamente emitindo um sinal de luminescência de menor energia que é detectado pelo detector de luz acoplado ao material e convertido em sinal elétrico. Essa leitura dupla de sinal térmico e luminoso do bolômetro cintilante é de extrema importância para a detecção de partículas, pois permite discriminar efetivamente os diferentes tipos de partículas devido ao diferente rendimento luminoso que cada interação induz no material, levando a uma drástica redução do nível de fundo das detecções [11]. No caso do experimento LUCIFER, um cristal luminescente de seleneto de zinco enriquecido com o isótopo  $^{82}\text{Se}$  é utilizado na construção dos módulos de detecção, tal que o cristal é tanto o material cintilante sensível à variação de temperatura quanto a própria fonte de interação, uma vez que se pretende observar o decaimento duplo beta sem emissão de neutrinos previsto de ocorrer para o  $^{82}\text{Se}$ .

O decaimento duplo beta com a emissão de neutrinos é um processo nuclear de segunda ordem raro com longo tempo de vida e, portanto, difícil de ser observado. Contudo, já foi observado para alguns núcleos, incluindo o  $^{82}\text{Se}$  [12]. O decaimento duplo beta é caracterizado pela transmutação de dois nêutrons em dois prótons com emissão de dois elétrons e dois antineutrinos eletrônicos, sendo previsto apenas para elementos com número atômico e número de nêutrons pares, que são mais estáveis devido ao acoplamento spin-órbita, tal que o núcleo final tenha uma energia de ligação maior que o núcleo original [1]. Já o decaimento duplo beta sem a emissão de neutrinos foi proposto por Furry [13] em 1939, após a formulação de Majorana sobre a natureza dos neutrinos [14], sendo caracterizado pela transmutação de dois nêutrons em dois prótons com emissão de dois elétrons sem a emissão de dois antineutrinos eletrônicos, que só é possível caso os neutrinos sejam férmions de Majorana, violando a conservação do número leptônico durante o decaimento. No Modelo Padrão, os neutrinos são considerados férmions de Dirac, implicando que sua versão de partícula é distinta de sua versão de antipartícula, enquanto na formulação de Majorana, os neutrinos são considerados uma quasipartícula massiva que também é sua própria antipartícula. Ainda não há confirmação experimental sobre a existên-

cia do decaimento duplo beta sem emissão de neutrinos. Os esforços em elaborar experimentos capazes de observar o decaimento duplo beta sem a emissão de neutrinos são justificados pela grande relevância que sua detecção teria para a física de partículas: se detectado, assinaria o caráter da natureza dos neutrinos, confirmaria a existência de férmions de Majorana, abriria novas portas para a física de partículas através de extensões do Modelo Padrão como a de Majorana e indicaria a escala de massa dos neutrinos (uma vez que a taxa do decaimento duplo beta sem neutrino é proporcional ao quadrado da massa efetiva dos neutrinos de Majorana) [1].

Dentre os isótopos previstos de decaírem através da emissão dupla de partículas beta sem a emissão de neutrinos, o  $^{82}\text{Se}$  é um dos que apresenta melhores condições para a detecção. Os três fatores mais importantes para escolha do isótopo na busca pelo decaimento beta duplo e sem emissão de neutrinos são o valor  $Q$  (quantidade de energia absorvida ou liberada durante uma reação nuclear) associado ao seu decaimento, sua abundância na natureza concomitante com a facilidade de enriquecimento e compatibilidade com a técnica de detecção. Para a escolha do valor  $Q$ , existem dois valores de energia importantes a serem considerados como limites inferiores: o primeiro limite inferior em 2615 keV corresponde à radioatividade gama natural de maior energia, enquanto o segundo limite inferior em 3270 keV corresponde ao valor  $Q$  do decaimento beta para o  $^{214}\text{Bi}$ , que, dentre os produtos do  $^{222}\text{Rn}$ , é o que emite radiação beta e gama de maior energia. Sendo assim, para uma boa discriminação da emissão beta advinda do decaimento duplo beta sem neutrinos de outras fontes, é ideal escolher um isótopo cujo valor  $Q$  para o decaimento duplo beta sem emissão de neutrinos esteja acima desses dois limites. Contudo, os isótopos que satisfazem essa condição não são de fácil enriquecimento. Como alternativa, procura-se por isótopos que possuam abundância natural considerável, sejam de fácil enriquecimento e tenham um valor  $Q$  superior pelo menos ao primeiro limite inferior de energia em 2615 keV, tal que toda radiação gama de atividade natural seja facilmente eliminada do nível de fundo da detecção. O isótopo  $^{82}\text{Se}$  satisfaz essas condições, pois tem valor  $Q = 2995$  keV, abundância de aproximadamente 9% e pode ser enriquecido facilmente por centrifugação [15]. Além disso, apesar de não estar fora da faixa de energia dos produtos do decaimento do radônio, a técnica de detecção compatível com o uso do selênio - a detecção bolométrica cintilante - compensa esse fato por ter se mostrado capaz de reduzir o nível de fundo das detecções drasticamente em resultados preliminares do experimento [2]. A drástica redução do nível de fundo das detecções alcançada pela técnica de detecção bolométrica cintilante utilizando o seleneto de zinco se deve à rejeição de partículas alfa em detrimento de beta/gama, uma vez que a cintilação induzida no material por partículas alfa é caracterizada por



uma amplitude e forma de pulso de luz distinta da interação provocada por elétrons isoenergéticos, tal que o nível de fundo de detecção alcançado pela técnica foi o mais baixo já reportado até então por experimentos bolométricos, selecionando eventos beta/gama com 100% de eficiência [16].

Dessa forma, a luminescência/cintilação do seleneto de zinco é a grande chave do sucesso do experimento, sendo responsável por uma redução considerável do background de detecção. Isso leva à necessidade de um estudo aprofundado do material para otimizar suas propriedades luminescentes.

Defeitos pontuais determinam, frequentemente, as propriedades mecânicas, elétricas e térmicas de um material, bem como sua absorção ou emissão óptica. Mesmo defeitos com baixa concentração são de grande interesse para métodos capazes de determinar a estrutura de defeitos e permitir sua correlação com as propriedades macroscópicas do material, como por exemplo a técnica de ressonância paramagnética eletrônica. A engenharia de defeitos busca modificar as propriedades interessantes de um material pela introdução controlada de defeitos específicos que dão origem a essas propriedades. Um defeito pontual é um defeito com dimensão zero se comparado a defeitos estruturais como limites de grãos. Defeitos pontuais extrínsecos comuns são impurezas, sejam em sítios substitucionais ou interstícios, enquanto defeitos pontuais intrínsecos comuns são as vacâncias, interstícios e antissítios. Os defeitos pontuais podem ter origem durante o crescimento do material ou serem criados por processos externos como dopagem, irradiação ou tratamentos térmicos [17]. Para o seleneto de zinco, tem-se uma literatura ampla produzida principalmente por Watkins [18] - [24] entre os anos 1970-2000 acerca dos defeitos pontuais mais comuns em seleneto de zinco já observados por ressonância paramagnética eletrônica e detecção óptica de ressonância paramagnética eletrônica. Dentre os defeitos estudados por Watkins, destacam-se as vacâncias isoladas de zinco, pares de Frenkel, zínco intersticiais e vacâncias complexadas de zinco com doadores rasos, sendo este último defeito associado à luminescência característica do seleneto de zinco na região do amarelo-vermelho. A identificação dos doadores envolvidos nos defeitos complexados, contudo, não é muito bem determinada.

Watkins observou por ressonância paramagnética eletrônica diferentes arranjos microscópicos de pares de Frenkel que são formados no seleneto de zinco por um zinco intersticial localizado nas proximidades de uma vacância de zinco e são produzidos por irradiação com elétrons, sendo instáveis acima de temperaturas criogênicas. A confirmação dos centros se deu pela correlação do alinhamento dos defeitos com a direção incidente do feixe de elétrons em conjunto com a análise das interações hiperfinas resolvidas entre o defeito e os vizinhos de selênio à partir do  $^{77}\text{Se}$  ( $S = 1/2$ ) [18].

Um dos arranjos microscópicos é associado à recombinação radiativa entre um doador distante e o par de Frenkel que dá origem a uma banda de luminescência em aproximadamente 600 nm. O estado excitônico do par de Frenkel é interpretado como um buraco na vacância de zinco ligado a um elétron localizado no zinco intersticial. Os pares de Frenkel observados apresentaram simetria axial, determinados por  $g_1 = 1,961$ ,  $g_2 = g_3 = 2,205$  [19].

Já a vacância isolada de zinco ( $V_{Zn}$ ) constitui um aceitador duplo no seleneto de zinco, cujo estado paramagnético é um buraco aprisionado na vacância ( $V_{Zn}^-$ ). Watkins [20] observou que esse centro pode ser produzido também por irradiação com elétrons, advindo da dissociação de pares de Frenkel, sendo estável à temperatura ambiente. Observou-se por detecção óptica de ressonância paramagnética uma banda de luminescência em 720 nm que está associada à vacância isolada de zinco, enquanto as bandas de luminescência observadas próximas de 620 nm foram associadas a centros-A (uma família de defeitos nos compostos II-VI formados por uma vacância na sub-rede do elemento pertencente ao grupo II associada a uma impureza doadora substitucional a um átomo vizinho da sub-rede do tipo II ou do tipo VI). Percebeu-se que as vacâncias isoladas de zinco são capazes de difundir no material ao longo do tempo e formar defeitos complexados como os centros-A, que possuem simetria ortorrômbica, enquanto a vacância isolada possui uma simetria axial devido a uma distorção trigonal Jahn-Teller, tal que o buraco associado ao estado paramagnético da vacância fica altamente localizado em um dos 4 primeiros vizinhos de selênio. Os parâmetros do tensor-g determinados por Watkins para a vacância isolada de zinco foram  $g_1 = 1,9597$  e  $g_2 = g_3 = 2,2085$ , enquanto os parâmetros para o tensor-g de um centro-A associado a uma impureza de cloro foram determinados como sendo  $g_1 = 1,9597$ ,  $g_2 = 2,1612$  e  $g_3 = 2,2449$  [20]. Também se observou uma linha isotrópica em aproximadamente  $g = 1,1$  que foi associada a doadores distantes. Outros tipos de centros-A envolvendo diferentes impurezas são conhecidos na literatura e apresentam componentes semelhantes para o tensor-g, com leves desvios entre si, como por exemplo o centro-A associado à impureza de alumínio, cujos parâmetros são  $g_1 = 1,9611$ ,  $g_2 = 2,1837$  e  $g_3 = 2,2289$  [21].

A observação de zinco intersticial isolado por Watkins [22] foi feita em amostras irradiadas por elétrons e confirma o zinco intersticial como um doador duplo cujo estado paramagnético é definido por um elétron localizado no interstício ( $Zn_i^+$ ). A identificação do centro foi baseada na interação hiperfina de íons centrais de  $^{67}Zn$  ( $I = 5/2$ ) com doze vizinhos equivalentes de  $^{77}Se$  ( $S = 1/2$ ) da terceira camada vizinha. O espectro característico do zinco intersticial consiste em uma linha isotrópica em  $g = 1,9664$  para o sítio mais favorável, onde o zinco está localizado no centro de

quatro vizinhos de selênio. Contudo, também se observou uma linha isotrópica em  $g = 2,0064$  para um segundo sítio possível para o zinco intersticial, onde o íon de zinco está localizado no centro de quatro vizinhos de zinco [23] [24].

Com base nos trabalhos desenvolvidos por Watkins, outros autores também publicaram resultados de ressonância paramagnética eletrônica sobre as vacâncias de zinco complexadas com impurezas doadoras de diversos tipos [3] [25] [26], obtendo componentes semelhantes para os tensores- $g$  associados aos centros-A e relacionando muitas das bandas de luminescência na região do amarelo-vermelho nos cristais dopados de seleneto de zinco com a recombinação radiativa de um elétron localizado na impureza doadora rasa e um buraco localizado no aceitador profundo.

Para cristais de seleneto de zinco dopados, por exemplo, com alumínio (Al), observou-se a presença de bandas de luminescência centradas em 610, 700 e 830-850 nm [27]. A literatura indica que os átomos de alumínio ocupam vacâncias já existentes de zinco no material, formando doadores rasos no processo de difusão térmica em baixas concentrações, enquanto a difusão de alumínio em alta concentração propicia também a localização das impurezas em sítios próximos às vacâncias, aumentando a probabilidade de formação do defeito complexado  $V_{Zn}-Al_{Zn}$ . A fotoluminescência dos cristais não dopados de seleneto de zinco apresentou picos em 442, 458, 464, 470 e 475 nm, além de bandas menos intensas e largas em 641 e 560 nm. A baixa dopagem com alumínio nas amostras levou a uma diminuição acentuada da intensidade dos picos na região do azul-verde acompanhada de um aumento da intensidade das bandas na região do amarelo-vermelho observadas nas amostras não dopadas. Com o aumento gradual da concentração de alumínio nas amostras, observou-se ainda o surgimento de uma outra banda de luminescência centrada em 596 nm. O pico de emissão em 442 nm foi associado à recombinação de éxcitons livres [28].

A dopagem de seleneto de zinco com outros doadores rasos, por exemplo o gálio, modifica de forma semelhante a luminescência do material se comparada à dopagem com alumínio. A literatura relata a existência de bandas de luminescência em amostras dopadas com gálio centradas em aproximadamente 546 e 605 nm, que se deslocam para a região do vermelho com o aumento da concentração de dopantes. As emissões foram associadas a recombinações envolvendo defeitos complexos do tipo  $V_{Zn}-Ga_{Zn}$  [29]. Outro trabalho também relatou o aumento de uma banda de luminescência na região do amarelo-vermelho centrada em aproximadamente 594 nm devido ao aumento da concentração de gálio em amostras de seleneto de zinco, associando essa banda de luminescência a recombinações envolvendo aceitadores profundos e impurezas doadoras rasas de gálio. Observou-se ainda o surgimento de um pico de emissão na região do azul em 456 nm devido à introdução de impurezas

de gálio [30]. Assim, uma vez que a literatura associa amplamente a luminescência característica do seleneto de zinco na região do amarelo-vermelho aos defeitos complexados, é importante desenvolver a melhor engenharia de defeitos que conceda ao material uma boa luminescência sem a introdução de impurezas em altas concentrações, evitando o aumento do background de detecção na aplicação de seleneto de zinco como detector de partículas.

# Capítulo 3

## Amostras e Técnicas de Caracterização

Este capítulo do trabalho está subdividido em duas seções. A primeira seção trata da apresentação e classificação das amostras de seleneto de zinco utilizadas neste estudo, agrupando-as de acordo com os processos aos quais foram submetidas. A segunda seção descreve brevemente as técnicas utilizadas para a caracterização das amostras. Contudo, as técnicas de EPR e fotoluminescência estão discutidas com maior profundidade por serem as principais técnicas escolhidas para caracterização das amostras deste trabalho.

### 3.1 Amostras

As amostras de seleneto de zinco utilizadas neste estudo foram crescidas pelo método CVT por um grupo do Institute for Scintillation Materials (ISMA) em Cracóvia na Ucrânia, o mesmo grupo responsável por crescer os cristais de seleneto de zinco utilizados no experimento LUCIFER. As amostras foram crescidas na forma de discos com 0,4 mm de espessura por 2 cm de diâmetro. Recebeu-se três tipos distintos de amostras policristalinas ultra-puras de seleneto de zinco não-enriquecidas e não-luminescentes, nomeadas de ZnSe, ZnSe:Zn e ZnSe:Se (Figura 3.1).

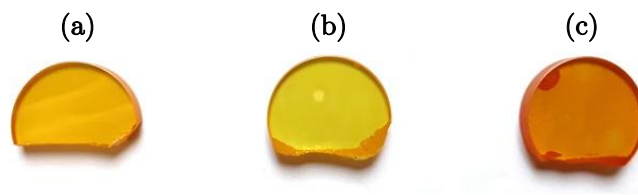


Figura 3.1: Amostras-mãe (a) ZnSe, (b) ZnSe:Zn e (c) ZnSe:Se.

A diferença entre os tipos de amostras, segundo o grupo de crescimento, seria apenas na razão estequiométrica, tal que a amostra ZnSe seria considerada estequiométrica, enquanto as amostras ZnSe:Zn e ZnSe:Se teriam, respectivamente, excesso de zinco e selênio na estrutura do material.

A partir do grupo das amostras-mãe (ZnSe, ZnSe:Zn e ZnSe:Se), preparou-se amostras menores para as caracterizações, com dimensões aproximadas de  $3 \times 3 \times 1 \text{ mm}^3$ . As amostras menores que foram submetidas à irradiação, dopagem e/ou tratamentos térmicos constituem o lote das amostras-filhas. O fluxograma da Figura 3.2 apresenta a genealogia das amostras estudadas.

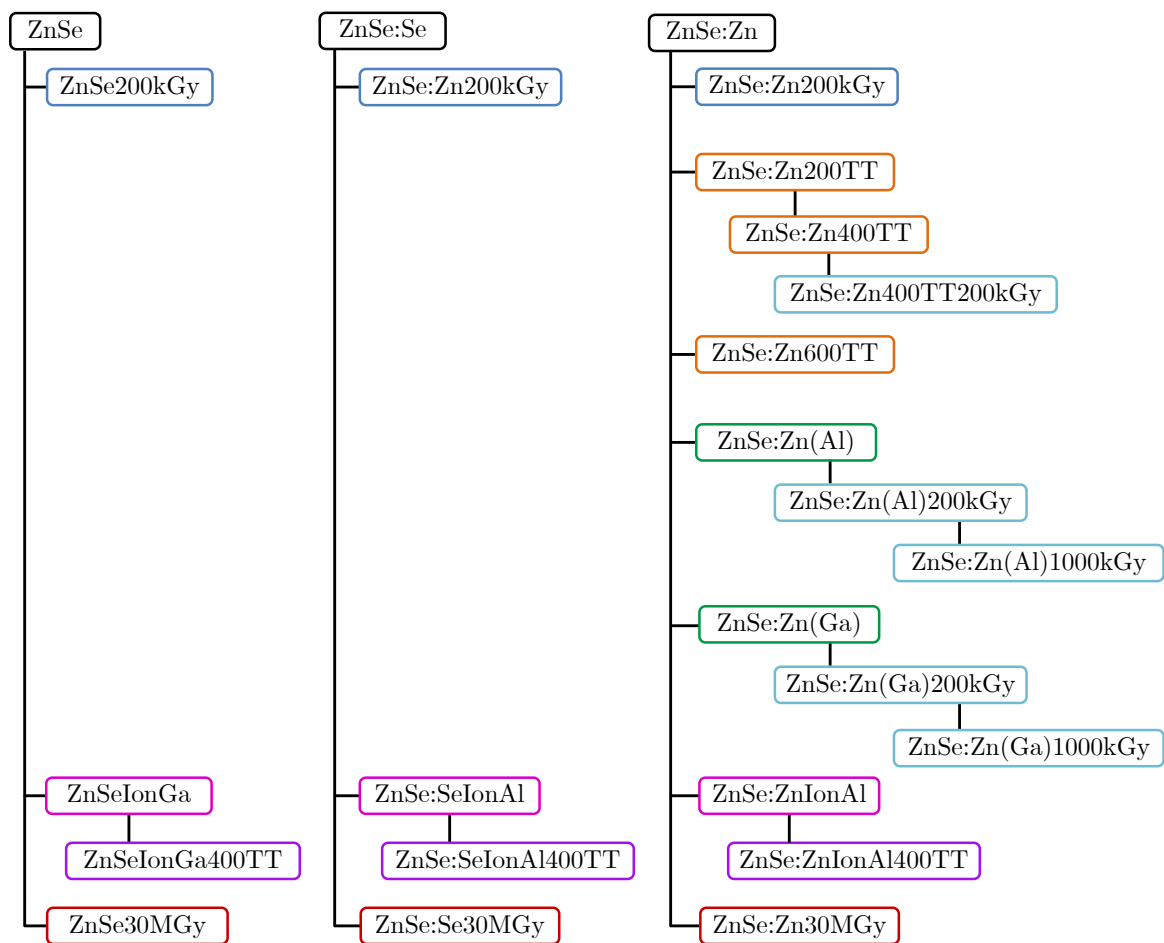


Figura 3.2: Fluxograma das amostras de seleneto de zinco: o contorno em preto indica o grupo das amostras-mãe, em azul-escuro o grupo das amostras-mãe irradiadas por radiação gama, em laranja o grupo das amostras tratadas termicamente, em verde o grupo das amostras dopadas por difusão, em azul-claro o grupo das amostras modificadas irradiadas por radiação gama, em magenta o grupo das amostras dopadas por implantação iônica, em roxo o grupo das amostras dopadas por implantação iônica tratadas termicamente e em vermelho o grupo das amostras-mãe irradiadas por feixe de elétrons.

Para caracterizar as amostras-mãe, realizou-se medidas de absorvância, ressonância paramagnética eletrônica, fotoluminescência, imagens com polarizadores cruzados, mapa Raman e microanálises por espectroscopia por dispersão em comprimento de onda e espectroscopia por retroespalhamento de Rutherford.

Após a caracterização das amostras-mãe, iniciou-se os processos de irradiações e tratamentos térmicos no material para investigar como se modificam suas propriedades.

As três amostras nomeadas no fluxograma de ZnSe:Zn 200kGy, ZnSe:Se 200kGy e ZnSe 200kGy foram preparadas a partir de suas respectivas amostras-mãe e irradiadas com radiação gama numa dose de 200 kGy no Laboratório de Irradiação Gama do CDTN (Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear). Nessas amostras, realizou-se medidas de ressonância paramagnética eletrônica e fotoluminescência.

Com uma amostra preparada a partir da amostra-mãe ZnSe:Zn, fez-se primeiramente um tratamento térmico em 200°C durante 1 hora em atmosfera inerte de argônio, obtendo a amostra ZnSe:Zn200TT. Essa amostra foi submetida novamente a um tratamento térmico de 1 hora em atmosfera inerte de argônio, porém em 400°C, obtendo a amostra ZnSe:Zn400TT. Com uma outra amostra, também preparada a partir da amostra-mãe ZnSe:Zn, fez-se um tratamento térmico em 600°C durante 1 hora em atmosfera inerte de argônio, obtendo a amostra ZnSe:Zn600TT. Nesse grupo de amostras tratadas termicamente foram realizadas apenas medidas de ressonância paramagnética eletrônica.

Duas amostras preparadas a partir da amostra-mãe ZnSe:Zn foram dopadas com alumínio e gálio separadamente pelo método de difusão numa mufla a 600°C durante 100 horas em ampolas de quartzo seladas a vácuo, resultando nas amostras ZnSe:Zn(Al) e ZnSe:Zn(Ga), respectivamente. Nessas amostras realizou-se medidas de ressonância paramagnética eletrônica, fotoluminescência, microanálise por espectroscopia por dispersão em energias e por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X.

Continuando o estudo, irradiou-se com radiação gama numa dose de 200 kGy no Laboratório de Irradiação Gama do CDTN as amostras ZnSe:Zn 400TT, ZnSe:Zn(Al) e ZnSe:Zn(Ga), obtendo as amostras ZnSe:Zn 400TT 200kGy, ZnSe:Zn(Al) 200kGy e ZnSe:Zn(Ga) 200kGy. Nessas amostras, realizou-se apenas medidas de ressonância paramagnética eletrônica. As amostras ZnSe:Zn(Al) 200kGy e ZnSe:Zn(Ga) 200kGy foram irradiadas novamente com uma dose maior de radiação gama (1000 kGy), resultando nas amostras ZnSe:Zn(Al) 1000kGy e ZnSe:Zn(Ga) 1000kGy e novas medidas de ressonância paramagnética eletrônica foram realizadas.

Paralelamente à dopagem por difusão, tentou-se fazer dopagem por implantação

iônica. A implantação iônica foi realizada no Laboratório de Implantação Iônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul com um feixe de  $10^{16}$  íons/cm<sup>2</sup> com energia de 170 keV. As três amostras nomeadas de ZnSe:Zn Ion(Al), ZnSe:Se Ion(Al) e ZnSe Ion(Ga) foram preparadas a partir de suas respectivas amostras-mãe e implantadas com íons de alumínio, alumínio e gálio, respectivamente. Nessas amostras fez-se apenas medidas de ressonância paramagnética eletrônica. Contudo, essas três amostras foram submetidas a um tratamento térmico em 400°C durante 1 hora em atmosfera inerte de argônio, resultando nas amostras ZnSe:Zn Ion(Al) 400TT, ZnSe:Se Ion(Al) 400TT e ZnSe Ion(Ga) 400TT, que foram caracterizadas por ressonância paramagnética eletrônica, fotoluminescência e microanálise por espectroscopia por dispersão em energias.

Por fim, irradiou-se com elétrons numa dose de 30 MGy no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) em São Paulo três amostras preparadas a partir de cada uma das amostras-mãe, resultando nas amostras ZnSe:Zn 30MGy, ZnSe:Se 30MGy e ZnSe 30MGy, que foram caracterizadas apenas por ressonância paramagnética eletrônica.

## 3.2 Técnicas de Caracterização

### 3.2.1 Ressonância Paramagnética Eletrônica

Esta secção foi baseada nos livros *Structural Analysis Of Point Defects In Solids* [17] e *Electron Spin Resonance* [31].

A técnica de ressonância paramagnética eletrônica (eletron paramagnetic resonance - EPR) é uma das técnicas mais poderosas para caracterizar defeitos pontuais em um material, capaz de fornecer informações estruturais com precisão na escala atômica, fazer identificação química e determinar a simetria dos defeitos, com a restrição de que os defeitos sejam paramagnéticos. Impurezas de íons de metais de transição e terras raras são comumente paramagnéticas, mas outros defeitos também podem ser induzidos em seus estados paramagnéticos por processos auxiliares como tratamentos térmicos e radiação, tornando-se facilmente aptos para análise por EPR.

A simetria de um defeito em um cristal, uma das suas características mais importantes e que reflete a simetria de sua função de onda, pode ser obtida pela análise de uma dependência angular, quando diversos espectros de EPR são medidos em função da variação da orientação da amostra em relação ao campo magnético aplicado no espectrômetro de EPR. Por exemplo, quando as posições das linhas num espectro de EPR não variarem ao se girar a amostra dentro do espectrômetro em



qualquer direção, o defeito é altamente simétrico e dito isotrópico. Já a identificação química de um defeito é baseada na análise da sua interação magnética entre o spin do elétron (ou buraco) desemparelhado com o spin nuclear do átomo ao qual pertence (interação hiperfina - hf) e/ou com os núcleos dos átomos vizinhos (interação super-hiperfina - shf). As interações com núcleos vizinhos podem ainda fornecer informações suficientes para determinar também o local onde o defeito está arranjado na rede cristalina e outros detalhes da sua estrutura, através da análise do número de linhas shf, seu padrão de intensidade e sua dependência com a orientação da amostra. A interpretação que se dá à parte isotrópica dessas interações é de que ela é proporcional à probabilidade de se encontrar o elétron (ou buraco) desemparelhado no local do núcleo com o qual ocorre a interação. Já a parte anisotrópica está relacionada à probabilidade de se encontrar o elétron (ou buraco) desemparelhado no local dos núcleos vizinhos não considerados na interação, refletindo como a função de onda decai radialmente.

A técnica de ressonância paramagnética eletrônica se baseia fundamentalmente na interação de um campo magnético com um centro paramagnético, acessando diretamente transições entre níveis eletrônicos de spin. Pode-se associar a cada momento angular, seja orbital ou intrínseco, um momento magnético, tal que o momento magnético associado ao spin do elétron (análise análoga pode ser feita para o buraco) é dado por:

$$\vec{\mu}_S = -g_e\mu_B\vec{S} \quad , \quad (3.1)$$

onde  $g_e$  é o fator-g do elétron livre ( $g_e \approx 2,00232$ ),  $\vec{S}$  é o momento angular do spin eletrônico,  $\mu_B = e\hbar/2m_e$  é o Magneton de Bohr e  $m_e$  é a massa do elétron.

Enquanto o momento magnético associado ao momento angular orbital  $\vec{L}$  da própria órbita do elétron em torno do núcleo atômico é dado por:

$$\vec{\mu}_L = -\mu_B\vec{L} \quad . \quad (3.2)$$

Assim, o momento magnético total de um elétron pode ser dado pela soma das contribuições de sua órbita e spin:

$$\vec{\mu} = -\mu_B(\vec{L} + g_e\vec{S}) \quad . \quad (3.3)$$

Quando é aplicado um campo magnético externo  $\vec{B}$  sobre o sistema, o momento magnético total tende a se alinhar com o campo de forma a reduzir a energia  $E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}$  do sistema. O sistema mais simples de ser estudado sob a aplicação de um campo magnético é o de um elétron livre, cujo momento magnético total corresponde

ao momento magnético de spin do elétron livre  $\vec{\mu}_s$ . Assim, o Hamiltoniano de spin de um elétron livre em um campo magnético convencionalmente aplicado na direção de um eixo z é composto apenas pela interação Zeeman eletrônica:

$$\mathcal{H} = -\vec{\mu}_s \cdot \vec{B} = g_e \mu_B \vec{S} \cdot \vec{B} \quad , \quad (3.4)$$

com autoenergias  $E_s = g_e \mu_B \hbar m_s B$ , onde  $m_s$  são os número quânticos associados à projeção do spin eletrônico ao longo do eixo z ( $m_s = \pm 1/2$  uma vez que  $S = 1/2$  no caso do elétron livre).

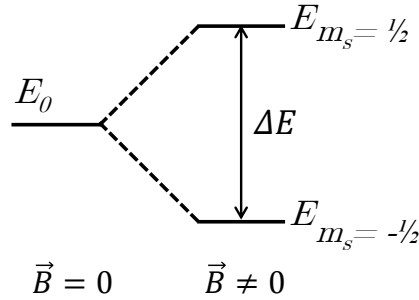


Figura 3.3: Representação da quebra de degenerescência dos níveis eletrônicos de spin de um elétron livre com a aplicação de um campo magnético  $\vec{B}$

Quando se aplica um campo magnético sobre um sistema composto por um elétron livre, dois níveis de energia são desdobrados pela interação Zeeman eletrônico como mostrado na Figura 3.3, tornando possível transições eletrônicas entre os autoestados de energia caracterizados por  $m_s = -1/2$  e  $m_s = 1/2$  através de absorção de energia por uma fonte de excitação externa. Como o  $|\Delta E|$  de energia entre os níveis de spin para esse sistema é da ordem da energia de uma micro-onda com frequência  $\nu \approx 9$  GHz para campos magnéticos na faixa de centenas de mT, pode-se usar como fonte de excitação externa num experimento de ressonância paramagnética um gerador de micro-ondas, respeitando a regra de seleção  $\Delta m_s = \pm 1$ . Sistemas mais complexos vão obedecer o mesmo princípio, contudo, o Hamiltoniano de spin precisará levar em consideração termos extras para descrever corretamente o sistema, como por exemplo a interação Zeeman nuclear (semelhante à interação Zeeman eletrônica, porém relacionada ao spin  $I$  do núcleo atômico,  $H_{ZN} = -\mu_N g_N \vec{B} \cdot \vec{I}$  onde  $\mu_N = e\hbar/2m_p$  é o magnéton nuclear,  $g_N$  é o fator-g nuclear e  $m_p$  é a massa do próton), interação spin-órbita ( $H_{SO} = \lambda \vec{L} \cdot \vec{S}$ , que leva em conta as contribuições do momento magnético orbital do elétron, resultando numa anisotropia do fator-g, tal que o Hamiltoniano de spin neste caso pode ser reescrito semelhante ao termo de interação Zeeman eletrônica, porém considerando o fator-g como um tensor de nove componentes), interação entre spin eletrônico e spin nuclear (interações hiperfinas e

super-hiperfinas,  $H_{HF} = \vec{S} \cdot \mathbf{A} \cdot \vec{I}$ ), interação quadrupolar ( $H_Q = \vec{I} \cdot \mathbf{Q} \cdot \vec{I}$ ) e estrutura fina para sistemas com spin eletrônico  $S > 1/2$  ( $H_{EF} = \vec{S} \cdot \mathbf{D} \cdot \vec{S}$ ).

A detecção de transições entre níveis de spin eletrônico pela técnica de ressonância paramagnética eletrônica é feita medindo-se a potência de micro-ondas absorvida pela amostra em condições de ressonância. Em princípio, a excitação de uma amostra por micro-onda poderia ser feita de uma forma quase óptica, incidindo radiação na faixa de micro-onda sob a amostra e detectando a perda de potência através da mesma, contudo, a sensibilidade do experimento não seria suficiente para se obter um espectro de EPR com uma relação sinal-ruído razoável. Assim, um espectrômetro de EPR é construído levando em conta vários detalhes visando aumentar a sensibilidade da técnica.

Um espectrômetro comum de EPR deve conter uma fonte de emissão de micro-ondas, um sistema de controle automático de frequência (CAF), um amplificador de alta-tensão, guias de onda, atenuadores, um frequencímetro, um circulador, isoladores, uma cavidade, um diodo detector, filtros de frequência, amplificadores lock-in, eletroímãs e uma fonte de corrente, arranjados conforme mostra a Figura 3.4.

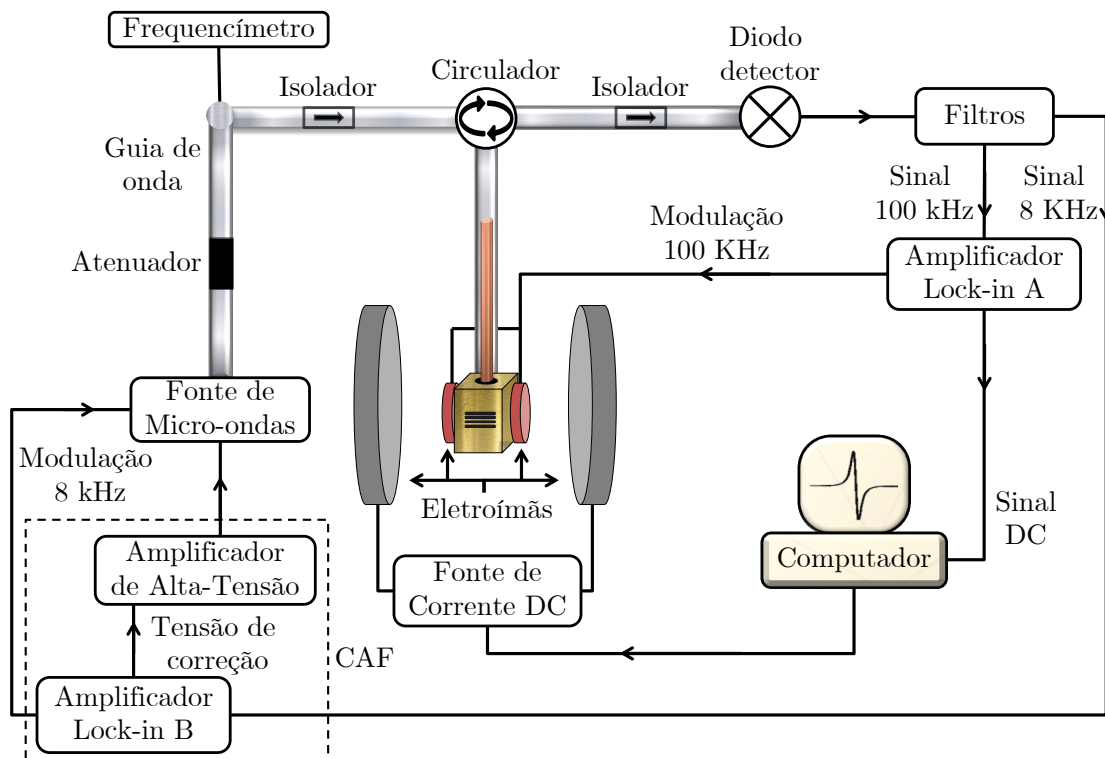


Figura 3.4: Representação de um espectrômetro de EPR. Figura adaptada da referência [32].

Para maximizar a indução das transições, o campo magnético da micro-onda deve oscilar em uma direção perpendicular à direção do campo magnético estático respon-

sável pelo desdobramento dos níveis eletrônicos de spin produzido pelos eletroímãs principais, que são alimentados pela fonte de corrente contínua controlada por um software do computador. Dessa forma, o arranjo dos eletroímãs principais deve sempre acompanhar a geometria da cavidade utilizada no espectrômetro e a forma de seus modos estacionários. A formação de modos estacionários na cavidade de um espectrômetro de EPR é crucial no aumento da sensibilidade da técnica, exigindo que a cavidade esteja sempre limpa e sem umidade, sendo comum manter no interior da cavidade um fluxo constante de gás nitrogênio para evitar condensação nas paredes, especialmente em experimentos a baixas temperaturas. Elementos como a cavidade ressonante e as guias de onda são dimensionados em tamanhos compatíveis com o comprimento de onda das micro-ondas ( $\approx 3$  cm para banda X) para evitar perdas, formando na cavidade modos estacionários com total acoplamento, tal que nenhuma micro-onda é refletida da cavidade. Quando é inserida uma amostra na cavidade, o acoplamento do sistema muda e são necessários pequenos ajustes na frequência e fase do sistema para que ele se adapte à nova condição de acoplamento e continue sem refletir micro-onda da cavidade. Assim, ajustados os parâmetros, quando a amostra estiver em uma condição ressonante e absorver micro-onda, os modos estacionários serão perturbados e o acoplamento do sistema mudará, tal que uma porção da micro-onda proporcional à absorção da amostra será enfim refletida pela cavidade e detectada pelo diodo detector. A parte do espectrômetro responsável por fazer os pequenos ajustes de fase e frequência na micro-onda para manter as condições do sistema sempre estacionárias e em acoplamento máximo é conhecida por CAF - controle automático de frequência. O CAF deve ser capaz de ajustar as condições do sistema para as diferentes amostras inseridas na cavidade, em diferentes temperaturas e diferentes potências de micro-onda, operando através de uma detecção homodina por um amplificador lock-in (amplificador lock-in B da Figura 3.4), comparando um sinal senoidal de referência (comumente em uma frequência de  $\approx 8$  kHz para EPR) com o sinal que é refletido pela cavidade, uma vez que se mistura o sinal de referência com a micro-onda que vai para a cavidade, tal que todo o sistema esteja modulado a 8 kHz. Para qualquer pequena variação da condição total de acoplamento do sistema, o amplificador lock-in gera um nível de tensão contínua proporcional a essa diferença que é amplificado para alta-tensão e utilizado como correção na geração de micro-ondas pela fonte. Por exemplo, fontes de micro-onda como os Klystrons, que geram micro-ondas através da aceleração de um feixe de elétrons em uma cavidade refletora, utilizam esse nível de tensão de correção para mudar a tensão de aceleração dos elétrons (o nível de tensão no refletor do Klystron) e, conseqüentemente, a frequência principal de emissão de micro-onda.

O percurso da micro-onda da fonte até a cavidade e depois para o diodo detector é direcionado pelas guias de onda, circuladores e isoladores. Os circuladores e isoladores são dispositivos de três portas que direcionam a micro-onda a percorrê-los num determinado sentido através da sua interação com o vórtice de campo magnético produzido por uma ferrita, sendo que no isolador a terceira porta é fechada com casamento de impedância, funcionando como um retificador e impedindo que micro-ondas refletidas pela cavidade voltem para a fonte e a danifiquem. Para controlar a potência de micro-onda que excita a amostra, faz-se uso de atenuadores, que são dispositivos equivalentes a resistores e geralmente constituídos de diodos operando em regimes lineares. Para fazer a leitura da frequência de acoplamento do sistema, utiliza-se um frequencímetro.

Durante o experimento de EPR a frequência de micro-onda é mantida constante, dadas as limitações das fontes em produzir micro-ondas numa faixa muito larga de frequência e a inadaptabilidade da geometria da cavidade ressonante a qualquer frequência. Assim, para fazer a varredura espectral das transições entre os níveis de spin, fixa-se a frequência na qual o sistema tem acoplamento máximo e varia-se a corrente nos eletroímãs principais, variando o campo magnético aplicado sobre a amostra. Essa varredura deve ser feita lentamente para que as transições ocorram num regime quase estacionário onde o campo magnético aplicado é considerado estático durante cada posição da varredura, permitindo uma contínua adaptação dos níveis de energia do sistema ao novo campo magnético aplicado. Além disso, também com o intuito de aumentar a sensibilidade do espectrômetro, é comum o uso de modulação do campo magnético. A modulação sobre o campo magnético produzido pelos eletroímãs é feita superpondo um campo magnético oscilante secundário perturbativo na mesma direção do campo principal produzido por pequenas bobinas bem próximas à cavidade (geralmente com frequência de  $\approx 100$  kHz em EPR), tal que a condição de ressonância das transições entre os níveis de spin varie na mesma frequência do campo secundário e, por consequência, resulte numa absorção de micro-onda pela amostra que acompanha essa variação e produz um desacoplamento da cavidade modulado pela variação do campo magnético. Assim, o sinal que chega no diodo detector corresponde à absorção de micro-onda pela amostra duplamente modulada, tanto pela modulação do campo magnético em 100 kHz quanto pela modulação da micro-onda em 8 kHz. O sinal resultante é separado em duas componentes por filtros de frequência que são direcionadas para seus respectivos fins. A detecção das transições de EPR é feita por um amplificador lock-in (amplificador lock-in A da Figura 3.4) em configuração homodina, tal que ele gera um nível de tensão proporcional à diferença de fase e amplitude dada pela comparação do sinal

de referência de 100 kHz utilizado para modular o campo com a componente de 100 kHz do sinal que é refletido pela cavidade. O sinal de tensão do amplificador lock-in é então lido por um software no computador e resulta na derivada da absorção de micro-onda pela amostra para cada condição ressonante do sistema, sendo esta a forma de linha característica de um espectro de EPR.

É importante garantir também que as transições de EPR não saturem, uma vez que a probabilidade de transição de  $|+1/2\rangle$  para  $|-1/2\rangle$  e de  $|-1/2\rangle$  para  $|+1/2\rangle$  é igual devido à Regra de Ouro de Fermi. Assim, deve-se preocupar com a potência da micro-onda utilizada durante o experimento de EPR, atentando-se para seu valor ótimo no qual a intensidade das linhas no espectro de EPR é maximizada. Para não ocorrer saturação das transições é preciso que exista diferença na ocupação dos estados de spin, que geralmente é mantida pela relaxação do sistema por interações dos elétrons com os fônons. A ocupação dos níveis de energia por ser descrita de maneira simplificada pela estatística de Boltzmann, tendo dependência com a temperatura, tal que muitos experimentos de EPR são realizados com a amostra resfriada por um sistema criogênico na tentativa de aumentar a diferença de população entre os estados de spin. Nessa configuração, a amostra é inserida na cavidade dentro de um tubo de quartzo com paredes duplas à vácuo pelo qual flui hélio líquido, responsável por resfriar a amostra.

Para a realização das medidas de EPR, utilizou-se neste trabalho o espectrômetro banda-X MiniScope MS 400 da Magnettech acoplado a um sistema criogênico Oxford ESR-910 de fluxo de hélio líquido para realização de medidas a baixas temperaturas e eletroímãs refrigerados a água capazes de produzir campos magnéticos de até 800 mT no Laboratório de Ressonância Magnética da Universidade Federal de Minas Gerais.

### 3.2.2 Fotoluminescência

O processo de fotoluminescência consiste basicamente na emissão de radiação por um material quando ele é submetido a uma excitação por radiação. Um experimento típico de fotoluminescência em materiais semicondutores é a excitação do mesmo por um laser que emite fótons com energia superior ao *gap* do semicondutor. Assim, os elétrons absorvem os fótons e populam um estado excitado de energia, criando elétrons na banda de condução e buracos na banda de valência do material. Os pares elétron-buraco criados podem relaxar por diversos processos, como espalhamento por fônons ou espalhamento coulombiano, até que se recombinem. Quando os pares elétron-buraco se recombinam radiativamente, ocorre a emissão de fótons que caracterizarão a luminescência do material. Caso os processos de relaxação não-

radiativos ocorram em uma escala de tempo mais rápida do que as recombinações radiativas, poucos fótons serão emitidos e a eficiência da luminescência do material ficará comprometida. Processos de relaxação envolvendo fônons ocorrem comumente numa escala de tempo de centenas de femtossegundos, enquanto a relaxação por processos radiativos ocorre numa escala de tempo de nanossegundos, uma vez que os portadores de carga são capazes de relaxar nas bandas muito antes de terem tempo de se recombinarem e emitirem fótons. Contudo, uma das maneiras de se aumentar a eficiência da luminescência nesse contexto é resfriar o material, reduzindo processos de recombinação não-radiativos termicamente ativados e dando preferência aos processos de recombinação radiativa, por isso, muitas medidas de fotoluminescência são feitas com a amostra resfriada por um sistema criogênico. Além disso, é comum os semicondutores possuírem defeitos pontuais, criando níveis discretos de energia permitidos dentro do *gap* pelos quais os pares elétron-buraco também podem relaxar e recombinar [34].

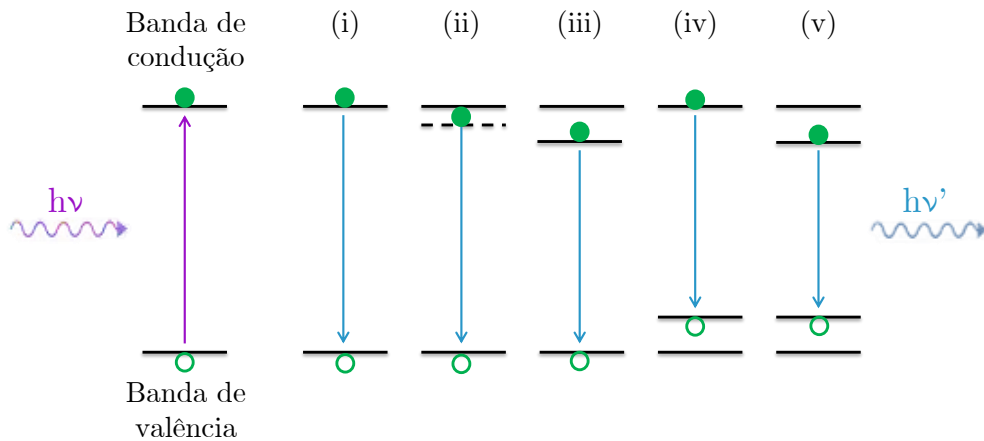


Figura 3.5: Transições comuns observadas em fotoluminescência. Excitação por absorção de um fóton com energia  $h\nu$  e criação de um par elétron-buraco seguida da emissão de um fóton com energia  $h\nu'$  devida a uma (i) recombinação banda-banda; (ii) recombinação excitônica; (iii) recombinação excitônica ligada a um doador; (iv) recombinação entre elétron livre e aceitador; (v) recombinação entre doador e aceitador. Figura adaptada da referência [34].

Na Figura 3.5 estão representadas as transições mais comuns em semicondutores observadas pela fotoluminescência. A excitação ocorre pela absorção de um fóton com energia  $h\nu$  e, então, é criado o par elétron-buraco. O sistema tende a relaxar e a primeira possibilidade de recombinação (i) ocorre entre a banda de condução e a banda de valência. Materiais de *gap* direto, como o seleneto de zinco, possuem os mínimos das bandas de condução e valência num mesmo ponto da primeira zona de Brillouin, fazendo com que a eficiência da luminescência associada à recombinação

banda-banda desses materiais seja superior em relação aos semicondutores de *gap* indireto, uma vez que não são necessários fônons para conservar o momento na recombinação [33]. A energia  $h\nu'$  do fóton emitido pela recombinação banda-banda corresponde, no mínimo, ao valor do *gap* no material. A segunda possibilidade de recombinação (ii) é a do éxciton livre. Quando o par elétron-buraco formado na excitação consegue permanecer ligado devido a uma forte atração coulombiana sem se recombinar imediatamente, forma-se o éxciton. O estado do éxciton livre dentro do *gap* do material é considerado um estado virtual distante energeticamente da banda de condução pelo valor da energia de ligação do éxciton  $e$ , portanto, o fóton emitido nessa recombinação tem energia inferior ao fóton emitido pela recombinação banda-banda. A terceira possibilidade de recombinação (iii) envolve um estado doador raso dentro do *gap* do material por meio do qual um par elétron-buraco consegue se manter ligado por atração coulombiana sem se recombinar, formando um éxciton que, ao se aniquilar, emite um fóton de energia  $h\nu'$  que depende da energia do estado doador. A quarta possibilidade de recombinação (iv) envolve um estado aceitador por meio do qual um elétron livre na banda de condução consegue se recombinar com o buraco no aceitador, emitindo um fóton de energia  $h\nu'$  que depende da energia do estado aceitador. Já a quinta (v) e última recombinação mais comum observada pela fotoluminescência em semicondutores ocorre entre elétrons em estados doadores e buracos em estados aceitadores, emitindo um fóton  $h\nu'$  que depende tanto da energia do estado doador quanto do estado aceitador [34].

As medidas de fotoluminescência deste trabalho foram realizadas no Laboratório de Polímeros da Universidade Federal de Minas Gerais e a montagem experimental utilizada para a realização das medidas está indicada na Figura 3.6. Um laser de onda contínua com comprimento de onda de 371 nm é direcionado para incidir sobre a amostra através de espelhos, passando por um filtro de potência gradual. A amostra é posicionada no dedo-frio de um criostato com janela óptica e resfriada por He-líquido num sistema fechado à vácuo, capaz de resfriar a amostra até aproximadamente 10 K. Sua luminescência difusa é colimada e focada por duas lentes até a fenda do espectrômetro, passando por um filtro óptico de corte que absorve luz com comprimento de onda inferior a 400 nm, bloqueando o espalhamento de luz do laser. A reflexão do laser é devidamente direcionada para fora do caminho óptico da montagem. O espectro é coletado de uma só vez para cada região espectral utilizando um dispositivo de acoplamento de carga (CCD) e as informações são, por fim, direcionadas para o computador. Tomou-se o cuidado de minimizar o nível do ruído de qualquer fonte externa de luz que não tivesse origem na amostra durante o alinhamento óptico, incluindo a fotoluminescência do filtro óptico de corte, uma vez



que algumas das amostras apresentavam uma luminescência muito fraca mesmo em baixas temperaturas.

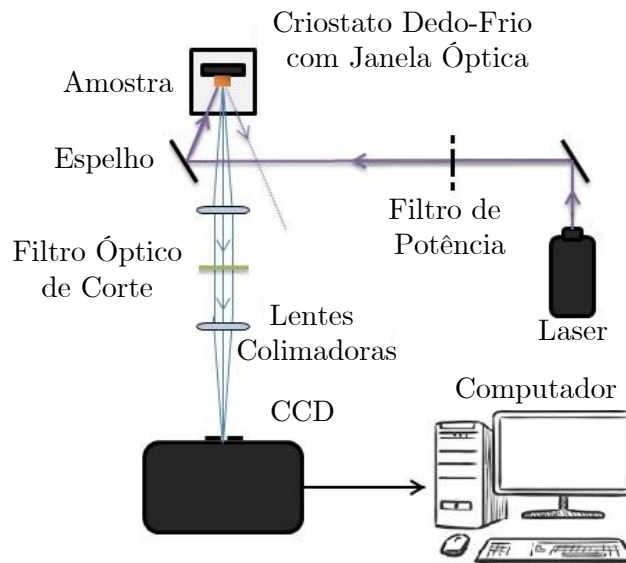


Figura 3.6: Diagrama esquemático da montagem experimental para a realização das medidas de fotoluminescência.

### 3.2.3 Microanálises

#### EDS

A espectroscopia por dispersão em energia (EDS) utilizando um microscópio eletrônico de varredura é uma técnica muito útil para análise elementar e caracterização química de uma amostra. A técnica consiste na análise de raios X emitidos por uma amostra ao ser submetida a um feixe de elétrons acelerado.

A microanálise por EDS foi utilizada neste trabalho para realizar uma análise elementar qualitativa das amostras dopadas por difusão e por implantação iônica, com o objetivo de identificar a presença de gálio e alumínio nas amostras para confirmar se a dopagem foi efetiva (pelo menos dentro do volume de interação do feixe eletrônico com a amostra, de algumas camadas atômicas abaixo da superfície). As análises por EDS deste trabalho foram realizadas pelo microscópio eletrônico TM-4000 Plus da Hitachi no Laboratório de Caracterização e Processamento de Nanomateriais da Universidade Federal de Minas Gerais (LCPNano-UFMG).

#### WDS

A espectroscopia por dispersão em comprimento de onda (WDS) é uma técnica muito útil na detecção e quantificação de elementos em uma amostra. A técnica é

similar à EDS, analisando raios X emitidos por uma amostra ao ser submetida a um feixe de elétrons acelerado. Contudo, enquanto a espectroscopia por dispersão em energia produz um espectro simultâneo de detecção para uma faixa larga de comprimentos de onda, a espectroscopia por dispersão em comprimento de onda faz a detecção de uma estreita faixa de comprimentos de onda por vez para gerar o espectro. Conseqüentemente, melhores resoluções são possíveis de se obter através de WDS para uma boa quantificação dos elementos presentes em uma amostra.

Neste trabalho, realizou-se quantificação elementar por WDS de zinco e selênio presente nas amostras-mãe com a intenção de determinar qualquer possível diferença estequiométrica entre as amostras. As amostras foram preparadas em um suporte de resina, polidas e metalizadas com carbono devido a sua baixa seção transversal ao feixe de elétrons para reduzir a quantidade de cargas estáticas do feixe na superfície das amostras semicondutoras. Um monocristal estequiométrico de ZnSe crescido por Bridgman foi usado como padrão para a microanálise. A preparação, medidas e análises das amostras foram realizadas no Centro de Microscopia da UFMG pela microsonda eletrônica Jeol 8900.

## **RBS**

A espectroscopia por retroespalhamento de Rutherford (RBS) foi utilizada neste trabalho como uma análise complementar à microanálise por WDS para também tentar revelar qualquer possível diferença estequiométrica entre as amostras-mãe. A técnica consiste em bombardear uma amostra-alvo com íons de até alguns MeV de energia e detectar os íons retro-espalhados pelo alvo. Uma vez que a RBS é uma técnica não destrutiva e quantitativa sem a necessidade de utilizar amostras de referência, com uma boa resolução de profundidade (da ordem de vários nm) e uma sensibilidade da ordem de partes por milhão (ppm) para elementos pesados [35], utilizou-se a técnica para quantificar a razão de zinco e selênio das amostras-mãe.

As medidas de espectroscopia por retroespalhamento de Rutherford deste trabalho foram realizadas no Laboratório de Implantação Iônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul pelo bombardeamento com íons de He<sup>+</sup>.

### **3.2.4 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X**

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foi utilizada neste trabalho como uma análise elementar qualitativa complementar à microanálise por EDS das amostras dopadas por difusão, com objetivo de confirmar se a dopagem das amostras foi efetiva. As medias foram realizadas no Laboratório de Física de

Superfícies do Departamento de Física da Universidade Federal de Minas Gerais.

A espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) é uma técnica de análise de superfícies amplamente utilizada para identificação química, exigindo que a amostra tenha uma superfície limpa, com contaminação mínima por oxigênio ou gordura, por exemplo. Como preparação prévia das amostras, foram realizados processos de sputtering com bombardeamento de íons de argônio para remover as primeiras camadas atômicas da superfície, onde geralmente estão impurezas, gases adsorvidos, gordura, etc. A técnica consiste na excitação de uma amostra por raios X e na análise dos elétrons emitidos pela amostra com uma dada energia cinética que são coletados pelo analisador de elétrons. O feixe de raios X utilizado nas medidas foi obtido pela colisão de elétrons livres que saem de um filamento aquecido e são acelerados por uma diferença de potencial contra um alvo de alumínio, tal que a energia principal do feixe está associada à emissão  $K\alpha$  do alumínio, com 1486,6 eV de energia e 0,7 eV de largura de linha. Utilizou-se um porta-amostra de molibdênio e a calibração dos espectros foi feita através da posição do pico C1s do carbono.

### 3.2.5 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman consiste basicamente na detecção de fótons espalhados inelasticamente por fônons de um material excitado por um laser. O espalhamento inelástico de fótons pelo material pode ser tal que a frequência do fóton espalhado seja menor do que a frequência dos fótons de excitação (espalhamento Stokes) ou maior (espalhamento Anti-Stokes), dependendo se o acoplamento entre fótons e fônons ocorre com a criação ou aniquilação de fônons. Apesar do espalhamento Raman ser melhor descrito pela eletrodinâmica quântica, pode-se entendê-lo classicamente considerando a interação eletromagnética da luz incidente com o material. Ao incidir luz sobre o material, a nuvem eletrônica de seus átomos interage com campo elétrico da luz incidente e é distorcida conforme a polarização do campo elétrico. Isso dá origem a um momento de dipolo elétrico oscilante induzido no material com a mesma frequência do campo elétrico da luz incidente e proporcional à polarizabilidade do meio. Entretanto, a polarizabilidade do meio varia com a distância entre os átomos e, como os átomos vibram com frequências bem definidas pelos modos vibracionais, a polarizabilidade passa a ser modulada pela vibração da rede, ou seja, pelos fônons. Assim, a luz que incide no material é espalhada inelasticamente pela influência dos modos vibracionais ativos no material, resultando nos picos de um espectro Raman, cujas posições correspondem ao deslocamento do comprimento de onda da luz espalhada em relação à luz incidente. Contudo, alguns modos vibracionais podem não gerar picos no espectro Raman, os chamados modos não-ativos,

uma vez que pelo menos um termo no tensor de polarizabilidade do material deve ser não nulo se derivado em relação ao deslocamento da posição dos átomos na rede para um modo vibracional ser ativo em Raman, implicando numa forte influência da simetria do material sobre o espectro Raman [36].

Neste trabalho, a espectroscopia Raman foi utilizada com a intenção de visualizar os grãos cristalinos das amostras-mãe, possibilitando inferir o tamanho dos microcristais e o grau de policristalinidade e homogeneidade das amostras. Para isso, fez-se mapas Raman de uma área especificada das amostras tomando-se espectros Raman ponto por ponto e selecionando um pico Raman de frequência bem definida para gerar as imagens das amostras com base na diferença intensidade do pico entre os pontos da amostra. Os mapas Raman foram realizados no Laboratório de Caracterização e Processamento de Nanomateriais da Universidade Federal de Minas Gerais (LCPNano-UFMG) pelo espectrômetro Raman Witec Alpha 300.

### 3.2.6 Absorbância

A absorção de um meio óptico pode ser quantificada em termos da densidade óptica [33]. A medida da absorção óptica de um material pode ser feita por medidas complementares de sua transmitância e reflectância, contudo, em alguns casos, através de medidas de absorbância já é possível obter informações suficientes sobre um material em relação à existência de defeitos pontuais, impurezas ou centros de cor, por exemplo. Medidas de absorbância correspondem à conversão em logaritmo da razão da luz transmitida por um material pela luz incidente, uma vez que a absorbância é definida por  $-\log_{10}T$ , onde T é a transmitância do material.

As medidas de absorbância desse trabalho foram realizadas no Laboratório de Espectroscopia Raman pelo espectrômetro UV-VIS 3600 da Shimadzu com o objetivo de investigar a diferença de cor entre as amostras-mãe.

# Capítulo 4

## Resultados e Discussão

### 4.1 Amostras-mãe

Esta secção apresenta os resultados das medidas de absorbância, EPR, fotoluminescência, imagens com polarizadores cruzados, mapas Raman e microanálises por WDS e RBS realizadas nas amostras ZnSe, ZnSe:Zn e ZnSe:Se. As amostras-mãe não apresentavam luminescência a olho nu sob iluminação com laser UV (371 nm) em temperatura ambiente. Os resultados são discutidos no final da secção.

#### 4.1.1 Absorbância

As medidas de absorbância das amostras-mãe (Figura 4.1) foram realizadas com a resolução do espectrômetro ajustada em 2 nm entre 400 e 900 nm e ajustada em 5 nm entre 900 e 2000 nm. As variações bruscas nos espectros se devem às trocas de grade do espectrômetro durante a varredura em comprimento de onda. Todas as medidas foram realizadas após a calibração da linha de base. Utilizou-se nas medidas as amostras apresentadas na Figura 3.1, uma vez que elas já possuíam superfícies paralelas bem polidas, ideais para boas medidas de absorbância. Nenhuma banda de absorbância foi observada, sendo que a única diferença entre os espectros de cada amostra é o comportamento da absorbância próximo ao *gap* óptico do material em aproximadamente 2,65 eV (468 nm), conforme está detalhado no *insert* da Figura 4.1. Observa-se que a amostra ZnSe:Se tem maior absorbância em comprimentos de onda na faixa do azul e verde, conferindo-lhe uma cor mais alaranjada, enquanto a amostra ZnSe:Zn tem menor absorbância em comprimentos de onda na faixa do azul e verde, conferindo-lhe uma cor mais esverdeada. A amostra ZnSe, de coloração intermediária entre as duas outras, possui comportamento também intermediário para o aumento da absorbância próximo ao *gap* do material.

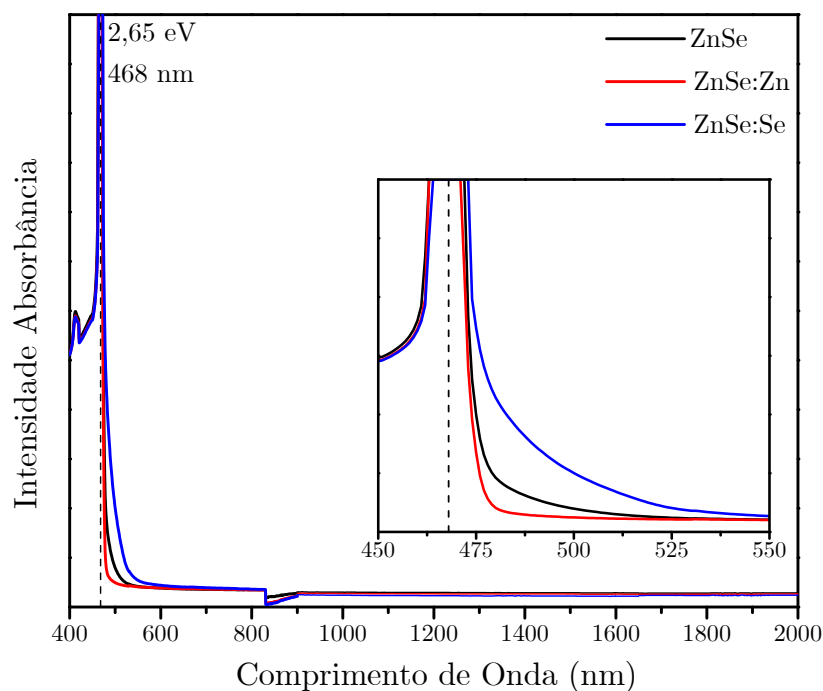


Figura 4.1: Espectros UV-VIS-NIR de absorbância das amostras-mãe.

### 4.1.2 Ressonância Paramagnética Eletrônica

Foram realizadas medidas de EPR em diversas configurações: atenuação entre 0 e 50 dB, modulação entre 0,05 e 0,5 mT, temperatura de 5 a 300 K, sob iluminação e no escuro, numa faixa de campo magnético de 200 a 600 mT. Contudo, nenhum sinal de EPR foi observado para diferentes orientações das amostras.

### 4.1.3 Fotoluminescência

As medidas de fotoluminescência das amostras-mãe foram realizadas em função da temperatura e da potência do laser, com uma fenda de  $200 \mu\text{m}$  e grade de 300 linhas/mm no monocromador.

As amostras não apresentaram bandas de fotoluminescência em temperatura ambiente com intensidade acima do ruído de fundo experimental.

A Figura 4.2 mostra os espectros de fotoluminescência em baixa temperatura (20 K) das amostras, sendo possível identificar picos excitônicos em 474, 480 e 495 nm, uma banda de luminescência centrada em 575 nm e outra em 715 nm.

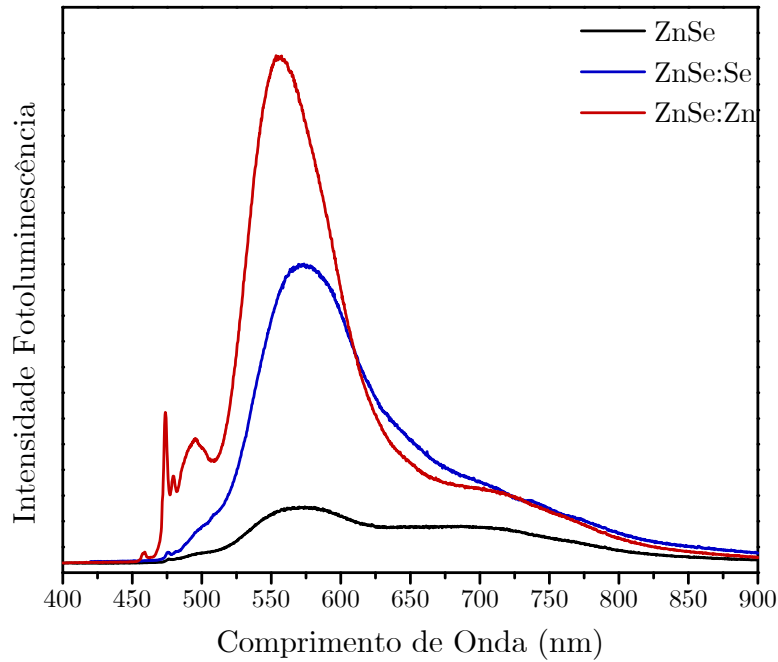


Figura 4.2: Espectros de fotoluminescência das amostras-mãe em 20 K com 200  $\mu\text{m}$  de fenda excitas por laser ( $\lambda = 371 \text{ nm}$ ) com 800  $\mu\text{W}$  de potência para as amostras ZnSe e ZnSe:Zn e 100  $\mu\text{W}$  para a amostra ZnSe:Se.

#### 4.1.4 Imagens com Polarizadores Cruzados

Realizou-se imagens das amostras-mãe entre dois filtros polarizadores com um aumento de 10 vezes num microscópio (Figura 4.3) para identificar qualitativamente o grau de policristalinidade das amostras a partir do contraste de cor entre os grãos de tamanhos e orientações diferentes. Observa-se que a amostra ZnSe:Zn possui os maiores grãos cristalinos, sendo os únicos visíveis através do microscópio, enquanto as amostras ZnSe e ZnSe:Se apresentam um baixo contraste com os polarizadores perpendiculares entre si.

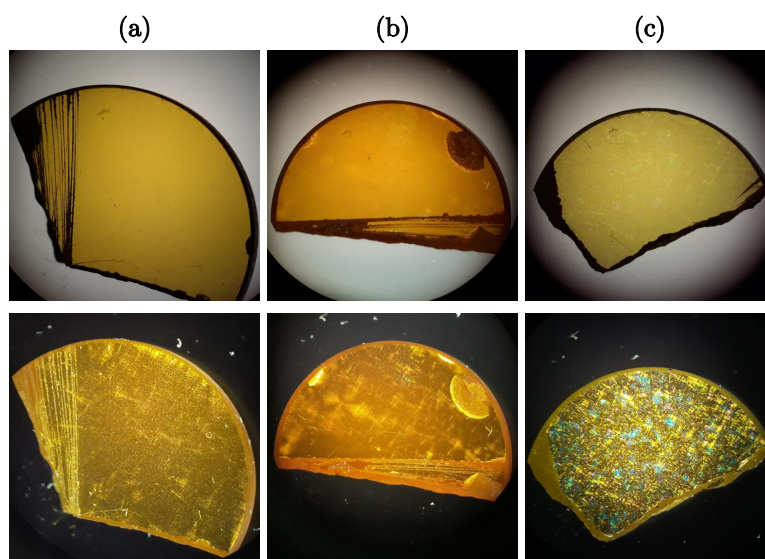


Figura 4.3: Imagens das amostras-mãe (a) ZnSe, (b) ZnSe:Se e (c) ZnSe:Zn visualizadas entre filtros polarizadores paralelos (linha superior) e perpendiculares (linha inferior).

#### 4.1.5 Mapa Raman

Os mapas Raman das amostras-mãe estão mostrados nas Figuras 4.4 (a)-(c) e foram feitos com 50 x 50 pontos numa área de 450 x 450  $\mu\text{m}^2$  com contraste baseado na diferença de intensidade do pico Raman transversal óptico em 206  $\text{cm}^{-1}$  para o seleneto de zinco. Utilizou-se a linha de laser vermelha (632 nm) para excitação das amostras. Com uma distribuição relativamente homogênea, observou-se grãos com dimensões de 50-100  $\mu\text{m}$  para a amostra ZnSe, grãos de até 50  $\mu\text{m}$  para a amostra ZnSe:Se e grãos da ordem de 500  $\mu\text{m}$  ou superiores para a amostra ZnSe:Zn. As Figuras 4.4 (d)-(f) apresentam os espectros Raman das amostras para uma posição arbitrária, sendo possível identificar os picos Raman transversal óptico (TO) em 206  $\text{cm}^{-1}$  e longitudinal óptico (LO) em 252  $\text{cm}^{-1}$ , característicos do seleneto de zinco [37].



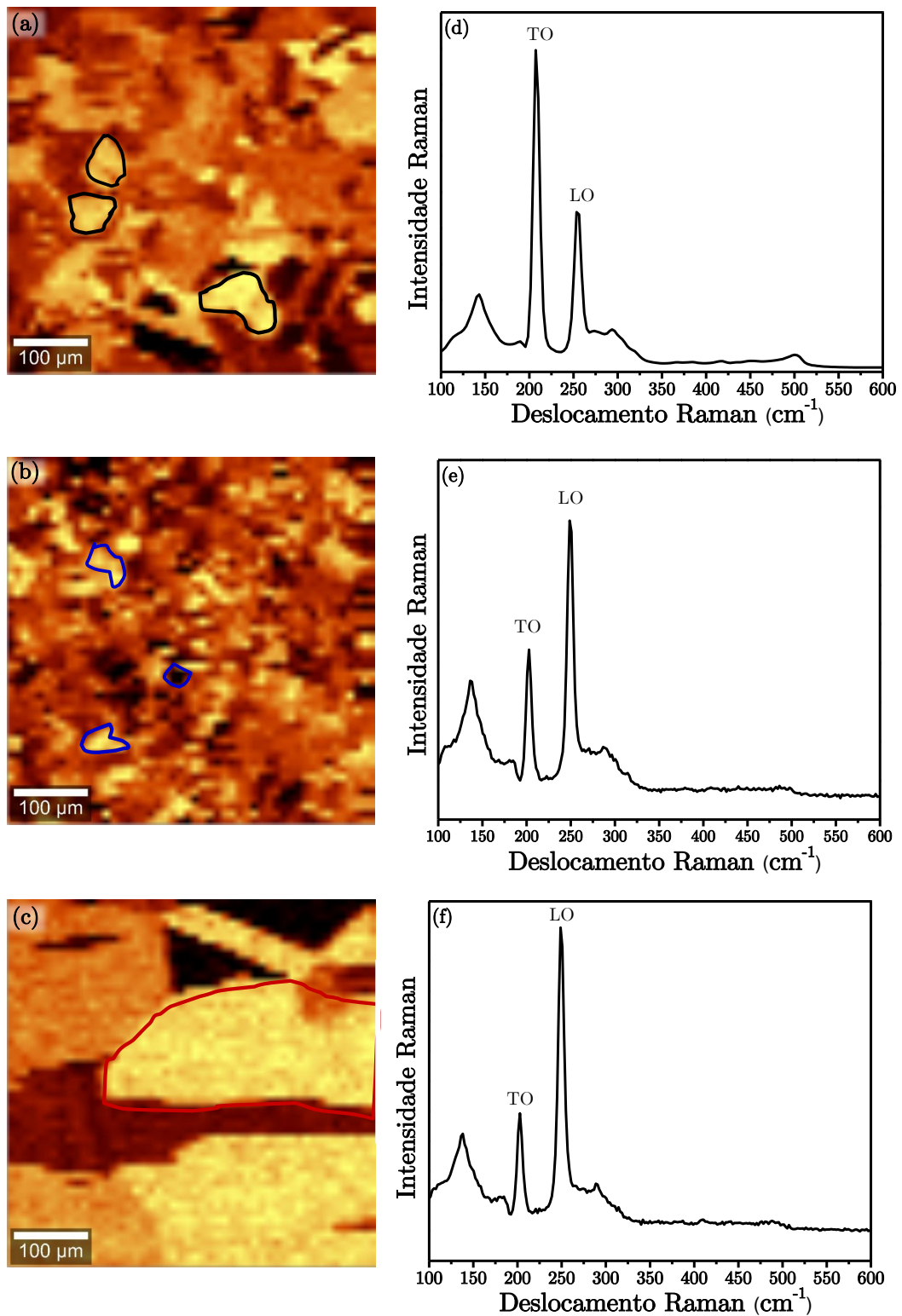


Figura 4.4: Mapas Raman com contraste baseado na diferença de intensidade do pico Raman TO em  $206 \text{ cm}^{-1}$  das amostras-mãe (a) ZnSe, (b) ZnSe:Se e (c) ZnSe:Zn e seus respectivos espectros Raman (d), (e) e (f) em uma posição arbitrária das amostras.

#### 4.1.6 Microanálises: WDS e RBS

A microanálise feita por WDS nas amostras-mãe de seleneto de zinco foi realizada medindo-se a intensidade das linhas de emissão  $K\alpha$  do zinco e do selênio. A proporção de zinco e selênio nas amostras foi obtida pela média e desvio padrão de 15 quantificações de % em peso realizadas em diferentes regiões das amostras. Os resultados da microanálise por WDS nas amostras-mãe estão apresentados na Tabela 4.1.

Amostras	wt% Zn	wt% Se
ZnSe	$44,9 \pm 0,3$	$54,4 \pm 0,2$
ZnSe:Se	$45,1 \pm 0,2$	$54,2 \pm 0,3$
ZnZe:Zn	$45,1 \pm 0,2$	$54,2 \pm 0,2$

Tabela 4.1: Quantificação por WDS da razão de zinco e selênio nas amostras-mãe.

A proporção ideal em peso para um cristal de seleneto de zinco estequiométrico com razão 1:1 de zinco e selênio é de 45,3% de zinco 54,7% de selênio [38]. As amostras ZnSe:Se e ZnSe:Zn apresentaram uma porcentagem de zinco 0,2% inferior à proporção ideal e 0,5% inferior à proporção ideal para o selênio, indicando um possível excesso de zinco nas amostras pela microanálise por WDS. A amostra ZnSe apresentou uma proporção de zinco 0,4% inferior em relação à proporção ideal e 0,3% inferior à proporção ideal de selênio, indicando ser a amostra mais estequiométrica dentre as amostras-mãe pela microanálise por WDS. Contudo, dentro da incerteza das medidas e da sensibilidade da técnica, os resultados da quantificação por WDS mostram que não há diferença estequiométrica significativa entre as amostras. Nenhuma impureza foi observada, comprovando a alta pureza das amostras.

Também foi feita uma microanálise quantitativa por RBS. Os resultados indicaram composição de 48% de zinco e 51% de selênio em peso na proporção de 1:1 nas três amostras-mãe, confirmando também que não há diferença estequiométrica entre as amostras dentro da sensibilidade da técnica (aproximadamente 5%). As medidas de RBS para as amostras-mãe estão apresentadas na Figura 4.5. Os pontos vermelhos indicam as contagens experimentais dos íons retroespalhados com uma determinada energia para um determinado ângulo. O ajuste dos dados experimentais em vermelho corresponde à simulação do perfil de espalhamento Rutherford modelado para cada amostra levando em conta parâmetros como ângulo de incidência, ângulo de dispersão, energia dos íons incidentes, ângulo sólido do detector, carga total depositada pelo feixe de incidência e secção transversal de retroespalhamento. Parâmetros como a composição e a espessura das amostras são variados para reali-

zar o ajuste fino dos espectros experimentais e obter a quantificação elemental das amostras, uma vez que a altura e largura dos picos das medidas estão relacionadas com a concentração dos átomos constituintes do material.

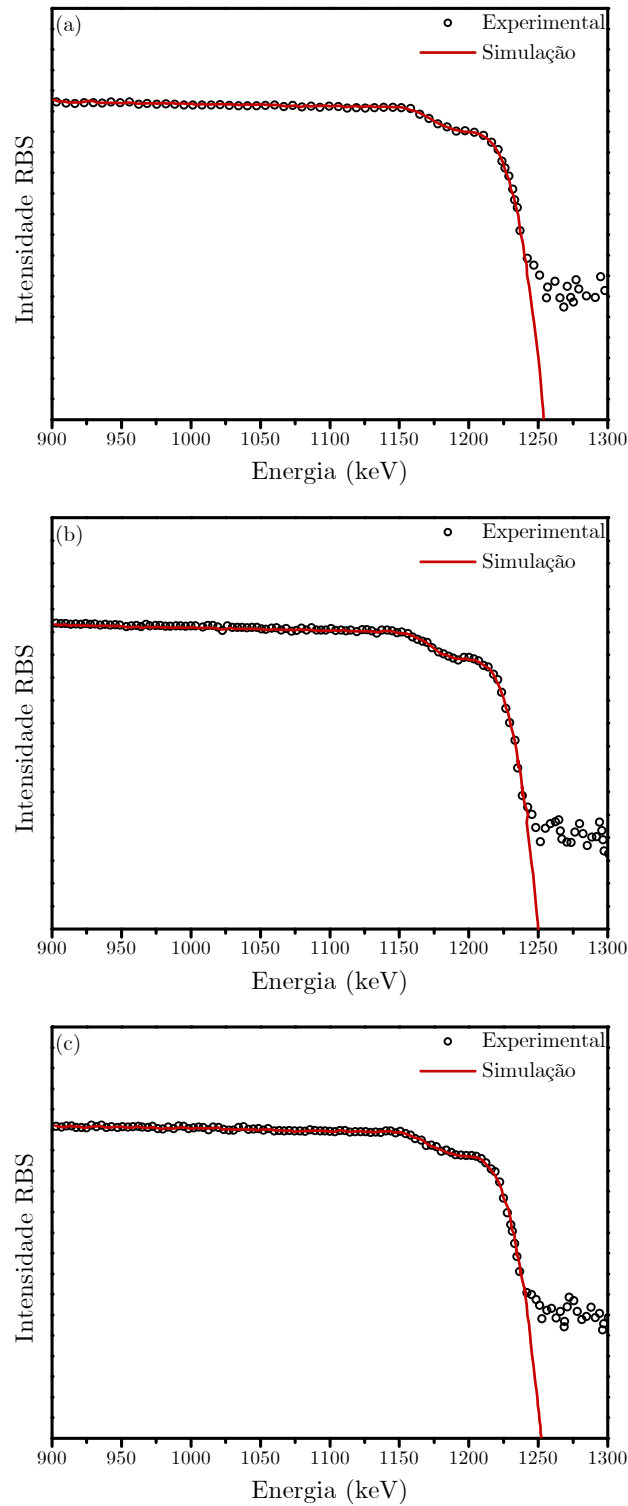


Figura 4.5: Microanálise por RBS das amostras (a) ZnSe, (b) ZnSe:Se e (c) ZnSe:Zn.

### 4.1.7 Discussão

As amostras-mãe (ZnSe, ZnSe:Se e ZnSe:Zn) não luminesciam a olho nu sob iluminação com laser UV em temperatura ambiente e deveriam apresentar, segundo o grupo de crescimento, alta pureza, policristalinidade e diferentes proporções de zinco e selênio para cada amostra. Para a amostra ZnSe, considerada pelo grupo de crescimento estequiométrica, esperava-se concentrações irrisórias de defeitos intrínsecos, uma vez que a proporção esperada de selênio e zinco seria de 1:1 sem presença de impurezas. Para a amostra ZnSe:Se, para a qual a proporção de selênio e zinco deveria ser de excesso de selênio sem presença de impurezas segundo o grupo de crescimento, esperava-se observar defeitos intrínsecos (mesmo com baixas concentrações) como vacância de zinco ou selênios intersticiais. Da mesma forma, para a amostra ZnSe:Zn, para a qual a proporção de selênio e zinco deveria ser de excesso de zinco sem presença de impurezas, esperava-se observar defeitos intrínsecos como vacância de selênio ou zínco intersticiais mesmo que em baixas concentrações. Tais defeitos poderiam ser observados por EPR se estivessem em seus estados paramagnéticos e em concentrações superiores ao limite da técnica ( $\approx 100$  ppb). Contudo, não se observou nenhum sinal de EPR nas amostras, indicando que, se os defeitos existem nas amostras em concentrações consideráveis, eles podem estar em estados não-paramagnéticos. Outra característica das amostras que poderia contribuir para a não observação de sinais de EPR é a policristalinidade. Se as amostras fossem policristalinas com microcristais da ordem de micrômetros, o espectro de EPR dos defeitos se aproximaria de um espectro de pó e ainda seria possível caracterizar os supostos defeitos existentes nas amostras. Mas, se as amostras tivessem estrutura policristalina formada por microcristais da ordem de centenas de micrômetros, o espectro de EPR seria composto por espectros de EPR de vários monocristais orientados de formas diferentes, distribuindo espectralmente as transições ressonantes e diminuindo a intensidade das mesmas, fazendo com o que o sinal de EPR pudesse se perder dentro do ruído da medida. Portanto, o ideal seria que as amostras estudadas de seleneto de zinco fossem monocristalinas.

Para tentar responder se a não observação do sinal de EPR dos prováveis defeitos existentes nas amostras se deve ao grau de policristalinidade das amostras, fez-se as imagens com polarizadores cruzados e o mapa Raman. Com isso, foi possível concluir que, caso os defeitos estejam em seus estados paramagnéticos e em concentrações detectáveis, as amostras ZnSe e ZnSe:Se deveriam apresentar um espectro de EPR mais próximo de um espectro de pó, devido ao fato de possuírem grãos com dimensões aproximadas de 50-100  $\mu\text{m}$  e de até 50  $\mu\text{m}$ , respectivamente, enquanto a amostra ZnSe:Zn poderia apresentar um espectro de EPR mais próximo de um

monocristal ou ter perda de intensidade do sinal até que ele não possa ser detectável, por ter grãos com dimensões de 500  $\mu\text{m}$ .

Uma vez que a informação sobre o grau de policristalinidade das amostras não foi suficiente para justificar a ausência de sinal de EPR nas mesmas, fez-se microanálises por WDS e RBS nas amostras-mãe com o objetivo de confirmar a alta pureza e as diferenças estequiométricas sugeridas pelo grupo de crescimento. Apesar de ambas microanálises não terem detectado a presença de outros elementos além de zinco e selênio na estrutura do material, não foi possível observar uma diferença na estequiometria das amostras acima de 1%, sendo todas estequiométricas com zinco e selênio na proporção de 1:1 dentro da sensibilidade das técnicas. Esse ponto abre questionamento sobre como o grupo de crescimento pode afirmar o excesso ou não de zinco e selênio nas amostras e sugere que, caso as diferenças estequiométricas existam, elas estão em concentrações abaixo de 1% - o que é pouco, mas, se a quantidade de defeitos existentes na amostras em estados paramagnéticos for também próxima de 1%, ainda seria possível detectar esses defeitos por EPR. As medidas de absorvância das amostras corroboram com o fato de não ter se observado indícios da existência de defeitos intrínsecos ou extrínsecos nas mesmas, uma vez que também não se observou nenhuma banda de absorvância, um comportamento característico de amostras muito puras e sem a presença de centros de cor ou defeitos que possam absorver luz.

Por fim, as medidas de fotoluminescência das amostras também endossam o fato delas serem muito puras, uma vez que não se observa nenhuma banda de luminescência à temperatura ambiente que supere o fundo de luminescência do sistema e que em baixa temperatura são observados picos excitônicos, mais comuns em amostras puras. Contudo, em baixa temperatura é possível observar uma banda de luminescência centrada em aproximadamente 575 nm nas amostras, dentro da região espectral da luminescência característica do seleneto de zinco indicada na literatura como tendo origem na recombinação radiativa entre pares aceitadores-doadores envolvendo vacâncias de zinco e doadores rasos - sugerindo que existem defeitos e/ou impurezas nas amostras, mas em muito baixa concentração devido à fraca luminescência das amostras mesmo em baixa temperatura, sendo uma possível justificativa do motivo pelo qual os defeitos não tenham sido observados por outras técnicas. A banda de luminescência observada em aproximadamente 715 nm endossa a suspeita da existência de defeitos nas amostras, ainda que em baixas concentrações, uma vez que ela correspondente à luminescência associada à vacância isolada de zinco [20]. Através dos picos excitônicos seria possível identificar as impurezas doadoras, contudo, não foi possível resolver os éxcitons ligados às impurezas doadoras devido à

limitação do criostato dedo-frio do sistema. Seria necessário diminuir ainda mais a temperatura da amostra para resolver os picos excitônicos e fazer a correspondência com os picos já identificados na literatura. Identifica-se apenas o pico em 747 nm como sendo uma réplica da recombinação de um par aceitador-doador em 458 nm causada pelo modo longitudinal óptico do seleneto de zinco [28].

## 4.2 Amostras-mãe irradiadas por radiação gama

Esta seção apresenta os resultados das medidas de EPR e fotoluminescência realizadas nas amostras ZnSe:Zn 200kGy, ZnSe:Se 200kGy e ZnSe 200kGy. As amostras-mãe irradiadas por radiação gama também não apresentaram luminescência a olho nu sob iluminação com laser UV (371 nm) em temperatura ambiente. Os resultados são discutidos no final da seção.

### 4.2.1 Ressonância Paramagnética Eletrônica

Foram realizadas medidas de EPR em diversas configurações: atenuação entre 0 e 50 dB, modulação entre 0,05 e 0,5 mT, temperatura de 5 a 300 K, sob iluminação e no escuro, numa faixa de campo magnético de 200 a 600 mT. Contudo, nenhum sinal de EPR foi observado para diferentes orientações das amostras.

### 4.2.2 Fotoluminescência

As medidas de fotoluminescência das amostras-mãe irradiadas com 200 kGy de radiação gama foram realizadas em função da temperatura com 800  $\mu$ W de potência do laser, fenda de 200  $\mu$ m e grade de 300 linhas/mm no monocromador.

As amostras não apresentaram bandas de fotoluminescência em temperatura ambiente com intensidade acima do ruído de fundo experimental.

A Figura 4.6 mostra os espectros de fotoluminescência em baixa temperatura das amostras, sendo possível identificar picos excitônicos em 474, 480 e 495 nm para todas as amostras e um pico adicional em 505 nm para a amostra ZnSe:Se 200kGy. Também se observa uma banda de luminescência centrada em 575 nm para as amostras ZnSe:Se 200kGy e ZnSe:Zn 200kGy, enquanto na amostra ZnSe 200kGy essa banda é mais intensa e está deslocada para 585 nm, além de uma outra banda em 715 nm comum às três amostras.

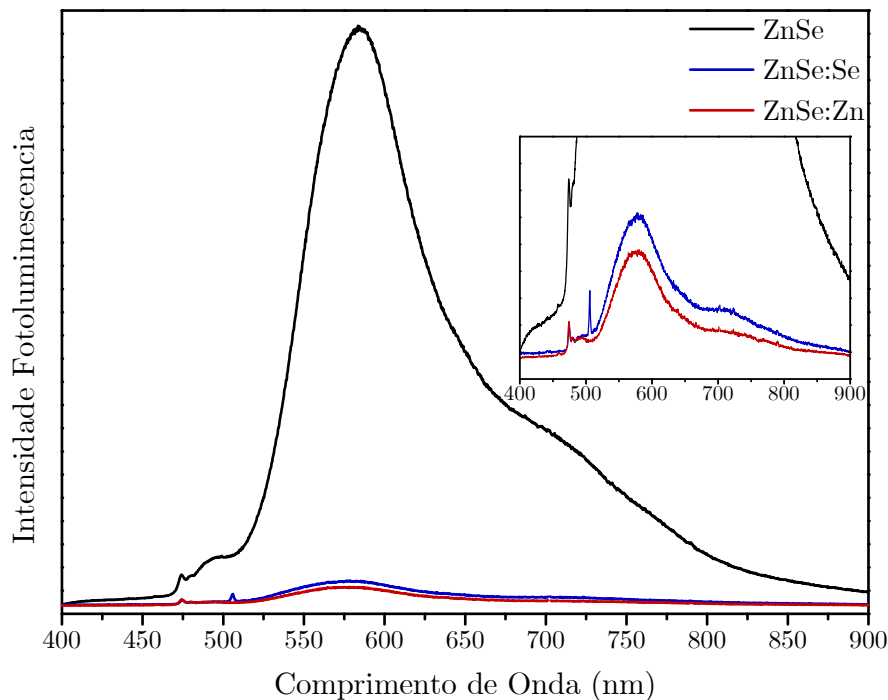


Figura 4.6: Espectros de fotoluminescência das amostras-mãe irradiadas com 200 kGy de radiação gama em 20 K excitas por laser ( $\lambda = 371$  nm) com  $800 \mu W$  potência e  $200 \mu m$  de fenda.

### 4.2.3 Discussão

Caracterizando as amostras-mãe, concluiu-se através das medidas de fotoluminescência que existem defeitos intrínsecos e/ou extrínsecos em baixas concentrações nas amostras, ainda que as demais técnicas de caracterização não tenham apontado a existência desses centros dentro de suas sensibilidades e especificidades. Para aumentar a probabilidade de se observar algum sinal de EPR nas amostras, irradiou-se as amostras-mãe com uma dose de 200 kGy de radiação ionizante gama na tentativa de se ionizar os defeitos das amostras, levando-os para seus estados paramagnéticos. Contudo, nenhuma transição ressonante de spin foi observada nas amostras ZnSe:Zn 200kGy, ZnSe:Se 200kKGy e ZnSe 200kGy, indicando que os defeitos paramagnéticos existentes nas amostras e possivelmente relacionados com a banda de luminescência em aproximadamente 575 nm podem estar em concentrações abaixo do nível de sensibilidade da técnica de EPR - que para alguns casos pode ser capaz de detectar centros paramagnéticos concentrações da ordem de ppb [40]. Essas amostras também não apresentaram luminescência a olho nu sob iluminação com laser UV em temperatura ambiente.

As medidas de fotoluminescência das amostras irradiadas se assemelham às medi-

das de fotoluminescência das amostras não-irradiadas, tal que a radiação ionizante pouco influenciou na luminescência das amostras. As diferenças nos espectros de fotoluminescência das amostras antes e após a irradiação ficam a cargo da amostra ZnSe 200kGy, que apresentou uma banda de luminescência dominante centrada em 585 nm e do pico excitônico em 505 nm extra que surgiu na amostra ZnSe:Se 200kGy. Acredita-se que o aumento da luminescência da amostra ZnSe 200kGy pode ser devido apenas a um melhor alinhamento óptico para a medida dessa amostra em particular. O pico de luminescência que surgiu em 505 nm para a amostra ZnSe:Se 200kGy pode estar relacionado com a indução de um novo estado doador não identificado envolvido nas recombinações excitônicas radiativas após a irradiação da amostra.

### 4.3 Amostras tratadas termicamente

Esta seção apresenta os resultados das medidas de EPR realizadas nas amostras ZnSe:Zn 200TT, ZnSe:Zn 400TT e ZnSe:Zn 600TT. As amostras tratadas termicamente também não apresentaram luminescência a olho nu sob iluminação com laser UV (371 nm) em temperatura ambiente. Os resultados são discutidos no final da seção.

#### 4.3.1 Ressonância Paramagnética Eletrônica

Foram realizadas medidas de EPR em diversas configurações: atenuação entre 0 e 50 dB, modulação entre 0,05 e 0,5 mT, temperatura de 5 a 300 K, sob iluminação e no escuro, numa faixa de campo magnético de 200 a 600 mT, para diferentes orientações das amostras.

Nenhum sinal de EPR foi observado na amostra ZnSe:Zn 200TT, mas observou-se uma linha isotrópica de EPR de interação Zeeman característica de um sistema com spin  $S = 1/2$  posicionada em  $g = 1.9949$  na amostra ZnSe:Zn 400TT e em  $g = 1.9951$  na amostra ZnSe:Zn 600TT (próximas de  $g_e$ ). A linha próxima de  $g_e$  teve intensidade ótima com 0 dB de atenuação, 0,5 mT de modulação e em baixa temperatura para ambas amostras. A influência da iluminação com laser UV sobre as amostras foi pequena, mudando pouco a intensidade da linha e não induzindo outras transições de spin ressonantes nas amostras. Os espectros otimizados e normalizados de EPR medidos no escuro e sob iluminação com laser UV em temperatura ambiente e em baixa temperatura estão mostrados na Figura 4.7 para a amostra ZnSe:Zn 400TT e na Figura 4.8 para a amostra ZnSe:Zn 600TT.



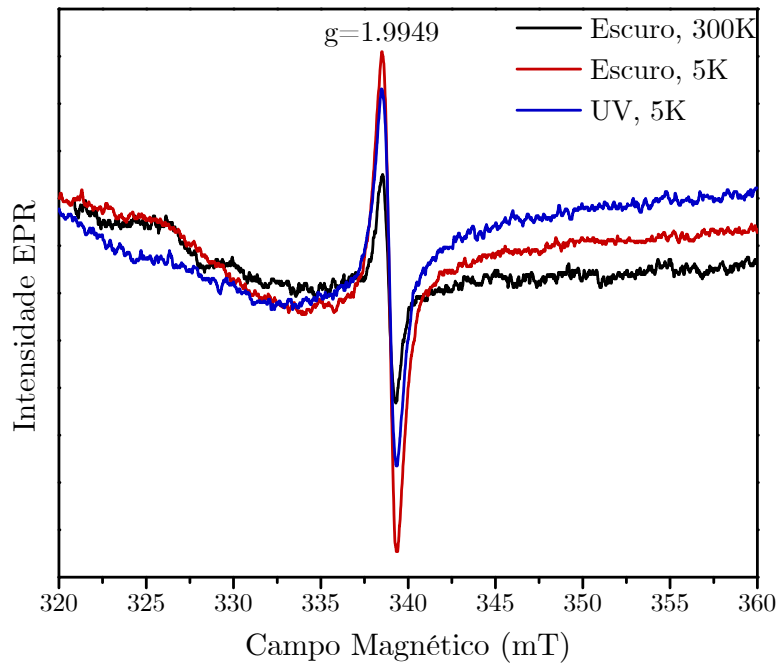


Figura 4.7: Espectros de EPR da amostra ZnSe:Zn 400TT.

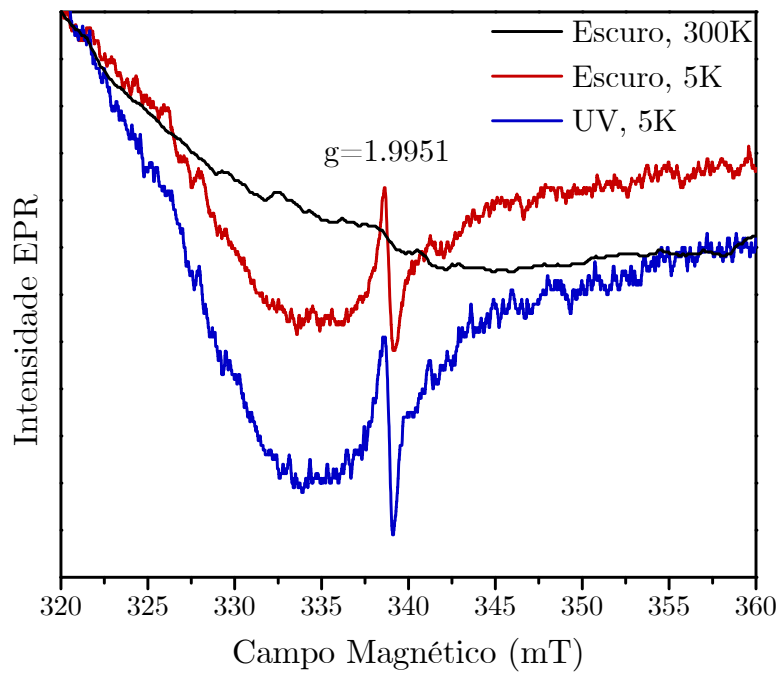


Figura 4.8: Espectros de EPR da amostra ZnSe:Zn 600TT.

### 4.3.2 Discussão

Uma vez que as amostras-mãe e as amostras-mãe irradiadas não apresentaram sinal de EPR e nem luminescência a olho nu sob iluminação com laser UV em temperatura ambiente, escolheu-se a amostra-mãe com maior grau de cristalinidade, ZnSe:Zn, para realização de tratamentos térmicos em diferentes temperaturas, com o objetivo de dar mobilidade aos defeitos existentes no material e permitir que eles se complexem de novas formas, tal que possíveis interstícios ocupem suas posições mais favoráveis na rede e que as vacâncias aceitadoras possam migrar para as proximidades de centros doadores numa tentativa de compensação de carga muito comum em semicondutores do tipo II-VI como o seleneto de zinco [41]. Assim, esperava-se que a concentração de centros paramagnéticos aumentasse, sendo possível observá-los por EPR, e que o material passasse a luminescer melhor, uma vez que a literatura associa os defeitos complexados existentes no seleneto de zinco como responsáveis pela luminescência alaranjada característica do material [3]- [30]. Porém, as amostras ZnSe:Zn 200TT, ZnSe:Zn 400TT e ZnSe:Zn 600TT também não apresentaram luminescência a olho nu sob iluminação com laser UV em temperatura ambiente.

Nenhum sinal de EPR foi observado na amostra ZnSe:Zn 200TT, mas observou-se uma linha de EPR de interação Zeeman característica de um sistema com spin  $S = 1/2$  posicionada em  $g = 1.9949$  na amostra ZnSe:Zn 400TT e em  $g = 1.9951$  na amostra ZnSe:Zn 600TT (próximas de  $g_e$ ) sem alteração sob iluminação com laser UV. Esse sinal, comum a várias outras amostras, será discutido e analisado para a amostra ZnSe:Se Ion(Al) 400TT, utilizada na calibração da posição da linha. Dessa forma, nem a irradiação por raios gama, nem os tratamentos térmicos produziram uma melhora na luminescência a olho nu das amostras-mãe. Também não foi possível observar e analisar por EPR nas amostras puras, irradiadas ou tratadas termicamente a presença de defeitos já caracterizados anteriormente em amostras de seleneto de zinco como zínco intersticiais, vacâncias complexadas (centros-A ou pares de Frenkel), vacâncias de zinco isoladas, dentre outros.

## 4.4 Amostras dopadas por difusão

Esta seção apresenta os resultados das medidas de EPR, fotoluminescência e microanálises por EDS e XPS realizadas nas amostras dopadas com alumínio e gálio, ZnSe:Zn(Al) e ZnSe:Zn(Ga) respectivamente, pelo método de difusão numa mufla a 600°C durante 100 horas em ampolas de quartzo seladas a vácuo. A amostra ZnSe:Zn(Al) apresentou forte luminescência de aspecto alaranjado a olho nu sob iluminação com laser UV (375 nm), enquanto a amostra ZnSe:Zn(Ga) apresentou média luminescência de aspecto avermelhado. Os resultados são discutidos no final da seção.

### 4.4.1 Ressonância Paramagnética Eletrônica

Foram realizadas medidas de EPR em diversas configurações: atenuação entre 0 e 50 dB, modulação entre 0,05 e 0,5 mT, temperatura de 5 a 300 K, sob iluminação e no escuro, numa faixa de campo magnético de 200 a 600 mT. Contudo, nenhum sinal de EPR foi observado para diferentes orientações das amostras.

### 4.4.2 Fotoluminescência

As medidas de fotoluminescência das amostras dopadas por difusão foram realizadas em função da temperatura e da potência do laser, com fenda de 200  $\mu\text{m}$  e grade de 300 linhas/mm no monocromador. Para a realização dessas medidas, além do filtro óptico de corte da montagem experimental indicada na Figura 3.6, utilizou-se um filtro dicróico entre o filtro óptico de corte e a lente colimadora próxima ao monocromador e CCD para ajudar a bloquear a componente de luz do laser espalhada pela amostra. A Figura 4.9 mostra os espectros de fotoluminescência em função da temperatura medidos com 6  $\mu\text{W}$  de potência do laser para a amostra ZnSe:Zn(Al), cuja banda de luminescência dominante do espectro está centrada em 597 nm. A Figura 4.10 mostra os espectros de fotoluminescência em função da temperatura medidos com 800  $\mu\text{W}$  de potência do laser para a amostra ZnSe:Zn(Ga) (exceto em 300 K, medido com 50  $\mu\text{W}$  de potência do laser e 50  $\mu\text{m}$  de fenda), onde se observa a presença de vários picos excitônicos (em 442, 448, 456, 458, 474 e 500 nm) e duas bandas de luminescência que se resolvem com a diminuição da temperatura da amostra, uma centrada em 540 nm e outra em 635 nm.

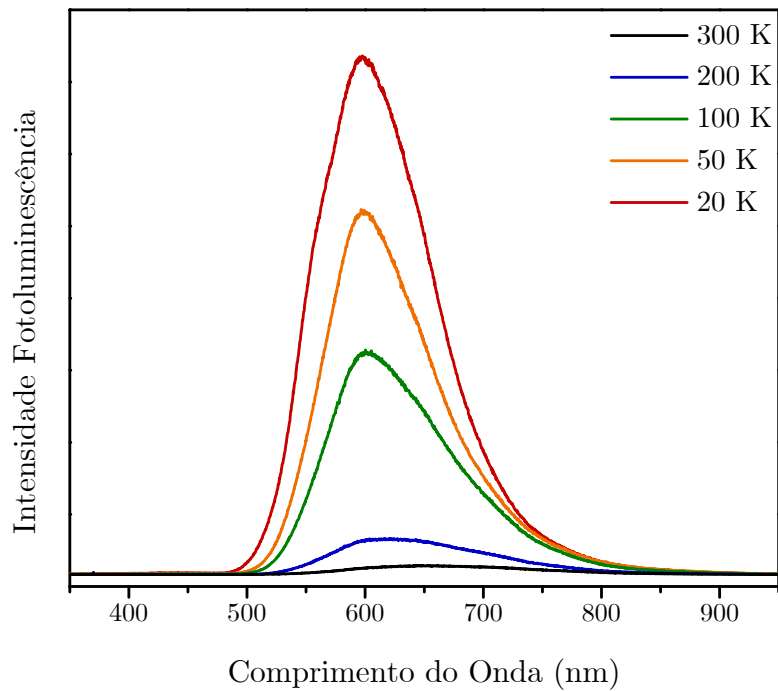


Figura 4.9: Espectros de fotoluminescência em função da temperatura da amostra dopada por difusão com alumínio - ZnSe:Zn (Al) excita por laser ( $\lambda = 371$  nm) com  $6 \mu W$  potência e  $200 \mu m$  de fenda .

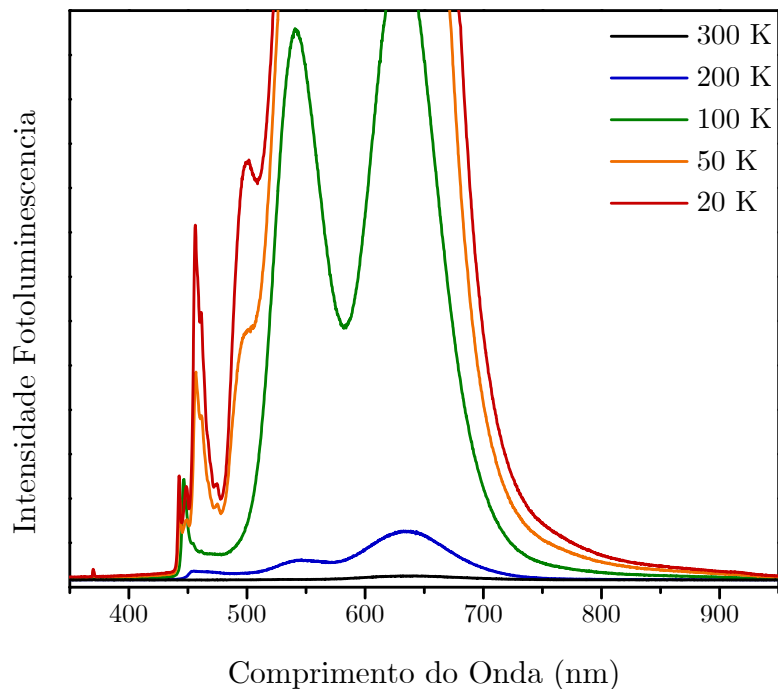


Figura 4.10: Espectros de fotoluminescência em função da temperatura da amostra dopada por difusão com gálio - ZnSe:Zn (Ga) excita por laser ( $\lambda = 371$  nm) com  $50 \mu W$  de potência e  $50 \mu m$  de fenda para 300 K e com  $800 \mu W$  potência e  $200 \mu m$  de fenda para 200 K, 100 K, 50 K e 20 K.

### 4.4.3 Microanálises: EDS e XPS

A microanálise por EDS feita nas amostras dopadas por difusão foi de caráter qualitativo e buscou apenas identificar a presença de gálio e alumínio nas amostras para confirmar se a dopagem foi efetiva, uma vez que a sensibilidade da instrumentação era de 2 – 5%, insuficiente para a quantificação dos dopantes. Mediu-se a dispersão em energia dos raios X emitidos por cada amostra para 10 pontos em regiões distintas e a análise indicou presença de alumínio em aproximadamente 3% para ambas amostras, além de contaminação superficial por oxigênio, carbono e sódio, mas não foi possível detectar a presença de gálio nas amostras. Na Figura 4.11 estão mostrados os espectros de EDS medidos em um ponto arbitrário de cada amostra.

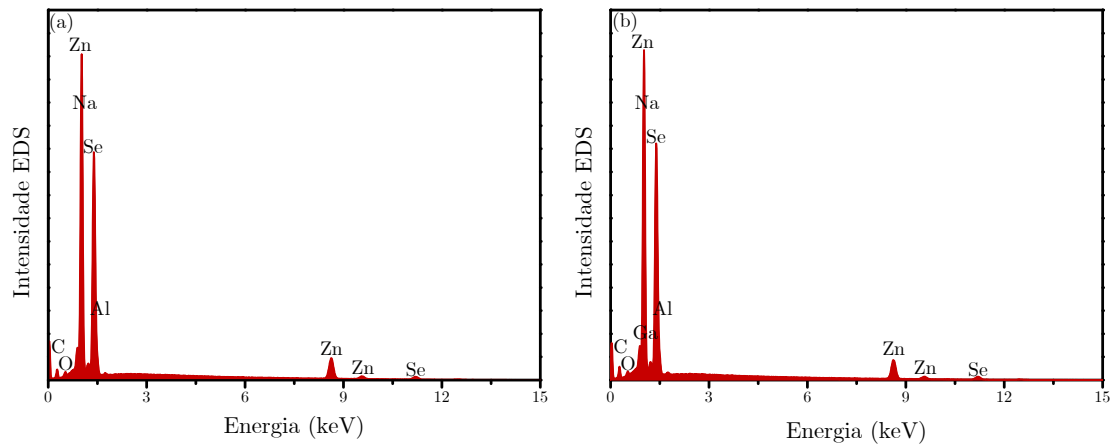


Figura 4.11: Espectros de EDS das amostras dopadas por difusão.

Entretanto, como a análise elementar por EDS não acusou a presença de gálio, acusou presença de alumínio em ambas amostras e em concentração no limite de sensibilidade da técnica, tentou-se alternativamente identificar a presença de gálio e alumínio nas amostras por XPS.

A Figura 4.12 mostra os espectros de XPS medidos para as amostras ZnSe:Zn(Al) e ZnSe:Zn(Ga). Os picos relativos ao molibdênio se devem ao porta-amostra, bem como parte da intensidade dos picos relativos ao oxigênio. Para aquisição do espectro da amostra ZnSe:Zn(Al), foram realizadas sucessivas limpezas da superfície da amostra por sputtering com argônio, contudo, não foi possível identificar a presença de alumínio no material. Já para a aquisição do espectro de XPS da amostra ZnSe:Zn(Ga), foi realizado apenas um sputtering com argônio e observou-se a presença de gálio no material.

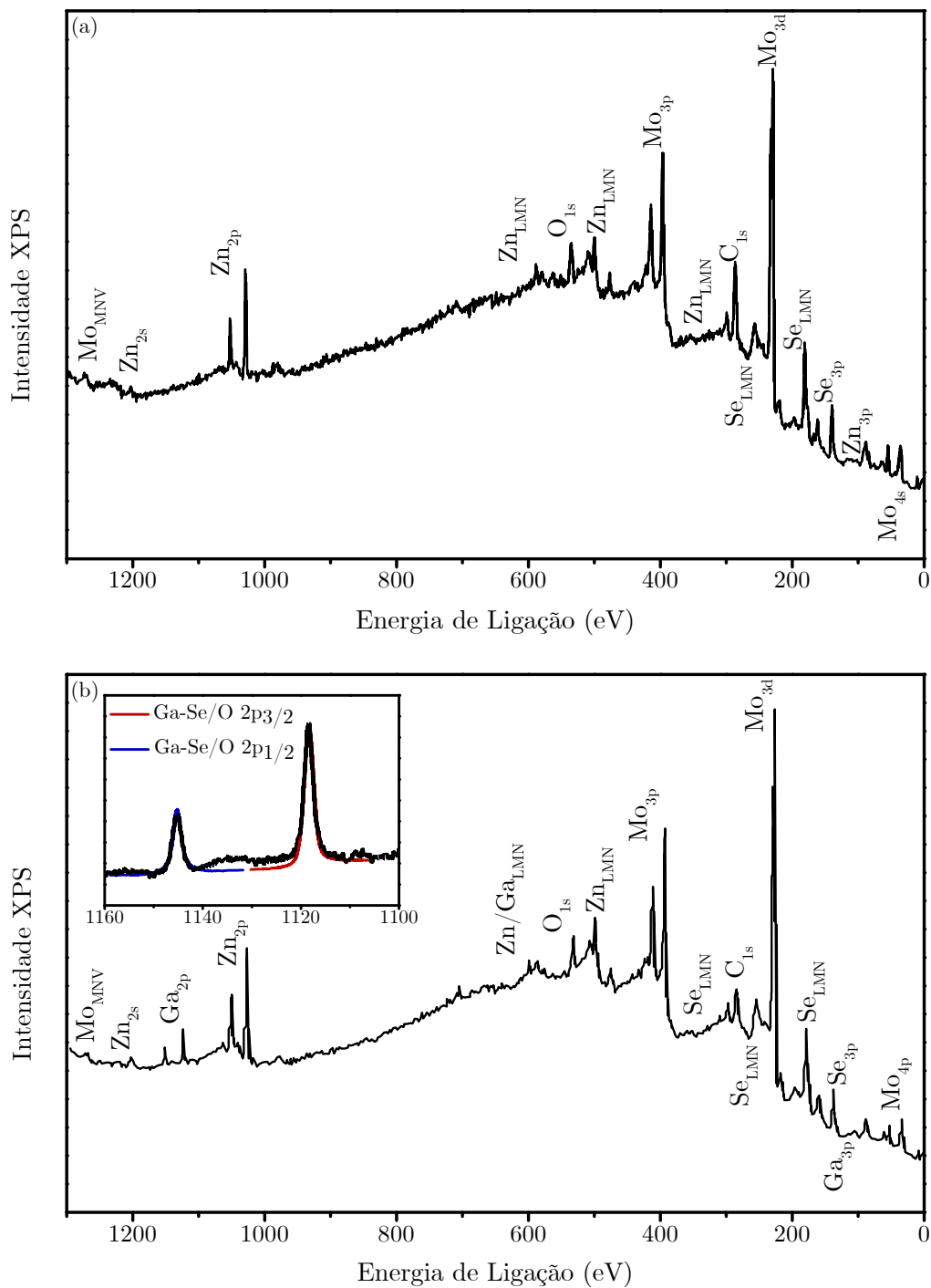


Figura 4.12: Espectros de XPS das amostras dopadas por difusão (a) ZnSe:Zn(Al) e (b) ZnSe:Zn(Ga).

Fez-se análise do espectro de XPS da amostra dopada por difusão com gálio e, através de ajustes gaussianos, constatou-se que os picos relativos ao orbital 2p do gálio se alteram devido ao fato de ele estar ligado parte a átomos de selênio e parte a átomos de oxigênio, contudo, a energia de ligação desse orbital para ambas

fases é bastante semelhante para resolvê-las. Assim, podemos inferir que parte do gálio entrou como dopante substitucional ao zinco no material, uma vez que ele está ligado aos átomos vizinhos de selênio, enquanto outra parte pode estar oxidada na superfície da amostra.

#### 4.4.4 Discussão

O primeiro bom resultado em tornar luminescentes as amostras crescidas por CVT altamente puras e policristalinas de seleneto de zinco foi obtido, entretanto, com a inserção de impurezas doadoras substitucionais ao zinco no material. As amostras ZnSe:Zn(Al) e ZnSe:Zn(Ga), dopadas respectivamente com alumínio e gálio pelo método de difusão, foram preparadas a partir da amostra-mãe ZnSe:Zn e apresentaram forte luminescência de aspecto alaranjado a olho nu sob iluminação com laser UV para a amostra dopada com alumínio e média luminescência de aspecto avermelhado para a amostra dopada com gálio.

Pela intensidade da luminescência das amostras a olho nu já foi possível inferir que a dopagem com gálio foi menos efetiva (mais superficial) do que a dopagem com alumínio, conhecido por difundir facilmente no seleneto de zinco, uma vez que a luminescência a olho nu da amostra dopada com alumínio foi bem mais forte. Com o intuito de confirmar se as dopagens foram mesmo efetivas, fez-se identificação elementar por EDS. A análise por EDS não foi conclusiva, pois não foi capaz de indicar a presença de gálio na amostra dopada por difusão com gálio e indicou a presença de alumínio em concentração no limite de detecção da técnica para a amostra dopada por difusão com alumínio. Dessa forma, também foram feitas medidas de XPS para confirmar a efetividade das dopagens, técnica destinada a investigar a superfície dos materiais, uma vez que uma amostra dopada por difusão deve, em princípio, ter uma concentração maior de dopantes em sua superfície do que em seu interior. Contudo, não se observou alumínio na amostra dopada com alumínio, mesmo após várias limpezas por sputtering com argônio, que também podem ter limpado os átomos de alumínio da superfície da amostra junto com as contaminações por sódio, oxigênio e carbono. A não-observação de alumínio na superfície da amostra ZnSe:Zn(Al) não é inesperada, uma vez que XPS é uma técnica destinada ao estudo de superfícies e é conhecido que o alumínio possui boa difusão no material, podendo ter concentrado mais em seu interior durante a dopagem por difusão, condizente com a luminescência dessa amostra ter sido mais expressiva do que para a amostra dopada com gálio. Já no espectro de XPS da amostra dopada com gálio obtido após um único sputtering para remover as contaminações superficiais da amostra, observou-se gálio parte ligado a selênio e parte ligado a oxigênio, indicando que parte do gálio entrou

como dopante substitucional ao zinco no material, como esperado. A observação de gálio por XPS na amostra ZnSe:Zn(Ga) está coerente com a suposição (baseada na luminescência a olho nu dessa amostra ter sido menos expressiva que a luminescência da amostra dopada com alumínio) de que a dopagem por difusão com gálio foi menos efetiva, concentrando mais gálio na superfície da amostra do que em seu interior, sendo mais provável sua identificação por XPS do que a identificação do alumínio na amostra ZnSe:Zn(Al).

Para caracterizar a luminescência das amostras, fez-se medidas de fotoluminescência em função da temperatura da amostra e da potência do laser. As medidas de fotoluminescência da amostra ZnSe:Zn(Al) mostram uma banda de luminescência larga dominante centrada em 597 nm, que já foi identificada na literatura como resultado de alta dopagem por difusão com alumínio em seleneto de zinco [28]. Comparando a luminescência dessa amostra com a amostra-mãe ZnSe:Zn, observamos que os picos excitônicos da amostra-mãe foram suprimidos e que sua banda de luminescência principal, que era centrada em 555 nm, sofreu um deslocamento para a região do vermelho com a dopagem por alumínio. Esse resultado indica que a dopagem foi bastante efetiva e sugere que a banda de luminescência dominante na amostra ZnSe:Zn(Al) deve ter origem na recombinação radiativa de defeitos complexados envolvendo estados doadores introduzidos pela dopagem com alumínio e vacâncias de zinco como aceitadores [28]. Já nos espectros de fotoluminescência da amostra ZnSe:Zn(Ga), observa-se a presença de vários picos excitônicos, tal que todos os picos excitônicos presentes na amostra-mãe também estão presentes na amostra dopada com gálio com acréscimo de outro picos, que podem ter origem em éxcitons ligados aos novos estados doadores introduzidos no material pela dopagem. Identifica-se o pico em 442 nm como emissão da recombinação de éxcitons-livres no material [28], o pico em 456 nm como emissão da recombinação de um par doador-aceitador envolvendo as impurezas de gálio [30], o pico em 458 nm como linha de recombinação de fônon-zero de um par doador-aceitador e o pico em 474 nm como uma réplica da linha de fônon-zero por fônons LO do seleneto de zinco [28]. Além dos picos excitônicos, observa-se duas bandas de luminescência que se resolvem com a diminuição da temperatura da amostra, uma centrada aproximadamente em 540 nm, já reportada na literatura para seleneto de zinco dopado com gálio [29], e outra em 635 nm. A banda de luminescência centrada aproximadamente em 540 corresponde à banda de luminescência principal da amostra-mãe centrada em aproximadamente 555 nm, que permaneceu contribuindo com o espectro de fotoluminescência da amostra dopada, entretanto, somada a esta banda também se observa uma nova banda de luminescência mais intensa contribuindo com o espectro centrada em 635 nm



que deve ter origem na recombinação radiativa de defeitos complexados envolvendo estados doadores introduzidos pela dopagem com gálio e vacâncias de zinco como aceitadores [29]. As medidas de fotoluminescência na amostra ZnSe:Zn(Ga) revelaram que a dopagem com gálio realmente foi mais superficial, pois, ainda que sejam nítidos os efeitos da dopagem na luminescência do material, as características de luminescência da amostra-mãe foram preservadas.

Contudo, apesar das dopagens por difusão terem sido efetivas e tornado o material luminescente, não se observou sinal de EPR nas amostras. Uma vez que a luminescência na região espectral entre o laranja e o vermelho do seleneto de zinco está associada na literatura às recombinações radiativas envolvendo defeitos complexados [3]- [30], era de se esperar que as amostras luminescentes também apresentassem sinal de EPR relativos a esses defeitos. Caso a policristalinidade das amostras não seja a responsável pela não-observação de sinal de EPR, essa incompatibilidade entre luminescência e não-observação de sinal de EPR nas amostras dopadas por difusão sugere que a luminescência do material pode estar associada aos estados não-paramagnéticos dos defeitos associados às recombinações radiativas.

## 4.5 Amostras modificadas irradiadas por radiação gama

Esta seção apresenta os resultados das medidas de EPR realizadas nas amostras ZnSe:Zn 400TT 200kGy, ZnSe:Zn(Al) 200kGy, ZnSe:Zn(Ga) 200kGy, ZnSe:Zn(Al) 1000kGy e ZnSe:Zn(Ga) 1000kGy. A luminescência das amostras sob iluminação com laser UV (375 nm) em temperatura ambiente a olho nu não foi alterada, tal que a amostra tratada termicamente permaneceu sem luminescer após a irradiação e as amostras dopadas por difusão continuaram com o mesmo aspecto de luminescência alaranjado para a amostra dopada com alumínio e avermelhado para a amostra dopada com gálio após as irradiações. Os resultados são discutidos no final da seção.

### 4.5.1 Ressonância Paramagnética Eletrônica

Foram realizadas medidas de EPR em diversas configurações: atenuação entre 0 e 50 dB, modulação entre 0,05 e 0,5 mT, temperatura de 5 a 300 K, sob iluminação e no escuro, numa faixa de campo magnético de 200 a 600 mT, para diferentes orientações das amostras.

As amostras ZnSe:Zn 400TT 200kGy, ZnSe:Zn(Al) 200kGy e ZnSe:Zn(Ga) 200kGy

não apresentaram sinal de EPR. Contudo, observou-se uma linha isotrópica de EPR de interação Zeeman característica de um sistema com spin  $S = 1/2$  posicionada em  $g = 1.9947$  (próxima de  $g_e$ ) nas amostras ZnSe:Zn(Al) 1000kGy e ZnSe:Zn(Ga) 1000kGy, semelhante à linha obtida nas amostras ZnSe:Zn 400TT e ZnSe:Zn 600TT. A linha próxima de  $g_e$  teve intensidade ótima com 0 dB de atenuação, 0,5 mT de modulação e em baixa temperatura para ambas amostras. A influência da iluminação com laser UV sobre as amostras foi pequena, mudando pouco a intensidade da linha e não induzindo outras transições ressonantes de spin nas amostras. Os espectros otimizados e normalizados de EPR medidos no escuro e sob iluminação com laser UV em baixa temperatura para as amostras estão mostrados na Figura 4.13.

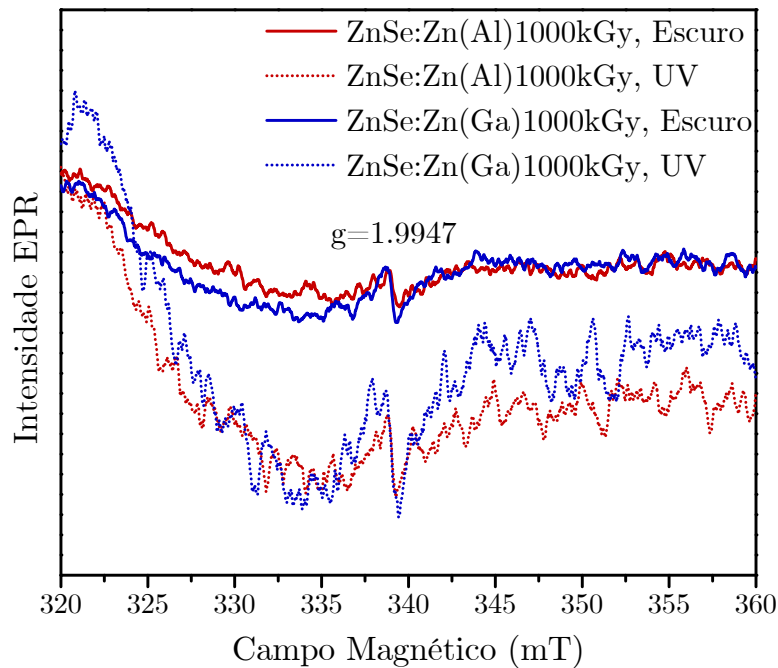


Figura 4.13: Espectros de EPR das amostras ZnSe:Zn(Al) 1000kGy e ZnSe:Zn(Ga) 1000kGy em 5 K.

## 4.5.2 Discussão

Continuando o estudo, irradiou-se com radiação gama numa dose de 200 kGy as amostras ZnSe:Zn 400TT, ZnSe:Zn(Al) e ZnSe:Zn(Ga) com o intuito de tentar ionizar os defeitos pontuais das amostras, levando-os para seus estados paramagnéticos. Entretanto, nenhuma transição ressonante de spin foi observada nas amostras após a irradiação, tal que a amostra ZnSe:Zn 400TT perdeu seu sinal e as amostras dopadas por difusão permaneceram sem sinal. A luminescência das amostras a olho nu também não foi alterada, tal que a amostra tratada termicamente continuou sem

luminescência a olho nu, enquanto as amostras dopadas por difusão continuaram com o mesmo aspecto de luminescência a olho nu antes e após a irradiação. Ainda na tentativa de se ionizar os defeitos pontuais das amostras dopadas por difusão, irradiou-se novamente as amostras com uma dose maior de radiação gama (1000 kGy), porém nenhum sinal de EPR foi observado além da mesma linha isotrópica próxima de  $g_e$  observada nas amostras ZnSe:Zn 400TT e ZnSe:Zn 600TT. A luminescência a olho nu das amostras dopadas por difusão após a segunda irradiação também não foi alterada. Portanto, não foi possível investigar, através de radiação ionizante, quais são os defeitos existentes nas amostras que podem estar relacionados com as propriedades luminescentes do material. A não-observação de sinal de EPR das amostras pode estar relacionada com uma possível incapacidade da radiação gama em ionizar os defeitos do material, levando-os para seus estados paramagnéticos, ou por algum outro motivo, como a policristalinidade das amostras. Conclui-se também que a radiação ionizante não foi capaz de modificar as propriedades luminescentes das amostras.

## 4.6 Amostras dopadas por implantação iônica

Esta seção apresenta os resultados das medidas de EPR realizadas nas amostras ZnSe Ion(Ga), ZnSe:Se Ion(Al) e ZnSe:Zn Ion(Al), que foram implantadas com íons de gálio, alumínio e alumínio, respectivamente. Essas amostras não apresentaram luminescência a olho nu sob iluminação com laser UV (375 nm) em temperatura ambiente. Os resultados são discutidos no final da seção.

### 4.6.1 Ressonância Paramagnética Eletrônica

Foram realizadas medidas de EPR em diversas configurações: atenuação entre 0 e 50 dB, modulação entre 0,05 e 0,5 mT, temperatura de 5 a 300 K, sob iluminação e no escuro, numa faixa de campo magnético de 200 a 600 mT, para diferentes orientações das amostras.

Nas três amostras dopadas por implantação iônica foi possível observar a existência de uma linha isotrópica de EPR de interação Zeeman característica de um sistema com spin  $S = 1/2$  posicionada em  $g = 1.9953$  (próxima de  $g_e$ ), semelhante à linha obtida nas amostras ZnSe:Zn 400TT, ZnSe:Zn 600TT, ZnSe:Zn(Al) 1000kGy e ZnSe:Zn(Ga) 1000kGy. Em particular, a intensidade da linha próxima de  $g_e$  para a amostra ZnSe:Se Ion(Al) foi a mais expressiva dentre as amostras. A linha próxima de  $g_e$  teve intensidade ótima com 0 dB de atenuação, 0,5 mT de modulação e em baixa temperatura para as três amostras. A iluminação com laser UV sobre as amos-

tras alterou a intensidade do sinal, mas não induziu outras transições ressonantes de spin. Os espectros otimizados e normalizados de EPR medidos no escuro e sob iluminação com laser UV em baixa temperatura para as amostras estão mostrados na Figura 4.14.

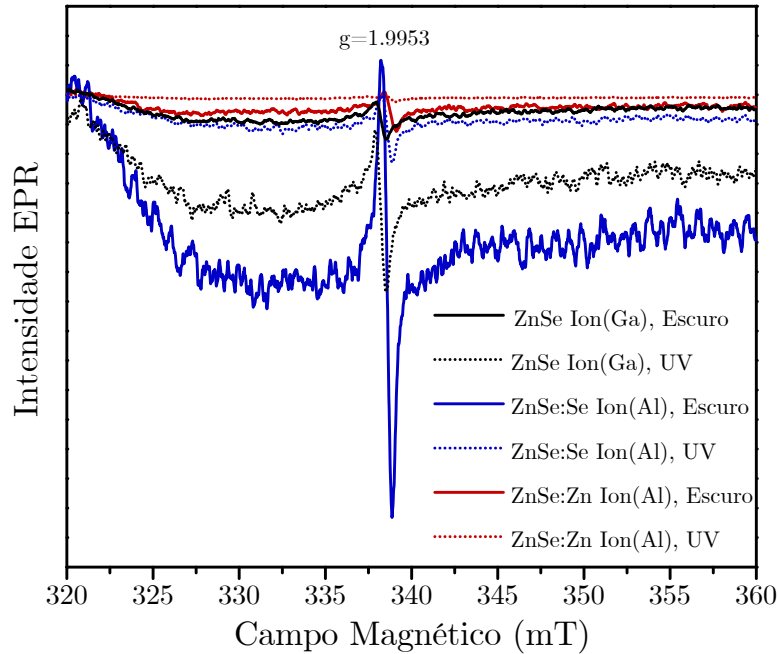


Figura 4.14: Espectros de EPR das amostras ZnSe:Zn Ion(Al), ZnSe:Se Ion(Al) e ZnSe Ion(Ga) em 5 K.

## 4.6.2 Discussão

Paralelamente à dopagem por difusão, tentou-se fazer dopagem por implantação iônica nas três amostras-mãe, dopando a amostra ZnSe com gálio e as amostras ZnSe:Se e ZnSe:Zn com alumínio. Contudo, essas amostras não apresentaram luminescência a olho nu sob iluminação com laser UV em temperatura ambiente, mas apresentaram sinal de EPR: uma linha isotrópica de interação Zeeman próxima de  $g_e$ , semelhante à linha obtida nas amostras ZnSe:Zn 400TT, ZnSe:Zn 600TT, ZnSe:Zn(Al) 1000kGy e ZnSe:Zn(Ga) 1000kGy. Uma vez que as amostras foram bombardeadas com íons, o surgimento dessa linha pode estar associado a um aquecimento local das amostras e não necessariamente a defeitos criados pela implantação. A não-luminescência das amostras a olho nu após a implantação iônica era esperada, uma vez que o bombardeamento de íons sobre a superfície da amostra faz com que os dopantes penetrem no material em posições arbitrárias. Assim, como a luminescência do seleneto de zinco está associada aos defeitos complexados, é necessário que se faça um tratamento térmico nas amostras implantadas ionicamente para aumentar a

mobilidade das vacâncias e impurezas e permitir que os defeitos complexados sejam formados para, só então, o material se tornar luminescente. O tratamento térmico em amostras implantadas ionicamente também é importante para a recristalização local da estrutura, uma vez que o bombardeamento de íons em um material pode deslocar átomos da rede e quebrar algumas ligações devido às colisões.

## 4.7 Amostras dopadas por implantação iônica e tratadas termicamente

Esta secção apresenta os resultados das medidas de EPR, fotoluminescência e microanálise por EDS realizadas nas amostras ZnSe Ion(Ga) 400TT, ZnSe:Se Ion(Al) 400TT e ZnSe:Zn Ion(Al) 400TT, que foram dopadas por implantação iônica e submetidas a um tratamento térmico em 400°C durante 1 hora. Essas amostras apresentaram leve luminescência a olho nu sob iluminação com laser UV (375 nm) em temperatura ambiente. Os resultados são discutidos no final da secção.

### 4.7.1 Ressonância Paramagnética Eletrônica

Foram realizadas medidas de EPR em diversas configurações: atenuação entre 0 e 50 dB, modulação entre 0,05 e 0,5 mT, temperatura de 5 a 300 K, sob iluminação e no escuro, numa faixa de campo magnético de 200 a 600 mT, para diferentes orientações das amostras.

Nas três amostras dopadas por implantação iônica e tratadas termicamente foi possível observar a existência de uma linha isotrópica de EPR de interação Zeeman característica de um sistema com spin  $S = 1/2$  posicionada próxima de  $g_e$  (as pequenas variações na posição em mT da linha entre os espectros se devem às diferentes frequências de acoplamento com as quais cada espectro foi medido), semelhante à linha obtida nas amostras ZnSe:Zn 400TT, ZnSe:Zn 600TT, ZnSe:Zn(Al) 1000kGy, ZnSe:Zn(Ga) 1000kGy, ZnSe Ion(Ga), ZnSe:Se Ion(Al) e ZnSe:Zn Ion(Al). A linha próxima de  $g_e$  teve intensidade ótima com 0 dB de atenuação, 0,5 mT de modulação e em baixa temperatura para as três amostras. A influência da iluminação com laser UV sobre as amostras foi pequena, mudando pouco a intensidade da linha e não induzindo outras transições de spin ressonantes nas amostras. Os espectros otimizados e normalizados de EPR medidos no escuro e sob iluminação em baixa temperatura para as amostras estão mostrados na Figura 4.15.

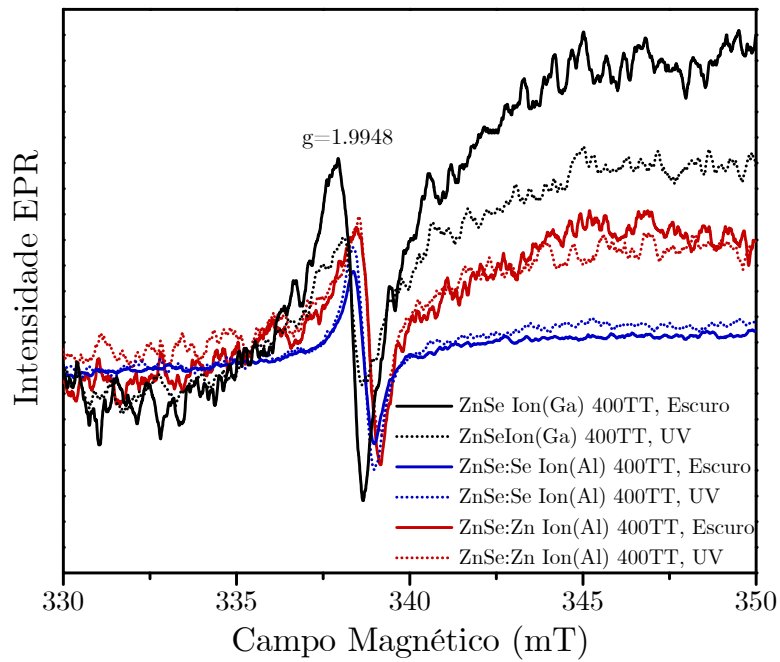


Figura 4.15: Espectros de EPR das amostras ZnSe:Zn Ion(Al) 400TT, ZnSe:Se Ion(Al) 400TT e ZnSe Ion(Ga) 400TT em 5 K.

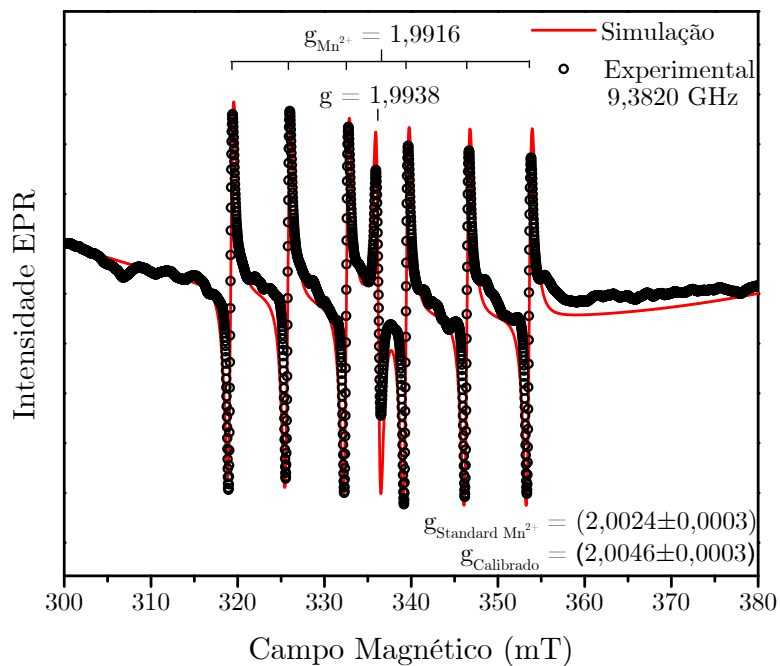


Figura 4.16: Espectro simulado e experimental de EPR da amostra ZnSe:Se Ion(Al) 400TT calibrado com marcador  $Mn^{2+}$  em temperatura ambiente e sem iluminação.

Uma vez que as amostras que apresentaram sinal de EPR tiveram todas uma única linha de transição ressonante próxima de  $g_e$  com comportamento semelhante e mesmos parâmetros ótimos de medida, escolheu-se arbitrariamente a amostra ZnSe:Se Ion(Al) 400TT para calibração da posição  $g$  da linha com marcador conhecido de manganês em sulfeto de zinco ( $Mn^{2+}$ ,  $I = 5/2$  com  $g_{Mn^{2+}} = 2,0024 \pm 0,0003$ ). A Figura 4.16 mostra o espectro medido experimentalmente com 0 dB de atenuação, 0,5 mT de modulação, no escuro e em temperatura ambiente da amostra ZnSe:Se Ion(Al) 400TT com o marcador de manganês em sobreposição com a simulação espectral do sistema feita no software EasySpin [39]. Comparando-se o valor obtido experimentalmente de  $g_{Mn^{2+}}$  com o valor conhecido do marcador, calibrou-se a posição da linha próxima de  $g_e$  obtida nas amostras de seleneto de zinco em  $g = (2,0046 \pm 0,0003)$ .

## 4.7.2 Fotoluminescência

As medidas de fotoluminescência das amostras dopadas por implantação iônica e tratadas termicamente foram realizadas em função da temperatura com 800  $\mu W$  de potência do laser, fenda de 200  $\mu m$  e grade de 300 linhas/mm no monocromador. Para a realização dessas medidas, não se utilizou o filtro óptico de corte da montagem experimental indicada na Figura 3.6, utilizou-se apenas um filtro dicróico após a lente colimadora próxima ao monocromador e CCD para bloquear a componente de luz do laser espalhada pela amostra e evitar a contribuição de luminescência do filtro óptico de corte. Espectros que saturaram o detector sob as condições de medida foram remedidos utilizando um filtro de densidade neutra.

A Figura 4.17(a) mostra os espectros de fotoluminescência em função da temperatura para a amostra ZnSe Ion(Ga) 400TT, onde se observa a existência de duas banda de luminescência que começam a se resolver com a diminuição da temperatura da amostra, uma em 623 nm e outra em 672 nm. A Figura 4.17(b) mostra os espectros de fotoluminescência em função da temperatura para a amostra ZnSe:Se Ion(Al) 400TT, onde se observa a existência de duas bandas de luminescência que começam a se resolver com a diminuição da temperatura da amostra, uma em 640 nm e outra em 698 nm. A Figura 4.17(c) mostra os espectros de fotoluminescência em função da temperatura para a amostra ZnSe:Zn Ion(Al) 400TT, onde se observa a existência de uma banda de luminescência dominante centrada em 663 nm.

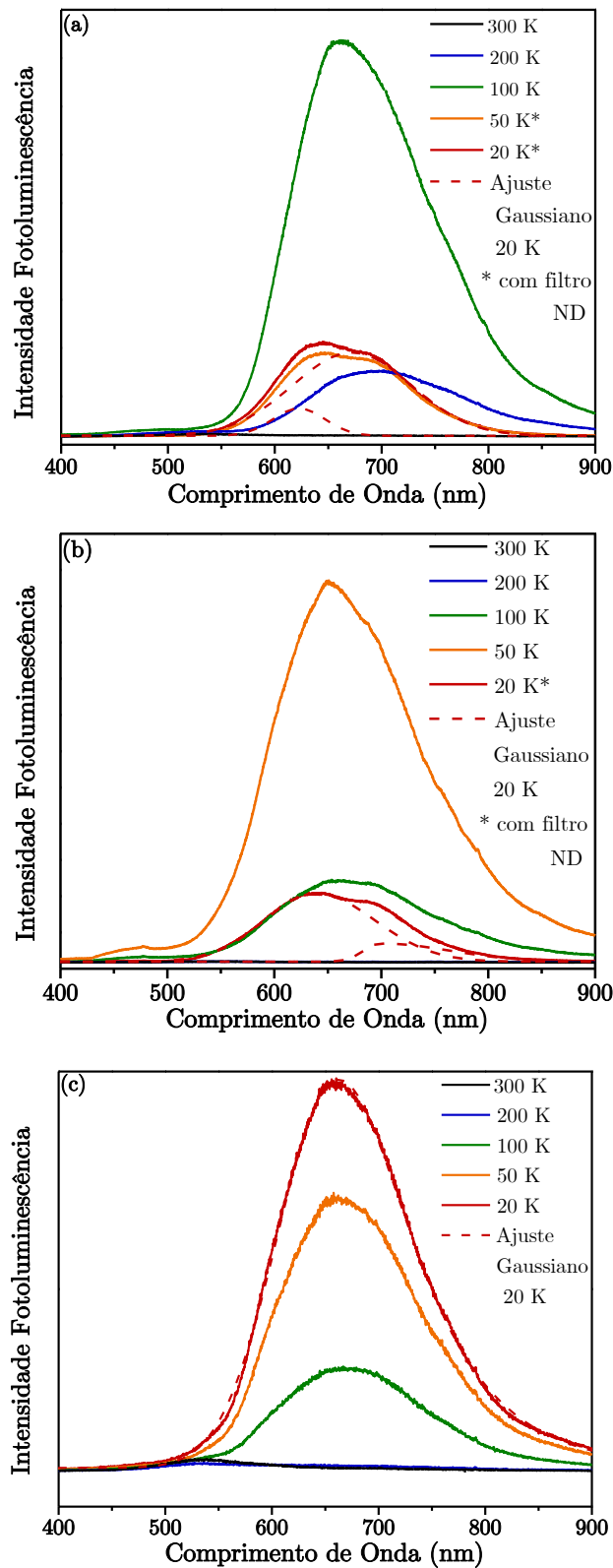


Figura 4.17: Espectros de fotoluminescência em função da temperatura das amostras (a) ZnSe Ion(Ga) 400TT, (b) ZnSe:Se Ion(Al) 400TT e (c) ZnSe:Zn Ion(Al) 400TT excitadas por laser ( $\lambda = 371$  nm) com  $800 \mu\text{W}$  de potência e  $200 \mu\text{m}$  de fenda.



### 4.7.3 Microanálises: EDS

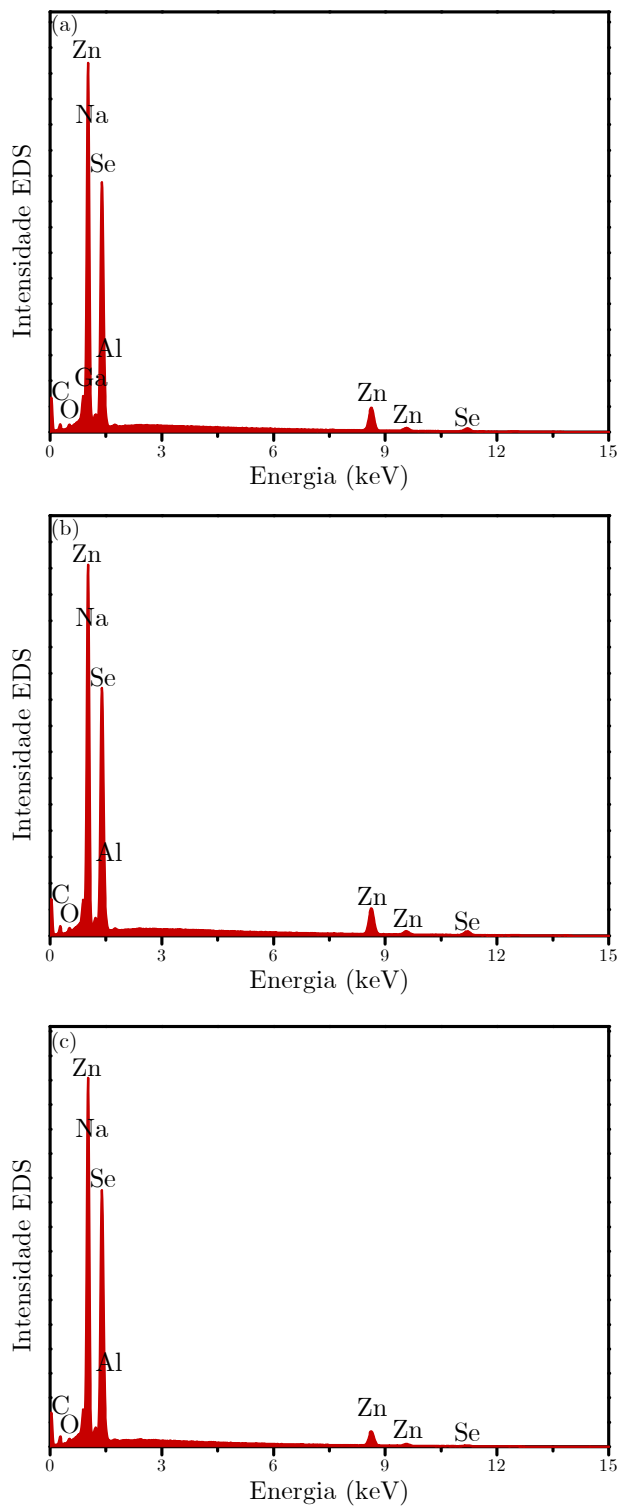


Figura 4.18: Espectros de EDS das amostras (a) ZnSe Ion(Ga) 400TT, (b) ZnSe:Se Ion(Al) 400TT e (c) ZnSe:Zn Ion(Al) 400TT.

A microanálise por EDS feita nas amostras dopadas por implantação iônica e tratadas termicamente buscou, assim como nas amostras dopadas por difusão, identificar qualitativamente a presença de gálio e alumínio nas amostras para confirmar se a dopagem foi efetiva. Mediu-se a dispersão em energia dos raios X emitidos por cada amostra para 10 pontos em regiões distintas e a análise indicou presença de alumínio em aproximadamente 2% para todas as amostras, além de contaminação superficial por oxigênio, carbono e sódio, mas não foi possível detectar a presença de gálio nas amostras. A análise elementar por EDS não foi capaz por si só de confirmar a presença dos dopantes nas amostras de forma confiável. Na Figura 4.18 estão mostrados os espectros de EDS medidos em um ponto arbitrário de cada amostra.

#### 4.7.4 Discussão

Para reorganizar a estrutura cristalina do material, alocar os íons em seus sítios favoráveis na rede e permitir a formação dos defeitos complexados, fez-se um tratamento térmico nas amostras dopadas por implantação iônica. As análises elementares por EDS feitas nas amostras para avaliar a efetividade da dopagem após o tratamento térmico não foram conclusivas, pois não foram capazes de indicar a presença de gálio na amostra ZnSe Ion(Ga) 400 TT e indicou a presença de alumínio em concentrações no limite de detecção da técnica para as amostras ZnSe:Se Ion(Al) 400 TT e ZnSe:Zn Ion(Al) 400 TT. Mesmo assim, acredita-se que a dopagem por implantação iônica tenha sido efetiva, apesar da baixa confiabilidade das análises por EDS, uma vez que as amostras tornaram-se levemente luminescentes a olho nu sob iluminação com laser UV em temperatura ambiente após o tratamento térmico.

Para caracterizar a luminescência das amostras dopadas por implantação iônica e tratadas termicamente, fez-se medidas de fotoluminescência em função da temperatura e ajustes gaussianos nos espectros medidos em 20 K (Figura 4.17). Os ajustes gaussianos das medidas de fotoluminescência das amostras dopadas por implantação iônica indicam a existência de duas bandas de luminescência centradas em 623 nm e 672 nm para a amostra ZnSe Ion(Ga) 400TT e em 640 nm e 698 nm para a amostra ZnSe:Se Ion(Al) 400TT. Já nos espectros de fotoluminescência da amostra ZnSe:Zn Ion(Al) 400TT, observou-se apenas uma banda de luminescência larga dominante centrada em 663 nm. Comparando-se os espectros de fotoluminescência das amostras dopadas com gálio por implantação iônica e por difusão, observa-se que a banda centrada em 625 nm na amostra ZnSe:Zn(Ga) também está presente na amostra ZnSe Ion(Ga) 400 TT (centrada em 623 nm), indicando que essa banda de luminescência surge com a dopagem do seleneto de zinco com gálio e que sua origem deve estar relacionada com recombinações radiativas de defeitos complexados envolvendo um

estado doador raso relativo à impureza de gálio e as vacâncias de zinco vizinhas como aceitadores. Observa-se também uma banda de luminescência centrada em 672 nm na amostra ZnSe Ion(Ga) 400TT, que não foi observada na amostra dopada com gálio por difusão, sugerindo que o alargamento da luminescência na região do vermelho da amostra dopada por difusão pode estar relacionado com a existência não-resolvida de uma banda pouco intensa em aproximadamente 672 nm. A banda de luminescência centrada em 672 nm da amostra ZnSe Ion(Ga) 400TT pode também ter origem em recombinações radiativas envolvendo defeitos complexados com impurezas de gálio, porém com a impureza ocupando sítios de camadas vizinhas secundárias, por exemplo. Comparando-se os espectros de fotoluminescência das amostras dopadas com alumínio por implantação iônica e por difusão, observa-se uma banda dominante assimétrica nos espectros de fotoluminescência da amostra ZnSe:Zn(Al) que está centrada em 597 nm com um alargamento na região do vermelho, enquanto na amostra ZnSe:Zn Ion(Al) 400 TT a banda dominante dos espectros está centrada em 663 nm e na amostra ZnSe:Se Ion(Al) 400 TT a banda dominante está centrada em 640 nm, além da presença de uma outra banda centrada em 698 nm. A banda de luminescência centrada em 698 nm da amostra ZnSe:Se Ion(Ga) 400TT pode também ter origem em recombinações radiativas envolvendo defeitos complexados com impurezas de alumínio, porém com a impureza ocupando sítios de camadas vizinhas secundárias, por exemplo. É possível que as bandas presentes nas amostras dopadas com alumínio por implantação iônica também estejam presentes na amostra ZnSe:Zn(Al) devido ao alargamento da luminescência dessa amostra na região do vermelho, contudo, não estão resolvidas.

A questão que permanece em aberto é por qual motivo a banda dominante dos espectros de fotoluminescência da amostra dopada com alumínio por difusão (centrada em aproximadamente 597 nm) não corresponde às bandas dominantes dos espectros de fotoluminescência das amostras dopadas com alumínio por implantação iônica, uma vez que todas as bandas de luminescência dominantes das amostras deveriam estar diretamente relacionada com as mesmas recombinações radiativas de defeitos complexados envolvendo um estado doador raso relativo à impureza de alumínio e as vacâncias de zinco vizinhas como aceitadores. Uma hipótese possível para o deslocamento para o vermelho das bandas de luminescência das amostras dopadas por implantação iônica em detrimento das amostras dopadas por difusão pode ser a influência da luminescência associada à vacância isolada de zinco em 720 nm nos espectros, uma vez que o bombardeamento de íons poderia ter produzido muitas vacâncias isoladas nas amostras implantadas, enquanto nas amostras dopadas por difusão os dopantes ocupariam os lugares das vacâncias existentes no

material, reduzindo a concentração de vacâncias isoladas e, conseqüentemente, a influência da banda de luminescência em 720 nm nos espectros de fotoluminescência das amostras ZnSe:Zn(Ga) e ZnSe:Zn(Al). Não se observou a existência de picos excitônicos nas amostras implantadas ionicamente que foram tratadas termicamente, confirmando a efetivação das dopagens, uma vez que os aspectos de luminescência das amostras-mãe foram suprimidos.

Nas três amostras dopadas por implantação iônica e tratadas termicamente foi possível observar apenas uma linha isotrópica de EPR próxima de  $g_e$ , semelhante à linha obtida nas amostras ZnSe:Zn 400TT, ZnSe:Zn 600TT, ZnSe:Zn(Al) 1000kGy, ZnSe:Zn(Ga) 1000kGy, ZnSe Ion(Ga), ZnSe:Se Ion(Al) e ZnSe:Zn Ion(Al), tal que a associação dos defeitos pontuais existentes nas amostras com suas propriedades luminescentes permaneceu em aberto. A calibração do sinal de EPR foi feita comparando-se o valor obtido experimentalmente de  $g_{Mn^{2+}}$  com o valor conhecido do marcador e aplicando esse deslocamento à posição experimental da linha de transição ressonante obtida para a amostra ZnSe Ion(Al) 400TT, tal que a posição calibrada obtida para a transição foi  $g = (2,0046 \pm 0,0003)$ . Os defeitos mais comuns em seleneto de zinco já observados por EPR são as vacâncias isoladas de zinco, vacâncias complexadas de zinco, pares de Frenkel e zinco intersticial, como discutido na introdução do trabalho. Contudo, nenhum desses defeitos possuem as características da linha observada nas amostras - uma única linha isotrópica de interação Zeeman posicionada em  $g = (2,0046 \pm 0,0003)$ . Uma hipótese para a origem desse sinal seria que ele estivesse relacionado a um doador simples raso, porém, nesse caso a posição da linha deveria ter um desvio típico tal que  $g < g_e$ . Além disso, as posições dos níveis energéticos dos doadores rasos conhecidos para o seleneto de zinco dentro do *gap* do material estão distantes em aproximadamente dezenas de meV da banda de condução, tornando difícil a observação dos mesmos por EPR devido à limitação da técnica. Assim, a única alternativa restante para a origem dessa linha é de que ela está associada a algum estado paramagnético de um elemento traço não identificado pelas microanálises induzido por radiação por partículas massivas, altas doses de radiação gama ou tratamentos térmicos em temperaturas superiores a 400°C.

## 4.8 Amostras-mãe irradiadas por feixe de elétrons

Esta secção apresenta os resultados das medidas de EPR realizadas nas amostras ZnSe 30MGy, ZnSe:Se 30MGy e ZnSe:Zn 30MGy. Essas amostras não apresentaram luminescência a olho nu sob iluminação com laser UV (375 nm) em temperatura ambiente. Os resultados estão discutidos no final da secção.

### 4.8.1 Ressonância Paramagnética Eletrônica

Foram realizadas medidas de EPR em diversas configurações: atenuação entre 0 e 50 dB, modulação entre 0,05 e 0,5 mT, temperatura de 5 a 300 K, sob iluminação e no escuro, numa faixa de campo magnético de 200 a 600 mT, para diferentes orientações das amostras.

Nas três amostras irradiadas por elétrons foi possível observar a existência de uma linha isotrópica de EPR de interação Zeeman característica de um sistema com spin  $S = 1/2$  posicionada próxima de  $g_e$ , semelhante à linha obtida nas outras amostras. A linha próxima de  $g_e$  teve intensidade ótima com 0 dB de atenuação, 0,5 mT de modulação e em baixa temperatura para as três amostras. A influência da iluminação com laser UV sobre as amostras foi pequena, mudando pouco a intensidade da linha (exceto para a amostra ZnSe:Zn 30MGy) e não induzindo outras transições ressonantes de spin nas amostras. Os espectros otimizados e normalizados de EPR medidos no escuro e sob iluminação com laser UV em baixa temperatura para as amostras estão mostrados na Figura 4.19.

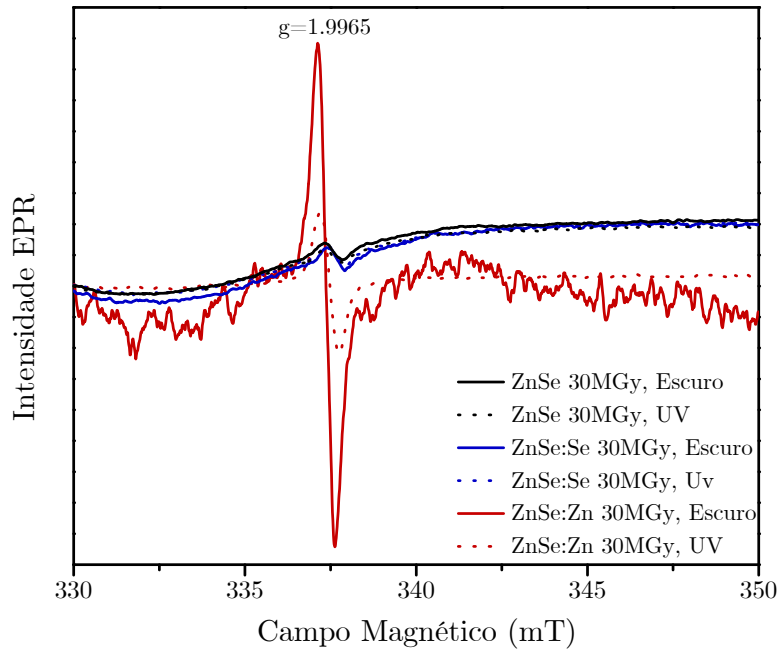


Figura 4.19: Espectros de EPR das amostras ZnSe 30MGy, ZnSe:Se 30MGy e ZnSe:Zn 30MGy em 5 K.

### 4.8.2 Discussão

Por fim, uma vez que a irradiação por radiação ionizante não modificou a luminescência do material nem permitiu a observação de sinais de EPR referentes

aos defeitos pontuais do material que podem estar associados às suas propriedades luminescentes, tentou-se investigar como a radiação por partículas poderia modificar as propriedades do material. Irradiou-se com elétrons numa dose de 30 MGy três amostras preparadas a partir de cada uma das amostras-mãe, mas as amostras permaneceram sem apresentar luminescência a olho nu sob iluminação com laser UV em temperatura ambiente e o único sinal de EPR observado nas amostras foi a linha isotrópica próxima de  $g_e$ , semelhante à linha obtida nas outras amostras. Dessa forma, mesmo com irradiação por partículas, não foi possível investigar quais são os defeitos existentes nas amostras que podem estar relacionados com as propriedades luminescentes do material. A não-observação de outros sinais de EPR nas amostras pode estar relacionada tanto à incapacidade da radiação ionizante e da irradiação por partícula em levar os defeitos para seus estados paramagnéticos quanto a algum outro motivo, como a policristalinidade das amostras. Conclui-se também que a radiação por partícula também não foi capaz de modificar as propriedades luminescentes das amostras.

# Conclusão

O sucesso dos esforços em se projetar um experimento com baixo nível de fundo de detecção para observação de eventos raros como o decaimento duplo beta sem emissão de neutrinos se deve ao aprimoramento da técnica de detecção bolométrica cintilante. No projeto LUCIFER, utiliza-se cristais luminescentes de seleneto de zinco como bolômetros cintilantes, uma vez que seu rendimento luminoso é diferente para cada tipo de interação, permitindo a fácil rejeição de sinais advindo de partículas fora da região de interesse, alcançando os níveis mais baixos de fundo de detecção já reportados para experimentos bolométricos. Portanto, a necessidade de se desenvolver a melhor engenharia de defeitos que conceda ao seleneto de zinco uma boa luminescência sem a introdução de impurezas em altas concentrações é imprescindível para o experimento. Uma vez que a literatura considera os defeitos complexados existentes no seleneto de zinco como os centros responsáveis pela luminescência característica do material na região do amarelo-vermelho, este trabalho objetivou estabelecer quais são as condições necessárias para o surgimento da luminescência no seleneto de zinco e entender como o surgimento dessa luminescência está relacionado com a formação dos defeitos complexados, identificando quais tipos de defeitos complexados podem estar de fato envolvidos nas recombinações radiativas do material. Contudo, a sistemática identificação dos defeitos que estão associados às recombinações radiativas do material e sob quais condições eles se formam não foi possível ser feita nas amostras estudadas, uma vez que não se observou nenhum espectro conclusivo de ressonância paramagnética eletrônica. Quanto às condições necessárias para o surgimento da luminescência no seleneto de zinco, foi possível concluir que nenhum processo que não introduza impurezas no material é capaz de torná-lo fortemente luminescente, uma vez que apenas as amostras dopadas tanto por difusão quanto por implantação iônica se tornaram luminescentes. Isso implica que os defeitos complexados entre impurezas e vacâncias de zinco (centros-A), que são responsáveis pelas bandas de luminescência na região do amarelo-vermelho segundo a literatura, são os centros mais eficientes de recombinação radiativa, descartando a possibilidade de se otimizar a luminescência do

material apenas manipulando centros de recombinação intrínsecos, sem introdução de impurezas. Apesar deste trabalho indicar a dopagem como o único método capaz de otimizar a luminescência do seleneto de zinco, também se observou que a introdução de impurezas em baixas concentrações já é suficiente para tornar o material visivelmente luminescente. Sendo assim, conclui-se que amostras ultra-puras de seleneto de zinco não luminescentes podem se tornar eficientemente luminescentes por baixa dopagem controlada, por exemplo por implantação iônica, sem prejuízos a sua aplicação como bolômetro cintilante, pois o baixo background de detecção não será comprometido uma vez que se conhece a impureza (e a quantidade) que está sendo introduzida no material, permitindo facilmente correções no nível de fundo da detecção. Além disso, este trabalho estabelece o crescimento de seleneto de zinco pelo método CVT com inserção controlada e homogênea de impurezas dopantes (alumínio, por exemplo) durante o crescimento como a melhor maneira para produzir cristais de seleneto de zinco com boa luminescência/cintilação para sua aplicação como bolômetro cintilante.



# Referências Bibliográficas

- [1] A. Giuliani, A. Poves. *Neutrinoless double-beta decay*. Advances in High Energy Physics. **2012**, (2012).
- [2] O. Azzolini, M. T. Barrera, J. W. Beeman, F. Bellini, M. Beretta, M. Biassoni, C. Brofferio, C. Bucci, L. Canonica, S. Capelli, L. Cardani, P. Carniti, N. Casali, L. Cassina, M. Clemenza, O. Cremonesi, A. Cruciani, A. D'Addabbo, I. Dafinei, S. Di Domizio, F. Ferroni, L. Gironi, A. Giuliani, P. Gorla, C. Gotti, G. Keppel, L. Marini, M. Martinez, S. Morganti, S. Nagorny, M. Nastasi, S. Nisi, C. Nones, D. Orlandi, L. Pagnanini, M. Pallavicini, V. Palmieri, L. Pattavina, M. Pavan, G. Pessina, V. Pettinacci, S. Pirro, S. Pozzi, E. Previtali, A. Puiu, F. Reindl, C. Rusconi, K. Schäffner, C. Tomei, M. Vignati, A. S. Zolotarova. *First Result on the Neutrinoless Double- $\beta$  Decay of Se 82 with CUPID-0*. Physical Review Letters. **120**, 232502, (2018).
- [3] B. C. Silva, R. de Oliveira, G. M. Ribeiro, L. A. Cury, A. S. Leal, S. Nagorny, K. Krambrock. *Characterization of high-purity 82Se-enriched ZnSe for double-beta decay bolometer/scintillation detectors*. Journal of Applied Physics. **123**, 085704, (2018).
- [4] M. Isshiki, J. Wang. *Wide-Bandgap II-VI Semiconductors: Growth and Properties*. Springer Handbook of Electronic and Photonic Materials. Springer Handbooks. Springer, (2017).
- [5] S. Adachi, T. Taguchi. *Optical properties of ZnSe*. Physical Review B. **43**, 9569, (1991).
- [6] S. Fujiwara, H. Morishita, T. Kotani, K. Matsumoto, T. Shirakawa. *Growth of large ZnSe single crystal by CVT method*. Journal of Crystal Growth. **186**, 60-66, (1998).
- [7] D. C. Harris. *Materials for Infrared Windows and Domes: Properties and Performance*. SPIE Press. (1999).

- [8] M. A. Haase, J. Qiu, J. M. DePuydt, H. Cheng. *Blue-green laser diodes*. Applied Physics Letters, **59**, 1272-1274, (1991).
- [9] D. B. Eason, Z. Yu, W. C. Hughes, W. H. Roland, C. Boney, J. W. Cook Jr., J. F. Schetzina, G. Cantwell, W. C. Harsch. *High-brightness blue and green light-emitting diodes*. Applied Physics Letters, **66**, 115-117, (1995).
- [10] L. Gironi. *A scintillating bolometer array for double beta decay studies: The LUCIFER experiment*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment. **824**, 620-621, (2016).
- [11] A. Alessandrello, V. Bashkirov, C. Brofferio, C. Bucci, D. V. Camin, O. Cremonesi, M. Pavan. *A scintillating bolometer for experiments on double beta decay*. Physics Letters B. **420**, 109-113, (1998).
- [12] S. R. Elliott, A. A. Hahn, M. K. Moe. *Direct evidence for two-neutrino double-beta decay in Se 82*. Physical Review Letters, **59**, 2020, (1987).
- [13] W.H. Furry. *On transition probabilities in double beta-disintegration*. Physical Review. **56**, 1184, (1939).
- [14] E. Majorana. *Teoria simmetrica dell'elettrone e del positrone*. Il Nuovo Cimento (1924-1942). **14**, 171, (1937).
- [15] I. Dafinei, S. Nagorny, S. Pirro, L. Cardani, M. Clemenza, F. Ferroni, M. Laubenstein, S. Nisi, L. Pattavina, K. Schaeffner, M. L. di Vacri, A. Boyarintsev, I. Breslavskii, S. Galkin, A. Lalayants, I. Rybalka, V. Zvereva, M. Enculescu. *Production of  $^{82}\text{Se}$  enriched Zinc Selenide ( $\text{ZnSe}$ ) crystals for the study of neutrinoless double beta decay*. Journal of Crystal Growth. **475**, 158-170, (2017).
- [16] O. Azzolini, J. W. Beeman, F. Bellini, M. Beretta, M. Biassoni, C. Brofferio, C. Bucci, S. Capelli, L. Cardani, P. Carniti, N. Casali, D. Chiesa, M. Clemenza, O. Cremonesi, A. Cruciani, I. Dafinei, S. Di Domizio, F. Ferroni, L. Gironi, A. Giuliani, P. Gorla, C. Gotti, G. Keppel, M. Martinez, S. Nagorny, M. Nastasi, S. Nisi, C. Nones, D. Orlandi, L. Pagnanini, M. Pallavicini, L. Pattavina, M. Pavan, G. Pessina, V. Pettinacci, S. Pirro, S. Pozzi, E. Previtali, A. Puiu, C. Rusconi, K. Schaeffner, C. Tomei, M. Vignati, A. S. Zolotarova. *Final result of CUPID-0 phase-I in the search for the  $^{82}\text{Se}$  Neutrinoless Double Beta Decay*. Physical Review Letters. **123**, 032501, (2019).

- [17] J. M. Spaeth, J. R. Niklas, R. H. Bartram. *Structural analysis of point defects in solids: an introduction to multiple magnetic resonance spectroscopy*. Springer Science & Business Media. **43**, (2012).
- [18] G. D. Watkins. *EPR observation of close Frenkel pairs in irradiated ZnSe*. Physical Review Letters. **33**, 223, (1974).
- [19] F. Rong, G. D. Watkins. *Observation by optically detected magnetic resonance of frenkel pairs in irradiated ZnSe*. Physical Review Letters. **56**, 2310, (1986).
- [20] K. M. Lee, L. S. Dang, G. D. Watkins. *Optically detected magnetic resonance of the zinc vacancy in ZnSe*. Solid State Communications. **35**, 527-530, (1980).
- [21] K. Imscher, M. Prokesch. *Spectroscopic evidence and control of compensating native defects in doped ZnSe*. Materials Science and Engineering: B. **80**, 168-172, (2001).
- [22] F. Rong, G. D. Watkins. *Optically detected magnetic-resonance observation of the isolated zinc interstitial in irradiated ZnSe*. Physical Review Letters. **58**, 1486, (1987).
- [23] K. H. Chow, G. D. Watkins. *Electronic structure and migrational properties of interstitial zinc in ZnSe*. Physical Review B. **60**, 8628, (1999).
- [24] F. C. Rong, W. A. Barry, J. F. Donegan, G. D. Watkins. *Vacancies, interstitials, and close Frenkel pairs on the zinc sublattice of ZnSe*. Physical Review B. **54**, 7779, (1996).
- [25] D. J. Dunstan, J. E. Nicholls, B. C. Cavenett, J. J. Davies. *Zinc vacancy-associated defects and donor-acceptor recombination in ZnSe*. Journal of Physics C: Solid State Physics. **13**, 6409, (1980).
- [26] W. Schrittenlacher, H. Nelkowski, H. Pradella. *ESR and ODMR of Zinc Vacancy-Associated Defects in ZnSe*. Physica Status Solidi (B). **122**, 285-294, (1984).
- [27] Y. F. Vaksman, N. V. Malushin, V. V. Serdyuk. *Investigations of the photoluminescence spectra of ZnSe monocrystals alloyed with aluminum*. Journal of Applied Spectroscopy. **25**, 1391-1394, (1976).
- [28] G. N. Ivanova, D. D. Nedeoglo, N. D. Negeoglo, V. P. Sirkeli, I. M. Tiginyanu, V. V. Ursaki. *Interaction of intrinsic defects with impurities in Al doped ZnSe single crystals*. Journal of Applied Physics. **101**, 063543, (2007).

- [29] B. J. Skromme, S. M. Shibli, J. L. De Miguel, M. C. Tamargo. *Photoluminescence characterization of ZnSe doped with Ga by bulk and planar doping techniques in molecular-beam epitaxy*. Journal of Applied Physics. **65**, 3999-4005 (1989).
- [30] N. Sankar, K. Ramachandran. *On the thermal and optical properties of ZnSe and doped ZnSe crystals grown by PVT*. Journal of Crystal Growth. **247**, 157-165, (2003).
- [31] C.P Poole. *Electron spin resonance: a comprehensive treatise on experimental techniques*. Courier Corporation. (1996).
- [32] J. R. Toledo. *Defeitos Pontuais Intrínsecos e Extrínsecos em Semicondutores Bidimensionais h-BN e MoS<sub>2</sub>*. Exame de Qualificação (Doutorado em Física) - UFMG, (2019).
- [33] Mark Fox. *Optical Properties of Solids*. Oxford, (2001).
- [34] Kevin K. Smith. *Photoluminescence of Semiconductor Materials*. Thin Solid Films. **84**, 171-182, (1981).
- [35] M. Mayer. Rutherford backscattering spectrometry (RBS). *Workshop on Nuclear Data for Science and Technology: Materials Analysis*. **34**, (2003).
- [36] J. Ferraro, K. Nakamoto, C. W. Brown. *Introductory Raman Spectroscopy*. Academic Press, (2003).
- [37] H. Li, B. Wang, L. Li. Study on Raman spectra of zinc selenide nanopowders synthesized by hydrothermal method. *Journal of Alloys and Compounds*, **506**, 327-330, (2010).
- [38] V. Ryzhikov, V. Koshkin, N. Starzhinskiy, E. Ibragimova, A. Gafarov, A. Kist, B. Oksengendler, L. Chinetskii, K. Katrunov, S. Galkin, V. Silin. Radiation effects in semiconductor scintillators based on zinc selenide. *Problems of Atomic Science and Technology*. (2003).
- [39] S. Stoll, A. Schweiger. *Journal Of Magnetic Resonance*, **178**, 42, (2006).
- [40] N. P. Crook, S. R. Hoon, K. G. Taylor, C. T. Perry. *Electron spin resonance as a high sensitivity technique for environmental magnetism: determination of contamination in carbonate sediments*. Geophysical Journal International. **149**, 328–337, (2002).

- [41] D. J. Chadi. *The problem of doping in II-VI semiconductors*. Annual Review of Materials Science. **24**, 45-62, (1994).



# Apêndices

## Apêndice A - Artigos publicados

1. **Título:** Characterization of high-purity  $^{82}\text{Se}$ -enriched ZnSe for double-beta decay bolometer/scintillation detectors;

**Revista:** Journal of Applied Physics;

*B. C. Silva, R. de Oliveira, G. M. Ribeiro, L. A. Cury, A. S. Leal, S. Nagorny and K. Krambrock. Journal of Applied Physics 123, 085704 (2018).*

2. **Título:** Electrical and structural characterization of shallow As acceptors in natural p-type 2H-MoS<sub>2</sub>;

**Revista:** Applied Physics Letters;

*J. R. Toledo, R. de Oliveira, P. H. Vaz, F. D. Brandão, G. M. Ribeiro, J. C. González and K. Krambrock. Appl. Phys. Lett. 114, 192103 (2019).*

3. **Título:** Radiation-induced defects in montebrasite: an electron paramagnetic resonance study of O<sup>-</sup> hole and Ti<sup>3+</sup> electron centers;

**Revista:** American Mineralogist;

*J. R. Toledo, R. de Oliveira, L. N. Dias, M.L.C. Chaves, J. Karfunkel, R. Scholz, M.V.B. Pinheiro and K. Krambrock. American Mineralogist, artigo aceito - DOI: 10.2138/am-2020-7168.*